

Thioätherbestimmung bei Fleischkonserven

A.P.MARTSCHENKO

Allunions-Forschungsinstitut für Fleischindustrie, Moskau, UdSSR

Es wird ein Verfahren zur Thioätherbestimmung bei Fleischkonserven beschrieben. Das Verfahren basiert auf dem Freilassen von flüchtigen Verbindungen aus der erwärmten abfließenden Wassersuspensionsschicht des feinzerkleinerten Produktes unter Vakuum, auf der chemischen Bindung von Dialkylsulfiden durch die Sublimat-Wasserlösung und auf nachfolgender Bestimmung mittels eines Gasflüssigkeitschromatographen.

Der Thioäthergehalt wurde in Fleischkonserven "Rindfleisch, geschmoren" und "Hammelfleisch, geschmoren" bestimmt. Es erwies sich, dass der Gehalt an Dimethylsulfid in Hammelfleischkonserven höher, als bei Rindfleischkonserven ist. Das Diäthylsulfid wurde nicht nachgewiesen.

The determination of thioethers in canned meats

A.P.MARTSCHENKO

The All-Union Meat Research Institute, Moscow, USSR

A method for determining thioethers in canned meats is disclosed. It is based on the isolation of volatile compounds from the heated flowing film of the aqueous suspension of finely minced product under vacuum, on the chemical binding of dialkyl sulfides using an aqueous solution of corrosive mercuric chloride, and on the subsequent GLC determination.

Thioethers were determined in the following canned meats: "Stewed beef" and "Stewed mutton". The average level of dimethyl sulfide in canned mutton turned out to be higher than in beef. Diethyl sulfide was not detected.

L 3:2

Détermination des thio-éthers dans des conserves de viande

A.P.MARTCHENKO

Institut de recherches scientifiques de l'Industrie de Viande de l'URSS, Moscou, URSS

Description de la méthode à déterminer les thio-éthers dans des conserves de viande basée sur le dégagement des combinaisons fugitives à partir de la glumelle chaude écoulant de suspension aqueuse du produit à broyage fin en vide, sur l'union chimique des sulfures d'alcoyle à l'aide de la solution aqueuse du sublimé et au cours de détermination postérieure au chromatographe de gaz-liquide.

On a déterminé les thio-éthers dans des conserves "Boeuf en daube" et "Mouton en daube". La teneur moyenne en sulfure de diméthyle dans des conserves de mouton est supérieure à celle des conserves de boeuf. Le sulfure de diéthyle n'est pas trouvé.

Определение тиоэфиров в мясных консервах

А.П. МАРЧЕНКО

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, г.Москва, СССР

Описан метод определения тиоэфиров в мясных консервах, основанный на выделении летучих соединений из нагретой стекающей пленки водной суспензии тонкоизмельченного продукта в условиях вакуума, на химическом связывании диалкилсульфидов при помощи водного раствора сулемы и последующем определении на газожидкостном хроматографе.

Проведено определение тиоэфиров в консервах "Говядина тушеная" и "Баранина тушеная". Среднее содержание диметилсульфида в консервах из баранины оказалось выше, чем в консервах из говядины. Диэтилсульфид не обнаружен.

Определение тиоэфиров в мясных консервах

А.П. МАРЧЕНКО

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Наряду с такими серу-содержащими соединениями, как сероводород и меркаптаны, тиоэфиры, обладая низким порогом чувствительности, оказывают существенное влияние на аромат мяса, подвергнутого тепловой обработке [1]. Одним из путей образования диалкилсульфидов при нагревании мяса, может быть превращение сернистых соединений, происходящих при реакции Майяра [1]. Таким образом, накопление тиоэфиров в той или иной мере связано с изменением пищевой ценности мясопродуктов под воздействием нагревания. Тиоэфиры образуются при нагревании мяса в очень незначительных количествах, что затрудняет их определение. Так, рядом авторов было обнаружено, что [2], после кипячения смеси измельченного мяса с водой в течение 3 час. пропускания выделяющихся паров в растворы серной кислоты и сулемы и последующего определения тиоэфиров на газо-жидкостном хроматографе с очень чувствительным детектором, на хроматограмме появляется лишь незначительный пик, соответствующий времени удерживания диметилсульфида. Некоторые авторы изучали возможность образования тиоэфиров в вареном мясе. Для этого они проводили анализ различных искусственных смесей после их нагревания, например водной смеси метионина с глюкозой [3] или смеси гидролизата растительного белка с цистеином и Д-ксилозой [4]. Сведений о содержании тиоэфиров в мясных консервах, выработанных согласно действующим в промышленности технологическим инструкциям, в литературе нам найти не удалось. Исследователями [5] был проведен газо-хроматографический анализ летучих веществ, выделенных из консервов "Говядина тушеная", приготовленных из говядины с добавлением сухих овощей, крахмала, пшеничной муки и других ингредиентов. При этом ациклические, содержащие серу соединения, не были найдены, что можно объяснить недостаточной низкой температурой ловушки. В данной работе для определения тиоэфиров в мясных консервах были применены методы выделения летучих соединений из мяса путем мгновенного испарения из нагретой пленки в вакууме [6,7] и химического связывания диалкилсульфидов при помощи раствора двуххлористой ртути с последующим определением на газо-жидкостном хроматографе [2].

Исследовали консервы "Говядина тушеная" и "Баранина тушеная", выработанные в производственных условиях Семипалатинского мясоконсервного комбината, согласно действующим технологическим инструкциям, в жестяных банках № 9, покрытых внутри лаком ФЛ-559, при режиме стерилизации 20-40-25, температуре 120°С. После изготовления консервы хранили 6 мес. при температуре около 15°С. Отобранные для приготовления средней пробы 10 банок консервов помещали на сутки в термостат при температуре около 0°С, затем измельчали на мясорубке с диаметром отверстий решетки 1,5 мм и на микроизмельчителях тканей со скоростью вращения ножей 8000 об/мин, при разбавлении водой в отношении 1:4. Выделяли тиоэфиры и химическое связывание их производили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Перед подачей суспензии в установку, в ловушки I2 и I3 помещали по 7 мл 3,5%-ного раствора двуххлористой ртути, в ловушку I0-15 мл раствора 2н-ной серной кислоты для поглощения аммиака и в ловушку II-15 мл 5%-ного раствора уксуснокислого цинка в 1%-ном растворе уксуснокислого натрия для поглощения сероводорода. При помощи термостата типа ТС-24, в кожух испарителей подавали нагретый глицерин таким образом, чтобы температура циркулирующей жидкости была постоянной на уровне 105-110°С. Включали вакуум-насос I6 (типа ВН-461 М) и создавали разрежение в зоне ртутного манометра I4 в пределах

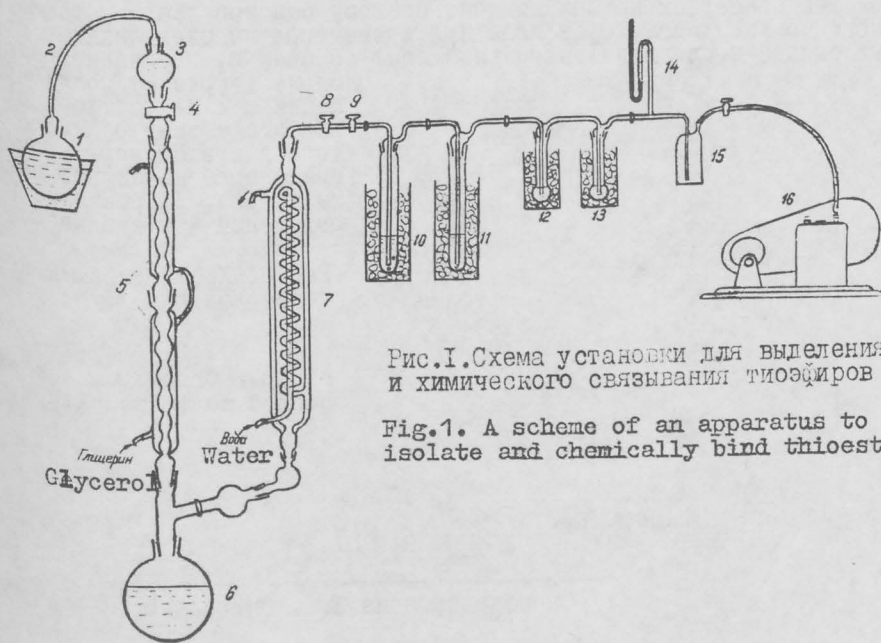


Рис. 1. Схема установки для выделения и химического связывания тиоэфиров

Fig. 1. A scheme of an apparatus to isolate and chemically bind thioesters

циркулирующей жидкости была постоянной на уровне 105-110°С. Включали вакуум-насос I6 (типа ВН-461 М) и создавали разрежение в зоне ртутного манометра I4 в пределах

2-3 мм ртутного столба. Приготовленную из консервов, как описано выше, суспензию, подогретую в колбе I до 70 - 75°C, переносили в колбу 3, из которой при помощи крана 4 небольшими порциями подавали в испарители 5. Количество подаваемой за 1 мин. суспензии составляло 30 мл. При работе установки пробку колбы 3 открывали: только в момент переливания суспензии из колбы I. Извлечение летучих соединений начинается тотчас после попадания суспензии в испарители за счет резкого перепада давлений (от атмосферного до вакуума) и продолжается во время протекания пленки по внутренней поверхности испарителей. Основная часть смеси поступает в приемную колбу 6, емкостью 8 л, испарившаяся влага конденсируется в холодильнике 7. Летучие соединения, выделенные из консервов, проходят в систему ловушек, охлаждаемых льдо-соляной смесью так, чтобы находящиеся в них растворы не замерзли. Анализ осадков (или растворов), полученных в ловушках I2 и I3, производили на газовом хроматографе "Хром-4" с приставкой¹/(рис.2), смонтированной непосредственно перед дозатором прибора. По окончании выделения тисоэфиров, ловушку I2 (а затем I3) с осадком (или раствором) присоединяли к приставке по месту шлифа, при закрытых кранах 2 и 3 и открытом кране 4. Немного опустив пробирку, быстро прибавляли 6-7 мл 10%-ного раствора едкого натра и немедленно вновь присоединяли к приставке. Для ускорения разложения комплексных ртутных соединений $R_2S \cdot HgCl_2$, пробирку нагревали с помощью стакана с водой при 60°C в течение 3 мин, затем для избежания перегрузки колонки,

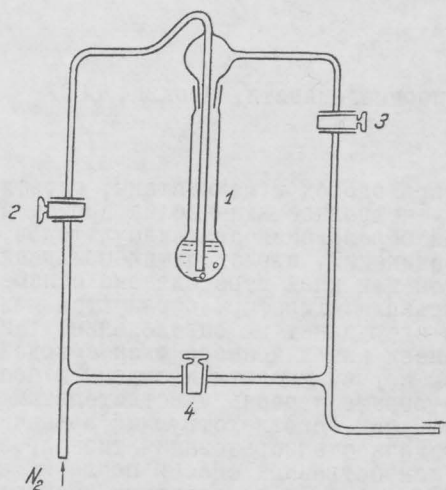


Рис. 2. Газовый хроматограф "Хром-4"

Fig. 2. Gas chromatograph "Chrom-4"

охлаждали 5 мин, льдо-соляной смесью. Пускали ток газа-носителя, открывая одновременно краны 2 и 3 и тотчас же закрывая кран 4. Вытесняющиеся током газа-носителя пары пропускали в колонку из нержавеющей стали длиной 2500 мм, внешним диаметром 5 мм, внутренним 3 мм, наполненную носителем Хроматон/AW, пропитанным 15% карбовакс 1500; зернение 0,20-0,25 мм. Температура внутри термостата составила 80, в дозаторе 85°C. Расход газа-носителя 40 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационный. Расчет хроматограмм производили методом абсолютной калибровки. Площади пиков вычисляли по методу Кэндала-Боша 8. Для приготовления калибровочных смесей в мерную колбу емкостью 1 л, с притертой пробкой, до половины объема наливали воды, микропипеткой прибавляли 0,095 мл чистого диметилсульфида и 0,096 мл чистого диэтилсульфида, тщательно перемешивали, доводили объем до метки и снова перемешивали. Получали раствор, содержащий 80 мкг $(H_3)_2$ и 80 мкг $(C_2H_5)_2$ в 1 л. В пробирку (рис.2) помещали 7 мл 3,5%-ного раствора сулемы, затем, при помощи микропипетки 0,02; 0,04; 0,08; 0,016 мл раствора из мерной колбы, присоединяли к приставке, прибавляли равное по объему количество 10%-ного раствора едкого натра и далее поступали, как описано выше. В наших опытах диэтилсульфид в мясных консервах не был найден, поэтому был использован также калибровочный график для одного только диметилсульфида. При хроматографическом анализе проб консервов и калибровочных смесей проводили контрольный опыт со смесью, полученной в пробирке I (рис.2) после прибавления к 7 мл раствора сулемы, равного объему раствора едкого натра. Примеры хроматограмм проб консервов показаны на рис. 3, результаты определений - в таблице.

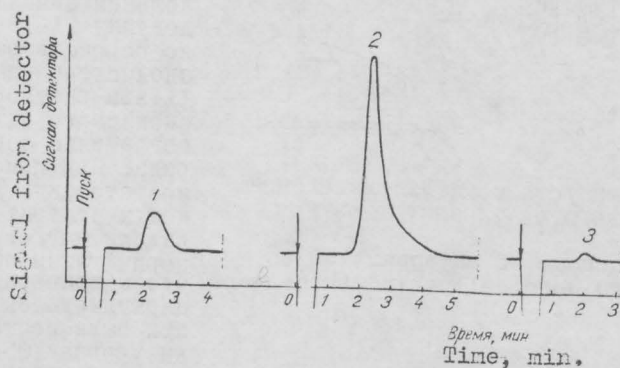


Рис.3. Хроматограммы проб консервов

Fig.3. Chromatograms of canned meats samples

Номер пробы Sample	Содержание диметилсульфида, мкг/1 кг консервов	
	"Говядина тушеная"	"Баранина тушеная"
1	1,9	14,2
2	2,8	12,5
3	2,1	7,0
4	3,3	9,2
5	1,4	13,6
Среднее Average	2,3 "Stewed beef"	11,3 "Stewed mutton"

Как видно из таблицы, в консервах из говядины диметилсульфид найден в очень незначительных количествах, что косвенно согласуется с указанными выше результатами работы [2]. Одной из причин повышенного содержания диметилсульфида в консервах "Баранина тушеная", может быть то, что под воздействием высокой температуры в баранине тиоловые соединения изменяются в большей степени, чем в говядине и более интенсивно протекают реакции, заканчивающиеся образованием низкомолекулярных сернистых соединений таких, как сероводород и меркаптаны [9]. Это подтверждается результатами определений указанных веществ в мясе после нагревания. Так, после стерилизации в баранине найдено больше сероводорода и меркаптанов, чем в говядине [10]. При помощи описанной методики нами было проведено определение тиоэфиров в тамбовских вареных окороках, приготовленных в производственных условиях Семипалатинского мясокомбината согласно действующим технологическим инструкциям, предусматривающим тепловую обработку при умеренных температурах. В пяти средних пробах, составленных из мышечной ткани окороков, массой 2 кг каждая, тиоэфиры не были найдены. При исследовании окороков, приготовленных в лабораторных условиях с тем отличием, что вместо варки в воде применяли запекание в сушильном шкафу при температуре 150°C до достижения температуры в толще продукта 70°C, было найдено 0,2-0,4 мкг диметилсульфида на 1 кг продукта. Пример пика на хроматограмме показан на рис. 3. Образование тиоэфира при запекании может быть обусловлено превращениями, сопровождающими реакцию Майяра в наружном слое окорока.

Выводы:

Описан метод количественного определения тиоэфиров в мясных консервах, основанный на выделении летучих соединений из нагретой стекающей пленки водной суспензии тонкоизмельченного продукта в условиях вакуума, на химическом связывании диалкилсульфидов при помощи водного раствора сулемы и последующем определении на газо-жидкостном хроматографе. Проведено определение тиоэфиров в консервах "Говядина тушеная" и "Баранина тушеная". Среднее содержание диметилсульфида в консервах из баранины оказалось выше по сравнению с содержанием в консервах из говядины. Диметилсульфид не обнаружен.

Л и т е р а т у р а.

1. Соколов А.А. Изменения мясопродуктов под влиянием нагрева. В справочнике "Физические и биохимические основы технологии мяса и мясопродуктов." М., Изд-во "Пищевая промышленность", 1973, 398.
2. Yuech M.H., Strong F.M. Some volatile constituents of cooked beef. "J. Agric. and Food Chem.", 1960, 8, № 6, 491-494.
3. Arroyo P.P., Lillard D.A. Identification of carbonyl and sulfur compounds from non-enzymatic browning of amino acids. "J. Fd Sci.", 1970, 35, № 6, 769-770.
4. Mussian C.J. and Katz I. Isolation and identification of some sulfur chemicals present in two model systems approximating cooked meat. "J. Agric. and Food Chem.", 1973, 21, № 1, 43-45.
5. Peterson R.J., Izzo H.J., Jungerman E., Chang S.S. Changes in volatile flavor compounds during the retorting of canned beef stew. "J. Fd Sci.", 1975, 40, № 5, 948-954.
6. Herz K.O. and Chang S.S. An apparatus for the isolation of volatile compounds from foods. "J. Fd Sci.", 1960, 31, 937-940.
7. Chang S.S. Flavor Component Identification. "J. Food Technol.", 1973, 27, № 4, 27-37
8. Коган Л.А. Количественная газовая хроматография., М., Изд-во "Химия", 1975, 94
9. Крылова Н.Н., Марченко А.П. Влияние рН на изменение серосодержащих соединений мяса при стерилизации. М., "Тр-ды ВНИИМП", 1970, вып. 22, 97-112.

L 3:6

- Ю. Марченко А.П. Изменения серусодержащих соединений в процессе стерилизации говядины и баранины. М., "Тр-ды ВНИИМПа", вып. 21, 1968, 84-97.
- II. Kunsman J.E., Riley M.L. A comparison of hydrogen sulfide evolution from cooked lamb and other meats. "J. Food Sci.", 1975, 40, N° 3, 506-508.