ชื่อวิทยานิพนธ์ ผลของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันในปลาหมึกกระดอง และปลาหมึกกล้วย ต่อการเปลี่ยนแปลงสี และสมบัติทางเคมีกายภาพของกล้ามเนื้อในระหว่างการเก็บรักษาในสภาพเยือกแข็ง

ผู้เขียน นางสาวอมรรัตน์ ถนนแก้ว

สาขาวิชา เทคโนโลยีอาหาร

ปีการศึกษา 2549

บทคัดย่อ

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของปลาหมึกกระดอง พบว่าปลาหมึกกระดองทั้งส่วนหัวและลำตัวประกอบด้วย โปรตีนร้อยละ 11.9-14.9 ไขมันร้อยละ 0.5 เถ้าร้อยละ 1.2-1.3 และคอลลาเจนร้อยละ 0.6-1.8 ไขมันปลาหมึกกระดองมีฟอสโฟลิปิดเป็นองค์ประกอบหลัก (ร้อยละ 78.6-87.8) และประกอบด้วยกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวสูง ร้อยละ 50.3-54.9 ปลาหมึกกระดองมีโปรตีนไมโอไฟบริลเป็นองค์ประกอบหลัก (ร้อยละ 53.1-58.4) เมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาพธรรมชาติโดยความร้อนของกล้ามเนื้อปลาหมึกกระดองพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเฟส 3 ช่วง ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงสภาพธรรมชาติของไมโอซินและพาราไมโอซินที่ 49.8-50.3 องศาเซลเซียส เนื้อเยื่อเกี่ยวพันที่ 59.8-60.3 องศาเซลเซียส และแอกตินที่ 74.7-78.8 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของโลหะที่ระดับความเข้มข้นต่างๆต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมัน การเปลี่ยนแปลงสี และสมบัติทางเคมีกายภาพของปลาหมึกกระดองที่ผ่านการแช่เยือกแข็งและการทำละลายจำนวนหลายรอบ พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันเพิ่มขึ้นตามจำนวนรอบของการแช่แข็ง-ทำละลาย อย่างไรก็ตามอัตราการเกิด TBARS แตกต่างกันโดยขึ้นกับชนิด ความเข้มข้น และวาเลนซี่ของโลหะ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันเพิ่มขึ้นในสภาวะที่มีเหล็ก ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของสีเหลือง (ค่า b*) ทองแดงสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโปรตีน โดยมีผลให้ปริมาณหมู่ซัลฟ์ไฮดริลและความสามารถในการละลายของโปรตีนกล้ามเนื้อปลาหมึกกระดองลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มปริมาณพันธะไดซัลไฟด์ และการลดลงของกิจกรรม Ca^{2+}-, Mg^{2+}- และ Mg^{2+}-Ca^{2+}-ATPase ทองแดงสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดพอลิเมอไรเซชันของโปรตีนโดยการเกิดพันธะไดซัลไฟด์ อย่างไรก็ตามเหล็กและแคดเมียมไม่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของโปรตีน

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมัน การเปลี่ยนแปลงสี การสูญเสียหมู่เอมีน และการเกิดสารประกอบไพร์รอลของไขมันจากปลาหมึกกระดองในระบบลิโพโซม ใน

สภาวะที่มีเฟอร์ริกคลอไรด์และกรดแอสคอร์บิก พบว่า TBARS และสีเหลืองของลิโพโซมเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันมีการลดลงของหมู่เอมีนและการเพิ่มขึ้นของสารประกอบไพร์รอล โดยทั้งเฟอร์ริกคลอไรด์และกรดแอสคอร์บิคทำหน้าที่เป็นสารเร่งออกซิเดชันในระบบลิโพโซมโดยขึ้นกับความเข้มข้น แต่โซเดียมคลอไรด์มีผลลด TBARS ความเข้มของสีเหลืองและปริมาณสารประกอบไพร์รอล

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันจากไมโครโซมของปลาหมึกกล้วยต่อการหืนและการเปลี่ยนแปลงสี โดยศึกษาทั้งในระบบที่อาศัยเอนไซม์และไม่อาศัยเอนไซม์ พบว่าระบบที่ไม่อาศัยเอนไซม์มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันในไมโครโซมจากปลาหมึกกล้วย ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเมื่อ อุณหภูมิ และความเข้มข้นของเหล็กและกรดแอสคอร์บิกเพิ่มขึ้น จากการศึกษาผลของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันต่อการเกิดสีเหลืองของปลาหมึกทั้งในส่วนโปรตีนและไขมัน พบว่าเมื่อไมโครโซมจากปลาหมึกกล้วยถูกออกซิไดซ์ด้วยเหล็กและแอสคอร์เบท การเพิ่มขึ้นของ TBARS เป็นไปในทางเดียวกันกับการเพิ่มขึ้นของสีเหลืองและปริมาณของสารประกอบไพร์รอล ในขณะเดียวกันมีการลดลงของหมู่เอมีน สารประกอบแอลดีไฮด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันส่งผลให้เกิดการลดลงของปริมาณหมู่ซัลฟ์ไฮดริลและความสามารถในการละลายของโปรตีนไมโอไฟบริลที่ละลายในสารละลายเกลือ อย่างไรก็ตามสารประกอบแอลดีไฮด์ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสี จากการศึกษาในระบบ ลิโพโซมของปลาหมึกกล้วยพบว่าสารประกอบแอลดีไฮด์ส่งผลให้เพิ่มสีเหลืองและปริมาณสารประกอบไพร์รอล และส่งผลให้ปริมาณหมู่เอมีนในฟอสโฟลิปิดลดลง โดยความสามารถของสารประกอบแอลดีไฮด์ในการก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีและกายภาพของลิโพโซมเพิ่มขึ้นเมื่อระดับความไม่อิ่มตัวเพิ่มขึ้น

จากการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของปลาหมึกกระดอง ที่ผ่านการแช่เกลือร้อยละ 5 และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 0.3 ในสภาวะที่แช่และไม่แช่สารต้านออกซิเดชัน ระหว่างเก็บรักษาในสภาพแช่แข็งที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 สัปดาห์ พบว่า TBARS ของปลาหมึกกระดองเพิ่มขึ้นเมื่อระเวลาในการเก็บรักษาเพิ่มขึ้น แอสคอร์เบท (ASC) และอิริธอร์เบท (ERT) แสดงสมบัติเป็นสารเร่งออกซิเดชัน ส่วน EDTA และ TPP ไม่แสดงสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชัน การแช่ปลาหมึกกระดองด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 5 และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 0.3 สามารถปรับปรุงสีของปลาหมึกกระดองโดยเพิ่มค่า L* และลดค่า a* ASC ERT EDTA และ TPP ไม่มีผลต่อค่า L* และค่า a* แต่อย่างไรก็ตาม ASC และ ERT มีผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่า b* ค่าไฮโดรโฟบิซิตีของโปรตีนกล้ามเนื้อเพิ่มขึ้นในช่วงเวลา 12 สัปดาห์ ในขณะเดียวกันปริมาณพันธะไดซัลไฟด์เพิ่มขึ้น โดยสอดคล้องกับการลดลงของหมู่

ซัลฟ์ไฮดริล ส่วนการละลายของโปรตีนมีการลดลงเล็กน้อยระหว่างการเก็บรักษา โดยทั่วไปการแช่ปลาหมึกกระดองด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 5 และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 0.3 ร่วมกับ TPP ร้อยละ 0.5 สามารถลดการเปลี่ยนแปลงการละลาย และการสูญเสียน้ำหลังจากการทำละลาย

Thesis Title Effect of Lipid Oxidation on Discoloration and Physicochemical Changes of Cuttlefish (*Sepia pharaonis*) and Squid (*Loligo peali*) Muscle during Frozen Storage

Author Miss Amonrat Thanonkaew

Major Program Food Technology

Academic Year 2006

ABSTRACT

The chemical composition and thermal property of cuttlefish (*Sepia pharaonis*) muscle were studied. The head and mantle contained 11.9-14.9% protein, 0.5% fat, 1.2-1.3% ash, and 0.6-1.8% collagen. Lipids from the head and mantle contained phospholipid as the major component (78.6-87.8% of total lipid) and had polyunsaturated fatty acids of 50.3-54.9%. The cuttlefish muscle consisted of myofibrillar proteins as the major protein (53.1-58.4%). Differential scanning calorimetric study of cuttlefish muscle revealed three transitions, corresponding to the thermal denaturation of myosin and paramyosin, connective tissues and actin, at temperatures of 49.8-50.3, 59.8-60.3 and 74.7-78.8 °C, respectively.

The effect of different metal ions at various concentrations on the lipid oxidation, discoloration and physicochemical properties of muscle protein in cuttlefish subjected to multiple freeze-thaw cycles were investigated. Lipid oxidation of all treatments increased as the freeze-thaw cycle increased. However, the rate of TBARS formation varied, depending on concentration, type and valency of metal ion. The increased lipid oxidation of cuttlefish added with iron was coincidental with the increase in b*-value. Copper altered cuttlefish protein sulfhydryl content and the protein solubility decreased with the concomitant increased disulfide bond content and decreased Ca^{2+}-, Mg^{2+}- and Mg^{2+}-Ca^{2+}-ATPase activities. Copper could induce the polymerization of muscle proteins via disulfide bond formation. However, iron and cadmium exhibited no pronounced effect on the oxidation of cuttlefish muscle proteins.

Lipid oxidation, discoloration, loss of amine groups and pyrrolization of cuttlefish liposome systems in the presence of $FeCl_3$ and ascorbic acid were studied. TBARS and

b*-value of cuttlefish liposomes increased with a coincidental decrease in amino groups and increase in pyrrole compounds when the incubation temperatures and incubation times were increased ($p<0.05$). Both $FeCl_3$ and ascorbic acid showed prooxidative effects in cuttlefish liposome in a concentration dependent manner but sodium chloride (0-2%) reduced TBARS, b*-value and pyrrole compounds.

The involvement of lipid oxidation in the microsomal fraction of squid (*Loligo peali*) muscle on oxidative rancidity and discoloration was investigated using either enzymatic or nonenzymatic redox cycling pathways. Nonenzymatic pathway had higher potential to induce lipid oxidation of squid microsome. Nonenzymatic lipid oxidation increased with increasing temperature, iron and ascorbic acid concentrations. The impact of lipid oxidation on yellow pigment formation in squid lipids and proteins was also studied. When the squid microsomes were oxidized with iron and ascorbate, TBARS increased simultaneously with the increase in b*-value and pyrrole compounds and was companied by a decrease in free amines. Aldehydic lipid oxidation products were able to decrease solubility and sulfhydryl content of salt-soluble squid myofibrillar proteins but had no impact on color. Aldehydic lipid oxidation products increased b*-value and pyrrole compounds and decreased free amines in phospholipid liposomes. The ability of aldehydic lipid oxidation products to change the physical and chemical properties of liposomes increased with increasing level of unsaturation.

The changes in quality of cuttlefish treated with 5% NaCl and 0.3% H_2O_2 and soaked without and with different antioxidants during frozen storage at -18 $^{\circ}$C for 16 weeks were investigated. TBARS in all cuttlefish samples increased when the storage time increased. Ascorbate (ASC) and erythorbate (ERT) showed the prooxidative effect, however EDTA and tripolyphosphate (TPP) did not exhibit the antioxidative effect in frozen cuttlefish. Soaking the cuttlefish in 5% NaCl and 0.3% H_2O_2 could improve the color of cuttlefish by increasing the L*-value and decreasing a*-value. ASC, ERT, EDTA and TPP solutions had no impact on a*-value and L*-value of cuttlefish during frozen storage. However, ASC and ERT caused the increased b*-value. Surface hydrophobicity (S_0ANS) of cuttlefish increased when the frozen storage period increased up to 12 weeks. The increase in disulfide bond content was generally coincidental with the decrease in sulfhydryl content. Protein solubility decreased slightly during prolonged storage.