

Рек/МР. G7

XIII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности. СССР

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ В КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Л.П. Лаврова, В.И. Соловьев, М.С. Каленова, Л.А. Бушкова,
Л.И. Морозова, Г.К. Еремина, О.П. Щеголева, Т.И. Рябова

А Н Н О Т А Ц И Я

В связи с имеющимися литературными данными о токсическом действии нитритов и нитратов, содержащихся в колбасных изделиях и свинокопченостях, были проведены исследования по выявлению возможности снижения их количества при производстве указанных продуктов.

Было исследовано влияние на качество изделий добавления нитрита в количестве:

в вареных колбасах	- 3, 5 и 10 мг% к весу мяса
в полукопченых и копчено-вареных колбасах	- 3, 5, 7,5 и 10 мг% -"
в свинокопченостях (окороках, корейках, грудинках, шейках, филеях)	- 0,075 и 0,05% к весу рассола

Контрольные образцы полукопченых, копчено-вареных колбас и свинокопченостей готовили с применением смеси нитрита и нитрата либо одного нитрата.

Установлено, что добавление нитрита при производстве вареных колбас (5 мг%), полукопченых и копчено-вареных колбас (7,5 мг%), а также в шприцовочный и заливочный рассолы - (соответственно) для вареных и копчено-вареных окороков (0,075 и 0,05%) обеспечивает получение достаточно интенсивной и устойчивой окраски. При этом остаточное количество нитрита не превышает 3 мг%, а нитрата - в свинокопченостях снижается в 5-10 раз.

ON THE POSSIBILITY OF DECREASING FREE NITRITES AND
NITRATES IN SAUSAGE PRODUCTS

L.P.Lavrova, V.I.Solovyov, M.S.Kalyonova, L.A.Boushkova,
L.I.Morozova, G.K.Eryomina, O.P.Schyogoleva, T.I.Ryabova

S U M M A R Y

Due to the data available in literature on the toxic effect of nitrites and nitrates, contained in sausages and smoked pork meats, studies were conducted to reveal the way to reduce the amounts of these substances during processing.

The quality of products was studied as effected by the addition of the following quantities of nitrites:

cooked-and-smoked sausages - 3, 5 and 10 mg% of the meat weight;

semi-smoked and summer-type sausages - 3, 5, 7.5 and 10 mg% -" -" ;

smoked pork meats (ham, rib-back, belly, neck, loin) - 0.075 and 0.05% of the brines weight.

Control samples of semi-smoked and summer-type sausages and of smoked pork meats were prepared with the use of a nitrite and nitrate mixture or nitrate alone.

It has been established that the addition of 5 mg% nitrite for cooked-and-smoked sausages, 7.5 mg% for semi-smoked and summer-type sausages and 0.075-0.05% to pumping and cover pickles (respectively) for cooked and smoked-and cooked hams, provides the development of a sufficiently intensive and stable colour; here the residual amount of nitrite does not exceed 3 mg% and the content of nitrate in smoked pork meats decreases by 5 to 10 times.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT DER HERABSETZUNG DES GEHALTES
AN FREIEN NITRITEN UND NITRATEN IN DEN WURSTWAREN

L.P.Lawrowa, W.I.Solowjew, M.S.Kaljenowa, L.A.Buschkowa,
L.I.Morosowa, G.K.Jeriemina, O.P.Stschjegolewa, T.I.Rjabowa

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

Im Zusammenhang mit den Literaturangaben über die toxische Einwirkung von Nitriten und Nitraten, die in den Wurstwaren und Räucherwaren enthalten sind, wurden Untersuchungen über die Möglichkeit der Herabsetzung deren Gehaltes bei der Herstellung von oben genannten Produkten durchgeführt.

Es wurde der Einfluß von Nitrit auf die Qualität der Endprodukte studiert, wobei es in folgenden Mengen zugegeben wurde:

in Brühwürste	- 3,5 und 10 mg% vom Fleischgewicht
in geräucherte Würste und Kochwürste	- 3,5, 7,5 und 10 mg% vom Fleischgewicht
in Räucherware (Schinken, Brust-, Bauch- und Kammstücke, Filets)	- 0,075 und 0,05% vom Pökellakegewicht

Die Kontrollproben von geräucherten Würsten, Kochwürsten und Räucherwaren wurden unter Anwendung des Gemisches von Nitrit und Nitrat oder nur mit Nitrat hergestellt.

Es wurde festgestellt, daß eine genügend intensive und stabile Pökelfarbe erzielt wird, wenn Nitrit in der Menge 5 mg% bei der Brühwurstherstellung, 7,5 mg% bei der Herstellung von geräucherten Würsten und Kochwürsten, 0,075 und 0,05% bei der Herstellung von gekochten sowie geräucherten Schinken in die Spritzpökellake und Aufgußlake zugegeben wird. Dabei beträgt der Nitritrestgehalt nicht mehr als 3 mg%, und der Nitratrestgehalt wird in den Räucherwaren ums 5-10fache herabgesetzt.

INSTITUT DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES SUR LES VIANDES
DE L'URSS

DE LA POSSIBILITE DE REDUCTION DE LA TENEUR EN NITRITES ET
NITRATES LIBRES DANS LES CHARCUTERIES

L.P.Lavrova, V.I.Soloviev, M.S.Kalenova, L.A.Bouchkova,
L.I.Morossova, G.K.Eremina, O.P.Stchegoleva,
T.I.Riabova

S O M M A I R E

En concordance avec des données littéraires sur l'action toxique des nitrites et des nitrates, qui se trouvent dans la charcuterie, on menait des essais sur la révélation de la possibilité de la réduction de leur quantité lors de la production de ces produits.

On examinait la qualité du produit selon l'addition du nitrite en quantité:

pour les saucissons cuits	- 3,5 et 10 mg% (par le poids des viandes)
pour les saucissons demi-fumés et fumés-cuits	- 3,5, 7,5 et 10 mg% -"- -"- -"-
pour les porcs fumés (jambons, poitrines fumées, cous, filets)	- 0,075 et 0,05% par le poids de la saumure

Des échantillons de contrôle des saucissons demi-fumés, fumés-cuits et des porcs fumés étaient préparés par l'utilisation de mélange de nitrite et de nitrate ou par l'utilisation d'un seul nitrate.

On établit que l'addition de 5 mg% du nitrite lors de la production des saucissons cuits, de 7,5 mg% du nitrite pour des saucissons demi-fumés et fumés-cuits et 0,075 et 0,05% dans les saumures par injection et d'immersion (conformément) pour des jambons cuits et fumés-cuits assure la coloration assez intense et stable. Alors que la quantité restante du nitrite ne dépasse pas 3 mg% et la quantité du nitrate dans les porcs fumés réduit de 5 à 10 fois.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ
НИТРИТОВ И НИТРАТОВ В КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Л.П. Лаврова, В.И. Соловьев, М.С. Каленова, Л.А. Бушкова,
Л.И. Морозова, Г.К. Еремина, О.П. Щеголева, Т.И. Рябова

В настоящее время имеются данные о возможном побочном токсическом действии нитритов и нитратов, указывающие на необходимость решения вопросов о максимальном снижении их количества или полной замене при производстве колбасных и ветчинных изделий.

По мнению Субботина, нитраты не являются самостоятельными метгемоглинообразователями, но под влиянием микрофлоры пищеварительного тракта переходят в нитриты и таким образом оказывают токсическое действие.

Попов, Субботин, Келети, Каменский, Капанадзе и другие /1,2,5,6,7,9,10,11/ установили токсическое действие нитритов и нитратов при употреблении воды, содержащей в определенных концентрациях эти соли.

Попов, Субботин, Штанников /5,6 и 9/ описали случаи метгемоглобинемии, иногда оканчивающейся летальным исходом, связанные с попаданием в организм нитритов и нитратов, содержащихся в продуктах.

Мясников /4/, исследуя 300 образцов различных видов колбасных изделий, установил существование параллелизма между концентрацией нитратов и нитритов в продукте и количеством метгемоглобина в крови подопытных животных.

Так, при введении нитрита путем скармливания животным колбасы из расчета 0,1 мг нитрита на кг веса, у них констатировалось 2,4% метгемоглобина в крови, при 0,5 мг нитрита - 8% и при 2 мг нитрита - 14,9% метгемоглобина.

При этом было отмечено, что колбасные изделия, содержащие одновременно нитриты и нитраты, обладают повышенным метгемоглинообразующим эффектом.

С целью снижения возможного токсического воздействия нитритов

и нитратов гигиенисты СССР предлагают установить максимально допустимое количество свободных нитритов в колбасных изделиях - до 2,5-3 мг%.

Наши исследования были направлены на выяснение возможности исключения нитрата с целью получения более стабильного количества свободного нитрита в готовых изделиях и на установление минимального количества вводимого нитрита, позволяющего сохранить качество готового продукта.

В настоящее время в СССР при посоле мяса для колбасных изделий на каждые 100 кг добавляют 100 г нитрата или 10 г нитрита, или их смесь (50 г нитрата, 5 г нитрита).

При посоле окороков и рулетов применяют смесь: в шприцовочный рассол вводят 0,5% нитрата и 0,05% нитрита, в заливочный - 0,5% нитрата к весу рассолов. При посоле кореек, грудинки, шеек, филеёв используют, как правило, нитрат в количестве 0,5% к весу заливочного рассола.

Кроме этого при посоле свинокопченостей в состав натирочной посолочной смеси включается нитрат (2% к весу смеси при посоле окороков и рулетов и 40 г на 100 кг сырья при посоле шеек, филеёв и т.д.).

В Советском Союзе техническими условиями допускается не более 20 мг свободного нитрита в 100 г готового продукта, содержание нитрата не нормируется.

Экспериментальные исследования

Было исследовано влияние некоторых доз нитрита и нитрата при изготовлении вареных, полукопченых, варено-копченых колбас и свинокопченостей: окороков (вареных, копчено-вареных, сырокопченых), кореек, грудинки, шеек, филеёв (сырокопченых).

Для выявления влияния вида мяса на связывание нитрита, колбасы изготовляли из говяжьего, свиного мяса или их смеси.

При изготовлении вареных колбас нитрит вводили в количестве 3; 5 и 10 мг%; полукопченых и варенокопченых - I; 3; 5; 7,5; 10 мг% и смесь из 5 мг% нитрита и 25 мг% нитрата.

Дозы нитрита - I и 3 мг% исследовали с одновременным введением в фарш 10 мг% изоаскорбината натрия.

При посоле свинокопченостей были применены следующие количест-

ва нитрита и нитрата, в %:

Наименование рассола или смеси	Окорока				Корейки, шейки,	грудинки, филей
	нит- рит	нит- рат	смесь		нитрит	нитрат
			нитрит	нитрат		
1. Шприцовочный рассол опытный	0,05 и 0,075					
контрольный			0,05	0,5		
2. Натирочная по- солочная смесь		2				1,5
3. Заливочный рассол опытный	0,05				0,05 и 0,075	
контрольный		0,5				0,5

Изготовление колбасных изделий и свинокопченостей производи-
лось в соответствии с технологическими инструкциями.

Повторность опытов при изготовлении колбас и свинокопченостей
была 3-5-кратная.

Во всех образцах исследовались ~~дифференци~~ содержание свобод-
ного нитрита и нитрата, интенсивность и устойчивость окраски (по-
содержанию нитрозопигмента), а также проводилась органолептическая
оценка.

Результаты

Вареные колбасы. Окраска при всех исследуемых дозах нитрита бы-
ла удовлетворительной, но с уменьшением количества введенного нит-
рита интенсивность ее снижалась. Содержание свободного нитрита
уменьшалось в той же зависимости (табл. I, рис. I).

Дозировка нитрита 5 мг% создавала хорошую и устойчивую окраску
готовой колбасы при содержании остаточного нитрита менее 2,5 мг%.

Таблица I

Влияние различных дозировок нитрита на органолептические свойства колбасных изделий

Дозировка нитрита, нитрата, изоаскорбината натрия, мг%	Органолептическая оценка, баллы		
	цвет	аромат	вкус
I	2	3	4

Московская вареная I-го сорта

3 - нитрита	4.87	-	-
5 - нитрита	4.87	-	-
10 - нитрита	5.00	-	-

Столовая вареная 2-го сорта

3 - нитрита	4.19	-	-
5 - нитрита	4.81	-	-
10 - нитрита	5.00	-	-

Украинская полукопченая I-го сорта

I - нитрита			
10 - изоаскорбината натрия	2.20	2.66	3.33
3 - нитрита			
10 - изоаскорбината натрия	3.70	3.96	3.87
5 - нитрита	3.98	4.04	3.92
10 - нитрита	4.41	4.14	4.07
5 - нитрита			
25 - нитрата	4.32	4.12	4.01

Московская варено-копченая высш. сорта

3 - нитрита			
10 - изоаскорбината натрия	3.37	3.69	3.77
3 - нитрита	3.49	3.83	3.76
5 - нитрита	3.88	3.77	4.10
7,5 - нитрита	4.22	4.02	4.02
5 - нитрита			
50 - нитрата	3.68	3.92	4.02

Свиная варено-копченая высш. сорта

3 - нитрита			
10 - изоаскорбината натрия	3.30	3.69	3.87
3 - нитрита	3.05	3.53	3.66
5 - нитрита	3.53	3.69	3.76

I	2	3	4
7,5 - нитрита	3.55	3.72	3.77
10 - нитрита	4.47	3.91	3.87
5 - нитрита			
50 - нитрата	4.15	3.79	3.89

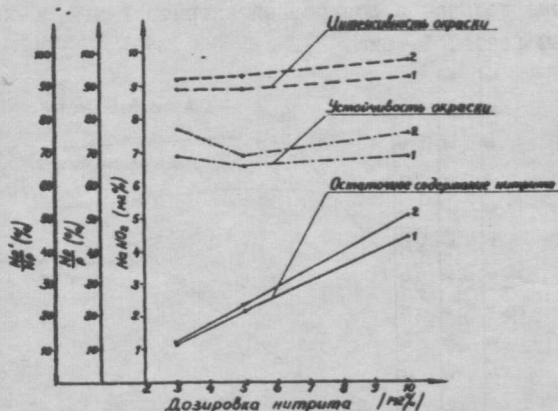


Рис. I. Физико-химические показатели вареных колбас

I - колбаса из говяжьего мяса,
2 - колбаса из смеси говяжьего и свиного мяса

Полукопченые колбасы. В результате проведенной работы было установлено, что добавление I и 3 мг% нитрита не обеспечивает развития достаточно интенсивной и устойчивой окраски колбасы. Добавление изоаскорбината натрия при этом не дало положительных результатов.

При добавлении к сырью 10 мг% нитрита окраска колбасы была очень яркой при содержании свободного нитрита выше 3 мг%.

Интенсивную и устойчивую окраску имели образцы колбасы, приготовленные с добавлением 7,5 мг% нитрита. Причем, содержание остаточного нитрита в готовом продукте не превышало 2,5 мг%.

Интенсивная окраска этой группы колбас сохранялась и после хранения в течение 10 дней при 10°.

Приготовление полукопченой колбасы с дозировкой нитрита 7,5 мг% дало хорошие результаты в условиях производства.

Добавление нитрата при посоле сырья не оказало положительного влияния на качество колбасы.

Содержание нитрозопигмента и устойчивость окраски во всех образцах, кроме колбасы с дозировкой нитрита 1 мг%, были практически одинаковы (табл. I, рис. 2).

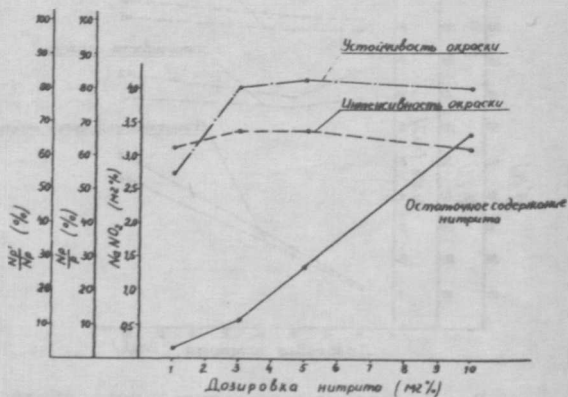


Рис.2. Физико-химические показатели полукопченых колбас

Варено-копченые колбасы. Дозировка нитрита 7,5 мг% при содержании остаточного нитрита ниже 3 мг% обеспечивала интенсивную и устойчивую окраску продукта. Причем, в говяжьей колбасе остаточного нитрита было значительно меньше, чем в свиной.

В образцах варено-копченых колбас, изготавливаемых с нитритом и нитратом, содержание свободного нитрита не было высоким, но эти колбасы содержали значительное количество нитрата (до 90% к внешнему), что нежелательно с гигиенической точки зрения (табл. I, рис. 3).

Свинокопчености. В вареных и копчено-вареных окороках замена смеси нитрата и нитрита нитритом (0,075%) в шприцовочном рассоле и нитрата - нитритом в заливочном рассоле в 58% опытов позволила получить более интенсивную и равномерную окраску.

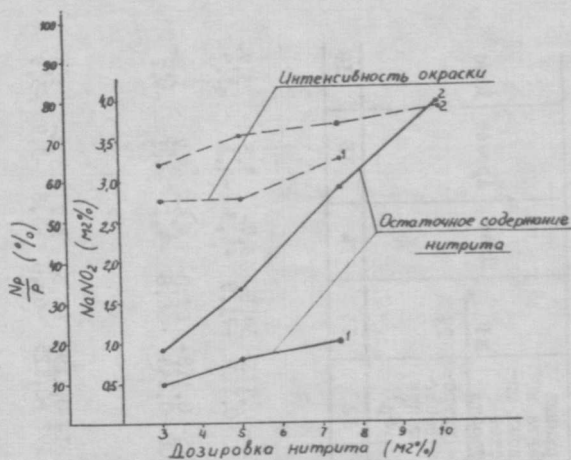


Рис. 3. Физико-химические показатели варено-копченых колбас

- 1 — колбаса из говяжьего мяса,
2 — колбаса из свиного мяса

При снижении количества нитрита в шприцовочном рассоле до 0,05% к его весу в 44% опытов окраска свинокопченостей имела серый оттенок.

При всех исследованных дозах содержание свободного нитрита колебалось от 0 до 1,5 мг%, не достигая в большинстве опытов 1 мг%.

Остаточное содержание нитрата в готовом продукте резко снижалось при замене нитритом смеси в шприцовочном и нитрата — в заливочном рассолах (от 49–59 до 5,8–7,7 мг%).

При изготовлении сырокопченых изделий (окороков, кореек, грудинок, шеек, филеев) применение нитрита в количестве 0,05 и 0,075% позволяет получить продукт с хорошими органолептическими свойствами, но остаточное содержание нитрита резко колеблется и значительно превышает 3 мг%.

Так в сырокопченых окороках оно колебалось от 0 до 6,7 мг%, в корейках — от 1,8 до 4,5 мг%, грудинках — от 2,7 до 11,5 мг%, шейках — от 0,1 до 8,1 мг% и в филее — от 0,1 до 10,8 мг%.

Содержание свободного нитрата уменьшалось в 5–10 раз.

Значительные колебания в содержании свободного нитрита и нит-

Влияние количества нитрита и нитрата на качественные показатели окороков

Наименование образцов	Количество нитрита и нитрата в рассолах, %		рН		Содержание влаги, %	Остаточное содержание нитрита, мг%		Остаточное содержание нитрата, мг%		Интенсивность окраски		Органолептическая оценка, баллы			
	в шприцовочном	в заливочном	исходного сырья	готового продукта		в продукте	не сухое вещество продукта	в продукте	не сухое вещество продукта	содержание пигмента в единицах оптической плотности	НР		Цвет	Аромат	Вкус
											общего (Р)	нитрозопигмента (Н _Р)			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Вареные окорока

опытные	нитрит 0,075	нитрит 0,05	5,45- -5,60	6,20- -6,25	66,4- -67,8	0,30- -1,85	0,90- -4,13	4,02- -10,66	12,3- -33,7	0,162- -0,221	0,116- -0,121	54,8- -71,9	3,7- -4,3	3,5- -4,4	3,7- -3,9
контрольные	нитрит 0,05	нитрат 0,5	5,45- -5,60	6,20- -6,25	66,5- -69,9	0,36- -1,35	1,08- -4,48	77,40- -98,5	240,4- -327,2	0,115- -0,208	0,118- -0,144	63,0- -66,8	3,6- -4,1	3,7- -4,1	3,8- -4,2

Копчено-вареные окорока

опытные	нитрит 0,075	нитрит 0,05	5,85- -5,95	6,10- -6,23	67,1- -70,4	0,75- -1,50	2,28- -5,06	8,03- -9,29	24,56- -34,1	0,181- -0,192	0,119- -0,125	63,3- -65,6	3,7- -3,8	3,4- -3,9	3,5- -3,9
---------	-----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	------------------	------------------	----------------	--------------	--------------	--------------

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
конт- роль- ные	нитрит 0,05	нитрат 0,5	5,85- -5,95	6,15- -6,25	65,9- -67,2	0,66- -1,38	2,01- -4,05	66,5- -74,5	197,9- -220,3	0,193- -0,264	0,116- -0,167	58,5- -64,2	3,8- -3,9	3,5- -3,8	3,7- -4,2
	нитрат 0,5														
Копчено-вареные окорока (после хранения)															
опыт- ные	нитрит 0,075	нитрит 0,05	5,70- -5,95	6,09- -6,26	67,0- -67,7	0,72- -1,98	2,23- -6,13	8,76- -19,71	26,57- -61,0	0,160 -0,256	0,111- -0,173	63,3- -69,4	3,7- -4,2	3,7- -4,0	3,4- -4,0
конт- роль- ные	нитрит 0,05	нитрат 0,5	5,70- -5,95	6,03- -6,25	66,5- -69,2	0,30- -1,86	0,93- -6,04	61,3- -115,41	190,1- -374,5	0,167- -0,272	0,125- -0,189	57,9- -75,1	3,8- -4,0	3,5- -3,7	3,2- -3,9
	нитрат 0,5														

рата, по нашему мнению, объясняются внесением их на нескольких стадиях технологического процесса, обуславливающим неравномерность накопления их в продукте.

В результате выполненных исследований отобраны оптимальные дозы нитрита для посола вареных и копчено-вареных окороков (0,075% нитрита в шприцовочном рассоле и 0,05% нитрита - в заливочном), которые были апробированы в производственных условиях.

Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, по содержанию свободного нитрита и интенсивности окраски между опытными и контрольными образцами окороков различий не установлено.

Содержание свободного нитрата в опытных образцах снижается в 5 и более раз по сравнению с контрольными.

Органолептическая оценка подтверждает возможность получения окороков хорошего качества при использовании нитрита в указанной дозировке.

При хранении опытных образцов в течение 5 сут. при 12° качество их не снижалось против контрольных.

Исследования по группе сырокопченых изделий продолжаются.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при производстве вареных колбас количество нитрита может быть снижено до 5 мг% в сравнении с принятым в практике 10 мг%, а для полукопченых и варено-копченых колбас - до 7,5 мг%, вместо обычно добавляемой смеси, состоящей из 5 мг% нитрита и 25 мг% нитрата; при производстве свинокопченостей смесь нитрита (0,05%) и нитрата (0,5%) может быть заменена нитритом в количестве 0,075% в шприцовочном и 0,05% в заливочном рассолах для вареных и копчено-вареных окороков.

При использовании указанных дозировок нитрита его остаточное содержание в продукте не превышает 3 мг%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капанадзе Ш.Х. "Гигиена и санитария", 9,7, 1961.
2. Келети И., Каменски П. "Гигиена и санитария" 8, 1959, 65.
3. Крылова Н.Н., Лаврова Л.П. "Мясн.индустр. СССР", 4, 1952, 28.
4. Мясников С.П. "Гигиена и санитария". 8, 1965, 144.
5. Попов В.И. "Гигиена и санитария", 3, 1964, 28.
6. Субботин Ф.Н. "Гигиена и санитария", 3, 1953, 27.
7. Субботин Ф.Н. "Гигиена и санитария", 2, 1961, 13.
8. Субботин Ф.Н. "Гигиена и санитария", 10, 1962, 79.
9. Штанников Е.В. "Гигиена и санитария", 3, 1963, 16.
10. "J. National Provisioner" 7, 18, 1964, 151.
11. Thal W., Lachhein R., Martined M. "Arch. Toxicol", 1961, 19, 25.
12. "The science of meat and meat products" - American meat institute foundation.

L I S T O F F I G U R E S

Fig. 1. Physico-chemical indices of cooked-and-smoked sausage.

1. beef sausage
 2. beef and pork sausage
 3. nitrite doses, mg%
- the residual nitrite content
— · — · — colour stability
- - - - colour intensity

Fig. 2. Physico-chemical indices of semi-smoked sausage.

1. nitrite doses, mg%
- the residual nitrite content
- - - - colour intensity
— · — · — colour stability

Fig. 3. Physico-chemical indices of summer-type sausage.

1. beef sausage
 2. pork sausage
 3. nitrite doses, mg%
- the residual nitrite content
- - - - colour intensity

top

door

Rotterdam 1967/II

98

XIII Европейский конгресс работников НИИ
мясной промышленности

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности, СССР

Der Einfluss von einigen physikalischen und
chemischen Faktoren auf die Muskelgewebspigme.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА
ПИГМЕНТЫ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ

Н.Н.Крылова, И.Н.Луконина

KRYLOVA, LUKONINA

А Н Н О Т А Ц И Я

Изучено влияние посолочных ингредиентов на конверсию пигментов
мяса в зависимости от pH и температуры.

Изменение миоглобина и его производных исследовано методом
абсорбционной спектрофотометрии на регистрирующем приборе СФ-10.

Проведено моделирование процесса посола на растворах миоглоби-
на, выделенного из мышечной ткани крупного рогатого скота. При
этом выявлена зависимость между скоростью окисления пигмента, pH
и температурой.

Изучено влияние различных концентраций нитрита натрия на кон-
версию миоглобина в модельных опытах.

Аналогичные исследования изменений пигментов мяса выполнены на
мышце *longissimus dorsi*.

MUSCLE PIGMENTS AS INFLUENCED BY SOME PHYSICAL AND
CHEMICAL FACTORS

N.N.Krylova, I.N.Lukonina

S U M M A R Y

The influence of curing ingredients on meat pigments conversion was studied in relation to pH and temperature.

The alterations of myoglobin and its derivatives were found by absorption spectrophotometry on a recording apparatus CQ-10.

The modelled curing process was studied on the solutions of myoglobin isolated from the muscle tissue of cattle. A relationship was found among the rate of pigment oxidation, the pH-value and temperature.

The influence of various concentrations of sodium nitrite on myoglobin conversion was studied in model experiments.

Similar studies into meat pigments changes were carried out on the long. dorsi muscle.

DER EINFLUSS VON EINIGEN PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN
FAKTOREN AUF DIE MUSKELGEWEBSPIGMENTE

N.N.Krylowa, I.N.Lukonina

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Einfluß von Pökelingredienzen auf die Farbstoffskonversion im Fleisch in Abhängigkeit von pH und Temperatur untersucht.

Die Veränderung von Myoglobin und dessen Derivaten wurde mittels Absorptions-Spektrophotometrie mit Hilfe eines Registriergerätes CQ-10 studiert.

Die Modelluntersuchung des Pökelvorganges wurde mit den Myoglobinlösungen durchgeführt, wobei das Myoglobin aus dem Muskelgewebe der Rinder gewonnen worden war. Dabei wurde die Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der Farbstoffsoxydation, pH und der Temperatur aufgewiesen.

Bei den Modellversuchen wurde der Einfluß von verschiedenen Natriumnitritkonzentrationen auf die Myoglobinkonversion studiert.

Die ähnlichen Untersuchungen über die Veränderung von Fleischpigmenten wurden mit *M. longissimus dorsi* durchgeführt.

INFLUENCE DE CERTAINS FACTEURS PHYSIQUES ET CHIMIQUES
SUR LES PIGMENTS DU TISSU MUSCULAIRE

N.N.Krilova, I.N.Loukonina

S O M M A I R E

On étudiait l'influence des ingrédients de salaison sur la conversion des pigments des viandes dépendant de pH et de la température.

Le changement de la myoglobine et ses dérivées était étudié par la méthode de la spectrophotométrie d'absorption sur l'appareil d'enregistrement CΦ-10.

On faisait le modelage du procédé de salaison sur les solutions de la myoglobine séparées du tissu musculaire du bétail.

Lors de ce procédé on établit la dépendance entre la vitesse de l'oxydation du pigment, pH et la température.

On étudiait l'influence du nitrite de soude de diverses concentrations sur la conversion de la myoglobine dans les essais modèles.

Des essais analogues sur les changements des pigments des viandes étaient faits sur le muscle longissimus dorsi.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА
ПИГМЕНТЫ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ

Н.Н. Крылова, И.Н. Луконина

Соленые и варено-соленые мясные изделия занимают значительный удельный вес среди продукции, выпускаемой мясной промышленностью. Поэтому исследование факторов, влияющих на образование и стабильность пигментов соленого мяса, является важным вопросом, более глубокое изучение которого позволит выпускать продукцию высокого качества.

Новые данные гигиенистов о токсичности некоторых добавок, в частности нитритов и нитратов, применяемых при посоле мяса, заставляют исследователей определить минимальные дозы этих веществ с тем, чтобы готовый продукт имел стабильную розово-красную окраску и только следы свободного нитрита.

Несмотря на значительное количество работ /1,2,3,4/ по изучению образования нитропигментов в мясе, сведений относительно конверсии пигментов и образования нитропроизводных недостаточно. Естественно, что при таком сложном процессе как посол мяса, где происходит взаимное влияние посолочных ингредиентов, компонентов мышечной ткани и условий внешней среды, трудно выяснить направленность реакций взаимодействия нитритов с пигментами мышечной ткани.

Некоторые исследователи /5,6/ с целью более детального изучения механизма образования нитропигментов использовали растворы гемоглобина. Выбор такого объекта для изучения обусловлен тем, что гемоглобин легко кристаллизуется и его можно получать в больших количествах. Миоглобин, в отличие от гемоглобина, трудно выделить из мышечной ткани и получить в нужном количестве. Кроме того в настоящее время выявлено, что молекулы миоглобина и гемоглобина несколько отличаются по своему строению и физико-химическим свойствам. Поэтому поведение пигментов мышечной ткани особенно важно изучать на миоглобине тем более, что работ в этом направлении сделано мало.

Целью настоящей работы является исследование влияния посолочных ингредиентов на пигменты мышечной ткани.

Материал и методы

В качестве субстрата для изучения действия посолочных ингредиентов были использованы три препарата миоглобина. Кроме того были проведены опыты непосредственно на мясе (*m. longissimus dorsi*) в 5-кратной повторности.

Для выделения миоглобина из мышечной ткани крупного рогатого скота был использован метод Снидера и Айреса /7/ в сочетании с методом Квинна с сотр. /8/, причем концентрирование водного раствора пигмента, в виду длительности протекания этого процесса, было модифицировано.

Кристаллизацию метмиоглобина проводили по методу Левиса и Швейгерта /9/. Чистоту полученных препаратов проверяли по содержанию железа роданидным методом.

После диализа и холодной стерилизации, путем пропускания через фильтр Зейца, устанавливали концентрацию растворов пигментов. Для этого пигмент переводили в цианметмиоглобин и измеряли оптическую плотность раствора при 540 мкм, полученное значение умножали на коэффициент 11,3 /10/.

Для проведения исследования использовали растворы миоглобина с концентрацией пигмента $0,05-0,06 \times 10^{-3}$ мм. Для восстановления метмиоглобина применяли дитионит натрия в количестве 0,06%, т.е. ниже концентрации, влияющей на скорость окисления миоглобина /7/.

Моделльные опыты проводили на растворах окси-и метмиоглобина, об изменении которых судили по максимуму поглощения при длинах волн - 580 и 632 мкм.

Определение содержания общего пигмента и нитрозопигмента проводили по методу Хорнса в модификации Датского института (P. Vacton).

Конверсию пигментов изучали методом абсорбционной спектрофотометрии на регистрирующем спектрофотометре СФ-10 в пределах длин волн от 400 до 700 мкм. Изменение окраски мяса определяли с помощью спектрального отражения. Количество нитритов по Гриссу. Измерение рН проводили на рН-метре ЛПУ-01.

Изменения миоглобина наблюдали через 2, 4, 6 и 24 часа.

Результаты и обсуждение

На полученных препаратах пигмента из мышечной ткани крупного рогатого скота была проведена серия опытов по моделированию процесса посола.

На изменение пигментов свежего мяса влияют такие факторы, как: свет, парциальное давление кислорода, рН, микроорганизмы, температура и т.д. При технологической переработке мяса для изготовления колбасных изделий к действию вышеуказанных факторов присоединяется еще влияние посолочных ингредиентов и дальнейшая термическая обработка. Поэтому интересно было проследить динамику изменений миоглобина при влиянии рН, температуры, а затем посолочных ингредиентов—поваренной соли и нитритов.

Изучение влияния рН на поведение миоглобина проводили в буферных системах при концентрации фосфатного буфера 0,25 М. Такая концентрация буфера является оптимальной при изучении скорости окисления миоглобина /II/.

Опыты проводили при рН 5,2, 5,6 и 6,4.

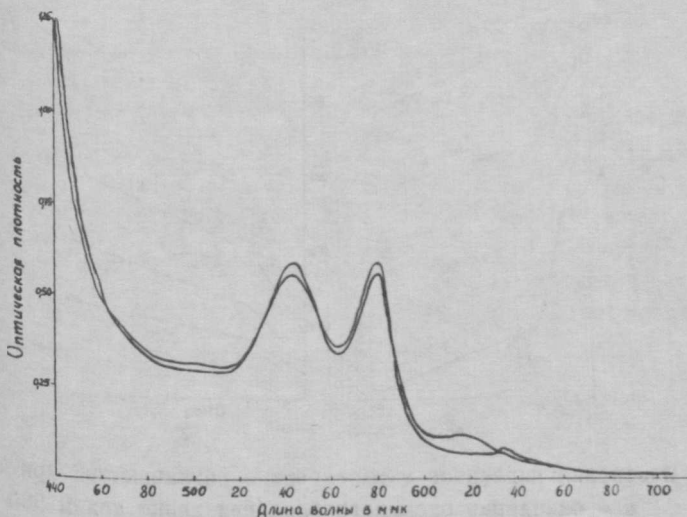


Рис. I. Спектральные кривые раствора пигментов при рН 5,2.

Как показали результаты исследований, исходные значения рН влияют на кинетику изменения миоглобина, т.е. на количество обра-

зовавшегося окси-и метмиоглобина. При pH 5,2 сразу образуется на 10% меньше оксимиоглобина, чем при pH 5,6 и 6,4, а количество метмиоглобина соответственно нарастает. Следует отметить, что при pH 5,2 появляется пик при длине волны 618 мк, пик нехарактерный для окси-и метмиоглобина, который свидетельствует о появлении в растворе еще третьего пигмента. Через 30 мин. наблюдается перемещение этого пика в сторону более длинных волн, и через 2 часа он полностью переходит в пик метмиоглобина при 632 мк (рис.1). Наблюдаемое нами явление находит подтверждение в литературе [12].

При pH 5,6 и 6,4 исходные количества окси-и метмиоглобина незначительно колеблются и не появляется пик при 618 мк.

Изучение изменений пигментов позволило установить, что скорость окисления оксимиоглобина и образования метмиоглобина нарастает к 6 час. при всех значениях pH. Однако количество образовавшегося метмиоглобина находится в прямой зависимости от pH (рис.2).

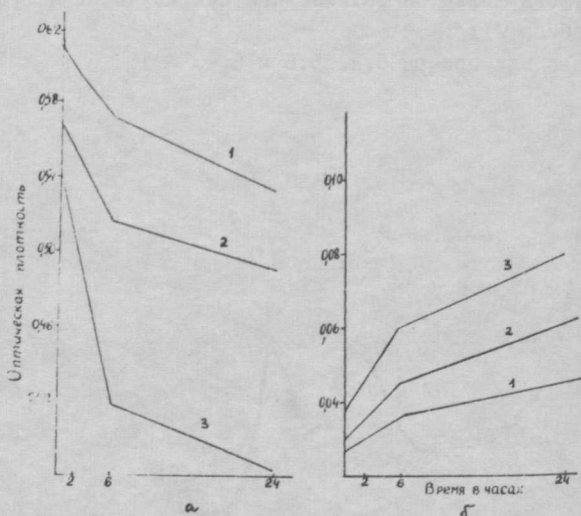


Рис.2. Изменения пигментов в растворах с различным pH при 4°:
 а - окисление оксимиоглобина (при длине волны 580 мк);
 б - образование метмиоглобина (при длине волны 632 мк);
 кривые: 1 - при pH 6,4
 2 - при pH 5,6
 3 - при pH 5,2

Аналогичные изменения пигментов происходят в полосе Сорс, т.е. полосе наиболее интенсивного поглощения простетической группы миоглобина. Как показали спектрофотометрические кривые, максимум поглощения оксимиоглобина в этой полосе находится при длине волны - 420 мкм, а метмиоглобина - 410 мкм. Смещение максимума поглощения от 420 мкм до 409-407 мкм подтверждает ход процесса окисления.

Конверсию пигментов в зависимости от pH изучали при различных температурных режимах: 4, 10 и -10°.

Повышение температуры ускоряло процесс окисления, однако исходное значение pH оказывало значительное влияние на количество образовавшегося окси- и метмиоглобина. При 10° оксимиоглобин более устойчив в растворах с pH 6,4. Так, количество оксимиоглобина в этом растворе через 24 часа уменьшилось примерно на 10% по сравнению с раствором, выдержанным такое же время при 4°. В растворе с pH 5,6, в аналогичных условиях, оксимиоглобин окислялся на 17,1%; наибольшие изменения происходили в растворе с pH 5,2, в котором содержание оксимиоглобина снизилось на 24,3%. При этом во всех растворах соответственно нарастало количество метмиоглобина.

Как показали опыты, наиболее резкие изменения происходили в растворах оксимиоглобина при -10°, что согласуется с литературными данными [13]. В растворах с pH 5,2, а также с pH 5,6, уже через 2 часа происходила денатурация пигмента, и весь оксимиоглобин окислялся до метмиоглобина; при pH 6,4 через этот же промежуток времени сохранялось значительное количество оксимиоглобина, и процесс окисления проходил значительно медленнее (рис.3).

Таким образом, до начала процесса посола пигменты мышечной ткани претерпевают окислительные изменения в зависимости от pH и температуры.

При добавлении поваренной соли к растворам пигмента происходит образование метмиоглобина, причем скорость реакции зависит от концентрации соли. В работе были исследованы концентрации соли от 0,5% до 2,5%. Было выявлено, что при добавлении 0,5% поваренной соли к растворам оксимиоглобина происходило образование метмиоглобина, более резкие изменения отмечены при добавлении 2,5% соли. Действие поваренной соли усиливалось при понижении pH, повышении температуры и продолжительности выдерживания растворов пигмента. Кроме того, добавление соли вызывало сдвиг реакции в более кислую сторону на 0,2 ед.

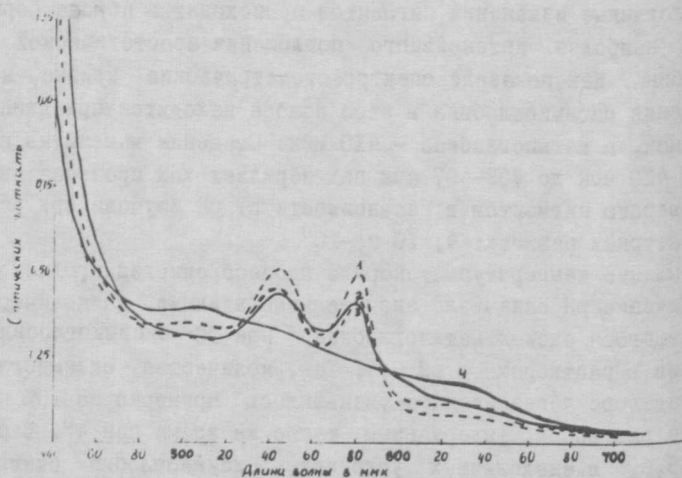


Рис.3. Спектральные кривые растворов пигментов при -10° :

- при pH 6,4: 1 - исходный раствор
 2 - через 2 часа
 при pH 5,2: 3 - исходный раствор
 4 - через 2 часа.

Изучение образования нитрозопигментов проводили на модельных опытах при добавлении различных количеств нитрита: 0,5, 1,0, 3,0, 5,0, 7,5 и 10 мг%. Как показали опыты, добавление к растворам пигмента незначительных количеств нитрита (0,5 мг%) вызывает образование метмиоглобина. Увеличение количества нитрита приводит к повышению скорости окисления миоглобина в метмиоглобин и образованию большего количества метмиоглобина в растворе. Следует отметить, что влияние нитрита на образование метмиоглобина значительно выше, чем действие поваренной соли.

При добавлении нитрита к раствору миоглобина был получен нитрозомиоглобин с максимумами поглощения при длинах волн - 546 и 578 мμ. Однако при добавлении нитрита к растворам оксимиоглобина и метмиоглобина не был получен нитрозомиоглобин, а происходило окисление оксимиоглобина и образование метмиоглобина (рис.4).

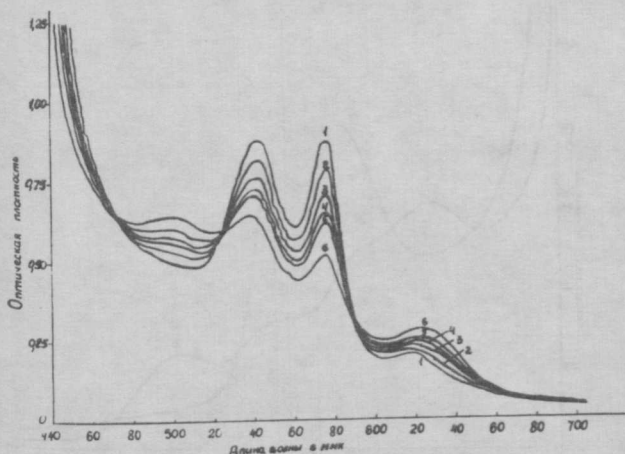


Рис.4. Спектрофотометрическое изменение, вызванное действием нитрита (10 мг%) на раствор оксимиоглобина:

кривые: I - исходный раствор

2 - через 5 мин. после добавления нитрита

3 - через 10 мин. после добавления нитрита

4 - через 15 мин. после добавления нитрита

5 - через 30 мин. после добавления нитрита

6 - через 1 час. после добавления нитрита

Раствор нитрозомиоглобина неустоек и разрушается на воздухе даже при 4° , при этом образуется метмиоглобин и незначительное количество оксимиоглобина (рис.5). В атмосфере азота устойчивость нитрозомиоглобина повышается и разрушение его происходит примерно в 3 раза медленнее.

При нагревании нитрозомиоглобин превращается в нитрозомиохромоген. Идентичные спектры нитрозомиохромогенов были получены при записи ацетоновых растворов пигментов в модельных опытах и ацетоновых вытяжек из мясного фарша. Следует отметить, что при любых концентрациях добавленного нитрита в растворах пигментов обнаруживались свободные нитриты.

Таким образом моделирование процесса посола на растворах миоглобина позволило выявить динамику изменений пигментов мышечной ткани.

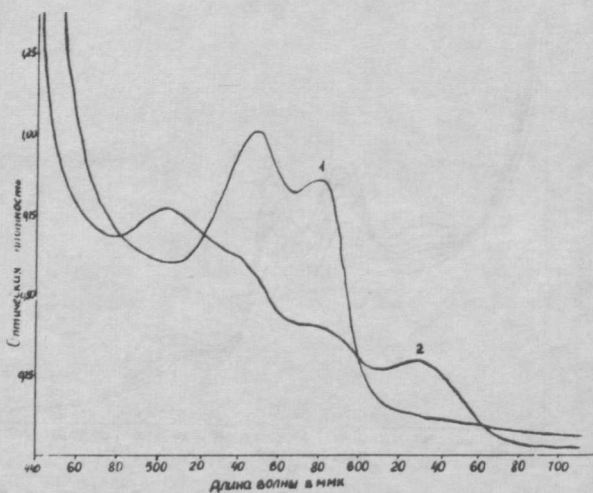


Рис.5. Спектральные кривые раствора нитрозомиоглобина:
 1 - исходный раствор
 2 - через 18 час.

В мясе, которое является сложной гетерогенной системой, в отличие от растворов миоглобина, посолочные ингредиенты реагируют не только с пигментами, но и с другими составными частями мяса. Поскольку в мясе значения pH варьируют в довольно широких пределах (5,2-6,5), для каждого опыта при определении влияния посолочных ингредиентов определялся исходный pH.

Добавление 2,5% поваренной соли к мясному фаршу с pH 5,6 вызвало образование метмиоглобина уже через 2 часа, в то время как в мясном фарше с pH 6,5 при снятии спектра появлялась слабая полоса отражения при длине волны 632 мкм только через 8 час. выдерживания фарша при температуре 4°. Следовательно, в процессе воздействия поваренной соли на фарш происходит окисление оксимиоглобина и образование метмиоглобина, скорость которого зависит от pH.

В соответствии с модельными опытами к соленому фаршу добавляли различные количества нитрита. Нитрит, в концентрации 0,5 мг%, оказывал аналогичное действие на пигменты мяса, т.е. вызывал образование метмиоглобина. С увеличением дозировки нитрита до 10 мг% количество метмиоглобина нарастало.

При нагревании 100–150г мясного фарша после выдержки в течение 2 час. при 18°, а затем 24 час. при 4°, с нитритом в количестве 3,0, 5,0, 7,5 и 10мг% было получено различное содержание нитрозомиохромогена. Фарш нагревали в стеклянных стаканах на водяной бане (75–80°) до достижения внутри его 68°. Так, при концентрации 3мг% было обнаружено 43% нитрозомиохромогена от общего количества пигмента, при 5 мг% – около 83%, а при 10 мг% наблюдалось некоторое снижение количества нитрозомиохромогена до 72%.

При выдерживании фарша с 3мг% нитрита в течение 24 час. и последующем нагревании в ацетоновых вытяжках нитрозомиохромоген не обнаруживался. В фарше с 10мг% нитрита было обнаружено в 2 раза меньше нитрозомиохромогена по сравнению с фаршем, выдержанным в течение 2 час. При дозировке 5 мг% нитрита через 24 часа выдерживания фарша количество нитрозомиохромогена уменьшилось только на 1/3 по сравнению с количеством, обнаруженным после выдержки в течение 2 час.

Заключение

На основании проведенных опытов при изучении влияния таких физико-химических факторов как pH, температуры и посолочных ингридиентов удалось уточнить ход реакции образования нитрозопигментов.

В модельных опытах было выявлено влияние pH и температуры на скорость окисления миоглобина. Образование метмиоглобина в больших количествах наблюдалось при pH 5,2 и температуре 10 и -10°, причем минусовая температура оказывала более резкое воздействие. Оптимальной является температура 4°, т.к. в этом случае оксимиоглобин окисляется медленнее.

При добавлении 2,5% поваренной соли образуется метмиоглобин, но действие соли, по сравнению с действием pH, температуры, концентрации нитрита, значительно меньше.

При нагревании, очевидно, оксимиоглобин диссоциирует, при этом в атоме железа освобождается связь для присоединения окиси азота, в результате чего образуется нитрозопигмент. В опытах на растворах метмиоглобина при добавлении нитрита не происходило образование нитрозопигмента, т.к. в системе отсутствовали восстановительные условия. В мясе метмиоглобин может быть восстановлен за счет

окислительно-восстановительных систем (таких как цистеин-цистеин, SH-глутатион-SS-глутатион, аскорбинат-дегидроаскорбинат), а также ферментных систем, и затем, вступая в реакцию с окисью азота, образовывать нитрозопигмент.

При посоле мяса важным фактором является время выдержки фарша с нитритом. Суточная выдержка приводит к уменьшению образовавшегося нитрозопигмента по сравнению с выдержкой в течение 2 час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdman A.M., Watts B.M. Meat pigments. Spectrophotometric determination of color change in cured meat. "J. Agric. Food. Chem", 2, 6, 1957, 453.
2. Watts B.M. Rev conserve France et Outre-mer, 16, 6, 1961, 88-90, 96-97, 99.
3. Грау Р. Биохимические основы технологии пищевых производств - У Международный биохимический конгресс, М. 1961.
4. Rüdiger K. Farbe und Farbveränderungen von Fleisch und Fleischwaren und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung. "Der Fleischermeister", 18, 10, 11, 1964, 260, 291.
5. Keilin D., Hartree E. Reaction of nitric oxide with hemoglobin and methemoglobin Nature, 139, 1937, 548.
6. Urbain W.M., Jensen L.B. The heme pigments of cured meats. I. Preparation of nitric oxide hemoglobin and stability of the compound. "Food Res". 2, 6, 1940, 593.
7. Snyder H.E., Ayres J.C. The oxidation of crystallized beef myoglobin "J. Food. Sci". 26, 5, 469, 1961.
8. Quinn J.R., Pearson A.M., Brunner J.R. Detection and isolation of multiple myoglobins from beef muscle. J. Food. Sci", 29, 4, 1964, 422.
9. Lewis U.J., Schweigert B.S. Biochemistry of myoglobin. III. Homogeneity studies with crystalline beef myoglobin "J. Biol. chem" 214, 2, 1955, 647.

10. Bowen W.J. The absorption spectra and extinction coefficients of myoglobin. "J. Biol. chem", 179, 1, 1949, 235.
11. Brown W.D., Dolev A. Autoxidation of beef and tuna oxymyoglobins "J. Food Sci", 28, 2, 1963, 207.
12. Glidden M., Mangel M., Singleton K., Stone M. Observations on the behavior of meat pigments in solutions. "Food Res". 25, 1, 1960, 127.
13. Brown W.D., Dolev A. Effect of freezing on autoxidation of oxymyoglobin solutions. "J. Food Sci", 28, 2, 1963, 211.

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Spectral curves of pigment solutions at pH=5.2

Fig. 2. Pigment changes in solutions having different pH-values at 4°C:

- a - oxymyoglobin oxydation (at the wavelength 580 μ)
- b - metmyoglobin formation (at the wavelength 632 μ)

Curve 1 - pH=6.4

- " - 2 - pH=5.6

- " - 3 - pH=5.2

Fig. 3. Spectral curves of pigment solutions at -10°C.

at pH=6.4: 1 - the initial solution

2 - after 2 hr holding

at pH=5.2: 3 - the initial solution

4 - after 2 hr holding

Fig. 4. Spectrophotometric changes caused by nitrite (10 mg%) effect on oxymyoglobin solution:

Curve 1 - the initial solution

2 - 5 min. after nitrite was added

3 - 10 " " " " "

4 - 15 " " " " "

5 - 30 " " " " "

6 - 1 hr " " " " "

Fig. 5. Spectral curves of a nitrosomyoglobin solution:

1 - the initial solution

2 - after 18 hr. holding at 4°C