

KRIPROTEKTOSKO DJELOVANJE POLIDEKSTROZE I K-KARAGENA NA SURIMI SRDELE

Mastanjević¹, K., D. Kovačević¹, K. Suman¹, M. Lenardić¹

UVOD

Diferencijalnom termičkom analizom (DTA) određena je početna temperatura zamrzavanja T_i uzoraka surimija srdele koji su pomiješani s κ -karagenom ($w = 0,5\%$) i u različitim masenim omjerima s polidekstrozom ($w = 1 - 10\%$). Povezanost mjernih uređaja s računalom omogućilo je neposredno on-line praćenje procesa odmrzavanja uzorka s velikom osjetljivošću mjerenja temperature (10 mK), frekvencijom uzorkovanja (3,5 kHz) i statističkom filtracijom izmjerenih vrijednosti temperature i vremena (pravilo $\pm 3s$), te jednostavnu obradu i grafičku interpretaciju podataka. Maseni udio vode u uzorku surimija srdele prije miješanja s dodanim tvarima iznosio je 79,05%. Početna temperatura zamrzavanja uzoraka surimija srdele određena je iz DTA krivulja. Linearnom regresijom određena je funkcionalna ovisnost masenog udjela dodanih tvari w i početnih temperatura zamrzavanja T_i . Za sve uzorke određeni su koeficijenti determinacije koji za uzorke surimija srdele pomiješane s κ -karagenom i u različitim masenim omjerima s polidekstrozom iznose $R^2 = 0,62$. Najveće krioskopsko sniženje početne temperature zamrzavanja pokazuju uzorci surimija srdele s dodatkom κ -karagena ($w = 0,5\%$) i 10 % polidekstroze te iznosi $-2,75$ °C. Eksperimentalni rezultati uspoređeni su s literaturnim podacima.

Ključne riječi: početna temperatura zamrzavanja, DTA, surimi srdele, polidekstroza, κ -karagen.

UVOD

Surimi je japanski naziv za poluproizvod dobiven strojnim iskoštavanjem i ispiranjem ribljeg mesa, kojem se radi sprječavanja denaturacije miofibrilarnih proteina i gubitka sposobnosti želiranja tijekom smrzavanja i skladištenja u smrznutom stanju, dodaju razni krioprotektori (Lee, 1984). Krioprotektori su tvari koje u hrani smanjuju površinsku

napetost vode čime se tijekom zamrzavanja usporava rast kristala leda (Thawornchinsombut i Park, 2006). Također, povećavaju maseni udio vezane (nesmrzljive) vode koja pri komercijalnim temperaturama zamrzavanja služi kao mehanička barijera i sprječava koagulaciju funkcionalnih proteina. Najznačajnije krioprotektorsko djelovanje pokazuju monosaharidi, disaharidi, šećerni alkoholi te polisaharidi (polidekstroza i karagen) (Tornaniak i sur., 1998; Herrera i Mackie, 2003). Početna temperatura zamrzavanja (T_i) je najznačajnije termofizikalno svojstvo hrane u smrznutom stanju, te predstavlja temperaturu pri kojoj je završena I. faza kristalizacije vode, dakle faza nukleacije ili stvaranja jezgara kristalizacije, kada nastupa II. faza, odnosno faza rasta kristala leda. Najveći broj matematičkih modela za određivanje termofizikalnih svojstva hrane temelji se na krioskopskoj jednadžbi sniženja ledišta (Pham, 1996; van der Sman i Boer, 2004; James i sur., 2005; Boonsupthip i Heldman, 2007). Također može se definirati kao temperatura početka fazne promjene pri kojoj se zbiva egzotermna reakcija skrućivanja, uz oslobađanje latentne topline kristalizacije. Što je niža početna temperatura zamrzavanja, to je hrana mikrobiološki stabilnija (Miles i sur., 1997). Polidekstroza je visoko razgranati polisaharid, dobiven termičkom polimerizacijom glukoze uz katalizator limunsku kiselinu i plastifikator sorbitol. κ -karagen je polisaharid sastavljen od D-galaktoze 3, 6-anhidrogalaktoze, koje mogu biti manje ili više sulfatirane, u obliku monosulfata (u 2-, 4- ili 6-položaju). Krioprotektorsko djelovanje polidekstroze i κ -karagena povezuje se s činjenicom da oni raspoložu s brojnim hidroksilnim grupama slobodnim za vezanje vodikovim vezama s miofibrilarnim proteinima, što ima za posljedicu povećanu hidrataciju miofibrilarnih proteina, smanjenu površinsku napetost vode i smanjenu agregaciju (denaturaciju) miofibrilarnih proteina (Smolin-ska i sur., 1995; Park i sur., 1993). Cilj ovog rada bio je

¹ Krešimir Mastanjević dipl. ing., asistent, dr. sc. Dragan Kovačević, redoviti profesor, Kristina Suman dipl. ing., asistent; Mirjana Lenardić dipl. ing., student. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayer u Osijeku, Zavod za prehrambene tehnologije, Kuhačeva 18, 31 000 Osijek

pomoću diferencijalne termičke analize (DTA) ispitati kriprotektosko djelovanje polidekstroze i k-karagena.

MATERIJAL I METODE

Surimi je pripremljen u laboratorijskim uvjetima od jadranske srdele (*Sardina philchardus*) modificiranim industrijskim postupkom (Lee, 1984.). Uzorci surimija srdele pomiješani su s natrijevim polifosfatom ($w_{pp} = 0,3\%$), k-karagenom ($w_k = 0,5\%$) i polidekstrozom ($w_p = 0-10\%$).

Kemijski sastav surimija određen je standardnim analitičkim metodama prema AOAC postupku za ribu i riblje proizvode prije miješanja s dodanim tvarima (AOAC, 1980). Nakon miješanja s dodanim tvarima uzorci surimija su pakirani u polietilenske vrećice i smrznuti brzim postupkom u struji tekućeg dušika (N_2) i uskladišteni na $-20\text{ }^\circ\text{C}$. DTA mjerenja su provedena nakon prosječno tjedan dana skladištenja u smrznutom stanju.

Za provedbu diferencijalne termičke analize (DTA) korištena je laboratorijska izvedba uređaja kojeg su konstruirali Kovačević i Kurtanjek, 1993. Za mjerenje temperature konstruirani su termoparovi (*cromel-alumel*). Promjer žice termopara iznosi 0,07 mm. Zbog zanemarivo male mase

▼ **Tablica 1.** Osnovni kemijski sastav surimija od srdele

	voda (%)	proteini (%)	mast (%)	pepeo (%)
maseni udio $w / \%$	79,05	17,56	2,26	1,09

▼ **Tablica 2.** Vrijednosti T_i uzoraka surimija srdele s 0,5 % k-karagena i različitim masenim udjelima polidekstroze

w polidekstroze (%)	$T_i / ^\circ\text{C}$	
	eksperimentalno	linearna regresija
0	-1,86	-1,73
1	-1,97	-1,81
2	-2,01	-1,89
3	-1,92	-1,98
4	-1,98	-2,06
5	-1,61	-2,14
6	-1,87	-2,22
7	-2,11	-2,30
8	-2,65	-2,38
9	-2,57	-2,47
10	-2,75	-2,55

i specifičnog toplinskog kapaciteta u odnosu na masu i specifični toplinski kapacitet uzorka, termopar ne utječe na promjenu raspodjele temperature u uzorku i omogućava mjerenje bez dinamičkog kašnjenja. U ovom radu kao referentni, termički inertni materijal za provedbu DTA surimija srdele tijekom odmrzavanja uporabljena je otopina CaCl_2 ($w = 30\%$), koja ima maseni udio vode i termofizička svojstva približno jednaka masenom udjelu vode i termofizikalnim svojstvima srdele, i što je još važnije, u temperaturnom intervalu provedbe DTA (od $-25\text{ }^\circ\text{C}$ do $5\text{ }^\circ\text{C}$) nema faznu promjenu (smrzava tek pri $-41\text{ }^\circ\text{C}$).

REZULTATI I RASPRAVA

Osnovni kemijski sastav surimija srdele prikazan je u Tablici 1. DTA mjerenje je provedeno s 11 uzoraka surimija srdele u temperaturnom rasponu od -25 do $5\text{ }^\circ\text{C}$. Mjerenje je provedeno s velikim brojem uzorkovanja pri čemu su ulazni podaci temperature i vremena filtrirani prema statističkom pravilu $\pm 3s$ što omogućava dobar uvid u dinamiku procesa. DTA-krivulje (Slika 1.) imaju vrlo slabo izražen šum što je rezultat upotrebe statističkog filtera, eliminacije dijela ulaznih podataka, te velikog broja uzorkovanja. Odstupanje od osnovne, nulte crte DTA-krivulja u rasponu od 0 do maksimalno $0,2\text{ }^\circ\text{C}$ posljedica je termofizikalnih svojstava uzoraka i referentne. Vrh DTA-krivulje interpretiran je kao početna temperatura zamrzavanja (T_i). Početne temperature zamrzavanja (T_i) uzoraka surimija srdele pomiješanih s natrijevim polifosfatom ($w_{pp} = 0,3\%$), k-karagenom ($w_k = 0,5\%$) i polidekstrozom ($w_p = 0-10\%$) prikazane su u Tablici 2.

Za korekciju početne temperature zamrzavanja uzorka surimija srdele provedena je DTA redestilirane vode. Statički koeficijent korekcije iznosi $+0,1235355\text{ }^\circ\text{C}$ i unesen je u program računala za praćenje DTA, zbog korekcije položaja vrha DTA krivulje.

Linearnom regresijom određeni su parametri regresijskog modela koji glasi:

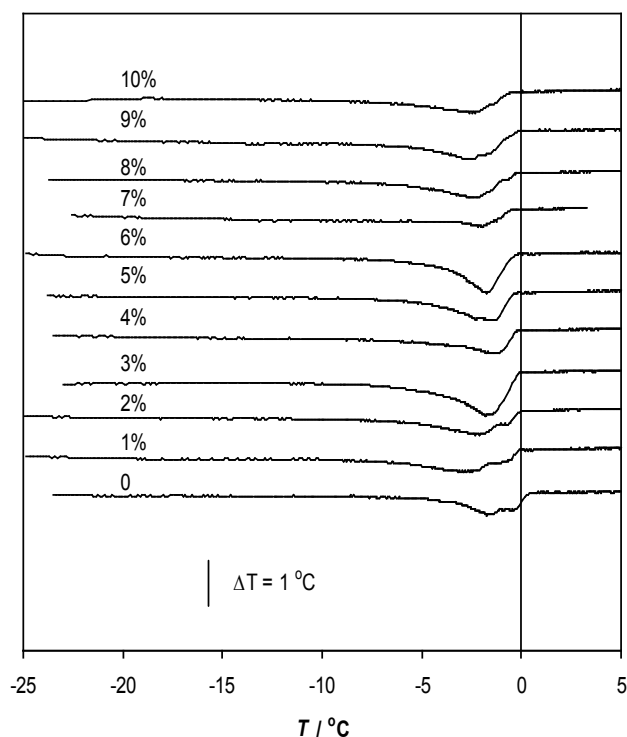
$$T_i = -1,73 + 0,082w_p \quad /1/$$

sa standardnom pogreškom $e(T) = 0,22$ i koeficijentom determinacije $R^2 = 0,62$. Najveće krioskopsko sniženje početne temperature zamrzavanja T_i pokazuju uzorci surimija srdele s dodatkom k-karagena ($w = 0,5\%$) i 10 % polidekstroze. Eksperimentalne vrijednosti T_i uspoređene su s vrijednostima početne temperature zamrzavanja izračunatih pomoću Phamovog matematičkog modela (Pham, 1996):

$$T_i = -4,66w_o/w_w - 46,4w_a/w_w \quad /2/$$

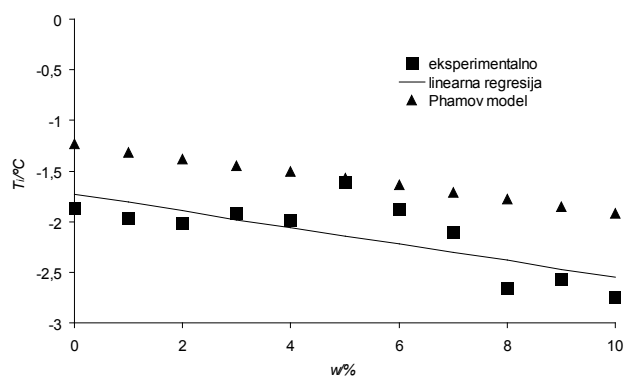
gdje je w_o maseni udio ostalih komponenti, w_w maseni udio vode, w_a maseni udio pepela.

▼ **Slika 1.** DTA dijagrami uzoraka surimija srdele pomiješanih s polifosfatom ($w_{pp} = 0,3\%$) i k-karagenom ($w_k = 0,5\%$) u ovisnosti o masenom udjelu polidekstroze ($w_p = 0 - 10\%$).

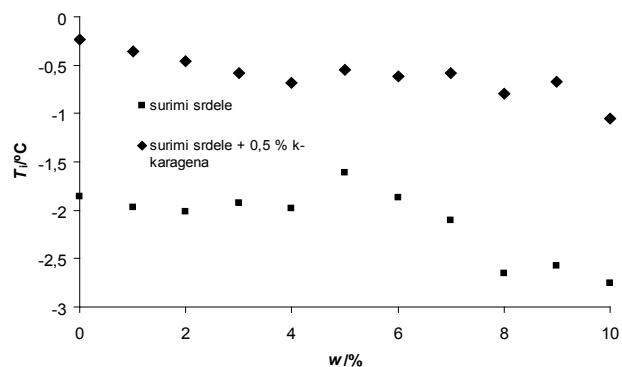


Odstupanje ovisnosti eksperimentalnih vrijednosti (Slika 2.) početne temperature zamrzavanja T_i uzoraka surimija i vrijednosti T_i izračunatih pomoću Pham-ovog modela upućuju na zaključak da polidekstroza sukladno mehanizmu krioprotekcije, ulazi u interakcije s miofibrilarnim

▼ **Slika 2.** Ovisnost početne temperature zamrzavanja (T_i) uzoraka surimija srdele pomiješanih s polifosfatom ($w_{pp} = 0,3\%$), k-karagenom ($w_k = 0,5\%$) i polidekstrozom ($w_p = 0 - 10\%$) o masenom udjelu polidekstroze.



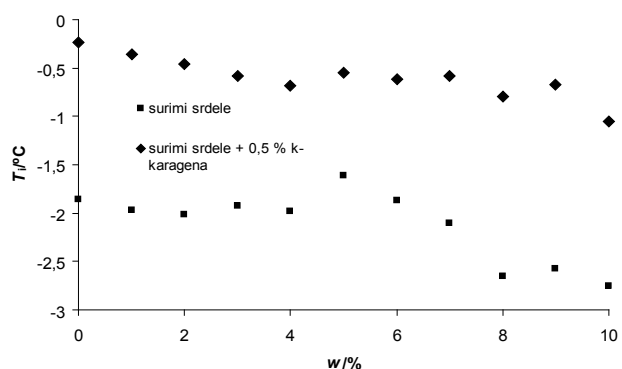
▼ **Slika 3.** Ovisnost početne temperature zamrzavanja (T_i) uzoraka surimija srdele pomiješanih s polifosfatom ($w_{pp} = 0,3\%$), k-karagenom ($w_k = 0,5\%$) i polidekstrozom ($w_p = 0 - 10\%$) o masenom udjelu polidekstroze.



proteinima surimija, što rezultira povećanjem masenog udjela nesmrzljive vode i nižom početnom temperaturom zamrzavanja T_i (Sych i sur., 1995; Wang i Kolbe, 1991). Na slici 3. prikazana je usporedba početnih temperatura zamrzavanja T_i uzoraka surimija i surimija s 0,5% k-karagenom u ovisnosti o različitim masenom udjelom polidekstroze, na temelju tih rezultata može se zaključiti i k-karagen također snižava početnu temperaturu zamrzavanja T_i surimija srdele, te na taj način također djeluje krioprotektski (Lenardić, 2006; Chen i Zhang, 2006).

Dodatnu potvrdu krioprotektskog djelovanja polidekstroze daju i odstupanja ovisnosti eksperimentalnih vrijednosti (Slika 4.) početne temperature zamrzavanja T_i vodenih otopina polidekstroze i T_i uzoraka surimija o masenom udjelu polidekstroze, preračunatom na ukupnu masu slobodne vode.

▼ **Slika 4.** Usporedba ovisnosti početnih temperatura zamrzavanja uzoraka vodenih otopina polidekstroze i uzoraka surimija o masenom udjelu polidekstroze preračunatom na ukupnu masu vode u uzorcima.



ZAKLJUČAK

Krioskopsko sniženje početne temperature zamrzavanja (ΔT) uzorka surimija srdele s 0,5% κ -karagena je linearna funkcija masenog udjela polidekstroze. Najveće krioskopsko sniženje početne temperature zamrzavanja T_i pokazuju uzorci surimija srdele s dodatkom κ -karagena ($w = 0,5\%$) i 10 % polidekstroze.

Odstupanje ovisnosti eksperimentalnih vrijednosti početne temperature zamrzavanja T_i uzoraka surimija srdele s 0,5% κ -karagena i vrijednosti T_i izračunatih pomoću Pham-ovog modela i odstupanja ovisnosti eksperimentalnih vrijednosti početne temperature zamrzavanja T_i vodenih otopina polidekstroze i T_i uzoraka surimija srdele s 0,5% κ -karagena o masenom udjelu polidekstroze, preračunatom na ukupnu masu slobodne vode, upućuju na zaključak da polidekstroza, sukladno mehanizmu krioprotekcije, ulazi u interakcije s miofibrilarnim proteinima surimija.

RIASSUNTO**EFFETTO CRIOPROTETTONICO DI POLIDESTROSI E K-KARAGEN SULLE SARDINE SURIMI**

La temperatura iniziale di congelamento T_i dei campioni di sardine surimi, mischiati con il caragena κ ($w = 0,5\%$) e con la polidestrosi in differenti rapporti di massa ($w = 1 - 10\%$) è stata determinata dall'analisi differenziale termica (ADT). Siccome gli strumenti di misura erano collegati con il computer, era possibile osservare on-line il processo di decongelamento del campione, con grande sensibilità del misuramento di temperatura (10 mK), con la frequenza di campionamento (3,5 kHz) e con la filtrazione statistica di ottenuti valori di temperatura e di tempo (regola $\pm 3s$), e anche una semplice elaborazione dati, inclusa l'interpretazione grafica di dati. La percentuale di massa dell'acqua nel campione di sardina surimi era 79,05% prima di essere stata mischiata con le sostanze aggiunte. La temperatura iniziale di congelamento dei campioni di sardine surimi è stata determinata dalle curve ADT. La dipendenza funzionale di percentuale di massa delle sostanze aggiunte w e le temperature iniziali T_i è stata determinata dalla regressione lineare. Per tutti i campioni sono stati determinati i coefficienti di determinazione, i quali valgono $R^2 = 0,62$ per i campioni di sardina surimi mischiati con il caragena κ e con il destrosio per varie percentuali di massa. Il più grande abbassamento crioscopico di temperatura iniziale di congelamento rappresentano i campioni di sardina surimi con l'aggiunta di caragena κ ($w = 0,5\%$) e il 10% di polidestrosi, e quello vale $-2,75$ °C. I risultati sperimentali sono stati paragonati con i dati dalla letteratura.

Parole chiave: temperatura iniziale di congelamento, ADT, sardine surimi, polidestrosi, caragena

LITERATURA

- A.O.A.C.** (1980): Official methods of analysis, 13th ed., Arlington, Virginia, pp. 275-376.
- Auh, J.H., Y. R., Kim, P. Cornillon, J.Yoon, S. H. Yoo, K. H. Park** (2003): Cryoprotection of protein by highly concentrated branched oligosaccharides. I.J. Food Sci. and Tech. 38, 553-563.
- Boonsupthip, W., D.R. Heldman**(2007): Prediction of frozen food properties during freezing using product composition. Journal of Food Science. 72, 254-263.
- Chen H.H., S. Y. Xu, W. Zhang** (2007): Interaction between flaxseed gum and meat protein. J. Food Eng. 80, 1051-1059.
- Herrera, J.R., I.M. Mackie**,(2003): Cryoprotection of frozen-stored actomyosin of farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) by some sugars and polyols. Food Chem. 81,91-97.
- Kovačević, D., Ž. Kurtanjek** (1993): Određivanje entalpije smrznutog iskoštenog ribljeg mesa (surimija) diferencijalnom termickom analizom. (Enthalpy determination of frozen surimi by differential thermal analysis.) Prehrambeno-tehnol. biotehnol. rev. 31, 157-164.
- Lee, C. M.** (1984): Surimi process technology. Fd Technol., 38, 69-72.
- Lenardić, M.** (2006): Djelovanje κ -karagena na početnu temperaturu zamrzavanja surimija srdele, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2001.
- Miles, C.A., Z. Mayer, M. J. Morley, M. Houška** (1997): Estimating the initial freezing point of foods from composition data. Int. J. Food Sci. Technol. 32,389-400.
- Park, J.W., T. C. Lanier, D. H. Pilkington** (1993): Cryostabilization of functional properties of pre-rigor and post-rigor beef by dextrose polymer and/or phosphates. J. Food Sci. 58, 467-472.
- Smolinska, T., B. Gawronska, M. Malecha** (1995): Effect of cryoprotectants and frozen storage on ultrastructural and electrophoretic picture of MDTM proteins. Arch. Geflügelk. 59, 257-261.
- Sych, J., C. Lacroix, L. T. Adambounou, F. Castaigne** (1990): Cryoprotective effects of lactitol, palatinin and polydextrose on cod surimi proteins during frozen storage. J. Food Science. 55, 356-360.
- Thawornchinsombut, S., J. W.Park** (2006): Frozen Stability of Fish Protein Isolate Under Various Storage Conditions. Journal of Food Science. 71, 467-472.
- Tornaniak, A., I. Tyszkiewicz, J. Komosa** (1998): Cryoprotectants for frozen red meats. Meat Science. 50, 365-371.
- Van der Sman, R.G.M., Boer, E.** (2004): Predicting the initial freezing point and water activity of meat products from composition data. J. Food Eng., 66:469.
- Wang, D.Q., E.Kolbe** (1991): Thermal properties of surimi analyzed using DSC. J. Food Science. 56, 302-308.

Prispjelo: 9. rujna 2008.

Prihvaćeno: 22. rujna 2008. ■