

252
ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ
И И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

th EUROPEAN CONGRESS
OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

ter EUROPÄISCHER KONGREß
DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE

ème CONGRES EUROPEEN
DES INSTITUTS DE RECHERCHES
SUR LES VIANDES

E.W. Gajewoj

ZUM PROBLEM DER SCHAFFELLE-KONSERVIERUNG

.N



МОСКВА 1962 г.

F. P. Niinivaara

Zum Problem der Schaffelle-

Konservierung

Kandidat der landwirtschaftlichen
Wissenschaften E. W. Gajewoj,
Allunions-Forschungsinstitut der
Fleischwirtschaft. UdSSR.

Die Eiweißkonservierung ist eines der Probleme der Biochemie und Mikrobiologie. Von der Lösung dieser Frage hängt die Verarbeitungstechnologie verschiedenartiger tierischer Rohstoffe ab, was die Produktionsökonomik sowie die Qualität der Erzeugnisse beeinflusst.

Verschiedene tierische Rohstoffe sind tierische Gewebe, die eine komplizierte Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung besitzen (1-5).

Der Zustand und die chemische Zusammensetzung des Gewebes sind beim lebendigen Tier anders als das beim toten Tier der Fall ist.

Die Fermente, die sich in der Gewebeflüssigkeit des lebendigen Tieres befinden, beteiligen sich aktiv an der Regelung des Umsatzprozesses. Nach dem Tode hören die komplizierten biochemischen Vorgänge nicht auf. Doch fördern die Gewebefermente (Protease, Carbohydase, Esterase, Glycolysefermente u. a.) infolge der Auflösung des Umsatzes die Zerfallsreaktionen. Das wird auch durch die Tatsache verstärkt, daß die Zer-

I.

fallsprodukte aus dem Gewebe nicht abgefaßt werden, wodurch sich der pH-Wert des Milieus verändert und das für die proteolytischen Fermente erforderliche Optimum erreicht wird (Gewebeantolyse). Der Prozeß wird irreversibel. Infolge der Fermentewirkung (falls der Prozeß nicht gehemmt wird) erfolgt ein tiefer Zerfall des Gewebes (5-7).

Es ist zu beachten, daß eine tiefe Entwicklung der Antolyse unter Einwirkung der proteolytischen Gewebefermente nur unter aseptischen Verhältnissen möglich ist. Gewöhnlich wird dieser Vorgang von der Wirkung der proteolytischen Fermente begleitet, die von verschiedenen Keimen, die sich in großer Zahl auf der Hautoberfläche der Tiere befinden, ausgeschieden werden (Geweberäulnis) (8-9).

Die Gewebeerstörung wird auch durch Eiweißzerfallsprodukte gefördert, insbesondere durch Makroradikale, die beim primären Eiweißmolekül-Zerfall gebildet werden und hohe Reaktionsfähigkeit besitzen.

Die Antolyse- sowie Fäulnisprozesse können mit Hilfe verschiedener Methoden bekämpft werden.

Prof. J. J. Nikitinskij klassifiziert die bestehenden Methoden zur Erhaltung und Konservierung von Lebensmitteln und Materialien auf Grund der vier Prinzipien: Biose, Anabiose, Caenobiose und Abiose (10).

Das Bioseprinzip wird hauptsächlich beim Lagern von Obst und Gemüse verwendet. Er gründet sich auf der 2.

201

Fähigkeit der gesunden, unbeschädigten Pflanzenprodukte, ihre natürliche Immunität der zerstörenden Keimwirkung entgegenzustellen. Doch ist die Haltbarkeit der Produkte in diesem Fall durch begrenzte immune Eigenschaften der sterbenden Pflanze beschränkt, da die von derselben abgesonderten bakteriziden flüchtigen Fraktionen nur im lebendigen Organismus existieren können.

Das Wesen der Konservierungsmethoden, die sich auf dem Anabioseprinzip gründen, besteht darin, daß ungünstige Verhältnisse für das Bakterienwachstum geschaffen werden. Das wird durch Temperatursenkung, Gewebeerwässerung durch Trocknen, chemische Behandlung, pH-Veränderung des Milieus usw. erreicht.

Die Konservierungsmethoden, denen das Caenoanabioseprinzip zugrunde liegt, nützen den Antagonismus zwischen den erwünschten und schädlichen Bakterien aus (gesäuertes Gemüse, Joghurt, andere Milchprodukte und dergleichen).

Das Wesen der Konservierungsmethoden, denen das Abioseprinzip zugrunde liegt, besteht in Sterilisation der Lebensmittel oder anderer Produkte mit hohen Temperaturen, antiseptischer Stoffe (die recht hohe Bakterizidität besitzen), Strahlungsenergie usw.

Vom Standpunkt der Technologie aus werden die Konservierungsmethoden in mechanische, biologische, chemische und physikalische eingeteilt. Unter den mechani-

schen Methoden ist die Filtrierung der flüssigen Produkte durch Filter oder poröse Materiale am meisten verbreitet. Das Wesen der biologischen Methoden besteht, wie schon erwähnt, im Ausnützen des Antagonismus zwischen den erwünschten und schädlichen Bakterien. Weitverbreitet finden chemische Konservierungsmethoden (Anwendung von neutralen und sauren Salzen, Säuren, Alkalien, Antiseptika, Räucherrauch u. a.). Zu den physikalischen Konservierungsmethoden sind "Ärnebehandlung, Dehydratation unter Einwirkung der Strahlungsenergie usw. zu zählen. Beim Konservieren der Rohstoffe tierischer Herkunft sind hauptsächlich chemische und physikalische Methoden anzuwenden, die sich auf Anabiose sowie Abiose stützen. Des öfteren wird auch kombinierte Behandlung angewendet.

Von Sowjetforschern wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die eine Reihe von Konservierungsmethoden für Eiweißstoffe ergaben. Darunter gibt es manche Methoden zur Konservierung der Lebensmittel und der für Speisezwecke verwendbaren Rohstoffe. Doch werden diese Fragen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert. Unsere Aufgabe ist die Besprechung von einzelnen Methoden der Rohstoffkonservierung, dabei interessieren uns die für technische Zwecke verwendeten tierischen Rohstoffe.

205

Die Gewe-entwässerung -- ist die einfachste Konservierungsmethode, die recht weit verbreitet ist. Sie wird durch Trocknung (Blut, Lein, Gelatine, trockenes Futter, Därme Häute, Felle, Haar), durch Aceton- oder Spirituseinwirkung (Endocrin- und Fermenterohstoffe), Behandlung mit chemischen Reagenzien - Kochsalz u. a. (Därme, Häute, Pelze, Blut) verwirklicht.

Die Entwässerungseffektivität als einer Konservierungsmethode wird durch den Restwassergehalt im Rohstoff bestimmt, der 10--14 Prozent betragen soll und nicht über 18--21 Prozent liegen (11,12).

Die Behandlung mit chemischen Reagenzien zwecks Veränderung des osmotischen Drucks und pH-Wertes des Mileus. Die Keimaktivität wird durch Veränderung des osmotischen Drucks im Gewebe unterdrückt, zu diesen Zweck wird ins Gewebe irgendein neutrales Salz eingeführt. Der Kochsalz-Zusatz erscheint sehr effektiv; der osmotische Druck der gesättigten Lösungen erreicht bei diesem Salz 100 Atm (16).

Die Keim- ebenso wie die Fermentenaktivität hängen vom pH-Wert des Mileus ab. Zum Beispiel erfolgen die Autolyseprozesse üblicherweise im schwach saurem Mileu, während sich die Fäulnisprozesse im schwach alkalischen Mileu auslösen. Durch Veränderung des pH-Wertes können die genannten Vorgänge heftig gehemmt oder gar eingestellt werden. Die erwähnten Methoden können beim Konservieren von Blut, Därmen, Häuten und Pelzen sowie Abfällen angewendet werden.

Antiseptikaaanwendung. Das Wesen dieser Methode ist teilweise oder völlige Rohstoffsterilisation. mit chemischen Reagenzien, die sehr bakterizid sind. Eine kombinierte Bearbeitung, durch die die Veränderung des osmotischen Druckes und pH-Wertes des Mileus bewirkt wird und die Bakteridizität von Antiseptika zu Tage kommt, ist höchst wirkungsvoll (Konservierung von technischem Blut, Häuten, Fellen, Därmen, Abfällen) (8, 12, 13, 14, 17 - 20).

Einwirkung von hohen und niedrigen Temperaturen. Die Temperatur ist von großer Bedeutung für das Keimwachstum. Jede Mikrobenart hat ihr eigenes Temperatur-optimum. Durch Temperatursenkung kann das Bakterienwachstum eingestellt werden, dabei werden auch antolytische Vorgänge gehemmt. Bei niedriger Temperatur können verschiedene tierische Rohstoffe eine zeitlang gelagert werden.

Hohe Temperaturen haben die Eiweißdenaturation zur Folge. In solchem Zustand sind die Eiweiße weniger reaktionsfähig und können eine zeitlang gelagert werden. Beim Blut- und Rohstoffkonservieren wird zur Herstellung des trockenen Futters Wärmebehandlung in Verbindung mit chemischer Behandlung (Kochsalz, Calciumhydroxyd u. a.) angewendet (6, 7, 11).

Die beschriebenen Konservierungsmethoden sind aber meistens nicht imstande, eine längere Haltbarkeit

6.

des Produktes zu erzielen, ohne seine Haupteigenschaften zu verändern, insbesondere, wenn der Restwassergehalt sehr hoch sein soll (38 Prozent und darüber).

Es wurden von uns Untersuchungen durchgeführt zwecks Entwicklung der wirkungsvollen Methoden zum Konservieren einiger tierischer Rohstoffe. Dabei wollten wir die obenerwähnten Faktoren zum Teil ausnützen. Als Hauptvoraussetzung zur Sicherung einer effektiven Konservierung wurde die Senkung der Reaktionsfähigkeit gewählt.

Die Senkung der Reaktionsfähigkeit von Eiweißstoffen wird durch Blockieren (Neutralisierung) der Eiweißmolekülgruppen, die zur aktiven Reaktion mit den anderen chemischen Stoffen fähig sind, erzielt. Das sind hauptsächlich Gruppen NH_2 und COOH sowie Gruppen CO , NO , NH , CH und andere (4,9). Wenn man die aufgezählten Gruppen blockiert (neutralisiert), erhält man ein elektrisch neutrales Molekül, das zur Wechselwirkung mit einem Reagenz nicht fähig ist, und nur eine Bindungszerreißung mit Freisetzung einer aktiven Gruppe stellt seine Reaktionsfähigkeit wieder her. Außerdem wird das Blockieren der genannten Gruppen in der Regel von der Bildung der Seitenverbindungen zwischen einzelnen Polypeptiden begleitet, was die Stabilisierung des Eiweißmoleküls und Steigerung dessen Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Wärme, Fermenten und ande-

ren chemischen Reagenzien hervorruft.

Als Konservanten dienen in der ersten Versuchsreihe Formaldehyd und basisches Aluminiumsulfat. Beide Reagenzien wurden zum Konservieren der Schaffelle verwendet. Formaldehyd ist unter den carbonylhaltigen Verbindungen einer der aktivsten. Dank seiner guten Löslichkeit und niedrigen Molekulargewichts hat Formaldehyd eine hohe Diffusionsfähigkeit.

Bei Wechselwirkung des Formaldehyds mit Kollagen entstehen sehr beständige Verbindungen, die sogar bei starken Einwirkungen auf Eiweiß nicht zerstört werden; es entstehen auch einige wenig beständige Produkte, die bei der Behandlung des gegerbten Kollagens mit Säure- oder Salzlösungen zerfallen.

Formaldehyd ist ein starkes Antiseptikum, tötet die meisten Keimarten. In der Literatur sind die Angaben zu finden, die besagen, daß unter Einwirkung der 0,001prozentigen Formaldehydlösung die Milzbrandsporen nach 60 Min. absterben, während *Staphylococcus aureus* in der Kultur unter Einwirkung der 0,4prozentigen Formaldehydlösung nach zwei Stunden abstirbt. Die bakteriziden Eigenschaften des Formaldehyds sind sowohl bei dessen Anwendung als Gaz, als auch in Form der Lösungen sehr deutlich und unter übrigen gleichen Verhältnissen je stärker, desto höher die relative Feuchtigkeit ist (13).

Also setzt die Formaldehydbehandlung die Reaktionsfähigkeit der Eiweiße herab (was auf die antisep-tischen und gerbenden Eigenschaften des Formaldehyd zurückzuführen ist) und es werden ungünstige Verhält-nisse für Autolyse und Fäulniserscheinungen geschaffen. Außerdem wird Rohstoff bei Formaldehydbehandlung nensg der Konservierung gleichzeitig unschädlich gemacht. Eine relativ hohe Geschwindigkeit des Formaldehydeindringens ins Gewebe erleichtert die Mechanisierung solcher Be-handlung.

Gleichzeitig hat die Anwendung von Formaldehyd für Fellebearbeitung auch einige Nachteile. Vor allem ist auf die negative Rolle der Ameisensäure hinzuweisen, die in den Lösungen des technischen Formalins enthalten ist und bei der Formaldehydoxydation entstehen kann. Die Ameisensäure zerstört die Eiweiße, insbesondere Epithelgewebeeweiße.

Außerdem wirkt sich die Flüchtigkeit des Formal-dehyds auf die Arbeitsbedingungen im Betrieb negativ aus.

Um die Wirkung der Ameisensäure zu bekämpfen, wurde zu der Lösung Hyposulfit hinzugefügt. Zur Formal-dehydbindung wurde Ammoniumsulfat zugesetzt. Die in Formaldehyd-hyposulfitlösungen konservierten Schaffelle werden durch folgende Kennzahlen charakterisiert (Tab.1):

Tabelle 1

	Nach der Behandlung in der Lösung und Abtropfen während 2 Stunden		Nach dem Salzen und Lagerung in Stapeln während 5 Tage	
	Durchschnitt	Schwankungen	Durchschnitt	Schwankungen
Feuchtigkeitsgehalt, %	55,6	54,6-57,7	53,6	50,1-54,9
Formaldehydgehalt:				
a) in % zur rohen Einwage	0,223	0,181-0,331	0,181	0,114-0,288
b) auf Trockensubstanz bezogen	0,861	0,682-1,179	0,670	0,439-1,082
Kochsalzgehalt:				
a) in % zur rohen Einwage	17,1	15,7-18,4	19,2	18,2-19,8
b) auf Trockensubstanz bezogen	63,2	56,2-75,8	71,1	60,8-74
Verhältnis Kochsalz /Feuchtigkeit/ ("K"), %	30,8	-	35,8	-
Schrumpfungstemperatur, °C	75,5	74-77	79,3	76-82
pH des Wasserauszugs	6,5	6,4-6,7	6,3	6,1-6,5

Von besonderem Interesse ist die Temperatur der Kollagenschrumpfung, die von starken Veränderungen im Aufbau der Eiweißmoleküle des Kollagens zeugt.

Die mit Formaldehydhyposulfitverbindungen konservierten Schaffelle behielten während längerer Lagerung (12 Monate) ihre Beschaffenheit, während die Kontrollpartie nach 12-monatlicher Lagerung Beschädigungen aufwies, die durch heftiges Wachstum von *Micococcus rubens* bedingt wurden.

Die Behandlung der Schaffelle mit Formaldehydammonium-Lösungen erwies sich ebenfalls sehr wirksam.

Tabelle 2

	Nach der Behandlung mit der Lösung und Abtrop- fen während 2 Stunden		Nach dem Salzen und Lagerung in Stapeln während 5 Tage	
	Durchschnitt	Schwankungen	Durchschnitt	Schwankungen
Feuchtigkeitsgehalt, %	55,9	55,6-56,2	53,7	52,8-54,5
Formaldehydgehalt:				
a) in% zur rohen Einwaage	0,215	0,202-0,229	0,185	0,179-0,192
b) auf Trockenubstanz bezogen	0,812	0,748-0,918	0,702	0,696-0,698
Kochsalzgehalt:				
a) in% zur rohen Einwaage	17,42	16,6-18,2	19,77	19,52-19,62
b) auf Trockensubstanz bezogen	65,8	61,5-72,9	75,1	70,9-76,2
Verhältnis Kochsalz (Feuchtigkeit)				
("K"), %	31,1	29,5-32,7	36,4	36,0-36,9
Schrumpfungstemperatur, °C	70	-	72	71-72
pH des Wasserauszugs	6,3	-	6,0	-

Obwohl diese Schaffelle gegenüber der ersten Versuchsreihe eine niedrigere Schrumpfungstemperatur haben, zeigten sie auch eine gute Haltbarkeit bei der Lagerung unter äußerst ungünstigen Bedingungen.

Zur Gewinnung des basischen Aluminiumsulfats wurden Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ verwendet.

Die Entstehung des basischen Salzes geht unmittelbar im Bad folgenderweise vor sich



Außer aktiver Reaktion des Aluminiumsalzes mit Eiweiß, infolgedessen die aktiven Gruppen blockiert werden und zusätzliche Seitenverbindungen entstehen, wird auch wegen des hohen pH(4,5-4,6) die Lebenstätigkeit der Keime unterdrückt. Der hohe pH-Wert wird durch die Gegenwart von freier Schwefelsäure bedingt.

Das basische Aluminiumsulfat ist weniger aktiv als Formaldehyd, und dessen Verbindung mit Kollagen ist wenig beständig. Doch hat die Anwendung der Aluminiumsalze den Vorteil, daß dieses Reagenz die Arbeitsbedingungen negativ nicht beeinflußt. Ferner sind dabei keine Zusatzstoffe erforderlich, um die Kollagenhydrolyse vorzubeugen.

In unseren Versuchen bedienten wir uns konservierenden Lösungen, die 10g/L Aluminiumkaliumsulfat und 312g/L Kochsalz enthielten. Die mit Hilfe der be-

beschriebenen Methode konservierten Schaffelle hatten die Schrumpfungstemperatur 68-70°C und den pH-Wert des Wasserauszuges -- von 4,6 bis 4,7. Die Schaffelle wiesen eine gute Haltbarkeit beim Transport und Lagerung während zwei Monate (ohne irgendeine zusätzliche Bearbeitung) auf. Nach dem Salzen mit Kochsalz steigert ihre Haltbarkeit bis auf 12 Monate.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeugen von der Wirksamkeit der Kohversierungsmethoden, die sich auf die Anwendung solcher Konservanten gründen, die die Reaktionsfähigkeit der Eiweiße bedeutend herabsetzen. Es ist zu beachten, daß die in dieser Versuchsreihe verwendeten Konservanten für die Konservierung nur bestimmter tierischer Rohstoffe dienen können.

In unseren weiteren Untersuchungen beabsichtigen wir, entsprechende chemische Reagenzien auch für Konservieren anderer Materiale, nämlich Blut, Därme usw. zu erfinden.

Schlußfolgerungen

1. Zur Konservierung der tierischen Rohstoffe können verschiedene physikalische sowie chemische Methoden, die sich auf Anabiose- und Abioseprinzip gründen, verwendet werden.

2. Eine der universellen Konservierungsmethoden, bei der die Behaltung eines relativ hohen Feuchtigkeits-

211

gehalts im Gewebe nicht unbedingt ist, ist die Entwässerung. Die Wahl der Entwässerungsmethode wird durch Rohstoffart und Besonderheiten deren Behandlungstechnologie bedingt.

3. Falls man bei der Konservierung im Rohstoffgewebe eine relativ hohe Wassermenge (über 38 Prozent) behalten soll, ist es zweckmäßig, die hochaktiven Reagenzien, die die Reaktionsfähigkeit der Eiweiße herabzusetzen vermögen, die Bildung der Seitenbindungen fördern und das Eiweißmolekül stabilisieren, anzuwenden.

4. Als Fellkonservanten ist es zweckmäßig, Formaldehyd und seine Derivate - Formaldehydhyposulfit - und Formaldehydammoniumverbindungen sowie das basische Aluminiumsulfat (wird bei der Aluminiumsulfathydrolyse gebildet) anzuwenden.

L I T E R A T U R

1. Заварзин А.А., Шелкунов С.И. Руководство по гистологии, Медгиз, 1954.
2. Кузнецов Б.А. Основы товароведения пушно-мехового сырья. Заготиздат, 1952.
3. Гаевой Е.В., Хлудеев К.Д. Гистология кожного покрова млекопитающих, изд. Цетпросоюза, 1957.
4. Михайлов А.Н. Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
5. Крылова Н.Н., Лясковская Ю.И. Биохимия шкуры, Пищепромиздат, 1957.
6. Анфимов А.Н. и др. Технология мяса и мясопродуктов, Пищепромиздат, 1959.
7. Соколов А.А. и др. Технология мяса и мясопродуктов, Пищепромиздат, 1960.
8. Бабакина В.Г. и др. Микробиология кожевенного сырья., Гизлегпром, 1939.
9. Чернов Н.В. и др. Химия кожевенного и мехового производства, Гизлегпром, 1957.
10. Агеев Л.М., Бабин Ф.П., Смирнов В.А. Технология важнейших отраслей пищевой промышленности, часть IV "Пищпром", изд. ВПИ, М., 1961.
11. Пожарийская Л.С., Либерман С.Г., Горбатов В.М. Кровь убойных животных и её переработка, Пищепромиздат, 1960.
12. Гаевой Е.В. Методы обработки кожевенного и мехового сырья за рубежом, Цинтипещепром, 1961.
13. Орлов Е.И. Формальдегид, его добывание, свойства и применение, ОНТИ, М., 1935.
14. "The chemistry and technology of leather", F.O'Flaherty, W.T.Roddy, R.M.Zollar, vol.1, New-York, 1956.
15. Hauck R., Lollar R., ALCA, 53, 3(1958).
16. Safarik P. "Mikrobiologie kozelustvi", Kozarstvi, 6, 1956.
17. Kritzingер C.C., Zgl J., ALCA, 49, 3, 1954.
18. "Beef, veal and lamb operations", Chicago, 1954.
19. Kritzingер C.C., ALCA, 49, 3, 1954; ALCA, 37, 6, 1953.
20. Hausem W., Rev. techn. inds cuir. 47.3.1955.
- 16.

Зак.245 ВНИИМП