

14THEUROPEAN MEETING
OF MEAT RESEARCH WORKERS

BRNO, CZECHOSLOVAKIA

AUGUST 26th - 31st 1968

SECTION

D 7

D. Klíma, R. Blanka, V. Veselá

Forschungsinstitut für Fleischwirtschaft Brno

Faktoren, die die Farbstabilität bei Schinken beeinflussen

Eines der wichtigsten Faktoren, die die Qualität von Fleischwaren, insbesondere von Dosenschinken, bestimmen, ist die Farbe und deren Stabilität im Anschnitt unter der Wirkung von Luft und Licht.

Unter diesen Bedingungen kommt es zu einer allmählichen Oxidation des Muskelfarbstoffes, die Farbe des Produktes wird anfangs blass, dann allmählich grau bis sie ganz grün wird. Die Geschwindigkeit dieser Veränderungen hängt besonders von den biochemischen Beschaffenheiten des Rohstoffes und von der Art des Pökelfahrens ab.

Die Empfindlichkeit des Muskelfarbstoffes gegenüber der Oxidation, wird durch die Bindung verschiedener Moleküle enthaltend, Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff wesentlich herabgesetzt. Die Stabilität dieser Additionsverbindungen von Myoglobin mit genannten Molekülen steigt z.B. in der Reihe Myoglobin - Oxy^{Na}myoglobin - CO Myoglobin - NO Myoglobin.

Die Stabilität der letzten Verbindung, NO Myoglobin, wird in der Fleischwarenherstellung zur Erzielung einer stabilen charakteristischen rosigen Farbe der Fleischerzeugnisse ausgenützt. Die eigentliche Komponente, die die Stabilität des Muskelfarbstoffes gegenüber Oxidation auch nach der Wärmebe-

arbeitung sichert, ist das Stickstoff-monoxyd, das durch die Nitritreduktion im Fleischpökungsprozess entsteht. Die Farbstabilität des Endproduktes hängt vor allem von der Nitritkonzentration ab. Durch die Wirkung des Luft-sauerstoffes auf NO - Myoglobin verläuft erstens die Verdrängung des Stickstoffmonoxids von der Verbindung mit Myoglobin und auf dessen Stelle tritt der Sauerstoff ein. Durch die Verdrängung des Stickstoffmonoxids wird aber der Farbstoff empfindlicher gegenüber der Oxidation des zentralen Eisenatoms. Die Menge des verdrängten Stickstoffmonoxids hängt vor allem von dem Verhältnis der Partialdrücke des Sauerstoffes und des Stickstoffmonoxids ab. Der Partialdruck des Stickstoffmonoxids ist proportional der Nitritkonzentration, da das Nitrit die Quelle des Stickstoffmonoxids ist. Diese Reaktion kann durch eine Gleichung, die der Gleichung der Verdrängung von Kohlenoxid aus der Verbindung mit Haemoglobin durch Sauerstoff ähnlich ist, dargestellt werden (1).



Die Reaktion verläuft in beiden Richtungen bis es zu einem Gleichgewicht, der durch Partialdrücke des Stickstoffmonoxids und des Sauerstoffes bestimmt ist, kommt:

$$K = \frac{(\text{NOmb}) (\text{O}_2)}{(\text{O}_2\text{mb}) (\text{NO})}$$

Da die Affinität des Myoglobins zum Stickstoffmonoxid viel grösser ist als zum Sauerstoff, wird unter normalen Bedingungen der Meisteil des Myoglobins mit Stickstoffmonoxid verbunden. Der Stickstoffmonoxid verfliegt als Gas sehr leicht aus dem Produkt, seine Menge wird aber bei genügendem Nitritgehalt durch dessen Reduktion ständig ergänzt und dadurch wird der nötige Stickstoffmonoxid-Partialdruck erhalten. Wenn aber die Nitritkonzentration zu gering ist, kann der Stickstoffmonoxidverlust nicht ergänzt werden,

sein Partialdruck fällt herab und der Stickstoffmonoxid wird allmählich durch Luftsauerstoff aus der Verbindung mit Myoglobin verdrängt. Nach der Verdrängung des Stickstoffmonoxids wird der Farbstoff sehr empfindlich, er wird oxidiert und daher kommt es zur Graugung der Farbe.

Die Feststellung, dass die Farbstabilität in grossem Masse von der Nitritkonzentration abhängig ist, ist durch eine Menge von Angaben bewiesen. In einer früheren Arbeit (2) wurde auf einfache Art das Verhältnis zwischen der Nitritkonzentration im fertigen Schinken und der Farbstabilität untersucht. In einer Reihe von 50 Schinkenproben wurde der Nitritgehalt bestimmt und nach 48 Stunden wurde bei den im Kühlraum gelagerten Proben grobsinnlich die Farbe im Anschnitt festgestellt. Dabei wurde konstatiert, dass bei Proben mit einem Nitritgehalt bis 2 mg% in 67 % der Fälle zur Graugung kam, bei einem Nitritgehalt von 2 bis 3 mg% trat bloß bei 13 % der Proben die Graugung ein und bei einem Nitritgehalt über 3 mg% kam es in keinem Fall zur Graugung. Diese Ergebnisse sind ungefähr in Übereinstimmung mit den Angaben von Fredholm (3), der die Nitritkonzentration von 4 bis 8 mg% als optimal bezeichnet.

Methodik

Messung der Fleischwarenfarbe

Für die Bewertung des Umrötungsgrades der Fleischwaren wurde die Methode nach Erdmann und Watts (4), die auf der Messung der spektralen Reflexionsabsorption bei 570 und 650 nm und der Auswertung des Extinktionsverhältnisses bei diesen zwei Wellenlängen beruht. Das Extinktionsverhältnis E_{570}/E_{650} ist ein Kriterium für den Umrötungsgrad des Fleischproduktes. Bei Fleischprodukten mit vollkommener Umrötung steht dieses Verhältnis nahe dem Wert 3,00; mit fortschreitender Oxidation sinkt es herab, bis es bei einer gänzlichen Oxidation dem Wert 1,50 nahe steht.

Die Messungen wurden auf einem Registrationspektrophotometer typ CF4R von der Firma Optica Milano durchgeführt.

Die Farbstabilität wurde durch folgende Methode geprüft: zuerst wurde das Verhältnis $E^{570}/650$ unmittelbar nach dem Anschneiden der Probe festgestellt; nachher wurde die Probe durch Leuchtröhrenlicht von einer Entfernung, die der Lichtintensität von 1000 Lux entspricht, beleuchtet. Diese Intensität wurde mit einem Luxmeter "Ljuskultur" aus Schweden gemessen. Die Probe wurde in speziellen Hältern festgehalten. Damit es nicht zur Austrocknung der Oberfläche kommt, wurde dieselbe während der Beleuchtung mit einer Polyäthylenfolie bedeckt. Immer in bestimmten Zeitintervallen wurde die Reflexionskurve und das Verhältnis $E^{570}/650$ registriert. Laut des Herabfallens dieses Verhältnisses kann man die Farbstabilität des Produktes beurteilen.

Die Bestimmung des Natriumnitrits

Für die Bestimmung des Natriumnitrits wurde die klassische kolometrische Methode nach Griess-Illosway benutzt. Die Probe wurde mit destilliertem Wasser homogenisiert und ohne Klärung filtriert. Vom Filtrat wurde ein aliquoter Teil zur eigentlichen kolorimetrischen Reaktion abgenommen.

Durchführung der Versuche

Vor allem war es notwendig eine objektive Methode zur Bestimmung der Farbstabilität bei Fleischwaren zu erarbeiten. Als Kriterium des Umrötungsgrades wurde das Extinktionsverhältnis bei 570 und 650 nm angewendet. Dieses Verhältnis schwankt bei gut umgeröteten Produkten (Schinken) um den Wert 3,00, während es mit fortschreitender Oxidation des Muskelfarbstoffes herabsinkt, bis es dem Werte 1,50 nahe steht.

Vor allem wurden die Veränderungen der Spektralabsorption

bei einigen Schinkenproben, die der Wirkung von Luftsauerstoff und Licht ausgestellt wurden, verfolgt. Der Verlauf dieser Veränderungen wird auf dem Bild Nr. 1 dargestellt. Wie es sich aus diesen Kurven ergibt, ist bei einem gut umgeröteten Produkt im frischen Anschnitt die Absorption bei der Wellenlänge von 650 nm sehr gering, während bei 570 nm die Absorption wesentlich höher liegt. Mit fortschreitender Oxidation des Farbstoffes kommt es zu einer milden Steigerung der Absorption bei 650 nm und zu grösserem Herabfallen bei 570 nm, sodass die Absorptionskurve in dem genannten Bereich flacher wird. Aus der Tabelle Nr. 1 sind die Resultate der Messungen der Spektralabsorption bei frischen Anschnitten von 20 Schinken- und Schulterproben ersichtlich. Da das angewendete Registrationsgerät eine logarithmische Charakteristik hat, ist die Entfernung von der Achse x der Extinktion direkt proportional. Zur Registrierung wurde ein normales Papier mit einer Millimeterteilung angewendet und die Absorption wird in mm ermittelt.

Ermittlung des Verhältnisses $E^{570}/650$ bei frischen Schinken

Tabelle Nr. 1

Probe	Absorption			Probe	Absorption		
	570 nm	650 nm	$E^{570}/650$		570 nm	650 nm	$E^{570}/650$
1	99	31	3,19	11	148	58	2,80
2	90	30	3,00	12	140	45	3,12
3	100	32	3,12	13	140	50	2,80
4	83	28	2,96	14	125	45	2,78
5	110	35	3,12	15	86	33	2,62
6	90	30	3,00	16	81	30	2,70
7	143	46	3,10	17	126	42	3,00
8	105	40	2,62	18	116	40	2,90
9	142	75	3,14	19	77	25	3,08
10	92	33	2,78	20	127	41	3,08

Der Durchschnittswert des Verhältnisses $E^{570}/650$ bei zwanzig Schinken- und Schulterproben im frischen Anschnitt war 2,94 - Minimalwert war 2,62 und Maximalwert 3,19.

In dem weiteren Versuch wurde die Veränderung des $E^{570}/650$ Verhältnisses bei Proben, die der Wirkung von Luftsauerstoff und Licht ausgestellt wurden, verfolgt. Die Probe wurde mit einer Leuchtröhre von einer 0,5 m- Entfernung beleuchtet. Die Resultate der Messungen stellt die Tabelle Nr. 2 dar.

Veränderungen des Verhältnisses $E^{570}/650$ bei der Oxidation des Farbstoffes durch Luftsauerstoff

Tabelle Nr. 2

Beleuchtungsdauer Stunden	P r o b e			
	1	2	3	4
0	3,04	2,82	3,14	3,12
1	2,60	2,28	2,70	2,90
2	2,17	2,21	2,32	2,21
3	1,83	1,81	1,84	2,21
24	1,55	1,55	1,66	2,04

Das Herabfallen des $E^{570}/650$ Verhältnisses ist anfangs ziemlich gewaltig, allmählich wird es langsamer, bis es einen Minimalwert ungefähr 1,60 erreicht; diese Feststellung ist mit den Angaben aus der Fachliteratur übereinstimmend. In der Tabelle Nr. 3 sind die Resultate eines gleichen Versuches dargestellt, bloß die Messungen wurden in regelmäßigen 30 Minuten-Intervallen durchgeführt.

Tabelle Nr. 3

Beleuchtungsdauer Minuten	P r o b e			
	5	6	7	8
0	2,90	3,00	2,88	3,01
30	2,24	2,33	2,32	2,90
60	2,01	2,22	2,15	1,95
90	1,94	2,11	2,06	1,98
120	1,80	1,95	1,97	1,95

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass es durch die Beleuchtung von Schinkenproben unter Luftzutritt zu einem sehr schnellen Herabfallen des $E^{570}/650$ Verhältnisses kommt. Um diese Erscheinung für die Bewertung der Farbstabilität von Fleischwaren ausnützen zu können, war es notwendig die geprüfte Methode zu standardisieren. Vor allem war es die Wahl der Art und Intensität der Beleuchtung. Für diesen Zweck haben wir das Licht einer normalen weissen Leuchtröhre, die einen genügend hohen Inhalt von aktinischem Kurzwellenlicht hat, gewählt. Die Entfernung der Probe von der Leuchtröhre wurde so gewählt, dass die Intensität der Beleuchtung 1000 Lux war. Damit es nicht zur Austrocknung der Proben kommt, waren diese während der Beleuchtung mit einer Polyäthylenfolie, die eine sehr gute spektrale Durchlässigkeit auch für UV Licht bis zu Wellenlängen von 240 nm aufweist, bedeckt. In den Tabellen 4. und 5 werden die Veränderungen des Verhältnisses $E^{570}/650$ bei Proben die mit einer Intensität von 1000 lx beleuchtet waren dargestellt, die Messungen waren immer nach 15 Minuten durchgeführt.

Tabelle Nr. 4

(siehe folg. Seite)

Tabelle Nr. 4

Beleuchtungsdauer Minuten	P r o b e				
	9	10	11	12	13
0	3,08	2,83	3,22	3,04	2,96
15	2,96	2,78	2,84	2,84	2,75
30	2,67	2,45	2,64	2,64	2,61
45	2,33	2,39	2,46	2,46	2,36
60	2,40	2,29	2,22	2,22	2,21
300	1,56	1,87	1,91	1,78	1,69

Tabelle Nr. 5

Beleuchtungsdauer Minuten	P r o b e					
	14	15	16	17	18	19
0	2,69	2,95	2,88	3,15	2,91	2,94
15	2,46	2,49	2,63	2,84	2,76	2,73
30	2,27	2,47	2,46	2,49	2,59	2,54
45	2,13	2,25	2,22	2,38	2,29	2,39
60	2,09	2,09	2,02	2,12	2,20	2,22
75	2,09	2,09	2,02	1,98	2,14	2,12
90	2,02	1,79	1,98	1,93	2,07	2,11

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde als Farbstabilitätskriterium der Anteil des während 60 Minuten bei der Beleuchtungsintensität von 1000 Lux und der Temperatur cca 20°C oxidierten Farbstoffes genommen. Das Herabfallen des Verhältnisses $E^{570}/650$ nach 1 Stunde wird in Prozenten der maximal möglichen Herabsetzung dieses Verhältnisses bei einer gänzlichen Oxidation, d.h. von dem Werte 1,50 berechnet.

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluss der Nitritkonzentration im Endprodukt auf die Farbstabilität der Fleisch-

waren überprüft. Als Rohstoff wurde das Fleisch von einer für die Schinkenherstellung bestimmten Schweinekeule benutzt. Um den Einfluss der Nichthomogenität des Materials zu beseitigen, wurde der Rohstoff zerkleinert und mit 2 % Salz gesalzen. Zum so vorbereiteten Rohstoff wurde das Nitrit in steigender Konzentration von 0,5 bis 10,0 mg% zugegeben. Das Fleisch wurde in Dosen hineingelegt und auf gleicher Art und Weise wie Schinken wärmebearbeitet (d.h. bis zur Temperatur 65,5° im Kern).

Nach viertägigen Lagerung im Kühlraum wurden die Dosen geöffnet und der Nitritgehalt sowie auch die Farbstabilität festgestellt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der Tabelle Nr. 6 dargestellt.

Tabelle Nr. 6

Konz. NaNO ₂ mg%	E ⁵⁷⁰ /650 nach der Öffnung	E ⁵⁷⁰ /650 nach 1 St. Beleuchtung	Oxidationsgrad des Muskelfarbstoffes %
0,35	3,18	2,00	76
0,50	3,20	2,17	71
0,75	3,18	2,29	59
1,75	3,22	2,33	59
2,95	3,16	2,26	60
3,35	3,32	2,38	56
6,10	3,45	2,62	55
6,70	3,36	2,69	45
7,70	3,23	2,53	47
8,10	3,14	2,36	52

Von den Ergebnissen dieses Versuches ist ersichtlich, dass mit steigender Nitritkonzentration auch die Farbstabilität eine steigende Tendenz aufweist. Das Maximum der Stabilität wird bei der Konzentration 6,7 bis 7,7 m% erreicht, nachher sinkt die Stabilität wieder langsam herab. Dadurch ist es

notwendig das Pökelfverfahren so zu regeln, damit die optimale Natriumnitritkonzentration im Endprodukt erreicht wird.

In der weiteren Untersuchungsstufe wurde der Einfluss der Pökellungsart auf die Endkonzentration des Natriumnitrits im gepökelteten Rohstoff geprüft. Vor allem wurde die Nitritkonzentration bei Schinken, die durch übliche Pökellungsweise, d.h. Aderspritzung kombiniert mit Stichen in das weniger durchblutete Muskelfleisch, gepökelt wurden, verfolgt. Die Keulen wurden einerseits mit Nitrit,- einerseits mit Nitratpökellake üblicher Zusammensetzung, gepökelt. Die Ergebnisse stellt die Tabelle Nr. 7 dar.

Tabelle Nr. 7

Veränderungen des Nitritgehaltes während der Pökellung und Lagerung von Schinken

Lagerungszeit nach der Spritzung Tage	Pökellungsart + 4°C (Konz. NaNO ₂ mg %)	
	Nitritpökellake	Nitratpökellake
0	11,3	0,0
2	9,3	0,0
4	7,9	0,0
6	6,7	Spuren
8	5,7	0,6
10	5,0	0,8
12	4,3	1,0
14	3,7	1,5

Von den genannten Werten ist ersichtlich, dass der Nitritgehalt bei den durch Nitritpökellmischung gepökelteten Schinken, von der ursprünglichen Menge 11,3 mg % während acht-tägiger Lagerung auf die Hälfte herabfällt und nach 14 Tagen steht er schon bloß am Drittel des ursprünglichen Wertes. Demgegenüber bei den mit Nitratzusatz gepökelteten

Schinken steht erst der sechste Tag am Wert 0 und nach 14 Tagen erreicht der Nitritgehalt erst 1,5 mg%.

Weiter wurden die Veränderungen in der Nitritkonzentration während der Lagerung bei fertigen wärmebearbeiteten Schinken verfolgt. Der Rohstoff für diesen Versuch wurde einerseits mit reiner Nitritpökelmischung (0,6 % NaNO_2 im Pökelsalz), andererseits mit derselben Mischung mit Zugabe von 1% KNO_3 gepökelt. Die Erzeugnisse wurden bei normaler Kühlraumtemperatur gelagert und in 14tägigen Intervallen analysiert. Es wurde der Nitritgehalt und die Farbstabilität bestimmt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der Tabelle Nr. 8 dargestellt.

Veränderungen im Nitritgehalt während der Lagerung von Schinken

Tabelle Nr. 8

Lagerungsdauer	P ö k e l u n g s a r t			
	NaNO_2		$\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$	
	NaNO_2 mg%	Farbstab.	NaNO_2 mg%	Farbstab.
gepökelter Rohst.	6,60		6,60	
nach Pasteration	3,60	48	3,60	51
14 Tage	3,35	56	3,30	54
28 "	3,05	58	3,05	58
42 "	2,35	67	2,10	55
56	2,00	61	2,00	63

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass es zum grössten Herabsinken des Nitritgehaltes während der Wärmebearbeitung kommt. Während der Lagerung kommt es zum weiteren, wenn auch sehr langsamen, Herabsinken des Nitritgehaltes.

Schlussfolgerungen:

Eines der wichtigsten Bedingungen für eine vollkommene Um-
rötung und Farbstabilität der Fleischwaren ist die Anwesen-

heit von genügender Nitritmenge im Endprodukt. Nach den Versuchsergebnissen liegt die optimale Nitritkonzentration um 7 mg%, wobei kann die Konzentration von 3,0 mg% als Minimalwert betrachtet werden. Bei höheren Konzentrationen über 8 mg%, kommt schon wahrscheinlich der stark oxidative Nitritcharakter zur Geltung, was dann zu nochmaliger Herabsetzung der Farbstabilität führt. Auch vom gesundheitlichen Standpunkt ist es nicht wünschenswert eine höhere Nitritkonzentration zu gebrauchen. Ist also die Pökelungsart, die die Natrium-nitritendkonzentration beeinflusst, für die Farbe und deren Stabilität ^{maßgebend} maßgebend.

Bei modernen, ziemlich schnellen Erzeugungsverfahren, wird eine Nitritpökelmischung mit Nitratzusatz laufend gebraucht. Wie aus den durchgeführten Untersuchungen ersichtlich ist, ist es fast zwecklos bei einem Schnellverfahren die Kombination Nitrit - Nitrat zu gebrauchen, weil das Nitrat bei Erhöhung der Nitritkonzentration nicht zur Geltung kommen kann. Soeben kann ein Nitratzusatz bei der Lagerung von wärmebearbeiteten Schinken die Verbesserung deren Farbe und Farbstabilität praktisch nicht beeinflussen.

LITERATUR:

1. F. HAURCOWITZ, R. HARDIN : Respiratory proteins.
(F. Neurath, K. Bailey - The Proteins, New York 1954)
2. KLÍMA D., BLANKA R., VESELÁ V. : Vliv způsobu solení na stálost barvy šunek.
Průmysl potravin 15, 175, 1964
3. FREDHOLM H.: Farbstabilität bei kurzdauernder Aufbewahrung gepökelter und geräucherter Fleischwaren.
Die Fleischwirtschaft 47, 1340, 1967
4. ERDMAN A.M., WATTS B.M. : Spectrofotometric determination of color changes in cured meat.
J. Agric. Food Chem. 5, 453, 1957

Zeitpunkt	Farbwert	Farbwert	Farbwert	Farbwert
vor Pökelung	6,60		6,60	
nach Pökelung	3,60	48	3,60	52
14 Tage	3,35	56	3,30	54
28 "	3,05	58	3,05	58
42 "	2,35	67	2,10	65
76 "	2,00	61	2,00	63

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass es sich um ein größtes Verbleichen des Nitritgehaltes während der Wärmebehandlung handelt. Während der Lagerung kommt es zum weiteren, wenn auch sehr langsamen, Herabgehen des Nitritgehaltes.

Schlussfolgerungen:

Eines der wichtigsten Bedingungen für eine vollkommene Lagerung und Farbstabilität der Fleischwaren ist die Anwendung