

VITAMIN B₁ LOSSES UPON STERILIZATION

Eli Ralchovska

Meat Technology Research Institute - Sofia

Summary

The paper treats of the problem of vitamin B₁ degradation upon the sterilization of canned meats. Analyses were made to determine the available amounts of vitamin B₁ in the core and on the side surfaces of 1 kg meat cans.

The greatest vitamin B₁ loss was found at the sides and the top of the can (81,0% and 85,6%, respectively). At the bottom and the core, however, the loss of vitamin B₁ amounts to 78,4% and 56,3%, respectively.

The per cent loss of thiamine was determined in advance using a mathematical method and that was compared with a usual, an analytical one. The percentage found for vitamin B₁ degradation in the core of the can is greater than the one estimated in advance.

PERTES DE LA VITAMINE B₁ LORS DE LA STERILISATION

Ely Raltchovska

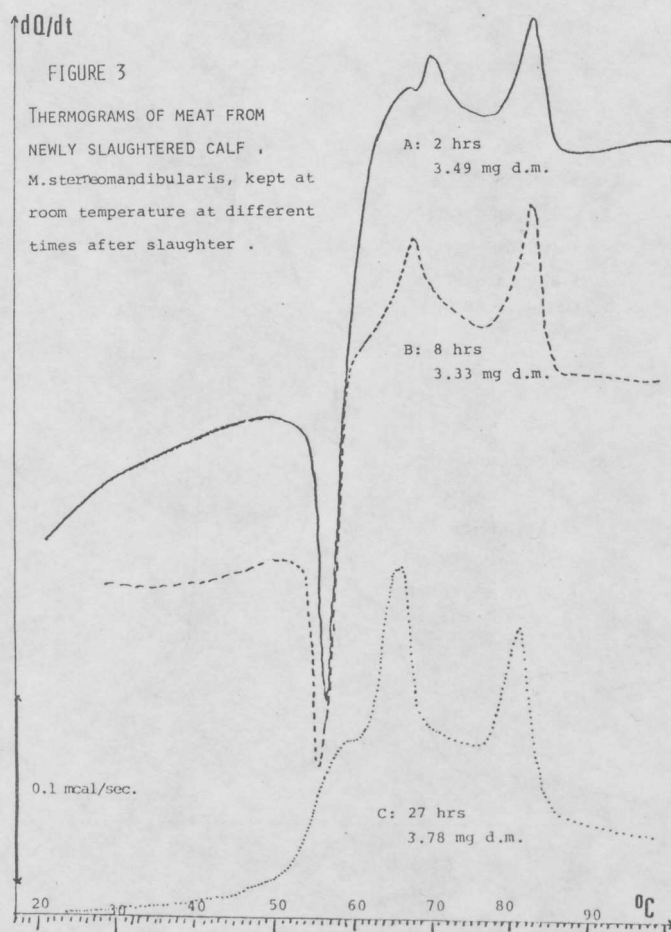
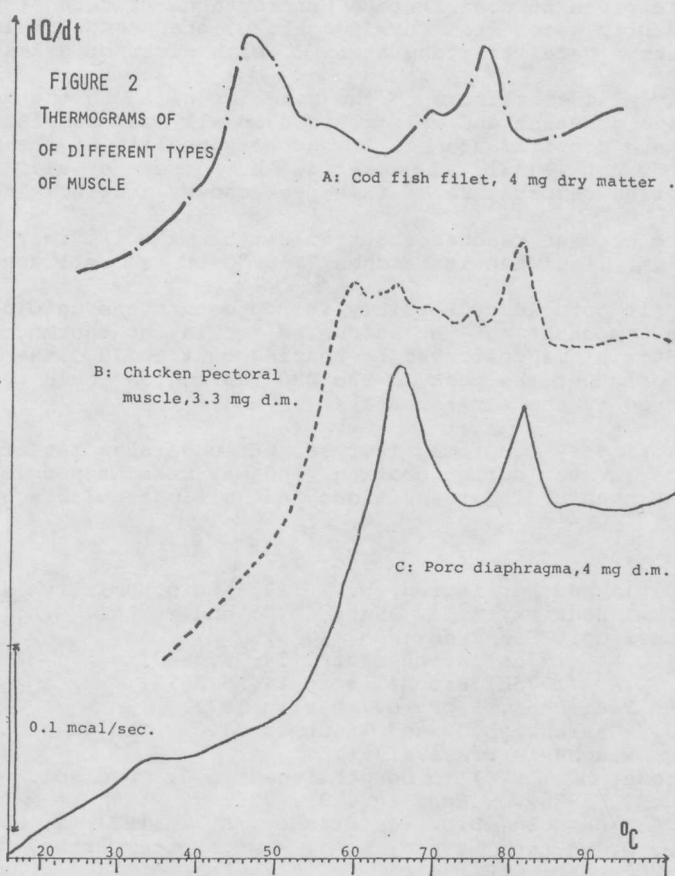
Institut de recherches sur la viande, Sofia

Résumé

Dans le présent travail on traite le problème de la destruction de la vitamine B₁ lors de la stérilisation de conserves de viande. On a effectué des recherches sur les quantités effectives de vitamine B₁ se trouvant au coeur et dans les parties latérales des conserves de viande ayant un volume d'1 kg.

La plus grande perte de vitamine B₁ a été constatée dans la partie latérale et la partie supérieure de la conserve (81,0 %, respectivement 85,6 %). La perte de vitamine B₁ dans la partie inférieure et au coeur de la conserve avait une valeur de 78,4 %, respectivement de 56,3 %.

A l'aide d'une méthode mathématique on a déterminé préalablement le pourcentage de la perte de thiamine et cette même méthode a été comparée à une méthode traditionnelle analytique. Le pourcentage de destruction de la vitamine B₁, trouvé au coeur de la conserve, a été plus grand que celui qu'on avait évalué préalablement.



VITAMIN B₁ - VERLUST BEI DER STERILISATION

E. Raltschowska

Institut für Fleischwirtschaft - Sofia

Zusammenfassung

Der Verlust an Vitamin B₁ im Verlauf des Sterilisationsprozesses wurde untersucht und zwar am Dosenrand und im Dosenkern. Die grössten Verluste bei der Sterilisation einer Kilodose traten an der Seite bzw. im deren Teil (81,0% bzw. 85,6%) auf. Die Abnahme im unteren Teil und im Dosenmittel betrugen 78,4% bzw. 56,3%. Die Bestimmung des Vitaminverlustes erfolgte nach einer mathematischen Methode im Vergleich zu der bisher üblichen experimentellen Erfassung von Thiaminabbau auf analytischem Wege. Die gefundene Zerstörung von Vitamin B₁ im Kern der Dose während des Sterilisationsprozesses ist höher als die berechnete.

ПОТЕРИ ВИТАМИНА В₁ ПРИ СТЕРИЛИЗАЦИИ

Е. Ралчовска

Институт мясной промышленности, София

Резюме

Рассматривается вопрос о разрушении витамина В₁ при стерилизации мясных консервов. Проведены анализы для определения наличных количеств витамина В₁ в середине и на боковых поверхностях мясных консервов весом в 1 кг.

Наибольшие потери витамина В₁ обнаружены у стенки и в верхней части консервов (81,0% и 85,6%, соответственно). В нижней части и в середине потери витамина В₁ равняются 78,4% и 56,3%, соответственно.

Процентные потери тиамин были определены заранее при помощи математического метода и произведено сравнение с обычным, аналитическим. Обнаруженный процент распада витамина В₁ в середине консервы больше предварительно вычисленного.

VITAMIN B₁ - VERLUST BEI DER STERILISATION

E. RALTSCHOWSKA

Institut für Fleischwirtschaft - Sofia, Bulgarien

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Klärung der Vitamin B₁-Zerstörung beim Sterilisation liefern.

Vitamin B₁ (Thiamin) ist im Schweinefleisch in wesentlich grösserer Menge (0,9 - 1,20 mg %) enthalten als im Rindfleisch (0,1 - 0,3 mg %).

Die Zerstörung der Vitamine des Fleisches kann von zahlreichen Einflussfaktoren abhängen: Temperatur, Erhitzungsdauer, Sauerstoffzutritt und Lichteinwirkung (externe Faktoren); pH-Wert des Fleisches, Wassergehalt, Schwermetallspuren, Gehalt an Enzymen, an freien Aminosäuren und eventuell vorkommenden Konservierungsmittel (interne Faktoren) (1, 2, 3).

Die vorliegenden Untersuchungen wurden nach einer Modifikation der Thiochrom-Methode von Gassmann (4, 5, 6) durchgeführt.

Untersuchungsmaterial und Methoden

Das Ziel der Sterilisation besteht darin, durch Erhitzung des Sterilisationsgutes die Mikroorganismen abzutöten. Es ist dabei nicht weniger interessant, gleichzeitig den Verlust an hitzeempfindlichen Stoffen - wie Vitamin B₁ - im Verlauf dieses Sterilisationsprozesses, am Dosenrand und im Dosenkern zu bestimmen. Deshalb wurde das zerkleinerte Schweinefleisch in 1/2 kg und 1/1 Blechdosen gefüllt und im Laborautoklaven bei 120°C für 100 min. sterilisiert.

Zum Zeitpunkt 0 wurde die Dose in den Autoklaven gebracht, der eine Temperatur von 58°C hatte.

Nach 17 min. Erhitzen ist die Autoklaventemperatur von 120°C erreicht (steigend).

Diese Temperatur wurde 100 min. gehalten (haltend) und anschliessend innerhalb von 17 min. durch Dampfablassen auf 100°C gebracht (fallend) und dann im Wasser mit Eis auf 8°C im Dosenkern abgekühlt.

Für die Temperaturmessung im Dosenrand und Dosenkern wurden Kupfer/Konstanten-Thermoelemente und ein Lichtmarkengalvanometer verwendet.

Die infolge der Temperaturänderungen an den Lötstellen entstandene Thermospannungen im mV-Bereich wurden durch ein Lichtpfeil im Messgerät angezeigt. Nach einer vorher aufgestellten Eichkurve, von der die Temperaturen abgelesen wurden, erfolgte die Umrechnung in Grad Celsius.

Im Dosenkern und Dosenrand wurden danach die Thiaminzerstörungen festgestellt. Die Dosen waren nur mit Muskelfleisch ohne Zusätze gefüllt.

In der Abb. 1 ist der unterschiedliche Temperaturverlauf an der Dosenoberfläche θ und im Zentrum Q in einer Schweinefleischkonserve dargestellt.

Einen wesentlich langsameren Temperaturanstieg zeigt der Dosenkern, während die Dosenoberfläche praktisch der Autoklaventemperatur entspricht. Ausserdem enthält die Abb. 1 auch die Darstellung des Verlustgrades des B₁-Vitamins.

Die Berechnung der Thiamin-Verluste erfolgte mit dem Verlustpapier. Zu seiner Konstruktion benötigt man die Abhängigkeit der Verlustgrade von der Temperatur gemäss der Formel:

$$\lg V = \frac{1}{z} (T - TV)$$

TV = Bezugstemperatur; hier gleich 120°C.

Aus dem gefundenem Q_{10} -Wert 1,94 errechnete sich der z-Wert zu

$$z = \frac{10}{\lg Q_{10}} = 34,7$$

Die Verlustgrade sind nach Herrmann für verschiedene Temperaturen angegeben und wurden der Konstruktion des Verlustpapiers gemäss Abbildung 1.2 zugrundegelegt.

Durch Herunterprojizieren der Temperaturverläufe des Dosenrandes bzw. -kerns aus Abbildung 1.a in das Verlustpapier erhält man zwei Kurven, deren Flächenintegral $S_{120} = \int V \cdot dt$ angibt; wieviel Minuten schlagartiger Erhitzung bei 120°C die gleiche Thiaminzerstörung wie der Sterilisationsprozess ergeben.

J10:4

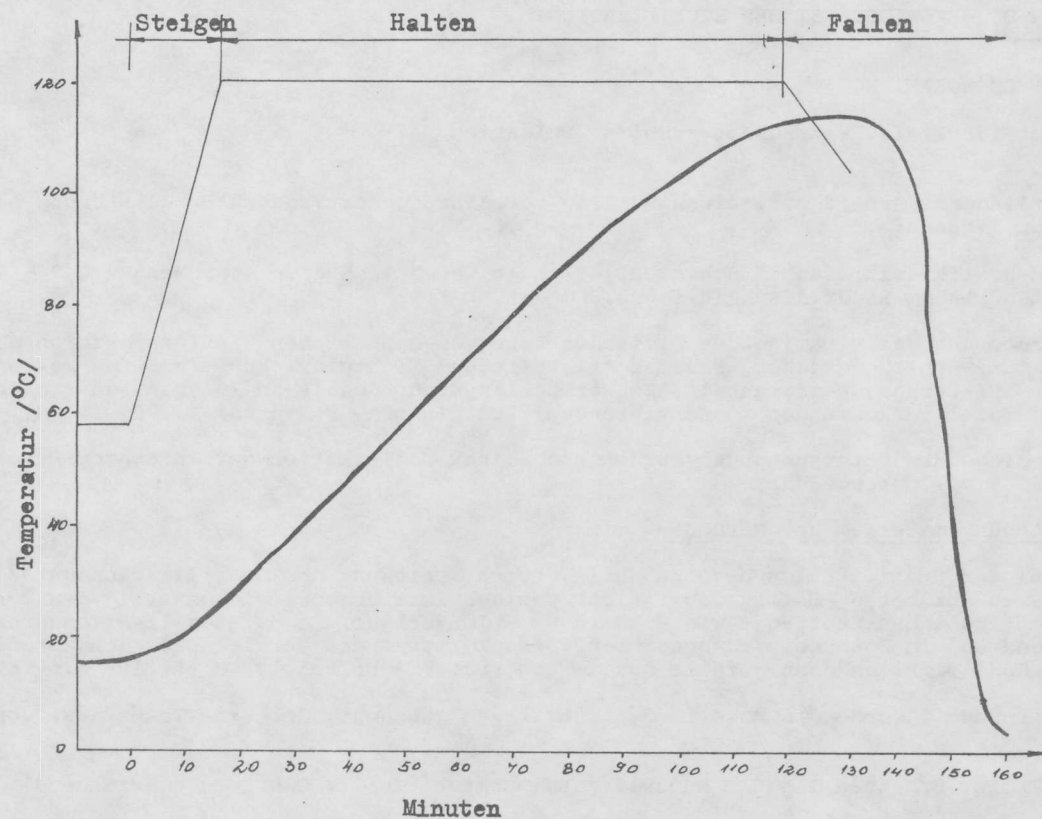


Abb. 1

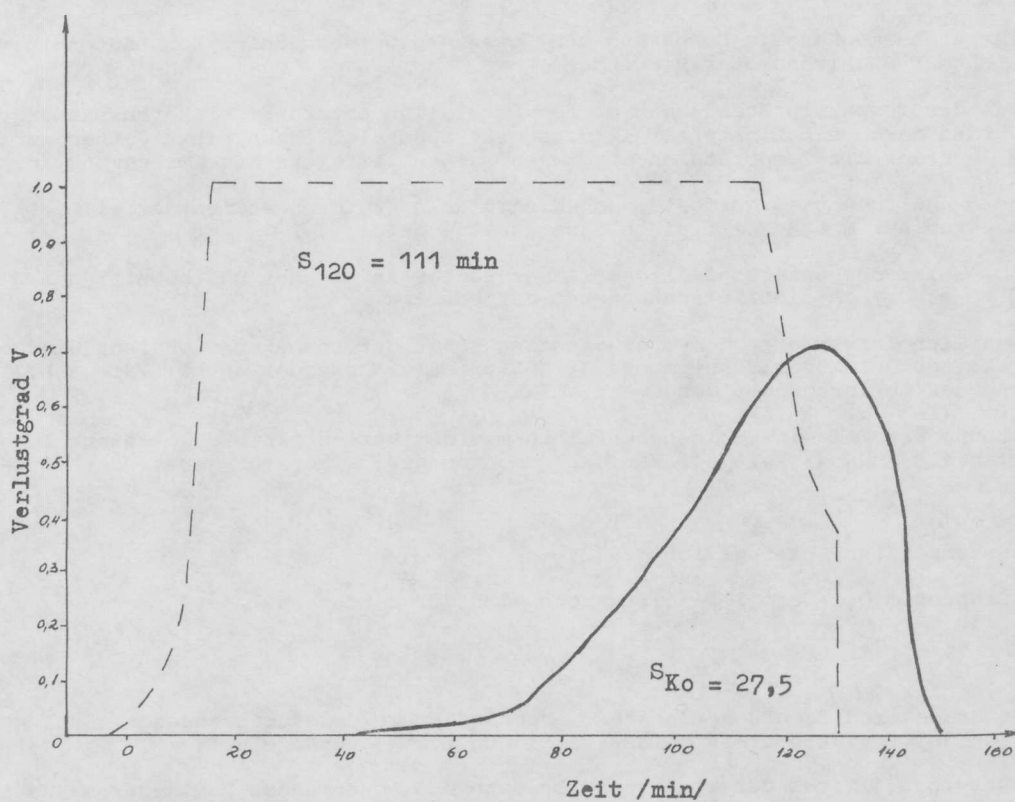


Abb. 1a

Die Thiaminzerstörungskurve in Abhängigkeit vom Temperaturverlauf in einer Schweinefleischkonserve

Wassertemperatur
13°C

Da $1 \text{ cm}^2 = S_{120} = 1/\text{min}$ entspricht das Flächenintegral S_{120} im Dosenkern 27,5 min und am Dosenrand 111 min einer schlagartigen Erhitzung auf 120°C .

Aus diesen Zeiten berechnet sich mit Hilfe des gefundenen Wertes ($k = 0,015 \text{ min}^{-1}$) der verbliebene Thiamingehalt A in % nach:

$$\lg \frac{A_0}{A} = \frac{-k \cdot t}{2,303}$$

zu 19% am Dosenrand bzw. 66,2% im Dosenkern, was einem Thiaminverlust von 81% bzw. 33,8% entspricht.

In der Tabelle 1 und 2 sind die Werte der Vitamin B_1 -Zerstörung bei der Sterilisation von Schweinefleischkonserven gegeben.

Tabelle 1

Vitamin- B_1 -Verlust bei der Sterilisation von Halbkilo-Dosen (400 g) Schweinefleischkonserven.

Nr	Probeentnahmestelle	I Dose Verlust in %	II Dose Verlust in %
1	mitte	84,4	81,3
2	oben - unten	86,7	93,0
3	seite	86,7	90,6

Tabelle 2

Vitamin- B_1 -Verlust bei der Sterilisation einer Kilo-Dose (900 g) Schweinefleischkonserven.

Nr	Probeentnahmestelle	Verlust in %
1	oben	85,6
2	mitte	56,3
3	seite	81,0
4	unten	78,4
5	gemisch	83,4

Es ist deutlich zu sehen, dass der Vitamin- B_1 -Verlust in Dose I und II sehr gross ist.

Eine Erklärung dafür dürfte in der Übersterilisation zu suchen sein.

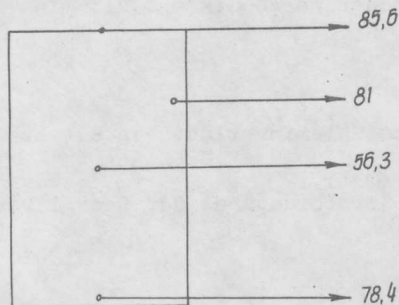
Der grösste Verlust an Vitamin- B_1 beträgt bei der Kilo-Dosen (Abb. 2), der sterilisierten Schweinefleischkonserve, am Dosenrand 85,6%.

Die gefundene Zerstörung von Vitamin- B_1 im Kern der Dose ist 56,3%, während des Sterilisationsprozesses ist sie höher als die berechnete von 33,8%.

Dieses erklärt sich einfach aus der Tatsache, dass durch die Diffusion des Thiamins in dem Fleischsaft und dessen Konvektion einen gewissen Ausgleich zwischen den äusseren und inneren Partien der Dose ausmacht.

Abb. 2

Darstellung des unterschiedlichen Vitamin-B₁-Verlustes (in %) bei einer Schweinefleischkonserve.



Die oberste Schicht Abb. 2 war abgetrocknet und hatte eine weisslich-gelbe Farbe angenommen. Unter dieser Schicht war das Fleisch noch blass. Danach kamen die mittlere und untere Schicht. Die letztere Schicht war sehr feucht und dunkelrot und der Vitamin-B₁-Verlust war nicht so gross wie in der obersten Schicht.

Die Abtrocknung der obersten Schicht lässt sich durch die Tatsache erklären, dass bei der Abkühlung der Dose, der Dosendeckel ungefähr die Temperatur des Kühlwassers angenommen hat, da die obere Fleischschicht jedoch noch eine hohe Temperatur aufweist, kommt es dort zu einer Verdampfung von Wasser, die sich an dem kalten Deckel niederschlägt, hierdurch resultiert eine Abtrocknung der Oberfläche.

Wie später gezeigt wird, steigen jedoch die k-Werte der Vitamin-B₁-Zerstörung bei der Senkung des Wassergehaltes des Fleisches, wodurch sich auch der hohe Verlust an Thiamin der obersten Schicht erklärt.

Diese Überlegung war der Ausgangspunkt, dass diese Untersuchungen in verschiedenen Schichten angestellt wurden; zugleich sollte festgestellt werden, in-wie-weit die sich nach der Berechnung die Verfahren von BIGELOW, BALL-OLSON, STUMBO die mit der Praxis übereinstimmenden Werte ergeben.

Aus dieser Erklärung und aus diesen Ergebnissen kann man schlussfolgern, dass diese Berechnungsmethode nur dann richtige Werte ergibt, wenn einerseits die zusätzliche Zerstörung des Abtrocknungsvorganges in den obersten Fleischschichten der Dose vernachlässigt wird und andererseits Sterilisationsgüter vorliegen, die nicht - wie hier beim Fleisch durch Saftabgabe - in welchem sich Thiamin löst, vorliegen.

Dadurch erklärt sich die Tatsache, dass z.B. nach mathematischer Methode von JEN und STUMBO die berechnete Thiaminzerstörung mit den experimentellen Untersuchungen im Gegensatz zu den vorliegenden Untersuchungen = ± 3 ergeben.

Bei der Thiaminzerstörung kann man über oxydierende, reduzierende, hydrolytische Zerstörung, die Teilnahme des Vitamins B₁ an der MAILLARD- und chemischen Reaktion diskutieren.

Chemische Reaktionen benötigen im allgemeinen eine Aktivierungsenergie von 12 - 25 kcal. FELICOTTI berechnete eine Aktivierungsenergie von 27,0 kcal. Auf Grund dieses Wertes ist es möglich, sowohl einen hydrolytischen Abbau, als auch eine MAILLARD-REAKTION bzw. beide Reaktionen nebeneinander aufzunehmen.

12 - 25 kcal entsprechen bei 20°C Q₁₀-Werte von 2,02 bzw. 4,33 und bei 100°C 1,54 bzw. 2,47.

Die Maillard-Reaktion hat allgemein eine Aktivierungsenergie von 20 bis 35 kcal. Sie verläuft bei entsprechenden Q₁₀-Werten bei 20°C - 3,23 bis 7,78 und bei 100°C - 2,06 bis 3,55.

Der gefundene Faktor Q₁₀ ≈ 2 vermutet chemische Reaktionen, wie bei der Gefrieretrocknung gezeigt wird. Es ist ein Gebiet mit geringerem Feuchtigkeitsgehalt, aber hoher Aktivierungsenergie, wenn die Q₁₀-Werte eindeutig auf eine Maillard-Reaktion hinweist.

Allerdings muss man berücksichtigen, dass die oben angeführten chemischen Abbaureaktionen, welche nicht vom Wassergehalt abhängig sind, parallel zu der Maillard-Reaktion ablaufen.

LITERATUR

1. Schall, H. Nahrungsmitteltabell, (1954).
2. Egli, K.H. Dechema-Monographie, 56, 131 (1965).
3. Hamm, K. Die Fleischwirtschaft, 10, 32 (1952).
4. Gassmann, B. Die Nahrung, Band IV, 1, 143 (1960).
5. Gassmann, B., J. Janicki, E. Kaminski. Int. Z. Vitaminforschung, 33, 1-17 (1963).
6. Gassmann, B. Ernährungsforschung, 7, 148 (1962).
7. Jen, J., C.K. Stumbo, J.W. Zahradnik. Journal of Food Science, 36 (1971).
8. Hüttenrauch, K. Die Pharmazie, 24, 2, (1969).
9. Feliciotti, E., W.B. Esselen. Food Technology, 11, 1 (1957).