

K/4

XIX ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ НИИ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЦВЕТООБРАЗОВАНИЯ В МЯСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

В.В.ПАЛЬМИН, В.К.ПРИЗЕНКО, Т.А.ФЕДОРОВА, О.А.ЛОГИНОВА

THE XIXth EUROPEAN MEETING OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

THE ALL-UNION RESEARCH INSTITUTE OF MEAT INDUSTRY USSR

SOME ASPECTS OF COLOUR FORMATION IN MEAT PRODUCTS

V.V.PALMIN, V.K.PRIZENKO, T.A.FYODOROVA,
O.A.LOGINOVA

DER XIX. EUROPÄISCHE KONGRESS DER FLEISCHFORSCHUNGSGESELLSCHAFT

ALLUNIONS-FORSCHUNGSGESELLSCHAFT DER FLEISCHWIRTSCHAFT UDSSR

EINIGE FRAGEN DER FARBBILDUNG IN FLEISCHWAREN

W.W.PALMIN, W.K.PRISENKO, T.A.FEDOROWA,
O.A.LOGINOWA

А Н Н О Т А Ц И Я

Целью работы являлось получение устойчивого красителя, обеспечивающего сохранность естественной окраски мясных изделий в процессе их производства и хранения.

Разработана методика получения динатриевой соли имидазон-гемохромогена, а также изучен механизм ее реакции.

Изучены спектры поглощения хлористого гемина, окисленные и восстановленные формы миоглобина и гемоглобина, а также динатриевая соль имидазон-гемохромогена.

Установлено, что гипсохромное смещение спектральных полос в имидазон-гемохромогене указывает на двухвалентное состояние железа.

Влияние динатриевой соли имидазон-гемохромогена на окраску мясных изделий было изучено при выработке варенных колбас. Исследованный краситель может быть использован в производстве мясных изделий.

S U M M A R Y

The object of the study was to obtain a stable dye to provide the retention of the natural colour of meat products during their manufacture and storage.

A procedure for the preparation of di-sodium salt of imidazone-hemochromogen was developed, and the mechanism of its reaction was studied.

The absorption spectra of hemin chloride, oxidized and reduced forms of myoglobin and hemoglobin, as well as di-sodium salt of imidazone-hemochromogen were investigated.

A hypsochrome shift of the spectral bands in imidazone-hemochromogen was found to indicate a divalent form of ferrum.

The effect of di-sodium salt of imidazone-hemochromogen on meat product colour was studied with reference to cooked sausages. The dye tested can be used in the manufacture of meat products.

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

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Gewinnung eines stabilen Farbstoffes, der die Erhaltung einer naturellen Farbe von Fleischwaren bei deren Herstellung und Lagerung sichert.

Es wurden die Methodik der Gewinnung des Dinatriumsalzes von Imidazonhämochromogen ausgearbeitet sowie der Mechanismus dessen Reaktion studiert.

Die Absorptionsspektren von Chlorhämmin, die oxydierten und reduzierten Myoglobin- und Hämoglobinformen sowie das Dinatriumsalz von Imidazonhämochromogen wurden studiert.

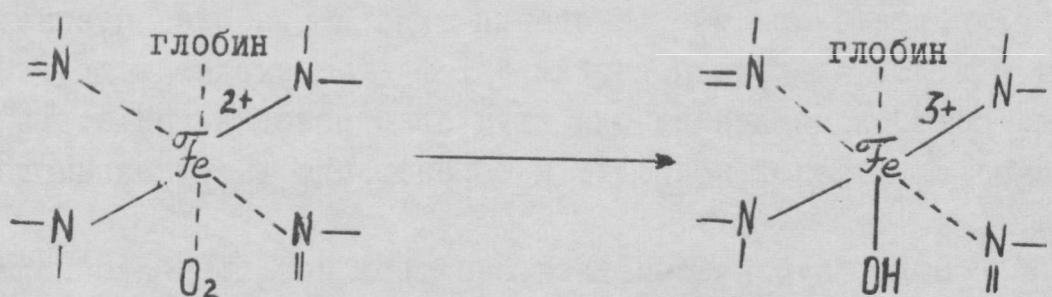
Es wurde festgestellt, daß eine Hypsochromverschiebung von Spektralbanden in Imidazonhämochromogen auf die Zweiwertigkeit von Eisen hinweist.

Der Einfluß des Dinatriumsalzes von Imidazonhämochromogen auf die Farbe von Fleischwaren wurde bei der Herstellung von Wurstwaren untersucht. Der untersuchte Farbstoff kann bei der Produktion von Fleischwaren ausgenutzt werden.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЦВЕТООБРАЗОВАНИЯ В МЯСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Естественная (красная) окраска мяса блекнет во время хранения, а также сублимации, посола и изготовления мясных продуктов.

Химизм этого процесса связан с диссоциацией кислорода из оксимиоглобина и образованием метмиоглобина.



Множество веществ предлагается в качестве добавок к свежим мясным продуктам и изделиям из них для сохранения товарного вида, но ни одно из них не дает желаемых эффектов в результате образования вредных побочных продуктов или изменения цвета при хранении.

Установлено, что обработка как свежих, так и соленых мясных продуктов сильными электронодонорными азотистыми гетероциклическими основаниями, в частности, имидазолом, сохраняет окраску мясных изделий /I/.

Нас интересовала химическая природа связи имидазола с хлористым гемином, полученным из бычьей крови, и получение имидазол-гемохромогена, устойчивого красителя, стабилизирующего окраску мясных изделий. Учитывая, что в гемоглобине и миоглобине связь железа в геме с белковой частью происходит за счет имидазольного азота гистидина, образования нежелательных побочных продуктов при наличии имидазол-гемохромогена не должно быть.

Как известно, сильные лигандные поля и возникновение обратных π -связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов железа, а наличие сопряженных двойных связей в молекуле имидазола и подобных ему гетероциклических оснований обусловливает глубокую окраску комплексных соединений. Можно предположить, что (Fe^{2+}) железо обра-

зует с имидазолом, имеющим электронное поле, достаточно сильное, чтобы способствовать спариванию электронов на $3-d$ -орбиты железа, внутренний ковалентный, диамагнитный железо-порфириновый координационный комплекс. Механизм этого процесса может быть представлен следующим образом: $3d$ орбита железа снабжена десятью спаренными электронами, а оба $3d \geq 2$ координационных положения железа связаны с азотом сильных электронодонорных оснований. Электроны в электронных оболочках Fe распределены следующим образом: $4s^2$ электроны Fe отдают себя для образования Fe^{2+} . Под действием сильного электронодонорного агента, каким являются азотистые основания типа имидазола, пурина, пиримидина и т.д., электроны ячейки $3d \geq 2$ переходят в другой подуровень, освобождая ячейку для двух электронов лиганда. Такое перемещение электронов приводит к образованию вышеуказанного комплекса.

Была изучена генетика спектров поглощения окисленных и восстановленных форм миоглобина и гемоглобина, и полученных на-ми динатриевой соли хлористого гемина и динатриевой соли имидазол-гемохромогена.

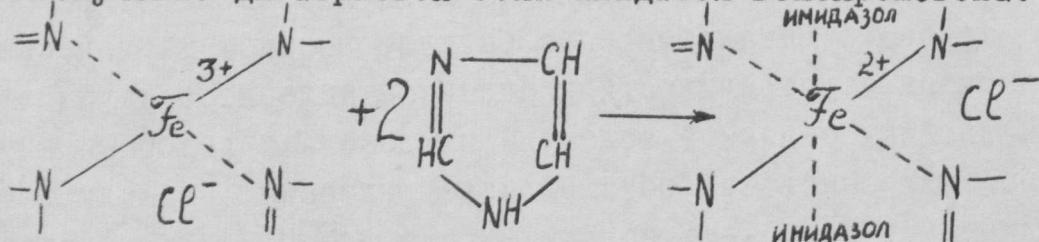
Хлористый гемин получали по методу Шалфеева /2/. Для переведения его в водорастворимое состояние предложена следующая методика.

К раствору метилата натрия, полученного из 0,35 г металлического натрия и 170 мл абсолютного метанола, добавляли 2,1 г (0,035 Мол) хлористого гемина и 45 мл пиридина. К полученной динатриевой соли хлористого гемина приливали эфир до полноты осаждения. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали троекратно (по 50 мл) эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе в течение суток. Выход динатриевой соли хлористого гемина 1,5 г (75%).

Найдено: N - 7,84; Cl - 5,0% • $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeClNa}_2$

Вычислено: N - 8,02; Cl - 5,09%

Получение динатриевой соли имидазол-гемохромогена.



Для получения динатриевой соли имидазол-гемохромогена нами предложена следующая методика: 0,5 г имидазола растворяли в 250 мл дистиллированной воды и прибавляли 2,5 г динатриевой соли хлористого гемина, при этом раствор приобретал темно-красную окраску. Смесь нагревали на водяной бане при 68–70°C в течение 30 мин. и фильтровали с отсасыванием. Фильтрат упаривали досуха при 30–40°C в вакуум-сушильном шкафу и выдерживали до постоянного веса в вакуум-экскаторе. Полученная динатриевая соль имидазол-гемохромогена представляет собой блестящие темно-фиолетовые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Выход 2,6 г (95%).

Найдено: N – 13,23; Cl – 4,24% • $C_{40}H_{38}O_4N_8FeClNa_2$

Вычислено: N – 13,46; Cl – 4,27%

Спектры поглощения водных растворов исследуемых веществ снимали на саморегистрирующем спектрофотометре, модели *Serekord*. Результаты представлены на рисунке.

Полученные данные показывают гипсохромный сдвиг полос видимой области спектра динатриевой соли имидазол-гемохромогена в сторону коротких волн, по сравнению с исходной динатриевой солью хлористого гемина. Это доказывает, что в динатриевой соли имидазол-гемохромогена железо двухвалентно (максимум поглощения 542 и 578 nm).

Нами изучалось также влияние динатриевой соли имидазол-гемохромогена на окраску мясных продуктов. Для этого изготавливали образцы варенных колбас из говяжьего мяса высшей категории после 48-часовой выдержки при 2–4°C. Мясо измельчали на волчке. В фарш добавляли 2,5% NaCl и выдерживали при 4°C в течение 12 часов. После этого изготавливали образцы варенных колбас в соответствии с технологической инструкцией. Для придания готовому продукту цвета в фарш добавляли: 5 мг% динатриевой соли хлористого гемина + 0,5% имидазола; 20 мг% водного раствора имидазол-гемохромогена (динатриевая соль); 0,5% имидазола – контрольная проба.

Концентрацию пигмента в готовом продукте оценивали модифицированным нами методом Хорнси /3/, заключающимся в проведении измерения водно-ацетонового экстракта не при длине волны 540 nm, а при $\lambda = 543 nm$. Опыты проводили трижды. Результаты исследования даны в таблице.

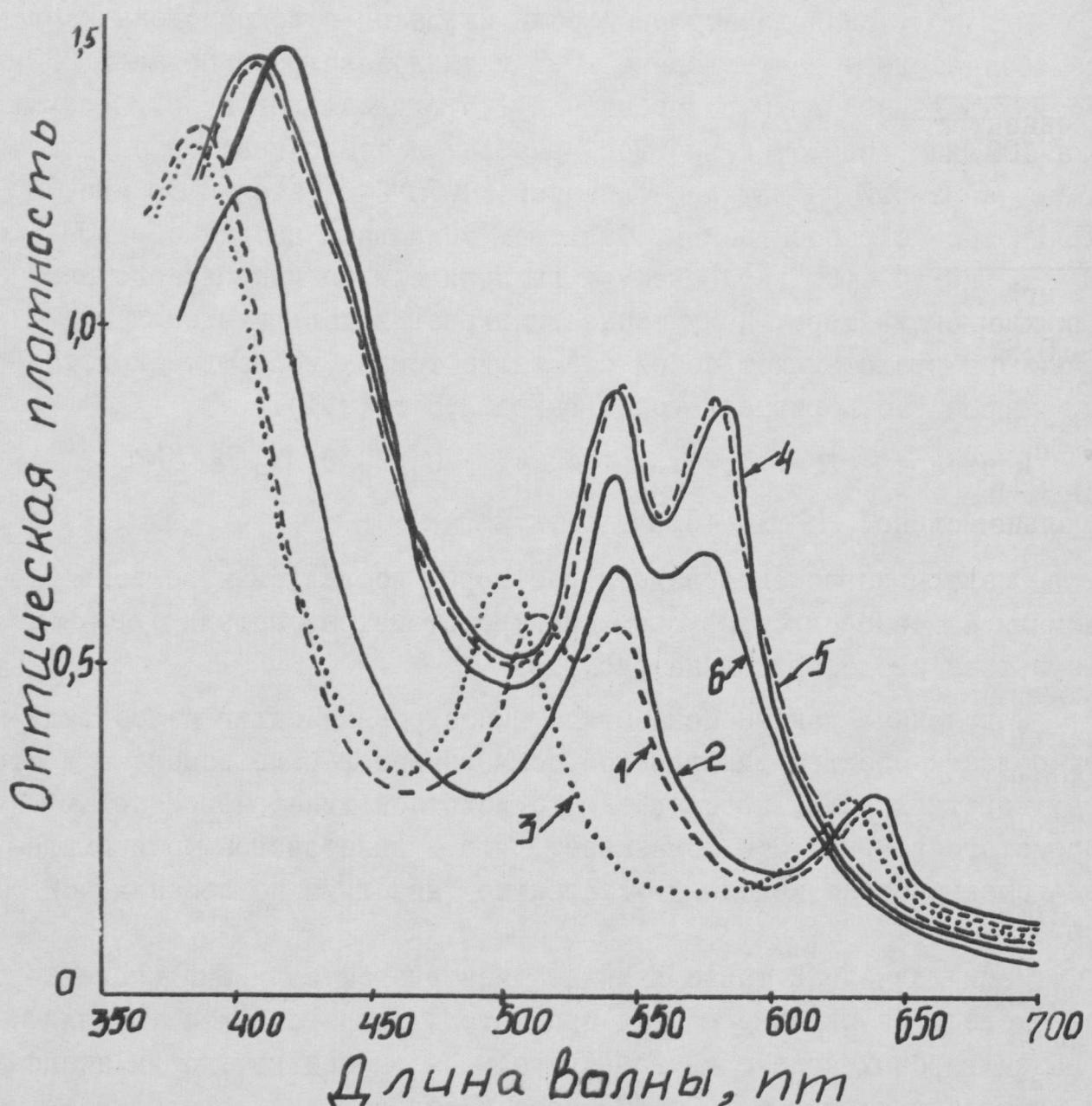


Рис. Спектры поглощения окисленных и восстановленных форм миоглобина и гемоглобина, динатриевой соли хлористого гемина и динатриевой соли имидазол-гемохромогена:

1 - динатриевая соль хлористого гемина; 2 - метгемоглобин; 3 - метмиоглобин; 4 - оксимиоглобин; 5 - оксигемоглобин; 6 - динатриевая соль имидазол-гемохромоген

Т а б л и ц а

Концентрация добавок на 100 г фарша	рН		Концентрация пигмента (пока- зания спектрофо- тометра при $\lambda = 543 \text{ nm}$)
	до варки	после варки	
5 мг% динатриевой со- ли хлористого гемина + 0,5% имидазола	6,6	6,95	0,22
20 мг% водного раство- ра имидазол-гемохромо- гена (динатриевая соль)	5,9	6,25	0,21
0,5% имидазола — конт- рольная проба	6,4	6,9	0,16

Из таблицы видно, что лучшие показатели по цветности имели образцы, в которые добавляли динатриевую соль имидазол-гемохромогена или имидазол в сочетании с динатриевой солью хлористого гемина. Образцы, в которые был введен лишь имидазол, имели менее интенсивную окраску.

В результате исследований разработана методика получения водорастворимой формы хлористого гемина, путем перевода его в динатриевую соль; изучен механизм реакции между динатриевой солью хлористого гемина и имидазолом; предложен способ получения динатриевой соли имидазол-гемохромогена, стабилизирующего окраску мясных изделий; изучена генетика спектров поглощения динатриевой соли хлористого гемина, окисленных и восстановленных форм миоглобина и гемоглобина, а также полученной динатриевой соли имидазол-гемохромогена, что указывает на двухвалентное состояние железа в этом соединении; установлено, что при введении водного раствора динатриевой соли имидазол-гемохромогена в фарш для варенных колбас стабилизируется окраска и сохраняется товарный вид готового продукта.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. T a g l a d g i s B.G., F a i r Z a w n N.G. Патент № 336038I (от 26 декабря 1967 г.).
2. Шалфеев Н. ЖРХО, I7, I, 30, I885.

3. Hornsey H.C. The colour of cooked cured pork. I. Estimation of the nitric oxide-ham pigments. "J.Sci. Food Agr.", 7, 8, 534, 1956.