

IX

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ
Н И И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

th EUROPEAN CONGRESS
OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

ter EUROPÄISCHER KONGREß
DER FLEISCHFORSCHUNGSIINSTITUTE

ème CONGRES EUROPEEN
DES INSTITUTS DE RECHERCHES
SUR LES VIANDES

Н.Н. Крылова, В.П. Воловинская,
К.И. Базарова

О РОЛИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ
В ПРИДАНИИ ВКУСА И АРОМАТА
КОПЧЕНИЯ ПРОДУКТАМ

N



МОСКВА 1963г.

44

THE ALL-UNION RESEARCH INSTITUTE OF MEAT INDUSTRY
U S S R

ON THE ROLE OF VOLATILES IN SMOKING FLAVOUR AND
AROMA DEVELOPMENT

Krylova N.N., Cand. of Biol. Sci.; Volovinskaya V.P.,
Cand. of Techn. Sci.; Basarova K.I., Sen. Sci. Worker

S U M M A R Y

Studies on the role of particular smoke fractions in smoking flavour and aroma development has shown that smoke high-boiling components (residual tars, heavy hydrocarbons, carbohydrates, phenols) impart products unpleasant flavour and aroma which is not typical with smoked products.

A volatile steam fraction contains substances giving good colour, flavour and odour to meat products. The non-condensable part of smoke provides disagreeable flavour and aroma.

To separate flavour and aroma substances from the condensate, we used adsorbents which almost completely adsorbed some substances from the solution, the chemical composition and organoleptical qualities of the latter changing distinctly.

The substances from the adsorbent were eluted by steam distillation from the acid medium.

Thus, as the experiments show, the steam fraction is of prime importance in smoking flavour and aroma development, the content of its carbonyl compounds being most important.

On the above-mentioned preparations and, besides, on smoked and non-smoked meat we have studied the qualitative composition of volatile acids and bases.

While analyzing smoke prepares, there have been obtained the following results: the prepares of good organoleptical qualities reveal a great number of individual volatile acids. E.g., the prepares containing the whole steam fraction reveal no less than five volatile acids, such as formic, acetic, propionic, iso-butyric and iso-valeric ones. The prepares with the steam fraction removed have two acids.

In the prepare with the steam fraction there have been found five individual volatile amines, and in the prepares without the steam fraction - only traces of two amines.

The separation and identification of substances have been performed by paper chromatography: those of acids - in the form of hydroxamic derivatives and those of bases - in the hydrochloric form.

Similar results have been obtained while investigating volatile amines in smoked and non-smoked meat. Smoked meat contains much more individual amines, that non-smoked meat.

85

ALLUNIONS-FORSCHUNGSIINSTITUT DER FLEISCHWIRTSCHAFT

U d S S R

ÜBER DIE ROLLE DER FLÜCHTIGEN VERBINDUNGEN FÜR
RÄUCHERGESCHMACK UND -AROMA DER ERZEUGNISSE

Kand.Biol. N.N.Krylowa, Kand.Techn.Wis. W.P.Wolowinskaja,
Ob.wis.Arб. K.I.Basarowa

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Untersuchung der Rolle von einzelnen Rauchfraktionen für Räuchergeschmack und -aroma ergab, daß die hochsiedenden Rauchbestandteile (Sedimentharze, schwere Kohlenwasserstoffe, Kohlenhydrate, Phenole) dem Erzeugnis unangenehme Geschmack und Aroma verleihen, die sonst den Räucherwaren nicht eigen sind.

Die flüchtige Dampffraktion enthält Substanzen, die den Fleischwaren angenehme Farbe, Geschmack sowie Aroma verleihen. Der nicht kondensierbare Rauchbestandteil verleiht den Waren unerwünschte Geschmack und Aroma.

Zwecks Isolierung der Geschmack- und Aromastoffe aus dem Kondensat wurden Adsorbentien verwendet, die einige Stoffe aus der Lösung fast völlig adsorbierten; die chemische Zusammensetzung sowie die organoleptische Beschaffenheiten änderten sich deutlich. Die Substanzen wurden von dem Adsorbens durch die Destillation mit Dampf aus dem saueren Milieu eluiert.

Die Dampffraktion spielt also, wie die Untersuchungen ergaben, die Hauptrolle für Räuchergeschmack und -aroma, eine besondere Bedeutung kommt dabei dem Anteil an Carbonylverbindungen zu.

Die qualitative Zusammensetzung der flüchtigen Säuren und Basen wurde an den erwähnten Präparaten sowie an dem geräucherten und ungeräucherten Fleisch studiert.

Die Analyse der Räucherpräparate ergab folgendes: in Präparaten mit guter organoleptischer Beschaffenheit wird auch eine große Menge von individuellen flüchtigen Säuren nachgewiesen. So wurde bei den die gesamte Dampfffraktion enthaltenden Präparaten nicht weniger als fünf flüchtige Säuren nachgewiesen, es sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure. In den Präparaten, von denen es bekannt war, daß ihnen die Dampfffraktion fehlte, wurden zwei Säuren nachgewiesen.

In dem die Dampfffraktion enthaltenden Präparat wurden fünf individuelle Amine, während in dem Präparat ohne Dampfffraktion spurenweise nur zwei Amine nachgewiesen.

Die Trennung und Identifizierung der Substanzen wurde mittels der Papierchromatographie vorgenommen, der Säuren- als Hydroxamerivate, Basen aber - in der salzauren Form.

Ähnliche Ergebnisse wurden infolge der Untersuchung von flüchtigen Aminen im geräucherten und nicht geräucherten Fleisch erhalten. Das geräucherte Fleisch enthält bedeutend mehr individuelle Amine als das nicht geräucherte.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности. СССР

О РОЛИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИДАНИИ
ВКУСА И АРОМАТА КОПЧЕНИЯ ПРОДУКТАМ

Канд. биол. наук Н.Н.Крылова, канд. техн. наук В.П.Воло-
винская, ст. науч. сотр. К.И.Базарова

АННОТАЦИЯ

Изучение отдельных фракций дыма в образовании вкуса и аромата копчения показало, что высококипящие компоненты дыма (осадочные смолы, тяжелые углеводороды, углеводы, фенолы) придают продукту неприятные, не свойственные копченым продуктам вкус и аромат.

Летучая паровая фракция содержит вещества, сообщающие хорошие цвет, вкус и запах мясным продуктам. Неконденсируемая часть дыма сообщает неприятные вкус и аромат продуктам.

Для выделения из конденсата вкусовых и ароматических веществ были использованы адсорбенты, которые почти полностью адсорбировали некоторые вещества из раствора; химический состав, а также органолептические свойства раствора резко менялись. Элюция веществ с адсорбента производилась путем перегонки с паром из кислой среды.

Таким образом, как показали исследования, паровая фракция играет первостепенную роль в придании вкуса и аромата копчения, особо важное значение имеет содержание в ней карбонильных соединений.

На упомянутых препаратах, а также на копченом и не копченом мясе было проведено изучение качественного

состава летучих кислот и оснований.

При анализе коптильных препаратов получены следующие результаты: у препаратов с хорошими органолептическими свойствами обнаруживается большой набор индивидуальных летучих кислот. Так, например, у препаратов, содержащих паровую фракцию целиком, обнаружено не менее пяти летучих кислот, таких как муравьиная, уксусная, пропионовая, изомасляная и изовалериановая. У препаратов, в которых заведомо удалена паровая фракция, обнаруживаются две кислоты.

В препарате, содержащем паровую фракцию, обнаружено пять индивидуальных летучих аминов, а в препарате, в котором отсутствует паровая фракция, содержится только два амина в виде следов. Разделение и идентификация веществ проводилась с помощью бумажной хроматографии, кислот — в виде гидроксамовых производных и оснований — в солянокислой форме.

Подобные же результаты получены при изучении летучих аминов в копченом и не копченом мясе. В копченом мясе содержится значительно больше индивидуальных аминов, чем в не копченом.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности. СССР

О РОЛИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИДАНИИ
ВКУСА И АРОМАТА КОПЧЕНИЯ ПРОДУКТАМ

Канд. биол. наук Н.Н.Крылова, канд. техн. наук В.П.Воло-
винская, ст. науч. сотр. К.И.Базарова

Вопрос о роли летучих соединений дыма в процессе копчения еще не получил окончательного решения. Английские /1/ и чешские /2/ исследователи считают, что летучие вещества с паром обусловливают вкус и аромат копчения в продуктах; в то же время ряд исследователей полагает, что коллоидная часть дыма играет первостепенную роль /3/.

Занимаясь разработкой коптильного препарата, на лабораторной коптильной установке мы изучали значение отдельных компонентов дыма в образовании вкуса и аромата и получили результаты, подтверждающие данные английских и чешских исследователей.

Дым, получаемый от сжигания опилок при 350–400°, фракционировали, протягивая с помощью вакуум-насоса через ряд ловушек. В первой ловушке температура поддерживалась 70–75°, во второй – 30–35°, в третьей – 0° и в четвертой – 10°. В первой ловушке задерживались высококипящие и трудно летучие вещества, главным образом осадочные смолы, тяжелые углеводороды, углеводы. Во второй ловушке конденсировались более летучие вещества: растворимые смолы, фенолы, кислоты, значительная часть карбонильных соединений и другие вещества. В третьей ловушке дополнительно конденсировались еще более летучие соединения: спирты, ацетон, альдегиды и т.п., которые не сконденсировались во вто-

рой ловушке. Четвертая ловушка была заполнена водой и служила контролем для определения полноты конденсации дыма в предыдущих ловушках.

Анализ получаемых конденсатов показал, в какой ловушке задерживается максимум компонентов дыма (табл. 1).

Таблица 1

Ло- вуш- ки	Темпе- ратура конден- сации	Вещества, получаемые из 100 г опилок, в % к общему количеству				
		кисло- ты	фенолы	форм- альде- гид	метило- вый спирт	фурфу- рол
1	70-75°	23,5	35,2	10,9	10,0	12,0
2	30-35°	64,5	46,6	67,1	42,6	62,3
3	0- 1°	8,6	16,4	19,2	46,0	24,4
4	10°	3,4	1,8	2,8	1,4	1,3
		100	100	100	100	100

Из полученных данных видно, что максимальное количество компонентов дыма (фенолы и карбонильные соединения) задерживается во второй ловушке. Для установления органолептических свойств получаемых конденсатов последние подвергались перегонке и опробировались на мясопродуктах. Наилучшие вкус и аромат были получены от конденсатов из второй ловушки. Конденсаты из третьей и из четвертой ловушек сообщали мясопродуктам неприятные посторонние вкус и запах. С целью подтверждения полученных результатов мясопродукты (соленая свинина и сосиски) подвергали обработке теми же фракциями дыма, для чего вместо ловушек ставились склянки с подвешенными продуктами, через которые пропускали дым. В первом случае продукт обрабатывали обычным дымом (первая ловушка), во втором — после частичной конденсации при 70-75° и в третьем — дымом после конденсации при двух режи-

88
max 70-75° и 30-35° (третья ловушка).

Мясопродукты, обработанные обычным дымом, имели ярко окрашенную поверхность, резко выраженные вкус и аромат копчения. Мясопродукты, обработанные второй фракцией дыма, имели красивую светло-коричневую окраску поверхности и хорошие вкус и аромат копчения. Дым третьей фракции сообщал продукту посторонние неприятные вкус и запах и сероватую окраску поверхности.

Эти опыты показали, что тяжелая фракция и неконденсируемая часть дыма не обеспечивают нужных вкусовых и ароматических свойств мясопродуктам.

В дальнейшем изучению подвергали конденсат из второй ловушки, который разгоняли на три фракции, и производили анализ и органолептическую оценку каждой из них (табл. 2).

Таблица 2

№ фрак- ции	T-ра отгоняе- мых па- ров, °C	Объем отгона, %	Фенолы, мг%	Фурфу- рол, мг%	Кисло- ты, %	Форм- альде- гид, мг%	Мети- ловый спирт, мг%	Органо- лептика (аромат и вкус копчения)
1	96-100	25	124	138	3,9	80	2800	есть
2	100-102	40	190	34	5,8	97	следы	нет
3	103-110	15	130	следы	13,9	100	нет	нет

Данные этих опытов показали, что в первой фракции вместе с отгоном метилового спирта при температуре 96-100° перегоняются вещества, наличие которых обуславливает вкус и аромат копчения в мясопродуктах. В дальнейших опытах было доказано, что эти вещества легко перегоняются с паром и улетают при выпаривании конденсата на водяной бане. При перегонке очищенного конденсата дыма с паром основная масса веществ отгоняется в течение 30 мин. (табл. 3).

Таблица 3

Наименование показателей	Содержание в конденсате, %	Перегналось с паром, %	Остаток в колбе, %
Кислоты	100	52,0	48,0
Фенолы	100	88,7	11,3
Формальдегид	100	88,5	11,5
Фурфурол	100	79,1	20,9
Метиловый спирт	100	88,1	11,9

Проверка органолептических свойств отгонов с паром и остатка в колбе показала, что вещества, придающие вкус и аромат копчения удаляются с паром, а остаток в колбе содержит главным образом кислоты и растворимые смолы.

С целью выделения из конденсата вкусовых и ароматических веществ были использованы адсорбенты, которые почти полностью адсорбировали некоторые вещества из раствора. Химический состав и органолептические свойства раствора меняются при этом следующим образом (табл. 4).

Таблица 4

Показатели	До обработки	После обработки
Фенолы	150 мг%	следы
Карбонильные соединения	13 мМ / 100 мл	1,7 мМ / 100 мл
Метиловый спирт	980 мг%	850 мг%
Кислоты	970 мг%	800 мг%
Органолептика (балл)	4	2

Из полученных данных видно, что с помощью адсорбентов можно отделить от метилового спирта вещества группы фенолов и карбонильных соединений, которые, в основном, обусловливают образование вкуса и аромата копчения. Элюция их с адсорбента производилась путем перегонки с паром из кислой среды. Анализ отгона приведен в табл. 5.

Таблица 5

Наименование веществ	Содержание в мг%
Кислоты	1500
Карбонильные соединения mM/100 мл	9,2
Фенолы	40
Метиловый спирт	200
Формальдегид	40
Сложные эфиры	150

Колбасные изделия, приготовленные с добавлением в фарш паровых отгонов, приобретали приятные вкус и аромат, свойственные копченым мясопродуктам, вследствие чего наши дальнейшие исследования были направлены на выяснение и идентификацию отдельных групп веществ паровых отгонов, главным образом фенолов, кислот, карбонильных соединений и летучих оснований.

Сравнение химического состава препаратов, полученных по различной технологии, а именно: путем выделения из конденсаторов дыма паровой фракции и использования ее в качестве препарата /I/ и, наоборот, концентрирование конденсаторов путем упаривания при 135° до сухого остатка примерно 30–35% использования фильтрованного водного раствора /II/ показано в табл. 8.

Таблица 6

	Препарат с паровой фракцией, I	Препарат без паровой фракции, II
Удельный вес	1,003	1,050
Общая кислотность	1,20	1,67
Сложные эфиры	0,16	0,11
Спирты (на метанол)	0,20	нет
Фурфурол	0,56	нет
Фенолы	0,06	0,84
Редуцирующие вещества (на глюкозу)	0,41	4,25
Карбонильные соединения мМ/100 мл	9,2	3,6

Испытание этих растворов при изготовлении колбасных изделий с убедительностью подтвердило, что паровая фракция играет первостепенную роль в придании вкуса и аромата копчения и особенно содержание в ней карбонильных соединений. С препаратом I продукция получила хорошую оценку, с препаратом II - плохую.

При исследовании фенолов в препаратах, содержащих /I/ и не содержащих летучую фракцию /II/, оказалось, что число индивидуальных фенолов в препарате 1, такое как в копченой обычным способом колбасе, около 17, а в препарате, не содержащем эту фракцию, - всего толь ко шесть.

В упомянутых препаратах, а также в копченом и не копченом мясе было проведено изучение качественного состава летучих кислот и оснований.

Летучие кислоты и основания выделяли из соленого и солено-копченого мяса, а также из различных конденсатов дыма и готовых препаратов методом, разработанным японскими исследователями /4/. Сущность метода заключается в том, что получаемые спиртовые или ацетоновые экстракти из изучаемого образца мяса или

80

препарата разделяли на колонках с амберлитом $\text{ДГА}-400$ в ОН-форме на фракции кислот и оснований, а затем кислоты в виде гидроксамовых производных /5/, а основания в форме солянокислых аминов разделяли с помощью бумажной хроматографии.

Прежде всего следует указать, что качественный состав летучих кислот и оснований в копченом и не копченом мясе различен, хотя пробы мяса собирались от одной и той же мышцы и выдерживались одинаковые сроки.

В не копченом мясе были обнаружены муравьиная и уксусная кислоты и лишь следы пропионовой, масляной и валерьяновой кислот.

В копченом мясе в значительных количествах содержатся муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валерьяновая и капроновая кислоты.

При анализе различных коптильных препаратов получены следующие результаты: у препаратов с хорошими органолептическими свойствами обнаруживается большой набор индивидуальных летучих кислот. Так, например, у препаратов, содержащих целиком паровую фракцию, обнаружено не менее пяти летучих кислот: муравьиная, уксусная, пропионовая, изомасляная и изовалерьяновая (рис. 1). У препаратов, в которых заведомо удалена паровая фракция, обнаруживаются две кислоты: муравьиная и уксусная, а пропионовая - в виде следов (рис. 2). Во французском препарате, который сообщает продуктам вполне удовлетворительные вкус и аромат копчения, обнаружено 5 кислот: муравьиная, уксусная, пропионовая, валерьяновая и капроновая (рис. 3). Следовательно наблюдается корреляция между содержанием летучих кислот в копченом мясе и в препаратах, обеспечивающих хороший вкус и аромат копчения.

Очень возможно, что в основном летучие кислоты придают вкус продукту, однако их наличие свидетельствует также о содержании других летучих соединений, которые играют важную роль в создании вкуса и аромата, а именно карбонильных соединений, значение

которых будет показано в последующих работах.

Подобные результаты получены и при изучении летучих аминов. В копченом мясе содержится значительно больше индивидуальных аминов, чем в не копченом (рис. 4 и 5). В препарате I, содержащем паровую фракцию, обнаружено 5 индивидуальных аминов (рис. 6), а в препарате II, в котором отсутствует паровая фракция, содержится только 2 амина в виде следов (рис. 7).

Полученные результаты полностью подтверждаются многочисленными дегустациями и свидетельствуют о том, что ароматические и вкусовые свойства лучше у тех продуктов и препаратов, которые содержат большой набор летучих соединений и, в частности, аминов и кислот.

11

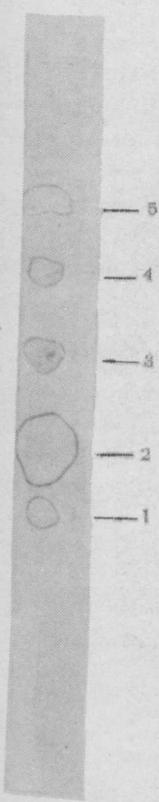


Рис. 1.

Хроматограмма * гидро-
ксамовых кислот в препа-
рате, содержащем паровую
фракцию:
1 - муравьиная, 2 - уксус-
ная, 3 - пропионовая, 4 -
изомасляная, 5 - изовале-
риановая

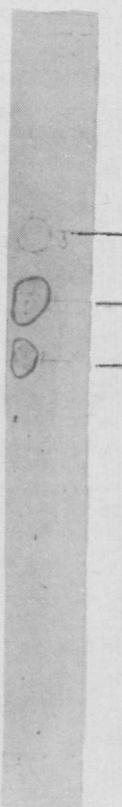


Рис. 2.

Хроматограмма * гидро-
ксамовых кислот в препа-
рате, из которого удалена
паровая фракция;
1 - муравьиная, 2 - уксус-
ная, 3 - следы пропионовой
кислоты.

* Разделение проводилось нисходящим способом
при температуре 20° в течение 17 час. на хромато-
графической бумаге ЗМЛ

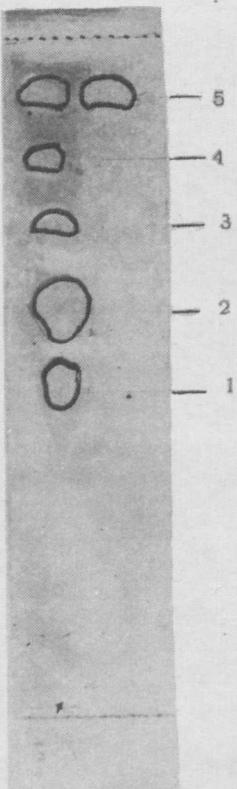


Рис. 3.

Хроматограмма гидроксамовых кислот французского препарата:

1 - муравьиная, 2 - уксусная, 3 - пропионовая, 4 - валериановая, 5 - капровая

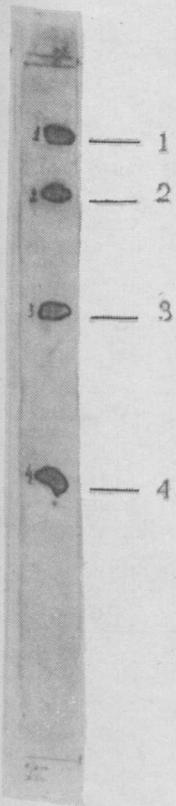


Рис. 4.

Хроматограмма * летучих аминов в некопченом мясе:
1 - аммиак, 2 - α -пири-
диламин, 3 - метиламин,
4 - аллиламин

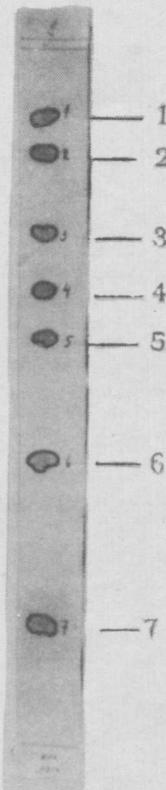


Рис. 5.

Хроматограмма * летучих аминов в копченом мясе:
1 - аммиак, 2 - неизвест-
но, 3 - пиридинамин, 4 -
метиламин, 5 - этиламин,
6 - аллиламин, 7 - н - бу-
тиламин

* Хроматографирование проводилось двукратно нисходящим способом в виде хлористоводо-родных оснований при температуре 20-22° в течение 37 час.; бумага - ленинградская марки "Б"

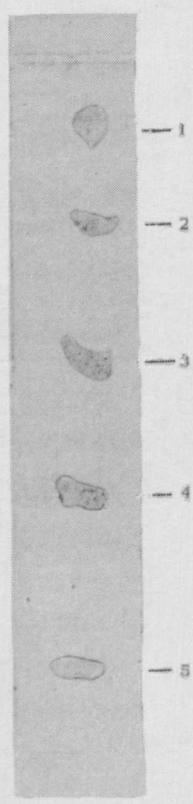


Рис. 6.

Хроматограмма летучих аминов в препарате, содержащем паровую фракцию: 1 - аммиак, 2 - α -пиридиламин, 3 - метиламин, 4 - этиламин, 5 - 2-этилгексиламин

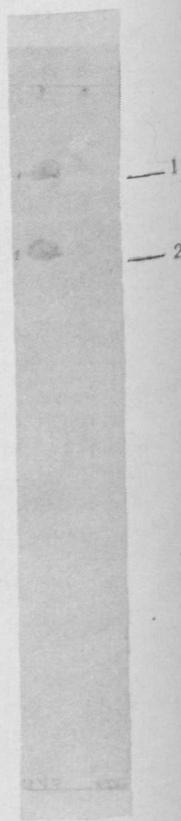


Рис. 7.

Хроматограмма летучих аминов в препарате, из которого удалена паровая фракция: 1 - аммиак, 2 - α -пиридиламин

93

ЛИТЕРАТУРА

1. Foster W.W., Thesis Ph.D. University of Aberdeen, Scotland, 1957; Foster W.W. "Brit. J. Appl. Phys.", 10, 1959, 206.
2. Rusz J., Klima D. "Prumysl potravin", 4, 1960, 176.
3. Лапшин И.И. "Рыбн.хоз.", 9, 1961, 57.
4. Nakano K., Kizuka Sh., Saruta H. "Japan J. Veterin. Sci.", 19, 1957, 205.
5. Обухова Л.К. "Ж.аналит.хим.", 11, 1956, 194.