

A tiobarbitursavas reakció alkalmazása gyorsfagyasztott félkészételek tárolhatósági időtartamának vizsgálatához

ALMÁSI ELEMÉR – SZÁNTÓ GYULÁNÉ

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1962. okt. 27.

Gyorsfagyasztott húskételeknél a minőségromlást főleg a telítetlen zsírsavak oxidációja okozza. Ezért vizsgálatainkban az avasodás előrehaladásának mérését tűztük ki célul. Olyan meghatározási módszert kerestünk, mely az organoleptikai vizsgálatokkal párhuzamosan jelzi a romlás mértékét és tájékoztató eredményt ad már a kezdődő avasodásra is, melyet még az organoleptikai vizsgálatok nem jeleznek. Ilyen eljárás lenne az ismert peroxidszám meghatározási módszer, amely azonban kevés és nehezen oldható zsíradékot tartalmazó húsfélések avasodásának vizsgálatára nem alkalmas.

Számos külföldi irodalmi közlemény foglalkozik a közönséges zsírolószerrel nem oldható, szövetekben levő lipidek oxidációjának vizsgálatával. Ez a lipidfrakció túlnyomórészt foszfolipidekből és fehérjéhez kötött lipidekből áll, és nagyfokú telítetlenség jellemzi. *Tarladgis* szerint [1] ennek a frakciónak az oxidációja hozza létre a hús illat és íz romlására jellemző anyagokat, amelyeket eddig objektív kémiai vizsgálattal nem tudtak megállapítani. Az oxidáció következtében létrejövő romlás megállapítására avas élelmiszereket tiobarbitursavval (TBA) kezeltek és azt tapasztalták, hogy a keletkezett reakciótermék színes és a színintenzitás fotometrálnak. Az oxidációs termék szerkezetének kérdését csak később tisztázták [2].

Régebben azt gondolták, hogy a tiobarbitursavval történő színeképződés a zsírtartalmú élelmiszerekben levő polikarbonsavak három részre való szétbomlása miatt jön létre. *Patton* [3] szerint a bomlástermék malonaldehid. Később *Sinnhuber és Yu* [4, 5.] a színes reakcióterméket tiszta malonaldehid – tiobarbitursav reakciója során, illetve avas olaj desztillátumának tiobarbitursavas kezelése révén állította elő. A további kutatások [6, 7] is azt bizonyították, hogy a szövetek lipidoxidációja folytán malonaldehid keletkezik, mely két molekula tiobarbitursavval kondenzációs reakcióba lép.

A különböző élelmiszerek TBA vizsgálatára különböző eljárásokat javasoltak.

Turner [6] sertéshúst reagáltatott foszforsav és triklórecetsav jelenlétében TBA-val, a keletkezett színt izoamilalkohol, piridin keverékkel extrahálta ki.

Yu és Sinnhuber [4, 8] halféleségeket HCl-triklórecetsav és piridin jelenlétében reagáltatott TBA-val és a színkivonásra petrolétert használt.

Sidwell [7] vízgőzdesztillációs eljárást alkalmazott a malonaldehid kinyerésére tejporból. A desztillátum meghatározott mennyiségét azután TBA-val reagáltatta és mérte a színintenzitást.

Tarladgis [1] ezt az eljárást módosította oly módon, hogy a vízgőzdesztilláció helyett egyszerű desztillációt alkalmazott.

Marelynn [9] pácolt húсок romlásának nyomkövetésére módosította az utóbbi eljárást, úgy, hogy a pácolt húсокban jelenlevő nitrit ionok zavaró hatását szulfanilamiddel küszöbölte ki. A szulfanilamid diazóniumsó formájában leköti a zavaró nitriteket.

Az irodalmi közlemények tanulmányozása során a *Tarladgis* által közölt desztillációs eljárást találtuk a legalkalmasabbnak gyorsfagyasztott félkészételek avasodásának ellenőrzésére.

A módszer előnyei:

- a) egyszerűen kivitelezhető;
- b) a vizsgálat során az élelmiszer zsír komponensében jelentősebb oxidáció nem következik be;
- c) a TBA-val keletkezett reakciótermék színintenzitása közvetlenül mérhető, tehát a színkioldás elkerülhető

Kísérleti rész

Reagensok: 0,02 M 2-tiobarbitursav (TBA) 90%-os jégcetben oldva. Az oldást forró vízfürdőn végezzük.

Standard görbéhez: $1 \cdot 10^{-3}$ M 1,1,3,3-tetraetoxipropán (TEP) desztillált vízben oldva.

HCl oldat: 1 rész HCl, 2 rész deszt. víz (kb. 4 N).

A TBA reagenst a következőképpen állítottuk elő (10., 11.).

21-es gömblombikba 125 ml abszolút etilalkoholt mértünk, a lombikot jéges vízbe állítottuk és visszafolyó gömbhűtővel összeszereltük. A hűtőn keresztül 5,75 g fém Na-ot adtunk hozzá kis részletekben. A keletkezett Na-etiláthoz 38 ml malonsavdiethylésztert, majd 70 C°-os alkoholos tiokarbamid oldatot adtunk (19 g tiokarbamid feloldva 125 ml abszolút alkoholban). A lombik tartalmát jól összeráztuk és 7 órán át 110 C°-os olajfürdőn visszacsépegő hűtővel melegítettük, miközben fehér anyag vált ki. A melegítés befejezése után hozzáöntöttünk 230 ml 50 C°-os desztillált vizet, majd rázogatás közben 23 ml cc H₂SO₄-et. Szűrőpapíron szűrtük és egy éjen át jégen tartottuk. A kivált kristályokról az anyalúgot leszívattuk, hideg desztillált vízzel mostuk, majd forró vízből átkristályosítottuk. 4 órán át 102 C°-on szárítottuk. A kinyert anyag gyengén sárga színű. Kitermelés 11 g volt, az elméletinek 30,5%-a.

A TBA szám meghatározása

Néhány a desztilláció kivitelezésekor figyelembe veendő tényező:

- a) p_H
- b) habzástgátló megválasztása
- c) desztillátum mennyisége és a desztillálási idő
- d) melegítési idő.

a) A malonaldehid felszabadításához sav hozzáadása szükséges. A p_H változtatásával végzett vizsgálatok [1] azt mutatták, hogy csökkenő p_H mellett a malonaldehid kihozatal növekedett, de az így keletkező erős színintenzitás mérése nehézségekbe ütközik. Ezért a sorozatvizsgálatok összehasonlíthatósága érdekében egy meghatározott p_H értékre kell a desztillálendő anyagot beállítani. Ez az optimális p_H érték 1,5, amit 2,5 ml 4 N HCl adagolásával nyerünk.

b) Az áthabzás megakadályozására talkummal, amilalkohollal, paraffinolajjal és szilikonolajjal próbálkoztunk. Megállapítottuk, hogy mindezek közül egyedül a szilikonolaj felel meg.

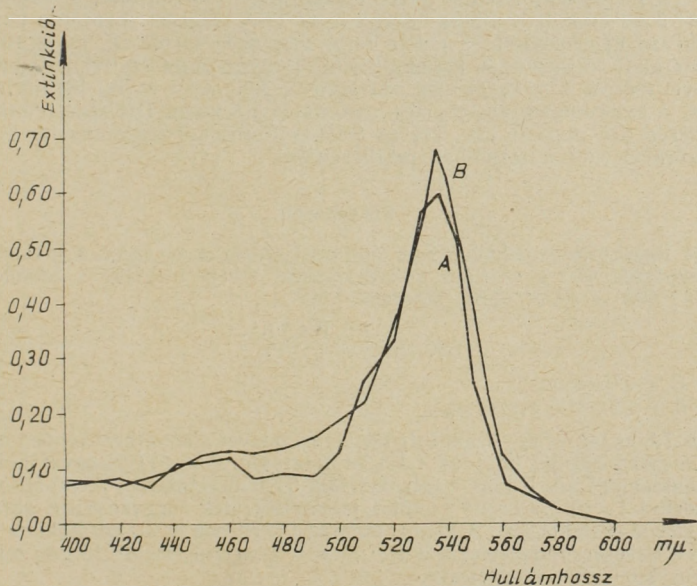
c) A vizsgálatok szerint 50 ml-nyi desztillátumból nyerhető a maximális színintenzitás és ennek az anyagmennyiségnek a kinyeréséhez 10 perces melegítési idő szükséges.

Kísérleteink során párhuzamos minták desztillációjánál megállapítottuk, hogy, ha a desztillálási idő az optimális 10 perctől valamelyik irányba 1–2 perccel eltolódik, az okozott eltérés a kísérleti hibahatáron belül esik.

d) A desztillátumban levő malonaldehid TBA-reagenssel történő kondenzációja melegítés révén jön létre. Megállapítottuk, hogy az optimális melegítési idő forró vízfürdőn 35 perc. A színképződés az avas mintában már az első 10 percben láthatóan megindul, maximális értékét 35 perc alatt éri el.

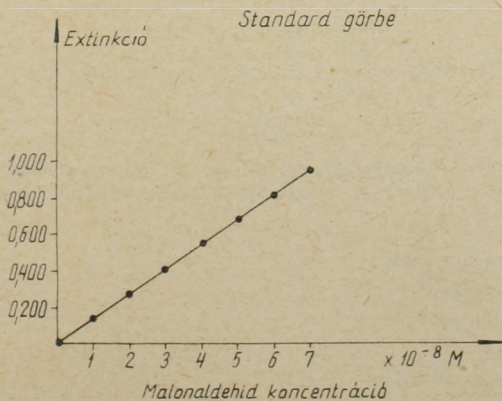
Ennek alapján az általunk kidolgozott TBA-szám meghatározási eljárás a következő;

10 g húst 50 ml desztillált vízzel atomixben 2 percig aprítottunk. A keveréket 500 ml-es frakcionáló lombikba öntöttük és az átmosást 47,5 ml desztill-



1. ábra. Abszorpciós spektrum

- A) Erősen oxidált halhús mintából Sinnhuber és Yu által felvett görbe
 B) Erősen oxidált sertéshús mintából általunk felvett görbe (2 cm-es küvettával)



2. ábra.

lált vízzel végeztük. Hozzáadtunk 2,5 ml HCl oldatot, kevés habzásgátlót és horzsakövet. A lombikot Liebig-hűtővel összeszereltük és a fűtést úgy szabályoztuk, hogy lehetőleg 10 perc alatt nyerjünk 50 ml desztillátumot. A desztillátumból 5 ml-t becsiszolt dugós kémcsőbe pipettáztunk, majd hozzáadtunk 5 ml TBA reagenst. Hasonló módon vakpróbát készítettünk, a desztillátum helyett 5 ml desztillált vízhez adtunk 5 ml TBA reagenst. Ezután a keveréket tartalmazó kémcsöveket 35 percig forró vízfürdőn tartottuk, majd 10 percig csapvíz alatt hűtöttük. A kialakult színt Pulfrich fotométerrel S-53-as színszűrővel mértük a vakpróbához viszonyítva. *Sinnhuber és Yu* [4] közleménye szerint a szinkomplex abszorpciós maximuma Beckman DU spektrofotométerrel mérve 535 m μ -nál van, ezt az értéket Pulfrich fotométeren az S-53-as színszűrővel tudtuk legjobban megközelíteni.

Számítások

A leolvasott extinkció 7,8-as faktorial szorozva megadja a malonaldehid mennyiségét 1000 g mintára vonatkoztatva, amely megfelel a *Sinnhuber és Yu* [4] által definiált TBA számnak.

$$\text{TBA szám} = \frac{E \times 7,8}{d}$$

ahol E = extinkció

d = kuvetta vastagság

A 7,8-as faktor egy számított konstans, melyet a következőképpen nyertek. Megállapították, hogy az 1,1,3,3-tetraetoxipropán (TEP) savas hidrolízise malonaldehidet ad. Ismert koncentrációjú TEP desztillátum 50 ml-ében a malonaldehid 1×10^{-8} - 7×10^{-8} mólos mennyiségeinek függvényében ábrázolták a megfelelő extinkciókat. A kapott standard görbének és a hígításoknak ismeretében a következő képlettel számították a K konstans értékét 10 g-os mintából, 68%-os kihozattal feltételezve.

$$K = \frac{\text{Mólkonc./5 ml desztillátum}}{\text{extinkció}} \times \text{malonaldehid mólsúly} \\ \times \frac{10^7}{\text{minta súlya}} \times \frac{100}{\text{kihozatal \%}}$$

A számítások elvégzése után K = 7,8-as értéket kaptak.

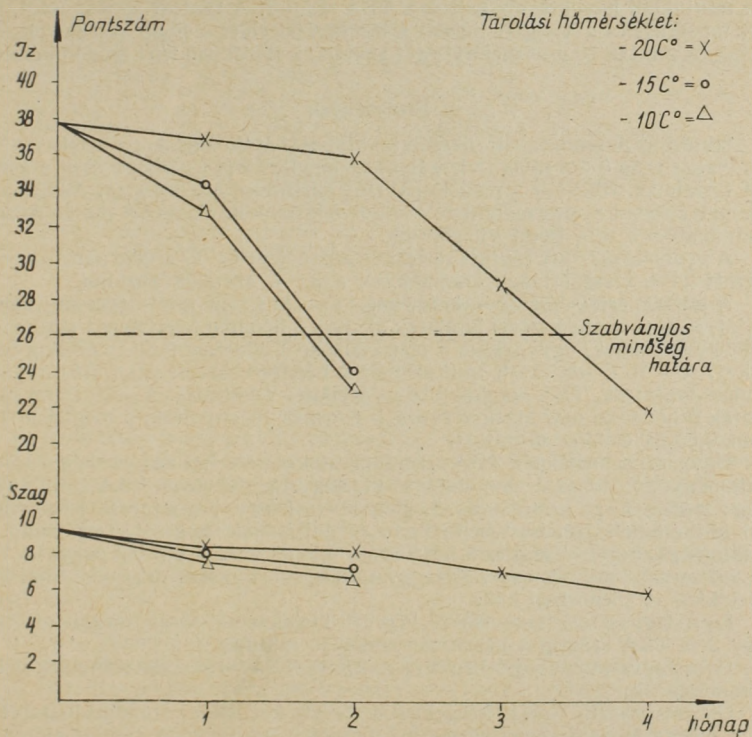
Vizsgálatok

Három különböző hőmérsékleten tárolt, hat féle gyorsfagyasztott félkészletből végeztünk TBA-szám meghatározásokat, organoleptikai értékeléssel párhuzamosan.

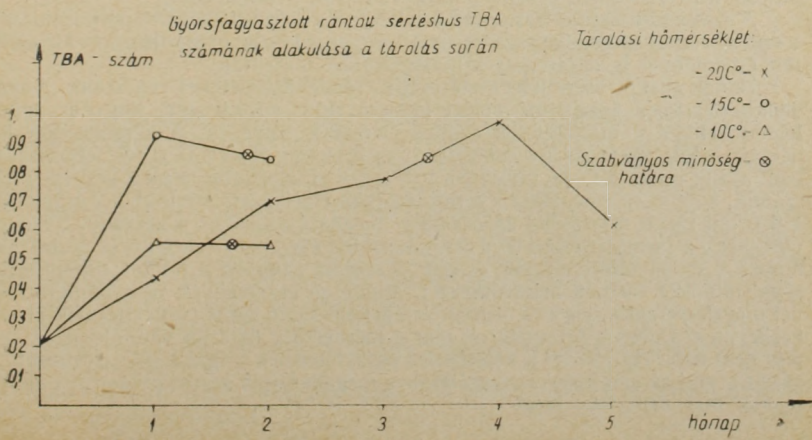
A vizsgált élelmiszerek:

- Rántott sertésbű
- Vagdalt hű
- Vesevelő
- Rántott sertésmáj
- Rántott marhamáj
- Vagdalt sertésmáj.

Gyorsfagyasztott rántott sertés
 organoleptikai értékelése



3. ábra.



4. ábra.

A tárolás -10 , -15 és -20 C°-on történt. Mindhárom hőmérsékleten tárolt mintákból havonta vizsgáltuk a TBA számot. A rántott sertéshúsnál, rántott májagnál és a vadgalt húsnál a mintavétel előtt a panír réteget eltávolítottuk. A minták 10 g-os mennyiségét azután az előzőkben leírt módon kezeltük.

Eredmények

Sertéshús avasodásának vizsgálatánál megállapítottuk, hogy a teljesen friss hús (vágás után 5 óra múlva vizsgálva) malonaldehidet legfeljebb csak nyomokban tartalmaz. Ilyenkor a reakció halvány rózsaszín eredményez. Az avasodás előrehaladásával a szín mélyül és a vörös felé tolódik el, míg a romlás későbbi stádiumában a szín ismét világosodik.

A gyorsfagyasztott rántott sertéshús organoleptikai és a vele párhuzamosan végzett TBA vizsgálatának eredményeit a 3., 4. ábrákon közöljük.

A görbék értékelésénél látható, hogy a -20 C°-on tárolt gyorsfagyasztott rántott sertéshús érzékszervi bírálatok alapján 3 hónapig felelt meg a szabványos követelményeknek, ugyanakkor a hozzátartozó TBA-szám 0,85-ös értékig növekedett. A -15 C°-on tárolt minták már 2 hónapos tárolás után erős minőségromlást mutattak, TBA számuk 0,86-os értékek felett meg. A -10 C°-on tárolt minták 6 hét után már érzékszervileg is avasnak bizonyultak, a megfelelő TBA szám 0,55-ös értéket mutatott.

Ugyanazon húsféleség TBA számának alakulása tehát erősen függ a tárolás körülményeitől, tehát nem mondható ki, hogy egy bizonyos TBA szám elérése után a szóban forgó minta avas. Legfeljebb csak egy meghatározott intervallumot köthetünk ki, melyen belül biztosan állíthatjuk, hogy a vizsgálandó hús jó minőségű. Sertéshúsnál ez a TBA szám 0,5-nél van. A 0,5-nél nagyobb TBA számot mutató minták avasodásra gyanúsak, ezért ezeket organoleptikai vizsgálatokkal is ellenőrizni kell.

Gyorsfagyasztott vesevelővel végzett kísérleteink során megállapítottuk, hogy 2-es TBA számig a készítmény még jó minőségű.

Gyorsfagyasztott vadgalthúsnál a 2,6-os TBA szám alatti minták voltak jó minőségűek.

Gyorsfagyasztott májféleségeknél a tárolás kezdetén vett mintából a TBA szám meghatározása során rózsaszínű terméket kaptunk. A tárolás előrehaladásával a szín sötét vörösig mélyült. Nagyobb mértékű, érzékszervileg megállapítható változás ennél a színnél még nem volt kimutatható.

A maximális szín elérése után a TBA értékek csökkenésével párhuzamosan a szín vörösből sárgás-barnába ment át, ugyanakkor az organoleptikai vizsgálatok eredményei is határozott minőségromlást mutattak.

Ennek ellenőrzésére friss sertésmájából modellkísérleteket végeztünk. A modellkísérletekhez felaprított májat kémcsövekbe raktuk úgy, hogy az egyes kémcsövekben a májfelületek azonos méretűek legyenek. A kémcsöveket leparaffinoztuk, majd az így előkészített minták egy részét 37 C°-os termosztátban, másik részét 6 C°-os tárolóban helyeztük el. Meghatároztuk a kezdeti TBA számot, mely 0,39 volt. Majd a termosztátban elhelyezett mintákból 2 óránként, a 6 C°-on tárolt mintákból 24 óránként meghatározásokat végeztünk. Érdekes volt, hogy a termosztátban levő minták sokkal kisebb TBA értékeket mutattak, mint a 6 C°-on tárolt minták. A szín barnulása azonban a romlás előrehaladásával mindkét esetben bekövetkezett. Mindezen eredmények figyelembevételével megállapítható, hogy ha a májféleségeknél sötét vörös reakciótermék keletkezik, mely Pulfrich fotométerrel már a mérhetőség határán van, akkor az áru már nem friss. Ha viszont a keletkezett reakciótermék sárgás-barna színt mutat, akkor a máj az érzékszervi vizsgálatokra megállapított szabvány szerinti minőségnek már nem felel meg.

- [1] *Tarladgis B. G., Watts B. M., Younathan M. T. and Dugan J. R.*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 37, 41, 1960.
 [2] *Tarladgis B. G., Pearson A. M. and Dugan L. R.*: The Journal of the American Oil Chemists' Society. 39, 34, 1962.
 [3] *Patton S., Keeney M. and Kurtz G. W.*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 28, 391, 1951.
 [4] *Sinnhuber R. O. and Yu T. C.*: Food Technology 12, 9, 1958.
 [5] *Sinnhuber R. O., Yu T. C. and Yu C. T.*: Food Research 23, 626, 1958.
 [6] *Turner E. W., Paynter W. D., Montie E. J., Bessert M. W., Struck G. M. and Olson F. C.*: Food Technol., 8, 326, 1954.
 [7] *Sidwell C. G., Salwin H., and Mitchell J. H.*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 32, 13, 1955.
 [8] *Yu T. C. and Sinnhuber R. O.*: Food Technol. 11, 104, 1957.
 [9] *Zipser W. and Watts M.*: Food Technology 16, 102, 1962.
 [10] *Michael*: Tiobarbitursav. Journal für Praktische Chemie 49, 39, 1894.
 [11] *Vogel J.*: A Text-book of Praktical Organic Chemistry. 1956, London.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОХРАНЯЕМОСТИ БЫСТРОЗАМОРОЖЕННЫХ ПОЛУГОТОВЫХ БЛЮД

Э. Алмаши и Э. Санто

Результаты исследований показывают, что определение числа тиобарбитуровой кислоты при начале хранения быстрозамороженных полуготовых блюд хорошо применяется для контроля качества. При ходе прогоркания необходимо этот метод пополнять органолептическими исследованиями.

Целесообразным является определить предельные числа тиобарбитуровой кислоты других полуготовых и готовых блюд при распространенных температурах хранения, указывающие пределы стандартного качества пищевых продуктов.

1. рис. Спектр поглощения.
2. рис. Диаграмм калибрования.
3. рис. Органолептическая оценка быстрозамороженной котлеты.
4. рис. Изменение числа тиобарбитуровой кислоты быстрозамороженной котлеты.

ANWENDUNG DER THIOBARBITURSÄURENREAKTION ZUR PRÜFUNG DER ZEITDAUER DER LAGERUNGSMÖGLICHKEIT SCHNELLGEFRORENER HALBFERTIGSPEISEN

E. Almási und Frau Gy. Szántó

Aus Versuchsergebnissen folgt, dass die TBS Bestimmungsmethode im Anfangsstadium der Lagerung von schnellgefrorenen Halbfertigwaren zur Qualitätskontrolle gut angewendet werden kann. Beim Fortschritt des Ranzigwerdens jedoch ist es erforderlich, diese Prüfungsmethode mit organoleptischen Untersuchungen zu ergänzen. Es ist zweckmässig, auch für die anderen fleischhaltigen Halbfertig- und Fertigspeisen – bei den jeweiligen Lagerungsbedingungen – denjenigen Schwellenwert zu bestimmen bei dessen Erreichung das Lebensmittel die untere Grenze der normentsprechenden Qualität erreicht.

- Abbildung 1. Absorptionsspektrum.
- Abbildung 2. Standardkurve.
- Abbildung 3. Organoleptische Bewertung von schnellgefrorenem gebackenem-Schweinefleisch
- Abbildung 4. Gestaltung des TBS-Zahl von gebackenem-Schweinefleisch im Laufe der Lagerung.