

Збигнев Дуда, Винценты Пезацки, Ян Пырч

Кафедра Технологии Мяса

Высшей Сельскохозяйственной Школы

Познань, Польша.

Влияние сахарозы на производственные и хранительные изменения этилового спирта в сырокопченой колбасе типа сервелат.

Технологические рецептуры ряда сортов сырокопченых колбас предусматривают добавление углеводов в колбасный фарш. Повседневно применяемым углеводом является сахароза. Относительно широко употребляется при производстве сырокопченых колбас углевод известный как "Корн Шугар" а также смеси моно и полисахаридов. (I, 2)

Углеводы добавляемые в колбасный фарш участвуют в биофизико-химических процессах ферментации а в частности влияют на цвет и аромат а также вкус готового продукта. (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) Продуктами ферментативных изменений углеводов являются молочная, уксусная и пировиноградная кислоты (11, 12, 13) а также углекислота. (12, 14)

Среди продуктов ферментации углеводов в сырокопченых колбасах определено этиловый спирт однако, повидимому в результате применяемых несовершенных методов изоляции уровень определённого этанола вызывает сомнения количественной природы. (15)

Имея в виду вышесказанное целью настоящей работы было определение влияния различного количества сахарозы добавляемой в колбасный фарш на истинную концентрацию этилового спирта как продукта ферментации добавленного углевода во время производства и сушки сырокопченой колбасы типа сервелат.

Экспериментальная часть

Экспериментальным сырьём была сырокопченая колбаса типа сервелат производства Опытной Станции Кафедры Технологии Мяса ВСШ в Познани. Колбасу выработано из тощего говяжьего мяса (40%), тощей свинины (40%) и хребтового шпика (20%) созревших 4-ро суток в полутушах и четвертинах в холодильнике при темп. 4-6°. После истечения указанного выше периода созревания мясо подвергли обвалке и жилровке и нарезанию кусками величиной 100-150г и в таком виде хранили добавочно 3-е суток при темп. 4-6°. Хребтовый шпик нарезали кубиками (2мм) и замораживали до темп. 2 -12°. Общее время созревания мяса - 7 суток в том числе шпика 3-е суток в замороженном состоянии.

Созревшее мясно-жировое сырьё разделено на 4 партии и измельчено на кутере. Во время измельчения добавлено специи, поваренную соль (2,8%), нитрат кальция (0,05%) и сахарозу в следующих количествах: 0,0%, 0,2%, 0,5% и 2,0% в соотношении к колбасному фаршу. Этим путём приготовлено 4 опытных партии фарша отличающихся количеством добавленного сахара и обозначено их символами А, Б, Ц и Д. Колбасным фаршем нашприцованно искусственные белковые оболочки (Кутизин) диаметром 60мм и длиной 25см.

Осадка продолжалась в течение 4-ро суток в климатизированной камере (темп. 14-15°, относительная влажность воздуха 80-85%). Колбасы коптились 2-е суток холодным дымом при темп. 18-20° производимым фрикционным дымогенератором и при нерегулированной его относительной влажности. После окончания производственного процесса т.е. после осадки и копчения опытную колбасу хранили 40 суток в камере в климатизированных условиях при темп. 14-17° и относительной влажности воздуха 80-90%.

Определение этилового спирта, р^Н, влажности и сухой массы обезжиренной производилось на следующих этапах технологического

процесса а именно: в колбасном фарше приготовленном к шприцеванию, в колбасе после осадки и копчения а также по истечении 10, 20 и 40 суток хранения (сушки). Все выше указанные химические определения осуществлено в двух параллельных навесках и для двух производственных опытных серий.

Аналитические методы

Изолирование этилового спирта

Этиловый спирт изолировано из колбасы в стеклянной аппаратуре (Рис I перегонкой с водяным паром (I 6). 200-300г колбасы измельчено двукратно в мясорубке через решетку с отверстиями диаметром в 2мм и хорошо перемешано. 100г измельченного и перемешанного колбасного фарша внесено в перегонную колбу /I/ и добавлено 90мл дистиллированной воды, 30мл. 10% Na_2WO_4 и 30мл. 1N H_2SO_4 и содержимое колбы перемешивалось 3-5мин. при помощи электрической мешалки. В перегонную колбу /2/ отмерено по 25мл. насыщенного раствора HgCl_2 и насыщенного раствора NaOH . Перегонка этанола с водяным паром из колбы /I/ продолжалась в течение точно 30мин. а после того из колбы /2/ до момента собрания 40мл. дистиллата в приёмнике, которым был мерный цилиндр вставленный в химическую склянку и охлаждаемый водой с льдом. Общее время перегонки с водяным паром 100г колбасного фарша около 45мин. Добавка незначительного количества талька в колбы I и 2 предохраняет перед пенообразованием в течение перегонки.

Выше описанный метод изоляции этанола проверено экспериментально на растворах этилового спирта известной концентрации. Главной целью этих опытов было определение в каком объёме конденсата находится 100% этанола подверженного перегонке а также определение объёмов растворов химикатов нейтрализующих вещества летучие с водяным паром и препятствующие в определении этанола.

Количественное определение этилового спирта

В конденсатах полученных перегонкой сводяным паром этиловый спирт определяли: а/энзиматическим методом (17,18,20,24), в/методом Видмарка (19,20), с/методом описаным Мабоном (21) а также д/методом газовой хроматографии (20,22,23) в следующих условиях: газовый хроматограф ф-мы РАУ - 100 модель 64, детектор двойной пламенно-ионизационный, температура программированная в пределах 140-200°, колонна стеклянная дл. 30,48 см., диаметр 4 мм., наполненная Поропаком 60-80 меш, темп. инъекции 160°, газ-носитель аргон 45 мл/мин., водород 45 мл/мин., воздух 500 мл/мин., объём дистиллата 2-5 мл.

Концентрацию водородных ионов определяли непосредственно в колбасе при помощи стеклянных штилетных электродов. Воду определено сушкой до постоянного веса в темп. 105°. Сухую массу определено после экстракции жира в аппарате Сокслета.

Результаты исследования

Содержание этилового спирта в сырокопченых колбасах в пересчёте на 100 г с.м. обезжиренной и в зависимости от исходной добавки сахарозы (колбасы А - 0,0%, В - 0,2%, С - 0,5% и D - 2,0%) а также этапа производственного процесса и сушки представлено на Рис.- 2, 3, 4 и 5.

Концентрация этилового спирта в сырокопченых колбасах изменяется в зависимости от фазы производственного процесса, времени после производственной сушки (созревания) а кроме того от исходного количества добавленного сахара и применённой методики определения. Самое малое количество этанола определено ферментативным методом и методом газовой хроматографии в колбасном фарше приготовленном к шприцеванию. На указанном этапе технологического процесса определено около 23 мг этанола в 100 г с.м. обезжиренной.

Методами Видмарка и Мабона определено в фарше значительно больше метанола в сравнении с результатами определения энзиматичес

ким методом и методом газовой хроматографии. Если принять количество этанола определённое в фарше специфическим ферментативным методом, т.е. самым точным и показывающим реальную, действительную концентрацию этилового спирта в исследуемом материале за 100% тогда соответствующее количество этанола определённое в фарше методами Видмарка и Мабона являются завышенными на больше чем 250% т.е. на 2,5 - 3 раза. Рис. 6.

Наблюдаемую картину можно объяснить ограниченной чувствительностью выше указанных методов при низких концентрациях этанола. Однако начиная ~~еще~~ с периода осадки определяемое методами Видмарка и Мабона количество этанола отличается уже только на 20% от результатов определения ферментативным методом. Это свидетельствует об практической пригодности обоих методов а простота хода анализа и несложный состав реактивов разрешает рекомендовать метод Видмарка и Мабона в этих случаях когда исследуются изменения углеводов в мясных продуктах при условии применения описанной выше методики изоляции этанола. Методика изоляции предусматривает препятствование отгонке с водяным паром в месте с этанолом других химических летучих веществ главным образом кетонов и альдегидов т.е. веществ восстанавливающих раствор перманганата натрия.

Концентрация этанола значительно увеличивается во время осадки и копчения. Во время осадки количество этилового спирта в колбасах с самой большой добавкой сахара т.е. 2,0% увеличивается около 4-хкратно в сравнении с уровнем в фарше и достигает максимальной концентрации больше чем 1000 μ г в 100г с.м. обезжиренной после копчения. Таким образом концентрация этанола в колбасах с 0,5% и 2,0%-й добавкой сахара, после копчения, является ~~чужих~~ соответственно больше чем на 30 и 40 разов выше в сравнении с количеством определённым в колбасном фарше.

На столько значительное увеличение концентрации этанола в фазе осадки и копчения свидетельствует о том, что именно в этих периодах имеют место интенсивно протекающие процессы ферментации углеводов. Следовательно можно предполагать, что эти периоды производственного процесса имеют если не решающее то по крайней мере значительное влияние на органолептические показатели, главным образом на вкус и аромат готового продукта.

Количество этанола определённое в фазе осадки, копчения и в других фазах технологического процесса является в определённой степени скоррелированное, хотя не прямо пропорционально, с уровнем исходной добавки сахарозы.

Для первых 20 суток хранения характерно незначительное снижение уровня этанола в сырокопченых колбасах созревающих в климатизированных условиях. Это наблюдение кажется быть доказательством стабилизации процессов ферментации углеводов в сырокопченых колбасах, так как, наблюдаемое снижение концентрации этанола между фазой копчения а 10-й и 20-й сутками сушки является статистически несущественным.

Следующие 20 суток сушки (созревания) вызывает значительное уменьшение количества этанола в сырокопченых колбасах. Количество этанола в выше указанном периоде сушки снижается до уровня меньшего нежели определённого после осадки. Свидетельствует это о далеко сдвинутых нежелательных изменениях происходящих в колбасах и с большой вероятностью можно утверждать, что ухудшается вкус и аромат колбас типа сервелат подвергаемых сушке больше чем 20 суток.

В наших работах указывается на то, что динамика ферментации углеводов в сырокопченых колбасах затормаживается после истечения первых 20 суток созревания. (25) Настоящая работа подтверждает наши предшествующие наблюдения касающиеся характера ферментативных изменений углеводов во время производства и сушки сырокопченых колбас. Таким образом направление и динамика количественных изменений эта-

нола в сущности сходные с изменениями других химических веществ продуктов биохимических превращений происходящих в колбасах в период производства и хранения. (26,27,28)

исходное количество добавляемого сахара влияет на концентрацию этанола в опытных колбасах. Следует однако подчеркнуть, что присутствие этанола определено также и в колбасе без добавки сахара, но его уровень не изменяется существенным образом считая с осадки по первые 20 суток хранения.

Самое большое количество этанола определено в колбасе с самой большой добавкой сахарозы т.е. 2,0% и соответственно меньшее количество в случае колбас с добавкой ~~2,0%~~ 0,2% и 0,5%. Предварительный статистический анализ результатов настоящей работы подтверждает статистически существенное влияние исходного количества добавляемого сахара на уровень этанола в сырокопченых колбасах во время производственного процесса и созревания.

Результаты опытов позволяют заключить, что величины добавляемого сахара в существенной степени могут определять органолептические показатели колбас, прежде всего их вкус и аромат. Полный ответ на выше изложенное предположение дадут скореллированные опыты над изменчивостью продуктов ферментативных превращений углеводов в сырокопченых колбасах и органолептическими показателями готового продукта.

Методом газовой хроматографии определено присутствие в дистиллате из колбасы кроме этанола также метилового спирта. Рис. 7 ^{и 9)} тенденция изменений метанола похожа на динамику накопления этилового спирта, однако количественные разницы уровня метанола в отдельных фазах производства и хранения статистически незначительны. и это даёт основание утверждать, что его концентрация практически не изменяется на протяжении всего технологического процесса. Исходное количество добавляемого сахара также не влияет статистически

существенным образом на уровень метанола в опытных колбасах.

На первый взгляд можно бы судить, что причина присутствия метанола в опытных колбасах лежит в абсорбции этого вещества из копильного дыма в составе которого метанол определяется. Такому предположению противоречить однако присутствие метанола в колбасном фарше а также в колбасе после осадки. Источник метанола а также биохимический механизм его присутствия в колбасах перед копчением является трудным для выяснения. Можно только предполагать, что метиловый спирт является продуктом до сих пор еще недостаточно точно разработанного механизма и путей ферментативных превращений углеводов в созревающих сырокопченых колбасах.

Разный уровень исходной добавки сахарозы в статистически существенной степени не влияет на p^H опытных колбас. Во время начальных стадий производства а также ~~ж~~ в периоде первых 10 суток сушки наблюдается снижение p^H причем самую низкую концентрацию водородных ионов определено в колбасе с 2,0% добавкой сахара. Начиная с истечения первых 10 суток хранения имеет место постепенная алькализация колбас. Это свидетельствует прежде всего о прогрессирующим процессу протеолитического распада белковой фракции колбасного фарша, что обозначает снижение питательной и органолептической ценности колбас а также есть доказательством изменения буферной ёмкости мышечной ткани и снижения уровня кислых продуктов ферментации сахарозы, ~~кжи~~ которым приписывается наряду с другими веществами нр. фенолами консервирующую роль.

Рис. 1
Fig. 1

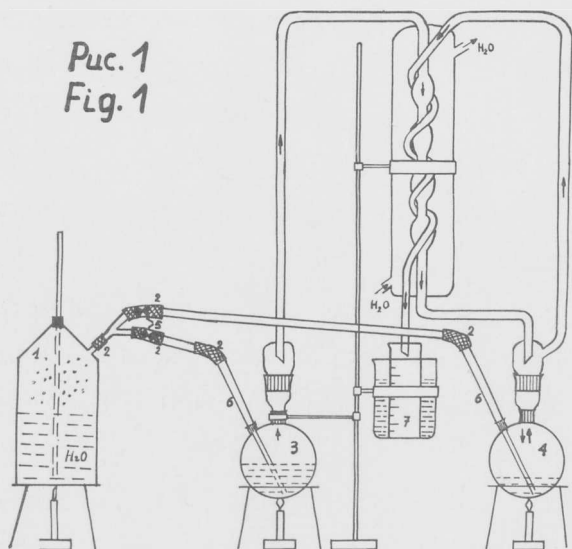


Рис. I. Аппарат для изоляции этанола двойной перегонкой

с водяным паром.

1 - котелок для производства водяного пара, 2 - соединения,

3 - дистилляционная колба с исследуемым материалом, 4 -

дистилляционная колба с первым дистиллатом, 5 - зажимы, 6 - стек-
ляные трубки, 7 - мерный цилиндр для конденсата.

Fig. I Bivapor steam distillation apparatus.

1 - steam producer, 2 - joints, 3 - distillation flask containing
material under analysis, 4 - distillation flask containing first
distillat, 5 - screw cramps, 6 - glass tubes, 7 - volumetric
cylinder cooling by water with ice.

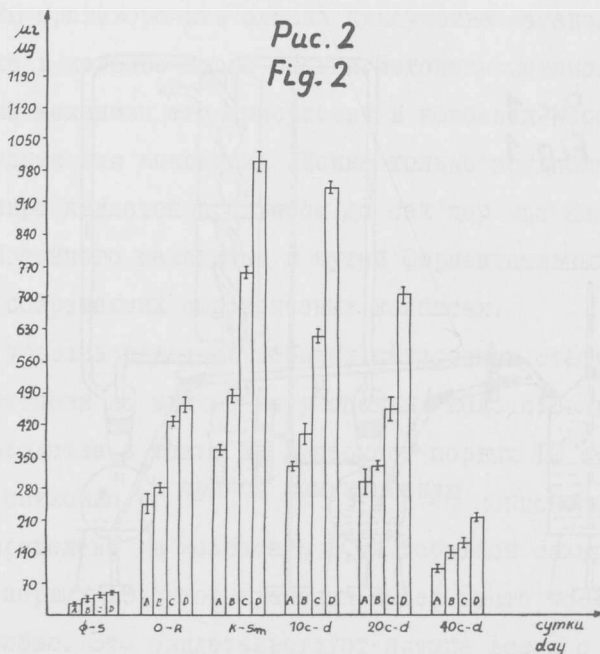


Рис.2 Содержание этанола определённое энзиматическим методом в $\mu\text{г}/100\text{г}$ с. м. обезжиренной.

A - 0,0% сахарозы, B - 0,2% сахарозы, C - 0,5% сахарозы, D - 2,0% сахарозы, Φ - фарш, O - осадка, K - копчение, 10c, 20c, 40c - 10, 20, 40 суток сушки (созревания).

Fig.2 Amount of ethanol estimated by enzymatic method in $\mu\text{g}/100\text{g}$ FFDM /Fat Free Dry Matter.

A - 0,0% saccharose, B - 0,2% saccharose, 0,5% saccharose, D - 2,0% saccharose, S - stuffing, R - ripening, Sm - smoking, 10d, 20d, 40d - 10, 20, 40 days of drying /ripening/.

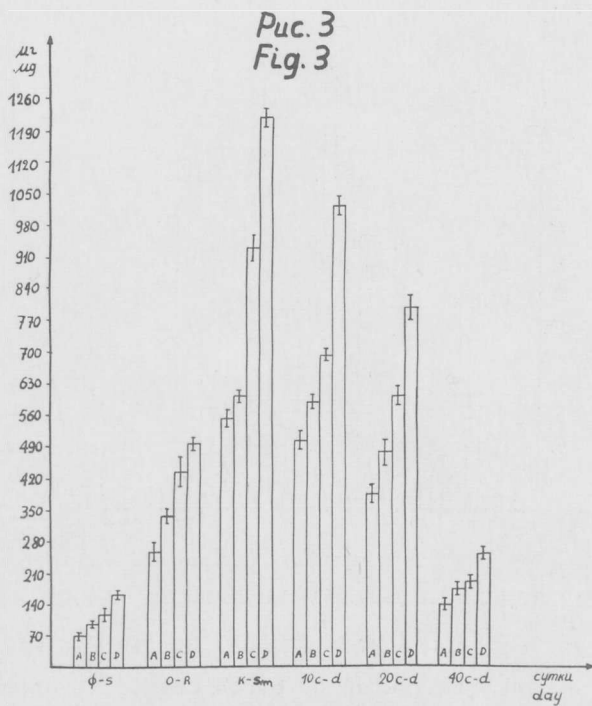


Рис.3 Содержание этанола определённое методом Видмарка $\mu\text{г}/100\text{г}$ с.м. обезжиренной. Остальные обозначения как на Рис.2

Fig.3 Amount of ethanol estimated by Widmark method in $\mu\text{g}/100\text{g}$ FFDM. Other indicates see Fig2

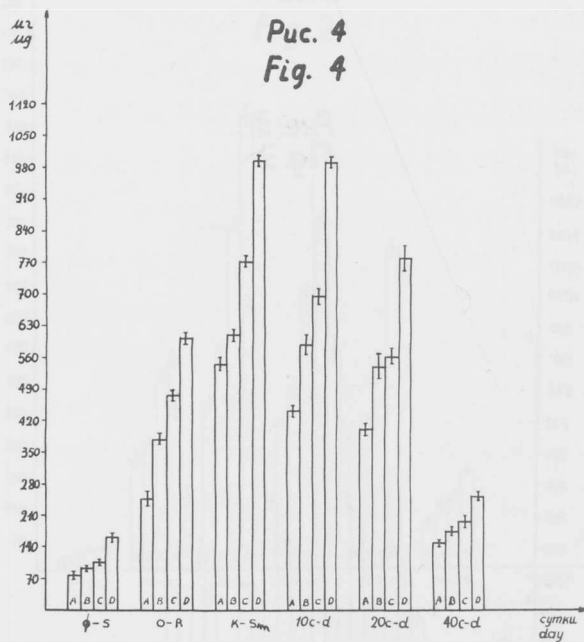


Рис.4 Содержание этанола определённое методом Мабона в $\mu\text{г}/100\text{г}$ с.м. обезжиренной. Остальные обозначения как на Рис.2
 Fig.4 Amount of ethanol estimated by Mabon method in $\mu\text{g}/100\text{g}$ FFDM. Other indicates see Fig.2

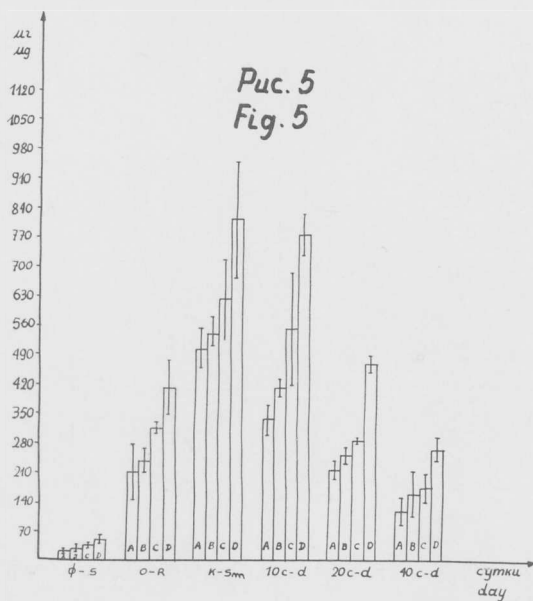


Рис.5 Содержание этанола определённое методом газовой хроматографии в $\mu\text{г}/100\text{г}$ с. м. обезжиренной. Остальные обозначения как на Рис.2

Fig.5 Amount of ethanol estimated by gas-liquid chromatography. in $\mu\text{g}/100\text{g}$ FFM. Other indicates see Fig.2

Рис. 6
Fig. 6

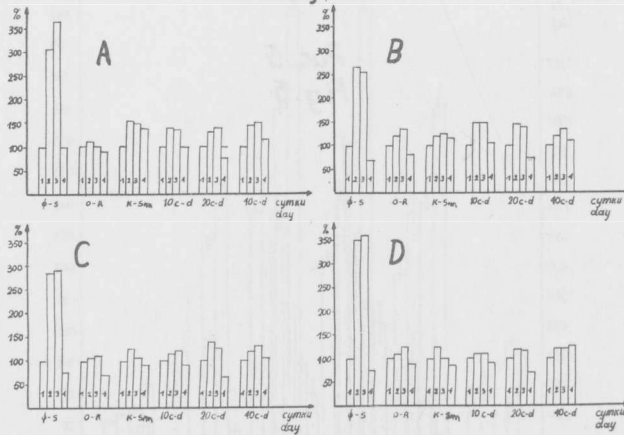


Рис.6 Содержание этанола определенное четырьмя методами.Энзиматический метод принят в качестве стандартного. (100%)
1 - энзиматический метод, 2 - метод Видмарка, 3 - метод Мабона, 4 - метод газовой хроматографии. Остальные обозначения как на Рис.2

Fig.6 Amount of ethanol determined by four methods. Enzymatic method as standard method /100%/.
1-enzymatic method, 2-Widmark method, 3-Mabone method, 4-gas-liquid chromatography method. Other indicates see Fig.2

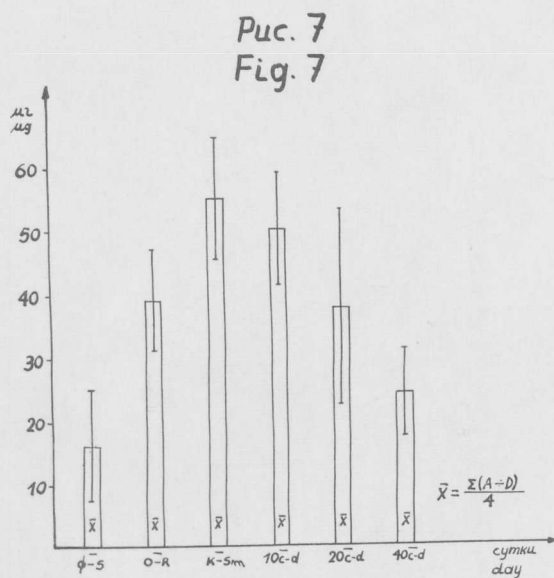


Рис.7 Содержание метанола определенное методом газовой хроматографии
 $\bar{x} = \frac{\Sigma(A-D)}{4}$ - средние значения для четырех опытных колоас.Осталь-
 ные обозначения как на Рис.2

Fig.7 Amount of methanol estimated by gss-liquid chromatography.

$\bar{x} = \frac{\Sigma(A-D)}{4}$ - mean value for four experimental sausages. Other indicates

see Fig.2

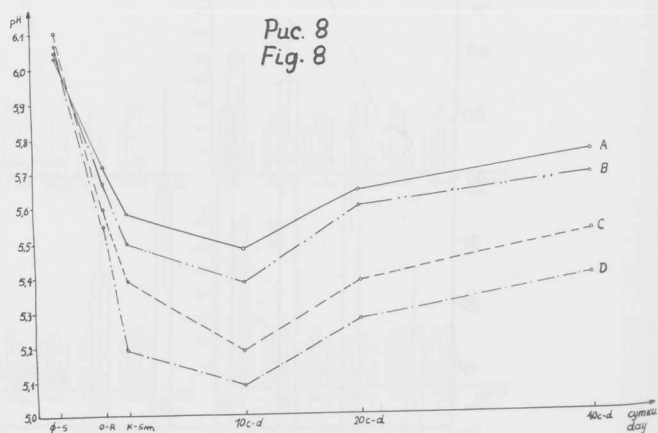


Рис.8 Кривые изменений p^H при производстве и сушке опытных колбас типа сервелат. Остальные обозначения как на Рис.2

Fig.8 Changes of p^H of experimental sausages during manufacture and storage/ripening/. Other indicates see Fig.2

Chromatogram Nr 7

Рис. 9
Fig. 9

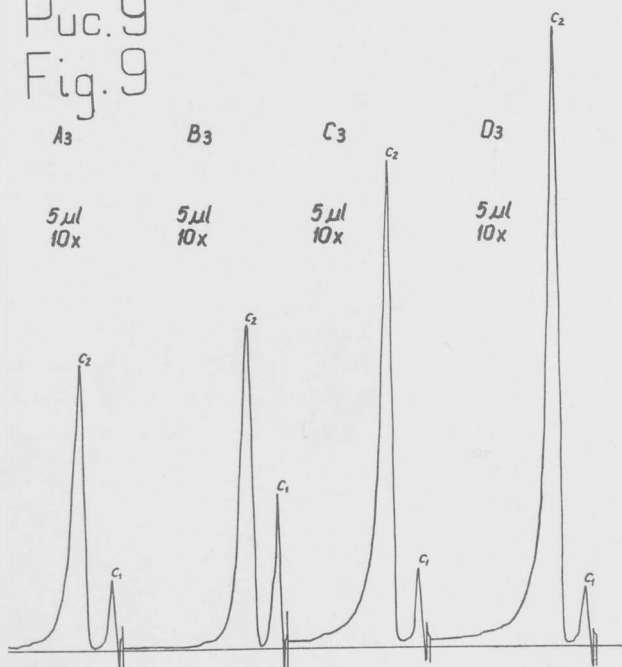


Рис. 9 Хроматограм показывающий содержание метанола в опытных сырокопченых колбасах. C_I - Метанол, C₂ - Этанол.

Fig. 9 Chromatogram showing contents of methanol in experimental dry sausages. C₁ = Methanol, C₂ - Ethanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- | | |
|---|--|
| <p>I. Монография</p> <p>2. Schwerdt H.</p> <p>3. Grau R.</p> <p>4. Grau R., Bohm A.</p> <p>5. Mills F., Weir C., Wilson K.</p> <p>6. Pezacki W., Jaroszewski Z.</p> <p>7. Pezacki W., Jaroszewski Z.</p> <p>8. Ruck Ch.</p> <p>9. Sinell H.</p> <p>10. Tandler K.</p> <p>11. Pezacki W., Szostak D.</p> <p>12. Duda Zb., Fiszer W., Pezacki W.</p> <p>13. Duda Zb., Pezacki W.</p> <p>14. Pezacki W., Jaroszewski Z.</p> <p>15. Kołomak K.</p> <p>16. Kleinert J.</p> <p>17. Bonnischen R.K., Theorella H.</p> <p>18. Bucher T., Redetzki H.</p> <p>19. Widmark E.M.P.</p> <p>20. Lundquist E.</p> <p>21. Mabon R.M.</p> <p>22. Krasnodębski P., Różycki Cz.</p> <p>23. Sikorski Z.</p> <p>24. Pfeifer J.</p> | <p>Наука о мясе и мясопродуктах
ПИЩЕПРОМИЗДАТ, Москва 1963</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1953, 2, 5, 104</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1955, 7, 4, 182</p> <p>Deutsche Lebensmittel-Rundschau
1957, 2, 11, 254</p> <p>Food Technology 1960, 14, 2, 94</p> <p>Przemysł Spożywczy 1961, 6, 21</p> <p>Roczniki WSR-Poznań 1962, T XIII, 83</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1956, 8, 4, 200</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1957, 9, 11</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1963, 15, 9, 804</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1962, 14, 3, 180</p> <p>IXth Conference of the European Meat
Research Workers 1963, Budapest</p> <p>Medycyna Weterynaryjna 1963, 1, 16</p> <p>Die Fleischwirtschaft 1963, 15, 11, 1029</p> <p>Próba kierowania fermentacją cukrów
w wędlinach surowych przy udziale drożdży.
Manuscript. 1961</p> <p>Rev. Int. Choc./RIC/ 1964, 19, 1, 13</p> <p>Scand. J. Clin. Lab. Invest 1951, 3, 58</p> <p>Klin. Wochschr. 1951, 29, 615</p> <p>Biochemische Zeitschrift 1922, 831, 473</p> <p>Methods of Biochemical Analysis
1959, Vol. 7, 217</p> <p>Interscience Publishers New York-London</p> <p>Analyst 1963, 88, 320</p> <p>Tłuszcze jadalne 1968, 4, 182</p> <p>Chromatografia gazowa w analizie żywności.
WPLiS, Warszawa, 1964</p> <p>Przydatność enzymatycznego sposobu ozna-
czania alkoholu etylowego w badaniach</p> |
|---|--|

25. Duda Zb.
26. Лаврова Л., и др.
27. Niinivaara F., Pohja M
28. Pezacki W., Duda Zb.
29. Pezacki W., Duda Zb.
- sądowo-lekarskich.
Phill.doct.Thesis.Manuscript 1960
Roczniki WSR-Poznań 1965, T.XXIV, 3
Труды ВНИИММЛ 1962, Вып. XII, 30
VIIth Meeting of European Meat Research
Workers. Warszawa, 1961
VIIth Meeting of European Meat Research
Workers. Warszawa, 1961
Die Fleischwirtschaft 1962, 14, 11, 1047