

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ
И И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 42

th— EUROPEAN CONGRESS
OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

ter EUROPÄISCHER KONGREGß
DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE

ème CONGRES EUROPEEN
DES INSTITUTS DE RECHERCHES
SUR LES VIANDES

A. K. Iskandarjan

DIE INTENSIVIERUNG DER BILDUNG
VON ROTFÄRBUNG DES FLEISCHES
WÄHREND DESSEN PÖKELUNG

.N

43

МОСКВА 1962г.

DIE INTENSIVIERUNG DER BILDUNG VON ROTFÄRBUNG
DES FLEISCHES WÄHREND DESSEN PÖKELUNG

Kand. chem. Wiss. A.K. Iskanderjan
Allunions-Forschungsinstitut der Fleischwirt-
schaft, UdSSR

Die Bildung der Rotfärbung des gepökelteten Fleisches erfolgt infolgedessen, daß das mit den Ferroeisenionen von Myoglobin gebundene Wassermolekül eine Ersetzungsreaktion mit Stickstoffoxyd eingeht, das hauptsächlich unter dem Einfluß von denitrifizierenden Mikroorganismen auf Nitrat und Nitrit entsteht (1). Dabei hängt die Farbintensität des Pökelfleisches von der Myoglobineisenionen-Konzentration im Fleischmuskelgewebe ab. Je mehr Myoglobineisen das Muskelgewebe enthält, desto intensiver ist die Rotfarbe, und umgekehrt (2). Beim Kochen des Pökelfleisches verändert sich diese Farbe zu rosa-roten(1).

Zur Bildung der Rotfärbung des Pökelfleisches ist notwendig, daß das bei der Pökellung verwendete Fleischmuskelgewebe Häm pigmente mit Ferroeisenionen enthält. In der Praxis aber wird nach der Tierkörperzerlegung das Muskelgewebsmyoglobin unter dem Einfluß von Luftsauerstoff auf Muskelgewebe

zu Metmyoglobin oxydiert, das Ferriseisenion enthält (3,4). Dabei färbt sich das Muskelgewebe braun, wenn die Metmyoglobinkonzentration 60% beträgt (5). Der Luftsauerstoff dringt doch nur durch die Oberflächenschichten dieses Gewebes durch. Beim Schweine- und Rindfleisch beträgt dessen Durchdringungstiefe 0,2 cm. Sogar bei sehr langfristiger Lagerung dieser Produkte bei der Temperatur 0°C und in Luftgegenwart ist die Durchdringungstiefe von Luftsauerstoff durch das Fleischmuskelgewebe maximum 1 cm (5). Die Eisenione der Häm pigmente von Muskelgewebe des Fleisches, das gepökelt wird, sind also dem elektrochemischen Zustand nach ungleichartig. Während der Fleischpökellung erfolgt die Oxydation von Eisenionen der Häm pigmente sowie unter der Einwirkung des in den Pökellaken gelösten Luftsauerstoffes (6), also auch unter dem Einfluß von Nitritüberschußmengen (7,8). Die oxydierten Eisenione der Muskelgewebshäm pigmente reagieren während der Pökellung mit Stickstoffoxyd, infolgedessen Nitrosomyoglobin entsteht (9), das mit Stickstoffoxyd und Metmyoglobin dissoziiert (10).

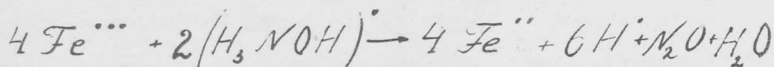
Zur Intensivierung der Bildung von Rotfärbung wurden in letzter Zeit zahlreiche Versuche gemacht, die Reduktion der oxydierten Eisenione von Muskelgewebshäm pigmenten während der Pökellung des Fleisches zu untersuchen. Auf Grund der Versuche über die Zunahme von freien Sulfhydrylgruppen im gepökelten Fleisch (sie bestimmten —SH-Gruppen mit Nitroprus-

sidmethode) und auf Grund von Glutathion- sowie Cysteineigenschaften, das Blutmethämoglobin zu reduzieren, kamen Watts und Mitarb. (11,12) zur Schlußfolgerung, daß "während der Pökellung oder nach dieser die Reduktionsvorgänge im Fleisch hauptsächlich von—SH-Gruppen abhängen, die meist bei der Denaturierung von Fleischeiweißen entstehen" (12). Es ist aber kaum wahrscheinlich, daß die bei der Eiweißdenaturierung im gepökelten Fleisch entstehenden Sulphydrylgruppen die oxydierten Eisenione von Häm pigmenten reduzieren. Sie sind sogar unfähig, die Eisenioneoxydation von Bluthäm pigmenten in vitro unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes zu hemmen, obwohl Erythrozyte viel Cystein enthalten (13). Es ist gut bekannt, daß während der Bluteiweißdenaturierung unter der Einwirkung von Luftsauerstoff, bei pH 3-4 die Eisenione der Bluthäm pigmente sehr leicht zu Methämoglobin oxydiert werden (14). Nach unseren Angaben (6) erfolgt so eine Oxydation auch bei pH 5,2. Das analoge Oxydationsbild wird auch beim Myoglobin beobachtet (14). Bei der Fleischpökellung wird die Oxydation von Myoglobineisenionen unter dem Einfluß von Luftsauerstoff durch Natriumchlorid katalysiert, bei dessen Durchdringung durch das Fleisch auch die Denaturierung von Muskelgewebeeiweißen erfolgt (15). Dabei wird aber keine Reduktion der oxydierten Eisenione von Häm pigmenten beobachtet (5,6). All das ist damit zu erklären, daß die Menge von freien—SH-Gruppen der, Muskelgewebeeiweiße im Fleisch sehr unbedeutend ist und daß sie

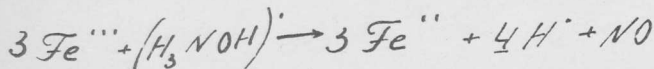
außerdem durch den Luftsauerstoff leicht sowie schnell inaktiviert wird (16, 17). Dabei kann diese Oxydation durch die Eisensalzmengen katalysiert werden (17, 18), die gewöhnlich das bei der Pökellung verwendete Kochsalz enthält. Die Oxydation kann auch unter dem Einfluß von Nitrit katalysiert werden (11). Wenn also während der Pökellung eine unbedeutende Zunahme von freien Sulfhydrylgruppen im Muskelgewebe des gepökelten Fleisches auch beobachtet wird (11, 12), so können diese Gruppen die oxydierten Eisenione der Hämpigmente praktisch nicht reduzieren. Das ist auch aus obenerwähnten Literaturangaben ersichtlich (5, 6, 13, 14, 15, 16, 17, 18). Dazu ist beizufügen, daß Myoglobin überhaupt keine --SH-Gruppen enthält (19). Was die Muskelgewebsfermentsysteme anbelangt, die die Ferrieisenione der Hämpigmente reduzieren können, so ist es bekannt, daß diese Fermente im gepökelten Fleisch schon unter dem Einfluß von Natriumchlorid inaktiviert werden (12, 20, 21). Aus obenerwähnten Literaturangaben ist also ersichtlich, daß Gewebeelemente des entbluteten Muskelgewebes die Ferrieisenione der Hämpigmente während der Pökellung nicht reduzieren. Dieses Reduktionsmittel entsteht offensichtlich während der Fleischpökellung erst nach der Zugabe von Nitrat und Nitrit. Wie es von uns festgestellt wurde (6), ist dieses Reduktionsmittel das Hydroxylamin, das sich in den Pökellaken (7, 22, 23) und im gepökelten Fleisch (24) hauptsächlich unter dem Einfluß von

45

denitrifizierenden Mikroorganismen bildet. Nach unseren Angaben (7, 22, 23) beginnt von den ersten Tagen der Pökellung an in den Pökellaken sowie bei gewöhnlichen, als auch bei erhöhten Temperaturen die Ansammlung von Hydroxylamin. Dabei bleibt das Hydroxylamin in der Lake im Laufe des ganzen Pökellungsvorganges. Die Reduktion der oxydierten Eisenione von Hämpigmenten unter der Einwirkung von Hydroxylamin erfolgt in der Regel im schwach saueren Milieu von Fleisch und Lake (6). Dabei kann die Reaktion im Abhängigkeit von der Menge der Ferrieisenione der Hämpigmente den Eisenosydsalzen ähnlich (26) zwei Wege gehen. Wenn die oxydierten Eisenione der Hämpigmente einen Überschuß bilden, wird das Hydroxylamin quantitativ zu Stickoxydul reduziert:



Bei der unbedeutenden Menge von oxydierten Eisenionen der Hämpigmente geht neben der genannten Reaktion noch eine vor sich:



Infolge dieser Reaktion erfolgt auch eine quantitative Reduktion von Ferrieisenionen der Hämpigmente (6), wobei, wie die Reaktionsgleichung zeigt, die Reaktion zwischen Ferrieisenionen und Hydroxylamin von links nach rechts, d.h. in der Richtung der ununterbrochenen Reduktion der oxydierten Eisen-

32
ione von Hämpigmenten vor sich geht. Wie schon früher betont wurde, ist solch eine Richtung der genannten Reaktionen eine Voraussetzung zur Bildung der Rotfärbung des gepökelten Fleisches. Außerdem bestätigt das unsere früheren Schlußfolgerungen (23), daß während der Pökellung sowie im Fleisch, als auch in der Lake die Reduktionsvorgänge vor sich gehen. Die obengenannten chemischen Reaktionen gehen bei gewöhnlichen Pökellungstemperaturen (3-4°C) recht langsam vor sich; wenn aber bei erhöhten Temperaturen gepökelt wird, so beschleunigen sich diese Reaktionen bedeutend. Das betrifft sowie die Bildung und Ansammlung von Hydroxylamin (6), als auch die Verbindungsreaktion zwischen Stickoxyd und Ferroeisenionen von Myoglobin (8). Aber die Erhöhung der Lakentemperatur zur Beschleunigung der obenbeschriebenen Reaktionen ist streng dadurch begrenzt, daß an die Qualität der fertigen Pökelwaren bestimmte Forderungen gestellt werden. Bei Pökellung der Schweineschinken sind das folgende Forderungen: das normale Durchsalzen, die Entstehung der stabilen rosa-roten Farbe des Fleischmuskelgewebes, das entsprechende Schinkenaroma u.s.w. Die von uns entwickelten Pökellungsbedingungen (8, 27, 28) zur Pökellung von Schweinefleischstücken (sie werden in die Lake eingetaucht) und Schweineschinken bei der Temperatur der Lake 15°C ermöglichen die 5-6-malige Verminderung der Pökellungszeit, die zur Erreichung von

46

obengenannten Qualitätswerten notwendig ist. Die Erhöhung der Temperatur der Lake über 20°C hemmt wesentlich die Entwicklung der aromabildenden Mikroflora und fördert gleichzeitig die Fäulnisvorgänge (27, 28). Während der Nitritpökellung bei 50°C (wie heiße Pökellung") intensivieren sich sehr die Färbungsreaktionen im gepökelteten Fleisch; im Fertigprodukt aber fehlt das Schinkenaroma, weil bei genannten Lakentemperaturen das Wachstum der aromabildenden Mikroflora gehemmt wird. Bei der Nitratpökellung bei der Temperatur 50°C wird weder Bildung der roten Färbung noch die des Schinkenaromas beobachtet (22, 27, 28).

Bei der Pökellung unter erhöhten Temperaturen schwankt der pH-Wert in den Laken und im Fleisch zwischen 5,8 und 6,2 (6,7). Diese pH-Werte liegen in den Bereichen (5,5-6,4), die für optimal bei der Nitrosomyoglobin-Bildungsreaktion gelten (29).

Die Farbbildung während der beschleunigten Pökellung von Schweinefleischstücken beeinflusst neben der Lakentemperatur (15°C) auch Nitrit- und Nitratkonzentration. Nach unseren Angaben (8) sichert die Nitratkonzentration 2,0-0,5% oder die Nitritkonzentration 0,05% in der Lake die rosa-rote Färbung des Fleisches während 5-7 Tage. Beim Nitratgehalt 0,05% wird die notwendige rote Farbe sogar nach 10 Tagen nicht erreicht, und beim Nitritgehalt 0,5% entsteht die spezifische braune Färbung des Muskelgewebes.

Die Natriumchloridkonzentration betrug in den genannten Laken 25%. Die Anwendung der erhaltenen Angaben über die Pökellung von Schweinefleischstücken bei der Pökellung der Schweineschinken ergab (8), daß bei der Pökellung mit Pökell- und Spritzlaken, die 25% Natriumchlorid und 0,5% Nitrat enthalten, und bei der Temperatur 15°C während 7 Tage ein Produkt mit guten Schinkeneigenschaften hergestellt werden kann. Einige Schinken aber zeigen bei der Zerlegung eine ungenügende Färbung im Kern. Zum Vermeiden dieser Fehler wurde bei der Spritzpökellung eine Lake verwendet die 25% Natriumchlorid 0,5% Nitrat und 0,05% Nitrit enthielt. Die Menge der Spritzlake betrug 10-12% zum Schinkengewicht. Wie unsere Versuche ergaben (18), entstand im Schinken unter solchen Bedingungen nach 7 Tagen eine gute rosa-rote Färbung.

Die Intensität der roten Farbe des gepökelten Fleisches beeinflussen auch die autolytischen Vorgänge im Fleisch vor dessen Pökellung. Es wurde von uns festgestellt (7,8), daß die Färbung des frischen Fleisches von der des Schweinefleisches nach 24-, 48- und 72- stündlicher Autolyse bei der Temperatur 3-4°C sehr unterscheidet. Das frische Schweinefleisch hat nach dem Kochen unabhängig von der Nitratkonzentration eine schwach rötliche Farbe mit dem "Warmton". Das Schweinefleisch nach 24-72-stündlicher Autolyse bekommt eine notwendige rosa-rote Farbe.

Obwohl bei der Zugabe von Ascorbinsäure oder Natrium-askorbat (30) in die Pökellaken die Beschleunigung der Reduktion von oxydierten Eiseionen der Häm-pigmente und Nitrit erreicht wird, was auch während der Pökellung der Schweineschinken bei gewöhnlichen niedrigen Plus-temperaturen zur Beschleunigung der Bildung der roten Farbe beiträgt, fördert aber die Anwesenheit der genannten Chemikalien in den Laken das Wachstum der aromabildenden Mikroorganismen nicht. Die Beschleunigung des Pökellungsvorganges der Schweineschinken kann doch erst dann erreicht werden, wenn die entwickelten Bedingungen zur Bildung einiger Qualitätseigenschaften die anderen nicht hemmen.

Weiter wird die von uns entwickelte Methode der Pökellung von Schweineschinken bei Lakentemperatur 15°C beschrieben. Diese Methode ermöglicht die gleichzeitige Beschleunigung der Salzdurchdringung, der Bildung der roten Farbe und der Entwicklung des Schinkenaromas (8, 22, 28). Zur Pökellung werden die Pökellake (das Lakengewicht ist dem Schinkengewicht gleich) und die Spritzlake (das Lakengewicht beträgt 10-12% zum Schinkengewicht) zubereitet. Die Pökellake enthält 24-25% Natriumchlorid und 0,5% Natriumnitrit. Die Spritzlake enthält 24-25% Natriumchlorid, 0,5% Nitrat und 0,05% Natriumnitrit.

Die Schinken nach der 24-stündlichen Autolyse bei der

Temperatur 3-4°C werden bei 15°C mit einer sterilen Spritzlake gespritzt. Die Lake wird filtriert und dann durch Wärmebehandlung oder UV-Bestrahlung sterilisiert. Die Schinken werden mit einer Lake bei Temperatur +15°C in einem sterilen Raum gespritzt.

Das Spritzen wird nach folgendem Schema durchgeführt: zuerst wird der Schinken mit dem inneren Teil nach oben fixiert, dann werden drei Einspritzungen in die Hüft- und Kniegelenkmuskel in der Richtung des Gelenkes von Hüftbein mit den Becken- und Schienbeinen und schließlich noch drei Einspritzungen unter die Schinkenfettschicht gemacht. Man kann auch Blutspritzungen vornehmen.

Nach dem Einspritzen werden die Schinken mit der Pökellake bei der Temperatur +15°C übergossen, und bei dieser Temperatur wird während 7 Tage gepökelt. Bei der Zubereitung der Pökellake wird das Kochwasser bei der Temperatur 15°C verwendet, dann wird die Lake filtriert.

Nach der Pökellungsbeendigung werden die Schinken 2 Stunden im gewöhnlichen Leitungswasser gehalten.

Das Aufhängen, Räuchern, Kochen und Abkühlen der Schinken werden den Vorschriften entsprechend durchgeführt.

Die nach diesem Verfahren gepökelten Schinken enthalten nach dem Kochen 5-6% Salz, der Nitrit- und Nitratgehalt im fertigen Produkt übertrifft dabei die zugelassene Norm nicht. Der Eiweißverlust verringert sich um 2-fache im Vergleich zu

dem bei der gewöhnlichen Pökellung (3-4°C).

Die Anwendung der obenbeschriebenen Methode ermöglicht die Verringerung der Zeit (um 5-6-fache), die zum Durchsalzen und Erhalten des Endproduktes mit entsprechenden Geschmacks- und Eigenschaften (der Schinkengeschmack) und Färbung notwendig ist. Dabei besteht keine Notwendigkeit, in die Laken Zucker zuzugeben, wie es bei der Pökellung unter niedrigen Plustemperaturen der Fall ist.

Die Pökellung bei erhöhten Lakentemperaturen kann mit Erfolg beim Pökeln von Brust, Kotelett und Schulter verwendet werden. Die Versuche über die Pökellung von Schweinefleischstücken in den Laken mit erhöhten Temperaturen ergaben außerdem die Möglichkeit, beim Pökeln der Fleischstücke während der Wurstproduktion auch erhöhte Temperaturen zu verwenden. Bei der Anwendung von Nitratlaken mit erhöhter Temperatur zur Herstellung der Rohwürste wird die Produktionsdauer bedeutend verringert. Dabei ist auch die Anwendung von bakteriellen Reinkulturen nicht notwendig. Die Pökellung des Fleisches, das zur Herstellung der Würste und Schinken verwendet wird, mit den Pökellaken bei erhöhten Temperaturen ermöglicht also neben der Beschleunigung des Pökellungsvorganges und Erhöhung der Qualität des Endproduktes auch die Verringerung des Kälte- und Produktionsräumeverbrauches sowie die Besserung der Arbeitsbedingungen in den Pökellungsabteilungen.

Литература:

1. American Meat Institute foundation. The Science of Meat and Meat Products. W.H. Freeman and Compang. New York, 1960.
2. Искандарян А.К. Труды ВНИИМП. Вып. XI. Москва 1962.
3. Rikert A., Ball C. a. Stier E., Food Tech., 1958, 12, N I, 17.
4. Ball C., Nat. Prov., 1960, 143, N 27, 10.
5. Brooks J., Food Res., 3, N I, 75.
6. Искандарян А.К. Пигментация соленых мясopодуKтов и ее предупреждение. Цинтипишепром 1962.
7. Искандарян А.К. Исследование в области химии посола сви-
нины. Дисс., Москва, 1954.
8. Дроздов Н.С., Искандарян А.К. Известия вузов СССР. Пищевая технология, 1962, № 1, 55-58.
9. Fox J. Nat. Prov., 1962, 146, N 14, 32.
10. Lemberg R. a. Legge J. Hematin compounds and Bile Pigments. New Yourk, 1949.
11. Watts B., Erdman A., a. Wentworth J., J. Agr. Food Chem., 1955, 3, 147.
12. Rev. conserne France et Cutre-mer, Watts B., 1961, 16 6, 88-90, 96-97, 99.
13. Збарский Б.И., Иванов И.И., Мардашов С.Р. Биологическая химия. Мудрив. 1960. Москва.

14. Нейрат Г. и Бэйли К. Белки. Том Ш. Часть 1. Издательство иностранной литературы. Москва, 1958.
15. Крылова Н.Н. и Лясковская Ю.Н. Биохимия мяса. Пищепромиздат, Москва 1957.
16. Tsien C. a. Tappel A. Can. J. Biol. Physiol., 1960, 38, 6, 539-544.
17. Warburg O. Heavy Metal Prosthetic Groups and Enzyme action. Oxford. 1949.
18. Бейли К. Торможение химических реакций. Госхимиздат, 1940. Л-М.
19. Нейрат Г. и Бэйли К. Белки, том 1. Издательство иностранной литературы. Москва, 1956.
20. Grant N., Food Res. 20, 322; то же, 1956, 21, 326
21. Rose D. a. Peterson R., Food Technol. 1953, № 7, 369.
22. Дроздов Н., Искандарян А., "Мясная индустрия СССР", 1953, № 6, 23.
23. Дроздов Н., Искандарян А., "Известие вузов СССР". Пищевая технология, 1959, № 6, 38.
24. Niinivaara F., Uber den Einfluss von Bakterienkulturen auf die Reifung und Umrötung der Rohwurst, Helsinki, 1955.
25. Jensen L. Microbiology of Meats the carrard Press, Publishers. Illinois, 1954.
26. Тредвелл Ф.П., Голл В.Т., Качественный анализ Госхимиздат, 1946, стр. 328.
27. Искандарян А.К. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений ВХО. Секция

химии и технологии пищевых продуктов. Издательство
Академии наук СССР., Москва 1958.

28. Дроздов Н., Искандари А., Известие вузов СССР,
Пищевая технология, 1958, №5, 74.
29. Pitrzikovski V. Gospod. miesna, 1956, 6, N 6, 182-183
30. Bossé J. Fleischwirt., 1959, II, N 4, 283-288.

