

New possibility for protein - determination in meat products - manuell and automatic

GYÖRGY SELMECI

County Institute for Food Inspection and Chemical Analysis, Szeged, Hungary

In Hungary the protein-analytical research - basing on the works of SARUDI, LASZTITY, KÜRMENDI and Mrs. GÁBOR - has a long tradition. In the meat-industrial public institute there the workers since near 40 years examines the KJELDAHL-princip - based analytical methods. Like an result of these works long years many countries apply successfully the Hydrogen-peroxyd- /HP/ method from SARUDI. Because the rise of explosive peroxyde-compounds the author recommends instead of the HP-method the Cirkonium-IV-oxyde-/CD-/ method. In this report he demonstrates the CD-method, the analytically important kinetical measure dates and talks about the comparison of this method with KJELDAHL-and HP-method. For analytical comparisons it is been recommends - powdered lyophilized meat - controled with KJELDAHL-method and mistakes by taking the samples could be avoided. We should demonstrate the results in case of powdered meat and meat-industrial products with different fat-contents. Controls were employed by KJELDAHL - and HP-method. The differences registered were not significant /max. difference in mean of protein contents = 1 rel %/. The correlation between the methods is very closed. Similar results were obtained by examination of five feedstuffs. The method can be used also automatically. The employed apparat was the hungarian "CONTIFLO".

Neue Möglichkeit zur Eiweissbestimmung in Fleischindustrieprodukten - manuell und automatisch -

GYÖRGY SELMECI

Institut für Lebensmittelkontrolle und chemische Untersuchungen des Komitates, Szeged, Ungarn

In Ungarn hat die eiweissanalytische Forschung - füssend auf den Arbeiten von SARUDI, LASZTITY, KÜRMENDY und Fr. GÁBOR - schon Tradition. Seit nahezu 40 Jahren werden im behördlichen fleisch-industriellen Fachinstitut Szeged die auf dem KJELDAHLschen Prinzip beruhenden analytischen Verfahren studiert. Als Ergebnis dieser Forschungen findet in vielen Ländern das Wasserstoff-hyperoxyd- /HP-/ Verfahren von SARUDI erfolgreich Anwendung. Wegen der dabei entstehenden explosionsgefährlichen Peroxyd-Verbindungen empfiehlt Verfasser statt dessen das Cirkonium-IV-oxyd-Verfahren /CD-Methode/. Der Vortrag informiert über die CD-Methodik, die analytisch wichtigen kinetischen Messdaten und die Vergleichskontrollen mit der KJELDAHL - und der HP-Methode. Zu den analytischen Vergleichen dient pulverisiert - lyophilisiertes Fleisch - nach KJELDAHL kontrolliert und bei fehlerfreier Probenentnahme. Erörtert werden die bei Fleisch, Aufschnitt, Schinken - und Fleischkonserven unterschiedlichen Fettgehaltes registrierten Ergebnisse. Die drei Methoden liessen eine enge Korrelation feststellen; die Abweichungen waren nicht signifikant: im mittleren Eiweissgehalt ergaben sich nur Unterschiede von maximal 1 %. Ähnliche Ergebnisse zeitigte auch die Prüfung von 5 Futtergrundstoffen. Die CD-Methode empfiehlt sich auch für automatische Messungen. Verwendet wurde das ungarische Gerät CONTIFLO.

Nouvelle possibilité de déterminer la protéine des produits d'industrie de la viande de manière manuelle et automatique

par
GYÖRGY SELMECI

Institut Départemental de Contrôle des Denrées Alimentaires et d'Analyse Chimique, Szeged, Hongrie

A la suite de l'activité de M.M. SARUDI, LASZTITY, KÖRMENDY et de Mme GÁBOR, en Hongrie, la recherche analytique de protéine a une tradition de plusieurs dizaines d'années. A l'Institut de Service Public d'Industrie de la Viande, a Szeged, les procédés analytiques basés sur le principe KJELDAHL sont étudiés depuis quelque quarante ans. Résultat de ces recherches, la méthode hydrogène-peroxydique SARUDI /méthode HP/ est utilisée efficacement depuis des années dans plusieurs pays. A cause de la production de composés peroxyques explosibles, l'auteur recommande le procédé circonium-IV-dioxydique /méthode CD/ au lieu de la méthode HP. Dans notre conférence, nous présentons la méthode CD, exposons les informations de mesurage cinétique significatives au point de vue de l'analyse, nous mettons en parallèle ce procédé avec celui de KJELDAHL et la méthode HP. Pour des comparaisons analytiques, nous recommandons de la viande lyophilisée pulvérisée, contrôlée par le procédé KJELDAHL parce que ainsi on a réussi à éviter l'imperfection de prise d'échantillons. Au cours de notre conférence, nous exposons les résultats obtenus, en cas de viandes lyophilisées pulvérisées et des charcuteries de contenu de graisse différent. Pour le contrôle, nous avons utilisé le procédé KJELDAHL et la méthode HP. Il a été constaté que les décalages étaient insignifiants et que la corrélation de la méthode CD et des procédés-contrôles était bien serrée. On a obtenu un résultat pareil à l'examen de cinq matières de base fourragères. La méthode CD a été jugée par nous apte aussi à l'analyse automatique. Nous avons fait les expériences avec l'appareil CONTIFLO, fabriqué en Hongrie. On a constaté que, pour la mortadelle, le jambon en conserve, la viande de conserve et les charcuteries, les valeurs moyennes de contenu de protéine obtenues par le procédé CD-CONTIFLO présentait un décalage d'un pour cent au maximum ce qui convient à la précision des procédés automatiques.

Новая возможность аналитического определения белков из мясных изделий по ручному и автоматическому методу

ДЕРДЬ ШЕЛМЕЦИ

Институт Контроля и Анализа Продуктов Питания, Сегед, ВНР

Анализ белков имеет многолетнюю традицию в Венгрии благодаря работ ШАРУДИ, ЛАСТИТИ, КЕРМЕНДИ, ГАБОРНЕ. В Сегеде ведется работа по изучению аналитических методов типа КЪЕЛЬДАЛИ почти сорок лет, в результате чего аналитический метод ШАРУДИ, использующий перекись водорода (метод ПВ) применяется в ряде стран. При методе ПВ образуются взрывоопасные перекиси, поэтому автором предлагается метод с применением двуокиси циркония (IV), (метод ДЦ). В сообщении представлены кинетические данные метода ДЦ, сопоставляются данные анализа методов ДЦ, КЪЕЛЬДАЛИ и ПВ одинаково приготовленных образцов мяса и мясных изделий (лиофилизация и раздробление), содержащих различных количеств жира. Было установлено, что результаты метода ДЦ хорошо коррелируют с результатами других методов. Анализ пяти сортов концентрата белкового корма дал также подобные результаты. Автоматический анализ белкового состава консервированных окорока, мяса и колбасных изделий, проделанный по методу ДЦ с прибором КОНТИФЛО (венгерское производство), показал в среднем 1%-ное отклонение, которое соответствует результатам автоматического анализа.

Neue Möglichkeit zur Eiweissbestimmung in Fleischindustrieprodukten - manuell und automatisch -

GYORGY SELMECI

Institut für Lebensmittelkontrolle und chemische Untersuchungen des Komitates, Szeged, Ungarn

Im Laufe der seit der Veröffentlichung des KJELDAHL-Verfahrens verstrichenen 96 Jahre ist zur Beschleunigung des ersten Schrittes der Methode, der Zerstörung, die Wirkung 40 verschiedener Metalle studiert worden. Ein katalytischer Effekt wurde insgesamt nur bei 10 der geprüften 40 Metalle gefunden, - in abnehmender Aktivitätsreihenfolge waren dies das Quecksilber, Selen, Tellur, Titan, Molybdän, Eisen, Kupfer, Vanadium, Wolfram und Silber /1,2/. Die meistuntersuchten und wirksamsten Katalysatoren sind das Platin, Quecksilber, das Selen und seine Oxyde sowie das Kupfer-II-Sulfat. In der Eiweissanalytik gilt das Quecksilber-II-oxyd als optimaler Katalysator, weil es eine totale Zerstörung der schwer aufschliessbaren heterozyklischen Verbindungen zeitigt. Ausgedehnt finden als Katalysatoren noch das Selen an sich und mit Kupfer-II-sulfat gemischt sowie die Selenite Anwendung.

William GLOWA teilte 1974 mit, dass das Zirkonium-IV-dioxyd allein -oder als Gemisch mit Kupfer-II-sulfat- einen wirksamen Katalysator bei der Zerstörung von Viehfutter und Düngern darstellt /3/.

Die katalytische Wirkung des Zirkonium-IV-dioxyd- und Kupfersulfatgemisches /im weiteren: CD-Katalysator/ haben wir bei Anwendung von pulverisiertem, lyophilisiertem Schweine- und Rindfleisch /Musculus longissimus dorsi/ studiert. Es zeigte sich, dass die bis zum Klarwerden der Flüssigkeit verstrichene Zeit bei Benutzung des CD-Katalysator einen günstig kleinen Wert vertritt. Die vom CD-Katalysator auf die Klärungszeit ausgeübte Wirkung haben wir auch bei verschiedenen fleischindustriellen Erzeugnissen, bei Milchpulver und pflanzlichen Futtergrundstoffen untersucht. Als Kontrollmethoden dienten das von SARUDI erarbeitete Wasserstoffsuperoxyd-Verfahren /4,5/ /HP-Methode/ und das KJELDAHL-Aufschluss-Verfahren mit Kupfer-II-sulfat Katalysator /6/. Die experimentellen Ergebnisse sind an Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Versuchsergebnisse lassen feststellen, dass in den untersuchten Fällen die bis zur Klärung der Aufschluss-flüssigkeit gebrauchte Zeit im Falle des KJELDAHL-Verfahrens stets mehr als eine Stunde betrug. Die mit dem CD-Katalysator erhaltenen Klärungszeiten liegen durchschnittlich um 5-10 Minuten höher als die Werte der HP-Methode.

Mit einem Teil der aufgeführten Versuchsmaterialien haben wir Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob bei Anwendung des CD-Katalysators das bei den KJELDAHL-Verfahren übliche Nachkochen erforderlich ist. Die Nachkochzeit ist je nach den benutzten Katalysatoren verschieden und kann sich fallweise auf 15 Minuten bis zu 3-4 Stunden erstrecken. Zur Bestimmung der Aufschlusszeit haben wir kinetische Messungen angestellt, indem während des Aufschlusses 10-15 aliquote Proben entnommen und deren N-Gehalt in der flüssigen Phase bestimmt wurde. Die Daten sind graphisch dargestellt: an der X-Achse ist die Zeit, und an der Y-Achse die in der Flüssigkeit enthaltene Stickstoffmenge-in Prozent des Eiweissgehaltes der untersuchten Proben ausgedrückt- eingetragen. Die so erhaltene exponentiale Kurve schneidet an einer Stelle die 100 % Eiweissgehalt entsprechende, mit der X-Achse parallellaufende Gerade. Der Schnittpunkt wird auf die X-Achse projiziert, wo die zum Aufschluss nötige Zeit in Minuten abzulesen ist.

Die mittels graphischer Wertung erhaltene Aufschlusszeit ist gewöhnlich ein um 5-10 Minuten grösserer Wert als die zur Entfärbung erforderliche Zeit, die wir vorangehend

quantitativ ermittelt hatten. Für die einzelnen Materiale ergeben sich die folgenden Aufschlusszeiten:

lyophilisiertes Schweinefleisch	47 Minuten
entfettetes, lyophilisiertes Schweinefleisch	43 "
lyophilisiertes Rindfleisch	50 "
entfettetes, lyophilisiertes Rindfleisch	50 "
Pariser Wurst	18 "
Leberwurst	33 "
Gyulaer Kolbász	46 "
Salami	45 "
Milchpulver	35 "
Leinsamen, Senfkörner, Soja-Griess	33 "
Luzerna-Mehl	34 "

Im Besitze der erörterten experimentellen Ergebnisse haben wir - bei Anwendung der festgestellten Aufschlusszeit-vergleichende Untersuchungen unter Benutzung des DC-Katalysators angestellt. Das angewandte CD-Verfahren ist folgendes:

Von der homogenisierten Probe werden 2 g eingewogen und dann 10 g pulverisiertes Kaliumsulfat, 0,6 g Kupfer-II-sulfat-pentahydrat, 0,2 g Zirkonium-IV-dioxyd und 25 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Unter stetem Kochen wird das Gemisch solange erhitzt, bis die Lösung sich klärt, bis eine klare hellblaue Lösung entsteht; anschliessend wird gewöhnlich noch 5-10 Minuten nachgekocht.

Zum Aufschluss und zum Nachkochen wurden in den Produktgruppen zusammenfassend folgende Zeiten angewandt:

1/ Rotwaren	20 Minuten
2/ Aufschnitte, Wurstwaren, Futter-Grundstoffe	35 "
3/ Trocken-Räucherkolbász, Salami, lyophilisiertes Schweinefleisch	45 "
4/ Lyophilisiertes Rindfleisch	50 "

Die weiteren Schritte der Analyse geschahen in der üblichen Weise: Aus der Aufschlussflüssigkeit wurde der Ammoniak im Parnas-Wagner-Apparat in Borsäurelösung destilliert und dann die Ammoniakbestimmung mit Brom-Kresolgrün-Indikator, mit 0,1 n Schwefelsäure titrimetrisch vorgenommen.

Die Vergleichsmessungen erfolgten aus je 10-20 Proben. Kontrollverfahren waren das KJELDAHL-Verfahren und die HP-Methode. Die Aufschlusszeit mit Kupfer-sulfat betrug vier Stunden und die der PH-Methode durchschnittlich 30-40 Minuten. An Tabelle 2 finden sich - in der Reihenfolge des zunehmenden Eiweisgehaltes - die Untersuchungsmateriale und das Ergebnis der vergleichenden Untersuchungen.

Die mit der CD-Methode erhaltenen Resultate zeigen im Verhältnis zum KJELDAHL-Verfahren und zur HP-Methode keine signifikante Abweichung: die berechneten F-Werte sind in jedem Fall kleiner als die tabellaren F-Werte, bei $p = 0,05$. Die aus den Daten des CD-Verfahrens und des KJELDAHL-Verfahrens berechnete Regressionsgerade ist:

$$y = 1,308 x - 0,066 \text{ und der Wert von } r = 0,999.$$

Somit stehen die mit der CD-Methode bestimmten Daten in sehr enger Korrelation zu den Daten des KJELDAHL-Verfahrens. Die Gleichung der bei der Analyse des Milchpulvers und der verschiedenen Futtermittelgrundstoffe aus den Daten errechnete Regressionsgerade

ist:

$$y = 0,998 x + 0,044, \text{ und der Wert von "r" } 0,999,$$

die Korrelation zwischen den mit dem KJELDAHL-Verfahren und der CD-Methode erhaltenen Daten ist also sehr eng.

Die zahlreichen vergleichenden Untersuchungen haben erwiesen, dass die DC-Methode zur Analyse von 10 % bis 80 % Eiweiß und von 5 - 45 % Fett enthaltenden Fleischsorten, fleischindustriellen Erzeugnissen, Milchpulver und pflanzlichen Futtern geeignet ist. Die Genauigkeit des Verfahrens stimmt mit jener des KJELDAHL-Verfahrens und der HP-Methode überein.

Der Aufschluss mit CD Katalysator wurde auch mit dem automatischen Analysator ungarischer Fabrikation CONTIFLO ausprobiert. Als Kontrolle fand die zur CONTIFLO-Eiweißbestimmung modifizierte HP-Methode Anwendung. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die CD-Methode eignet sich in automatischer Ausführung zur Analyse von Pariser Wurst, Schinkenkonserve, Fleischkonserven und Aufschnitten. Die vergleichenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abweichung der mit der CD-Methode erhaltenen Eiweißgehalt-Mittelwerte von den in Kontrollverfahren registrierten höchstens 1 % ausmacht, welches Resultat den an die automatischen Analysen gestellten Forderungen gerecht wird.

Die Ergebnisse unserer Arbeit zusammenfassend ist festzustellen, dass das Zirkonium-IV-dioxyd einen entsprechenden Katalysator zur manuellen und automatischen Beschleunigung des Aufschlusses von Fleisch, fleischindustriellen Erzeugnissen, Milchpulver und pflanzlichen Futtergrundstoffen darstellt. Entgegen der erwähnten Mitteilung von GLOWA /3/ bedarf es auch zum Aufschluss der Futtermittel keiner 90 Minuten, sondern 35 Minuten, wie wir anhand kinetischer Messungen beweisen konnten.

Weitere Vorteile der CD-Methode:

- 1/ sie verursacht keine Explosionsgefahr wie das HP-Verfahren;
- 2/ mit ihr lassen sich praktisch gleiche Aufschlusszeiten erreichen wie mit dem HP-Verfahren;
- 3/ das Zirkonium-IV-dioxyd ist nicht toxisch, was einen ausgesprochenen Vorteil gegenüber der Quecksilber-II-oxyd, der offiziellen AOAC-Methode bedeutet, und
- 4/ zwischen den mit der CD-Methode erzielbaren Eiweißgehaltswerten und den Ergebnissen der in der Eiweißanalytik gebräuchlichen wichtigeren, klassischen Verfahren besteht keine signifikante Abweichung.

Literaturverzeichnis:

- 1/ KJELDAHL, J.: Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern, Z. analyt. Chem. 22 366 /1883/
- 2/ Bradstreet, R.B.: The Kjeldahl Method for Organic Nitrogen, Academic Press, New York, pp. 68-69, 80-81. /1965/
- 3/ Glowa, W.: Zirconium Dioxide, A New Catalyst, in the Kjeldahl Method for Total Nitrogen Determination, Journal of the AOAC, 57 1228-1230 /1974/
- 4/ Sarudi, I.: Über eine schnelle Ausführung der Kjeldahl-Stickstoffbestimmung, ZLUF, 82, 451 /1941/
- 5/ Mihályi Gy.-né, O. Noske, L. Körmeny: Fehérjemeghatározás hidrogén-peroxidos roncsolással /Eiweißbestimmung mit H₂O₂-Aufschluss/ Húsipar, 19 248-251, /1970/
- 6/ Erdey, L.: Bevezetés a kémia analízisbe. II. köt.: "Kjeldahl módszere szerves vegyületek nitrogéntartalmának meghatározására". /Einführung in die chemische Analyse. Bd. II: Kjeldahl-Verfahren für Bestimmung von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen./ pp.83. Tankönyvkiadó, Budapest 1966.

Tabelle 1

Die zur Klärung der Aufschlussflüssigkeit erforderliche Zeit bei Anwendung
CD-Katalysator

Getestetes Material	Klärungszeit /minuten/ ^x		
	CD-Katalysator	HP-Methode /4/	KJELDAHL-Verfahren/6/
Lyophilisiertes Schweinefleisch	30-35	22	über 60
Lyophilisiertes, entfettetes Schweinefleisch	30-35	20	über 60
Lyophilisiertes Rindfleisch	35-40	25	über 60
Lyophilisiertes, entfettetes Rindfleisch	35-40	25	über 60
Pariser Wurst	15-20	15 - 20	über 60
Leberwurst	25-30	20 - 25	über 60
Gyulaer Kolbász	35-38	30 - 35	über 60
Salami	35-40	35	über 60
Milchpulver	25-28	15 - 20	über 60
Soja-Grie3	25-30	20	über 60
Senfsamen-Grie3	25-30	20	über 60
Leinsamen-Grie3	25-30	20	über 60
Luzerna-Mehl	25-30	20	über 60

x/ die mitgeteilten Daten sind experimentelle Mittelwerte von Proben verschiedener
Herkunft

Tabelle 2

Vergleich der CD-Methode mit dem KJELDAHL-Verfahren und der HP-Methode
/manuelle Verfahren/

Getestetes Material	Art der Analyse	Zahl der Analysen	Eiweißgehalt- mittelwerte	Streuung	beräch- net	F /p=0,05/ tabella- risch
Pariser Wurst	I	10	12,32	0,16	1,27	3,18
	II	10	12,35	0,18		
Italienischer Auf- schnitt	I	20	13,13	0,05	1,00	2,17
	III	20	13,14	0,05		
	I	20	13,85	0,02		
Fleischkonserve	II	20	13,86	0,02	I/II : 1,00	2,17
	III	20	13,84	0,02		
	I	10	15,60	0,10		
Leberwurst	II	10	15,58	0,09	I/III: 1,00	3,18
	I	3	21,24	0,04		
Hühnerfleisch	II	3	21,23	0,02	4,00	19,0
	I	10	23,02	0,13		
Gyulaer Kolbász	II	10	23,06	0,12	1,17	3,18
	I	5	23,88	0,04		
Salami	II	5	23,90	0,06	2,25	6,39
	I	20	61,16	0,05		
Lyophilisiertes Schweinefleisch	II	20	61,15	0,06	I/II : 1,44	2,17
	III	20	61,14	0,05		
	I	20	79,27	0,03		
Lyophilisiertes Rindfleisch	II	20	79,29	0,08	I/II : 7,11	2,17
	III	20	79,28	0,07		
	I	20	79,28	0,07		

I : CD-Methode;

II: KJELDAHL-Verfahren;

III: HP-Methode

Tabelle 3

Anwendung der CD-Methode in automatischer Ausführung

Getestete Erzeugnis	Art der Analyse	Zahl der Analysen	Eiweißgehalt Mittelwert %	Streuung
Speckhaltiger Aufschnitt /Somogyer Wurst/	I	9	7,10	0,22
	II	9	7,00	0,15
Schweine-Hackfleisch	I	6	10,28	0,30
	II	9	10,36	0,11
Pariser Wurst	I	9	13,18	0,11
	II	9	13,06	0,09
Schinkenkonserven	I	6	17,27	0,41
	II	9	17,36	0,13

I: CD-CONTIFLO Methode

II: CONTIFLO Kontroll-Methode