

Дн

XII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

Ленинградский технологический институт
холодильной промышленности. СССР

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ В СВЯЗИ С КАЧЕСТВЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ МЯСА

Н.А. Головкин, А.А. Васильев

А Н Н О Т А Ц И Я

В работе приведены результаты экспериментальных исследований по изменению содержания свободных аминокислот (СА) в мясе, хранившемся при $+2$ и -2° .

Показано, что в мясе, хранившемся при температуре -2° , по сравнению с мясом, хранившимся при низкой положительной температуре, происходит замедленное увеличение СА. При оттаивании образца и его хранении при низкой положительной температуре наблюдается уменьшение содержания СА в первые сутки хранения, а в последующие — его увеличение.

В результате тепловой обработки мяса при температуре около 100° происходит уменьшение ряда СА, что подтверждает предположение об участии в образовании ароматических веществ мяса.

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

CHANGES IN FREE AMINO ACIDS IN MUSCLE TISSUE
AS RELATED TO MEAT QUALITATIVE CONDITION

Golovkin N.A., Vasilyev A.A.,
The Leningrad Technological Institute
of Refrigerating Industry.

S U M M A R Y

The paper presents the results of the experimental research into the changes of free amino acid (FAA) contents in meat stored at $+2^{\circ}\text{C}$ and -2°C .

It has been shown that in meat stored at -2°C FAA contents slowly decrease as compared to meat stored at low above-zero temperatures. When warming up the sample and keeping it at low above-zero temperatures FAA contents decrease during the first day of storage and increase during further storage.

Thermal processing of meat at about 100°C result in a reduction of certain FAA, which confirms a suggestion on their participation in the formation of aromatic substances in meat.

DIE ÄNDERUNG DES AMINOSÄURENGEHALTS IM MUSKELGEWEBE IN
ABHÄNGIGKEIT VOM QUALITATIVEN ZUSTAND DES FLEISCHES

N.A.Golowkin, A.A.Wassiljew,
Leningrader technologisches
Institut der Kälteindustrie

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

In der vorliegenden Arbeit wurde Veränderung der Menge der freien Aminosäuren (FA) in dem bei Temperaturen $+2^{\circ}\text{C}$ und -2°C gelagerten Fleisch, experimentell geprüft. Die Ergebnisse werden angeführt.

Es wird gezeigt, daß in dem bei Temperatur -2°C gelagerten Fleisch eine verlangsamte Zunahme des FA-Gehalts gegenüber dem bei niedriger Temperatur über 0°C gelagerten Fleisch erfolgt.

Wird die Probe erwärmt und darauf bei niedriger Temperatur über 0°C gelagert, so wird am ersten Tag die Zunahme des FA-Gehaltes, später jedoch dessen Abnahme beobachtet.

Infolge der Wärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 100°C tritt die Verminderung der FA-Menge im Fleisch ein, wodurch die Annahme über Beteiligung der freien Aminosäuren an der Bildung der Fleisch-Aromastoffe bestätigt wird.

DES CHANGEMENTS DES AMINOACIDES LIBRES DANS LE TISSU
MUSCULAIRE SELON LA QUALITÉ DES VIANDES

N.A.Golovkin,
A.A.Vassiljev

S O M M A I R E

On donne les résultats des recherches expérimentales pour les changements en contenu des aminoacides libres (AL) dans les viandes conservées à la température de $+2^{\circ}\text{C}$ et -2°C .

On a montré que dans la viande conservée à la température de -2°C par comparaison avec celle de conservation à température basse positive se passe une lente augmentation en AL. Pendant le chauffage de l'échantillon à la température environ 100°C le rang des AL diminue. Cela confirme l'hypothèse de la participation des aminoacides libres dans la formation des matières aromatiques des viandes.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ В СВЯЗИ С КАЧЕСТВЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ МЯСА

Н.А. Головкин, А.А. Васильев

Изучение изменений содержания свободных аминокислот (СА) существенно важно для суждения о качественном состоянии и свежести мяса. По накоплению таких СА, как метионин, триптофан и др. можно судить о степени свежести продукта, а установление суммарного количества СА и аммиака дает общее представление об изменении белка /1/. Изменение содержания СА в автолизирующейся мышечной ткани позволяет судить о степени и характере протеолиза /8, 9/.

Важная роль СА отводится в образовании специфического вкуса и аромата вареного мяса. Предполагают, что продукты превращения аминокислот участвуют в процессе ароматизации, придавая мясопродуктам, в зависимости от характера и глубины этих превращений, как благоприятные, так и нежелательные свойства /2/.

Предполагают, что аминокислоты так же как и углеводы, являясь потенциальным источником запаха и вкуса, при взаимодействии образуют в вареном мясе его специфический аромат и вкус /17/.

Установлено, что при нагревании водных экстрактов из баранины, говядины и свинины ощущается типичный мясной запах, при этом стало известно, что одним из компонентов экстракта явились СА, причем для указанных трех видов мяса качественный состав был один и тот же и во многом сходен с составом рыбного экстракта /17/. Нагревание водного экстракта из мяса во всех случаях способствовало уменьшению одних и тех же аминокислот: глутаминовой, глицина, лизина, серина, цистина, метионина, лейцина, изолейцина и метилглутимидина. Наблюдаемое уменьшение СА объясняется образованием сероводорода, метилмеркаптана, ацетальдегида, пропионового и других веществ /17, 18/.

В разных целях исследователями велось определение СА в мышечной ткани. Так, Дворжак /19/, исследовав изменение содержания СА при автолизе мышечной ткани, установил интенсивное появление аланина, тирозина, фенилаланина и аспарагиновой кислоты.

Бабин и Лазарев /3/ в парном мясе не обнаружили аргинина, треонина, лейцина. После 7 суток хранения они установили накопление метионина, валина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, появление следов тирозина.

Соловьев /10/ в охлажденном мясе установил увеличение со-

держания глутаминовой кислоты и треонина, с которыми связан специфический аромат белковых гидролизатов.

В связи с разрабатываемой технологией производства перемороженного мяса и хранения его при -2° /4-6/ возникла настоятельная необходимость выявления качественного состояния такого мяса в сопоставлении с мясом, хранившимся при температуре 2° . Данная работа посвящена исследованиям количественного и качественного содержания СА в мышечной ткани, хранившейся при двух указанных температурных режимах, а также выявлению изменений СА при оттаивании мяса и его тепловой обработке.

Объектом исследования служила полусухожильная мышца, вырезанная из полутуши непосредственно после убоя. Вырезанные мышцы заворачивали в фольгу и помещали на хранение при температуре $+2^{\circ}$, -2° . Срок хранения испытуемых образцов при $+2^{\circ}$ составлял 7 сут., а при -2° - 24 сут.

Выделение СА производилось по методу Бодэ и Гири /1, 4/. Навеску мяса растирали в охлажденной ступке кварцевым песком на ледяной бане при постепенном добавлении 96%-ного этилового спирта. Процесс измельчения и извлечения продолжался 4 мин., после чего смесь центрифугировали в течение 5 мин. (фактор разделения 432), центрифугат сливали, а осадок промывали этиловым спиртом и вторично центрифугировали. Полученный центрифугат объединяли и оставляли на 20 час. при 0° , выпавший осадок отфильтровывали.

Фильтрат концентрировали на водяной бане при 80° . Полученный сухой осадок растворяли в 5 мл 10%-ного изопропилового спирта и переносили в пробирку. Определенное количество полученного раствора микропипеткой наносили на хроматограмму.

Качественное и количественное определение аминокислот производили при помощи низходящей распределительной хроматографии методом образования медных производных аминокислот с нингидрином /7/.

Для разделения аминокислот использовали хроматографическую бумагу ватман № 3. Для лучшего разделения для каждой пробы из листа бумаги вырезали полоску шириной 30 мм. Приготовленная таким образом хроматограмма имела вид, как показано на рис. 1.

Пробу наносили на каждую полоску в количестве 0,05 мл; на крайние полоски наносили растворы аминокислот-"свидетелей". В качестве растворителя применяли смесь Н-бутанол - уксусная кислота - вода в соотношении 4:1:5 и 40:10:15. Растворитель пропускали через хроматограмму четыре раза, один раз - в первом соотношении и три раза - во втором.

После каждой разгонки хроматограммы извлекали из хроматографических банок и высушивали в подвешенном состоянии при комнатной температуре. Пятна аминокислот проявляли опрыскиванием 0,5%-ным раствором нингидрина в ацетоне. Хроматограммы высушивали в сушильном шкафу при 65° в течение 15 мин. и для закрепления окраски оставляли на сутки в тем-

ноте при комнатной температуре. На хроматограмме аминокислоты располагались в следующем порядке: (сверху вниз по направлению тока растворителя) цистин (цистеин), лизин, гистидин, аргинин, аспарагиновая кислота, серин, глицин, глутаминовая кислота + треонин, аланин, пролин, тирозин, валин, метионин, триптофан, фенилаланин, изолейцин.

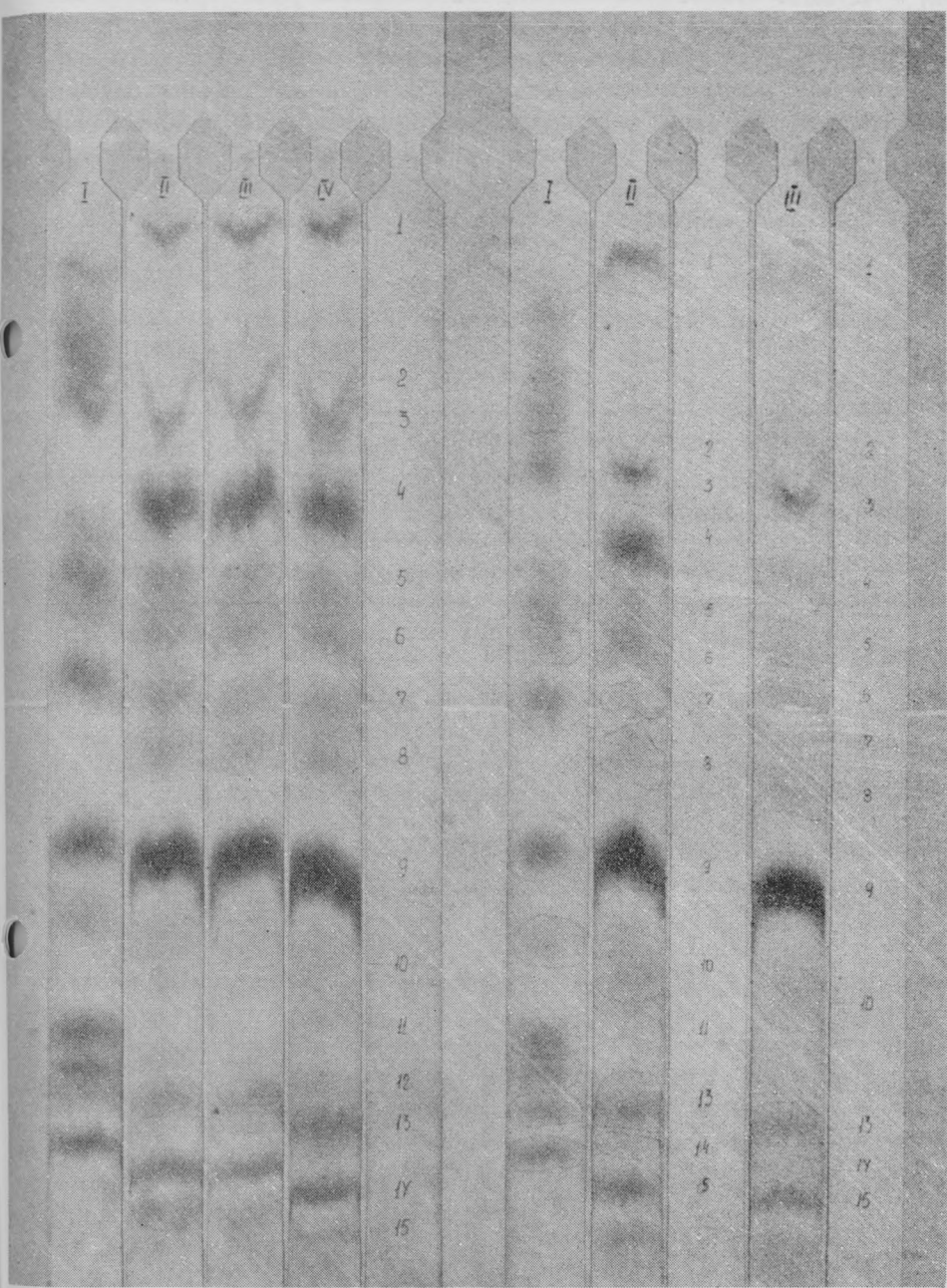


Рис. 1. Хроматограмма

Пятна каждой аминокислоты вырезали из двух полосок одной и той же пробы (кроме аланина и аргинина), разрезали на мелкие кусочки, помещали в пробирки и элюировали метиловым спиртом с CuSO_4 в темноте в течение часа. Лиловая окраска аминокислот переходит в оранжево-красную вследствие образования медного производного дикетогидринделиденкетогидриндамин, — ДИДА. Последнее соединение хорошо растворимо в метиловом спирте, вследствие чего данной операцией осуществляется не только образование комплексного соединения с медью, но и его экстракция из бумаги.

Нингидриномедные комплексы исследовали на ФЭК-М при длине волны 530 мкм с зеленым светофильтром. Результаты анализов представлены в табл. 1-3.

При рассмотрении данных табл. 1 можно видеть, что после

Таблица 1

Изменение содержания свободных аминокислот в мясе, хранившемся при температуре $+2^\circ$

Название аминокислот	Срок хранения в сутках			
	парное	1	3	7
	содержание СА в мг%			
Цистин	3,07	2,01	3,25	4,9
Лизин	3,94	2,03	3,5	5,7
Гистидин	1,78	0,97	1,78	3,7
Аргинин	12,5	11,7	12,7	18,3
Аспарагиновая кислота	14,6	12,3	13,9	23,1
Серин	4,95	3,76	4,7	5,7
Глицин	4,6	2,71	3,75	5,97
Глутаминовая кислота	6,84	5,9	6,41	8,9
Аланин	16,4	15,3	15,9	19,0
Тирозин	6,65	6,1	6,71	8,3
Валин	4,55	3,7	4,35	6,2
Метионин		3,14	3,83	4,5
Ф-аланин	сл.	3,1	4,2	5,37
Лейцин	5,65	4,1	5,2	7,9
Общее количество	85,53	76,82	90,18	127,54

суточного хранения наблюдается некоторое уменьшение содержания СА, не исключено, что при 2-суточном хранении это уменьшение будет еще резче. Из табл. 2 видно, что это же явление наблюдалось на седьмые сутки хранения мяса при температуре хранения -2° . Не исключено, что максимальное уменьшение СА, как и в первом случае, может наступить и на другие дни хранения. Указанные сроки уменьшения содержания СА при положительной и отрицательной температурах хранения мяса совпадают с прохождением в эти периоды процесса окоченения. Следовательно, уменьшение содержания СА связано с процессом окоченения, при котором происходят значительные структурные изменения в контрактильных белках, приводящие к уменьшению свободных концевых групп аминокислот.

В табл. 2 представлены данные по изменению СА в мясе, хранившемся при -2° . В этой таблице имеются данные анализа изменения СА при хранении мяса на протяжении 24 суток, при отеплении его до температуры $0+2$ и хранении при этой температуре двое суток. При сопоставлении с данными табл. 1 видно, что на 14-е сутки мясо, хранившееся при -2° , имеет примерно такое же количественное содержание СА, что и мясо, хранившееся при $+2^{\circ}$ на 7-е сутки. Такое замедленное накопление СА вполне закономерно, и оно характеризуется различной скоростью ферментативных процессов.

При последующем хранении в замороженном мясе наблюдается дальнейшее накопление СА. При органолептической оценке вареного мяса и бульона было видно, что мясо, хранившееся при -2° , на 14-15-е сутки хранения имеет вкус и аромат созревшего мяса.

При исследованиях установлено, что при переходе из замороженного состояния в охлажденное в мясе происходит некоторое уменьшение содержания СА, а затем на 2-е сутки отепления это содержание увеличивается (см. табл. 2, графу отепление).

Для выяснения причины замеченного явления были поставлены специальные опыты. Определение СА велось в мясе, созревавшем при температуре $+2^{\circ}$ в течение семи суток и переложенном на хранение при -2° . Исследования показали, что в таком мясе после отепления на 12-е, 18-е, 24-е сутки хранения наблюдалось снижение СА, в то время как в эти же сроки хранения при -2° в мясе, не подвергшемся предварительной выдержке при положительной температуре, наблюдалось снижение содержания СА.

Таким образом, эти данные позволяют установить роль глубины окоченения мышечной ткани на изменение количественного содержания СА.

Развитие окоченения, которое имело место во время хранения мышечной ткани при отрицательной температуре -2° , было завершено, и при отеплении этот процесс проходит до конца по всему объему мышцы. Интенсивное увеличение количества СА на вторые и третьи сутки отепления связано с созданием в мы-

Изменение содержания свободных аминокислот в мясе, хранившемся при температуре -2°

Название аминокислот	Срок хранения при -2° в сутках						Срок хранения отепленных образцов при $+2^{\circ}$ в сутках	
	парное	7	12	14	18	24	1	2
	содержание СА в мг%							
Цистин	3,07	1,93	4,1	4,95	6,5	7,7	6,4	8,2
Лизин	3,94	2,3	5,9	6,1	6,4	7,3	6,3	8,0
Гистидин	1,78	1,32	2,7	4,2	5,3	6,8	6,1	7,9
Аргинин	12,5	12,1	17,8	19,2	24	28	26,5	28,6
Аспарагиновая кислота	14,6	16,8	28,6	31,1	32,5	34,1	32,3	34,9
Серин	4,95	3,9	5,4	5,8	6,9	8,2	7,1	8,7
Глицин	4,6	3,7	6,5	7,1	8,2	9,3	7,7	9,8
Глутаминовая к-та	6,84	6,5	10,2	13,2	15,2	17,3	15,6	17,8
Аланин	16,4	16,6	19,1	23	27	29,2	27,5	30,1
Тирозин	6,65	6,3	9,1	13,8	14,7	16,8	15,6	17,3
Валин	4,55	3,8	5,1	7,3	9,0	10,0	8,4	10,7
Метионин	отсутст.	3,2	4,4	5,1	5,5	6,3	5,1	6,9
Ф-аланин	следы	5,6	7,8	8,3	8,3	9,2	7,9	9,9
Лейцин	5,65	3,2	8,7	10,2	14,5	17,1	15,8	18,0
Общее количество	84,93	87,25	135,4	159,35	184	207,3	188,2	216,8

Влияние тепловой обработки на количественное изменение СА в мясе, хранившемся при -2°

Название аминокислот	Срок хранения в сутках									
	парное		7		12		18		24	
	сырое	вареное	сырое	вареное	сырое	вареное	сырое	вареное	сырое	вареное
	содержание СА в мг%									
Цистин	3,5	1,93	1,93	1,54	1,93	1,93	2,9	2,18	5	3,66
Лизин	3,46	1,32	4,1	3,24	2,52	2,64	4,8	3,9	4,9	4,4
Гистидин	2,5	0,78	1,9	1,05	2,9	1,2	6,3	2,5	7,6	4,1
Аргинин	16,1	5,5	15,0	6,05	10,9	7,0	23,1	13,1	26,2	16,0
Аспарагиновая к-та	14,6	10,1	13,9	9,8	24,1	12,0	28,2	15,1	30,1	17,2
Глицин	4,6	3,2	4,1	2,9	6,7	3,7	8,4	4,8	9,6	6,1
Глутаминовая к-та	6,8	3,9	6,5	4,1	10,2	6,3	15,2	11,0	17,3	11,9
Общее количество	51,46	26,73	47,43	28,68	59,25	34,77	88,9	52,58	100,7	63,36

шечной ткани условий, при которых проявляется высокая активность катепсинов А и С /8, 9/, расщепляющих пептидные связи, образованные монокарбоновыми и ароматическими аминокислотами.

Из данных, представленных в табл. 3, характеризующих влияние тепловой обработки мяса, хранившегося различное время при отрицательной температуре, видно, что в процессе тепловой обработки (100° в течение часа) содержание аспарагиновой и глутаминовой кислот, аргинина и цистина уменьшается до 30–50%. Изменение остальных СА при нагревании происходит в пределах погрешности метода. Влияние тепловой обработки на содержание СА в мясе показано на рис. 2.

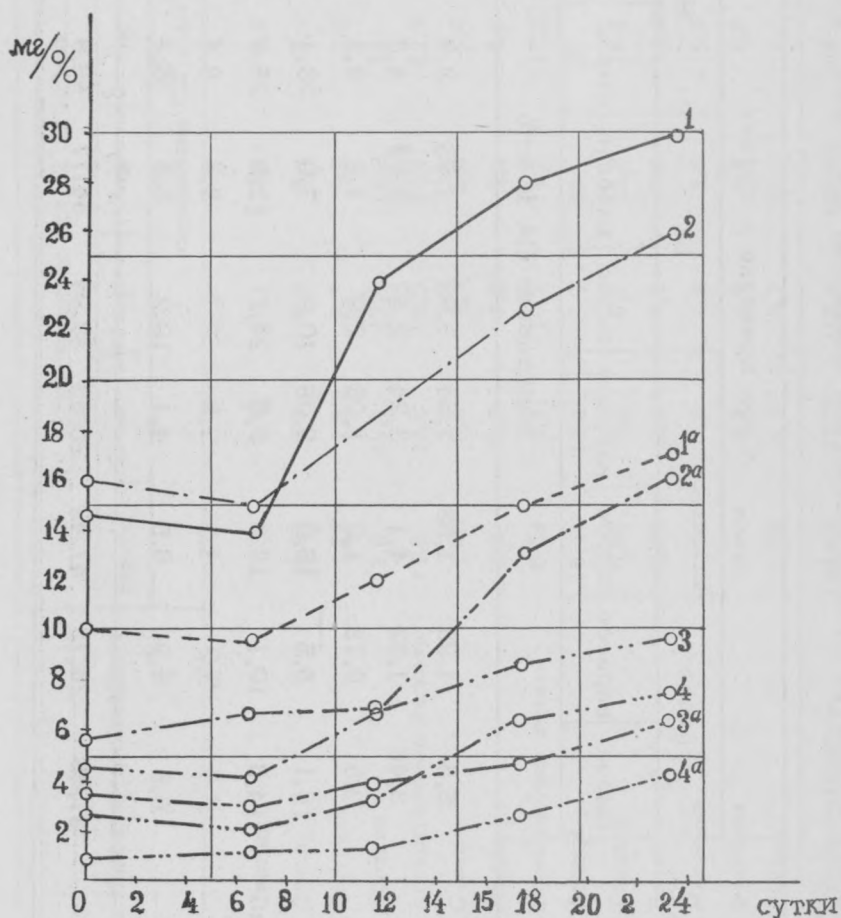


Рис. 2. Влияние тепловой обработки на количественное изменение СА в мясе, хранившемся при -20° ; 1–1а — изменение аспарагиновой кислоты, 2–2а — изменение аргинина, 3–3а — изменение глицина, 4–4а — изменение гистидина

По всей вероятности, уменьшение СА под влиянием тепловой обработки как в мышечной ткани, так и в водном экстракте

связано с образованием летучих веществ – сероводорода, альдегидов, кетонов, спиртов и других продуктов.

Исследование изменений этих продуктов – цель нашей дальнейшей работы. Эта задача решается применением метода газовой хроматографии.

ВЫВОДЫ

Экспериментами показано количественное изменение содержания 14 свободных аминокислот (СА) в мясе, хранившемся при +2 и -2°.

Доказано, что в период окоченения за счет идущих механо-химических процессов происходит уменьшение СА; в дальнейшем при расслаблении наблюдается их нарушение.

Установлено, что в мясе, хранившемся при -2°, после его отепления до низких положительных температур, в начальный период происходит уменьшение СА, что свидетельствует о прохождении в указанное время процессов, связанных с явлением окоченения. Дальнейшее хранение мяса при низких положительных температурах связано с нарастанием СА.

При тепловой обработке в мясе наблюдается количественное уменьшение содержания ряда аминокислот, что указывает на участие их в образовании ароматических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авшалумова А.Д. "Вопр. питания", 3, 1962.
2. Большаков А.С. "Мясн. индуст. СССР", 4, 1964.
3. Бабин Ф.И., Лазарев Е.Н. "Холод. техн.", 2, 1960.
4. Головкин Н.А., Шаган О.С., Коржеманова Л.А., Семенова Т.С. "Холод. техн.", 2, 1964.
5. Головкин Н. А., Ноздрункова И.Р. "Мясн. индуст. СССР", 3, 1965.
6. Головкин Н.А., Шаган О.С., Коржеманова Л.А., Верещагин В. А., Мильцина Е. И. "Мясн. индуст. СССР", 2, 1966.
7. Блок Р.А. Хроматография на бумаге. Изд.Москва, 1954.
8. Павловский П.Е. "Изв. вузов, Пищ. технол.", 4, 1965.
9. Павловский П.С. "Изв. вузов, Пищ. технол.", 1, 1965.
10. Соловьев В. И. Созревание мяса. Теория и практика процесса. Пищепромиздат, 1966.
11. Соколов Н.А. "Изв. вузов, Пищ. технол.", 4, 1962.
12. Крылова И.И. Физико-химические исследования продуктов животного происхождения. Пищепромиздат, 1961.

13. B e u d e r J. "J. sci. food agric.", 3, 1957.
14. B a t z e r O.P. "J. agric. food chem.", 6, 1960.
15. N i e w i a r o w i z A. "Przemysł spożywczy", 3, 1956.
16. M o r a c e k J. "Průmysl potravin", 2, 1954.
17. M a c y R. "J. food sci.", 2, 1964.
18. H e r s W.J. "Food res.", 4, 1960.
19. D v e s e k Z. "Czechoslov. Biol.", 4, 5, 1956.