

HANNA MARIA BARANOWSKA

Katedra Fizyki
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

TEMPERATUROWE WŁAŚCIWOŚCI FARSZÓW MIĘSNYCH BADANE TECHNIKĄ NMR

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań farszów mięsnych zawierających tłuszcz roślinny. Zastosowano 50-procentową zamianę tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym. Celem badań była analiza dynamiki molekularnej wody podczas procesu ogrzewania farszu w zależności od sposobu przygotowania tłuszczu roślinnego (w stanie stałym i płynnym). Badania, w zakresie temperatur od 20 do 72°C, przeprowadzono, stosując technikę niskopolewego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zastosowana technika pozwala na ilościową i jakościową analizę stanu dynamicznego wody w układzie. Stwierdzono, że w trakcie ogrzewania więcej wody jest związane w układzie zawierającym tłuszcz roślinny. Obliczono energię aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł frakcji wody wolnej i wody związanej w farszach. Zaobserwowano zmiany dynamiki molekularnej obu frakcji wody w farszach zawierających tłuszcz roślinny w porównaniu z układem kontrolnym. Analiza dynamiki molekularnej wody w badanych układach wykazała, że obniżenie zawartości tkanki tłuszczowej z jednoczesnym wprowadzeniem tłuszczu roślinnego zdecydowanie zmienia zarówno ilościowo, jak i jakościowo wiązanie wody w farszu. Stan skupienia zastosowanego zamiennika ma wyraźny wpływ na możliwość tworzenia emulsji tłuszczowo-wodnej. Prowadzone na poziomie molekularnym badania wskazują, że stosowanie tłuszczów roślinnych jako zamienników tkanki tłuszczowej w wyrobach mięsnych może mieć zdecydowany wpływ na jakość wiązania wody w trakcie procesu produkcji.

Słowa kluczowe: dynamika molekularna, farsz, NMR, tłuszcz

Wstęp

Rynek konsumencki stawia przed producentami coraz większe wymagania. Jednym z nich jest prozdrowotny charakter produktu. Wędliny średnio i drobno rozdrobnione są produkowane z dodatkiem tłuszczów zwierzęcych. Te charakteryzują się dużą zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych. W związku z tym coraz częściej podejmowane są próby zastosowania tłuszczów roślinnych do produkcji wyrobów mięsnych. Najszersze zastosowanie znajdują one w produktach typu pasztety (ECHARTE i IN. 2004,

ESTEVEZ i IN. 2004, 2005). Podjęto również próbę wykorzystania wybranych tłuszczów roślinnych do produkcji wędlin drobno rozdrobnionych i wykorzystania techniki niskopolewego NMR do analizy stanu dynamicznego wody w tych układach (BARANOWSKA i IN. 2007).

Właściwości farszów i produktów, jakie z nich powstają, zależą od interakcji zachodzących między głównymi składnikami, czyli białkami, tłuszczem i wodą.

W pracy przedstawiono wyniki badań farszów mięsnych zawierających tłuszcz roślinny. Zastosowano 50-procentową zamianę tłuszczu drobnego wieprzowego tłuszczem roślinnym. Układ kontrolny stanowił farsz bez dodatku tłuszczu roślinnego. Celem badań była analiza dynamiki molekularnej wody podczas procesu ogrzewania układu w zależności od stanu skupienia tłuszczu roślinnego dodawanego do farszu. Do farszów dodano tłuszcz roślinny w stanie stałym i w stanie płynnym. Badania przeprowadzono, stosując technikę niskopolewego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zastosowana technika pozwala na ilościową i jakościową analizę stanu związania wody w układzie. Pomiary czasów relaksacji wykonano w zakresie temperatur od 20 do 72°C. Badania przeprowadzone w tak szerokim zakresie temperatur pozwoliły na szczegółową analizę dynamiki molekularnej wody poprzez określenie energii aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł frakcji wody wolnej i frakcji wody związanej.

Material i metody

Badaniom poddano farsze wędliny drobno rozdrobnionej, w których 50% tłuszczu zwierzęcego zamieniono tłuszczem roślinnym. Próbę kontrolną stanowił farsz wyprodukowany bez dodatku tłuszczu roślinnego o następującym składzie podstawowym: mięso wieprzowe klasy trzeciej – 48,65%, tłuszcz drobnny wieprzowy – 20,88%, woda – 27,83%, sól – 2,00%, przyprawy – 0,60% i askorbinian sodu – 0,04%.

Po rozdrobnieniu mięsa i tłuszczu zwierzęcego z dodatkiem soli surowiec poddano kutrowaniu z dodatkiem wody, lodu i przypraw. Czas kutrowania wynosił 8 min, a temperatura wyjściowa składników kutrowania wynosiła około 13°C. Zamiennikiem części tłuszczu zwierzęcego był tłuszcz palmowy, utwardzony o nazwie handlowej Akoroma OM. Do farszów dodano tłuszcz w stanie stałym i płynnym po ogrzaniu powyżej temperatury topnienia (około 30°C).

Po wyprodukowaniu farszu pobierano materiał badawczy. Każdorazowo próbkę o objętości 0,8 cm³ umieszczano w próbówce pomiarowej i zamykano parafilmem. Farsze poddano badaniom w temperaturach od 20 do 72°C. Pomiary czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 wykonano z użyciem impulsowego spektrometru NMR pracującego przy częstotliwości 30 MHz (WLElectronics, Polska), wyposażonego w system kontroli temperatury (Bruker B-VT-1000, Francja), będącego w posiadaniu Katedry Fizyki Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Do pomiarów czasów relaksacji T_1 zastosowano sekwencję impulsów odwrócenia i odrostu (ang. *inversion-recovery*) ($\pi-\tau-\pi/2$) (FUKUSHIMA i ROEDER 1981). Odległości między impulsami (τ) zmieniano w zależności od temperatury pomiarów: w zakresie od 1 do 1800 ms w temperaturze 20°C i od 3 do 3000 ms w temperaturze 72°C. Czas repetycji wynosił od 15 do 20 s, w zależności od temperatury pomiaru. Każdorazowo zbierano 32 sygnały zaniku swobodnej precesji (FID) oraz 110 punktów z każdego sygnału FID.

Obliczenia wartości czasu relaksacji spin-sieć wykonano za pomocą programu Crac-Spin (WĘGLARZ i HARAŃCZYK 2000). Czasowe zmiany aktualnej wartości amplitudy sygnału FID w zastosowanej sekwencji impulsów opisuje formuła:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (1)$$

gdzie: $M_z(\tau)$ jest chwilową wartością magnetyzacji, M_0 jest wartością równowagową magnetyzacji, τ jest odległością między impulsami, T_1 jest czasem relaksacji.

We wszystkich analizowanych układach stwierdzono monoeksponencjalny odrost magnetyzacji, co oznacza, że układ relaksuje z jednym czasem relaksacji spin-sieć T_1 .

Pomiary czasów relaksacji spin-spin T_2 wykonano z użyciem sekwencji ciągu ech spinowych Cara-Purcella-Meibooma-Gilla ($\pi/2 - (TE/2 - \pi)_n$) (CARR i PURCELL 1954, MEIBOOM i GILL 1958). Odległość między impulsami π (TE) zmieniano w zależności od temperatury pomiarów. Dla pomiarów w temperaturze 20°C odległość ta wynosiła 3 ms, a w temperaturze 72°C – 7 ms. Czas repetycji wynosił od 15 do 20 s. Liczba ech spinowych (n) wynosiła 50. Zastosowano 7 akumulacji sygnałów.

Do obliczeń wartości czasów relaksacji spin-spin wykorzystano dopasowanie wartości amplitud ech do formuły: (BARANOWSKA i IN. 2003, BERTRAM i IN. 2002).

$$M_{x,y}(TE) = M_0 \sum_{i=1}^n p_i e^{-\frac{TE}{T_{2i}}} \quad (2)$$

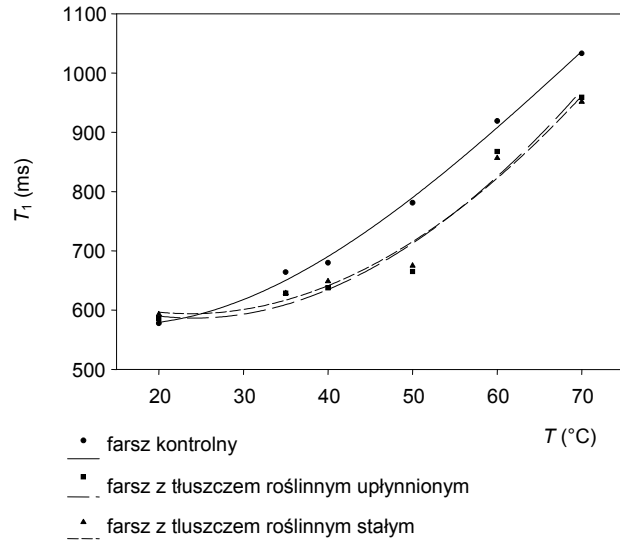
gdzie: $M_{x,y}(TE)$ jest amplitudą echa, M_0 jest równowagową amplitudą, TE jest odległością między impulsami π , p_i jest frakcją protonów relaksujących z czasem spin-spin T_{2i} . Dla wszystkich analizowanych układów stwierdzono obecność dwóch frakcji protonów.

Wyniki i dyskusja

Zastosowana technika pozwala na ilościową i jakościową analizę stanu związania wody w układzie. Wraz ze wzrostem ilości wody wolnej rośnie wartość czasu relaksacji spin-sieć. Im dłuższe czasy relaksacji spin-spin opisują układ, tym bardziej ruchliwa jest woda. Na rysunku 1 przedstawiono temperaturowe zależności zmierzonych czasów relaksacji spin-sieć T_1 w analizowanych farszach.

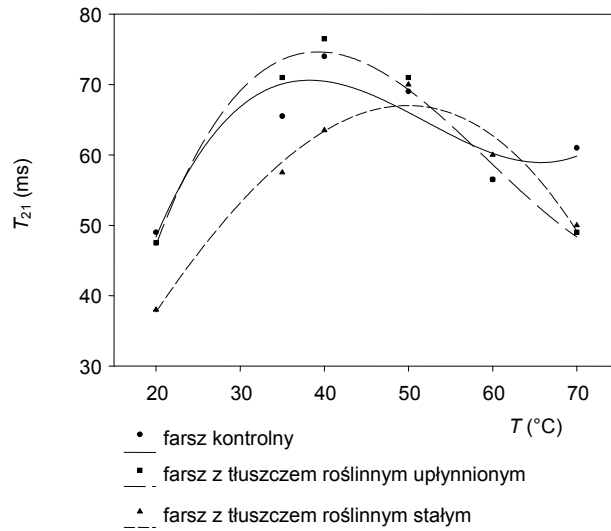
Stwierdzono, że w trakcie ogrzewania więcej wody jest związane w układzie zawierającym tłuszcz roślinny. Przejawia się to zmniejszeniem wartości czasu relaksacji spin-sieć. W obu układach zawierających tłuszcz roślinny, czyli o zmniejszonej zawartości tkanki tłuszczowej zwierzęcej, wartości czasu relaksacji spin-sieć są podobne.

W farszach mięsnych badanych techniką niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego (HULBERG i BERTRAM 2005, BARANOWSKA i IN. 2004 a, 2004 b), podobnie jak w innych układach mięśni, obserwuje się dwie składowe czasy relaksacji spin-spin. Ma to związek z faktem, że część molekuł wody jest związana na powierzchni białek i tworzy frakcję wody związanej. Jej dynamikę molekularną opisuje krótka składowa czasu relaksacji spin-spin T_{21} . Zmiany tego parametru w funkcji temperatury pokazano na rysunku 2. Wyraźnie są zauważalne różne temperaturowe przebiegi zmian wartości T_{21}



Rys. 1. Temperaturowe zależności czasów relaksacji spin-sieć T_1 w badanych farszach

Fig. 1. The temperature dependencies of the spin-lattice T_1 relaxation times in investigated forcemeats



Rys. 2. Temperaturowe zależności krótkiej składowej czasów relaksacji spin-spin T_{21} w badanych farszach

Fig. 2. The temperature dependencies of the short component of spin-spin T_{21} relaxation times in investigated forcemeats

w zależności od analizowanego układu. We wszystkich przypadkach obserwuje się maksimum wartości krótkiej składowej czasu relaksacji spin-spin, jednak, w zależności od składu farszu, to maksimum znajduje się w różnych temperaturach. Farsz kontrolny charakteryzuje się maksimum wartości krótkiej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{21} w temperaturze około 35°C. Na skutek wymiany części tkanki tłuszczowej na tłuszcz roślinny obserwuje się przesunięcie tego maksimum w kierunku wyższych temperatur. Zaobserwowano zdecydowany wpływ stanu skupienia dodanego tłuszczu roślinnego na wartości maksimum. Obecność tłuszczu upłynionego powoduje, że maksimum wartości T_{21} jest w temperaturze około 40°C. Zastosowanie dodatku tłuszczu roślinnego w formie stałej przesuwa maksimum do temperatury około 55°C.

Krótką składową czasu relaksacji spin-spin opisuje dynamikę molekularną wody związanej w układzie (BERTRAM i IN. 2004, CHOI i KERR 2003 a, 2003 b). Uzyskane rezultaty wskazują, że obecność tłuszczu roślinnego znacząco wpływa na zmiany konformacyjne związane z obróbką termiczną. Obserwowane maksimum dla farszu kontrolnego odpowiada temperaturze, w której obserwuje się początek procesów denaturacji białek. Spadek wartości czasu relaksacji T_{21} powyżej temperatury, w której obserwuje się maksimum, jest skutkiem wiązania części wody na powierzchni białek. Badania farszów wykorzystanych do produkcji pasztetów, w których tłuszcz zwierzęcy zamieniono tłuszczem roślinnym, wykazały spadek zawartości białka w układzie (BARANOWSKA 2009). Przesunięcie temperatury, w jakiej obserwuje się maksimum wartości krótkiej składowej czasu relaksacji spin-spin, może być spowodowane zmniejszeniem zawartości białka na skutek zamiany części tkanki tłuszczowej zwierzęcej tłuszczem roślinnym.

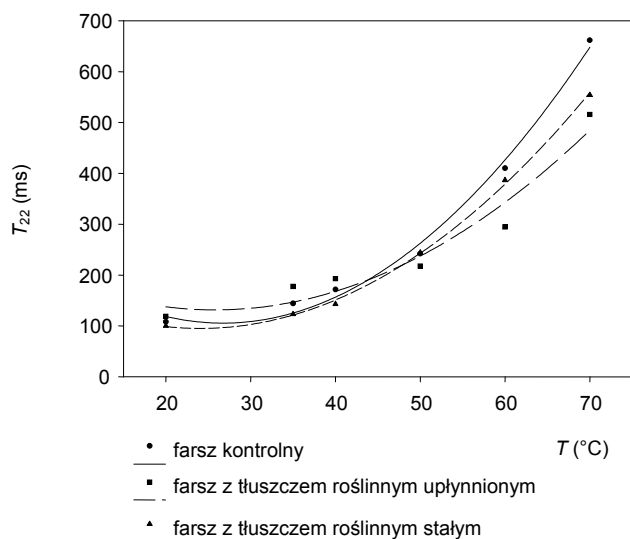
Fracja wody wolnej opisana wartościami T_{22} wykazuje wzrost wartości czasów relaksacji wraz ze wzrostem temperatury (rys. 3). Przebieg temperaturowych zależności tego parametru jest analogiczny do temperaturowych zmian wartości czasu relaksacji spin-sieć. W wysokich temperaturach obserwuje się hamowanie mobilności wody w układach zawierających tłuszcz roślinny. Potwierdza to wcześniejszą sugestię wywiedzioną z badań czasu relaksacji T_1 o zwiększonej ilości wody związanej. Powiązanie obu wyników sugeruje, że na skutek wprowadzenia do układu tłuszczu roślinnego część wody tworzy emulsję typu woda w tłuszczu. Analiza tego parametru relaksacyjnego pokazuje różnice w układzie w zależności od sposobu przygotowania tłuszczu roślinnego. Najmniejsze wartości T_{22} obserwuje się w przypadku dodania tłuszczu upłynionego. Może to potwierdzać tworzenie w układzie emulsji tłuszczowo-wodnej we wnętrzu matrycy białkowej.

Na podstawie temperaturowych zależności wartości czasów relaksacji można określić energię aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł w układzie. Do powyższej analizy zastosowano równania BPP (BLOEMBERGEN i IN. 1948) o postaci:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{20} A \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega\tau_c)^2} \right] \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} A \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \right] \quad (4)$$

gdzie: A jest stałą, ω jest częstością precesji spinów, τ_c jest średnim czasem korelacji ruchu rotacyjnego molekuł.



Rys. 3. Temperaturowe zależności długiej składowej czasów relaksacji spin-spin T_{22} w badanych farszach

Fig. 3. The temperature dependencies of the long component of spin-spin T_{22} relaxation times in investigated forcemeats

Czas korelacji τ_c jest funkcją temperatury i zależność tę opisuje poniższa relacja:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

gdzie: R jest stałą gazową, T jest temperaturą w skali bezwzględnej, τ_0 jest stałą, E_a jest energią aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł.

Wyznaczone z równań (3) i (4) wartości czasów korelacji dla molekuł wody wolnej i wody związanej pozwoliły, z wykorzystaniem zależności (5), na określenie energii aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł wody w farszach. Wartości tej energii aktywacji przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości energii aktywacji molekuł obu frakcji wody (kJ/mol)

Table 1. The values of the activation energy in both water fractions (kJ/mol)

Farsz	Frakcja wody wolnej	Frakcja wody związanej
Kontrolny	20	5
Z tłuszczem upłynnionym	13	6
Z tłuszczem stałym	21	2

Zaobserwowane zmiany dynamiki molekularnej obu frakcji wody w farszach zawierających tłuszcz roślinny w porównaniu z układem kontrolnym znajdują odzwierciedle-

nie w wartościach energii aktywacji ruchu rotacyjnego molekuł wody. Zastosowanie tłuszczu w stanie płynnym powoduje nieznaczny, w porównaniu z farszem kontrolnym, wzrost wartości energii aktywacji frakcji wody związanej i zdecydowane zmniejszenie wartości tego parametru w przypadku wody wolnej, natomiast tłuszcz dodany w formie stałej powoduje, że wartość energii aktywacji wody związanej maleje dwukrotnie, a jednocześnie energia aktywacji dla ruchu molekuł wody wolnej jest nieznacznie tylko większa niż w farszu bez tłuszczu roślinnego.

Podsumowanie

Prowadzone na poziomie molekularnym badania wskazują, że stosowanie tłuszczów roślinnych jako zamienników tkanki tłuszczowej w wyrobach mięsnych może mieć zdecydowany wpływ na jakość wiązania wody w trakcie procesu produkcji. Analiza dynamiki molekularnej wody w badanych układach wykazała, że zmniejszenie zawartości tkanki tłuszczowej z jednoczesnym wprowadzeniem do układu tłuszczu roślinnego zdecydowanie zmienia zarówno ilościowo, jak i jakościowo wiązanie wody w farszu. Stan skupienia zastosowanego zamiennika ma wyraźny wpływ na możliwość tworzenia emulsji tłuszczowo-wodnej. Tłuszcz roślinny w stanie stałym nie oddziałuje z pozostałymi składnikami farszu w trakcie obróbki termicznej. Świadczy o tym zarówno przesunięcie temperatury przejścia konformacyjnego w stronę wyższych temperatur, jak i obniżenie bariery energetycznej ruchu rotacyjnego molekuł frakcji wody związanej. Ten efekt może być skutkiem zmniejszenia zawartości białka w układzie. Tłuszcz tworzy emulsję otoczoną matrycą białkową. Uplynnienie dodanego do farszu tłuszczu roślinnego powoduje, że już w niskich temperaturach następuje oddziaływanie tego składnika z białkami farszu. Obserwuje się nieznaczne przesunięcie temperatury przejścia konformacyjnego. Stwierdzono także obniżenie bariery energetycznej ruchu rotacyjnego wody wolnej, co sugeruje, że w trakcie obróbki termicznej część wody jest usuwana z matrycy białkowej na skutek oddziaływania białko-tłuszcz.

Literatura

- BARANOWSKA H.M., 2009. Water binding in poultry pates containing plant fats. *Fleischwirtsch. Int.* 1: 86-88.
- BARANOWSKA H.M., DOLATA W., PIOTROWSKA E., MAŃCZAK M., 2004 a. The effects of the mode of hydration of starch preparation on the dynamics of water in forcemeat and the final product. *Acta Agrophys.* 4, 1: 7-14.
- BARANOWSKA H.M., DOLATA W., PIOTROWSKA E., PIĄTEK M., 2003. Evaluation of the substitution of fat for pea cellulose on the water binding state in sausage forcemeat. *Acta Agrophys.* 2, 2: 293-300.
- BARANOWSKA H.M., PIOTROWSKA E., DOLATA W., 2007. Relaxation investigations of forcemeats and sausages with an addition of plant fat. *Acta Agrophys.* 9, 1: 31-38.
- BARANOWSKA H.M., REZLER R., POLISZKO S., DOLATA W., PIOTROWSKA E., PIĄTEK M., 2004 b. Starch as a functional addition in meat batters. W: *Starch: from starch containing sources to isolation of starch and their applications*. Red. V.P. Yuryev, P. Tomasik, H. Ruck. Nova Science Publishers, New York: 115-123.

- BERTRAM H.C., DONSTRUP S., KARLSSON A.H., ANDERSEN H.J., 2002. Continuous distribution analysis of T_2 relaxation in meat – an approach in the determination of water-holding capacity. *Meat Sci.* 60: 279-285.
- BERTRAM H.C., ENGELSEN S.B., BUSK H., KARLSSON A.H., ANDERSEN H.J., 2004. Water properties during cooking of pork studied by low-field NMR relaxation: effects of curing and the RN⁺ gene. *Meat Sci.* 66: 437-446.
- BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M., POUND R.V., 1948. Relaxation effect in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.* 73: 678.
- CARR H.Y., PURCELL E.M., 1954. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.* 94: 630-638.
- CHOI S.G., KERR W.L., 2003 a. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ^1H NMR. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 36: 105-112.
- CHOI S.G., KERR W.L., 2003 b. ^1H NMR studies of molecular mobility in wheat starch. *Food Res. Int.* 36: 341-348.
- ECHARTE M., CONCHILLO A., ANSORENA D., ASTIASARÁN I., 2004. Evaluation of the nutritional aspects and cholesterol oxidation products of pork liver and fish pates. *Food Chem.* 86, 1. 47-53.
- ESTEVEZ M., VENTANAS S., CAVA R., 2005. Physicochemical properties and oxidative stability of liver pate as affected by fat content. *Food Chem.* 92, 3: 449-457.
- ESTEVEZ M., VENTANAS S., RAMÍREZ R., CAVA R., 2004. Analysis of volatiles in liver pates with added sage and rosemary essential oils by using SPME-GC-MS. *J. Agric. Food Chem.* 52: 5168-5174.
- FUKUSHIMA E., ROEDER S.B.W., 1981. *Experimental pulse NMR. A nuts and bolts approach.* Addison-Wesley, London.
- HULBERG A., BERTRAM H.C., 2005. Relationships between sensory perception and water distribution determined by low-field NMR T_2 relaxation in processed pork – impact of tumbling and RN⁺ allele. *Meat Sci.* 69: 709-720.
- MEIBOOM S., GILL D., 1958. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Rev. Sci. Instrum.* 29: 688-691.
- WĘGLARZ W.P., HARAŃCZYK H., 2000. Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function in the time domain: The CracSpin program. *J. Phys. D Appl. Phys.* 33: 1909-1920.

TEMPERATURE PROPERTIES OF MEAT BATTERS EXAMINED WITH THE ASSISTANCE OF NMR TECHNIQUE

Summary. The study presents results of investigations of meat batters containing plant fat. The aim of those experiments was analysis of water molecular dynamics during the process of system heating which depends on the method of plant fat preparation (in solid or liquid state). Investigations in temperatures ranged from 20 to 72°C were carried out employing the technique of low-field nuclear magnetic resonance (NMR). This technique allow to analyse the qualitative and quantitative water binding. It was found that during heating more water is bound in the system containing plant fat. Activation energy of the molecule rotation motion of the free and bound water fractions in meat batters was calculated. Changes in the molecular dynamics of both water fractions were observed in meat batters containing plant fat in comparison to the control system. The performed analysis of water molecular dynamics in the examined system revealed that the reduction of the fat tissue content with a simultaneous introduction into the system of plant fat distinctly altered both qualitative and quantitative water binding in meat batters. The state of the

applied replacer exerts an unambiguous impact on the possibilities of development of fat-water emulsion. Investigations carried out on the molecular level indicate that the application of fat tissue replacers in meat products may exert a significant influence on the quality of water binding in the course of the production process.

Key words: molecular dynamics, forcemeat, NMR, fat

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Hanna Maria Baranowska, Katedra Fizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań, Poland, e-mail: hmbar@up.poznan.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

9.02.2010

Do cytowania – For citation:

*Baranowska H.M., 2010. Temperaturowe właściwości farszów mięsnych badane techniką NMR. *Nauka Przyr. Technol.* 4, 2, #13.*