

WITOLD JANITZ

Technologiczne i żywieniowe konsekwencje reakcji utlenionych tłuszczów z białkami mięsa

Instytut Żywienia Człowieka, Wydział Technologii Żywności AR, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

Właściwości technologiczne i żywieniowe mięsa są funkcją udziału prawie wszystkich składników histochemicznych tego surowca. Obok dominującej roli białek, ważną rolę w kształtowaniu tych właściwości przypisuje się tłuszczom. Udział tłuszczów można rozpatrywać w zakresie oddziaływania bezpośredniego lub pośredniego. Oddziaływanie pośrednie dotyczy przede wszystkim wpływu produktów utleniania tłuszczów na witaminy i białka. Szczególna reaktywność pierwotnych, jak i wtórnych produktów utleniania tłuszczów wobec białek i aminokwasów powoduje istotne zmiany w walorach technologicznych i żywieniowych mięsa i jego przetworów.

Istotność wspomnianych zjawisk wynika z faktu, że tłuszcze są najmniej stabilnym chemicznie komponentem mięsa. Proces utleniania tłuszczów mięsa — dotyczy to również tłuszczu wewnątrzkomórkowego — rozpoczyna się już po ustąpieniu stężenia poubojowego (11, 12). Potencjał redukcyjny środowiska mięsnego (15) oraz obecność enzymów degradujących wodoronadtlenki — szczególnie oksydoreduktazy glutationowej (4), powstrzymuje przebieg łańcuchowej reakcji utleniania tłuszczów. Spośród tłuszczów najszybciej ulegają utlenianiu fosfolipidy, ponieważ zajmują powierzchniowo większe przestrzenie i umiejscowione są na granicy faz tkanka mięsna — tkanka tłuszczowa. Większy jest również w fosfolipidach udział kwasów nienasyconych. Uszkodzenie natywnej struktury mięsa, już poprzez rozdrobnienie, zamrożenie czy też denaturację termiczną, powoduje osłabienie lub likwidację bariery obronnej komórek wobec produktów utleniania tłuszczów. Wzmaga się proces utleniania tłuszczów.

Z białkami i aminokwasami mięsa mogą reagować wszystkie produkty utleniania tłuszczów powstałe na drodze przemian pierwotnych i wtórnych wynikających również z interwencji technologicznej (ryc. 1).

Największą reaktywność wykazują wodoronadtlenki, a następnie aldehydy i inne związki (8). Reakcje wodoronadtlenków z białkami mogą przebiegać gwałtownie nawet w temperaturze pokojowej (6). W łańcuchu polipeptydowym białka, rodniki wodoronadtlenkowe reagują przede wszystkim na węglu α i w łańcuchu bocznym (8). Spośród aldehydów największą reaktywność wykazują aldehydy o mniejszej masie cząsteczkowej, a zależność ich masy cząsteczkowej wobec reaktywności w stosunku

do białek przyjmuje często charakter korelacji liniowej (17). Łatwość łączenia się aldehydów z białkami przypisuje się działaniu sił elektrostatycznych i hydrofobowych, przy czym istnieje prawie nieograniczona zdolność powstawania tych wiązań (1). Produkty utleniania tłuszczów reagują przede wszystkim z grupami funkcyjnymi białek i aminokwasów. Dotyczy to szczególnie grupy aminowej, następnie sulfhydrylowej i hydroksylowej (16). Przyjęto, że mechanizm reakcji tych związków z białkami sprowadza się w ogólnych zasadach do reakcji utleniania — obecność wodoronadtlenków i nukleofilnej addycji — obecność związków karbonylowych. Powstają aminy II-rzędowe i aminy III-rzędowe, co z kolei może prowadzić do procesu polimeryzacji (5) (ryc. 2).

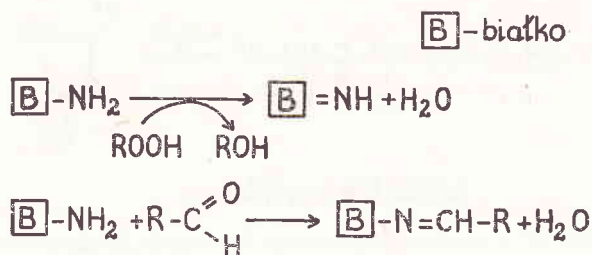
Mimo znacznego postępu w zakresie poznania chemicznych uwarunkowań interakcji utlenionych tłuszczów z białkami i aminokwasami, nasze wiadomości w tym zakresie są nadal ograniczone.

Dotychczasowe rozeznanie w problematyce interakcji białkowo-tłuszczowych, sprowadza się przede wszystkim do analizy zmian fizyko-chemicznych białek i tłuszczów w wyniku procesu utleniania tłuszczów w obecności białek.

Wiąże się to z dość istotną zmianą właściwości technologicznych i żywieniowych białek. W odniesieniu do mięsa można przyjąć, że relacje między zmianami właściwości technologicznych a zmianami właściwości żywieniowych białek mają charakter sprzężeń zwrotnych, przy czym zmiany tych drugich są zawsze nie-



Ryc. 1. Kierunki reakcji produktów utleniania tłuszczów z białkami



Ryc. 2. Schemat reakcji wodoronadtlenków i aldehydów z białkami

korzystne. Próbę usystematyzowania technologicznych konsekwencji interakcji białkowo-tłuszczowych — nie tylko w odniesieniu do mięsa, można ująć w obrębie trzech problemów. Pierwszy dotyczy tzw. sieciowania białek, co wiąże się z obniżeniem się ich wodochłonności i rozpuszczalności (17, 22) oraz zmianą właściwości reologicznych (21). Drugi — tworzenia się barwnych produktów nieenzymatycznego brunatnienia (9) z uwzględnieniem właściwości przeciwutleniających brunatnych kompleksów białkowo-tłuszczowych (19). Trzeci zespół zjawisk dotyczy tworzenia się związków zapachowych (13). Uwzględniając kryteria żywieniowe należy przyjąć, że zjawisko sieciowania białek powoduje spadek ich strawności oraz ograniczenie ilości przyswajalnych aminokwasów (10, 14). Powstawanie produktów nieenzymatycznego brunatnienia, jak i związków zapachowych wpływa przede wszystkim na spadek zawartości aminokwasów niezbędnych (9, 13).

Dość skromna jest dokumentacja badawcza w zakresie wspomnianych zjawisk w odniesieniu do mięsa. W światowym piśmiennictwie dominuje analiza wpływu oddziaływania produktów utleniania tłuszczów wobec wyizolowanych frakcji poszczególnych białek wchodzących w skład tkanki mięśniowej. Dotyczy to np. kompleksu białek miofibrylarnych (10), miozyny (2), kolagenu (10, 24), γ -globuliny (18) czy też hemoglobiny (18). Spośród produktów utleniania tłuszczów rozpatrywany jest przede wszystkim wpływ aldehydu malonowego (2, 24), heksanal (10) oraz produktów utleniania estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych (10, 23). Modelowy układ wspomnianych badań wynika nie tylko z założeń koncepcyjnych, ale przede wszystkim z wielu trudności o charakterze doświadczalno-metodycznym. Uwzględniając przesłanki praktyczne, najbardziej interesujące są wyniki badań dotyczących kolagenu i białek miofibrylarnych. W odniesieniu do kolagenu problem dotyczy zmian podatności tego białka na termohydroлизę, a w przypadku białek miofibrylarnych — zmian ilościowych aminokwasów i zmian strawności *in vitro*. W obu przypadkach uwzględniany jest wpływ destruktywnego oddziaływania aldehydów i wodoronadtlenków. Inkubacja np. izolatu

tkanki łącznej z wodoronadtlenkami linolanu metyloвого przez okres 48 godzin w temperaturze 60°C powodowała zmniejszenie podatności tkanki łącznej na termohydroлизę o 8%, a w przypadku heksanal (10). Kompleks białek miofibrylarnych przechowywany z wodoronadtlenkami linolanu metyloвого lub heksanalem przez okres 96 godzin w temperaturze 4°C wykazywał ubytek metioniny w granicach 10%, a po uprzedniej denaturacji termicznej tych białek straty metioniny sięgały 16% (10). Obróbka cieplna kompleksu białek miofibrylarnych w temperaturze 90°C przez 1 godzinę z wodoronadtlenkami lub heksanalem powodowało spadek strawności tych białek *in vitro* o 30% (10).

W innych badaniach prowadzonych przy użyciu czystej miozyny wykazano, że aldehyd malonowy reaguje z aminokwasami tego białka już w temperaturze — 20°C (2). Destruktywny wpływ aldehydu dotyczył przede wszystkim aminokwasów siarkowych, tyrozyny i lizyny. Po 144 godzinach inkubacji miozyny z aldehydem malonowym ubytek metioniny sięgał 32%, tyrozyny 26,3%, a lizyny 27,6% (2).

Rezultaty przytoczonych obserwacji badawczych stwarzają podstawy do interpretacji szeregu zjawisk wynikających z praktyki przemysłowego przetwarzania mięsa, czy też przechowywania chłodniczego. Wystarczy wspomnieć, że wodoronadtlenki tłuszczów są niewykrywalne na drodze doznań sensorycznych, a rezultaty ich oddziaływania na białko wiązano dotychczas przyczynowo z przebiegiem innych procesów chemicznych. Możliwość wykorzystania np. mięsa odkostnionego mechanicznie wiąże się przede wszystkim z dynamiką przebiegu omawianych zjawisk.

W oparciu o zasób dotychczasowych informacji można podjąć próbę interpretacji cytowanych wyników badań. Całokształt zmian strawności białek miofibrylarnych i zmian podatności tkanki łącznej na termohydroлизę, wywołanych obecnością utlenionego linolanu metyloвого lub heksanal, należy wiązać przyczynowo ze zjawiskiem powstawania wiązań dodatkowych w obrębie samych białek oraz wiązań białek z produktami utleniania tłuszczów. Wiązania te zwane są często wiązaniami krzyżowymi lub poprzecznymi, a zjawisko ich powstawania — sieciowaniem lub oligomeryzacją białek. Są to wiązania kowalentne, a inicjatorem ich powstawania są wolne rodniki tłuszczowe (18).

Dotychczas ustalono trzy kierunki reakcji prowadzących do powstawania dodatkowych wiązań w obrębie samych białek. Pierwszy — dotyczy reakcji inicjowanych przez aminokwasy siarkowe, gdzie utlenianie grup SH prowadzi do powstania mostków siarkowych (7), drugi — reakcji inicjowanych przez aminokwasy zasadowe, szczególnie histydyne i argininę (20), oraz trzeci kierunek — reakcji inicjowanych

przez utlenioną tyrozyne, która łączy się z drugą cząsteczką tyrozyny (24). Efektywność przebiegu wspomnianych reakcji jest stosunkowo duża i znajduje już praktyczne zastosowanie w procesie sieciowania białek modyfikowanych (21).

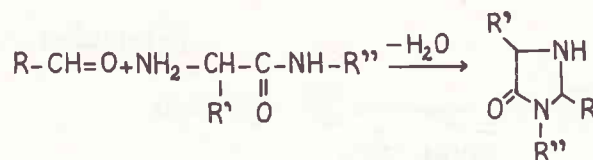
Znacznie mniej poznane są mechanizmy powstawania wiązań kowalencyjnych białka z tłuszczem. Od czasu opublikowania pierwszych informacji (18) sygnalizujących istnienie trwałych wiązań białka z wolnym rodnikiem nadtlenkowym tłuszczu, wyniki dotychczasowych badań prowadzą się w zasadzie do analizy ilościowej i jakościowej białek i tłuszczów uczestniczących w powstawaniu tych wiązań.

Spadek zawartości aminokwasów niezbędnych w białkach miofibrylarnych pod wpływem oddziaływania wodoronadtlenków czy też aldehydów, związany jest z powstawaniem wiązań sieciujących oraz z reakcjami prowadzącymi do utleniania aminokwasów i blokowania ich grup aminowych i sulfhydrylowych. Reakcje utleniania dotyczą cysteiny, metioniny i tryptofanu. Z aminokwasów tych powstają odpowiednio: kwas cysteinowy, sulfon metioniny i formylkynureina (3, 23). Reakcje blokowania lub przekształcania grup aminowych i sulfhydrylowych dotyczą przede wszystkim lizyny i cysteiny (16). Wspomniane kierunki przemian, które mogą prowadzić do strat ilościowych aminokwasów, są dość umowne, ponieważ reakcje utleniania aminokwasów mogą być początkiem sieciowania białek, jak również przekształcania ich grup funkcyjnych.

Dotychczas najmniej poznany jest udział produktów utleniania tłuszczów w tworzeniu związków zapachowych i barwnych w procesie nieenzymatycznego brunatnienia. Największe zainteresowanie wywołuje zjawisko powstawania barwnych kompleksów białkowo-tłuszczowych, ponieważ wykazano, że są one dość aktywnymi przeciwutleniaczami. Wymownym tego przykładem jest np. większa trwałość smalcu uzyskanego drogą wytopu tradycyjnego w stosunku do smalcu uzyskanego drogą wytopu przemysłowego (19).

Mechanizm powstawania barwnych kompleksów białkowo-tłuszczowych odbiega od ogólnie przyjętych założeń klasycznej reakcji Maillarda (5). Panuje przekonanie, że produkty reakcji związków karbonylowych — pochodzenia tłuszczowego z białkami i aminokwasami mają budowę cykliczną (ryc. 3).

Hydroksyaminokwasy — seryna i treonina mogą reagować ze związkami karbonylowymi za pośrednictwem grupy hydroksylowej, co prowadzi do powstania acetalu. Cysteina reaguje poprzez grupę —SH, powstają siarkowe analogi acetalu. Należy przypuszczać, że konsekwencje żywieniowe wspomnianych reakcji nie ograniczają się wyłącznie do strat ilościowych poszczególnych aminokwasów. Brak jest



Białko lub peptyd

Ryc. 3. Schemat powstawania barwnych kompleksów białkowo-tłuszczowych w reakcji związków karbonylowych z białkiem lub peptydem

dotychczas jednoznacznych informacji o wpływie produktów tych reakcji na procesy trawienia, czy też przemian metabolicznych w organizmie człowieka.

Bilans dotychczasowych informacji o reakcjach utlenionych tłuszczów z białkami mięsa jest, jak widać, dość skromny. Niezależnie jednak od tego istnieją już podstawy do podjęcia próby interpretacji szeregu niekorzystnych zjawisk spotykanych w praktyce przemysłowej. Istnieją również przesłanki do kontynuowania tych badań w aspekcie wpływu poszczególnych czynników technologicznych na chemiczno-dynamiczny przebieg reakcji utlenionych tłuszczów z białkami mięsa.

Piśmiennictwo

1. Beyeler M., Solms J.: *Lebensm.-Wiss. Technol.* 7, 217, 1974.
2. Buttkus H.: *J. Fd Sci.* 32, 432, 1967.
3. Cheftel J. C.: *Nutritional and safety aspects of food processing.* Tannenbaum S. R. Wyd. Marcel Dekker, 1979.
4. Christophersen B. O.: *Biochem. J.* 100, 95, 1966.
5. Davidek J., Janicek G., Pokorný J.: *Chemie potravín.* SNTL/Alfa, 1983.
6. El-Tarras M. F., Pokorný J., Janicek G.: *Nahrung* 15, 663, 1971.
7. Friedman M.: *The chemistry and biochemistry of the sulfhydryl group in amino acids, peptides, and proteins.* Pergamon Press, Oxford 1973.
8. Gardner H. W.: *J. Agric. Fd Chem.* 27, 220, 1979.
9. Janicek G., Pokorný J.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 145, 142, 1971.
10. Janitz W.: *Interakcje tłuszczów i białek mięsa ze szczególnym uwzględnieniem wpływu utlenionych tłuszczów na wartość odżywczą białek.* Praca hab. AR Poznań, 1985.
11. Kehr J. K., Autor A. P.: *Lipids* 12, 596, 1977.
12. Lee Y. B., Kauffman R. G.: *J. Anlm. Sci.* 38, 538, 1974.
13. Maier H. G., Hartmann R. U.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 163, 251, 1977.
14. Mareckova O., Vavrikova J., Pokorný J.: *Nahrung* 12, 769, 1968.
15. Pisula A.: *Zesz. Probl. Nauk. Rol. z.* 162, 167, 1970.
16. Pokorný J., Davidek J.: *Acta Aliment. Pol.* 5, 2, 87, 1979.
17. Pokorný J., Janicek G.: *Nahrung* 19, 911, 1975.
18. Roubal W. T., Tappel A. L.: *Archs. Biochem. Biophys.* 113, 150, 1966.
19. Rutkowski A., Korzenowski W.: *Rocz. Technol. Chem. Zyw.* 9, 69, 1962.
20. Saunders D. H., Hampson J. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42, 136A, 1965.
21. Schmanke H., Hartmann B.: *Nahrung* 21, 215, 1977.
22. Stodolnik L., Gabryszak J.: *Przem. Spoż.* 38, 20, 1984.
23. Strange E. D., Benedict R. C., Miller A. J.: *J. Food Sci.* 45, 632, 1980.
24. Svadlenka J., Davidkova E., Rosmus J.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 157, 263, 1975.

Adres autora: doc. dr habil. Witold Janitz, Osiedle Lecha 68 m. 9, 61-296 Poznań