

Poskilde 1964/3

G-11

35

X

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ
И И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

th EUROPEAN CONGRESS
OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

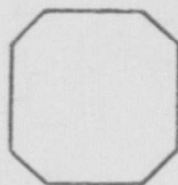
ter EUROPÄISCHER KONGREß
DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE

ème CONGRES EUROPEEN
DES INSTITUTS DE RECHERCHES
SUR LES VIANDES

А.К. Искандарян

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОРФИРИНОВОГО
КОЛЬЦА В ПРОЦЕССЕ ЗЕЛЕННОЙ ПИГМЕНТАЦИИ
МЯСА ПРИ ЕГО ПОСОЛЕ

ИИ



МОСКВА 1964г.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности. СССР

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОРФИРИНОВОГО КОЛЬЦА В ПРОЦЕССЕ ЗЕЛеной ПИГМЕНТАЦИИ МЯСА ПРИ ЕГО ПОСОЛЕ

А.К. Искандарян

А Н Н О Т А Ц И Я

Исследование состояния порфиринового кольца в процессе зеленой пигментации мяса при его посоле представляет практический интерес в борьбе за высокое качество мясных продуктов. В литературе отсутствуют исследования по этому вопросу, а имеющиеся данные касаются зеленых растворов гемовых пигментов без учета условий посола, при которых происходит эта пигментация.

Используя метод спектрального анализа в отраженном свете, в настоящем исследовании установлено, что:

- 1) в процессе посола мяса зеленому окрашиванию метмиоглобина предшествует образование бесцветных, а затем голубоватых пигментов; порфириновое кольцо зеленых и голубоватых пигментов подвергается необратимым окислительным превращениям, тогда как у бесцветных пигментов этих превращений не происходит;
- 2) в необратимых окислительных превращениях порфиринового кольца принимают участие окисленные ионы железа бесцветных пигментов;

RESEARCH INTO THE PORPHYRIN RING STATE IN THE PROCESS
OF GREEN PIGMENTATION OF MEAT DURING CURING

A.K. Iskandaryan

S U M M A R Y

The research into porphyrin ring state in the process of green pigmentation of meat while curing is of practical interest from the point of view of the production of high quality meat. Literature has no studies on this question and the available data deal with green solutions of heme pigment without taking into account the curing conditions, at which this pigmentation takes place.

Using the method of spectral analysis in reflected light, we found the following in the given investigation:

1. during meat curing green pigmentation of metmyoglobin is preceded by colourless and then bluish pigments; the porphyrin ring of green and bluish pigments is subjected to irreversible oxidative changes, while with colourless pigments no such changes are observed;
2. oxidized iron ions of colourless pigments take part in irreversible oxidative changes of the porphyrin ring;
3. the spoilage of meat to be cured can be prevented only at the stage of colourless pigment formation;
4. the porphyrin ring of cured meat nitroso pigment in the presence of highly concentrated NH_2OH is not subjected to irreversible oxidative changes under the effect of atmospheric oxygen;
5. with accelerated curing at 15° the possibility of green pigmentation of cured pork is eliminated;
6. fresh cured pork produced by pork curing at 15° contains 0.0041-0.0044% of NH_2OH .

3) просаливаемое мясо можно спасти от порчи только в стадии образования бесцветных пигментов;

4) порфириновое кольцо нитрозопигмента соленого мяса в присутствии NH_2OH высокой концентрации не подвергается необратимым окислительным превращениям под действием атмосферного кислорода;

5) в условиях ускоренного посола при температуре 15° исключена возможность зеленой пигментации просаливаемой свинины;

6) соленая свинина, полученная методом посола при 15° , содержит 0,0041–0,0044% NH_2OH

DIE UNTERSUCHUNG DES PORPHYRINRINGES WÄHREND DER GRÜNEN
PIGMENTIERUNG DES FLEISCHES BEI DESSEN PÖKELUNG

A.K. Iskandarjan

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

Die Untersuchung des Porphyrinringes während der grünen Fleischpigmentierung bei der Pökellung ist vom praktischen Interesse für den Kampf um eine hohe Fleischwarenqualität. In der Literatur fehlen die Untersuchungen über diese Frage, und die vorhandenen Angaben betreffen grüne Lösungen von Häm-pigmenten ohne Rücksicht auf die Pökellungsbedingungen, unter denen diese Pigmentierung vor sich geht.

Mit Hilfe der Spektralanalyse im reflektierten Licht wurde in der vorliegenden Arbeit folgendes festgestellt:

- 1) bei der Fleischpökellung geht die Bildung von farblosen und später bläulichen Pigmenten der grünen Metmyoglobin-pigmentierung voran; der Porphyrinring von grünen und bläulichen Pigmenten unterliegt den irreversiblen oxydierenden Umwandlungen, während bei den farblosen Pigmenten diese Umwandlungen nicht beobachtet werden;
- 2) an den irreversiblen Oxydationsumwandlungen des Porphyrinringes beteiligen sich die oxydierten Eisenionen von farblosen Pigmenten;
- 3) das zu pökelnbe Fleisch kann man vom Verderbnis retten nur während der Bildung von farblosen Pigmenten;
- 4) der Porphyrinring von Nitrosopigment im gepökelteten Fleisch unterliegt keinen irreversiblen oxydierenden Umwandlungen unter der Einwirkung von Luftsauerstoff in Anwesenheit NH_2OH hoher Konzentration;
- 5) bei der beschleunigten Pökellung bei 15°C ist die Möglichkeit der grünen Pigmentierung des zu pökelnbe Schweinefleisches ausgeschlossen;
- 6) das Schweinefleisch, das durch die Pökellung bei 15°C hergestellt wird, enthält $0,0041-0,0044\%$ NH_2OH .

LA RECHERCHE DE L'ETAT DE L'ANNEAU PORPHYRIQUE
DANS LE PROCÉDE DE LA PIGMENTATION VERTE DES VIANDES
PENDANT SALAISON

A.K. Iskandarian

S O M M A I R E

La recherche de l'état de l'anneau porphyrique dans le procédé de la pigmentation des viandes pendant salaison présente l'intérêt pratique dans la lutte pour la haute qualité des produits carnés. Dans la littérature il n'y pas de recherches à ce sujet. Les données possédées concernent les solutions vertes des pigments d'hèmes sans tenir compte de conditions de la salaison pendant laquelle cette pigmentation a lieu.

En utilisant le procédé de l'analyse spectrale dans la lumière réfléchiée nous avons fixé que:

- 1) pendant la salaison des viandes la formation des pigments décolorés et bleuâtres précède la coloration verte de la metmyoglobine; l'anneau porphyrique des pigments verts et bleuâtres subit transformation oxydative irréversible tandis que ces transformations n'ont pas lieu dans les pigments décolorés;
- 2) les ions de fer des pigments décolorés prennent part dans la transformation oxydative irréversible de l'anneau porphyrique;
- 3) les viandes salées peuvent être sauvées de la détérioration seulement dans le stade de la formation des pigments décolorés;
- 4) l'anneau porphyrique de nitrosopigment des viandes salées en présence de NH_2OH de haute concentration ne subit pas la transformation oxydative irréversible sous l'influence de l'oxygène atmosphérique;
- 5) la possibilité de la pigmentation verte de la viande de porc salée est éliminée dans les conditions de la salaison accélérée à la température de 15°C ;
- 6) dans la viande de porc obtenue par le procédé de salaison à 15°C se trouve 0,0041-0,0044% de NH_2OH .

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности. СССР

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОРФИРИНОВОГО
КОЛЬЦА В ПРОЦЕССЕ ЗЕЛЕННОЙ ПИГМЕНТАЦИИ
МЯСА ПРИ ЕГО ПОСОЛЕ

А.К. Искандарян

Ранее /1-3/ был исследован механизм зеленой пигментации соленых мясопродуктов и были рекомендованы меры ее предупреждения в начальной стадии посола, еще до образования нитрозопигмента. По этим данным указанная пигментация происходит в результате окислительно-восстановительных процессов ионов железа гемовых пигментов с участием кислорода воздуха и NH_2OH высокой концентрации (0,0005-0,05%). В качестве продолжения этих исследований в настоящей работе поставлена цель выяснить, подвергается ли порфириновое кольцо в процессе зеленой пигментации мяса при его посоле необратимым окислительным превращениям.

В литературе отсутствуют исследования по этому вопросу, а имеющиеся данные /4-6/ касаются зеленых растворов гемовых пигментов без учета условий посола, при которых происходит эта пигментация /3/.

Исследования состояния порфиринового кольца в процессе зеленой пигментации мяса при его посоле представляют практический интерес в борьбе за высокое качество мясных продуктов.

В настоящей работе описаны опыты, поставленные с этой целью. Мы стремились выяснить:

- 1) состояние порфиринового кольца в процессе зеленой пигментации,
- 2) устойчивость порфиринового кольца нитрозопигмен-

та соленого мяса (содержащего Fe^{2+}) по отношению к кислороду воздуха в присутствии NH_2OH высокой концентрации.

Для исследования мы использовали метод спектрального анализа в отраженном свете с применением монохроматора УМ-2 /7/. Спектры отражения были сняты в пределах длин волн от 520 до 670 мкм.

Чтобы выяснить состояние порфиринового кольца в процессе зеленой пигментации мяса при его посоле, из размороженных окороков взрослой свиньи вырезали куски мышечной ткани весом 350-400 г. Затем из взятых кусков вырезали ломтики так, чтобы волокна исследуемой ткани были расположены перпендикулярно к поверхности среза. Поскольку по режиму /8/ перед посолом свинины необходим автолиз мяса в течение 24-72 час. при 40°, а в этих условиях миоглобин переходит в метмиоглобин /9/, то вырезанные куски свинины хранили в течение 48 час. при 40°, чтобы на поверхности срезов взятых образцов произошли аналогичные окислительные процессы. Для контроля была построена спектральная кривая отражения поверхности среза одного из кусков мышечной ткани. Спектральная кривая показала присутствие только метмиоглобина с характерным для него максимумом при 635 мкм. Результаты изменения даны рис.1 (кривая 1). Далее оставшиеся куски мышцы подвергали посолу по предложенному нами способу получения зеленых пигментов на поверхности мышечной ткани /3/. Для равномерного действия кислорода воздуха, растворенного в рассоле, погружение мышечной ткани в него производится таким образом, чтобы поверхность среза была параллельна поверхности рассола.

Для контроля кусок мышечной ткани после обработки, изложенной выше, подвергают посолу в 18%-ном рассоле NaCl без добавления NH_2OH .

Как показали наблюдения, в течение первых 15-20 мин. после погружения поверхность срезов обесцвечивается. При этом образуются бесцветные пигменты, сохраняющие свой цвет еще на 20-24 часа. При дальнейшем хранении в рассоле в конце третьих суток поверхность принимает

отчетливый голубоватый оттенок, который на шестые сутки переходит в темно-зеленый цвет. Эти наблюдения показывают, что зеленому окрашиванию метмиоглобина предшествует образование бесцветных, а затем голубоватых пигментов.

Для спектрофотометрического анализа (в параллельно поставленных опытах), по мере того как на поверхности просаливаемой мышечной ткани образуются указанные пигменты, эти слои срезают поперек мышечных волокон, после чего их немедленно погружают в 0,5%-ный раствор NaNO_2 , куда тотчас же на кончике ножа добавляют аскорбиновую кислоту, и оставляют в темноте на 15-16 час. при 15° . Аскорбиновую кислоту добавляют для одновременного восстановления Fe^{+++} гемовых пигментов и NaNO_2 /10/.

Наблюдения показали, что после воздействия NaNO_2 и аскорбиновой кислотой (вернее окисью азота) на исследуемые образцы лишь контрольные и бесцветные окрашиваются в красный цвет. Образцы мышечной ткани с голубоватым оттенком при этом обесцвечиваются, а с темно-зеленым - остаются без изменения. Учитывая это обстоятельство, мы построили спектральные кривые отражения только образцов, окрашенных в красный цвет. При пересчете выяснилось, что оптическая плотность образцов, полученных из контрольной и бесцветной мышечной ткани и окрашенных в красный цвет, одинакова. Поэтому спектральные кривые этих образцов изображены одной линией (рис. 1, кривая 2). Как видно из этой кривой, образцы, окрашенные в красный цвет, дают в зеленой части видимой области спектра максимумы при 565 и 582 мкм. Эти максимумы, а также окрашивание образцов в красный цвет свидетельствуют о том, что в контрольных и бесцветных образцах мышечной ткани не происходит необратимых окислительных превращений порфиринового кольца и что при этом образуется нитрозопигмент сырой мышечной ткани, содержащий Fe^{++} . Ход этой кривой подтверждается данными Тарладжиса /11/.

Отсутствие образования нитрозопигмента из голубоватых и темно-зеленых пигментов говорит о том, что в них произошли необратимые окислительные превращения.

Чтобы подтвердить этот вывод, мы попытались превратить голубоватые и темно-зеленые пигменты в миохромоген. Предварительно была построена спектральная кривая отражения мышечной ткани, окрашенной в темно-зеленый цвет. Результаты измерений изображены на рис. 2 (кривая 1). Как видно из кривой, эта мышечная ткань дает в красной части видимой области спектра максимум при 645 мк. Это показывает, что темно-зеленый пигмент мышечной ткани по своей природе идентичен такому же пигменту, полученному из раствора метмиоглобина /12/. Затем для получения миохромогена образцы, окрашенные в темно-зеленый и голубоватый цвета, а также контрольные образцы мышечной ткани обрабатывают по методу Тарладжиса /13/. После такой обработки только контрольные образцы окрашиваются в розово-красный цвет, тогда как образцы темно-зеленого цвета сохраняют свою прежнюю окраску. При этом образцы голубоватого цвета обесцвечиваются лишь частично. Далее все образцы оставляют в растворе Тарладжиса до тех пор, пока не наступит полное обесцвечивание как темно-зеленых, так и голубоватых пигментов. После этого были построены их спектральные кривые отражения. Результаты измерения приведены на рис. 2 (кривые 2, 3 и 4). Как видно из кривой 4, контрольный образец дает в зеленой части видимой области спектра максимумы при 535 и 560 мк, характерные для миохромогена /13/. Отсутствие розово-красной окраски и максимумов в видимой области спектра у обесцвеченных пигментов, полученных из образцов мышечной ткани голубоватого и темно-зеленого цветов, свидетельствуют о том, что из голубоватых (кривая 2) и темно-зеленых (кривая 3) пигментов миохромоген не образуется, а значит порфириновое кольцо упомянутых пигментов подвергается необратимым окислительным превращениям. Необратимые превращения в порфириновом кольце голубоватых пигментов показывают, что эти превращения происходят еще

до момента образования зеленых пигментов.

Из результатов всех вышеизложенных опытов видно, что просаливаемое мясо можно сохранить от порчи только в стадии образования бесцветных пигментов. Отсутствие необратимых окислительных превращений в порфириновом кольце бесцветных пигментов, где ионы железа двухвалентны /3/, и наличие таких превращений в зеленых пигментах, у которых ионы железа частично реокислены в трехвалентное состояние /3, 12/, показывает, что окисленные ионы железа бесцветных пигментов принимают участие в указанных превращениях порфиринового кольца.

Для исследования устойчивости порфиринового кольца нитрозопигмента соленого мяса (содержащего Fe^{2+}) по отношению к действию атмосферного кислорода в присутствии NH_2OH высокой концентрации были поставлены опыты по посолу. Для этого использовали кусок мышечной ткани с удаленным бесцветным слоем, который остался от предыдущих опытов. Указанную мышечную ткань подвергали ускоренному посолу (5 суток) /8/ при температуре 15° . После этого просоленную мышечную ткань разрезали на две части в поперечном направлении. Одну часть варили при $83-85^{\circ}$, пока внутри ткани температура не достигала 70° . После охлаждения со стороны поверхности разреза удаляли слой мышечной ткани толщиной до 1 см, а оставшуюся часть обрабатывали в растворе $NaNO_2$ и аскорбиновой кислоты, как описано выше. Аналогичным образом обрабатывали другую часть мышечной ткани (невареную). Такая обработка необходима для полного перевода в нитрозопигмент (содержащего Fe^{2+}) того количества пигмента, которое все еще содержит Fe^{3+} /14/. Затем как вареную, так и невареную мышечную ткань погружали отдельно в раствор 0,1%-ного $NH_2OH \cdot HCl$. Погружение производили таким образом, чтобы поверхности срезов были параллельны поверхности растворов. Соотношение веса мышечной ткани к раствору 1:1. Все образцы оставляли в этих растворах в течение 70-72 час. при $15-17^{\circ}$ в темноте.

Отсутствие образования нитрозопигмента из голубоватых и темно-зеленых пигментов говорит о том, что в них произошли необратимые окислительные превращения.

Чтобы подтвердить этот вывод, мы попытались превратить голубоватые и темно-зеленые пигменты в миохромоген. Предварительно была построена спектральная кривая отражения мышечной ткани, окрашенной в темно-зеленый цвет. Результаты измерений изображены на рис. 2 (кривая 1). Как видно из кривой, эта мышечная ткань дает в красной части видимой области спектра максимум при 645 мкм. Это показывает, что темно-зеленый пигмент мышечной ткани по своей природе идентичен такому же пигменту, полученному из раствора метмиоглобина /12/. Затем для получения миохромогена образцы, окрашенные в темно-зеленый и голубоватый цвета, а также контрольные образцы мышечной ткани обрабатывают по методу Тарладжиса /13/. После такой обработки только контрольные образцы окрашиваются в розово-красный цвет, тогда как образцы темно-зеленого цвета сохраняют свою прежнюю окраску. При этом образцы голубоватого цвета обесцвечиваются лишь частично. Далее все образцы оставляют в растворе Тарладжиса до тех пор, пока не наступит полное обесцвечивание как темно-зеленых, так и голубоватых пигментов. После этого были построены их спектральные кривые отражения. Результаты измерения приведены на рис. 2 (кривые 2, 3 и 4). Как видно из кривой 4, контрольный образец дает в зеленой части видимой области спектра максимумы при 535 и 560 мкм, характерные для миохромогена /13/. Отсутствие розово-красной окраски и максимумов в видимой области спектра у обесцвеченных пигментов, полученных из образцов мышечной ткани голубоватого и темно-зеленого цветов, свидетельствуют о том, что из голубоватых (кривая 2) и темно-зеленых (кривая 3) пигментов миохромоген не образуется, а значит порфириновое кольцо упомянутых пигментов подвергается необратимым окислительным превращениям. Необратимые превращения в порфириновом кольце голубоватых пигментов показывают, что эти превращения происходят еще

до момента образования зеленых пигментов.

Из результатов всех вышеизложенных опытов видно, что просаливаемое мясо можно сохранить от порчи только в стадии образования бесцветных пигментов. Отсутствие необратимых окислительных превращений в порфириновом кольце бесцветных пигментов, где ионы железа двухвалентны /3/, и наличие таких превращений в зеленых пигментах, у которых ионы железа частично реокислены в трехвалентное состояние /3, 12/, показывает, что окисленные ионы железа бесцветных пигментов принимают участие в указанных превращениях порфиринового кольца.

Для исследования устойчивости порфиринового кольца нитрозопигмента соленого мяса (содержащего Fe^{2+}) по отношению к действию атмосферного кислорода в присутствии NH_2OH высокой концентрации были поставлены опыты по посолу. Для этого использовали кусок мышечной ткани с удаленным бесцветным слоем, который остался от предыдущих опытов. Указанную мышечную ткань подвергали ускоренному посолу (5 суток) /8/ при температуре 15° . После этого просоленную мышечную ткань разрезали на две части в поперечном направлении. Одну часть варили при $83-85^{\circ}$, пока внутри ткани температура не достигала 70° . После охлаждения со стороны поверхности разреза удаляли слой мышечной ткани толщиной до 1 см, а оставшуюся часть обрабатывали в растворе $NaNO_2$ и аскорбиновой кислоты, как описано выше. Аналогичным образом обрабатывали другую часть мышечной ткани (невареную). Такая обработка необходима для полного перевода в нитрозопигмент (содержащего Fe^{2+}) того количества пигмента, которое все еще содержит Fe^{3+} /14/. Затем как вареную, так и невареную мышечную ткань погружали отдельно в раствор 0,1%-ного $NH_2OH \cdot HCl$. Погружение производили таким образом, чтобы поверхности срезов были параллельны поверхности растворов. Соотношение веса мышечной ткани к раствору 1:1. Все образцы оставляли в этих растворах в течение 70-72 час. при $15-17^{\circ}$ в темноте.

Наблюдения показали, что в указанных условиях не происходит образования бесцветных, зеленых или голубоватых пигментов. В опыте с невареной тканью наблюдается частичное растворение нитрозопигмента этой ткани в растворе $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. После этого строили спектральные кривые отражения поверхности срезов. Результаты определения показаны на рис.1 (кривые 3 и 4). Как видно из этих кривых, в невареной мышечной ткани образуется характерный для нее нитрозопигмент, дающий в зеленой части видимой области спектра максимумы при 565 и 582 мкм (кривая 3). Для вареной мышечной ткани получают также характерную спектральную кривую. Нитрозопигмент этой ткани дает в указанной области спектра максимумы при 555 и 575 мкм (кривая 4). Эти результаты совпадают с данными Тарладжиса /11/. В образцах соленой мышечной ткани, выдержанных на свету, после воздействия $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в течение 5-6 час. на воздухе при комнатной температуре не наблюдается образования голубоватых или зеленых пигментов.

Результаты этих опытов показывают, что нитрозопигмент соленого мяса (содержащий Fe^{2+}) в присутствии высоких концентраций NH_2OH устойчив к действию атмосферного кислорода. Иными словами, порфириновое кольцо нитрозопигмента соленого мяса в присутствии NH_2OH высокой концентрации не подвергается необратимым окислительным превращениям под действием атмосферного кислорода. Эти данные говорят о том, что в присутствии NH_2OH высокой концентрации при длительном действии растворенного в рассолах атмосферного кислорода можно провести посол, если образование нитрозопигмента в просаливаемом мясе будет опережать вредное действие атмосферного кислорода на порфириновое кольцо. Как показали результаты приведенных выше опытов, для такого опережения имеется достаточно времени. Очевидно, это опережение имеет место при посоле в условиях повышенных температур /8/. Учитывая, что при этом ускоряется и образование NH_2OH /15/, были поставлены опыты по определению его количества в соленой свинине, полученной по режиму уско-

42

ренного посола свиных окороков при 15° /8/. Посолу подвергали куски мышечной ткани весом около 400 г, вырезанные из размороженного окорока свиньи. NH_2OH определяли по разработанному нами методу /16/ на пятые сутки посола, когда соленая свинина, как и в наших ранних опытах /8/, приобретала снаружи и на разрезе красную окраску. К этому времени она приобретала и вкус ветчины /17/. Результаты определения показали, что соленая свинина содержит 0,0041–0,0044% NH_2OH . При таких концентрациях NH_2OH отсутствие голубоватых или зеленых пигментов в соленой свинине и наличие в ней лишь красных пигментов показывает, что образование нитрозопигмента в соленой свинине опередило вредное действие атмосферного кислорода. После варки такая свинина приобретает устойчивую розово-красную окраску. Результаты вышеприведенных опытов показывают, что посол свинины по разработанному нами /8/ режиму полностью исключает зеленую пигментацию. Отсутствие образования зеленых или голубоватых пигментов из нитрозопигмента (содержащего Fe^{2+}) подтверждает полученные выше данные о том, что в необратимых окислительных превращениях порфиринового кольца принимают участие окисленные ионы железа бесцветных пигментов.

Для предупреждения зеленой пигментации и сокращения сроков изготовления колбас представляет интерес возможная интенсификация образования нитрозопигмента еще в процессе их осадки. Этого можно достигнуть, например, для сырокопченых колбас путем осадки при 20° вместо 4° /18/. Однако применение температуры 20–25° для интенсификации процесса посола, как мы установили ранее /19/, угнетает развитие необходимой микрофлоры, ускоряя в то же время гнилостные процессы. Поэтому не удивительно, что проведение осадки сырокопченых колбас при 20° не дает желаемых результатов /18/. По-видимому, осадку этих колбас необходимо вести при температурах несколько ниже 20°.

ВЫВОДЫ

Зеленому окрашиванию метмиоглобина в процессе посола мяса предшествует образование бесцветных, а затем голубоватых пигментов. Порфириновое кольцо зеленых и голубоватых пигментов подвергнуто необратимым окислительным превращениям, тогда как у бесцветных пигментов этих превращений не происходит.

В необратимых окислительных превращениях порфиринового кольца принимают участие окисленные ионы железа бесцветных пигментов,

Просаливаемое мясо можно спасти от порчи только в стадии образования бесцветных пигментов.

Порфириновое кольцо нитрозопигмента соленого мяса в присутствии NH_2OH высокой концентрации не подвергается необратимым окислительным превращениям под действием атмосферного кислорода.

В условиях ускоренного посола при 15° исключается возможность зеленой пигментации просаливаемой свинины.

Соленая свинина, полученная методом посола при 15° , содержит 0,0041-0,0044% NH_2OH

Выражаю глубокую благодарность за помощь канд. биол. наук Ю.Н. Лясковской.

ЛИТЕРАТУРА

1. Искандарян А.К. Тезисы докладов на IX научной сессии АМН СССР. Институт питания, 176, Медгиз, 1955.
2. Дроздов Н. С., Искандарян А.К. "Изв.вузов СССР", "Пищ.технология", 6, 1959, 88.
3. Искандарян А.К. Пигментация соленых мясопродуктов и ее предупреждение, Цинтипищепром, М., 1962.
4. Lemberg R. a. Legge J. Hematin Compounds and Pigments, New York, 1949.
5. Соловьев В.И. и Шишкина Н.Н. Пигменты мяса. Рефераты и обзоры иностр.техн.лит., вып.7, М., 1957.
6. Glidden M., Mangel M., Singleton K. and Stone M. "Food res.", 25, I, 1960, 127.
7. Крылова Н.Н., Лясковская Ю.Н., Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. Пищепромиздат, М., 1961.
8. Дроздов Н. С., Искандарян А.К. "Изв.вузов СССР", "Пищ.технология", 1, 1962, 55.
9. Шишкина Н.Н., Збандуто Л.Л., Хохлова З. В., Кухаркова Л.Л., Ильяшенко М.А. "Тр.ВНИИМПа", вып.ХП, 1962, 71.
10. Bocso J. "Fleischwirtschaft", II, 1959, 283.
11. Tarladgis B. "J. sci. food agric.", I3, 1962, 485.
12. Искандарян А.К. Фотоколориметрический метод определения закисного и окисного железа в зеленых и темно-зеленых пигментах мышечной ткани. IX Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности, ВНИИМП, М., 1963.

13. Tarladgis B. "J. sci. food agric.", 13, 1962, 481.
14. Ganter G. "Z. Lebensmittel-Unters. u.- Forsch.", 3, 1960, 277.
15. Искандарян А.К. "Пищ.пром." (мясная и птице-перерабатывающая), 2, 1963, 17.
16. Искандарян А.К. "Пищ.пром." (мясная и птице-перерабатывающая), 4, 1963, 14.
17. Дроздов Н. С., Искандарян А. К. "Изв. вузов СССР", "Пищ.технология", 5, 1958, 74.
18. Лаврова Л.П., Кухаркова Л.Л., Соловьев В.И., Крылова В.В., Волкова А.Г., Ротердамская С.П., Адудкевич В.А., Ильяшенко М.А., Трудолюбова Г.Б., Полетаев Т.Н. "Тр. ВНИИМПа", вып. XI, 1962, 30.
19. Искандарян А. Тезисы докладов, УШ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (секция химии и технологии пищевых продуктов), 48, Изд. АН СССР, 1958

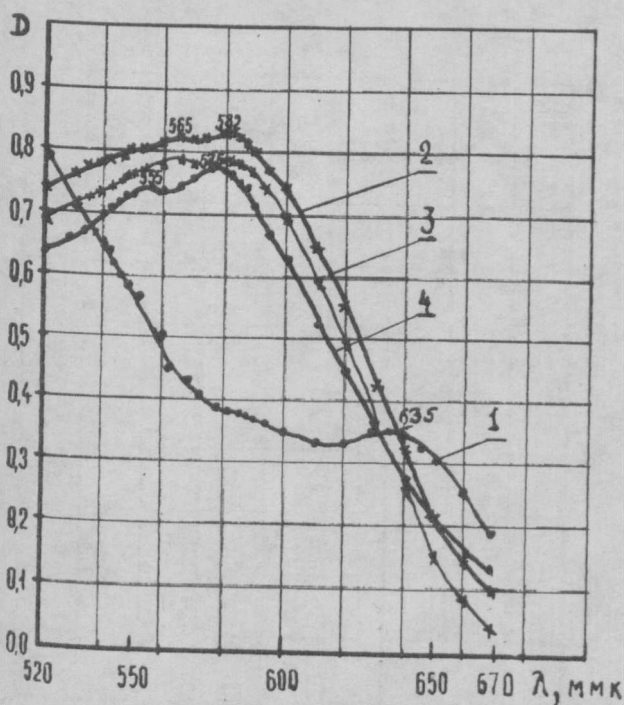


Рис.1: 1 - спектральная кривая метмиоглобина; 2 - спектральная кривая сырой бесцветной и контрольной мышечной ткани после воздействия NaNO_2 и аскорбиновой кислоты; 3 - спектральная кривая нитрозопигмента сырой соленой мышечной ткани после воздействия NH_2OH ; 4 - спектральная кривая нитрозопигмента вареной соленой мышечной ткани после воздействия NH_2OH (D - оптическая плотность, λ - длина волны в мμ)

Fig. 1.

1. spectral curve for metmyoglobin
2. spectral curve for raw colourless and control muscle tissues after NaNO_2 and ascorbic acid action
3. spectral curve for nitroso pigment of raw cured muscle after NH_2OH action
4. spectral curve for nitroso pigment of cooked cured muscle after NH_2OH action (D - optical density, λ - wave length in $\mu\mu$).

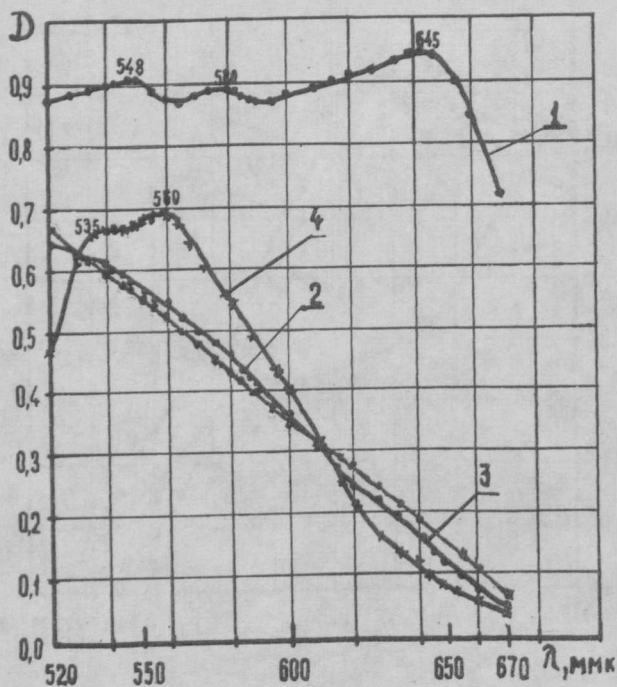


Рис.2: спектральные кривые темно-зеленой мышечной ткани (1), а также голубоватой (2), темно-зеленой (3) и контрольной (4) мышечной ткани после воздействия раствором Тарладжиса /13/ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в слабощелочной среде). (D - оптическая плотность, λ - длина волны в мμ).

Fig. 2.
Spectral curves for dark green muscle (1) and for bluish (2), dark green (3) and control (4) muscle after the action of the Tarladgis solution (13) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in weak alkali) (D - optical density, λ - wave length in $\mu\mu$).

RESEARCH INTO THE PORPHYRIN RING STATE IN THE PROCESS
OF GREEN PIGMENTATION OF MEAT DURING CURING

A.K. Iskandaryan

In the previous works (1-3) there was studied the mechanism of green pigmentation of cured meats and measures for its prevention at an earlier stage of the curing process prior to nitroso pigment formation, were recommended. According to these data, the above-mentioned pigmentation results from the oxidation-reduction processes of iron ions of heme pigments, the atmospheric oxygen and highly concentrated NH_2OH (0.0005-0.05%) which take part in this process. To proceed with this research, the aim of this paper is to find out whether the porphyrin ring is subjected to irreversible oxidative changes in the process of meat green pigmentation during its cure.

In literature one cannot find similar studies, and the data available (4-6) deal with green solutions of heme pigments without taking into account curing conditions at which pigmentation occurs (3).

Studies on the porphyrin ring state in the process of meat green pigmentation during cure are of practical interest from the point of view of manufacture of high quality meat products.

In this paper experiments having this very aim in view are described. We tried to find the following:

1. the porphyrin ring state during green pigmentation,
2. resistance of the porphyrin ring of cured meat nitroso pigment (containing Fe^{2+}) to the atmospheric oxygen in the presence of highly concentrated NH_2OH .

To study this, we used the method of spectral analysis in reflected light by means of monochromator "YM-2" (7). The reflection spectra were determined within the wave length range

520 to 670 $m\mu$.

To find out the porphyrin ring state during meat green pigmentation of meat at cure, pieces of muscle tissue weighing 350-400 g each were cut out of defrosted hams of mature pigs. Then from these pieces samples were cut out so that the muscle fibers, under study, were perpendicular to the cut surface. As, according to the manufacturing conditions (8), prior to pork curing autolysis of meat is required for 24-72 hours at 4° and under these conditions myoglobin changes into metmyoglobin (9), the pork cuts were kept at 4° for 48 hours for the similar oxidative changes to take place on the cut surface of the samples. As a control, a spectral curve of the cut surface reflection of one of the muscle samples was plotted. This spectral curve indicated the presence of metmyoglobin only, with its characteristic maximum at 635 $m\mu$. The results of the change are given in Fig. 1 (Curve 1). Then, the remaining muscle cuts were cured by means of the method, offered by us, to obtain green pigments on the muscle surface (3). To get the uniform action of atmospheric oxygen dissolved in the cure brine, the muscle tissue is immersed into it so that the cut surface is parallel to the brine surface.

As a control, a piece of muscle tissue treated as described above is cured in 18% NaCl brine without added NH_2OH .

As our observations showed, during the first 15-20 minutes following the immersion the cut surface was discoloured, colourless pigments being formed which keep their colour for 20-24 hours more. During the subsequent keeping in the brine the surface becomes distinctly bluish by the end of the third day and changes into dark green on the sixth day. These observations show that green discolouration of metmyoglobin is preceded by the formation of colourless and then bluish pigments.

For spectrophotometric analysis in parallel experiments, as the mentioned pigments are formed on the cured muscle surface, these layers are cut off across the muscle fibers and immediately immersed into 0.05% $NaNO_2$ solution, to which ascorbic acid is added at once on the tip of a knife, and it is left in the dark at 15° for 15-16 hours. Ascorbic acid is

added to simultaneously reduce Fe^{+++} heme pigments and NaNO_2 (10).

Our observations showed that under NaNO_2 and ascorbic acid (nitric oxide action, to be exact) action on the samples being investigated, only control and colourless samples became red, the bluish muscle samples were discoloured and the dark green ones left unchanged. Taking this into account, reflection spectral curves were plotted of those samples only which became red. While calculating, it was found that the optical density of the samples, having become red, which were obtained from the control and colourless muscle tissue was similar. Therefore, the spectral curves of these samples are represented with one line (Fig. 1, Curve 2). As is obvious from this curve, the samples which are coloured red give in the green of the visible spectrum maxima at 565 and 582 $\text{m}\mu$. These maxima and the fact that the samples are coloured red prove that in the control and colourless muscle samples no irreversible oxidative changes of the porphyrin ring occur and that nitroso pigment of fresh muscle tissue is formed which contains Fe^{++} . This curve is confirmed by Tarladgis (11).

The fact that no nitroso pigment is formed from bluish and dark green pigments indicates that irreversible oxidative changes have occurred in them.

To confirm this conclusion, we tried to change bluish and dark green pigments into myochromogen. A reflection spectral curve of muscle tissue coloured dark green was preliminary plotted. The results of measurements are shown in Fig. 2 (Curve 1). As is seen from the curve, this muscle tissue gives in the visible spectrum maximum at 645 $\text{m}\mu$. It indicates that muscle dark green pigment is, in its nature, identical to a similar pigment obtained from a metmyoglobin solution (12). Then, to obtain myochromogen, dark green, bluish and control samples of muscle tissue are treated by Tarladgis' method (13). After such treatment only control samples are coloured pink-red, while dark green samples retain its former colour. Bluish samples are discoloured only partially. Then all the samples are left in the Tarladgis solution until complete discol-

louration of both dark green and bluish pigments occurs. After this, their reflection spectral curves were plotted. The results of measurements are given in Fig. 2 (Curves 2, 3 and 4). As is seen from Curve 4, a control gives in the green of the visible spectrum maxima at 535 and 560 $m\mu$, characteristic of myochromogen (13). The absence of pink-red colour and maxima in the visible spectrum in discoloured pigments obtained from bluish and dark green muscle tissue witnesses that no myochromogen is formed from bluish (Curve 2) and dark green (Curve 3) pigments and therefore the porphyrin ring of the mentioned pigments undergoes irreversible oxidative changes. Irreversible changes in the porphyrin ring of bluish pigments show that these changes occur prior to the time of green pigments formation.

From the results of the above experiments it is obvious that meat, to be cured, may be kept from spoilage only at the stage of colourless pigments formation. The absence of irreversible oxidative changes in the porphyrin ring of colourless pigments, where iron ions are bivalent (3), and the presence of such changes in green pigments, the iron ions of which are partly oxidized to trivalent ones (3, 12), indicate that the oxidized iron ions of colourless pigments take part in the porphyrin ring changes mentioned above.

To study the resistance of the porphyrin ring of cured meat nitroso pigment (containing Fe^{2+}) towards the atmospheric oxygen in the presence of highly concentrated NH_2OH , a set of experiments on curing was performed. For these, a piece of muscle tissue with the colourless layer removed was used, which was left from the previous experiments. The above muscle tissue was subjected to accelerated cure (5 days) (8) at 15° . Then the cured muscle was transversely halved. One half was cooked at $83-85^\circ$ until the internal temperature reached 70° . After cooling a 1 cm layer of muscle tissue was removed from the out surface, and the remaining part was treated with $NaNO_2$ and ascorbic acid solution, as was described earlier. The second half (uncooked) was similarly treated. It was necessary to complete the conversion of the pigment still containing Fe^{3+} into nitroso pigment containing Fe^{2+} (14). Then, both

47

cooked and raw muscle tissues were immersed separately into 0.1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ solution. It was done so that the cut surfaces were parallel to the solution surfaces. The ratio of the muscle weight to the solution was 1:1. All the samples were left in the solutions for 70-72 hours at $15-17^\circ$ in the dark. The observations showed that under the conditions indicated no formation of colourless, green or bluish pigments occur. In case of the uncooked sample partial dissolving of this tissue nitroso pigment in $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ is observed. After that we plotted reflection spectral curves of the cut surfaces. The results of the determination are shown in Fig. 1 (Curves 3 and 4). As is seen from them, in the uncooked muscle a nitroso pigment is formed which is characteristic of the muscle and gives in the green part of the visible spectrum maxima at 565 and 582 $\text{m}\mu$ (Curve 3). In case of the cooked sample a characteristic spectral curve is also obtained. The nitroso pigment of this tissue gives in the above field of the spectrum maxima at 555 and 575 $\text{m}\mu$ (Curve 4). These results are in a good agreement with Tarladgis' data (11). In cured muscle samples, kept in the light, no formation of bluish or green pigments results from $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ effect at room temperature in the air for 5-6 hours.

The results of these experiments show that cured meat nitroso pigment (containing Fe^{++}) in the presence of high concentrations of NH_2OH is resistant to atmospheric oxygen. In other words, the porphyrin ring of cured meat nitroso pigment does not undergo irreversible oxidative changes under the influence of atmospheric oxygen in the presence of high concentrations of NH_2OH . These data indicate that with highly concentrated NH_2OH present, in case of long action of the atmospheric oxygen dissolved in brines it is possible to perform the curing process if nitroso pigment formation in meat, being cured, will outstrip the harmful influence of the atmospheric oxygen on the porphyrin ring. As the results of the above experiments showed, for such outstripping there is enough time. Apparently, this takes place during curing at increased temperatures (8). Taking into account that NH_2OH formation is also accelerated (15) here, experiments were con-

ducted to determine its content in cured pork, produced by accelerated curing process of pork hams at 15° (8). We cured muscle cuts weighing about 400 g each, taken from a defrosted pork ham. NH_2OH was determined by the method, worked out by us (16), on the fifth day of curing when cured pork /like in our earlier experiments (8)/ became red outside and on the out surface. By this time it acquired ham taste too (17). The results showed that cured pork contained 0.0041-0.0044% of NH_2OH . With such NH_2OH concentrations the absence of bluish or green pigments in cured pork and the presence of red pigments only indicates that nitroso pigment formation in cured pork has outstripped the harmful effect of the atmospheric oxygen. After cooking such pork becomes resistantly pink-red. The results of the above-mentioned experiments show that pork curing according to our method (8) excludes green pigmentation completely. The absence of green or bluish pigments formation from nitroso pigment (containing Fe^{++}) is confirmed by the above-obtained data that oxidized iron ions of colourless pigments take part in irreversible oxidative changes of the porphyrin ring.

For preventing green pigmentation and cutting sausage production time, possible intensification of nitroso pigment formation in the process of sausage settling is of interest. This can be achieved, e.g., for dry sausage, by performing at 20° instead of 4° (18). However, the temperature 20-25° to intensify the cure process, as we established previously (19) inhibits the growth of proper microflora, accelerating at the same time putrefactive processes. Therefore it is not surprising that dry sausage settling at 20° does not give desirable results (18). Obviously, the settling of such sausages should be performed at temperatures somewhat below 20°.

Conclusions

Green pigmentation of metmyoglobin during meat curing is preceded by colourless, and then bluish pigments formation. The porphyrin ring of green and bluish pigments is subjected to irreversible oxidative changes, while in case of colourless pigments no such changes occur.

Oxidized iron ions of colourless pigments take part in irreversible oxidative changes of the porphyrin ring.

Meat for cure can be prevented from spoilage only at the stage of colourless pigments formation.

The porphyrin ring of cured meat nitroso pigment in the presence of NH_2OH of high concentration is not subjected to irreversible oxidative changes under the influence of the atmospheric oxygen.

With accelerated curing at 15° the possibility of green pigmentation of cured pork is eliminated. Fresh cured pork produced by pork curing at 15° contains 0.0041-0.0044% of NH_2OH .

Acknowledgement

I want to express my great thankfulness to Dr. Lyaskovskaya Yu.N., Cand. Biol. Sci., for her valuable help.

L i t e r a t u r e

1. И с к а н д а р я н А.К. Тезисы докладов на IX научной сессии АМН СССР. Институт питания, 176, Медгиз, 1955.
2. Д р о з д о в Н.С., И с к а н д а р я н А.К. "Изв. вузов СССР", "Пищ. технология", 6, 1959, 88.
3. И с к а н д а р я н А.К. Пигментация соленых мясопродуктов и ее предупреждение, Цинтипичепром, М., 1962.
4. L e m b e r g R. a. L e g g e J. Hematin Compounds and Pigments, New York, 1949.
5. С о л о в ъ е в В.И. и Ш и ш к и н а Н.Н. Пигменты мяса. Рефераты и обзоры иностр. техн. лит., вып. 7, М., 1957.
6. G l i d d e n M., M a n g e l M., S i n g l e t o n K. and S t o n e M. "Food res.", 25, 1, 1960, 127.
7. К р ы л о в а Н.Н., Л я с к о в с к а я Ю.Н., Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. Пищепромиздат, М., 1961.
8. Д р о з д о в Н.С., И с к а н д а р я н А.К. "Изв. вузов СССР", "Пищ. технология", 1, 1962, 55.
9. Ш и ш к и н а Н.Н., З б а н д у т о Л.Л., Х о х л о в а З.В., К у х а р к о в а Л.Л., И л ь я ш е н к о М.А. "Тр. ВНИИМП", вып. XII, 1962, 71.
10. В о с о в о J. "Fleischwirtschaft", 11, 1959, 283.
11. T a r l a d g i s B. "J. sci. food agric.", 13, 1962, 485.
12. И с к а н д а р я н А.К. Фотоколориметрический метод определения закисного и окисного железа в зеленых и темно-зеленых пигментах мышечной ткани. IX Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности, ВНИИМП, М., 1963.

- 49
13. T a r l a d g i s B. "J. sci. food agric.", 13, 1962, 481.
 14. G a n t e r G. "Z. Lebensmittel-Unters. u.- Forsch.", 2, 1960, 277.
 15. И с к а н д а р я н А.К. "Пищ. пром." (мясная и птицеперерабатывающая), 2, 1963, 17.
 16. И с к а н д а р я н А.К. "Пищ. пром." (мясная и птицеперерабатывающая), 4, 1963, 14.
 17. Д р о з д о в Н.С., И с к а н д а р я н А.К. "Изв. вузов СССР", "Пищ. технология", 5, 1958, 74.
 18. Л а в р о в а Л.П., К у х а р к о в а Л.Л., С о л о в ъ е в В.И., К р ы л о в а В.В., В о л к о в а А.Г., Р о т е р д а м с к а я С.П., А д у ц к е в и ч В.А., И л ь я ш е н к о М.А., Т р у д о л ю б о в а Г.Б., П о л е т а е в Т.Н. "Тр. ВНИИМП", вып. XII, 1962, 30.
 19. И с к а н д а р я н А. Тезисы докладов, УИ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (секция химии и технологии пищевых продуктов), 48, Изд. АН СССР, 1958.