

Redoxpotentiale in Fleischkonserven

F. WIRTH und L. LEISTNER

Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach
Bundesrepublik Deutschland

Der Genusswert der Fleischkonserve unterliegt auch im ausreichend erhitzten, bakteriell stabilen Produkt Veränderungen. Keine Konserve kann als unbegrenzt lagerfähig gelten; vielmehr ist ein zunehmender Abbau mit Verflachung des Aromas, Mängeln in Farbe, Konsistenz und Saftigkeit während der Lagerung festzustellen, der schliesslich zum abiotischen Verderb führt. Nach eigenen Untersuchungsergebnisse ist die Lagerstabilität von Fleischkonserven abhängig vom Reifungsgrad und der bakteriellen Kontamination des Rohmaterials zum Zeitpunkt der Verarbeitung, weiterhin von der Intensität der Hitzeinwirkung beim Sterilisieren und von der Wirkung von Sauerstoff im Füllgut bzw. im Behältnis. Der Verlauf des Qualitätsabbaus ist dabei durch die Lagertemperatur und durch stabilisierende Zusätze zu beeinflussen (5, 10, 11, 12). Die wirksamen Zusätze können dabei entweder oxydierenden oder reduzierenden Charakter haben; ein Zusammenhang zum Redoxpotential lag somit nahe.

In der Literatur findet man Beispiele, dass Redoxmessungen zur Beurteilung von Lebensmitteln herangezogen werden. So ergänzt in der Brauerei- und Weintechnik die Bestimmung des Redoxpotentials die chemische Analyse, denn ein definierter Redoxbereich gilt als Kriterium für die Haltbarkeit der Getränke (9, 3). Aber auch bei der mikrobiellen Lebensmittelfermentation (Pökellake, Rohwurst, Käse) ist ein bestimmter Redoxbereich erwünscht oder sogar für das Gelingen des technologischen Prozesses notwendig (4, 8, 2). Das Redoxpotential eines Lebensmittels soll auch dessen Geschmack beeinflussen. Für Obstsaft und für Weine liegen Angaben vor, nach denen diese Getränke in einem bestimmten Redoxbereich den optimalen Geschmack aufweisen (9, 3, 1).

METHODIK

Unsere Methoden zur Redoxmessung in Fleischkonserven wurden publiziert (6). Inzwischen konnten wir mit dieser Methodik weitere Erfahrungen

sammeln und potentiometrische Messungen in einer grossen Anzahl von Fleisch- und Wurstkonserven durchführen.

Wie bei allen potentiometrischen Messmethoden sind Messfehler vor allem abhängig von Veränderungen der Elektroden und von der elektronischen Stabilität des Messgerätes. »Ermüdungen« des Elektrodenmaterials stehen bei auftretenden Störungen nach unseren Erfahrungen im Vordergrund. Weiterhin stellten wir fest, dass die Messgenauigkeit bei Fleischkonserven mit steigender Homogenität der Füllgüter zunimmt. Bei grösseren Luft-einschlüssen bzw. Hohlstellen im Füllgut, die sich vor allem im gröber zerkleinerten Material ergeben, treten hin und wieder Messfehler bei einzelnen Elektroden auf. Auf Grund dieser Beobachtung führten wir die Messungen mit einem Satz von jeweils drei Platinelektroden durch. Damit waren sowohl drei Einzelwerte als auch durch Kombinationsschaltung das Durchschnittspotential zu ermitteln. Die Standardabweichungen der Methode bei gröber zerkleinertem Material sind mit 9 mV bei Rindfleisch und 6 mV bei Schweinefleisch ermittelt worden (6). Ein Nachteil der potentiometrischen Messung von Redoxpotentialen in Fleischkonserven ist der notwendige Zeitaufwand. In der Regel dauert es in Abhängigkeit von der Kapazität, d. h. der Redox-Pufferung des gemessenen Systems, 4 bis 8 Stunden, bis sich ein Gleichgewicht des Potentials eingestellt hat. Das in mV gemessene Gleichgewichtspotential (konstanter Eh-Wert) des Materials wird auf pH 7,0 umgerechnet und als Eh'-Wert bezeichnet.

ERGEBNISSE

Im frischen, unverarbeiteten Zustand hat Fleisch ein reduzierendes Potential; dafür werden vor allem im tierischen Gewebe vorhandene -SH und andere reduzierende Gruppen verantwortlich gemacht. Während der Erhitzung des Fleisches kommt es zum weiteren Abfall des Potentials in den reduktiven Bereich. Mit einer speziell für solche Messungen konstruierten Apparatur (6) wurde wiederholt Rindfleisch während der Erhitzung auf 120° C gemessen; das Potential fiel von durchschnittlich $Eh' = -55$ mV im rohen Fleisch auf -135 mV nach der Erhitzung ab. Bei Messungen nach vergleichender Erhitzung der Konserven auf 80°, 100° und 120° C zeigte sich eine eindeutige Abhängigkeit des Potentialabfalls von der Erhitzungsintensität. Vor der Erhitzung wurde z. B. bei Brühwurst ein durchschnittlicher Eh'-Wert von $+47$ mV ermittelt, nach der Erhitzung auf 80° C, 100° C und 120° C wurden -42 mV, -69 mV und -91 mV gemessen.

Auf Grund der erarbeiteten Messergebnisse bei repräsentativen Fleisch- und Wurstkonserven-Arten darf angenommen werden, dass es für die erhitzte Fleischkonserve einen optimalen Redoxpotential-Bereich gibt. Dieser Bereich lag für alle bisher von uns gemessenen, aus einwandfreien Rohmaterialien

hergestellten Fleisch- und Wurstkonserven zwischen $Eh' = -20$ und -150 mV. Bei den verschiedenen Füllgütern zeigte sich dabei eine produktabhängige Abstufung innerhalb dieses Bereiches, und zwar ergab Brühwurst Werte zwischen -20 und -100 mV, es folgten Rindfleisch-Produkte (u. a. Corned beef) mit Werten um -100 mV, etwas niedriger lagen häufig Leber- und Blutwurst (um -120 mV). Schweinefleisch ergab in der Regel Werte um -120 bis -150 mV.

Vor allem bei Brühwurst kann das Potential durch starkes Untermengen von Luft, etwa nach mehrfacher Passage durch Feinstzerkleinerungsmaschinen, bis zu Werten um $+20$ mV ansteigen. Derartige Füllgüter zeigten ein rasch verflachendes Aroma und häufig Farbmängel. Durch Luft- bzw. Sauerstoffzug beim Zerkleinern (Vakuumzerkleinerung) und/oder durch Zugabe eines reduzierenden Stoffes (z. B. Ascorbinsäure) war das Potential von Brühwurst zu senken und gleichzeitig der Genusswert zu verbessern.

Als sehr wesentlich für das Potential erwiesen sich die Einflüsse von Seiten des Rohmaterials. Unsere Untersuchungsergebnisse sagen aus, dass mit zunehmendem Keimgehalt der Rohstoffe das Redoxpotential der daraus hergestellten Konserven abfällt. So lag der Eh' -Wert von am 1. Tag nach der Schlachtung verarbeitetem Schweinefleisch (Keimzahl $10^4/g$) bei -134 mV und fiel nach starkem Keimanstieg bis zum 9. Verarbeitungstag ($10^9/g$) auf -246 mV ab. Der Eh' -Wert von Rindfleisch-Konserven wurde bereits durch die Zugabe von 5 % Schwarten unterschiedlichen Frischegrades beeinflusst:

Herstellung ohne Schwarten	=	-48 mV
Herstellung mit 5 % frischen Schwarten	=	-82 mV
Herstellung mit 5 % alten Schwarten	=	-133 mV

Ein unterschiedlicher Reifungsgrad des verarbeiteten Rohmaterials liess sich dagegen durch das Redoxpotential der Konserve nicht erfassen. In regelmässigen Zeitabständen bis zum 24. Tag nach der Schlachtung verarbeitetes Rindfleisch, bei dem jeweils die äusseren, bakteriell kontaminierten Teile entfernt wurden, zeigte nur eine sehr leichte Tendenz im Abfall der Eh' -Werte. Der fleischezymatische Abbau des Rohmaterials vollzieht sich demnach bis zum 24. Tag ohne wesentlichen Einfluss auf das Redoxpotential der Konserven.

Zur Erfassung der Potential-Veränderungen an lange gelagerten Konserven wurden zahlreiche überlagerte, bakteriologisch jedoch unveränderte Rindfleisch-Konserven untersucht. Im Durchschnitt wiesen die niedrigsten Potentiale die am längsten gelagerten Konserven mit dem ungünstigsten sensorischen Befund auf. Während kurz nach der Herstellung gemessene Rindfleisch-Konserven verschiedener Produktionen einen Eh' -Wert um -100 mV hatten, wiesen 2 bis 4 Jahre gelagerte Produkte ein Potential

um -150 mV auf, und für 5 bis 7 Jahre gelagerte Rindfleisch-Konserven wurden Werte um -250 mV, mit einem Streubereich von -150 bis -375 mV, ermittelt (Abbildung 1).

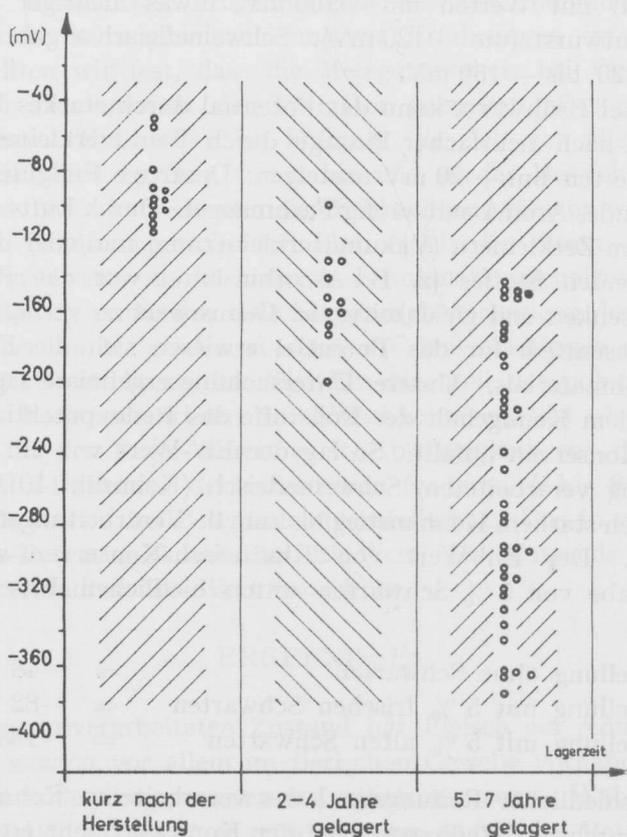


Abb.1. Redoxpotentiale (Eh'-Werte) in mV von Rindfleisch-Konserven verschiedener Produktionen und unterschiedlicher Lagerzeit.

Ein regelmässiger Abfall des Redoxpotentials während der Lagerung scheint uns sicher. Interessant an den gleichzeitig erhobenen sensorischen Befunden war dabei, dass bestimmte Geruchs- und Geschmacksabweichungen, wie »sehr alt«, »dumfig«, faulig« oder »süsslich-faulig« zumeist auch Ausdruck in einem sehr niedrigen Potential fanden, während Abweichungen im Geruch und Geschmack, die als »flach«, »ausdruckslos« oder »bitter« beschrieben wurden, zumeist geringer abgefallene Eh'-Werte aufwiesen.

Unter kontrollierten Bedingungen wurden über einen Zeitraum von 5 Jahren Lagerversuche mit Rindfleisch-Konserven durchgeführt. Verwendung

find dazu Frischfleisch, das vergleichend am 2. und 5. Tag nach der Schlachtung verarbeitet wurde, und über lagertes Gefrierfleisch. Die Konserven wurden mit Nitritpökelsalz oder Kochsalz hergestellt und bei 10° C oder 20° C gelagert (Abbildung 2).

Lagerzeit in Jahren	Gefrierfleisch, lange gelagert				Frischfleisch, 2. Tag n. d. Schlachtung							
	Kochsalz		Nitritpökelsalz		Kochsalz		Nitritpökelsalz		Kochsalz		Nitritpökelsalz	
	10°	20°	10°	20°	10°	20°	10°	20°	10°	20°	10°	20°
0	-142		-91		-125		-109		-124		-97	
1	-96	-95	-78	-96	-108	-100	-76	-77	-106	-97	-80	-82
2	-118	-124	-99	-118	-116	-129	-98	-128	-115	-129	-86	-129
3	-138	-148	-126	-138	-126	-145	-120	-127	-140	-155	-112	-135
4	-150	-196	-143	-175	-126	-160	-117	-142	-150	-182	-132	-171
5	-202	-233	-161	-190	-147	-180	-130	-164	-165	-186	-139	-178

Abb. 2. Redoxpotentiale (Eh'-Werte) in mV von Rindfleisch-Konserven, die 5 Jahre bei 10° oder 20° C gelagert wurden.

Auch bei diesem Material ergab sich ein Abfall im Redoxpotential während der Lagerung. Allerdings wurden nach einjähriger Lagerzeit zuerst etwas höhere Eh'-Werte ermittelt als kurz nach der Herstellung der Konserven. Bei einer Lagertemperatur von 20° fielen die Eh'-Werte schneller und tiefer ab als bei 10° C. Die aus überlagertem Gefrierfleisch hergestellten Konserven zeigten sowohl kurz nach der Fertigung als auch nach einer Lagerzeit von 4 und 5 Jahren die niedrigsten Redox-Werte. Sensorisch wurden die aus Gefrierfleisch hergestellten Konserven während der gesamten Lagerzeit ungünstiger beurteilt als die Frischfleisch-Chargen. Die Gefrierfleisch-Konserven waren nach 2 bis 3 Jahren Lagerzeit an der Grenze der Verkehrsfähigkeit, während den Frischfleisch-Chargen, vor allem denen des 2. Verarbeitungstages, nach 5 Jahren nach eine weitere Lagerungsmöglichkeit zuerkannt wurde. Die aus zwei Tage gereiftem Frischfleisch hergestellten Konserven wiesen im Durchschnitt auch die höchsten, d. h. günstigsten Eh'-Werte auf.

Durch Verarbeitung von Nitritpökelsalz ($\text{NaCl} + 0,5\% \text{NaNO}_2$) konnte gegenüber der Verwendung von Kochsalz (NaCl) das Potential deutlich erhöht und stabilisiert werden. Damit korrelierte auch eine bessere sensorische Beurteilung. Die stabilisierende Wirkung des Nitrits war auch nach 5 Jahren Lagerzeit am Redoxpotential noch erkennbar, während der Geruch und Geschmack der mit Pökelsalz hergestellten Konserven nur bis zum 3. Jahr günstiger beurteilt wurden.

DISKUSSION

Die vorliegenden Messergebnisse lassen den Schluss zu, dass es für jede Fleischkonserve einen optimalen Bereich des Redoxpotentials gibt, der im wesentlichen mit dem optimalen Genusswert des Produktes übereinstimmt. Abweichungen von diesem Bereich gehen in der Regel auch mit Mängeln im Genusswert einher. Die Grundlagen dieser Beziehung sind noch unzureichend geklärt. Vermutlich sind dafür neben den Inhaltsstoffen des Fleisches (z. B. SH-Gruppen) und deren Veränderung während der Hitzekonservierung (z. B. H_2S -Bildung) auch die Zusätze zum Füllgut der Konserve (z. B. Luftsauerstoff) von Bedeutung.

Bei der Redoxpotentialmessung in Fleischkonserven wird offenbar nicht nur das Potential der tierischen Gewebe im streng physikalisch-chemischen Sinne bestimmt, sondern es werden auch durch den Verarbeitungsprozess im Füllgut eingeschlossene Zusätze, vor allem der Luftsauerstoff, miteinbezogen. Das erscheint uns vorteilhaft, da das gemessene Potential die oxydativen und reduktiven Beziehungen im Fleischgemenge in einem luftdicht abgeschlossenen System, der Konserve, insgesamt wiedergibt. Der eingeschlossene Luftsauerstoff kann das gemessene Redoxpotential wesentlich beeinflussen, und daher hatten die Produkte mit hohem Lufteinschluss die relativ höchsten Potentiale. Unsere Ergebnisse zeigten, dass bei hohem Sauerstoffgehalt im Brühwurstbrät auch Mängel im Genusswert (flaches Aroma, blasse Farbe, mangelhafte Farbhaltung) auftraten. Die relativ niedrigsten Potentiale hatten Schweinefleisch-Konserven. Die Erklärung dafür dürfte im besonders hohen Gehalt reduzierender Gruppen und Verbindungen im Schweinefleisch zu suchen sein. Bei weitgehendem Ausschluss von Luftsauerstoff aus Schweinefleisch-Konserven (Vakuumzerkleinerung, Vakuumverschluss der Dosen) war auch bei Verwendung frischer Rohmaterialien mehrfach ein unangenehmer Geruch und Geschmack (überwiegend nach H_2S) festzustellen, der bei normalem Einschluss von Luft bzw. Sauerstoff im Behältnis ausblieb oder nur abgeschwächt auftrat. Man hat daher den Eindruck, dass bei diesem Produkt die eingeschlossene Luft den Redox-Bereich und Genusswert positiv beeinflusst. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass man den für den Genusswert der Konserven günstigen Redox-Bereich in Abhängigkeit vom Produkt durch reduzierende oder oxydierende Zusätze erreichen oder beeinflussen kann. Bei Produkten mit hohem Eh'-Wert (z. B. Brühwurst) konnten wir durch Sauerstoffzug oder Hinzufügung reduzierender Stoffe (Ascorbinsäure, Ascorbat usw.) das Redoxpotential senken und den Genusswert verbessern. Bei Produkten mit naturgemäss niedrigem Potential war dagegen durch Sauerstoff oder andere oxydierende Stoffe (z. B. Nitrit) der Eh'-Wert zu erhöhen und zu stabilisieren. Allerdings sind dabei auch negative Oxydationseinflüsse, z. B. auf die Farbe, zu berücksichtigen.

Das Redoxpotential fiel während der Langlagerung der Fleischkonserven langsam ab. Im allgemeinen traten deutliche sensorische Abweichungen auf, wenn der Eh'-Wert unter -150 mV lag. Die Lagerfähigkeit der Produkte liess sich günstig beeinflussen, wenn keimarmes Rohmaterial verwendet, eine schonende, aber dennoch ausreichende Erhitzung angewandt und dem Produkt Nitritpökelsalz zugesetzt wurde. Derartige Fleischkonserven wiesen unmittelbar nach der Herstellung ein relativ hohes Redoxpotential auf und hatten daher einen günstigen »Startpunkt« für die lange Aufbewahrung.

Anscheinend ist das Redoxpotential bei Fleischkonserven zumindest ein Symptom, wenn nicht die Ursache vieler unerwünschter nicht-bakterieller Veränderungen. Das Redoxpotential von Fleischkonserven sollte von der Forschung stärker beachtet und in der Verarbeitungstechnologie berücksichtigt werden.

LITERATUR

1. Cerutti, G.: *Ind. Conserve* 32, 31 (1957).
2. Galesloot, Th. E.: *Ned. Melk -en Zuiveltijdschrift* 15, 31 (1961); ref.: *Zbl. Bakt. I Ref.* 184, 76 (1962).
3. Koch, J.: *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 47, 195 (1951).
4. Leistner, L. u. A. Mirna: *Fleischwirtschaft* 11, 659 (1959).
5. Leistner, L. u. F. Wirth: *Fleischwirtschaft* 15, 274 (1963).
6. Leistner, L. u. F. Wirth: *Fleischwirtschaft* 45, 803 (1965).
7. Lubieniecka-von Schelhorn, M.: *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 55, 213 (1959).
8. Niinivaara, F. P.: *Diss. Helsinki* 1955; *Acta Agralia Fennica* 83, 230 (1959).
9. Schanderl, H.: *Weinbau, wiss. Beih.* 2, 191, 209 (1948).
10. Wirth, F. u. L. Leistner: *Fleischwirtschaft* 15, 599 (1963).
11. Wirth, F. u. L. Leistner: *Fleischwirtschaft* 44 (16), 1100 (1964).
12. Wirth, F.: *Fleischwirtschaft* 46, 853 (1966).