

XII. EUROPÄISCHER KONGRESS DER FLEISCHFORSCHER
SANDEFJORD, 14.—19. AUGUST 1966

C 3

**DIE VERÄNDERUNGEN
IM GEHALT FLÜCHTIGER RIECHSTOFFE
IM LAUFE DER VERLAGERUNG
UND VERDERBNISS DES FLEISCHES**

Ing. Drahoslav Klíma

**FORSCHUNGSINSTITUT FÜR FLEISCHWIRTSCHAFT
BRNO • TSCHECHOSLOWAKEI**

DIE VERÄNDERUNGEN IM GEHALT FLÜCHTIGER RIECHSTOFFE IM LAUFE DER VERLAGERUNG UND VERDERBNIS DES FLEISCHES

In diesem Forschungsauftrage wäre zu suchen aus dem Kriterium für quantitative Beurteilung des Fleisches aus dem Gesichtspunkte seines Frischezustandes.

Der empfindlichste Indikator beginnender mikrobieller Zersetzung des Fleisches ist die Entstehung intensiv stinkender Stoffe. Wir haben deshalb unsere Arbeit der Verfolgung quantitativer Veränderungen im Gehalte einiger flüchtiger Stoffe gewidmet. Im Betrachtung aller dieser Produkte der Zersetzung der Eiweisstoffe und Aminosäure, es handelt sich hauptsächlich um niedrigere Fettsäuren, Ammoniak, Amine, einige Karbonylverbindungen und einige Schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff und Mercaptane. Wie es aus den literaren Angaben zu ersehen ist, ist der entscheidende Zustand beginnender Verdorbenheit des Fleisches relativ starker Aufstieg des Gehaltes der flüchtigen Fettsäuren und Stickstoffbasen, das ist des Ammoniaks und den Aminen (1, 2, 3, 4). Der grösste Teil dieser Arbeiten sich diesen Probleme bescheftigend führt nur Gesamtgehalt dieser Stoffe ein, während die relative Vertretung einiger Komponenten war nicht quantitativ verfolgt. Nur Hillig (5) konstatierte, dass bei den frischen Fischen ist der Gehalt der Ameisensäure beinahe Null, so das der grösste Teil flüchtiger Fettsäuren bildet die Essigsäure. Erst in der fortschreitender Zersetzung beginnt die Erscheinung der Ameisensäure, deren Menge bis 50 % aus allen Fettsäuren erreicht. Kisuka u. Saruta (6) dem entgegen erwähnen, dass im frischen Fleische hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure sind enthalten, dagegen im verdorbenen Fleische auch höhere Fettsäuren vertreten sind bis Kaprylsäure. Gleichzeitig ist es bei den flüchtigen Stickstoffbasen, wo nur qualitative Verhältnisse bekannt sind.

In dieser Etape unserer Arbeit haben wir deshalb die Veränderungen im gänzlichen Gehalt flüchtiger Fettsäuren, Ameisensäure, im gänzlichen Gehalt flüchtigen Stickstoffbasen und flüchtiger Amine.

Zur Isolierung flüchtiger Stoffe haben wir die laufende Art der Destillation mit Wasserdampf verwendet. Die Säuren haben wir durch ansäuern homogenisierter Probe mit Phosphorsäure, Stickstoffbasen durch alkalisieren mit Phosphatpuffer bis pH 8 verdrängt. Der Gesamtgehalt der flüchtigen Säuren haben wir mit potentiometrischen Titration des Destilates mit 0,1 N NaOH bestimmt. So neutralisiertes Destilat haben wir am Wasserbade verdampft und im Abdampfückstande haben wir die Ameisensäure mit Oxydation mit Kaliumpermanganat im alkalischen Milieu bestimmt. Flüchtige Stickstoffbasen haben wir aufgefangen in 0,1 N HCl und durch potentiometrischen Titration

haben wir ihren ganzen Gehalt bestimmt. Nach erwiederter ansäuern haben wir das Destilat am Wasserbade abgedampft. Der Gehalt der Aminen haben wir im Abdampfückstand durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gleich wie die Ameisensäure bestimmt. Gleichzeitig mit Destilationsbestimmung der Stickstoffbasen haben wir Ammoniak kolorimetrisch mit Nesslerischen Reagens nach ausfällen der Eiweisstoffe mit Trichloressigsäure bestimmt. Alle Resultate in den Tafeln sind im ml 0,1 N NaOH oder HCl auf 100 g des Fleisches erwähnt. Erwähnte Werte sind Durchmesser aus sechs Proben wie des Rind- so auch Schweinfleisches.

In der Tafel Nr. 1. sind die Veränderungen in gänzlichen Gehalte flüchtigen Fettsäuren und Ameisensäure während der Verlagerung erwähnt. Das Fleisch war die ersten vier Tage bei Kühlraumtemperatur und weitere Tage bei Zimmertemperatur verlagert.

TAFEL Nr. 1

| Tage der Verlagerung | Flüchtige Säuren Gesamtgehalt ml 0,1 NaOH/100 g | Ameisensäure ml 0,1N NaOH/100 g | Höhere Säuren ml 0,1 N NaOH/100 g | % Gehalt Ameisensäure (aus allen Säuren) |
|----------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| 2 | 1,20 | | | |
| 4 | 1,30 | | | |
| 6 | 2,60 | 0,80 | 1,80 | 40 |
| 8 | 4,90 | 1,70 | 3,20 | 34 |
| 10 | 6,80 | 2,80 | 4,00 | 41 |
| 12 | 7,60 | 2,90 | 4,70 | 37 |
| 14 | 8,40 | 2,90 | 5,50 | 35 |

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, dass in der Zeitdauer der beginnender Zersetzung starker Aufstieg in ganzen Gehalte flüchtiger Fettsäuren im weiterem Zeitraume etwas nachlässt. Ähnlicher Durchlauf hat auch der Gehalt der Ameisensäure, aber ihr Anteil im ganzen Gehalt der Säuren bleibt beinahe unverändert und bewegt sich im Kreise von 30 bis 40 %. In der Tafel Nr. 2. sind Veränderungen im Gehalte flüchtiger Stickstoffbasen im Ganzen und der Amine besonders erwähnt.

TAFEL Nr. 2.

| Tage der Verlagerung | Gesamtgehalt der flüchtigen Basen ml 0,1N HCl/100 g | Amine ml 0,1N HCl/100 g | Ammoniak % Gehalt aller Basen | Amine % Gehalt aller Basen |
|----------------------|---|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 2 | 10,6 | | | |
| 4 | 10,4 | 2,18 | | |
| 6 | 11,2 | 2,32 | 79,3 | 20,7 |
| 8 | 24,6 | 3,70 | 85,0 | 15,0 |
| 10 | 32,9 | 4,12 | 87,5 | 12,5 |
| 12 | 34,1 | 4,20 | 87,7 | 12,3 |
| 14 | 34,8 | 4,20 | 87,9 | 12,1 |

Die Resultate der Analysen in dieser Tafel erwähnten haben ähnlichen Durchlauf wie die Veränderungen im Gehalte der Säuren. Ebenfalls in der Periode beginnender Zersetzung entsteht starker Aufstiege gänzlichen Gehaltes Stickstoffbasen. Relativer Gehalt der Amine bleibt während der ganzen durchlaufende Periode ziemlich konstant und bewegt sich im Kreise 12 bis 22 %. Aus diesem zu ersehen, das der grösste Anteil aller Stickstoffhaltiger Basen bildet Ammoniak 78 bis 88 %. Aus allen diesen Resultaten entsteht, dass bei beginnender Fleischzersetzung entsteht Aufstiege des Gehaltes flüchtiger Fettsäuren und auch der flüchtigen Basen. Mit rücksicht darauf, das die spezifische Methode für direkte Bestimmung der niedrigen Fettsäuren nicht existiert, und ist deshalb notwendig ihre Isolation durch Destilation, ist vorteilhafter für die Bestimmung des Frischezustandes des Fleisches die Bestimmung des Gehaltes der Stickstoffhaltigen Basen. Weil der grössere Anteil bildet der Ammoniak, ist möglich seine direkte kolorimetrische Bestimmung zu verwenden. Sehr gut hat sich bewährt die kolorimetrische, sehr einfache und schnelle Methode mit Verwendung Nesslerischen Reagenz nach enteiuweissung des Homogenats des Fleisches mit Trichloressigsäure. Die Ergebnisse der Vergleichung der Sinnesprüfung des Fleisches und des Ammoniakgehaltes bei 94 Proben des Rind- und Schweinefleisches sind in der Tafel Nr. 3. durchgeführt.

TAFEL Nr. 3

| | Ammoniakgehalt mg % | | | | | |
|---|---------------------|------|------|------|------|------|
| frisches Fleisch | 10,8 | 14,3 | 15,7 | 17,0 | 17,0 | 17,0 |
| | 17,2 | 17,2 | 17,6 | 17,6 | 19,0 | 19,0 |
| | 19,0 | 19,7 | 20,8 | 20,8 | 21,0 | 21,4 |
| | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 22,1 | 22,1 | 22,1 |
| | 23,0 | 23,4 | 24,4 | 24,4 | 24,9 | 24,9 |
| | 25,3 | 25,7 | 27,3 | 28,4 | 28,6 | 28,6 |
| | 29,6 | 30,4 | 30,8 | 31,0 | 32,4 | 33,1 |
| | 35,7 | | | | | |
| verdächtiges Fleisch beginnende Zersetzung | 21,5 | 22,0 | 25,3 | 27,0 | 27,0 | 27,0 |
| | 27,4 | 27,5 | 33,0 | 33,0 | 34,4 | 35,7 |
| | 36,6 | 38,0 | 38,6 | 39,0 | 40,2 | 40,2 |
| | 40,2 | 41,2 | | | | |
| verdorbenes Fleisch | 28,6 | 31,4 | 31,8 | 33,0 | 34,2 | 35,1 |
| | 35,4 | 35,7 | 36,0 | 36,6 | 36,6 | 37,5 |
| | 38,2 | 39,0 | 39,0 | 39,2 | 41,2 | 41,5 |
| | 42,2 | 42,3 | 44,0 | 44,4 | 44,4 | 44,9 |
| | 47,2 | 49,4 | 49,4 | 52,0 | 55,9 | 59,0 |
| | 60,5 | | | | | |

Aus der statistischen Auswertung dieser Resultate geht die klare Korelation unter dem Gehalte des Ammoniaks und der Organoleptischen Eigenschaften des Fleisches. Aus diesen Resultaten ist möglich folgende Grenzwerte für die Beurteilung der Fleischqualität zu bestimmen.

| | |
|----------------------|-------------|
| Frisches Fleisch | bis 30 mg% |
| Verdächtiges Fleisch | 30—35 mg% |
| Verdorbenes Fleisch | über 35 mg% |

LITERATUR:

1. Smorodincev I. A. Biochimija mjaso. Moskva 1952
2. Dvořák Z.: Biochemie masa. Brno 1956
3. Schönberg F.: Arch. für Lebensmittelhygiene 4,92,1961
4. Schmidt E.: Ref. Chem. Zentralblatt 14,133,1962
5. Hillig F., Shelton R. L., Longrey J. H., Eisner J.: Chemical Indices of Decomposition in Cod. J. Assoc. of Agric. Chem. 41, 776, 1958
6. Kizuka, Saruta: Studies on the Inspection Method to Determinate the Freshness of Meat. Jap. J. Vet. Sci. 19, 205, 1957

ВЫВОДЫ

Изменения содержания летучих ароматических веществ при хранении и порче мяса.

В работе были исследованы изменения содержания некоторых летучих веществ жирных кислот и азотистых баз. Было установлено, что в начальной стадии порчи мяса наступает резкий подъем содержания как летучих жирных кислот так и азотистых баз. У кислот было установлено, что в течение всего периода отношение муравьиной кислоты к общему содержанию кислот остается без существенных изменений, также как отношение аминов к аммиаку.

Самым подходящим критерием для определения свежести мяса, поэтому было предложено качественное колориметрическое определение аммиака.

SUMMARY

Changes in the Contents of Volatile Flavoured Compounds During Storing and Spoiling of Meat.

The paper deals with changes in the contents of some volatile fatty acids and nitrogenous bases. It was ascertained that at the initial stage of meat spoiling the intense increase both of the contents of volatile fatty acids and nitrogenous bases occurs. As to acids, it was found that the relation of the formic acid to the total contents of acids remains during the whole period substantially unchanged which is identical with the relation of amines to ammonia.

Thus, the quantitative colorimetric determination of ammonia was proposed as the most suitable criterion for the determination of the freshness of meat.