

162

Vème REUNION DES INSTITUTS DE RECHERCHES SUR LES VIANDES

PARIS - du 7 au 12 Septembre 1959 -

N° 24

Über die beim Trocknen von Fleisch auftretenden  
chemischen Veränderungen

R. Grau und A. Schultheiss (Kulmbach)

Wenn heute von Trockenfleisch gesprochen oder geschrieben wird, weiss man, dass ein ganz anderes Produkt gemeint ist, als es noch aus den Kriegs-jahren bekannt war. Die Verfahren zur Herstellung von Trockenfleisch sind so verbessert worden, dass man sich auch in der Praxis dem Problem wieder stärker widmet. Das heute beste, aber auch teuerste Verfahren zur Trocknung von Fleisch ist das der Gefriertrocknung. Daneben gibt es noch einige andere, durchaus brauchbare Verfahren, von denen wir nicht wissen, ob sie über den Laboratoriumsmaassstab hinaus schon sehr weit gediehen sind.

Wir haben uns bereits früher mit der Fleischtrocknung befasst und gegen Ende des Krieges ein Verfahren entwickelt, das unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen ein durchaus brauchbares Trockenfleisch ergab. Die damaligen Arbeiten wurden vor einigen Jahren wieder aufgegriffen, wobei die Technik des Verfahrens verbessert wurde. Grundsätzlich besteht das Verfahren darin, dass in kleine Stücke (Würfel- oder Erbsenform) zerkleinertes Fleisch, roh oder gekocht, im Vakuum bei Zimmertemperatur oder leichter Temperaturerhöhung bis zu maximal 36° C getrocknet wird ; der entweichende Wasserdampf wird von Trockenmitteln, wie z.B. Silicagel, absorbiert. Die Trocknungsdauer hängt von der Grösse des zu evakuierenden Raumes, der Temperatur, der Absorptionsfähigkeit des Silicagels und selbstverständlich von der Art und Grösse der Fleischstücke ab. In etwa 8 Stunden Trocknungsdauer wird ein Trockenfleisch mit durchschnittlich 6-8 % Restfeuchtigkeit erhalten, dessen Eigenschaften als gut bezeichnet werden können.

Neben den Küchenmässigen Verarbeitungsmöglichkeiten dieses Trockenfleisches interessierte vor allem die Frage des chemischen Verhaltens des Fleisches während der Trocknung und der anschliessenden Lagerung, wobei besonders zwei Probleme beachtet wurden, nämlich 1) das Problem der Rehydratation, also der Wasseraufnahme oder Wiederquellung und 2) das Problem der Lagerfähigkeit. Beide Punkte hängen eng mit der Frage der natürlichen Alterung biologischer Kolloide, hier vor allem der Eiweisstoffe zusammen, eine Frage, die viel tiefgreifender ist als man im allgemeinen annimmt. Es ist eine Tatsache, dass ein

.../...

noch so sorgfältig getrocknetes eiweisshaltiges Lebensmittel keinesfalls wieder die Eigenschaften des frischen Produktes zurückgewinnen kann, da unvermeidbare Denaturierungen des Proteins stattfinden, die z.B. die restlose Wasseraufnahme unterbinden. Das fällt zwar von der Seite der praktischen Verwendbarkeit her gesehen häufig nicht ins Gewicht, aber dem Chemiker, dem Grundlagenforscher ist es von grösster Bedeutung. Nicht genug damit; die zunächst leichte Denaturierung nimmt in Verlaufe der Lagerung unvermeidbar zu, wobei Kunstgriffe, die Alterung zu verzögern, hier ausser acht gelassen werden sollen. Die Aromastoffe, an sich schon recht labile chemische Verbindungen, verschwinden. Neue Reaktionen unter Bildung fremder, abweigiger Geruchs- und Geschmacksstoffe treten ein, so dass nach mehr oder weniger langer Lagerzeit aus einem schmackhaften Trockenfleisch ein nicht mehr geniessbares Erzeugnis wird.

Wir haben in zahlreichen Einzelversuchen sowohl die frischen Ausgangsflleische als auch die entsprechenden Trockenfleische, letztere sofort und 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Monate nach der Herstellung chemisch und physikalisch untersucht. Es wurden bestimmt Wasser, Asche, Fett, Gesamteiweiss, pH, die Farbe durch Messung der Remissionsspektren, die Verdaulichkeit in vitro, das Rehydrationsvermögen, die Leitfähigkeit, die Extraktivstoffe, wie Mineralstoffe, Phosphate, löslicher Stickstoff, Amino-Stickstoff, die Absorptionspektren und die Elektrophorese der wasserlöslichen Proteine. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in kurzen Zügen angegeben werden.

Wie zu erwarten war, änderte sich die chemische Zusammensetzung hinsichtlich Wasser, Asche, Fett und Eiweiss bei einwandfreier Lagerung der Trockenfleische nicht. Die mittlere Zusammensetzung aus 15 Einzelversuchen betrug für Wasser  $9,07 \pm 2,78$  %, Asche  $4,36 \pm 0,43$  %, Fett  $6,68 \pm 3,27$  % und Eiweiss  $79,86 \pm 3,59$  %. Grundsätzlich entsprechen die Gehalte nach Umrechnung denen der verwendeten Ausgangsfrischfleische, Hieraus ist zu schliessen, dass bei der Trocknung praktisch nur Wasser entweicht.

Der pH-Wert des Frischfleisches erfuhr durch den Wasserentzug eine Erhöhung. Aus 9 Versuchen wurde ermittelt, dass der pH-Wert von durchschnittlich 5,46 auf 6,27 anstieg. Diese Veränderung kann verschiedene Ursachen haben. Einmal werden sicher freie im Fleisch vorhandene Säuren eine gewisse Neutralisierung erfahren, zum anderen gibt die pH-Erhöhung aber auch einen Hinweis auf stattgefundene Veränderungen in der Ladung der Proteine. Es mag noch erwähnt werden, dass der pH-Wert während der Lagerung abzunehmen schien, jedoch war die Beziehung statistisch nicht gesichert; der Korrelationsfaktor r betrug 0,555.

Die Veränderung der Farbe des Trockenfleisches während der Lagerung wurde durch Aufnahme der Remissionsspektren verfolgt. Aus dem Verlauf der Kurven ist die Veränderung ausgezeichnet zu erkennen. Zunächst blieb die rote Farbe des Oxy-myoglobins im getrockneten Erzeugnis noch erhalten, doch lagen die Remissionsgrade insgesamt höher, so dass das Trockenfleisch dem Auge heller erschien. Im Verlaufe der Lagerung verschwanden aber die Maxima und Minima des Oxy-myoglobins und das Spektrum ging allmählich in das des Metmyoglobins über. Das war äusserlich an der Braunfärbung des Trockenfleisches zu erkennen. Dass auch die Carbonyl-Amin-Bräunung, also die

Maillard-Reaktion mit beteiligt ist, haben wir zwar nicht näher untersucht, ist aber als sicher anzunehmen.

Hiermit wird auch das Ergebnis der in vitro gemessenen Verdaulichkeit des Trockenfleisches zu erklären sein. Bei der angewandten, in Kulmbach entwickelten Méthode der enzymatischen Verdauung mit Pepsin-HCl unter bestimmten Bedingungen sind für die Beurteilung der gesamtlösliche Stickstoff und der mit Trichloressigsäure nicht fällbare Stickstoff, der sog. Rest-N massgeblich. Wir fanden, dass der lösliche Stickstoff beim Trockenfleisch schon nach 4 Std. den Wert erreichte, den Frischfleisch erst nach 24 Std. aufwies. Anders lag der Fall beim Rest-N ; ein Unterschied zwischen Frischfleisch und Trockenfleisch wurde nicht gefunden, wohl aber ein deutliches Absinken der Rest-N-Menge, d.h. eine beachtliche Verminderung des Peptidabbaues, ausserdem ein verstärktes Auftreten der Carbonylamin-Reaktion. Das ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Verdaulichkeit.

Eine vollständige Rehydratation, also die Aufnahme von Wasser in die getrocknete Muskelfibrille, ist schon nach theoretischen Erwägungen über die unvermeidlichen Eiweissdenaturierungen nicht zu erwarten. Bei der Bestimmung der Rehydratation können erhebliche Fehler in der Beurteilung unterlaufen, insofern in den feinen Kapillaren zwischen dem Fibrillen festgehaltenes Wasser als Quellungs-wasser angesehen wird. Dies würde aber keiner echten Wiederquellung entsprechen. Wir haben daher neben der üblichen Bestimmung der Gewichts- und Volumenzunahme noch die Menge des gebundenen Wassers unter den Bedingungen des in Kulmbach entwickelten Pressverfahrens ermittelt. Leider ist mit der Aufnahme von Wasser auch das Extrahieren oder Auslaugen wasserlöslicher Stoffe durch das Quellungs-wasser verbunden.

Die Aufnahme von Wasser in die Faser war nur im geringen Masse möglich. Hierfür ist die Denaturierung während des Trockenprozesses verantwortlich zu machen, die wahrscheinlich darauf beruht, dass die durch energischen Entzug des Wassers aus der Proteinfaser frei werdenden elektrischen Ladungen sich gegenseitig stärker absättigen, dadurch zu einer dichteren Lagerung der Peptidketten, vielleicht zu einer Aggregation oder in Sinne Pauling's zu einer Spirale führen. Diese hat nicht mehr die Affinität zum Wasser wie ein Frischfleisch. Die genannten Eigenschaften sind nun jedem Trockenfleisch, auch dem gefriergetrockneten eigen. Bemerkenswert war das Verhalten des pH-Wertes während der über 24 Std. durchgeführten Quellung ; der pH-Wert sank deutlich ab, was mit einer gewissen Rückwandlung der nicht völlig irreversibel denaturierten Proteine zusammenhängen mag. Selbstverständlich quellen kleine Fleischstücke schneller als grosse und mit steigender Temperatur sinkt die Quellung. Eine wesentliche Beeinflussung durch Verminderungen der Zusammensetzung der Quellungsflüssigkeit, sei es Kochsalz mit oder ohne Phosphaten und Citraten, ferner des pH-Wertes oder des Verhältnisses Fleischmenge / Flüssigkeitsmenge war nicht festgestellt worden, wenn auch gewisse Beeinflussungen, insbesondere in Bezug auf die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bemerkt wurden. Grundsätzlich ist die Rehydratation unvollständig, was dazu führt, dass das zubereitete Trockenfleisch eine festere, dichtere Struktur aufweist.

Da man mit der unvermeidbaren Denaturierung der Proteine durch die Trocknung zu rechnen hat, wäre die Überlegung der Untersuchung wert, wann, d.h. bei welchem Feuchtigkeitsgehalt des trocknenden Fleisches diese Denaturierung beginnt, sich bemerkbar zu machen. Wir untersuchten Fleische, denen Wasser bis auf Gehalte von 55, 45, 35, 25 usw. bis 3,6 % entzogen wurde. Die Bestimmung der Rehydratation ergab innerhalb dieses Bereiches keinen Hinweis auf einen durch Messung erfassbaren Übergang des Proteins vom nativen in einen denaturierten Zustand.

Nach einer Lagerung von 12 Monaten hatte das Rehydratationsvermögen des Trockenfleisches merklich abgenommen, gleichzeitig verringerte sich auch die Menge an wasserlöslichen Stoffen. Auch dieser Befund deutet auf Eiweissdenaturierung. Ob die Bräunungsreaktion nach Maillard im Lichte dieser Zusammenhänge eine neben der Denaturierung durch Alterung selbständige Reaktion bleibt, müsste geprüft werden.

Die Untersuchung der wässrigen Extrakte der Trockenfleische sowohl im Vergleich mit Frischfleisch als auch während der Lagerung ergab keine bemerkenswerten Einblicke in das biochemische Geschehen bei der Trocknung und während der Lagerung.

Die Leitfähigkeit der wässrigen Extrakte hätte vielleicht Aufschluss geben können über einen etwaigen Anstieg von Ionen im wässrigen Auszug, etwa hervorgerufen durch leichteres Herauslösen der Mineralbestandteile des Muskels, wie Ca, Mg, Zn, Fe und durch Abspaltung von anorganischem Phosphat aus organischen Phosphorsäureverbindungen. Ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und säurelöslichem Phosphor konnte indes gefunden werden.

Während des Trockenvorganges trat eine geringfügige, aber deutlich zu erkennende Verminderung an Extraktivstoffen, Mineralien, Phosphaten, Rest-N, und Amino-N ein, während der Anteil an löslichem Stickstoff nicht beeinflusst wurde. Dadurch war ein Anstieg des mit Trichloressigsäure fällbaren Stickstoffanteils bedingt, der damit erklärt werden kann, dass eine Neubildung von Peptidketten und grösseren Aggregaten von Proteinmolekeln wie bei der Hitzedenaturierung angenommen werden kann.

Während der Lagerung des Trockenfleisches beobachteten wir aber z.T. ziemlich drastische Veränderungen. Der Gehalt an Extraktivstoffen und gesamtlöslichem Stickstoff wurde ziemlich stark herabgesetzt, Mineralstoffe und Amiro-N nahmen gering ab, Phosphate und Rest-N, wie auch die Leitfähigkeit dagegen geringgradig zu.

Die Absorptionsspektren der wässrigen Extrakte zeigten eine kontinuierliche Veränderung. Zunächst wurde Oxy-myoglobin neben Metmyoglobin festgestellt, wobei ersteres während der Anfangszeit der Lagerung abnahm, letzteres in seiner Menge erhalten blieb; bei weiterer Lagerung verschwanden die Charakteristika beider Myoglobine unter ständiger Abnahme der Absorption bei 412  $\mu$ . Dies lässt darauf schliessen, dass die Hämatinpigmente eine Verminderung ihrer Löslichkeit erfuhren, wohl hervorgerufen durch Proteindenaturierung und Bräunungsreaktion.

Wichtig erschien uns noch das Ergebnis der bei niedriger Spannung vorgenommenen Papiererelektrophorese der wasserlöslichen Muskelproteine. In der ersten Zeit der Lagerung zeigte Trockenfleisch noch das Diagramm des Frischfleisches mit allerdings geringen Verschiebungen der einzelnen Fraktionen. Im weiteren Verlauf der Lagerung änderte sich das Bild wesentlich; es traten mehr und mehr "Bruchstücke" auf, was mit einer Denaturierung des Myogens und einem Auftreten von Spaltstücken zusammenhängen wird.

Soweit unsere Ergebnisse, die im übrigen als Unterlage für eine Promotionsarbeit gedient haben. Es wird noch vieles zu untersuchen sein, nicht nur für die praktische Verwertbarkeit, sondern auch für die Grundlagenforschung.

-:-

#### Zusammenfassung

1. Das von uns benutzte Trockenverfahren, dessen wesentlichste Merkmale die Anwendung niedriger Trocknungstemperaturen, kontinuierliche Evakuierung und zusätzliche Wasserdampfabsorption an Trockenmittel sind, ergibt ein in qualitativer Hinsicht gutes Trockenfleisch, dessen Herstellung für die Praxis in die Wege geleitet ist.
2. Während des Trockenvorganges werden die Eigenschaften des Frischfleisches bezüglich Farbe und Verdaulichkeit, sowie der im wässrigen Extrakt vorhandenen Proteine, sonstiger N-Verbindungen, der Mineralstoffe und des Phosphors nur unwesentlich verändert. Denaturierungsvorgänge am Proteinmolekül, erkennbar am verminderten Rehydratationsvermögen und einer pH-Erhöhung, verhindern jedoch die Wiederherstellung der Eigenschaften des Frischfleisches.
3. Während der Lagerung erfolgt eine fortschreitende Qualitätsminderung, die sich infolge der unvermeidbaren Denaturierung nicht verhindern lässt.
4. Die Verfolgung der wichtigsten chemischen und physikalischen Veränderungen des Fleisches während der Trocknung und anschließenden Lagerung gibt interessante biochemische Ausblicke, die der weiteren Untersuchung bedürfen.

-:-

#### Résumé

- 1° Le procédé de déshydratation dont nous nous servons se caractérise par l'application de basses températures au cours de la déshydratation, par la mise sous vide de façon continue et par l'absorption supplémentaire de vapeur d'eau à l'aide de substances déshydratantes. Ainsi obtient-on, du point de vue de la qualité, une bonne viande déshydratée, dont la fabrication industrielle a été mise au point.

- 2° Au cours de la déshydratation, on n'observe que d'assez faibles réactions altérant les qualités de la viande fraîche, du point de vue de la couleur et de la digestibilité, ainsi que du point de vue des protéines, d'autres substances azotées, des minéraux et du phosphore, se trouvant tous dans l'extrait d'eau.  
Cependant, le rétablissement des caractéristiques de la viande fraîche est empêché par les réactions qui dénaturent les molécules de protéines et qui se manifestent dans une capacité amoindrie de ré-hydratation et dans une augmentation de l'indice pH.
- 3° Au cours du stockage, on constate que la qualité baisse progressivement, ce qui ne saurait être empêché, à cause de la dénaturation se produisant inévitablement.
- 4° L'observation des plus importantes des altérations chimiques et physiques de la viande, pendant la déshydratation et le stockage, donnent d'intéressantes perspectives biochimiques qui nécessitent des recherches ultérieures.

-:-

Summary

- 1 - The process of dehydration applied by us is characterised by the use of low temperatures during dehydration, by a continuing evacuation and by a supplementary absorption of water by means of dehydrating substances. We obtain, in regard of the quality, a good dehydrated meat, the practical fabrication of which has been set in.
  - 2 - During dehydration, only rather insignificant reactions had been observed altering the qualities of fresh meat and in regard of color and digestibility, and in regard of protein, other azote-substances minerals and phosphorus all being present in the water extract. But reactions denaturing protein molecules and revealing a smaller capacity of re-hydration and a raising pH index, prevent the recondition to fresh meat.
  - 3 - During storage quality is decreasing progressively which can't be prevented by reason of the never-avoidable denaturation.
  - 4 - the observation of the most important chemical and physical alterations of the meat during dehydration and the following storage, are opening biochemical perspectives needing further studies.
-