

Vplyv tokoferolov na stabilitu farby fermentovaných mäsových výrobkov

LADISLAV STARUCH - MARTIN BELEJ

SÚHRN. V príspevku sú prezentované výsledky sledovania stabilizácie farby fermentovaných mäsových výrobkov prídavkami kyseliny askorbovej a tokoferolov. Zmeny farby salámových výrobkov boli sledované spektrofotometricky na základe stanovení trichromatických charakteristík: svetlosti L^* (poloha na ose jas - temnota), príspevku červenej farby a^* (poloha na ose zelená - červená) a príspevku žltej farby b^* (poloha na ose modrá - žltá). Uvedené charakteristiky boli merané pomocou programovej kazety Colour measurement UV-VIS spektrofotometra Specord M 40 po zmeraní transmisných spektier acetónových extraktov mäsových výrobkov. Zistené zmeny spektrálnych charakteristík L^* , a^* a b^* objektívne charakterizovali proces zrenia testovaných výrobkov. Preukázal sa významný pozitívny účinok prídavku antioxidantov na požadované vyfarbenie salámových výrobkov a stanovil sa optimálny prídavok antioxidantu do produktu.

KLÍČOVÉ SLOVÁ: tokoferoly, stabilita, fermentované mäsové výrobky, trichromatické meranie farby

S rozvíjajúcou sa vedou a technikou sa zvyšujú požiadavky vyjadriť farbu spôsobom, ktorý by nebol závislý od individuálneho posudku posudzovateľa a bol by porovnateľný na rôznych pracoviskách. Touto problematikou sa zaoberá kolorimetria ako náuka o meraní farieb a farebnosti. Existuje niekoľko spôsobov charakterizácie farby. Medzi najčastejšie patria systémy: Munsellov, Ostwaldov, DIN6164, CIE a iné. Každý z nich má svoje výhody a nevýhody. Prednosťou CIE systému je, že tvorí doteraz jediný základ fyzikálneho a matematického vyjadrenia farby [1]. Medzinárodná komisia pre osvetľovanie (CIE) odporúča na meranie farebnosti 4 svetelné zdroje: zdroj A, zdroj B, zdroj C a zdroj D₆₅₀₀.

Ing. Ladislav STARUCH, CSc., Ing. Martin BELEJ, Katedra sacharidov a konzervácie potravín, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Trichromatické meranie farby

Pre meranie farby sa funkcia ľudského oka nahrádza funkciou „oka štandardného pozorovateľa“, ktorá je definovaná pomocou tzv. trichromatických členiteľov $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$ a vyjadruje citlivosť ľudského oka na tri základné farby: červenú, zelenú a modrú. Ak sú špecifikované štandardné zdroje osvetlenia, podmienky osvetlenia a pozorovania, nahradená funkcia ľudského oka funkciami trichromatických členiteľov, potom možno vyjadriť každú farbu pomocou troch čísel tzv. trichromatickými zložkami X, Y, Z. Tieto zložky sú základom CIE trichromatického priestoru XYZ a získavajú sa postupom na základe fyzikálneho merania. Vo veľmi zjednodušenej interpretácii možno považovať X za mieru červenej farby, Y - zelenej, Z - modrej.

Pre názornosť sa prechádza z vyjadrovania farby pomocou trichromatických zložiek, ktoré sú základom trichromatického farebného priestoru, na vyjadrovanie pomocou trichromatických súradníc x, y, z. Tieto sú definované vzťahmi:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Trichromatické zložky ľubovoľnej farby X, Y, Z, sa získavajú výpočtom podľa výpočtového programu CIE-LAB na základe nameraných hodnôt remisného, poprípade transmitačného stupňa pre jednotlivé vlnové dĺžky viditeľného spektra. Medzinárodná komisia pre osvetľovanie (CIE) zaviedla roku 1976 najnovší spôsob popisu farieb, a to pomocou súradníc L^* , a^* , b^* , ktoré sú tiež odvodené z trichromatických zložiek:

$$\begin{aligned} L^* &= 116Y^* - 16 \\ a^* &= 500 (X^* - Y^*) \\ b^* &= 200 (Y^* - Z^*) \end{aligned}$$

Hodnoty X^* , Y^* , Z^* sa vypočítajú podľa tabuľky:

Ak:	X^*	Y^*	Z^*
$\frac{X}{X_n} > 0,008856$	$\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}}$	$\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}}$	$\left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{\frac{1}{3}}$
$\frac{X}{X_n} < 0,008856$	$7,787 \frac{X}{X_n}$	$7,787 \frac{Y}{Y_n}$	$7,787 \frac{Z}{Z_n}$

kde X, Y, Z sú trichromatické zložky farby; X_n , Y_n , Z_n trichromatické zložky bieleho povrchu hodnoty pre štandardné zdroje svetla a sú uvedené v literatúre [2].

Meranie farby mäsa a mäsových výrobkov, ako uvádza Pipek [3] alebo Klíma [4], je založené na stanovení troch dimenzií v koordinačnom systéme, tzv. CIE-LAB systéme, ktorý meria tri hodnoty: L^* , a^* , b^* .

- L^* - vyjadruje svetlosť v rozmedzí od 100 (biela) do 0 (čierna), čo je podobný systém ako pri meraní remisie pomocou spektrofotometra,
- a^* - vyjadruje pomer medzi červenou a zelenou farbou, pozitívna hodnota červený tón farby, negatívna zelený tón,
- b^* - vyjadruje pomer medzi modrou a žltou farbou, pozitívna hodnota indikuje žltý tón farby, negatívna potom modrý.

Ak sú hodnoty L^* , a^* , b^* rastúce, je meraná vzorka jasnejšie červená. Ak sa namerajú nižšie hodnoty L^* , je vzorka tmavšia. Pri negatívnych hodnotách a^* , b^* bude meraná vzorka viac do zelena, či do modra [4]. Na základe stanovenia trichromatických charakteristík bola študovaná kvalita niektorých potravinárskych výrobkov z hľadiska autenticity, ako aj sledovaný vplyv aplikácie kyseliny askorbovej na salámové výrobky [5,6].

Materiál a metódy

Zo zhomogenizovanej vzorky sa Hornseyovou metódou extrahovali všetky hémové farbivá okysleným acetónom. Takto pripravený extrakt sa prefiltraval a používal k ďalšiemu meraniu. Vzorka sa merala v 1 cm kyvete, pričom ako porovnávací roztok sa použil čistý roztok okysleného acetónu. Meranie prebiehalo na spektrofotometri (Specord M 40, UV-VIS, výrobca Carl Zeiss Jena), kde prebiehalo meranie transmittačného spektra v celom rozsahu viditeľného spektra (380-780 nm). Zo zaznamenaného transmittačného spektra boli odčítané hodnoty transmitancie v intervaloch 10 nm. Ďalšie podmienky stanovenia boli: šírka spektrálnej štrbiny 0 cm^{-1} , integračný čas 1 s, zosilnenie 5 a rýchlosť zápisu 2 mm.s^{-1} . Namerané hodnoty transmitancie boli prepočítané použitím výpočtového programu CIE-LAB (programová kazeta Color measurement pre Specord M 40) s hodnotami veličín systému CIE pre zdroj A, C a D_{6500} , t.j. boli vypočítané hodnoty svetlosti L^* , podiel červenej farby a^* a podiel žltej farby b^* .

Na základe THN 76443196 [7] bolo vyrobených šesť druhov salám, v ktorých boli realizované prídavky tokoferolov a kyseliny askorbovej v nasledujúcich pomeroch:

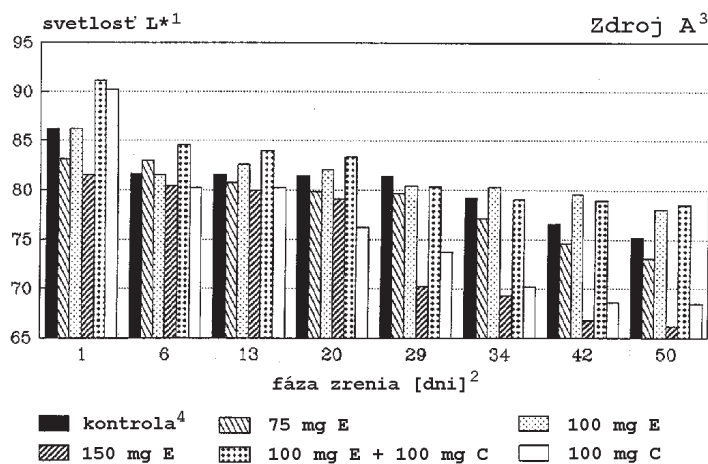
- vzorka č. 1: kontrolná vzorka bez prídavku tokoferolov,
- vzorka č. 2: prídavok 75 mg tokoferolov na kg diela,
- vzorka č. 3: prídavok 100 mg tokoferolov na kg diela,

- vzorka č. 4: prídavok 150 mg tokoferolov na kg diela,
 vzorka č. 5: prídavok 100 mg tokoferolov + 100 mg kyseliny askorbovej na kg diela,
 vzorka č. 6: prídavok 100 mg kyseliny askorbovej na kg diela.
 Vzorky boli vyrobené v mäsokombináte Mäsko, a.s., Bratislava.

Výsledky a diskusia

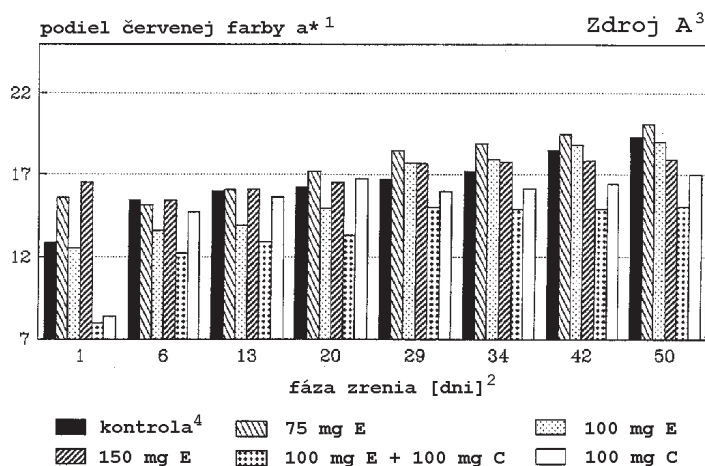
Zmeny farby mäsových výrobkov súvisia s oxidáciou hémových farbív a možno ich účinne spomaliť prídavkom rôznych antioxidantov [8]. Pomocou programovej kazety Colour measurement spektrofotometra Specord M 40 bol hodnotený vývoj farby salámy Vršatec (SV) s rôznym prídavkom vitamínu E a C v rôznych fázach zrenia. Namerané hodnoty trichromatických veličín vzoriek SV sú uvedené na obr. 1 až 3 pre štandardný zdroj osvetlenia A.

Vo všetkých vzorkách svetlosť L^* s časom klesala pri všetkých troch zdrojoch osvetlenia (obr. 1). Výrazný vplyv tu zohráva klesajúci obsah vody v hotových výrobkoch (obr. 4). Vzorky so zväčšujúcou sa stratou vody tmavnú rýchlejšie (svetlosť L^* klesá). Svetlosť je závislá aj od hydratačného stavu



OBR. 1. Zmeny svetlosti L^* počas zrenia salámových výrobkov.
 FIG. 1. Trichromatic L^* value changes in the process of sausage curing.

E - vitamín E, C - vitamín C.
 E - vitamin E, C - vitamin C, 1 - brightness L^* , 2 - stage of curing [days],
 3 - illuminant A, 4 - control.



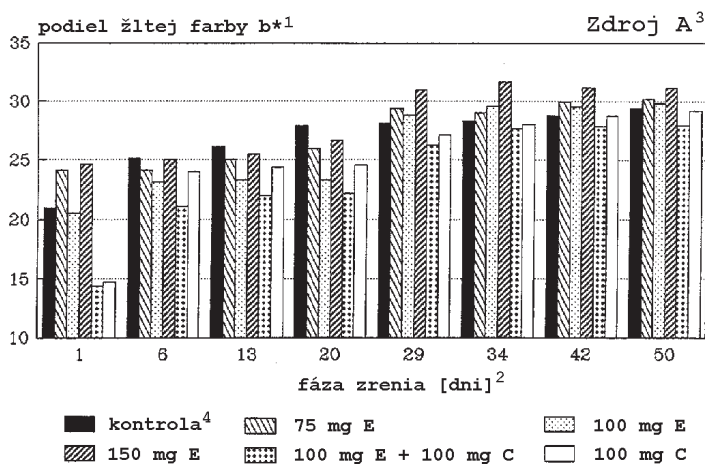
OBR. 2. Zmeny podielu červenej farby a^* počas zrenia salámových výrobkov.

FIG. 2. Trichromatic a^* value changes in the process of sausage curing.

E - vitamín E, C - vitamín C.

E - vitamin E, C - vitamin C, 1 - trichromatic value a^* , 2 - stage of curing [days],

3 - illuminant A, 4 - control.



OBR. 3. Zmeny podielu žltej farby b^* počas zrenia salámových výrobkov.

FIG. 3. Trichromatic b^* value changes in the process of sausage curing.

E - vitamín E, C - vitamín C.

E - vitamin E, C - vitamin C, 1 - trichromatic value b^* , 2 - stage of curing [days],

3 - illuminant A, 4 - control.

proteínov, teda od väznosti, ktorá úzko súvisí s hodnotou pH. Vývoj hodnôt pH počas zrenia výrobkov je uvedený na obr. 5. Vo vzorke č. 6 prídavok kyseliny askorbovej spôsobil zníženie väznosti a nasledný pokles svetlosti L^* . Avšak vo vzorke č. 4, kde strata vody predstavovala v 50. deň 14,2 g/100 g (teda jednu z najnižších), je svetlosť v príslušný deň 66,21 (zdroj A). Z nameňovaných výsledkov vyplýva, že s rastúcim obsahom hémových farbív svetlosť klesá. Výsledky sú v korelácii s výsledkami, ku ktorým dospeli Prokúpková a Pipek pri hodnotení farby mäsa lovných zvier [3].

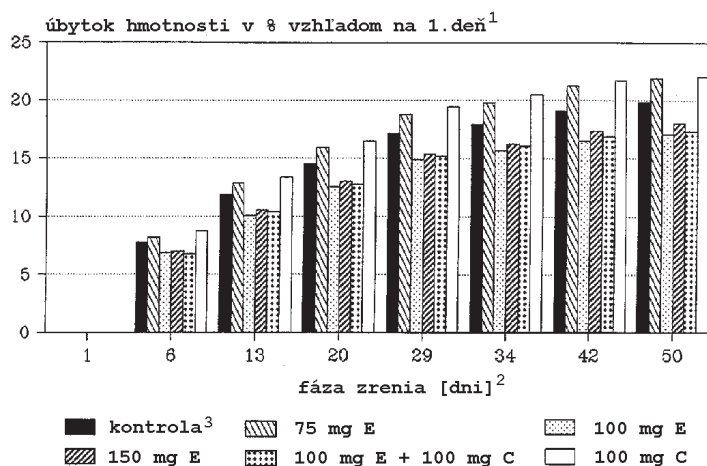
Maximálny pokles svetlosti L^* v 6. deň nastal vo vzorke č. 6 (o 12,4 %). Vo vzorkách s prídavkom antioxidantov nastáva redukcia NO_2 na NO prostredníctvom vitamínu E a C. Tým je vysvetlené rýchlejšie vyfarbovanie vzoriek s prídavkom antioxidantov ako v kontrolnej vzorke (vzorka č. 1), kde sa redukcia dusitanov uskutočňuje tým, že s NO_2 reaguje myoglobín (prípadne oxymyoglobín) za vzniku NO a metmyoglobínu. Keďže tu je potrebná spätná premena metmyoglobínu na myoglobín, je vyfarbovanie pomalšie (hodnoty L^* vo vzorke č. 1 sú od 6. dňa až do 29. dňa pre zdroj osvetlenia A takmer rovnaké). Podľa hodnôt svetlosti L^* vidíme, že zmeny svetlosti sú pri sledovaných štandardných zdrojoch osvetlenia takmer rovnaké.

Na podiele červenej farby a^* sú už evidentné rozdiely pri rôznych zdrojoch osvetlenia (obr. 2). V deň expedície (21. deň) podiel červenej farby stúpá v poradí: vzorka č. 5, vzorka č. 3, vzorka č. 1, vzorka č. 4, vzorka č. 6 a vzorka č. 2 (zdroj A, obr. 2). Podiel červenej farby sa v ďalších dňoch proporcionálne zvyšuje a je najintenzívnejší vo vzorke č. 2.

Cennou informáciou z trichromatických pozorovaní sú aj údaje o zmenách podielu žltej farby b^* (obr. 3). Je veľmi pravdepodobné, že nárast podielu žltej farby subjektívne pozorovania nemôžu zachytiť, pretože to súvisí aj s tvorbou farebných produktov v rámci reakcií neenzýmového i enzýmového hndnutia [9].

Trichromatické hodnoty L^* , a^* a b^* a ich zmeny počas zrenia testovaných mäsových výrobkov mali veľmi podobné priebehy aj pri zdrojoch osvetlenia B a D_{6500} .

Dosiahnuté výsledky boli vo veľmi dobrej korelácii s výsledkami senzorického hodnotenia a potvrdili teoretickú úvahu o tom, že v najbližšej budúcnosti bude možné nahradiť subjektívne posudzovanie farby objektívnym - meraním farby v systéme CIE. Z uvedených zmien trichromatických charakteristík je možné konštatovať, že prídavok antioxidantov výrazne pozitívne ovplyvnil výsledné vyfarbenie testovaných výrobkov, najmä v prípade individuálnej aplikácie tokoferolov. Zmes uvedených antioxidantov neprekázala očakávané efekty. Optimálna dávka tokoferolov vzhľadom na kvalitu červeného sfarbenia výrobku je na úrovni 75 mg.kg⁻¹.

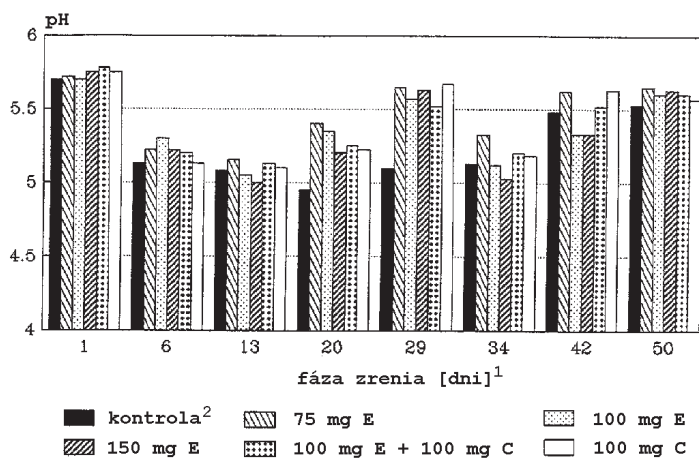


OBR. 4. Zmeny hmotnosti salámových výrobkov počas zrenia.

FIG. 4. Weight changes in the process of sausage curing.

E - vitamín E, C - vitamín C.

E - vitamin E, C - vitamin C, 1 - the weight loss in % regarding the 1st day,
2 - stage of curing [days], 3 - control.



OBR. 5. Zmeny pH salámových výrobkov počas zrenia.

FIG. 5. pH changes in the process of sausage curing.

E - vitamín E, C - vitamín C.

E - vitamin E, C - vitamin C, 1 - stage of curing [days], 2 - control.

Literatúra

1. BUDIG, J. - KLÍMA, D.: Technológia spracovania masa. VI. časť. Barva masa a stálost vybarvení masných výrobků. Maso, 5, 1994, č. 1, s. 58-64.
2. PIPEK, P. - PROKÚPKOVÁ, L.: Barva masa lovné zvěře. Maso, 3, 1992, č. 6, s. 7-12.
3. SROKOVÁ, I.: Koloristika. 1. vyd. [Skriptum.] Bratislava, Edičné stredisko SVŠT 1987. 134 s.
4. WYSZECKI, G. - STILES, W. S.: Color Science. New York, J. Wiley and Sons, Inc. 1967. 628 s.
5. SUHAJ, M. - KOVÁČ, M. – STARUCH, L. - FRANKOVÁ, V.: Utilization of tristimulus colour measurements for detection of some food adulteration. In: Proceedings of EURO FOOD CHEM IX, V3, Poster presentations. Interlaken, Swiss Society of Food and Environmental Chemistry 1997, s. 687-691.
6. SUHAJ, M. – PAULEN, M. – STARUCH, L.: Hodnotenie zmeny farby salámových výrobkov CIE trichromatickými meraniami. In: Souhrn referátů 26. symposia o nových směrech výroby a hodnocení potravin. Skalský Dvůr, Česká společnost chemická 1995, s. 19.
7. THN 76443196. Prešporská saláma. Podniková norma MP „Košícká“. Bratislava, 1991. 3 s.
8. HORNSEY, H. C.: The colour of cooked cured pork. I. Estimation of the nitric oxide-haem pigments. Journal of the Science of Food and Agriculture, 7, 1956, s. 534-540.
9. ASGHAR, A. - GRAY, J. I. - BUCKLEY, D. J.: Influence of dietary vitamin E on swine growth and meat quality. Meat Science and Technology, 35, 1989, č. 3, s. 1065-1070.

Do redakcie došlo 8.4.1998.

Tocopherol effect on colour stability of fermented meat products

STARUCH, L. - BELEJ, M.: Bull. potrav. Výsk., 37, 1998, 2, p. 119-126.

SUMMARY. Results of colour stabilization of some fermented meat products by means of addition of ascorbic acid and tocopherols are presented. The colour changes of sausage products were determined spectrophotometrically according to trichromatic colour measurements of chromatic coordinates: brightness L^* (position on axis brightness - darkness), contribution of red colour a^* (position on axis green - red), and contribution of yellow colour b^* (position on axis blue - yellow). The transmission data of acidic acetone meat extracts were obtained using UV-VIS scanning spectrophotometer Specord M 40 with Colour measurement computer cassette. Determined tristimulus coordinates L^* , a^* and b^* objectively characterised curing proceeding of tested meat products. Significant positive contribution of antioxidants addition to the intended colour of the products was evident and optimum antioxidant addition was determined.

KEYWORDS: tocopherols, stability, fermented meat products, trichromatic colour measurement