

SIXTH MEETING OF MEAT RESEARCH INSTITUTES
 UTRECHT: AUGUST 29TH-SEPTEMBER 3rd 1960.

W. PEZACKI

Poznań/Polen/

Lehrstuhl für Fleischtechnologie an der Landw. Hochschule.

Die Farbveränderungen der Rohwürste und ihre
 objektive Messung.

Dem Käufer genügt gewöhnlich wenn die Farbe der Rohwürste seinen bekannten Wünschen entspricht. Mit Recht vermutet er, dass auch der Geruch und Geschmack solcher Würste ohne Vorbehalt begehrt sein wird.

Eine ähnliche subjektive Farbschätzung befriedigte den Wissenschaftler niemals. Die Entwicklung bezwe, die Anwendung der Spektrophotometrie in der Fleischtechnologie während der letzten Jahre ermöglichte erst die Erfüllung seiner Wünsche und objektive Farbmessung u.a. auch der Rohwürste. Die spektralphotometrische Farbmessung der Rohwürste stützt sich auf zwei Grundlagen. Die Farbe dieser Würste wie aller anderen Stoffe die selbst nicht leuchten kann durch den Remissionsgrad bezwe, durch den Durchlassgrad in Abhängigkeit von der Wellenlänge physikalisch definiert werden.

Die Messung des Remissionsgrades bezwe, nach einer entsprechenden Auflösung der Rohwurstfarbstoffe, die Messung des Durchlassgrades im ganzen sichtbaren Spektrum stösst jedoch auf verschiedene Schwierigkeiten. Es wird demzufolge vorgeschlagen die Farbe des Fleisches und Pökelfleischerzeugnisse durch das Minimum der Remission bezwe, Absorptionsmaximum auserwählter charakteristischer Wellenlänge zu definieren. Die Bestimmung der erwünschten Hämoglobinderivate, welche das zweiwertige Eisen erhalten, erfolgt nämlich bei anderen Wellenlängen wie die der unerwünschten Derivate mit dreiwertigen Eisen. Als charakteristische Wellenlänge für Hämoglobin wird 555μ m angegeben/Pirko und Ayres/, für Nitroso- und Oxyhämoglobin entsprechend 540μ m /Watts u. Lehmann/

580 μ m/Grau u. Böhm/, 547 μ m und 577 μ m/Halsh u. Rose/, 545 μ m und 580 μ m/Pirko u. Ayres/. Den Gehalt an Metmyoglobin soll Remissionsminimum bzw. Absorptionsmaximum der Wellenlänge von 500 und 635 μ m/Pirko u. Ayres/, 630-634 μ m/Lomberg, Logge und Luckwood/ oder 630-635 μ m/Watts u. Lehmann/ und an Choleglobin die Wellenlänge 628-632 μ m/Lomberg, Logge und Luckwood/, 628 μ m und 670 μ m/Watts u. Lehmann/ charakterisieren. Zu demselben Zwecke dient auch der Quotient vom Absorptionsgrade zwei bestimmter Wellenlängen. Der Gehalt an Oxy-myoglobin wird nämlich vom Absorptionsgrade bei 582 μ m und 564 μ m bzw. 582 μ m und 544 μ m abgeleitet, der Gehalt an Myoglobin entsprechend 555 μ m und 584 μ m und der Gehalt an Metmyoglobin - 505 μ m und 590 μ m/Broumand, Ball und Stier, Theorell, Bowen/.

Als isobestischer Punkt aller Myoglobinderivate wird die Wellenlänge von 525 μ m bestimmt/Bernofsky, Fox und Schweigert/. Es wird auch angegeben, dass der Quotient vom Remissionsgrad bei 650 μ m und 570 μ m Wellenlänge ein guter Prüfstein für wirkliche Oxidierung des Myoglobins ist/Ramsbotten, Groeser und Schultz, Kraft und Ayres, Erdmann und Watts/. Ein ähnlicher Quotient vom Remissionsgrad bei 540 μ m und 500 μ m soll die weitere Veränderung des Profirinringes kennzeichnen /Erdmann und Watts/.

Die oben erwähnten Ergebnisse der Erforschung von objektiver Kennzeichnung der Farbveränderungen des Myoglobins und seiner Derivate gaben den Anreiz in ähnlicher Weise die Umwandlungen der Rohwürste/Serwolart/ während der Herstellung und Lagerung nachzuprüfen. Hierbei wurde teilweise das Remissions- und teilweise das Absorptionsvermögen ausgenutzt.

Die Remission des Lichtes von der Querschnittfläche der Rohwürste steigt nämlich mit der Wellenlänge. Der Verlauf der Remissionskurve zeigt, dass die Farbe der Fleischzeugnisse keine Ideal- und Optimalfarbe ist. Der Herstellungsprozess der Rohwürste und ihre Aufbewahrung ändert nicht

den qualitativen Verlauf dieser Kurven, nur die festgestellte Verschiebung der Kurven deutet auf Helligkeitsveränderung der Rohwurstfarbe. Der Verlauf der Remissionskurven ähnelt also der Remission von anderen Fleischernzeugnissen.

Von den drei Unterscheidungszeichen, welche man u. a. aus dem Verlauf der Remission ausrechnen kann, die farbtongleiche Wellenlänge und spektrale Farbdichte ändern zwar quantitativ nicht bedeutend, aber trotzdem typisch und in allen Versuchen in derselben Weise. Auf Grund der farbtongleichen Wellenlänge und der spektralen Farbdichte des Querschnittes ist es also zwar etwas schwieriger über quantitative Farbveränderungen der Rohwürste zu sprechen, es ist aber möglich den quantitativen Umbildungen dieses Gütekennzeichens nachzugehen. Mehr signifikante Unterschiede im Verlaufe des Herstellungsprozesses und Aufbewahrung der Rohwürste wurden an ihrer Helligkeit festgestellt.

Die farbtongleiche Wellenlänge des Wurstbrätes schwankte zwischen 569 und 573 μ m. Bei subjektiven Farbpfindung wird diese Wellenlänge als gelbes Licht wahrgenommen. Während der Reifung der Rohwürste findet meistens eine Verkürzung und während des Rauchens die grösste Verlängerung der farbtongleichen Wellenlänge. Die farbtongleiche Wellenlänge der frischgeräucherten Rohwürste wird nach einiger Zeit der Aufbewahrung wieder allmählich kürzer. Selbst nach 100 Tagen langer Aufbewahrung beträgt noch die farbtongleiche Wellenlänge 568-572 μ m.

Parallell zu diesen Umbildungen der farbtongleichen Wellenlänge ändert sich auch die spektrale Farbdichte des Farbpreizes. Der grösste spektrale Farbanteil kennzeichnet nämlich die frischgeräucherten Würste d. h. jene, welche farbtongleiche Wellenlänge der gelb-orangen Schattierung näher ist. Die Farbe solcher Würste ist zugleich dunkel. Der Remissionsgrad ihrer Querschnittfläche ist um 2-7% niedriger als jener des Wurstbrätes. Während der Aufbewahrung wächst die Helligkeit des Querschnittes und erreicht abnormals zumindestens den Remissionsgrad des Wurstbrätes.

Der Remissionsgrad des Wurstbrätes betrug in den Versuchen 50-54%, jener der frischgeräucherten Würste 45-49%.

Die Farbstoffumbildungen der Randzonen des Wurstquerschnittes gestalten sich qualitativ ähnlich wie die oberwähnten Veränderungen in der Wurstmitte. Die quantitativen Unterschiede sind abhängig von der Krustenbildung und der Tendenz zur Vergraugung des Brätes in der Mitte der Wurst.

Auf Grund der oben geschilderten Ergebnisse der eignen Versuche können zwei Fragen gestellt und beantwortet werden nämlich:

1. Sind die Farbunterschiede der Würste, welche durch die farbtongleiche Wellenlänge, Farbdichte und Helligkeit definiert wurden, mit dem menschlichen Auge wahrnehmbar?
2. Wie sind die festgestellten Farbstoffumbildungen zu erklären?

Die Beantwortung der ersten Frage betrifft eigentlich die Schwellenwerte der Farbempfindung. Die Einzelheiten dieser Antwort erfordern demzufolge eine breite Anwendung der Farbwahrnehmungstheorie. Dies müsste aber die Rahmen der Mitteilung mit Betonung aller Schwierigkeiten und Unsicherheiten der Objektivisierung von Farbempfindung weit überschreiten. Es sei nur hier darauf hingewiesen, dass die Schwellenwerte der Wellenlängeunterschiede bei Wellenlänge grösser als 550 m nur 1-4 m beträgt und jene der Farbdichte in diesem Spektrumbereiche von ungefähr 0.2 bis ungefähr 0.02 sinkt. Den gewaltigen Einfluss der Nebenumstände auf die Bestimmung der Helligkeitsschwellenwerte berücksichtigend, wird allgemein angenommen, dass der Unterschied des Remissionsgrades von 2-5% auch das Auge empfindet. Die im Versuche festgestellten Unterschiede von farbtongleicher Wellenlänge und Remissionsgrad überschreiten also die Schwellenwerte und übereinstimmen mit der subjektiven Wahrnehmung.

Die Frage nach der Art von chemischen Umwandlungen des Myoglobins während des Herstellungsprozesses und Aufbewahrung der Rohwürste wurden mittels beiden angewandten Verfahren der objektiven Farbmessung gelöst. Mit Hilfe des Absorptionsverfahrens wurde festgestellt, dass Wertzuwachs der spektralen Farbdichte von frischgeräucherten Würsten durch die Anhäu-

fung des Nitrosoxy-mioglobin verursacht wird. Die Nitrosoxy-mioglobinbildung fängt während der Reifung der Würste an. Dieser Farbstoff bildet sich anfangs nicht in der geometrischen Mitte der Wurst, sondern in einem Abstand von dieser und von dem Wurstrande.

Infolge der Nitrosoxy-mioglobinbildung die Durchlässigkeit der Azetonauszüge frischgeräucherter Würste ist um ungefähr 50% kleiner als ähnlicher Auszüge vom Wurstbrät. Diese grösste Anhäufung des Nitrosoxy-mioglobins bleibt einige Zeit unverändert während der Lagerung der Rohwürste. Die Zunahme von Durchlässigkeit der Azetonauszüge, welche der Abnahme des Nitrosoxy-mioglobinstandes entspricht, ist mit gleichzeitiger Anhäufung der unerwünschten Mioglobinderivate des dreiwertigen Eisen in der Rohwurst verbunden. Diese Farbstoffumbildungen lassen sich auch als Funktion der Abnahme von freiem Nitrate und Nitrite, welche während der Herstellung und Aufbewahrung der Rohwürste dauernd stattfindet, vorstellen.

Die Umrechnung von Quotient der Remissiongrade bei 570 m und 650 m auf den Gehalt von Mioglobinderivate mit zweiwertigem Eisen zeigt ebenfalls den Zuwachs dieser Farbstoffe während des Herstellungsprozesses und das allmähliche Sinken während der Aufbewahrung der Rohwürste. Interessant ist die Feststellung, dass in manchen Fällen während der Reifung zuerst eine Oxidierung und erst dann während des Räucherns eine Reduktion der Farbverbindungen stattfindet. Selbst in 100 Tage gelagerten Würsten beträgt der Gehalt an Mioglobinderivaten mit zweiwertigem Eisen 53% der gesamten Farbstoffmenge. Die spektrale Farbdichte der Würste ist proportional zum Gehalt an Mioglobinderivaten des zweiwertigen Eisens.

Die geschilderten Umwandlungen deuten an, dass hinsichtlich der Farbe des Herstellungsprozesses von Rohwürsten den Zeitabschnitt verlängert, während welches Mioglobin die Möglichkeit zur scheinbaren Oxidierung aufhält. Der Anfang der Aufbewahrung der fertigen Würste wird durch ein Gleichgewicht von Oxidierung und Reduktion des Mioglobins gekennzeichnet.

Mit der Dauer der Aufbewahrung steigt die Neigung zur Anhäufung des Metmyoglobins und anderer Farbstoffe mit dreiwertigem Eisen. Es scheint, dass die Farbumwandlungen nur der länger aufbewahrten Rohwürste mit den Veränderungen des Porfirinringes verbunden sind. Zu dieser Schlussfolgerung kann man auf Grund der Durchlässigkeit der Auszüge bei 640 m kommen. Ähnliche Ergebnisse gibt auch die Analyse von Quotient der Remissionsgrade bei 540 m und 500 m Wellenlänge.

Die Verblässung bzw. Vergrauung der Rohwürste während der Aufbewahrung würde also durch das Absinken des Gehaltes an Farbstoffen verursacht. Es muss aber zugleich auch auf eine andere Möglichkeit dieser Entfärbung hingewiesen werden nämlich auf die Entstehung der unbunten Farbenreihe durch additive und subtractive Farbmischung. In jedem Falle ist aber klar, dass die Rohwürste möglichst bald nach dem Räuchern verbraucht werden müssen. Die Aufbewahrung verschleht nur ihre Farbe.

Gleichzeitig durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass in ähnlicher Weise die Farbveränderungen des frischen Anschnittes der Wurst während der Aufbewahrung gekennzeichnet werden können. Eine Verblässung der roten Farbe stellt man fest wenn der Gehalt an Myoglobinderivaten mit zweiwertigem Eisen 55-54% beträgt und eine Vergrauung wenn dieser Gehalt noch kleiner ist. Die Vergrauung wird weiter durch den Farbanteil von 0,030-0,035 und niedriger charakterisiert und den Quotient $\frac{E_{570}}{E_{650}}$, welcher kleiner als 0,850 ist.

Nicht alle angewandten technologischen Eingriffe des Herstellungsprozesses sind imstande die geschilderten Farbumwandlungen der Rohwürste zu beeinflussen. Die Hauptrolle scheint hier die Stabilität des Myoglobins zu spielen. Ist diese zu klein, so entsteht ein grauer Kern in der Wurstmitte als Beweis und Folge der Oxidierung des zweiwertigen Eisen. Sobald die Stabilität der Myoglobinstruktur entsprechend gross ist, kann man feststellen, dass u.a.:

1. Rindfleischzugabe ein Faktor der Farbenstabilität ist, wenn auch dieses Fleisch etwas grössere Neigung zum Zerfall des Profirinringes aufzuweisen scheint.
2. Uebermässige Temperaturerniedrigung während der Kühlbearbeitung des Fleischrohstoffes technologisch unzweckmässig ist. Die Abkühlung des Fleischrohstoffes unterhalb -5° bewirkt zwar eine manchmal sogar gewünschte Verdunklung der Farbe von frisch hergestellten Produkten, die rote Farbe ist aber wenig widerstandsfähig und neigt schneller zur Verblässung bzw. Vergrauung. Diese Entfärbungen beginnen rund herum um die Risse der Wurstmasse, zu deren Entstehung solche Würste mehr neigen als jene, welche nicht aus Gefrierfleisch verfertigt wurden. Die Vergrauung verbreitet sich von hier aus so, dass schrittweise die ganze Wurst davon angegriffen wird.
3. Der technologische Erfolg der Zugabe von Kohlenhydraten hinsichtlich der Farbe der fertigen Wurstwaren ist abhängig vor allem von Art dieser Kohlenhydrate und erst dann von der zugegebenen Menge. Die Farbe der Würste, zu deren Brät z. B. Maltose, Fruktose oder Dextrose zugegeben wurde, ist etwas besser als jener, welche mit Zugabe von Saccharose verfertigt wurden. Die Farbbeständigkeit während der Rohwurstlagerung scheint vor allem die technologische Zugabe von Maltose und Saccharose zu erhöhen. Die Inversion der Saccharose vor der Zugabe zum Wurstbrät bzw. die gleichzeitige Zugabe von Saccharose und Invertase beschleunigt zwar die gewünschte Verfärbung der Würste, ihre Farbe ist jedoch weniger widerstandsfähig.
4. Die Erhöhung der Vertrocknungstemperatur bis zu $25-26^{\circ}$ verursacht vor allem Unterschiede in der Helligkeit der Rohwurstquerschnittes. Würste, welche bei höherer Temperatur gereift wurden, haben nämlich eine dunklere Farbe. Hinsichtlich der farbtongleichen Wellenlänge, Farbdichte, Gehalt an Nitrosoxy-mioglobin u. s. w. zeigen die Würste keine sichtbaren Unterschiede. Erst nach ungefähr 60 Tage langer Aufbewahrung sind die schneller gereiften Würste heller als jene, die bei einer Temperatur von $16-18^{\circ}$ vorgetrocknet wurden. Diese Aufhellung kann mit der gleichzeitigen grösseren Alkalisierung der Masse solcher Würste erklärt werden.