

FARBINTENSITÄT UND -STABILITÄT BEI FLEISCHWAREN IN BEZUG AUF  
DEN PH-WERT DES ROHSTOFFES UND DEN NITRITGEHALT D 6

Drahoslav Klima

Die Entstehung einer geeigneten und stabilen Farbe in Fleischwaren ist durch den Zusatz von Substanzen, die eine kovalente Verbindung mit dem das zweivertige Eisen enthaltendem Haem bilden können, bedingt (1,2). Zu solchen Substanzen gehört vor allem <sup>alle gezeichnete</sup> Stickoxyd und weiter eine Reihe heterozyklischer Stickstoffverbindungen, z.B. Imidazol (3). Bisher wird für die Farbstabilisation bei Fleischwaren praktisch die Entstehung von ziemlich stabilem NO-Myoglobin, der durch eine Reihe reduzierender Prozesse bei dem Zusatz von Nitrat oder Nitrit im Fleisch entsteht. Diese reduzierenden Prozesse werden durch eine <sup>myoglobin</sup> <sup>lockert</sup> <sup>lockert</sup> <sup>lockert</sup> Wärmedenaturierung der Muskeleiweißstoffe, bei der es zur Lockerung einer Reihe reduzierender Gruppen, besonders SH-Gruppen, kommt, beendet. Laut letzter Auffassungen kommt es dabei zur Auflockerung der Verbindung zwischen Globin und Haem, event. zur völligen Abbrechung derselben; diese Tatsache wird durch leichte Extrahierbarkeit des genannten Farbstoffes in polaren Lösungsmitteln bewiesen (4,5).

Die eigentliche mit Myoglobin bei der Entstehung von NO-Myoglobin reagierende wirksame Komponente ist Stickoxyd. Ist daher die Menge des Entstandenen NO-Myoglobin von der proportionalen Menge beider reagierenden Substanzen, d.h. Stickoxyd und Myoglobin, abhängig. Der Gehalt an Stickoxyd hängt wieder von der Konzentration des zugesetzten Nitrits und dem pH-Wert des Milieus ab. Ausserdem ist noch die Dauer der Pökellung von entscheidender Bedeutung. BORYS, der sich mit der Kinetik der Entstehung von NO-Myoglobin eingehend befasst hatte, hat aufgrund seiner Messungen eine

mathematische Beziehung für den Anteil der Konversion des Muskel-  
farbstoffes in NO-Myoglobin erarbeitet (6). Aus dieser Beziehung  
ergibt sich, dass der Anteil des entstandenen NO-Myoglobins der  
Reduzierfähigkeit des Fleisches und dem Nitritgehalt direkt und  
dem pH-Wert indirekt proportional ist. Der Endgehalt an Nitrit und  
NO-Myoglobin in den Fleischwaren wird ferner durch die Intensität  
der Wärmebearbeitung und die Art der Lagerung des Endproduktes be-  
einflusst.

### M e t h o d i k

In dieser Arbeit wurde gleichzeitig der Einfluss der bei der  
Pökellung zugefügten Nitritmenge und des pH-Wertes des zu pökenden  
Gutes auf die Farbintensität und -stabilität bei einer standarden  
Art der Pökellung, der Wärmebearbeitung und der Lagerung verfolgt.

Zu den Versuchen wurde reines Muskelgewebe der Schinkenkeule  
benutzt. Um den Einfluss der ungenügenden Homogenität des Rohmate-  
rials beseitigen und eine vollkommene und gleichmässige Wirkung  
der Pökelfstoffe auf das Muskelgewebe erreichen zu können, wurde  
für die Versuche zerkleinertes und gründlich vermengtes Fleisch  
verwendet.

Nach der Zerkleinerung auf einer Schneidemaschine wurde das  
Fleisch gründlich vermengt und auf einzelne Portionen, zu denen  
dann die nötigen Mengen der Zutaten (Natriumchlorid, Natriumnitrit  
Puffersalze) zugefügt wurden, verteilt. Das zerkleinerte Fleisch  
mit Zutaten wurde nach dem Durchmischen in ein Becherglass so ge-  
stopft, dass wo möglich alle Luft entfernt wurde; dieses Gut wurde  
dann im Kühlschrank bei +5°C 72 Stunden gelagert. Nach der Besel-  
tigung der Oberschichte wurde das Fleisch in Konservendosen 72 x  
53 mm abgefüllt und so durch Wärme bearbeitet, damit im Kern die  
Temperatur 65°C in einer Dauer von 30 Minuten erreicht werden konnte.

nte. Die Temperatur des benutzten Wasser-bades betrug 70°C. Die Gesamterwärmungsdauer wurde durch die Ermittlung einer Wärmedurchlässigkeitkurve bestimmt.

Die durch Wärme bearbeiteten Proben wurden in einem Kühltank bei +5°C gelagert. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Einfluss der verfolgten Faktoren auf die Farbtintensität und -stabilität ausgewertet.

Der pH-Wert wurde direct in dem zerkleinerten Rohmaterial mittels einer Glaselektrode laut der vorgeschlagenen ISO-Methode gemessen (7).

Der Nitritgehalt wurde mit der üblichen kolorimetrischen Methode nach Griess-Illosvay, in einer ISO-Modifikation bestimmt (8).

Die Konzentration des Muskelfarbstoffes d.h. des Myoglobins und NO-Myoglobins wurde mit der Methode nach Hornsey bestimmt (3).

Die Farbstabilität wurde mit der Methode nach Hornsey gemessen. Der NO-Myoglobin-Gehalt in der Probe wurde unmittelbar nach der Zerkleinerung derselben und nach einstündigem Beleuchten mit der Lichtquelle von Beleuchtungsintensität 1000 Lux bestimmt. Die Farbstabilität wird durch die Abnahme der NO-Myoglobinkonzentration nach einstündiger Beleuchtung in % ausgedrückt.

### E r g e b n i s s e:

Es gibt zwei Faktoren, die bei der Beeinflussung der Farbtintensität und -stabilität von Fleischwaren am wichtigsten sind, usw. der pH-Wert und der Nitritgehalt. Daher haben wir einen Versuch durchgeführt, wo der Einfluss unterschiedlicher Nitritkonzentrationen bei verschiedenem pH-Wert verfolgt wurde. Zum mit 2,5% NaCl gepökelten Fleisch wurde 5,0, 10,0 und 20,0 mg% Nitrit zugefügt und der pH-Wert wurde mittels Zitronensäure und Natriumphosphat im Bereich von 5,6 bis 6,4 eingestellt.

Die Analysen des gepökelten Rohstoffes vor der Wärmebearbeitung stellt die Tabelle N°1 dar.

Tabelle N°1 - Analyse des gepökelten Fleisches

Muster	pH	Nitritzugabe mg%			Hämatin mg%
		5,0	10,0	20,0	
A	5,50	3,05	4,90	9,52	8,76
B	5,55	2,85	6,80	9,80	8,24
C	5,60	3,16	7,00	11,52	8,86
D	5,70	3,35	7,10	12,92	8,50
E	5,85	3,20	7,20	12,76	8,35
F	5,92	3,37	8,20	12,76	8,15
					ø 8,46

In den Tabellen N°2 und 3 werden die Analysen von wärmebearbeiteten Proben unmittelbar nach der Wärmebearbeitung und nach einer Lagerung von 8 Wochen dargestellt. Die Proben sind dem pH-Wert entsprechend mit Buchstaben A bis F bezeichnet, der Index enthält die Angabe der Menge der Nitritzugabe.

Tabelle N°2 - Ergebnisse der Probenanalysen

(24 Stunden nach der Hitzebearbeitung)

A <sub>5</sub>	5,75	1,30	5,44	3,48	64,5	41,2
B <sub>5</sub>	5,81	1,30	5,19	3,13	61,3	37,1
C <sub>5</sub>	5,85	1,43	4,81	2,75	56,9	32,6
D <sub>5</sub>	5,90	1,85	3,53	2,27	41,6	26,8
E <sub>5</sub>	6,31	2,65	2,72	1,86	32,3	22,0
F <sub>5</sub>	6,35	2,70	2,46	1,51	29,2	17,7
A <sub>10</sub>	5,65	2,13	4,35	2,90	51,4	34,3
B <sub>10</sub>	5,72	2,35	4,76	2,74	56,3	32,5
C <sub>10</sub>	5,79	3,05	4,21	2,61	49,9	31,0
D <sub>10</sub>	5,82	4,00	3,89	2,03	45,9	24,0
E <sub>10</sub>	6,30	5,05	2,76	1,65	32,6	19,4
F <sub>10</sub>	6,39	6,30	2,76	1,28	32,6	15,1
A <sub>20</sub>	5,72	4,00	4,12	2,79	48,8	33,1
B <sub>20</sub>	5,79	4,84	3,94	2,61	48,6	30,7
C <sub>20</sub>	5,82	5,40	3,83	2,47	44,5	29,4
D <sub>20</sub>	5,90	6,00	3,62	2,38	42,7	28,2
E <sub>20</sub>	6,20	10,80	2,99	1,71	34,5	20,2
F <sub>20</sub>	6,35	11,30	2,90	1,57	34,5	18,5

Tabelle N°3 - Ergebnisse der Probenanalysen  
(nach einer Lagerung von 8 Wochen)

A <sub>5</sub>	5,55	0,45	4,35	3,02	51,5	38,2
B <sub>5</sub>	5,65	0,45	4,49	3,25	53,0	38,5
C <sub>5</sub>	5,68	0,60	4,42	2,67	52,2	31,4
D <sub>5</sub>	5,89	0,65	4,22	2,51	50,1	29,7
E <sub>5</sub>	6,25	0,85	3,74	1,91	44,1	22,6
F <sub>5</sub>	6,32	1,20	3,54	1,79	41,8	21,2
A <sub>10</sub>	5,55	0,60	6,01	4,11	70,8	48,7
B <sub>10</sub>	5,70	0,75	5,91	3,65	70,2	43,3
C <sub>10</sub>	5,80	0,85	5,80	3,13	68,6	37,2
D <sub>10</sub>	5,89	0,90	5,27	2,98	62,5	35,2
E <sub>10</sub>	6,15	2,00	3,83	2,18	45,3	25,8
F <sub>10</sub>	6,29	2,65	3,54	1,90	41,8	22,4
A <sub>20</sub>	5,50	1,08	6,80	4,17	80,5	49,7
B <sub>20</sub>	5,78	1,20	6,29	3,77	74,1	44,6
C <sub>20</sub>	5,85	1,25	6,09	3,86	72,1	45,7
D <sub>20</sub>	5,95	1,65	5,66	3,91	66,8	46,2
E <sub>20</sub>	6,25	3,95	4,64	3,20	54,8	37,9
F <sub>20</sub>	6,35	4,65	4,35	3,15	51,5	37,1

Schon der Augenschein zeigt einen interessanten Zusammenhang. Die unmittelbar nach der Wärmebearbeitung untersuchten Proben erwiesen die beste und höchst stabile Umrötungsfarbe mit minimaler Nitritzugabe. Mit steigender Nitritzugabe ist eine proportionale Abnahme der Farbintensität bemerkbar. Dagegen bei den während 8 Wochen gelagerten Proben ist der Zusammenhang umgekehrt, d.h. Proben mit höchster Nitritzugabe erweisen die beste Farbe. Diese Tatsache kann durch den Oxidierungscharakter des Nitrits, der bei frischer Probe die Reduzierfähigkeit des Fleisches übersteigt, erklärt werden. Während der Lagerung kommt es aber zur stufenweisen Zersetzung des Nitrits und wahrscheinlich zur Änderung des Redox-Potentials.

Besserer Anschaulichkeit wegen sind die einzelnen Zusammenhänge in Diagrammen N°1 bis 4 dargestellt. Die Diagramme N°1 und 2 stellen die Abhängigkeit des Anteils des gebundenen Farbstoffes am pH-Wert der Proben dar. Die Diagramme N°3 und 4 demonstrieren die Abhängigkeit der Farbstabilität vom pH-Wert.

### Schlussfolgerungen

Aus diesen Diagrammen ergibt sich, dass der Einfluss der Nitritkonzentration auf die Farbintensität und -stabilität durch die Lagerungsdauer von Halbkonserven geändert wird. Bei den aus einem Rohmaterial mit normalem pH-Wert erzeugten Proben, die für kurzfristige Lagerung bestimmt sind, erweist sich bessere Farbstabilität bei Proben mit geringerer Nitritzugabe. Bei den durchgeführten Versuchen waren es Proben, die mit 5 mg% Natriumnitrit gepökelt wurden. Eine wichtige Rolle spielt dabei der pH-Wert. Mit steigendem pH-Wert nimmt der Einfluss des Nitritgehaltes auf die Farbintensität allmählich ab, bis er bei einem pH von 6,25 der Nullgleichheit. Bei weiterer Steigerung des pH-Wertes kommt es zur Ande-

rung der Abhängigkeit und die Farbintensität erhöht sich mit steigender Nitritkonzentration.

Die Abhängigkeit der Umrötung vom pH-Wert ist fast linear und gilt in gleichem Masse für alle benutzten Nitritkonzentrationen. Die Farbe wird desto intensiver und stabiler, je niedriger der pH-Wert ist. Bei den Proben mit längerer Lagerung sind die Abhängigkeiten anders. Bei diesen Proben ist die Farbe desto intensiver, je höher die Nitritzugabe war. Sehr interessant ist jedoch der Verlauf der Abhängigkeit der Farbintensität vom pH-Wert. Diese Abhängigkeit hat die Form einer Parabole, für alle benutzten Nitritkonzentrationen. Bei niedrigem pH ist die Farbintensität geringer, mit steigendem pH nimmt sie allmählich an, erreicht ein gewisses Maximum und nachher nimmt sie wieder ab. Dieses Maximum liegt für Nitritgehalte von 5 bis 20 mg% in einem pH-Bereich von 5,5 bis 5,75. Aus der Form dieser Kurven ergibt sich ein optimaler pH-Bereich des Rohstoffes von 5,6 bis 5,9. Dieser pH-Wert sichert eine genügende Farbintensität.

Literaturverzeichnis:

1. Gillespie E.L. : The Science of Meat and Meat Products.  
W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1960.
2. Haurowitz F., Hardin, R. : Respiratory proteins in Neurath,  
Bayler: The Protein. Academic Press Inc., New York,  
1954.
3. Tarladgis, B.G. : Franz. Patent N°1,534,137 - 25.7.1967.
4. Hornsey, H.C. : The Colour of Cooked Cured Pork. I. Estimati-  
on of the Nitric Oxid Hem Pigments. J.  
Sci., Food Agric., 7, 534, 1956.
5. Sidwell, C.C., Salvin, H., Driver, M., Koch, R.B. : Spectral Exa-  
mination of Cured Meat Pigments During Frankfurters  
Processing.  
J. of Food Science, 27.9, 1962.
6. Borys, A. : The influence of Curing Process on the Conversion  
of the Meat Pigments to Nitroso-compounds.  
Ref.: XI. Meat Research Workers Conf. Beograd, 1965.
7. I S O : First Draft Proposal for the Determination of pH.  
ISO/TC 34/SG 6/WG 2 Juni, 1968.
8. I S O : Third Draft Proposal - Determination of the Nitrite  
Content of Meat Products.  
ISO/TC 34/SG 6/WG 2 - 122 July, 1958.

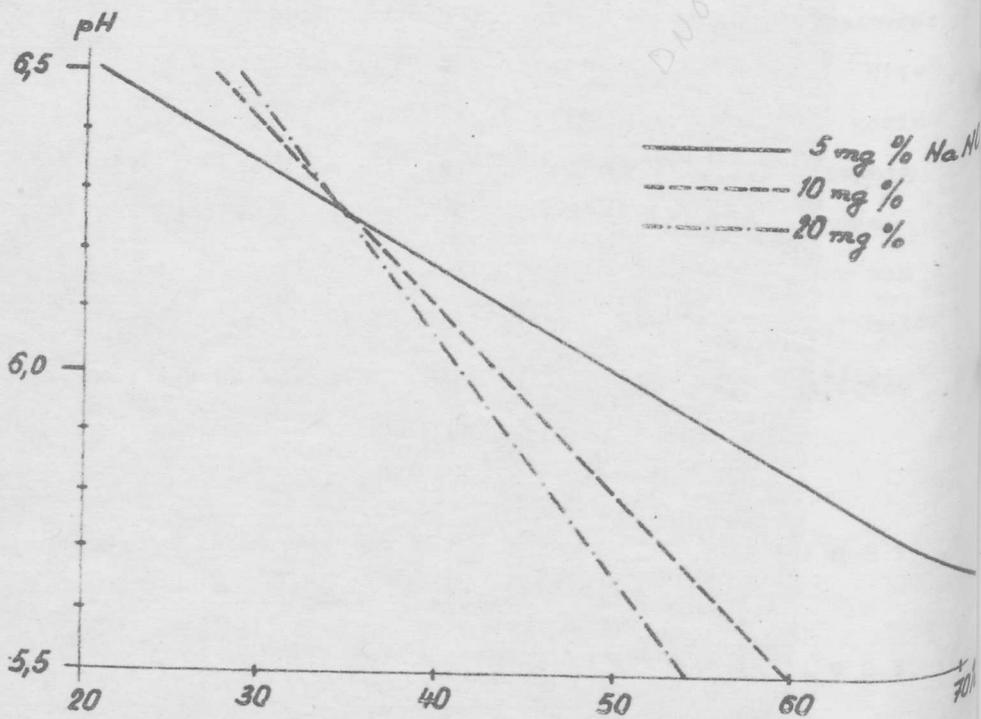


Diagramm Nr. 1 - Abhängigkeit des Anteils des gebundenen Farbstoffes am pH - Wert (24 Stunden nach der Hitzebearbeitung)

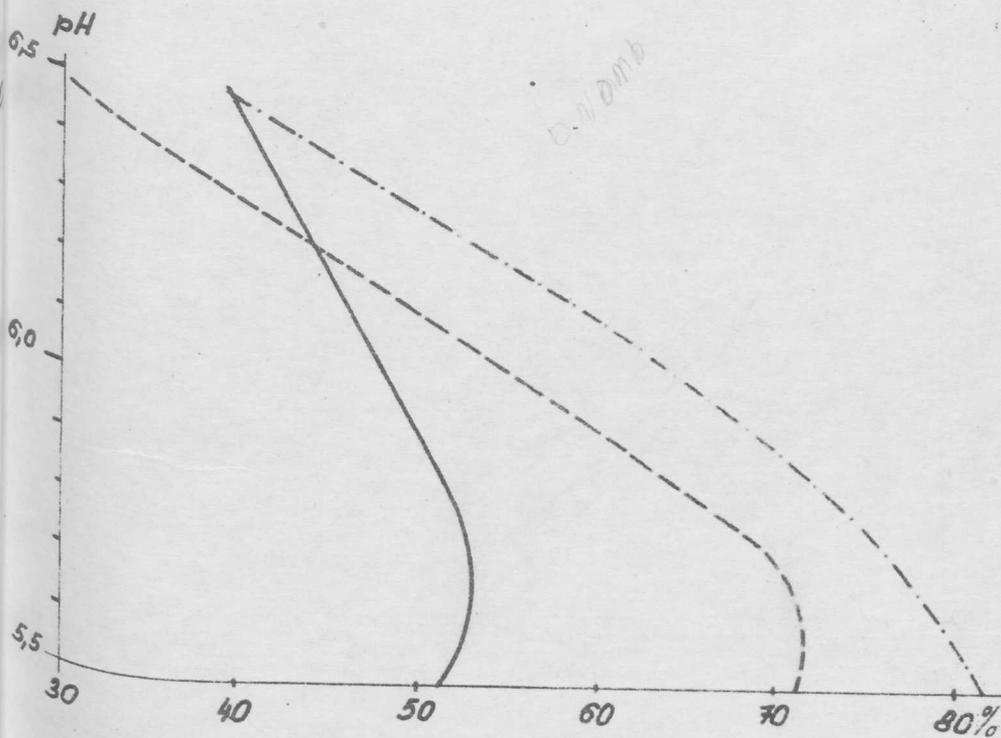


Diagramm Nr. 2 - Abhängigkeit des Anteils des gebundenen Farbstoffes am pH-Wert (nach 8 - wöchiger Lagerung)

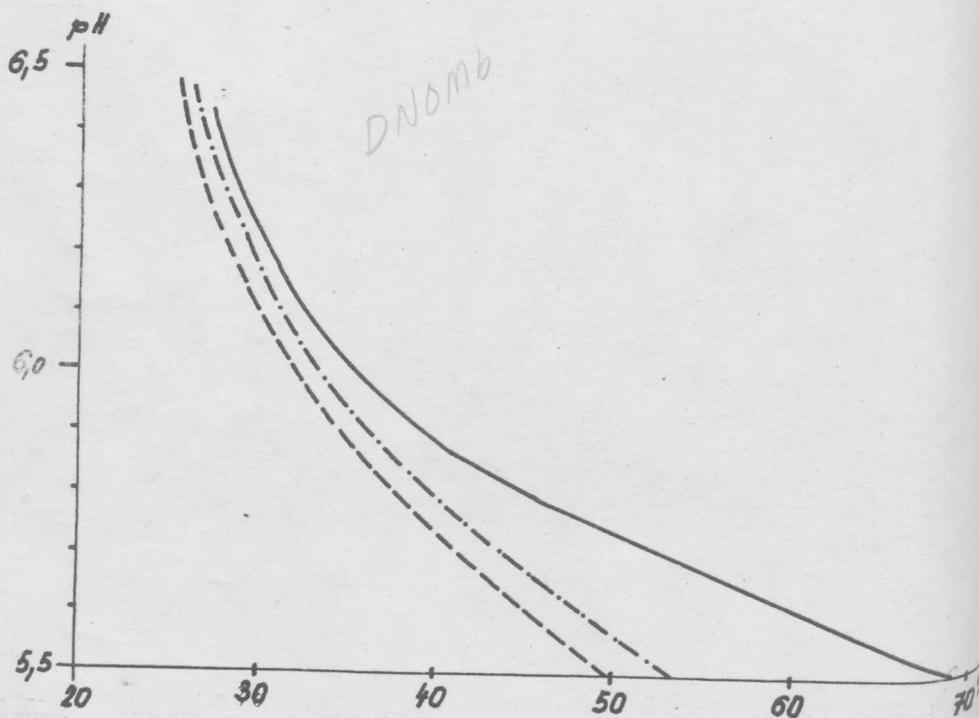


Diagramm Nr. 3 - Zusammenhang zwischen der Farbstabilität und dem pH - Wert (24 Stunden nach derx Hitzebearbeitung)

D.NOM 6

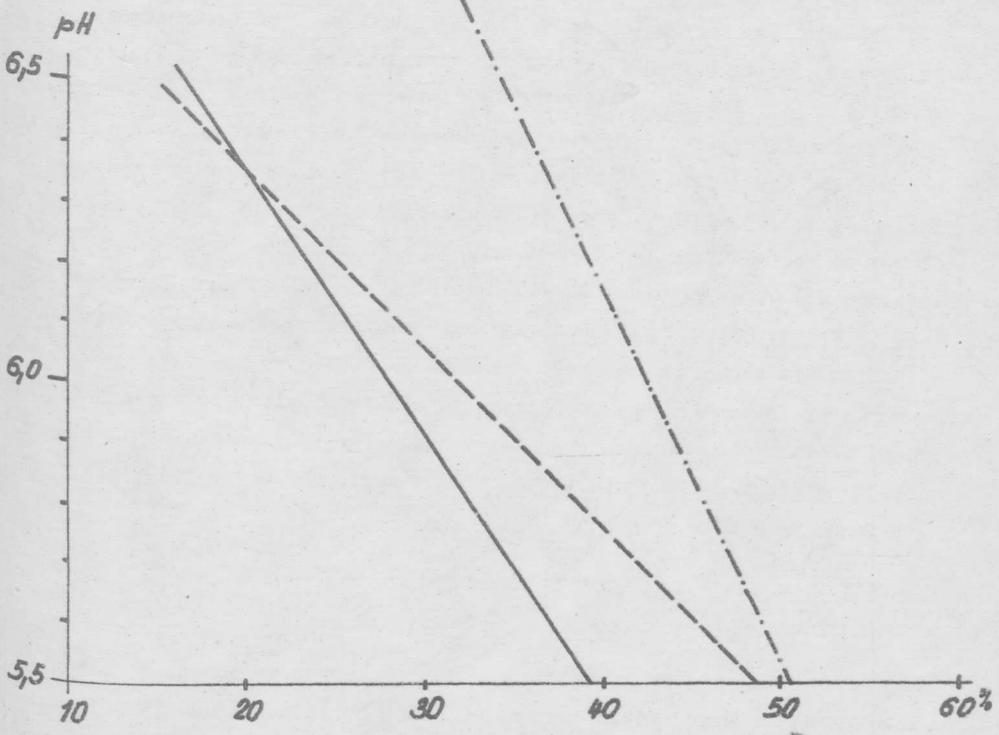


Diagramm Nr.4 - Zusammenhang zwischen der Farbstabilität und dem pH-Wert (nach 8 wöchiger Lagerung)