

14TH

EUROPEAN MEETING OF MEAT RESEARCH WORKERS

BRNO, CZECHOSLOVAKIA

AUGUST 26th - 31st 1968

SECTION

D 12

W. Rödel, E. Sandner und L. Zahn

Postmortale Veränderungen im Rindfleisch

Der Genusswert des Fleisches wird u.a. von seinem Reifegrad, d.h. von der Dauer und den Bedingungen, unter denen das Fleisch nach dem Schlachten gelagert wird, beeinflusst. Während der Fleischreifung laufen eine Vielzahl auch heute erst teilweise bekannter biochemischer Reaktionen ab, die die Qualitätsmerkmale des Fleisches, wie z.B. Zartheit und Aroma, verändern.

Die Literatur der letzten Jahre spiegelt das intensive Bemühen um eine objektive Beurteilung der Fleischqualität wider. Trotz der Nachteile der sensorischen Analyse - sie setzt ein geschultes Testteam voraus, die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen ist eingeschränkt - ist sie nach wie vor nicht generell durch physikalische oder chemische Kriterien zu ersetzen.

Wir untersuchten postmortale Veränderungen im Rindfleisch unter dem Gesichtspunkt, Kennzahlen für die Beurteilung des Reifegrades bzw. Zusammenhänge zwischen Qualitätsmerkmalen und chemischen oder physikalischen Kenndaten zu erhalten. Die angewandten Methoden sollen später zur Charakterisierung von mit Enzymen behandeltem, schnellgereiftem Fleisch dienen.

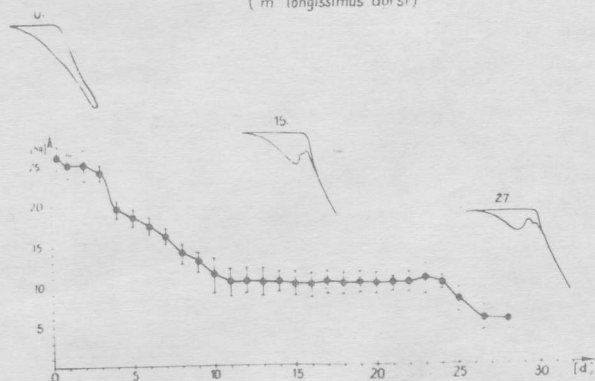
Als Versuchsmaterial wurde definiertes Muskelfleisch von Mastbullen mit einem Lebendgewicht von etwa 400 kg verwendet. Die Fleischstücke wurden bei $+2 - 4^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank aufbe-

wehrt. Nach Kuprianoff (1) ist bei dieser Temperatur eine Reifungszeit von ca. 13 Tagen anzusetzen.

Der markanteste Unterschied zwischen frischem und gereiftem Fleisch besteht wohl in bezug auf die Zartheit. Als objektives Mass für die Zartheit werden in der Literatur eine Vielzahl von Schneid-, Scher-, und Pressmethoden angegeben (2 - 8). Wir benutzen das Festigkeitsprüfgerät nach Wolodkewitsch. Hierbei wird unter standardisierten Bedingungen gekochtes Fleisch senkrecht zur gewachsenen Muskelfaser zwischen zwei halbrunden Scherbacken zertrennt. Der Druckverlauf auf die Scherfläche von 15 x 20 mm bei einem stetigen Anstieg von 0 auf 25 kg wird registriert (Abb.1). Die auftretenden Zacken geben die Kraft an, bei der das

Abb. 1

Anderungen des Scherwertes von gekochtem Fleisch
(m. longissimus dorsi)



Fleisch zerschert wird. Wie aus der Abb. zu ersehen ist, erreicht der *M. longissimus dorsi* bei den von uns angewandten Lagerungs- und Zubereitungsbedingungen zwischen dem 10. und 12. Tag p.m. seine beste Zartheit; sie entspricht einer Scherkraft von 10 - 12 kg. Dieser Wert bleibt bis zum 24. Tag nahezu konstant, um dann bei dem im folgenden eintreten-

den mikrobiellen Verderb weiter abzunehmen.

Es wird vielfach angenommen, dass die Zunahme der Zartheit während des Reifungsprozesses mit Veränderungen, insbesondere mit einem Abbau der Proteine verknüpft ist. Wir untersuchten daher fibrilläres Eiweiss auf proteolytische Vorgänge im Verlauf der Reifung. Dazu wurde in Anlehnung an Szent-Györgyi (9) das Myosin B mit Weber-Edsall-Lösung extrahiert und mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol nach Senger(10) umgesetzt. Nach der Hydrolyse wurden die DNP-Aminosäuren mittels zweidimensionaler Dünnschichtchromatographie nach Brenner, Niederwieser und Pataki (11) aufgetrennt (Abb. 2). Die Abb. 2 zeigt ein Chromatogramm der DNP-Aminosäuren des Myosin B am 21.

Abb. 2

Tage p.m. Durch Vergleich mit Standard-DNP-Aminosäuren wurden den Flecken folgende DNP-Derivate zugeordnet:
Glu, Asp, A^+ , Ser, The, Gly, Ala, Val, Leu, B (Try?, Phe), C

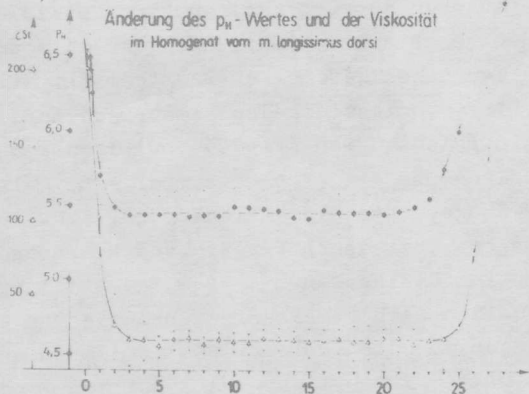
A^+ , B, C = bisher nicht identifizierte DNP-Derivate

(Meth?), Dinitrophenol, Dinitranilin. Es konnte festgestellt werden, dass sich die beim Kyosin B am Schlechttag nur als Spuren vorliegenden N-terminalen Aminosäuren im Verlaufe der Reifung vermehren, zwischen dem 7. - 14. Tag p. m. treten Spuren neuer DNP-Aminosäuren auf (Leu, B).

Die vorliegenden ersten Ergebnisse deuten an, dass die fibrillären Eiweiße des Muskels während der Reifung einem Abbau unterliegen. Damit werden von Solovëv (12) festgestellte Befunde bestätigt.

Vielfach wird als ein die Fleischqualität mitbestimmendes Merkmal das Wasserbindevermögen herangezogen (13 - 16). Da das unterschiedliche Wasserbindevermögen mit einer unterschiedlichen Quellung der fibrillären Proteine erklärt wird, müssten sich im Verlaufe der Reifung auch Änderungen in der Viskosität von Fleischhomogenaten bemerkbar machen. Ergebnisse von Viskositätsmessungen mit einem Viskosimeter nach Ubbelohde an einem Homogenat des *M. longissimus dorsi* zeigt die Abb. 3. Wie zu ersehen ist, ändert sich die Viskosität

Abb. 3



nur synchron mit dem pH-Verlauf. Dies steht im Einklang mit Befunden von Grau (16), nach denen eine enge Beziehung zwischen pH-Wert und Wasserbindevermögen besteht und bei niedrigen pH-Werten von $\sim 5,0$ im Rindermuskel das Wasserbindevermögen ein Minimum aufweist. Da pH-Wert und Viskosität vom 3. bzw. 4. Tag p.m. an bis zur Verderbnis des Fleisches konstant bleiben, kann anhand dieser Kriterien eine Aussage über den Reifegrad des Fleisches nicht gemacht werden.

Wenden wir uns dem Aroma als einem weiteren Qualitätsmerkmal zu. In der Literatur (17 - 22) wird häufig darüber berichtet, dass während der Fleischreifung eine Verbesserung des Aromas eintreten soll. So soll frisches Rindfleisch einen nahezu neutralen Geschmack aufweisen, gereiftes Fleisch hingegen einen angenehm säuerlichen Duft und Geschmack (17). Nach Lezarev (20) wird Fleisch bei einer Lagertemperatur von -1 bis $+2$ °C 5 Tage nach dem Schlichten aromatisch, das Aroma verbessert sich weiter bis zum 11. Tag. Arbeiten mit genauer Angabe der Prüfmethode und statistischer Auswertung der Ergebnisse sind uns jedoch nicht bekannt. Wir suchten zunächst nach geeigneten Methoden zur sensorischen Beurteilung des Aromas von Fleisch unterschiedlichen Reifegrades, um die Angaben der Literatur überprüfen zu können. Hierzu wurden ausgewählte Muskel nach verschiedenartiger Zubereitung von einem geschulten Testteam mit Hilfe verschiedener Differenztestmethoden sensorisch auf ihr Aroma beurteilt. In Anlehnung an Lezarev (20) diente unmittelbar nach der Schlachtung eingefrorenes, bei -18° gelagertes Fleisch als "ungereifte" Vergleichsprobe. Abb. 4 A zeigt mehrere Versuche, bei denen Fleisch vom *M. psoas* unter standardisierten Bedingungen mit Wasser erhitzt wurde und Brühe und Fleisch nach dem Paartest nach Peryam (23), wobei der Prüfer sich für die Probe mit dem volleren Aroma zu entscheiden hatte, geprüft wurden. Brühe von 7 oder 14 Tage gereiftem Fleisch wurde jedoch in keinem Falle besser beurteilt als Brühe vom Fleisch der Vergleichsprobe. Ergänzend hierzu muss gesagt werden, dass das Testteam in der La-

Abb. 4

Sensorische Analyse von Rindfleisch (Psoas) gekocht während der Reifung

A. Differenztest nach Perjam

| Vergleich | Brühe | | Fleisch | |
|---------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| | Entscheidungen | Signifikanz | Entscheidungen | Signifikanz |
| 0 ↔ 7 Tag | 13 : 14 | ○ | 6 : 11 | ○ |
| | 18 : 9 | ○ | 6 : 12 | ○ |
| | 10 : 5 | ○ | 0 : 15 | × × × |
| 0 ↔ 14 Tag | 13 : 10 | ○ | 6 : 10 | ○ |
| | 11 : 7 | ○ | 0 : 14 | × × × |
| | | | 3 : 15 | × × |

B. Triangelttest

| Vergleich | Brühe | | Fleisch | |
|---------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| | Entscheidungen | Signifikanz | Entscheidungen | Signifikanz |
| 0 ↔ 7 Tag | 18r : 17f | × | 9r : 5f | × |
| 0 ↔ 14 Tag | 18r : 17f | × | 12r : 3f | × × × |

0 Tag : Fleisch bei -16° eingefroren

○ nicht signif. × × signif. 99%
 × signif. 95% × × × signif. 99,9%

ge war, einen Zusatz von nur 6,7 % Wasser zu Fleischbrühe bei Anwendung desselben Paartests mit 99,9 %iger Sicherheit zu unterscheiden. Bei Anwendung des Dreieckstests - hierbei wird nur entschieden, ob ein Unterschied existiert oder nicht - zeigte sich, dass Brühen von frischem Fleisch im Vergleich zu Brühen von 7 bzw. 14 Tagen gereiftem Fleisch nur an der Grenze der Signifikanz liegende Unterschiede aufwiesen. Bei der Beurteilung des Fleisches wurde jedoch gereiftes Fleisch stets besser beurteilt, wobei die Unterschiede meist signifikant waren.

Aussprachen mit den Prüfern haben ergeben, dass die vergleichende Beurteilung des Fleischeromas auf Grund der grossen Zartheitsunterschiede zwischen gereiftem und ungereiftem Fleisch nicht möglich ist. Gleiches ist der Fall bei in Aluminiumfolie erhitztem Fleisch (Abb. 5). Auch hier wurde, beeinflusst von der Zartheit der Proben, gereiftes Fleisch besser im Aroma beurteilt als ungereifte Vergleichsproben. Dem entgegen bewerteten die Prüfer eindeutig die Nullprobe als aromatischer, wenn das Fleisch vor dem Erhitzen 2 x ge-

Abb. 5

Sensorische Analyse von Rindfleisch (Psoas) während der Reifung

Zubereitung: In Alu-folie erhitzt Methode: Differenztest nach Peryam

| A. 2 x gewolft | | | B. , nicht gewolft | |
|----------------|----------------|-------------|--------------------|-------------|
| Vergleich | Entscheidungen | Signifikanz | Entscheidungen | Signifikanz |
| 0 ↔ 7. Tag | 12 : 0 | XXX | 1 : 13 | XXX |
| 0 ↔ 14. Tag | 8 : 0 | XX | 6 : 10 | ○ |

0 Tag: Fleisch bei 18° eingefroren

○ = nicht signif
 XX = signif 99 %
 XXX = signif 99,9 %

wolft wurde und demit die Zartheitsunterschiede weitgehend unterdrückt wurden.

Abb. 6 zeigt erste Ergebnisse von Versuchen, bei denen frisches Rindfleisch, und zwar vom *M. longissimus dorsi* und 7 Tage gereiftes im Differenztest nach Peryam geprüft wurden. Hierbei wurden, um Schwankungen des Tiermaterials auszugleichen, Mischproben von jeweils 3 Tieren verwendet. Sowohl

Abb. 6

Sensorische Analyse von Rindfleisch (*M. longissimus d.*) während der Reifung ,

Differenztest nach Peryam

A Fleisch 2x gewolft , in Alu-folie erhitzt

| Vergleich | Entscheidungen | Signifikanz |
|------------|----------------|-------------|
| 0 ↔ 7. Tag | 15 : 0 | XXX |
| | 11 : 5 | ○ |

B. Brühe mit gekochtem Fleisch

| Vergleich | Entscheidungen | Signifikanz |
|------------|----------------|-------------|
| 0 ↔ 7. Tag | 24 : 11 | X |
| | 27 : 13 | X |

○ = nicht signif
 X = signif. 95 %
 XXX = signif 99,9 %

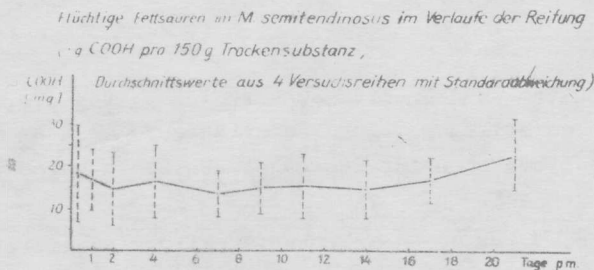
bei Brühe als auch bei gewolftem Fleisch beurteilten die Prüfer jedoch das ungeriefte Fleisch als aromatischer.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei direktem Vergleich von Fleischproben unterschiedlichen Reifegrades unter den von uns angewandten Bedingungen eine Aromaverbesserung während des Reifungsprozesses nicht nachgewiesen werden konnte. Die sensorische Beurteilung des Fleischaromas an Proben verschiedener Reife wird durch Zartheitsunterschiede beeinflusst. Zur Prüfung sind darum nur Brühen oder in Aluminiumfolie erhitztes gewolftes Fleisch geeignet.

Abschliessend möchte ich noch kurz über Gehaltsbestimmungen einiger Verbindungen bzw. Verbindungsklassen im Verlauf der natürlichen Reifung berichten, die häufig im Zusammenhang mit dem Fleischaroma genannt werden.

Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren wurde nach standardisierter Wasserdampfdistillation titrimetrisch ermittelt. Abb. 7 zeigt die Mengenangabe der flüchtigen Fettsäuren im M. se-

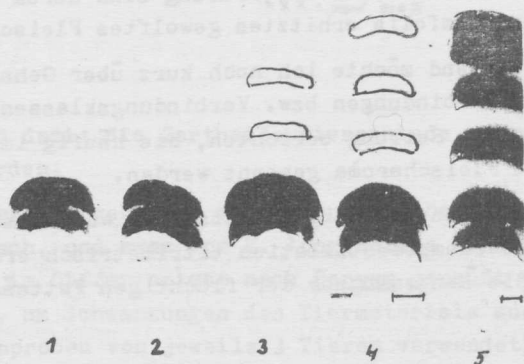
Abb. 7



mitendinosus in mg COOH^- pro 150 g Trockensubstanz. Auf Grund der hohen biologischen Streuung wurde eine relative Standardabweichung von durchschnittlich 46,8 % festgestellt. Signifikante Veränderungen des Gesamtgehaltes an flüchtigen Fettsäuren während der Reifung konnte nicht erkannt werden. Die Befunde stehen im Einklang mit den Ergeb-

nissen von Solov'ev (24), jedoch im Gegensatz zu den Angaben von Gabriel'janc et al (25). Die papierchromatographische Auftrennung in Form der Hydroxamsäuren (Abb. 8) führte zum Nachweis folgender Säuren: Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Capron- und Valeriansäure. Davon treten im *M. semiten-*

Abb. 8

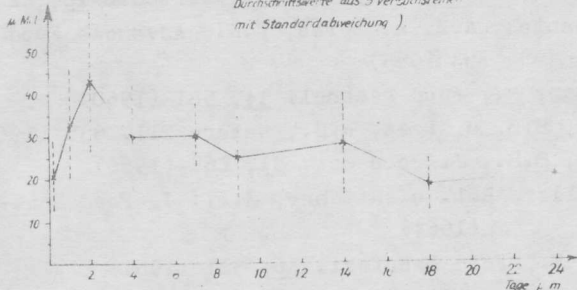


dinosus Butter- und Propionsäure ab dem 5. Tag p.m., Capronsäure ab dem 9. Tag p.m. und Valeriansäure erst am Ende der Reifungsperiode in unter den gegebenen Bedingungen nachweisbaren Mengen auf.

In der Abb. 9 ist der Gehalt an flüchtigen gesättigten Monocarboxylverbindungen dargestellt. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Messung der UV-Absorption der 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Es resultierte ein Maximalwert am 2. Tag p.m. der allerdings lediglich gegen die Tage 0, 18 und 24 mit 95 %iger Sicherheit unterschiedlich ist. Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Angaben von Hrdlička (26) aus dem Jahre 1963, nach denen durch Auswägen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ein Anstieg von 3,2 mg in frischem Fleisch auf

Abb. 9

Flüchtige, gesättigte Monocarbylverbindungen im *M. semitendinosus*
im Verlaufe der Reifung. (μ Mol pro 100 g Trockensubstanz
Durchschnittswerte aus 5 Versuchsreihen
mit Standardabweichung)



4,2 mg in 200 g Fleisch am 10. Tag p.m. und dann ein Abfall auf 3,6 mg am 15. Tag p.m. beobachtet wurde. Statistische Angaben hierzu fehlen allerdings.

Die papierchromatographische Auftrennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone zeigte keine qualitativen Veränderungen während des Reifungsprozesses. Als Hauptvertreter der Monocarbylverbindungen wurden Aceton und Acetaldehyd identifiziert.

Die enzymatische Bestimmung des Milchsäuregehaltes im *M. semitendinosus* ergab, abgesehen von einem Anstieg innerhalb der ersten 24 Stunden p.m. auf ca. 80 μ Mol Milchsäure pro g Fleisch, während der Reifung keine sichtbaren Veränderungen. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren (27, 28).

Von den genannten chemischen Methoden erwies sich keine geeignet, als Prüfgrösse des Reifegrades zu dienen. Inwieweit die genannten Inhaltsstoffe durch eine Behandlung des Fleisches mit Enzymen Veränderungen erfahren und inwieweit sich daraus eventuell Veränderungen des künstlich gereiften Fleisches im Aroma ergeben, muss noch untersucht werden.

Literatur

1. Kuprianoff, J., Kältetechnik 2, 250 (1953)
2. Tyszkiewicz, S., Gosp. miesna, Warschau 18, 22 (1966)
3. Szczesniak, A.S. u. Weiss, T.K., Advances Food Res. 14, 33 (1965)
4. Schoman, P., Food Technol. 14, 581 (1960)
5. Marsh, B.B. u. Leet, N.G., Nature 211, 635 (1966)
6. Marsh, B.B., J. Food Sci. 31, 262 (1966)
7. Hosteller, R.L. u. Ritchey, S.I.: J. Food Sci. 29, 681 (1964)
8. Hill, F., Food Manufact. 36, 511 (1961)
9. Szent-György, A., "Chemistry of Muscular Contraction", 2nd ed., Acad. Press, New York 1951, S. 151
10. Sanger, F., Biochem. J. 39, 507 (1945)
11. Brenner, M., Niederwieser, A. u. Fatski, G., Experientia 17, 145 (1961)
12. Solovčev, V.I., "Sozrevanie Mjasa", izdatel'stvo "Piščevaja promyšlennost'", Moskva 1966, S. 265
13. Greu, R., Biochem. Z. 325, 1 (1953)
14. Greu, R., Jahresbericht Kulmbach 1956, Seite 102
15. Greu, R., Berl. u. München. Tierärztl. Wschr. 1953, 335
16. Greu, R. Fleischwirtschaft 10, 157 (1958)
17. Zschoche, H., Fleisch 21, (10) 270 (1967)
18. Greu, R., "Fleisch u. Fleischwaren", Verlag W. Heyn's Erben, Berlin, 1960, S. 80
19. American Meat Institute Foundation, "The Science of Meat and Meat Products", Freeman, San Francisco, 1960, S. 213
20. Lazerev, E.N., Sbornik Nauch. Rabot, Leningrad, Inst. Sovet Torgovli im F. Engel'sa 13, 52 (1959)
21. Hamm, R., Fleischwirtschaft 8, 539 (1956)
22. Hudy, M., Diplomarbeit an der Politechnike Gdanska, 1962
23. Peryam, D.R., Food Techn. 12, 231 (1958)
24. Solovčev, V.I., Mjasnaja Ind. SSSR 23, (2) 43 (1952)
25. Gabriel'janc, M. u. Maljutina, L., Mjasnaja ind. SSSR, 37 (2) 41 (1966)

26. Hřilíčka, J., Kodl, J. u. Janíček, G., Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze 7, (2) 115 (1963)
27. Disney, J.G., Follett, M.J. u. Retcliff, P.W., J. Sci. Food Agric. 18, (7) 314 (1967)
28. Bodwell, C.E., Fearson, A.M. u. Spooner, M.E., J. Food Sci. 30, (5) 766 (1965)