

XIII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

Ленинградский технологический институт холодильной
промышленности, СССР

ИЗМЕНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МЯСЕ ПРИ ХОЛОДИЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

Н. А. Головкин, А. А. Васильев

А Н Н О Т А Ц И Я

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по изменению содержания летучих ароматических веществ в мясе, хранившемся при температурах $+2$ и -2° .

Установлено, что качественный состав ароматического букета мяса в обоих случаях хранения один и тот же. Однако в мясе, хранившемся при температуре -2° , изменения летучих ароматических веществ происходят замедленно.

В результате проведенных исследований выделено от 10 до 18 хроматографических фракций (в зависимости от состояния мышечной ткани); идентифицированы из них следующие: ацетон; изомазляный, кротоновый, валериановый альдегиды; метилэтилкетон; диацетил; метилбутанол; метилдисульфид и изобутанол.

CHANGES IN THE AROMATIC SUBSTANCES OF MEAT DURING
REFRIGERATED STORAGE

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

S U M M A R Y

The results of experimental investigations into the changes of volatile aromatic substances contents in meat, stored at $+2^{\circ}\text{C}$ and -2°C , are presented.

The qualitative composition of meat flavour at both storage temperatures was found to be similar. The changes in volatile aromatic substances of the meat stored at -2°C , however, proceeded more slowly.

The investigations carried out resulted in the isolation of 10 to 18 chromatographic fractions, the number being dependent on the condition of the muscle tissue. Of them the following were identified: acetone; isobutyric, crotonic and valeric aldehydes; methyl-ethyl-ketone; diacetyl; methyl-butanol; methyl-disulfide and isobutanol.

DIE VERÄNDERUNGEN VON AROMASTOFFEN IM FLEISCH WÄHREND
DESSEN KUHLLAGERUNG

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 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über die Veränderung des Gehaltes an flüchtigen Aromastoffen im Fleisch während dessen Lagerung bei $+2^{\circ}\text{C}$ und -2°C angeführt.

Es wurde festgestellt, daß die qualitative Aromazusammensetzung des Fleisches unter beiden Lagerungsbedingungen gleich ist. Jedoch gehen die Veränderungen von flüchtigen Aromastoffen in dem bei -2° gelagerten Fleisch verzögert vor sich.

Bei den vorgenommenen Untersuchungen wurden von 10 bis 18 chromatographische Fraktionen in Abhängigkeit von dem Muskelgewebeszustand nachgewiesen; darunter wurden folgende identifiziert: Azeton, Isobutyraldehyd, Krotonaldehyd, Valeraldehyd, Methyläthylketon, Diazetyl, Methylbutanol, Methyldisulfid und Isobutanol.

CHANGEMENTS DES SUBSTANCES AROMATIQUES DANS LES VIANDES
LORS DE LA CONSERVATION FRIGORIFIQUE

N.A.Golovkin, A.A.Vassilev,
L'institut technologique de l'industrie frigorifique
à Léninegrad

S O M M A I R E

Dans ce rapport on donne des résultats des recherches expérimentales sur le changement en teneur des substances aromatiques volatiles dans les viandes lors de la conservation à la température de $+2$ à -2° .

On établit que la composition qualitative du bouquet aromatique des viandes est la même dans les deux cas de conservation. Mais dans les viandes conservées à la température de -2° les changements des substances aromatiques volatiles se passent plus lentement.

Comme les résultats des essais on sépara de 10 à 18 fractions chromatographiques (selon l'état du tissu musculaire). De ces fractions on identifia les suivantes: l'acétone, les aldéhydes isobutyrique, crotoniques, valérianique; la méthyléthylcétone, le diacétyle, le méthylbutanol, le méthyldisulfide et l'isobutanol.

Ленинградский технологический институт холодильной
промышленности

ИЗМЕНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МЯСЕ ПРИ
ХОЛОДИЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

Н. А. Головкин, А. А. Васильев

Под летучими компонентами тканей и биологических жидкостей подразумеваются высшие спирты, тиолы, сульфиды, альдегиды, кетоны, эфиры, жирные кислоты, амины и сложные смеси этих веществ. Эти вещества могут присутствовать в тканях, в крови или образовываться из них при автолизе, нагревании, под действием микроорганизмов или пиролизе /1/.

Изучение изменения летучих ароматических веществ в мясе существенно важно для суждения о его качестве. Выявление обладающих запахом соединений затруднено из-за незначительного количества их в продукте и отсутствия единой общепринятой теории обоняния. Попытки исследовать состав летучих веществ, определяющих аромат пищевых продуктов, предпринимались давно и неоднократно /3, 5, 10, 15, 16/. Первоначально определяли общие суммы или отдельные группы соединений, входящих в состав летучих веществ /6, 10/. Такие исследования проводятся и в настоящее время для анализа различных пищевых продуктов.

Применение новых методов исследования в последние годы позволило сделать шаг вперед в этой области и установить, что ароматические продукты обычно состоят из многих компонентов, поэтому чаще всего приходится иметь дело не с тем или иным веществом, обуславливающим аромат, а с веществами, образующими ароматический букет продукта /7-9, 11-13/.

Исследования природы образования ароматических веществ вареного мяса показали, что для получения желательного аромата, мясо следует подвергать тепловой обработке. Следовательно, мышечная ткань содержит вещества, в результате взаимодействия которых при тепловой обработке происходит образование компонентов, определяющих аромат вареного мяса /14/. Эти вещества были названы продуцентами.

Различие в характере образования ароматических продуктов при различных видах тепловой обработки объясняется разными условиями прохождения химических реакций между продуцентами. Определяя роль отдельных веществ в формировании аромата мяса, исследователи учитывали концентрацию соединения в продукте и порог чувствительности.

В связи с разрабатываемой технологией производства "переохлажденного" мяса и хранения его при -2° /2/ возникла необходимость выявления качественного состояния такого мяса в сопоставлении с хранившимся при 2° .

Данная работа посвящена исследованию изменений качественного и количественного содержания летучих ароматических веществ мяса, хранившегося при двух указанных температурных режимах.

Объектом исследования служили полусухожильные мускулы, вырезанные из туши крупного рогатого скота средней упитанности. Доставленные через 2-3 часа после убоя животного, образцы заворачивали в фольгу и подмораживали, а затем хранили при -2° . Параллельно производили хранение образцов при 2° .

Для получения наиболее сравнимых данных изменения летучих ароматических веществ в мясе при исследуемых режимах хранения, образцы вырезали от одного животного.

Анализ летучих ароматических веществ состоял из получения экстракта, концентрирования, газохроматографического разделения и идентификации полученных фракций.

Выделение летучих ароматических веществ проводили методом вакуумной дистилляции в токе инертного газа-азота с последующим улавливанием летучих продуктов приспособлениями, охлаждаемыми смесью сухой лед-ацетон /3/. Далее ароматические вещества экстрагировали хлористым этилом. Полученный экстракт упаривался и вводился в газовый хроматограф ХРОМ-2 (ЧССР). Ввод пробы осуществлялся методом, предложенным Кузьминым /4/.

Условия разделения

I. Спиралевидная трубка из нержавеющей стали, см - 300 x 0,4. Наполнитель - целит, меш. - 545,68-80. Жидкая фаза - апьезон I, применяемый в виде 20%-ного раствора к объему наполнителя. Температура термостата и делительной колонки, $^{\circ}\text{C}$ - 90. Газ-носитель -

азот, скорость в колонке, мл/мин - 24, скорость водорода, мл/мин - 30, скорость воздуха, см³/мин - 600. Продолжительность анализа, мин - 60.

2. Спиралевидная трубка из нержавеющей стали, см - 200 x 0,4. Наполнитель - хромсорб W, меш - 60-80. Жидкая фаза - динонилфталат в виде 10%-ного раствора к объему наполнителя.

Для идентификации выделенных летучих ароматических веществ были использованы методы сравнения относительных удерживаемых объемов и их логарифмические зависимости исследуемых компонентов и компонентов свидетелей на полярной и неполярной фазах.

В результате проведенных исследований из мяса (в зависимости от состояния его мышечной ткани) было выделено от 10 до 18 хроматографических фракций и идентифицированы соединения: ацетон; изомасляный, валериановый, кротоновый альдегиды; изобутанол, метилбутанол и метилдисульфид.

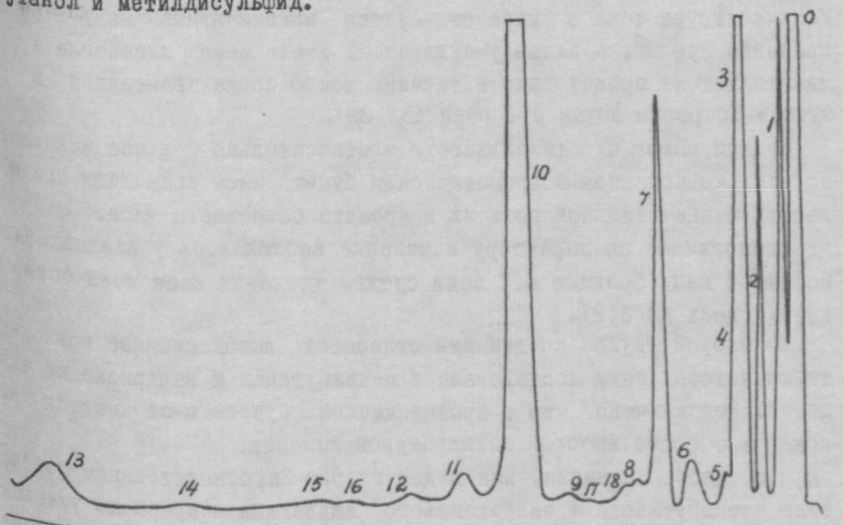


Рис. 1 - Ароматограмма парного мяса, полученная на динонилфталатной колонке.

1. Ацетон. 2. Изомасляный альдегид. 3. Метилэтилкетон + диацетил. 4. Не идентифицирован. 5. Изобутанол. 6. Не идентифицирован. 7. Кротоновый альдегид. 8. Валериановый альдегид. 9. Метилдисульфид. 10. Метилбутанол. 11-18. Не идентифицированы.

Из рис. I видно, что в парном мясе содержится (%): ацетона - 9,2, диацетила + метилэтилкетона - 18, метилбутанола - 46. Отсюда не исключено, что специфический аромат парного мяса связан с присутствием указанных соединений.

В процессе хранения мяса при исследуемых температурных условиях изменение содержания ароматических веществ можно условно разделить на две группы; увеличивающиеся и уменьшающиеся компоненты.

К первой группе относятся кротоновый и изомасляный альдегиды, количество которых к первым двум суткам хранения при 2⁰ уменьшилось (рис. 2а), а при дальнейшем хранении - восстанавливалось. Содержание же кротонового альдегида к 7 суткам хранения увеличивалось в 2-3 раза. Количество других карбонильных соединений (метилэтилкетон + диацетил и ацетон) в процессе хранения увеличивалось. Количество ацетона в мясе становится максимальным на 1-2 сутки хранения при 2⁰, а затем уменьшается. Увеличение диацетила и метилэтилкетона происходило в течение всего срока хранения и к 7 суткам возросло почти в 2 раза (31,8%).

Низкий порог чувствительности и относительно большое количество этих компонентов в ароматическом букете мяса позволяют предполагать о значительной роли их в аромате созревшего мяса.

Аналогичное по характеру изменение наблюдалось у неидентифицированной нами фракции 6. К семи суткам хранения мяса количество ее увеличилось до 2,2%.

Ко второй группе соединений относятся высококипящие компоненты, из которых нами исследовались метилбутанал и валериановый альдегид. Неисключено, что в ароматическом букете мяса имеются компоненты с более высокой температурой кипения.

В процессе хранения, как видно из рис 2а, относительное количество метилбутанола и валерианового альдегида непрерывно уменьшалось. Содержание метилбутанола при 2⁰ к 7 сут. хранения уменьшилось от 46 до 16%, валерианового альдегида - от 1,2 до 0,4%.

Количество метилдисульфида в процессе хранения было все время на низком уровне, но вследствие низкого порога чувствительности, он оказывает существенное влияние на аромат мяса.

Используемый нами метод количественного определения хроматографических фракций не позволяет установить суммарное количество летучих ароматических веществ (ЛАВ), однако, при графической ин-

терпиритации данных, представленных на рис. 2; наибольшее количество ЛАВ в мясе было отмечено на 6-7 сутки хранения.

Результаты исследования изменения летучих ароматических веществ в мясе, хранившемся при близкриоскопической температуре, представлены на рис. 2б.

Содержание компонентов первой группы (кротоновый и изомасляный альдегиды) в процессе хранения уменьшалось на 7 сутки, а в дальнейшем восстанавливалось. Количество кротонового альдегида к 25 суткам хранения возросло в три раза; изомасляного альдегида становилось максимальным на 17-18 сутки хранения, затем уменьшалось. Содержание метилэтилкетона и диацетила непрерывно возрастало в процессе хранения. Количество ацетона стало максимальным к 7-8 суткам хранения, затем наблюдалось его уменьшение. К 25 суткам хранения мяса количество диацетила и метилэтилкетона увеличивалось почти в 2,7 раза, т.е. 49,8%; изобутанола - от 0,79 до 4,2%. Аналогичное изменение наблюдалось на неидентифицированной фракции 6, содержание которой к 25 суткам увеличилось до 2,96%.

Количество компонентов второй группы непрерывно уменьшалось в процессе хранения. Так, к 25 суткам содержание метил-бутанола уменьшилось от 46 до 5,96%, валерианового альдегида - от 1,14 до 0,12% (рис. 3). Количество метилдисульфида оставалось на низком уровне на протяжении всего хранения.

Наибольшее содержание летучих ароматических веществ было отмечено на 15-16 сутки хранения (рис. 2б).

Сопоставляя изменения летучих ароматических веществ в мясе при низкой положительной и высокой отрицательной температурах, следует отметить их аналогичный характер. Так, уменьшение содержания изомасляного и кротонового альдегидов имеет место на первые-вторые сутки хранения при 2° и 7-8 сутки при -2° . По имеющимся данным /2/ в обоих случаях это время характеризуется нарастанием окоченения мышечной ткани, уменьшением продуцентов аромата, свободных аминокислот, инозина /6/. В дальнейшем в обоих случаях хранения содержание почти всех карбонильных соединений увеличивается.

Количество высококипящих соединений в процессе хранения при 2° и -2° уменьшается. Замечена взаимосвязь в изменении высококипящих и низкокипящих фракций ароматического букета мяса. Увеличение содержания низкокипящих компонентов (метилэтилкетона, диацетила, кротонового альдегида) при хранении мяса коррелирует с уменьше-

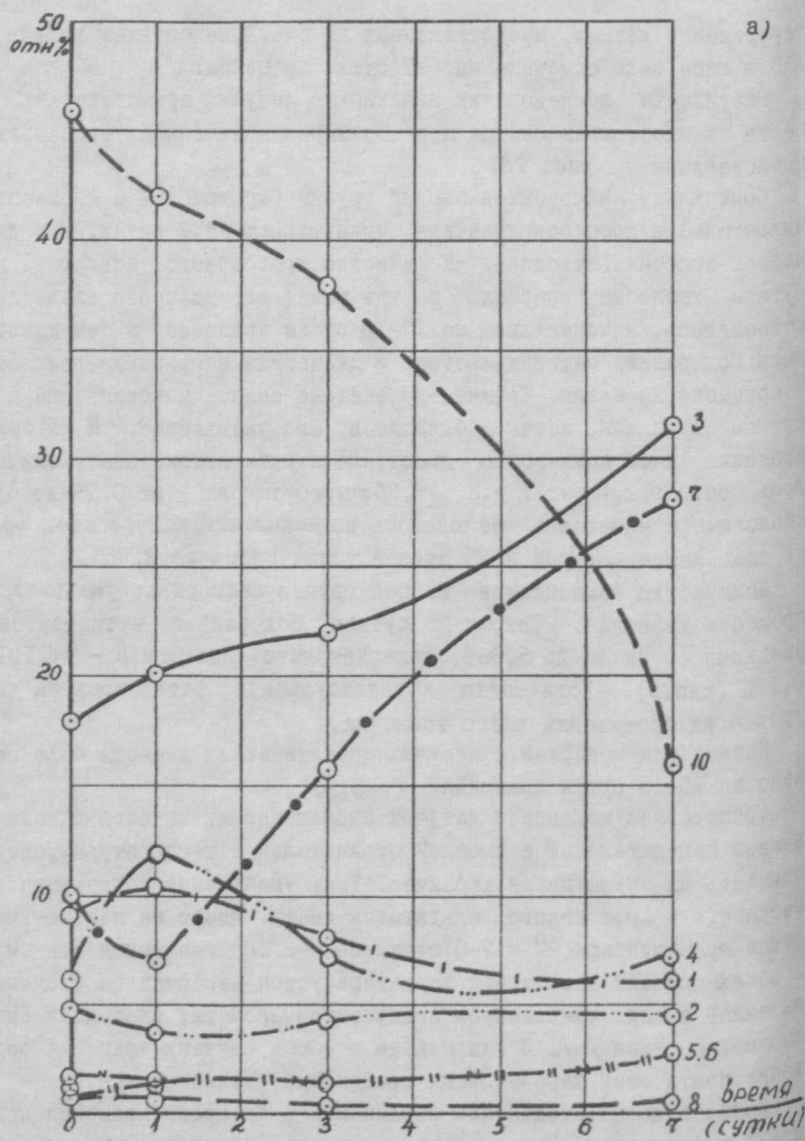
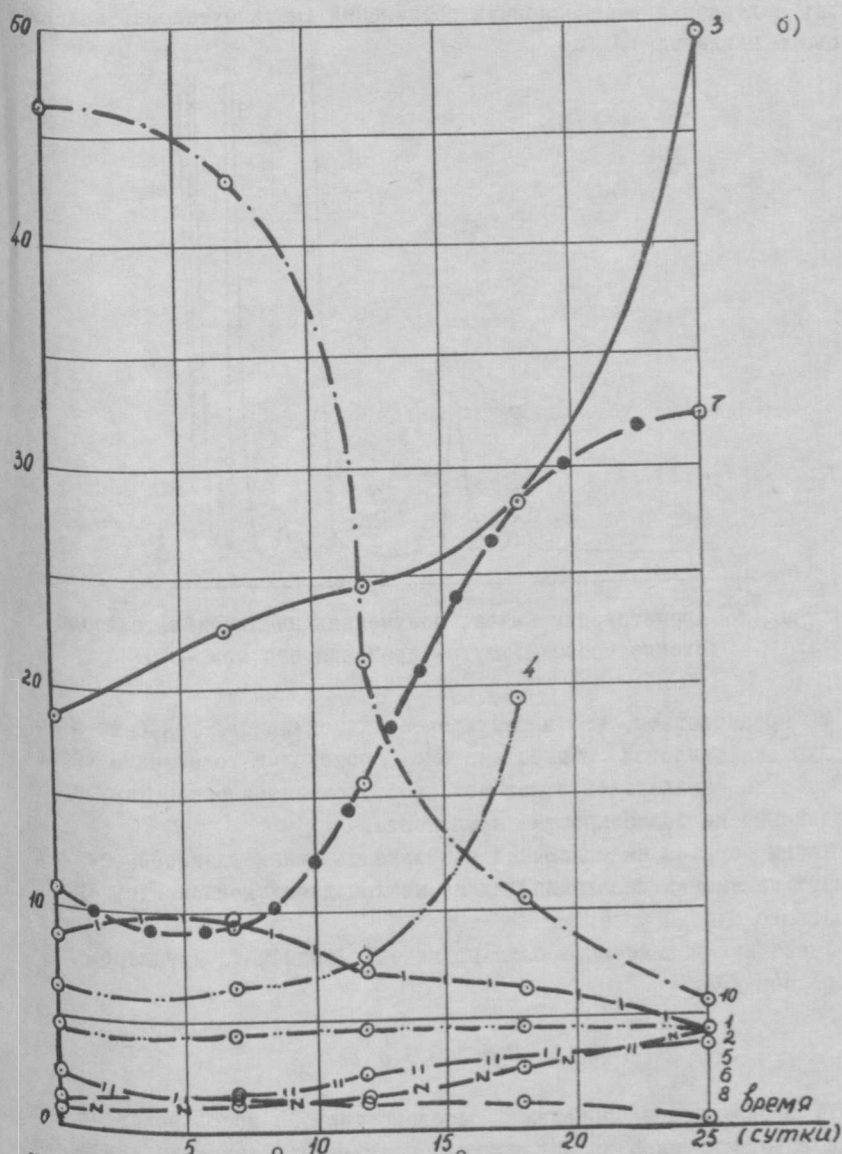


Рис. 2 а,б. Изменение ароматических веществ мяса.
 1. Ацетон. 2. Изомасляный альдегид. 3. Метилэтилкетон +
 фицирован. 7. Кротоновый альдегид. 8. Валериановый альдегид.



хранившегося при $+2^{\circ}$ (а) и при -2° (б).
 диацетил. 4. Не идентифицирован. 5. Изобутанол. 6. Не иденти-
 9. Метилдисульфид. 10. Метилбутанол.

нием содержания высококипящих соединений (метилбутанола, валерианового альдегида).

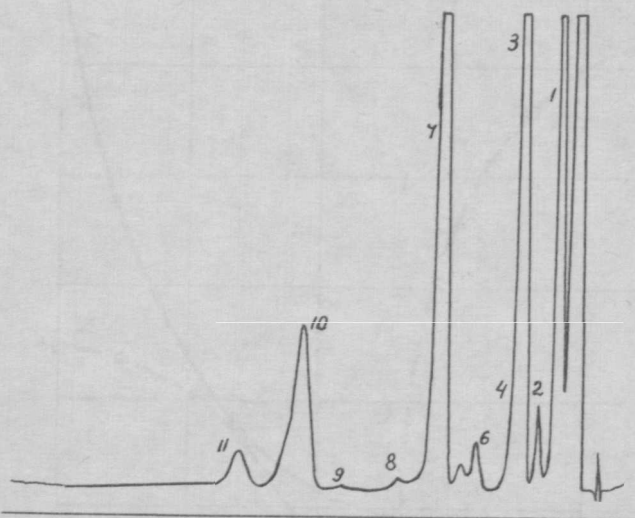


Рис. 3.^x Ароматограмма мяса, полученная на динонилфталатной колонке после 25 суток хранения его при -2° .

Мы предполагаем, что в результате холодильного хранения и последующей тепловой обработки мяса происходит окисление высших спиртов до альдегидов и кетонов и разложение высокомолекулярных соединений на более простые компоненты.

Таким образом не исключена возможность связи взаимнопротивоположных изменений высококипящих и низкокипящих компонентов ароматического букета мяса.

Указанная взаимосвязь была подмечена Лэндманом, Батцлером /13/ и Кроссом /9/.

В В О Д Ы

I. В результате проведенных исследований, с использованием метода газожидкостной хроматографии, установлена динамика изменений

^x) Положение позиций рис. 3 - аналогично положению позиций рис. I.

летучих ароматических веществ при низкой положительной и высокой отрицательной температурах хранения мяса.

2. Установлено, что качественный состав ароматических веществ мяса при исследуемых режимах хранения одинаков.

3. В зависимости от состояния мышечной ткани из мяса выделено от 10 до 18 хроматографических фракций, из которых идентифицированы ацетон; изомасляный, кротоновый, валерьяновый альдегиды, диацетил, метилэтилкетон, изобутанол, метилбутанол и метилдисульфид.

4. В процессе хранения мяса наблюдаются значительные изменения летучих ароматических веществ, содержание одних при этом снижается, а других - возрастает. Уменьшению подвержены высококипящие соединения (метилбутанол и валерьяновый альдегид), а увеличению - низкокипящие (диацетил, метилэтилкетон и кротоновый альдегид).

5. Высказано предположение о наличии взаимосвязи в количественном изменении этих компонентов: нарастание содержания одних происходит за счет уменьшения количества других.

6. Динамика исследуемых ароматических веществ при испытуемых режимах хранения мяса идентична и отличается только скоростью их накопления. Количественный состав их находится в соответствии на 6-7-ые сутки хранения при 2° и 15-16-ые сутки при -2° .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бирчфилд Г., Сторрс Э.А. Газовая хроматография в биохимии. Изд. "Мир", М, 1964.
2. Головкин Н.А., Васильев А.А. Изменение содержания свободных аминокислот в мышечной ткани в связи с качественным состоянием мяса. XII Европейский конгресс работников НИИ мясн.пром., М, 1966.
3. Кауфман Ф.Л., Харлан Г.В. Использование газовой хроматографии при исследовании вкуса мяса. XII научная конференция, Чикаго, 1960.
4. Кузьмин М.П. Прикладная биохимия и микробиология, 2, 4, 1966.
5. Курко В.И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. Пищепромиздат, М, 1965.
6. Соловьев В.И. Созревание мяса. Теория и практика процесса. Пищепромиздат, М, 1966.
7. Bouthilet R.J. "Food Res.", 15, 4, 1950, 322-325.
"Food Res.", 16, 2, 1951, 137-141.
8. Casey M.J. "J. Food Sci.", 30, 1, 1965, 33.
9. Cross C.K. "J. Food Sci.", 30, 4, 1965, 610-614.
10. Croker E.C. "Food Res.", 13, 1948, 179-183.
11. Hornstein J. and Crowe P.F. "J. Agric. Food Chem.", 8, 6, 1960, 494-497.
12. Hofstrand J. "Food Res.", 25, 1960, 706.
13. Landmann W.A. and Batzer O.F. "J. Agr. Food Chem.", 14, 3, 1966, 210.
14. Macy R.L., Naumann H.O. and Bailey M.E. "J. Food Sci.", 29, 2, 1964, 136-148.
15. Pippen E.L. and Nonaka M. "Food Res.", 25, 6, 1960, 764-769.
16. Yueh M.U. and Strong F.M. "J. Food Chem.", 8, 6, 1960, 491-494.

LIST OF FIGURES

Fig. 1. The aromagram of fresh warm meat obtained on dinonyl-phthalate column.

1. acetone
2. isobutyric aldehyde
3. methyl-ethyl-ketone+diacetyl
4. unidentified
5. isobutanol
6. unidentified
7. crotonic aldehyde
8. valeric aldehyde
9. methyl-disulfide
10. methyl-butanol
- 11-18. unidentified

Fig. 2. Changes in the aromatic substances of meat stored at $+2^{\circ}\text{C}$ (a) and -2°C (b).

1. acetone
2. isobutyric aldehyde
3. methyl-ethyl-ketone+diacetyl
4. unidentified
5. isobutanol
6. unidentified
7. crotonic aldehyde
8. valeric aldehyde
9. methyl-disulfide
10. methyl-butanol

Fig. 3. The aromagram of meat obtained on dinonyl-phthalate column after 25-day storage at -2°C .

Note: Positions 1-18 are similar to those in Fig. 1.