

# ***ΑΣΚΗΣΗ 10***

## ***ΚΡΕΑΤΟΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ***

*Εργαστήριο Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων*  
*Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων*

Ιωάννινα 2022

# Εισαγωγή

Το κρέας διατίθεται στο εμπόριο σε δύο κατηγορίες:

A) Ως νωπό ή καταψυγμένο

B) Ως προϊόντα του (αλλαντικά και διάφορα κρεατοσκευάσματα).

❖ **Νωπό κρέας** θεωρείται τμήμα ή ολόκληρο το σώμα ζώου, που διατίθεται στη κατανάλωση όπως είναι, χωρίς καμιά επεξεργασία εκτός από τη ψύξη.

❖ **Κατεψυγμένο** είναι το νωπό κρέας, που η συντήρησή του γίνεται αποκλειστικά με κατάψυξη.

### ❖ **Αλλαντικά και Κρεατοσκευάσματα.**

Στη κατηγορία αυτή ανήκουν διάφορα αλλαντικά (ζύμωση και ωρίμανση) και το κονσερβοποιημένο κρέας, ζαμπόν (ωρίμανση, κάπνιση), μπέικον (αλάτιση, κάπνιση), λουκάνικα(μαγειρεμένα, βραστά), εκχυλίσματα κρέατος (συμπυκνωμένα υδατοδιαλυτά εκχυλίσματα).

❖ Παρασκευάζονται από μίγμα κρέατος, λίπος κρέατος, αλατιού, σακχάρων, νιτρικών/νιτρωδών, όπως και άλλων πρόσθετων.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

## 1. Νιτρώδη Άλατα ( $\text{NaNO}_2$ )

Τα νιτρώδη και τα νιτρικά βρίσκονται σε λαχανικά και φρούτα.

Επίσης, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε προϊόντα κρέατος. Συγκεκριμένα είναι τα πρόσθετα E249 (νιτρώδες κάλιο), το E250 (νιτρώδες νάτριο), το E251 (το νιτρικό νάτριο), το E252 (το νιτρικό κάλιο).

Χρησιμοποιούνται σε επίπεδα 100-150 ή και 300 mg/Kg.

- Σημαντικά στη συντήρηση των κρεάτων είναι τα νιτρώδη. Τα νιτρώδη εξαφανίζονται κατά τη θέρμανση και διατήρηση.
- Τα νιτρώδη είναι το πιο δραστικό αντιμικροβιακό στην αντιμετώπιση του *Clostridium botulinum* (βουτυλισμός), που είναι κύρια δράση τους σε προϊόντα κρέατος (τοξίνη της αλλαντίασης).
- Όμως, τα νιτρώδη αντιδρούν με δευτεροταγείς αμίνες και σχηματίζουν νιτροζαμίνες ( $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$ ), πολλές από τις οποίες είναι καρκινογόνες.

➤ για τη βελτίωση (σταθεροποίηση) του χρώματος των κρεατοσκευασμάτων: μετά την απομάκρυνση της αιμογλοβίνης (στην οποία αρχικά οφείλεται το χρώμα του κρέατος) με το αίμα, η μυογλοβίνη αποτελεί την κύρια πηγή του χρώματος.

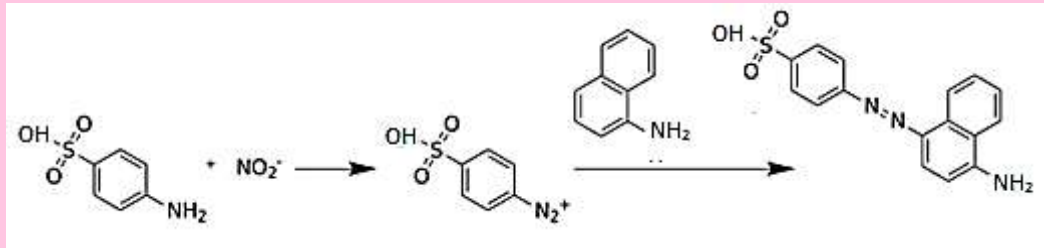
Τα νιτρώδη οξειδώνουν τη μυογλοβίνη (Fe II) προς μεταμυογλοβίνη (Fe III) και τα ίδια ανάγονται σε NO. Το NO με τη μεταμυογλοβίνη σχηματίζει σύμπλοκο το οποίο μετατρέπεται με νιτροδομυογλοβίνη (MbNO).

Η MbNO έχει σταθερό κόκκινο χρώμα και προστατεύει από την υπεροξείδωση του λίπους (δέσμευση υπεροξειδικών ριζών λιπαρών οξέων).

❖ **Ως υποκατάστατα των νιτρωδών** έχουν προταθεί τα: νικοτινικό οξύ, νικοτιναμίδιο και παράγωγα αυτού. **Τα μειονεκτήματά τους** είναι ότι δεν σχηματίζουν σταθερό σύμπλοκο με τη μυογλοβίνη, δεν έχουν μικροβιοκτόνα δράση και προκαλούν παρενέργειες στον άνθρωπο.

# Προσδιορισμός

- **Αρχή μεθόδου:** Η ανίχνευση των νιτρωδών αλάτων στηρίζεται στην αντίδραση Griess-Ilsovy κατά την οποία σχηματίζεται ένα βαθύ ρόδινο αζώχρωμα (παρουσία νιτρωδών ιόντων) με την ανάμιξη του υδατικού εκχυλίσματος του δείγματος με σουλφανιλικό οξύ και α-ναφθυλαμίνη (οξύ του Clevé).



- Το σουλφανιλικό οξύ αντιδρά με τα νιτρώδη ιόντα σχηματίζοντας ένα διαζωνικό άλας, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με την  $\alpha$ -ναφθυλαμίνη δίνοντας μία αζώνωση με ρόδινο χρώμα.
- Η ένταση του χρώματος μετρείται φασματοφωτομετρικά στα 520nm.

- ✓ Προσθήκη 300mL νερού 80°C σε ογκομετρική φιάλη των 500mL.
- ✓ Προσθήκη 5 g τεμαχισμένου δείγματος.
- ✓ Τοποθέτηση της φιάλης πάνω σε υδατόλουτρο 80°C, αναμονή για 1,5 ώρα και ανακίνηση κατά διαστήματα.
- ✓ Προσθήκη 3mL διαλύματος Carrez I και 3 mL διαλύματος Carrez II.
- ✓ Ψύξη.
- ✓ Συμπλήρωση του όγκου του διαλύματος μέχρι τη χαραγή (500mL) με νερό.
- ✓ Καλή ανάμειξη και διήθηση (παραμονή ~10min).
- ✓ Μεταφορά 25ml από το διαυγές διήθημα σε ογκομετρική φιάλη των 50ml και συμπλήρωση του όγκου μέχρι τη χαραγή.
- ✓ Σε αυτό το σημείο ετοιμάζονται και τα διαλύματα της πρότυπης καμπύλης. Από το πρότυπο διάλυμα  $\text{NaNO}_2$  (0,000498mg/mL) μεταφέρονται 5, 10, 15, 20, 25 mL σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και συμπληρώνεται ο όγκος με νερό. Επιπλέον ετοιμάζεται και το λευκό (50 mL νερό)
- ✓ Προσθήκη 1ml αντιδραστηρίου No 1 (σουλφανιλικό οξύ) (δείγματα, πρότυπα και λευκό)
- ✓ Προσθήκη 1ml αντιδραστηρίου No 2α (α-ναφθυλαμίνη) (δείγματα, πρότυπα και λευκό)
- ✓ Αναμονή 1 ώρα για ανάπτυξη του χρώματος.
- ✓ Μέτρηση της οπτικής πυκνότητας στα 520nm.

# Υπολογισμοί

• πρότυπη καμπύλη

1. Τυφλό
2. 5 mL διαλύματος  $\text{NaNO}_2$  (0,000498mg/mL) αραίωση στα 50mL  $\rightarrow$  2,49 $\mu\text{g}/50\text{mL}$
3. 10 mL διαλύματος  $\text{NaNO}_2$  (0,000498mg/mL) αραίωση στα 50mL  $\rightarrow$  4,98 $\mu\text{g}/50\text{mL}$
4. 15 mL διαλύματος  $\text{NaNO}_2$  (0,000498mg/mL) αραίωση στα 50mL  $\rightarrow$  7,47 $\mu\text{g}/50\text{mL}$
5. 20 mL διαλύματος  $\text{NaNO}_2$  (0,000498mg/mL) αραίωση στα 50mL  $\rightarrow$  9,96 $\mu\text{g}/50\text{mL}$
6. 25 mL διαλύματος  $\text{NaNO}_2$  (0,000498mg/mL) αραίωση στα 50mL  $\rightarrow$  12,45 $\mu\text{g}/50\text{mL}$

Σχηματίζεται η πρότυπη καμπύλη ( $\gamma$ -απορρόφηση/ $x$ - $\mu\text{g}$   $\text{NaNO}_2$  στα 50mL).

Από την παραγόμενη εξίσωση  $\gamma = ax + b$  και την απορρόφηση του αγνώστου ( $\gamma_x$ ) υπολογίζεται η συγκέντρωση των  $\text{NaNO}_2$  στο δείγμα (στα 50 mL).

Έστω  $\psi$   $\mu\text{g}/50$  mL. Αυτά τα  $\psi$   $\mu\text{g}$  υπάρχουν στα 25mL του διηθήματος. Στα 500 mL πόσα;  $\rightarrow (\psi \times 500)/25 = 20 \psi$   $\mu\text{g}$ .

Τα 20  $\psi$   $\mu\text{g}$  προήλθαν από τα 5 g δείγματος. Στα 1000 g (1kg)  $\rightarrow (20\psi \times 1000)/5 = 4 \psi \times 1000$   $\mu\text{g} \rightarrow 4\psi$  mg/kg



## ***2. Υγρασία***

Η υγρασία των προϊόντων αυτών είναι σημαντική κυρίως όσον αφορά τη συντήρησή τους.

Η μέτρηση της υγρασία γίνεται είτε έμμεσα (ξηράνση) είτε άμεσα (απόσταξη).

Η υγρασία είναι το άθροισμα της υγρασίας των συστατικών του και του επιπλέον νερού κατά την παρασκευή τους.

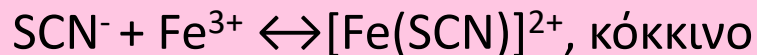
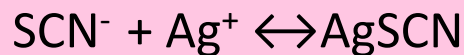
# Προσδιορισμός

- Σε δοχείο ξήρανσης (π.χ. κάψα) μαζί με ράβδο (θα χρησιμοποιηθεί για την ανάδευση του δείγματος) τοποθετούνται 15g άμμου (πλυμένης προηγουμένως με οξύ) και ξηραίνονται στους 103°C (έχει γίνει).
  - Μετά την ψύξη γίνεται προσθήκη 5g ομογενοποιημένου δείγματος και ακολουθεί **ζύγιση** της διάταξης.
  - Προσθήκη 5-10 mL αιθανόλης και η μάζα ανακατεύεται καλά με τη ράβδο. Η αιθανόλη εξατμίζεται σε υδατόλουτρο 60-80 °C.
  - Ακολουθεί ξήρανση σε πυριαντήριο στους 103 °C για 2 ώρες και μέχρι σταθερού βάρους.
  - Μετά την ψύξη τους σε ξηραντήρα, το δείγμα ζυγίζεται.
  - Η % υγρασία προκύπτει από το βάρος του δείγματος πριν και μετά την ξήρανσή του και γίνεται αναγωγή τα 100g.
- 
- Η άμμος χρησιμοποιείται για την αποφυγή συσσωμάτωσης και αύξηση της επιφάνειας του δείγματος για να επιτευχθεί καλύτερη και γρηγορότερη ξήρανση.
  - Η προσθήκη της αιθανόλης διευκολύνει τη διασπορά του δείγματος στην άμμο → καλύτερη ξήρανση

### 3. Αλάτι $\text{NaCl}$ (μέθοδος *Volhard*)

- ❖ Το  $\text{NaCl}$  προστίθεται στα κρεατοσκευάσματα ως:
  - ήπιο χημικό συντηρητικό (παρεμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, επειδή δημιουργούνται υψηλές τιμές ωσμωτικής πίεσης)
  - ενισχυτικό γεύσης (οργανοληπτικά χαρακτηριστικά).
- ❖ Ο προσδιορισμός του  $\text{NaCl}$  στηρίζεται στην άμεση ογκομέτρηση των χλωριούχων με  $\text{AgNO}_3$  (μέθοδος Mohr) είτε **έμμεσα με ογκομέτρηση της περίσσειας του  $\text{AgNO}_3$  (μέθοδος Volhard)**.

Κατά την έμμεση μέθοδο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις



Δηλαδή γίνεται ογκομέτρηση της περίσσειας  $\text{Ag}^+$  με  $\text{SCN}^-$  και δείκτη  $\text{Fe}^{3+}$ .

# Προσδιορισμός

- ✓ Ζύγιση 1γρ. δείγματος σε κωνική φιάλη 250ml.
- ✓ Προσθήκη 15ml διαλύματος 0,05N  $\text{AgNO}_3$ .
- ✓ Προσθήκη 5ml νερού.
- ✓ Ομογενοποίηση με ανακίνηση.
- ✓ Θέρμανση με εμβύθιση της κωνικής φιάλης σε υδατόλουτρο στους 80°C για ~ 10 λεπτά.
- ✓ Καταβύθιση της πρωτεΐνης με την προσθήκη 5ml π. $\text{HNO}_3$ .
- ✓ Θέρμανση με εμβύθιση της κωνικής φιάλης σε υδατόλουτρο στους 80°C για ~ 10 λεπτά.
- ✓ Προσθήκη 0,5γρ. ουρίας στο θερμό διάλυμα.
- ✓ Ανάμιξη και ψύξη.
- ✓ Προσθήκη 1ml νιτροβενζολίου (με σιφώνιο και πουάρ γιατί είναι τοξικό) και 50ml νερό.
- ✓ Ογκομέτρηση της περίσσειας του  $\text{AgNO}_3$  με διάλυμα 0,05N  $\text{KSCN}$  και δείκτη κεκορεσμένο διάλυμα άλατος τρισθενούς σιδήρου, ώσπου να εμφανιστεί πορτοκαλί χρώμα, που διατηρείται για 15 δευτερόλεπτα.

- ❖ 1ml 0,05N  $\text{AgNO}_3$  αντιστοιχεί με 2,92mg NaCl
- ❖ Η ουρία προστίθεται για να απομακρύνει τους νιτρώδεις ατμούς.
- ❖ Το νιτροβενζόλιο προστίθεται για να εμποδίσει την επαναδιάλυση του ιζήματος του  $\text{AgCl}$  (καλύπτει το ίζημα του  $\text{AgCl}$  και δεν αναμιγνύεται με το νερό).

## 4. Λίπος

- ❖ **Το λίπος** του κρέατος αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων με ευθεία αλυσίδα (ελαϊκού, παλμιτικού, στεατικού, λινολεϊκού, παλμιτολεϊκού, λινολενικού) και από μικρό ποσοστό μονο- και διγλυκεριδίων. Επίσης περιέχει φωσφολιπίδια, όπως η λεκιθίνη, η κεφαλίνη και η σφιγγομυελίνη, που υπάρχει στο νευρικό ιστό.
- ❖ **Οι προδιαγραφές για το λίπος** καθορίζουν όχι μόνο το ποσοστό του, αλλά και το είδος του. Στα κρεατοσκευάσματα χρησιμοποιείται συχνά κρέας αλόγου, επειδή είναι φθηνότερο. Το λίπος του αλόγου ανιχνεύεται αποτελεσματικά από τον ασυνήθιστο υψηλό αριθμό ιωδίου που έχει, ο οποίος οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητά του σε λινολενικό οξύ.

❖ **Η μέθοδος Soxhlet** είναι αργή (1-4 ώρες), δίνει τιμές για το λίπος ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, το δείγμα δεν έρχεται σε απευθείας επαφή με το θερμό διαλύτη διατηρώντας έτσι τη θερμοκρασία του χαμηλή και επιπλέον υπάρχει κυκλική ροή του διαλύτη στο δείγμα για μεγάλο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα να γίνεται καλύτερη εκχύλιση του λίπους και άρα να δίνονται και πιο ακριβή αποτελέσματα.

❖ **Αρχή μεθόδου διαθλασιμετρίας:** Το διάλυμα της λιπαρής ύλης σε διαλύτη με υψηλό δείκτη διαθλάσεως ταπεινώνει το δ.δ σε ποσοστό ανάλογο με τη λιποπεριεκτικότητα του προϊόντος.

Είναι απλή μέθοδος, οικονομική (απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος και διαλύτη), σχετικά σύντομη (15-20 λεπτά), δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα, επιτρέπει παρατήρηση διαλυμάτων με μεγάλο εύρος δ.δ, παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού ακόμα και θολών ή σκουρόχρωμων υγρών και η ανάγνωση της μέτρησης γίνεται απευθείας από το όργανο. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο **προσδιορίζεται το ελεύθερο λίπος.**

❖ **Ο διαλύτης** που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να έχει τις παρακάτω **ιδιότητες:**

- υψηλό δείκτη διαθλάσεως
- υψηλό σημείο ζέσεως
- πλήρως συμβατός με το λίπος
- σταθερός

# Προσδιορισμός



- ✓ Ζύγιση 5γρ. δείγματος σε γουδί.
- ✓ Προσθήκη 3γρ. ξηρής άμμου.
- ✓ Προσθήκη 4γρ. άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- ✓ Ομογενοποίηση στο γουδί.
- ✓ Προσθήκη **ακριβώς** 4ml 1- βρωμοναφθαλενίου (με σιφώνιο και πουάρ γιατί είναι τοξικό).
- ✓ Ομογενοποίηση για 3 λεπτά.
- ✓ «Διήθηση» του μίγματος σε ξηρό ηθμό.
- ✓ Τοποθέτηση 1-2 σγ. του διηθήματος στην επιφάνεια του κάτω πρίσματος του διαθλασιμέτρου, που έχει προηγουμένως θερμοστατηθεί στους  $25^\circ\text{C}$  και ρυθμιστεί με νερό (δ.δ 1,333) ή με 1-βρωμοναφθαλένιο (δ.δ 1,655 στους  $25^\circ\text{C}$ ).
- ✓ Ανάγνωση του δ.δ του δείγματος.



$$\text{Λίπος \%} = \frac{100 \cdot V \cdot d \cdot (n_1 - n_2)}{W \cdot (n_2 - n)}$$

όπου: V= ο όγκος του βρωμοναφθαλενίου

d= η πυκνότητα του λίπους (συνήθως 0,91 g/ml)

$n_1$ = ο δείκτης διαθλάσεως του βρωμοναφθαλενίου

$n_2$ = ο δείκτης διαθλάσεως του δείγματος (από τη μέτρηση)

n= ο δείκτης διαθλάσεως του λίπους (1,469 στους 25°C)

W= το βάρος του δείγματος σε g

- ❖ **Η προσθήκη ξηρής άμμου** έχει σκοπό τη λεπτή κατανομή του δείγματος, για να διευκολυνθεί η ποσοτική διαλυτοποίηση του λίπους.
- ❖ **Το άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  προστίθεται** για την απορρόφηση της υγρασίας του δείγματος.

***ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ***

για την προσοχή σας