

Brauchbarkeit von Ranzigkeitsreaktionen bei Pökelwaren
und Dauerwurst

R. Grau - Kulmbach

D - 5

Die Sicherung des sehr subjektiven organoleptischen Befundes durch objektive Meßverfahren ist bei der Ermittlung der Ranzigkeit von Fetten und fett-haltigen Fleischerzeugnissen wichtig. Die Erscheinung der Ranzigkeit, besser, der oxydativen Ranzigkeit konnte durch eingehende Studien vieler Forscher in ihren Grundlagen geklärt werden. Hierbei spielen sowohl die im Anfang des Ranzigwerdens erscheinenden freien Fettsäuren und Peroxide als auch die im Verlaufe der Ranzigkeit entstehenden Oxyfettsäuren und vor allem Aldehyde eine überragende Rolle. Die Ranzigkeitsteste sind daher auf die genannten Zwischen- und Endprodukte abgestellt. Wir kennen die Säurezahl (SZ), die Peroxidzahl (POZ), die Verseifungsfarbzahl (VFZ), als Maßstab für die während des Ranzigwerdens entstehenden Oxyssäuren, und neuerdings die Thiobarbitursäurezahl (TBSZ), die auf einer Reaktion mit Malonaldehyd bzw. analogen Verbindungen, als Produkte der fortgeschrittenen oxydativen Ranzigkeit beruhen.

Die Beziehungen der genannten Zahlen untereinander und zum organoleptischen Test sind zwar bekannt, werden aber verschieden beurteilt.

Romero und Gonzales-Quijano (1) fanden bei ranzigem Schmalz eine gute Übereinstimmung zwischen dem organoleptischen Befund und der POZ und TBSZ. Ähnlich urteilten Täufel und Zimmermann (5), die die Ausführung der TBSZ neben der Bestimmung der POZ zur Beurteilung des Zustandes von Nahrungsfetten empfehlen.

Grabowski et al. (6) machen jedoch darauf aufmerksam, daß bei Hühnerfett, Hühnerbrustkonzentrat und bei dem zum Braten von Geflügel benutzten Butterschmalz die TBSZ mit dem organoleptischen Befund besser übereinstimmen als die POZ und SZ.

Während Tarladgis et.al. bei erhitztem Fleisch von guter Beziehung sprechen, weist der Jahresbericht 1958/59 der American Meat Institute Foundation (AMIF) (3) auf eine Diskrepanz zwischen TBSZ und organoleptischer Beurteilung bei gebratenem Schweinefleisch hin.

Younathan und Watts (8) untersuchten die mitunter schlechte Parallelität zwischen TBSZ und POZ näher und fanden, daß bei Schweinefleisch wegen der Teilnahme der an Eiweiß gebundenen Lipide bzw. der Phospholipide die Ausführung der TBSZ im ganzen Gewebe höhere Werte ergäbe als die im isolierten Neutralfett.

Frisch zubereitete, mit Salbei versetzte Wurst zeigte nach Hall und Mackintosh (12) auf Ranzigkeit deutende Peroxidzahlen. Als Grund hierfür geben die Autoren den katalytisch wirkenden Chlorophyllgehalt des Salbeis an.

Anlässlich einer großen Versuchsreihe, in der Erzeugnisse aus Fleisch von Schweinen, die zum üblichen Futter zwei verschiedene Vitamin E-Zulagen (I und II) erhalten hatten, untersucht wurden, kamen das aus Flomen hergestellte Schmalz, ferner gepökelter und geräucherter Bauchspeck und schließlich die Dauerwurstsorten Salami und Cervelat zur Anwendung. Als Kontrolle dienten Erzeugnisse aus Schweinen, die ohne Vitamin E-Zulage, sonst aber in gleicher Weise gefüttert wurden.

Die Untersuchungen an dem bis zu 11 Monaten bei Zimmertemperatur gelagerten Schweineschmalz zeigte eine enge Parallelität zwischen POZ, VFZ, TBSZ und zur subjektiven Sinnenprüfung; die zeitlichen Veränderungen der SZ sind in-

dessen wesentlich geringer, d.h. sie zeigen einen mit der Dauer der Lagerung nur geringen Anstieg, meist mit nachfolgender ebenso leichter Senkung (Tabelle 1).

Tabelle 1

Thiobarbitursäurezahlen bei Schweineschmalz

	Lagerung bei 20°C nach Monaten				Lagerung bei Zimmertemperatur nach Monaten			
	1	4	9,5	11	1	4	9,5	11
Kontrolle	0	0,20	0,31	0,35	0,44	0,26	12,51	10,28
Versuch I	0,10	0,13	0,23	0,25	0,19	0,29	0,84	0,60
Versuch II	0	0,20	0,27	0,27	----	0,16	0,70	0,60

Anders aber verhalten sich die Zahlen bei den gepökelten, fermentierten, geräucherten und gereiften Fleischerzeugnissen.

Die Ranzigkeitsteste wurden im isolierten Fett von Bauchspeck und den beiden Dauerwurstsorten durchgeführt. Beim Bauchspeck wurde dabei so verfahren, daß jeweils 2 cm.dicke Scheiben entschwartet, zerschnitten und 1mal grob gewolft wurden. Das so zerkleinerte Material wurde im Becherglas im Wasserbad kurz geschmolzen und durch ein Leinentuch gepreßt. In das so erhaltene, noch wasserhaltige Fett wurde trockenes Na_2SO_4 und etwas Kieselgur verrieben. Danach wurde das Fett im Trockenschrank bei 50°C durch ein Fettfilter klarfiltriert.

Die Dauerwürste wurden ohne Wursthaut in kleine Stücke zerschnitten und 2mal durch den Wolf bei mittlerer Lochscheibe gedreht. Das so erhaltene Material wurde mit genügend trockenem Na_2SO_4 im Mörtel verrieben und das Gemisch in Extraktionshülsen 5 Std.lang mit Petroläther (Sdp.40°C) im Soxhlet extrahiert. Nach Abdestillieren des größten Teiles des Petroläthers wurden die letzten Reste des Extraktionsmittels durch öfteres Absaugen im Vakuumtrockenschrank bei 30-40°C entfernt. Darauf wurde das Fett im Wasserbad kurz geschmolzen und mit trockenem Na_2SO_4 und Kieselgur im Trockenschrank bei 50°C klar filtriert. Die Einwirkung von Wärme wurde in allen Stadien möglichst kurz gehalten.

Die Ergebnisse beim isolierten Fett des gepökelten und geräucherten Bauchspecks (s.Tabelle 2) waren folgende:

Tabelle 2

Thiobarbitursäurezahlen bei Bauchspeck

	Lagerung bei 20°C nach Monaten			Lagerung bei 10°C nach Monaten		
	1	4	11	1	4	11
Kontrolle	0,11	0,28	0,20	0,15	0,25	0,29
Versuch I	0,29	0,29	0,30	0,42	0,22	0,32
Versuch II	0,39	0,31	0,27	0,29	0,33	0,37

Während POZ und TBSZ sich bis zu 11 Monaten langer Lagerung nur wenig veränderten, zeigten VFZ und SZ kräftige Anstiege; beide Werte stimmten nicht mit dem organoleptischen Test überein, sondern deuteten schon nach

kurzer Zeit auf Ranzigkeit hin, obwohl der Bauchspeck von einwandfreier Beschaffenheit war. Der Anstieg der SZ war teils den beim Pökeln entstehenden saueren Reaktionsprodukten aus fleischeigenen bzw. als Pökelhilfsmittel zugegebenen Zuckern und teils den im Rauch enthaltenen Säuren zuzuschreiben. Auch der starke Anstieg der VFZ war hier kein Hinweis auf eingetretene Ranzigkeit; es wird vielmehr vermutet, daß Produkte der nicht-enzymatischen Bräunungsaktion das Ergebnis beeinflussen haben.

Die bei den Dauerwürsten gefundenen Werte sind von der für diese Wurstart typischen Herstellung, wie Pökeln, Räuchern und vor allem Reifen noch stärker beeinflusst worden. Hier zeigten nur noch die Peroxydzahlen Beziehungen zur Fettranzigkeit. Die Säurezahlen stiegen mit der Herstellung beträchtlich an, hauptsächlich hervorgerufen durch das Entstehen der durch die Reifung bedingten Milchsäure. Auch die VFZ lag beachtlich höher als normal. Wahrscheinlich werden hier, ähnlich wie beim Bauchspeck, Reaktionsprodukt der Maillard-Bräunung an der Farbvertiefung teilnehmen. Ganz unnormal jedoch verhielt sich die TBSZ. Es muß hier erwähnt werden, daß bei den Rohwürsten die Untersuchungen in folgenden Stadien der Herstellung erfolgten: 1) im Brät, 2) nach der Umrötung, 3) nach dem Räuchern und schließlich 4) - 6) nach 1 1/2, 4 und 11 Monaten der Lagerung. Die TBSZ war unmittelbar nach dem Umröten am höchsten, sie betrug bis zu 4,5, sank dann nach dem Räuchern erheblich, und hatte nach 1 1/2 monatiger Lagerung ihr Minimum, das im großen und ganzen etwas über der für Schweineschmalz gefundenen TBSZ lag. Bei weiterer Lagerung - gemessen wurde bis zu 4 Monaten - stieg die TBSZ langsam wieder an, (Tabelle 3).

Tabelle 3

Thiobarbitursäurezahlen bei Dauerwürsten

	Cervelatwurst				Salamiwurst			
	nach Umrö- ten	nach Räu- chern	nach 1,5 Mon.	nach 4 Mon.	nach Umrö- ten	nach Räu- chern	nach 1,5 Mon.	nach 4 Mon.
Kontrolle	--	1,13	0,74	0,75	2,92	1,51	0,28	0,42
Versuch I	3,74	1,03	0,62	0,78	3,39	1,16	0,56	0,83
Versuch II	2,02	1,23	0	0,55	4,51	3,00	0,42	0,91

Bei dem Versuch, zu einer Klärung für dieses ungewöhnliche Verhalten wird es nützlich sein, sich über die Aussagemöglichkeit der TBZ zu unterrichten.

Die 2-Thiobarbitursäure reagiert mit Malondialdehyd bzw. seinen Tautomeren Hydroxyacrolein und Epihydrinaldehyd unter Bildung eines roten Reaktionsproduktes, dessen wäßrige Lösung ein Absorptionsmaximum bei 535 nm zeigt. Die Empfindlichkeit beträgt bis zu 10^{-8} Mol Malondialdehyd in 100 ml Lösung (2, 4). Schmidt (4) gibt an, daß auch gewisse Pyridinderivate analoge Reaktionen gaben, weil sich infolge Säurehydrolyse die genannten Tautomeren bilden. Yu und Sinnhuber (10) machen auf störende Substanzen in tierischem Gewebe aufmerksam, die mit 2-Thiobarbitursäure unter Bildung von gelben und orangefarbenen Verbindungen zu fehlerhaft hohen Werten führen können. Tarladgis et al. (11) empfehlen daher eine Destillation des entstandenen Malondialdehyds, um so die Störungen durch nicht-flüssige Verbindungen zu vermeiden. Auf einen weiteren Fehler weisen Zipser und Watts (9) hin. So können höhere Nitritmengen im Fleischerzeugnis die TBSZ stark erniedrigen. Die Autoren halten daher die Beseitigung des Nitrits durch Zugabe von Sulfanilamid für erforderlich.

Diese Literaturangaben geben jedoch keinen Aufschluß über den Verlauf der TBS-Werte bei den untersuchten Dauerwürsten, Da nach einer Lagerzeit von 1 $\frac{1}{2}$ Monaten die TBS-Zahlen sich normalen Werten nähern. Die hohen Anfangswerte lassen sich mithin nicht leicht erklären. Es könnte möglich sein, daß bei der sog. Umrötung Verbindungen in der Wurstmasse entstehen, die für die Geschmackswandlung der umgeröteten Wurst eine Rolle spielen. Da diese Stoffe mit 2-Thiobarbitursäure rote Verbindungen geben, scheinen sie aldehydartiger Natur zu sein. Im Verlaufe der weiteren Behandlung der Rohwürste (Räuchern, Lagern) scheinen die fraglichen Stoffe ihren Charakter zu ändern, denn die TBSZ sinkt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die mit 2-Thiobarbitursäure anfärbbaren Verbindungen z.B. aus den feinen Fettsäuren oder in Wechselwirkung mit diesen entstehen.

Da das Verhalten der TBSZ bei Dauerwürsten wegen der anderen Themenstellung nicht weiter verfolgt werden konnte, soll diese Mitteilung auch dazu dienen, zu weiteren Forschungen anzuregen. Es wird nicht für ausgeschlossen gehalten, daß zur Kenntnis der Geschmacksbildung bei der Dauerwurstherstellung auch auf diesem Wege beigetragen werden kann.

Literaturübersicht

1. Romeo, A.V. u. R.G. Gonzales-Quijano: Grasas y Accites 7, 229 (1950).
2. Sinnhuber, R.O. u. T.C. Yu: Food Technol. 12, 9 (1958).
3. AMIF: Jahresbericht 1958/59; Bull. 43 vom Januar 1960.
4. Schmidt, H.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 61, 127 (1959).
5. Täufel, K. u. R. Zimmermann: Fette, Seifen, Anstrichmittel 61, 836 (1959).
6. Grabowski, T., H. Weislo u. A. Niewiarowicz: Roczniki Technol. Chem. Zywnosci 6, 432 (1960).
7. Tarladgis, B.G., B.M. Watts, M.T. Younathan u. L. Dugan jr.: J. Amer. Oil Chem. Soc. 37, 44 (1960).
8. Younathan, M.T. u. B.M. Watts: Food Res. 25, 538 (1960).
9. Zipser, M.L. u. B.M. Watts: Food Technol. 16, 102 (1962)
10. Yu, T.C. u. R.O. Sinnhuber: Food Technol. 16, (6), 115 (1962)
11. Tarladgis, B.G., A.M. Pearson u. L.R. Dugan jr.: J. Amer. Oil Chem. Soc. 39 34 (1962).
12. Hall J.L. u. D.L. Mackintosh: J. Food Sci. 29, 420 (1964)

Zusammenfassung

1. Im Rahmen einer Versuchsreihe über das Verhalten von Erzeugnissen aus Fleisch von Schweinen, die mit Vitamin E-Zulagen gefüttert waren, wurden bei Schmalz, gepökeltem und geräuchertem Bauchspeck und den Dauerwurstsorten Cervelat und Salami folgende Ranzigkeitsreaktionen ausgeführt: Peroxidzahl (POZ), Säurezahl (SZ), Verseifungsfarbzahl (VFZ) und Thiobarbitursäurezahl (TBSZ).
2. Bei Schmalz stiegen POZ, VFZ und TBSZ mit der Lagerdauer weitgehend parallel an; die SZ veränderte sich hingegen nur wenig.
3. Bei Bauchspeck zeigten mit der Länge der Lagerzeit POZ und TBSZ gleichlaufendes schwaches Ansteigen. SZ und VFZ hingegen wuchsen kräftig an. Der Anstieg der SZ erklärt sich durch Miterfassung von Milchsäure und sauer reagierenden Rauchprodukten, der Anstieg der VFZ durch Anwesenheit von Maillard-Körpern.
4. Bei beiden Dauerwurstsorten Cervelat und Salami zeigte das isolierte Fett zwar normale Peroxidzahlen, doch waren alle anderen Zahlen stark erhöht, obwohl die Würste organoleptisch einwandfrei waren. Der starke Anstieg der SZ war aus der kräftigen Milchsäurebildung bei der Reifung der Wurst, die höhere VFZ aus der nicht-enzymatischen Bräunungsreaktion, die in der Wurst stattfindet, zu erklären. Die sehr hohen Werte der TBSZ nach dem Umrötungsvorgang zeigen wahrscheinlich das Auftreten geschmacksbildender aldehydartiger Verbindungen an, die sich mit 2-Thiobarbitursäure röt färben. Das darauf folgende Absinken der Werte bis zu leicht erhöhten "normalen" Zahlen deutet auf allmähliche Veränderung des Aromas hin.
5. Es wird zu weiteren Untersuchungen angeregt.

Zusammenfassung

1. Im Rahmen einer Versuchsreihe über das Verhalten von Erzeugnissen aus Fleisch von Schweinen, die mit Vitamin E-Zulagen gefüttert waren, wurden bei Schmalz, gepökeltem und geräuchertem Bauchspeck und den Dauerwurstsorten Cervelat und Salami folgende Ranzigkeitsreaktionen ausgeführt: Peroxidzahl (POZ), Säurezahl (SZ), Verseifungsfarbzahl (VFZ) und Thiobarbitursäurezahl (TBSZ).
2. Bei Schmalz stiegen POZ, VFZ und TBSZ mit der Lagerdauer weitgehend parallel an; die SZ veränderte sich hingegen nur wenig.
3. Bei Bauchspeck zeigten mit der Länge der Lagerzeit POZ und TBSZ gleichlaufendes schwaches Ansteigen. SZ und VFZ hingegen wuchsen kräftig an. Der Anstieg der SZ erklärt sich durch Miterfassung von Milchsäure und sauer reagierenden Rauchprodukten, der Anstieg der VFZ durch Anwesenheit von Maillard-Körpern.
4. Bei beiden Dauerwurstsorten Cervelat und Salami zeigte das isolierte Fett zwar normale Peroxidzahlen, doch waren alle anderen Zahlen stark erhöht, obwohl die Würste organoleptisch einwandfrei waren. Der starke Anstieg der SZ war aus der kräftigen Milchsäurebildung bei der Reifung der Wurst, die höhere VFZ aus der nicht-enzymatischen Bräunungsreaktion, die in der Wurst stattfindet, zu erklären. Die sehr hohen Werte der TBSZ nach dem Umrötungsvorgang zeigen wahrscheinlich das Auftreten geschmacksbildender aldehydartiger Verbindungen an, die sich mit 2-Thiobarbitursäure röt färben. Das darauf folgende Absinken der Werte bis zu leicht erhöhten "normalen" Zahlen deutet auf allmähliche Veränderung des Aromas hin.
5. Es wird zu weiteren Untersuchungen angeregt.

La possibilité d'emploi des réactions de rancissement dans le domaine des produits saumurés et des saucissons secs.

par R. Grau, Kulmbach

1. Au cours d'une série d'essais qui avait pour but d'analyser les produits à base de viande des porcs dont l'alimentation se faisait à apport de vitamine E, nous avons été amenés à faire plusieurs réactions de rancissement qui avaient chacun pour objet le saindoux, le lard de ventre saumuré et fumé et certains saucissons secs, en l'espèce du cervelat et du salami: indice de peroxyde (POZ), indice d'acide (SZ), indice colorimétrique de saponification (VFZ) et indice d'acide thio-barbiturique (TBSZ).
2. Au cas du saindoux on a pu constater que les indices POZ, VFZ et TBSZ montaient en fonction directe de la durée de l'entreposage, les valeurs respectives se déplaçant parallèlement dans la plupart des cas; l'indice SZ ne changeait que très peu.
3. Au cas ~~xxx~~ du lard de ventre les indices POZ et TBSZ montaient assez peu, mais toujours en fonction directe de la durée de l'entreposage et en déplacement parallèle. Les indices SZ et VFZ par contre montaient de façon assez forte. L'augmentation de l'indice SZ s'explique par le fait que l'acide lactique et les Composés de fumée aux propriétés acides y sont compris, l'augmentation de l'indice VFZ s'explique par la présence des substances de Maillard.
4. Au cas des saucissons crus, voir du cervelat et du salami, l'indice de peroxyde de la graisse isolée était normal, tandis que les autres indices étaient très élevés malgré l'état organoleptiquement impeccable des saucissons. L'augmentation forte de l'indice SZ s'explique par la formation assez intense de l'acide lactique au cours du murissement du saucisson, l'augmentation de l'indice VFZ s'explique par la réaction non-enzymatique de brunissement dont le saucisson est l'objet. Le fait que les indices TBSZ soient très élevés une fois que le processus de rougissement a pris fin, semble indiquer la formation de certains composés déterminateurs du goût dont la couleur vire au rouge en présence de l'acide 2-thiobarbiturique. Lorsque les indices baissent dans la suite et reprennent des valeurs presque "normales", la surélévation n'étant plus très petite, il y a en même temps un changement d'arôme qui est amorcé.
5. On propose de pousser plus loin encore les recherches sur ce point.