

NITRITES AND NITROSAMINES IN PROCESSED MEATS

THE XXth EUROPEAN MEETING OF MEAT RESEARCH INSTITUTES
THE ALL-UNION RESEARCH INSTITUTE OF MEAT INDUSTRY USSR
THE ELIMINATION OF RESIDUAL NITRITE AND NITROSOAMINES FROM COOKED
SAUSAGE PRODUCTION

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

SUMMARY

A method for cooked sausage production is described, by which a mixture of a disodium salt of hemine chloride, sodium ascorbate and nitrite is used as a colour developing agent.

It was found that, as a colour developing agent, nitroso-hemochromogen may also serve. Cooked sausages produced according to the suggested procedure have the appearance and the qualities which meet the requirements of the GOST (the State Standard).

The paper presents also a quantitative method for nitrosamines detection in cooked sausage.

RESUME

Il est décrit le procédé de la fabrication des saucissons cuits à l'utilisation comme colorant du mélange de l'hémine chlorure, de l'ascorbinate de sodium et du nitrite.

Il est établi que la solution du nitroso-hémochromogène peut également servir en tant que colorant. Les saucissons cuits fabriqués d'après la méthode indiquée ont l'aspect commercial et les indices qualitatifs conformes aux exigences du standard d'état.

Le travail décrit également la méthode du décèlement qualitatif des nitrosoamines dans des saucissons cuits.

DER XX. EUROPISCHE KONGRESS DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE
ALLUNIONS-FORSCHUNGSINSTITUT DER FLEISCHWIRTSCHAFT DER U.S.S.R.
AUSSCHALTUNG VON RESTNITRIT UND NITROSOAMINEN BEI DER PRODUKTION
VON BRUHWURSTEN

W.W.PALMIN, W.K.PRIZENKO, G.A.FEDOROVA, O.A.LOGINOVA

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das Verfahren für die Herstellung von Brühwürsten beschrieben, wobei das Gemisch aus Chlorhämindingnatriumsalz, Natriumaskorbinat und Nitrit zur Farbbildung ausgenutzt wird.

Es wurde festgestellt, daß die Lösung von Nitrosohämochromogen auch als Farbbildner dienen kann. Das Aussehen und die Qualitätsmerkmale der nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Brühwürste entsprechen den Anforderungen des Staatlichen Standards (GOST). In der vorliegenden Arbeit wird auch die Methode zum qualitativen Nachweis von Nitrosaminen in Brühwürsten angeführt.

XX ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ НИИ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ИСКЛЮЧЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО НИТРИТА И НИТРОСОАМИНОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ВАРЕННЫХ КОЛБАС

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

АННОТАЦИЯ

Описан способ изготовления вареных колбас, в которых в качестве цветообразователя использовали смесь, состоящую из динатриевой соли хлористого гемина, аскорбината натрия и нитрита.

Установлено, что цветообразователем может служить также раствор нитрозогемохромогена. Изготовленные по указанному способу варенные колбасы имеют товарный вид и качественные показатели, соответствующие требованиям ГОСТа.

В работе описан также метод качественного обнаружения нитрозоаминов в варенных колбасах.

NITRITES AND NITROSAMINES IN PROCESSED MEATS

В отечественной и зарубежной литературе большое внимание уделяется вопросам снижения остаточного нитрита и образования нитрозаминов в колбасных изделиях. Возросший интерес к этой проблеме вызван большим количеством экспериментальных данных, свидетельствующих о вредном действии на организм солей азотной и азотистой кислот. Согласно данным Мясникова /1/ и Суоботина /2/ нитриты, окисляя гемоглобин крови, приводят к развитию гипоксии, вызывающей патологические изменения у людей. Особенно опасны продукты питания, содержащие остаточный нитрат и нитрит, для детей, а также взрослых, страдающих кислородной недостаточностью.

Установлено также, что продукты превращения нитрита способны образовывать с компонентами мышечной ткани N-нитрозамины, являющиеся канцерогенами. Так, Вассерман и сотрудники /3/ обнаружили в сосисках диметилнитрозамин в пределах 11,0-84,0 мг/кг. Имеются сообщения, что летучие нитрозамин, типа диметил- и диэтил-нитроаминов, могут образовываться из лецитинов и нитрита в количестве от 0,3 до 4,0 мг/кг /4/.

Из приведенного следует, что снижение содержания остаточного нитрита в продукте и исключение образования N-нитроаминов является серьезной гигиенической проблемой.

Нами разработан способ, позволяющий исключить образование остаточного нитрита и нитроаминов в готовом продукте. Предложено вводить в фарш водный раствор из хлористого гемина, аскорбината натрия и нитрита, в количестве 2 моля нитрита на 1 моль динатриевой соли хлористого гемина или нитрозогемохромоген, полученный по разработанному нами способу.

Методики получения динатриевой соли хлористого гемина и нитрозогемохромогена описаны нами в предыдущей работе /5, 6/.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований были колбасы с однородной структурой. Колбасы готовили из говяжьего мяса высшего сорта и полужирной свинины. Охлажденное мясо измельчали на волчке, затем фарш делили на 2 части. Одну часть фарша (контрольную) солили по технологической инструкции (2,5% NaCl и 7,5 мг% нитрита натрия), во вторую (опытную) добавляли только поваренную соль (2,5%). Фарш выдерживали в течение 12 час. и куттеровали. Во время куттерования в опытную

партию фарша помимо специй вводили динатриевую соль хлористого гемина (ДСХГ) в количестве 0,5-5 мг%, аскорбината натрия - 0,05% и нитрита натрия - 1-7,5 мг%.

Бесструктурные колбасы готовили согласно технологической инструкции.

Степень окраски продукта определяли по концентрации (в процентах к общему пигменту) нитрозопигмента методом Хорнса в модификации Датского института /6/. Кроме того, проводили органолептическую оценку. В готовых изделиях определяли содержание остаточного нитрита - методом диазотирования с осаждением белков; pH фарша и готовых колбасных изделий - потенциометрически.

Качественное обнаружение N-нитроаминов проводили по методу, предложенному Визеншафтлем /7/ для определения этого показателя в сырах. Для определения нитроаминов в колбасных изделиях использовали следующую модификацию:

-500 г колбасного фарша, после предварительного глубокого охлаждения (до -10°C) измельчали на мясорубке, размешивали, добавляя 200 г отмытого и прокаленного песка в течение 6 час. и затем экстрагировали дихлорэтаном. Большую часть растворителя отгоняли, а остаток упаривали при 50-60°C. К остатку добавляли 50 мл воды, перемешивали, производили перегонку с водяным паром и экстрагировали дважды в делительной воронке Н.гептаном по 20 мл. Полученные экстракты промывали 10 мл 20% раствора бикарбоната натрия, отделяли гептановый слой и упаривали его при 60 С до объема 0,5 мл. Концентрат использовали для хроматографического разделения.

Летучие нитрозамин идентифицировали хроматографически на силикагеле марки "Кизильгель-Г" толщиной слоя 0,25 мм. Подвижным растворителем служила смесь: Н.гексан: диэтиловый эфир: дихлорэтан в соотношении 10:4:1, проявителем - реактив Грисса и палладий хлорид, после предварительного 5-минутного облучения хроматограмм УФ-светом.

В качестве свидетелей использовали химически чистые нитрозамин (диметилнитрозамин и диэтилнитрозамин).

Результаты исследований

Интенсивная окраска, равномерно распределенная в вареных колбасах, является основным показателем их товарной оценки. Поэтому первая часть работы была направлена на изучение зависимости этого

показателя от количества вводимого нитрита, ДСХГ и аскорбината натрия (табл. I)

Введение в фарш нитрита (1-4 мг%) не вызвало образования интенсивной окраски; готовый продукт имел очень бледную окраску, местами - серые пятна. Увеличение дозы нитрита незначительно повышало процентное содержание нитрозопигмента и даже при концентрации 7,5 мг% нитрита достигало лишь 75,86%. Колбаса, изготовленная с добавлением аскорбината натрия и нитрита, имела более интенсивную окраску; при добавлении 3 мг% нитрита количество NO-пигмента составляло 85,72% и было несколько выше, чем в контрольных образцах (7,5 мг% нитрита).

Добавление в фарш ДСХГ совместно с аскорбинатом натрия и нитритом вызвало значительную интенсивность окраски, которая зависела от концентраций нитрита и ДСХГ.

При концентрации 1 и 2 мг% нитрита и добавлении максимального количества ДСХГ (5 мг%), процентное содержание нитрозопигмента находилось в пределах 47,84-56,0%, что не обеспечивало хорошей и устойчивой окраски.

Увеличение концентрации вводимого нитрита до 3 мг% вызвало резкое повышение процентного содержания NO-пигмента. Уже при минимальных дозах ДСХГ (0,5 мг%) количество его на 30% было больше, чем в образцах, в которые вводили только 3 мг% нитрита, и на 14% - в образцах, в которые вводили нитрит в количестве 7,5 мг%. С увеличением дозы ДСХГ (0,5-5 мг%) соответственно возрастал и NO-пигмент: при концентрации ДСХГ 3-5 мг% и дозы вводимого нитрита 3,0 мг% он равнялся 93,44, 95,16, 96,97%. Эти значения выше, чем в контрольных образцах (7,5 мг% нитрита) на 15-20% и образцов, в которые вводили аскорбинат натрия и 7,5 мг% нитрита - на 1-4%. Окраска этих образцов на разрезе была интенсивной и равномерно распределенной.

Дальнейшее увеличение концентрации нитрита, вводимого с ДСХГ, хотя и повышало процентное содержание нитрозопигмента, было незначительно и колебалось в пределах 1-3%.

Анализ данных, приведенных в табл. I, свидетельствует о том, что при концентрациях нитрита 3,0 и 3,0 мг% ДСХГ образуется хорошая окраска, отвечающая требованиям, предъявляемым ГОСТом.

Вторым, не менее важным показателем вареных колбас, является содержание остаточного нитрита.

Т а б л и ц а I

Количество вводимого нитрита, мг%

ДСХГ, мг%	Количество вводимого нитрита, мг%									
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	1,0	2,0	3,0	4,0
0	28,91	39,43	59,39	65,57	66,66	75,86	1,8	1,8	1,8	1,8
0,05	35,7	40,03	85,72	87,27	88,13	92,86	1,2	1,2	1,2	1,2
0,5	39,39	41,02	89,28	89,5	89,65	93,1	1,8	1,8	1,8	1,8
1,0	41,53	43,03	91,07	91,22	91,39	95,08	1,5	1,5	1,5	1,5
2,0	43,07	46,77	92,1	92,98	93,33	96,81	1,2	1,2	1,2	1,2
3,0	44,92	49,37	94,91	94,91	95,23	96,87	1,0	1,0	1,0	1,0
4,0	46,82	51,28	95,16	95,16	96,94	97,92	0,9	0,9	0,9	0,9
5,0	47,84	56,0	96,97	97,56	98,5	98,55	0,8	0,8	0,8	0,8

x) Процентное соотношение нитрозопигмента к общему пигменту

NITRITES AND NITROSAMINES IN PROCESSED MEATS

С целью полного исключения нитрита из рецептуры колбас была поставлена серия опытов, в которых для цветообразования использовали нитрозогемохромоген.

В виде водного раствора нитрозогемохромоген вводили в фарш в концентрации 8,0-20,0 мг%.

Интенсивность окраски в показателях оптической плотности ацетоновых экстрактов из готовых изделий приведена в табл. 2.

Таблица 2

Количество вводимых ингредиентов	рН изделий		Оптическая плотность ацетоновых экстрактов	Остаточный нитрит, мг%
	до варки	после варки		
8 мг% нитрозогемохромогена	5,85	6,3	0,24	Не обнаружено
10 мг% нитрозогемохромогена	5,9	6,4	0,27	"
15 мг% нитрозогемохромогена	6,0	6,45	0,31	"
20 мг% нитрозогемохромогена	6,3	6,8	0,42	"
3 мг% ДСХГ + 0,05% аскорбината натрия + 3 мг% нитрита	5,95	6,5	0,285	"
0,05% аскорбината натрия + 3 мг% нитрита	5,9	6,45	0,24	0,8
3 мг% ДСХГ + 0,05% аскорбината натрия + 5 мг% нитрита	6,0	6,7	0,3	0,65
0,05% аскорбината натрия + 5 мг% нитрита	5,95	6,55	0,26	1,2
7,5 мг% нитрита	6,05	6,6	0,26	3,3

Концентрация нитрозогемохромогена 8 мг% не обеспечивала должной окраски по сравнению с контролем, а при концентрации - 20,0 мг% продукты имели слишком темный вид.

При концентрации нитрозогемохромогена 10,0 мг% и 15,0 мг% колбасные изделия имели интенсивную, хорошо устойчивую окраску, особенно в образцах с 15,0 мг% нитрозогемохромогена, соответствующую концентрации миоглобина в мясе.

Следовательно добавлением в фарш одного нитрозогемохромогена можно добиться хорошей окраски.

Дальнейшие исследования были направлены на выявление N-нитрозоаминов в вареных колбасах, изготовленных по технологической инструкции, и в колбасе при добавлении ДСХГ или нитрозогемохромогена (табл. 3)

менить 10,0-15,0 мг% водного раствора нитрозогемохромогена.

2. Установлены зависимости между снижением остаточного нитрита и образованием нитрозопигмента и количеством вводимого нитрита и диатриевой соли хлористого гемина.

3. Выявлена зависимость развития интенсивности окраски вареных колбасных изделий, снижение и исключение остаточного нитрита и нитрозоаминов от дозы вводимой диатриевой соли хлористого гемина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясников С.П. Влияние колбасных изделий в эксперименте на метгемоглобинообразование. "Гигиена и санитария" 8, 1965, 44.
2. Субботин Ф.Н. Гигиеническое значение нитратов воды и пищи. "Гигиена и санитария", 10, 1964, 79.
3. Wasserman A.B., Fiddler, Doerr R.C., Ossman S.F., Dooley C.J. Dimethylnitrosamine in frankfurters. "Food and Cosmet. Tox.", 5, 10, 1972, 681-684.
4. Mähler Klement, Hallermaier E. Bildung von Nitrosaminen aus Lecitin und Nitrit. "Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forschung", 1, 151, 1973, 52-53.
5. Пальмин В.В., Призенко В.К., Федорова Г.А., Логинова О.А. О некоторых вопросах цветообразования в мясных изделиях. XIX Европ. конгр. работн. НИИ мясн. пром., Париж, 1973.
6. Луконина И.Н. Пигменты мяса и их изменение при взаимодействии некоторых физических и химических факторов. Канд. дисс. ВНИИМЦ, 1970.
7. Klöller E. Untersuchungen zum Nachweis von Nitrosaminen in Tabakrauch und Lebensmitteln. "Deut. Lebensmitt.-Rundseh.", 9, 63, 1967, 303-305.

Таблица 3

Количество вводимых ингредиентов	Диметилнитрозоамин		Диэтилнитрозоамин	
	Количество анализируемых проб	Случаи обнаружения	Количество анализируемых проб	Случаи обнаружения
7,5 мг% нитрита	II	IO	II	9
3 мг% ДСХГ + 0,05% аскорбината натрия + 7,5 мг% нитрита	8	Не обнаружено	8	Не обнаружено
10 мг% нитрозогемохромогена	6	"	6	"
15 мг% нитрозогемохромогена	6	"	6	"

С помощью тонкослойной хроматографии в производственных условиях было обнаружено два пятна, которые соответствовали: первое - диметилнитрозоамину ($R_f = 0,25$) и второе - диэтилнитрозоамину ($R_f = 0,5$). Значения R_f опытных образцов сравнивали с значениями R_f свидетелей. Элюирование этих пятен 40%-ным раствором этанола и последующее снятие спектральных характеристик на спектрофотометре марки "Spekord" полностью подтвердили идентичность этих пятен с чистыми препаратами. При добавлении в фарш опытной партии колбас смеси, состоящей из ДСХГ, аскорбината натрия и нитрита, или нитрозогемохромогена присутствие нитрозоаминов хроматографически не было подтверждено.

Анализ полученных данных позволяет считать, что смесь: 3,0 диатриевой соли хлористого гемина, 0,05% - аскорбината натрия, 3,0 мг% - нитрита натрия дает хорошую окраску.

Колбасы, изготовленные по разработанной рецептуре в производственных условиях (экспериментальный завод ВНИИМЦ), отвечали предъявляемым к ним технологическим требованиям: имели интенсивную, устойчивую окраску, остаточный нитрит и нитрозоамины отсутствовали.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ цветообразования в вареных колбасах, предусматривающий исключение остаточного нитрита и образования нитрозоаминов, основанный на введении в фарш при куттеровании посоленного мяса 3,0 мг% диатриевой соли хлористого гемина, 3,0 мг% нитрита натрия и 0,05% аскорбината натрия. Указанную смесь можно