

I 55

BIOCHEMISCHE VERÄNDERUNGEN EINIGER ESSWARENSEMI-
FABRIKATE DES FLEICHES IN ZUSAMMENHANG MIT TEMPE-
RATUR UND AUFBEWAHRZEIT
V. Stanescu, C. Laslo

Um den immer grösser werdenden öffentlichen Bedarf an Lebensmit-
tel zu decken, wuchs in der letzten Zeit der Prozentsatz der kalten Esswarenpreparaten
und besonders der Esswarens semifabrikate in hohem Masse. Die letzteren, durch ihre Zu-
breitungsart, sind einer erhöhten Kontaminierung mit verschiedenen Keime ausgesetzt.

Als Folge einer raschen Keimvermehrung konnte man chemische Ver-
änderungen beobachten, welche besonders die Proteinspaltung, bzw. die der Aminosäuren,
des Wachsen des pH-Wertes, den Total-Aminen und Amoniakstickstoff, sowie das Vorhandensein
sein, sowie das Vorhandensein von Produkten wie Schwefelwasserstoff und Methyl-Merkapten
betrifft.

Aus der Fachliteratur ergibt sich, dass eine Reihe von Autoren wie
Popa G. und Mitarb. 1955/5/; Gheorghe V. und Mitarb. 1960/4/ Cantoni, C. und Mitarb.
1967/2/2, Stanow, S. und Mitarb. 1967 und Bianchi, M.A. und Mitarb. 1969/1/ diese phy-
sisch-chemischen Veränderungen des Fleisch und Fleischpräparaten in ihren verschiedenen
Aspekten studierte.

EIGENE UNTERSUCHUNG

Zweck der Arbeit. Da wir in der Fachliteratur nur wenige Daten
über die physisch-chemischen Veränderungen korreliert mit den organoleptischen Charak-
tere einiger frisch erhaltenen, aufbewahrten und zum Verkauf angebotenen Esswarenssemi-
fabrikaten vorfanden, setzten wir uns zum Ziel die Dynamik dieser Veränderungen im
Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit zu untersuchen.

Material und Methode. Die Untersuchungen wurden an je 20 aus
dem Lebensmittelhandel stammenden Naturschnitzel, Hackfleisch für Kraut und diatheti-
sches Hackfleisch durchgeführt.

Diese Proben wurden sowohl am Orte ihrer Vorbereitung in fris-
chem Zustand als auch von den Verkaufseinheiten von Typus "Gospodina" der Stadt
Cluj entnommen.

Die organoleptischen und die physisch-chemischen Veränderungen wur-
den an den Esswarens semifabrikaten zum Zeitpunkt ihrer Vorbereitung, in den Handelskon-
ditionen der Lebensmittelhandelseinheiten der Stadt Cluj nach einer Aufbewahrung von
einem Tag im Kühlschrank bei 8-10°C welche Zeit der eines Endverkaufs entspricht,
verfolgt.

Die von den Handelseinheiten entnommenen Proben wurden nach
Laboruntersuchung in zwei gleiche Teile geteilt und weiter unter unterschiedlichen Tem-
peraturbedingungen aufbewahrt: ein Teil wurde im Kühlschrank 5 Tage hindurch bei +6°C,
der andere Teil in Zimmertemperaturkondition mit Ventilation bei +19°C aufbewahrt.
Beide Probenkategorien wurden täglich in dieser warmen Jahreszeit vom organoleptischen
und physisch-chemischen Standpunkte aus, untersucht.

Zur Vereinfachung der Darstellung und Verfolgung der erhaltenen Proben, wurden die frische Proben aus der Werkstatt mit 0, die frischen Verkaufste-
 nach 1, jene nach 5 tägiger Aufbewahrung bei +6°C mit 2 und schliesslich
 nach 3 tägiger Aufbewahrung bei +6°C mit 2 und schliesslich jene nach 3 tägiger
 Aufbewahrung bei +19°C mit 3 bezeichnet. Für die Semifabrikanten folgende Abkürzungen
 S = Schnitzel; TS = Hackfleisch für Kraut; TD = diathetisches Hackfleisch, er-
 folgend wir folgende Proben : S₀, S₁, S₂, S₃; TS₀, TS₁, TS₂ und TS₃; TD₀, TD₁, TD₂ und

Die physisch-chemische Untersuchung verfolgte:
 - pH Wertbestimmung eines Extraktes auf elektrometrischem Weg
 des pH-Meters MV 11.

Da in der von uns konsultierten Fachliteratur wir keine Daten für
 von der technischen Voraussetzung der Boden pH Wertbestimmung aus, wobei das
 Medium KCl 0,1 N. sind und von der Tatsache, dass man im Inneren des Calo-
 elektroden immer dieselben Elektrolyten findet, haben wir das Prinzip des KCl Eluen-
 zung angewendet. Um ein Extrakt im Berzeliusglas zu erhalten, wurde in dieses
 ein verkleinertes Produkt und 100 cm KCl 0,1 N gebracht. Nach etwa 30 Minu-
 der 2-3 gründlicher Vermischung wird das Extrakt filtriert. Die pH Wertlesung wird
 der Extraktionstemperatur von 20°C durchgeführt und zwar 25-30 Min. nach der Funkti-
 onstellung der Apparatur.

- Die Proteinsubstanzen und Totalstickstoffe werden nach Methode
 der Aminstickstoff nach Methode Sørensen bestimmt (8).
- Das schwach aditionierte Ammoniak wird durch Distillierung (8)
- Benützung eines Batteriedispositives dosiert (Abb.1).
- Die Aminensuren werden durch die azendente Chromatographie
 (Whatman Papier 1) identifiziert, indem für Irigation eine Universal Mischung (Buta-
 2-oxysure, Aqua Dest.) als Relevator eine 0,1 Nihidinlosung in Butanol benützt wird.
- Die Aminensureextraktionen werden nach der von uns veränderten
 Methode Catonis C und Mitarb. durchgeführt (Abb.2).
- Schwefelwasserstoff und Methyl-Merkaptan wird nach Methode
 von Matsucka 1962.(7) bestimmt, indem man die Instalation der Abbildung 3

Vom organoleptischem Gesichtspunkt aus verfolgten wir: das peri-
 Geschmack.

RESULTATE UND ERGEBNISSE

Diebei der organoleptischen Untersuchung erhaltenen Ergebnissen
 in der Tabelle Nr. 1 wiedergegeben.

Diese ergeben dass sich die organoleptischen Veränderungen bei
 dem Hackfleisch für Kraut und nach einem einzigen Tage bei Diathetischem Hackfleisch

Im Falle der Aufbewahrung der Proben bei 19°C erscheinen die organoleptischen Veränderungen schon nach einem Tag auch beim Naturschnitzel.

Indem man die organoleptische Befunde mit den physisch-chemischen Untersuchungen vergleicht, kann man eine enge Korrelation zwischen diesen feststellen.

Die statistischen Mittelwerte der physisch-chemischen Untersuchungen sind in der Tabelle Nr. 2 wiedergegeben.

Die Dynamik des pH-Wertes im Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Die genug niedrigen pH-Werte der Frischproben sowohl von der Zentralwerkstatt als auch igiene der verkaufseinheiten können durch die Tatsache erklärt werden, das Grundmaterial sofort nach Einstellung der Muskelrigidität, bei welchem Zeitpunkt das Fleisch die höchste Saurereaktion zeigt, congeliert wurde. Die biochemischen Veränderungen in diesem Zustand sind weniger aktiv und die Untersuchungen wurden gleich nach Decongeliierung durchgeführt, wobei man diese niedrigen Werte fand. Die Proben welche 5 Tage hindurch bei +6°C aufbewahrt wurden zeigten langsames Ansteigen des pH-Wertes bis zum vierten Tage und von wo an dieses immer deutlicher wurden.

In Falle einer Aufbewahrung der Proben bei +19°C, steigt der pH Wert plötzlich und zwar vom ersten Tage der Aufbewahrung.

Bei So zeigen die Proteinsubstanzen Werte von 18,55 g %, welche bei Aufbewahrung bei 6°C nach 5 Tagen auf 21,16 g % steigen. In Falle der Aufbewahrung bei 19°C kann man ein rascheres Ansteigen feststellen, das nach drei Tagen 20,77 g % betragen kann.

Bei Hackfleisch für Kraut (TS) steigen die Werte der Proteinsubstanzen ebenfalls von 18,74 g % auf 21,77 g % (TS₂).

Beim diätetischem Hackfleisch sind die Proteinsubstanzwerte anfänglich im Vergleich mit den übrigen Semifabrikaten niedriger: 17,98 g % für TD₀, erreichen 20,67 g % nach 5 tägiger Aufbewahrung bei 6°C.

Der Totalstickstoff wächst in Abhängigkeit mit der Temperatur und der Aufbewahrungszeit, wobei er die niedrigsten Werte beim Naturschnitzel gegenüber beiden Hackfleisch vorweist. (Abb.5).

Der Aminstickstoff ergibt sich aus dem Zersetzungsprozess der Proteinen des Fleisches, so wie es auch Cantini C., und Mitarb. 1967 (3) zeigten. Bei unseren Versuchen war der Aminstickstoff von der Temperatur und Aufbewahrungszeit abhängig. (Abb.5). Es wird eine Korrelation zwischen den vermehrten Aminstickstoffwerten und der Intensität des Zersetzungsprozesses festgestellt. In der Mehrzahl wiesen die Fälle mit 350-400 mg % Aminstickstoff schon organoleptische Veränderungen vor. Eine betonte Vermehrung des Aminstickstoffes konnte man bei Proben die 3 Tage hindurch bei 19°C aufbewahrt wurden beobachten.

Im Vergleich mit Hackfleisch für Kraut zeigt das diätetische Hackfleisch (TD) erhöhte Werte von Aminstickstoff.

Schwach aditionierter Amoniak ergibt ebenfalls einen Test für die Feststellung der Esswarensfrischeheitsgrades. Die etwas erhöhten Werte des schwach aditionierten Amonials der frischen, von den Produktionseinheiten stammenden Proben im Vergleich mit frischem Fleisch kann durch die Tatsache erklärt werden, das in der Mehrzahl es sich um Falle von Proben handelt, welche aus seit 3-4 Monaten eingefrorenem Fleische herkommen.

Die Wachstumsdynamik des Amoniake ist viel intensiver im Falle einer 3 tågigen Aufbewahrung bei 19°C als jene einer 5 tågigen Probenaufbewahrung bei 6°C (Abb.6).

Man konnte feststellen, dass die Semifabrikaten unter Form von Hackfleisch (besonders des diätetischem) in derdelben Zeitspanne und im Vergleich mit Naturschnitzel im vieles erhöhte Amoniakswerte aufweisen. Unsere Untersuchung beweisen die Notwendigkeit des Ausschlusses aus dem Consum dieser Semifabrikaten welche unter Form von Hackfleisch die Werte von 30 mg % Amoniak erreichen und bei denen die organoleptischen Veränderungen beginnen. Dieses stellt sich nach 2 tågigen Aufbewahrung des diätetischen Hackfleisches, nach 2 tågigen Aufbewahrung des hackfleisches für Kraut bei 6°C und nach eintagiger Aufbewahrung der Proben bei +19°C ein.

Das Vorhandensein des Schwefelwasserstoffs und der Methyl-Mercaptane beweist eine enge Korrelation zwischen den organoleptischen Veränderungen und der übrigen chemisch festgestellten Konstanten (Tabelle 3). Die Methyl-Mercaptanen, obwohl diese von Cantoni C. und Mitarb.(1967)(2) nicht festgestellt wurden, sind bei unseren Versuchen bei Slamireifung gefunden worden, trotzdem sie viel später erscheinen als der Schwefelwasserstoff.

Man konnte feststellen, dass die ganze Zeit der Probenaufbewahrung bei +6°C dieselben Aminosäuren festgestellt werden konnten, die man auch bei frischen, aus der Produktionswekstatt stammenden Proben gefunden hatte (Tabelle 4 und Abb. 7,8, 9).

Eine grisse Anzahl von Aminosäuren kann man Aufbewahrung bei 19°C feststellen, wenn man schon am ersten Tage ein Wachsen der Spotenintensität erhalt (Abb.10).

In beiden Hackfleischen konnte man zusätzlich Leucin und Metio-

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf Grund organoleptischer und physisch.chemischer Untersuchungen einiger aus dem Handel der Stadt Cluj erhaltenen und für den Lebensmittelmarkt vorgesehenen Esswarenssemifabrikaten, kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Vom organoleptischem Standpunkt aus konnte man Probenveränderungen in Zusammenhang mit Temperatur und aufbewahrungszeit feststellen. Wenn die Proben bei +6°C aufbewahrt werden, dann stellen sich die Veränderungen beim Naturschnitzel nach 2 Tagen und beim diätetischem Hackfleisch nach einem tag ein. Die Probenaufbewahrung bei 19°C bewirkt das Auftreten der Veränderungen schon am ersten Tage

auch selbst beim Naturschnitzel.

2. Die pH-Wertveränderungsdynamik wird ebenfalls von der Temperatur und der Aufbewahrungszeit der Semifabrikaten beeinflusst. Im Falle einer Probenaufbewahrung bei +6°C, zeigt der pH-Wert einen Aufstieg von geringerer Intensität der bis zum vierten Tage andauert und nachher um vieles vermehrt ist. Im Falle der Probenaufbewahrung bei 19°C erfährt der pH-Wert eine plötzliche Steigerung und zwar schon am ersten Tage der Aufbewahrung.

3. Im Falle der Probenaufbewahrung unter verschiedenen Temperaturen stellt sich eine Hydrolyse der Proteine ein, welche sich durch das Wachsen des Total-Amin- und Ammoniakstickstoffes im Rahmen der Temperaturen charakterisiert.

Die Proteinzerersetzung ist bei 6°C geringer im Vergleich mit Aufbewahrung bei +19°C, wobei diese eine Beschleunigung zeigt.

4. Man konnte eine enge Korrelation zwischen dem Aminostickstoff und der Intensität der Zersetzungsprozesse feststellen. Sobald der Aminostickstoff die Grenze von 350-400 mg % übersteigt, zeigen die Proben schon organoleptische Zersetzungsveränderungen.

5. Das schwach aditionierte Ammoniak erfährt bei Semifabrikaten des Hackfleisches eine um vieles erhöhte Dynamik im Vergleich mit Fleischpräparaten.

6. Bei Überschreitung des schwach aditionierten Ammoniakwertes der Hackfleischsemifabrikaten der Grenzen von 30 mg %, erscheinen schon organoleptische Veränderungen, welche die Ausschließung dieser Esswarenpräparate aus dem Handel bedingen.

7. Im Zusammenhang mit der Temperatur und der Aufbewahrungszeit kann man bei den Semifabrikatsproben neben den Proteinzeretzungsprodukten auch Schwefelwasserstoff und Methyl-Merkaptan feststellen.

L I T E R A T U R

1. Bianchi, M.A., Cantoni, C., Calcinardi, C., Renon, P. (1969), Arch. Vet. Ital. 20, 73.
2. Cantoni, C. (1967), Industria conserve, 1, 26.
3. Cantoni, C., Molnar, M.R., Renon, P., Calcinardi, C. (1967), Arch. vet. ital. 18, 61.
4. Gherorghie, V., Popa, G., Brinzas, V. (1960), Probl. zoot. si vet. 5, 43.
5. Popa, G., Laurescu, G. (1955), Lucrarile sesiunii stiintifice, vol. I, Bucuresti, Institut Agronomic "N. Balcescu".
6. Siano, S., Casero, G. (1967), Arch. vet. ital. 18, 93.
7. Tsuogo, T., Matsuoka, H. (1962), Proc. 16th Intern. Dairy Congr., Copenhagen, Vol. IV, 385.

LISTE FÜR ABBILDUNGEN

- Abb. 1. Bateriaedispositiv für Ammoniakdestillierung.
- Abb. 2. Extraktionsschema der Aminosäuren.
- Abb. 3 Instalation für die Schwefelwasserstoff- und Methyl-Merkaptanenbestimmung.
- Abb. 4. Dynamik des pH-Wertes im Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit.
- Abb. 5. Der Verlauf des Total- und Aminstickstoff in Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit.
- Abb. 6. Dynamik des Ammoniakstickstoffes im Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit.
- Abb. 7. Dynamik der Amminosäuren im Naturschnittzel nach Aufbewahren 5 Tage hindurch bei $+6^{\circ}\text{C}$ (S_2).
- Abb. 8. Dynamik der Aminosäuren des 5 Tage hindurch aufbewahrtem Hackfleisch für Kraut bei $+6^{\circ}\text{C}$ (TS_2).
- Abb. 9. Dynamik der Aminosäuren des 5 Tage hindurch aufbewahrten diätetischen Hackfleisch bei $+6^{\circ}\text{C}$ (TD_2).
- Abb. 10. Dynamik der Aminosäuren des Naturschnittzels (S_3) und des Hackfleisches für Kraut (TS_3) bei Aufbewahrung 3 Tage hindurch bei 19°C .

LISTE FÜR ABHANDLUNGEN

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page, containing a list of references and technical details.

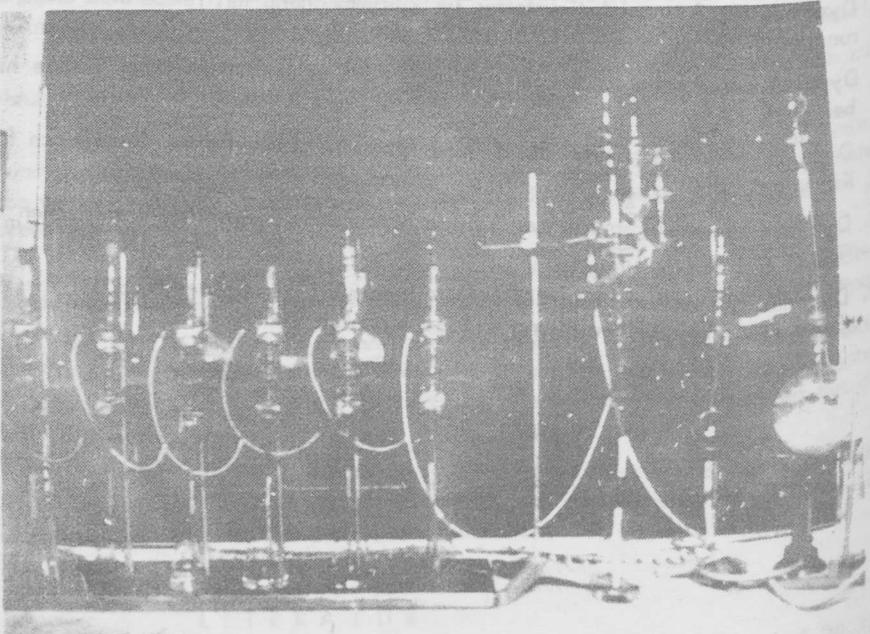
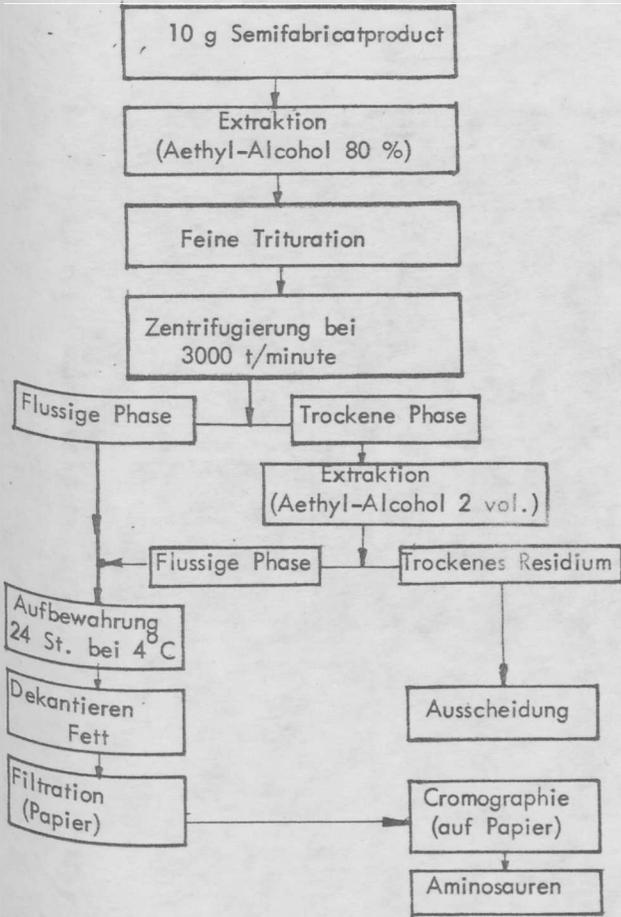


Abb. 1

1. Bazzoli, M. E., Casoni, C., Colvardi, E., Lanca, F. (1969) Arch. Vet. Ital. 25, 11.
2. Casoni, C. (1957), Industrie veter. 1, 11.
3. Casoni, C., Molteni, M. E., Lanca, F., Colvardi, E. (1967) Arch. vet. Ital. 23, 11.
4. Ghisoglio, V., Fappi, G., Benazzi, V. (1960) Trakt. veter. 2, 11, 1-2.
5. Fappi, G., Lanca, F. (1955) L'orticaria veterinaria, vol. 1, Bazzoli, M. E., Lanca, F., Molteni, M. E., Lanca, F., Colvardi, E. (1967) Arch. vet. Ital. 23, 11.
6. Sato, J., Casaro, G. (1957) Arch. vet. Ital. 23, 11.
7. Tambo, F., Kawada, N. (1952) Proc. 16th Intern. Dairy Congr., Copenhagen.

Extraktionschema der freien Aminosäuren.



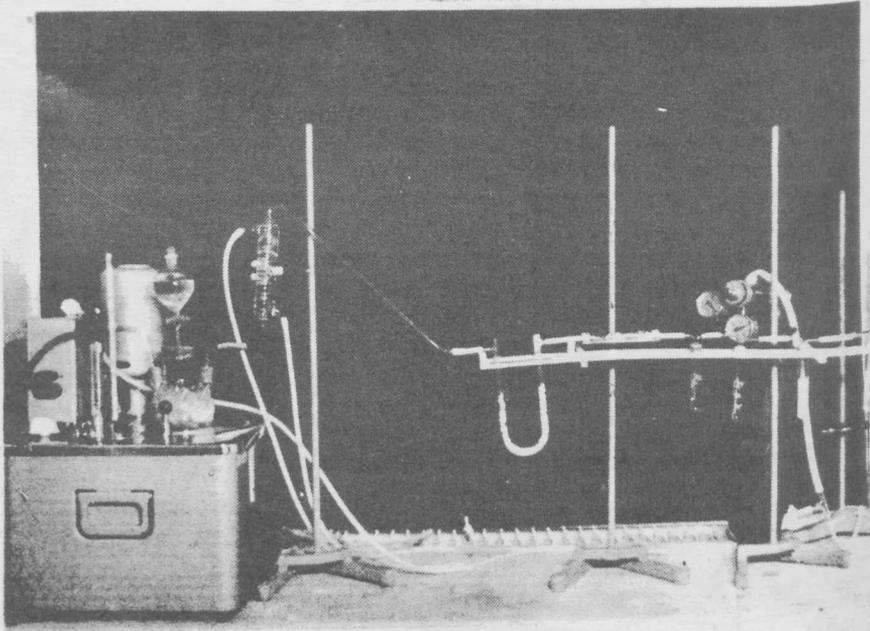
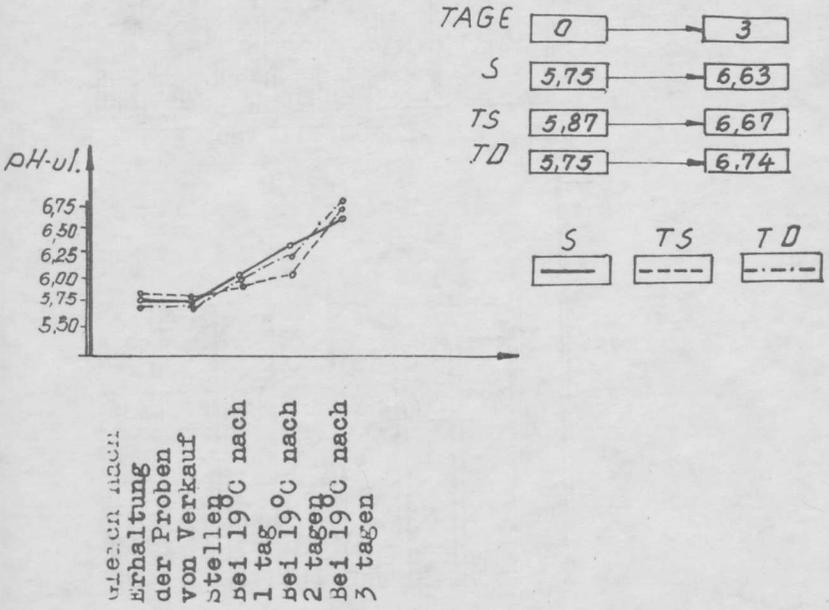
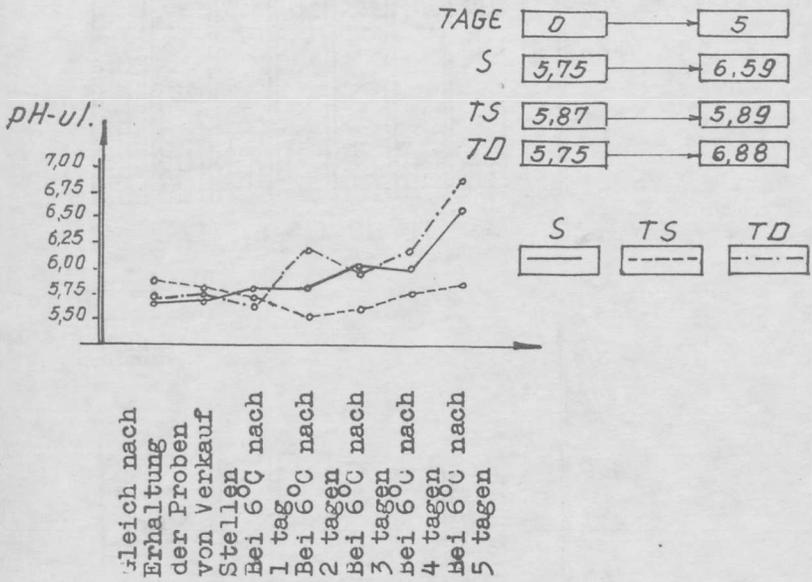


Abb. 3.

Abb.4 Dynamik des pH Wertes im Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit



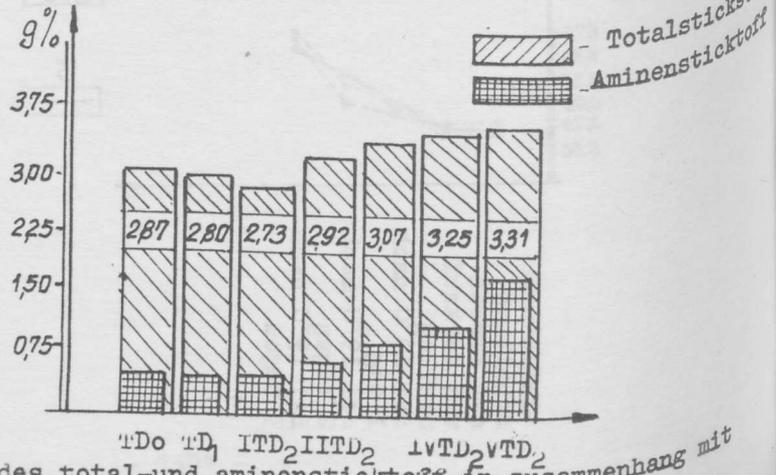
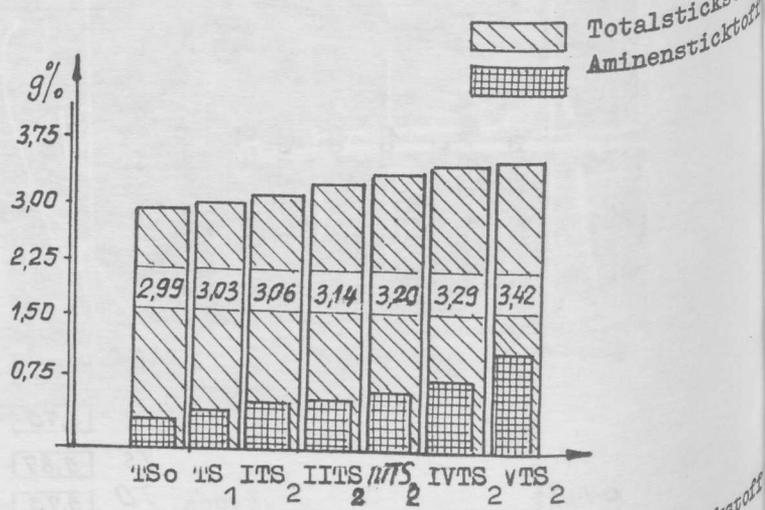
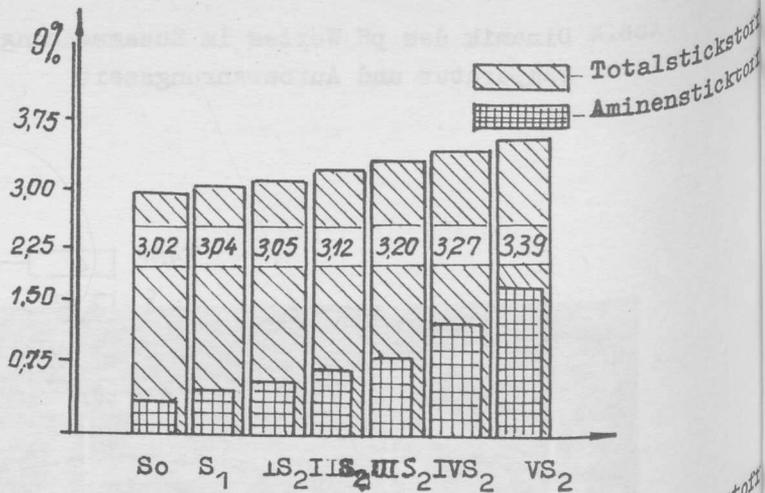


Abb.5 Der Verlauf des total-und aminenstickstoff in zusammenhang mit temperatur und aufbewahrungszeit

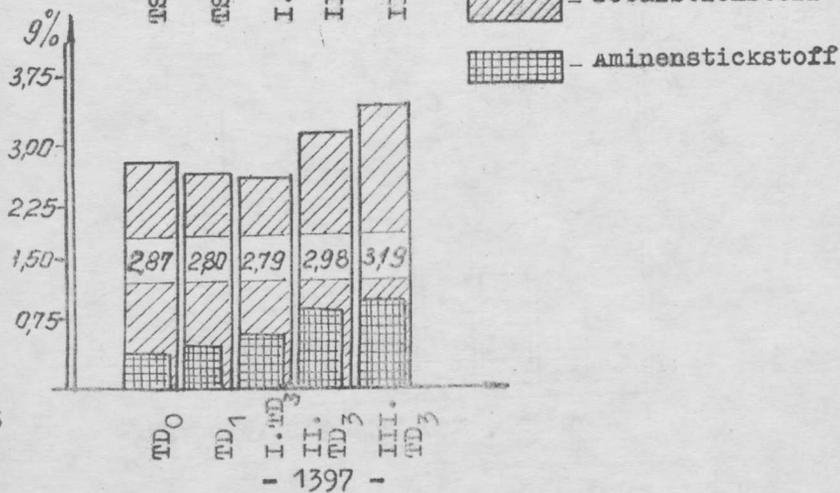
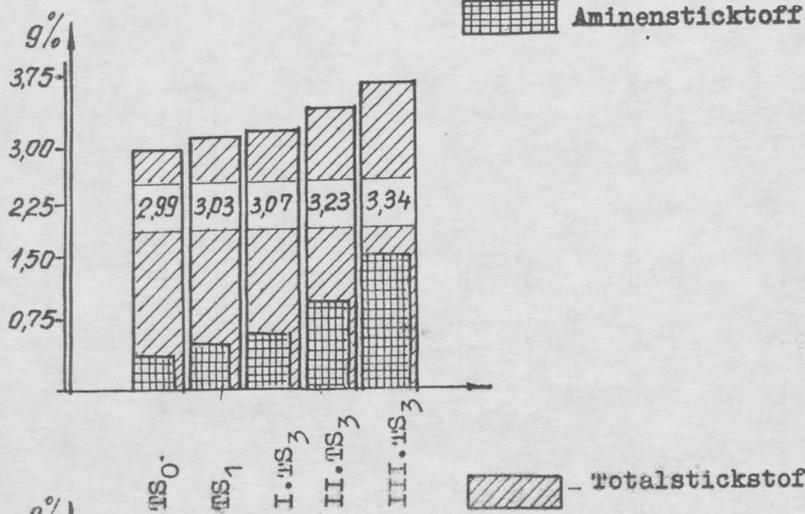
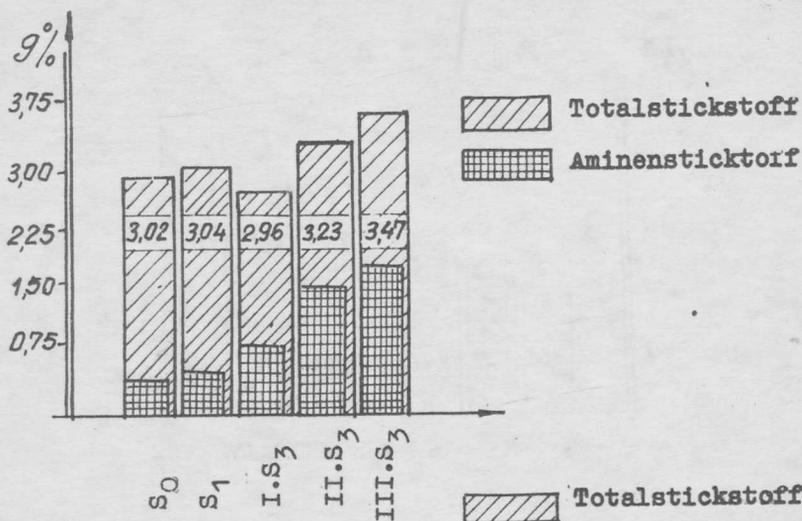
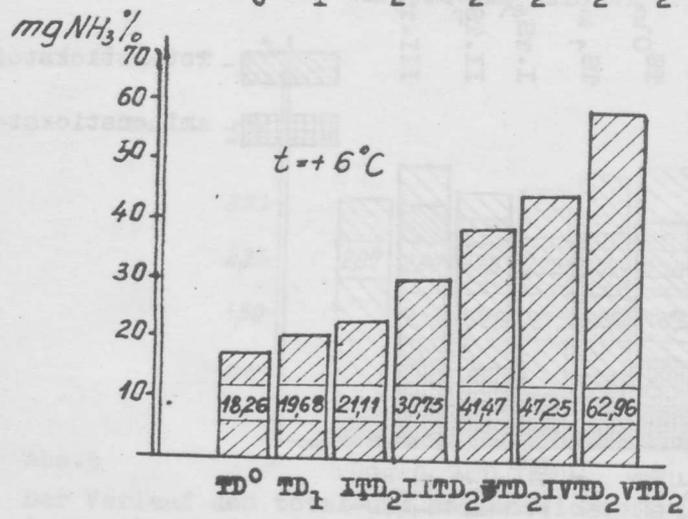
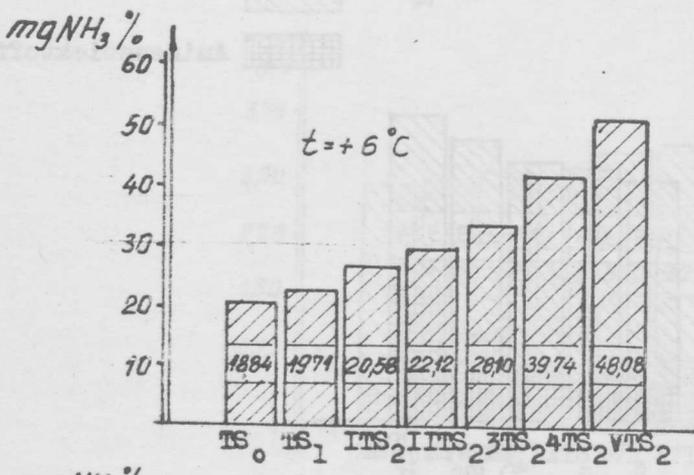
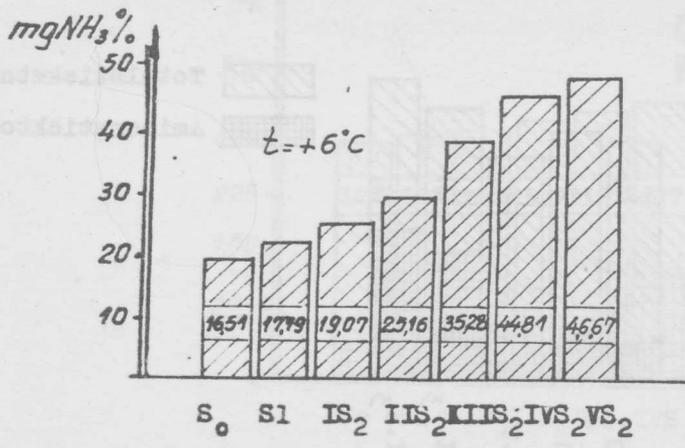
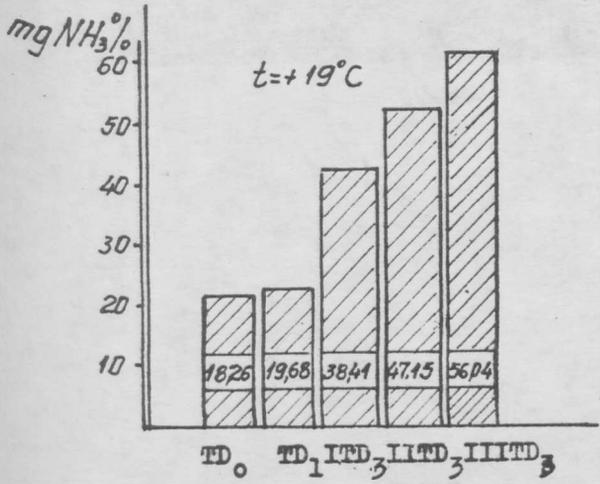
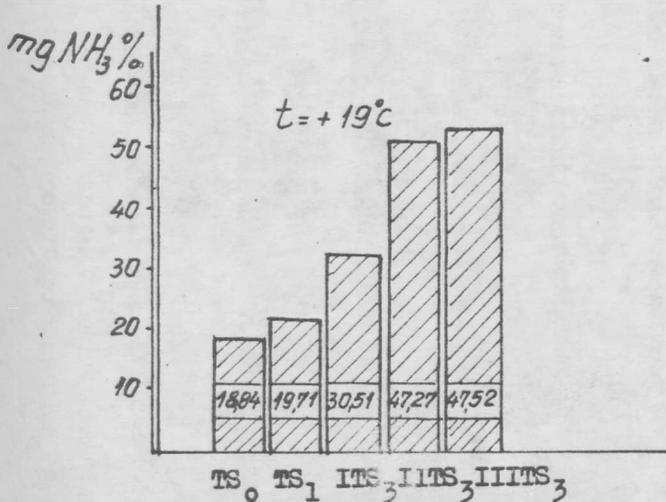
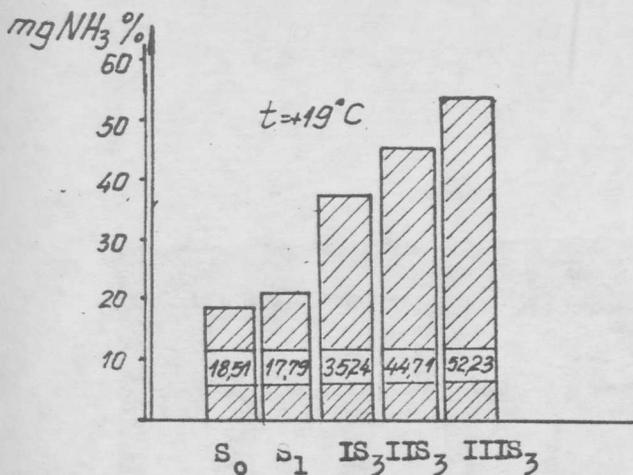


Abb. 5

1397



Dynamik des Ammoniakstickstoffes im Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit



Dynamik des Ammoniakstickstoffes im Zusammenhang mit Temperatur und Aufbewahrungszeit

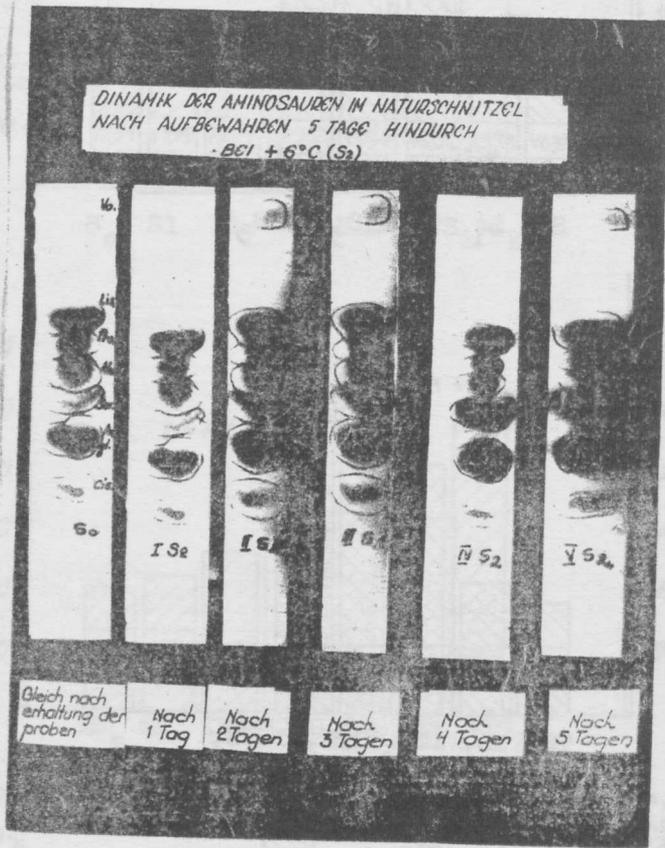


Abb. 7.

DYNAMIK DER AMINOSÄUREN DES 5 TAGE
 HINDURCH AUBEWAHRTEN HACKFLEISCH FÜR
 KRAUT BEI + 6°C (TS₂)

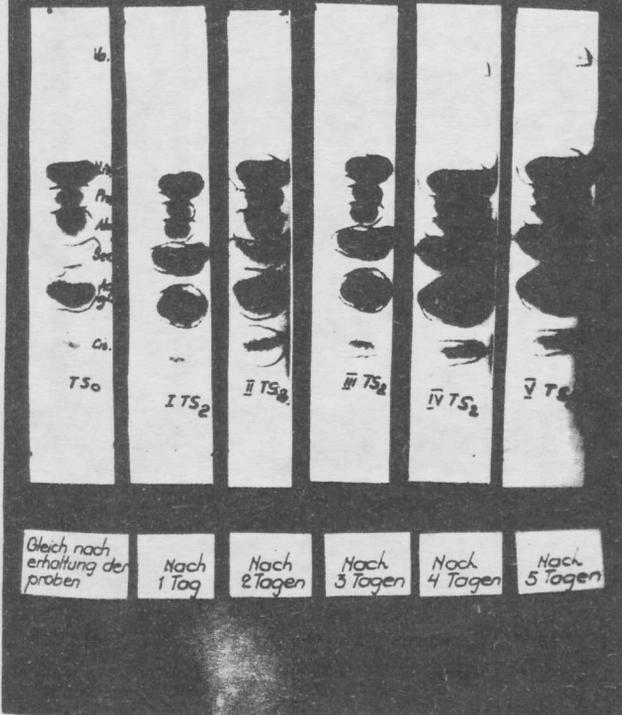


Abb. 8.

DYNAMIK DER AMINOSÄUREN DES 5 TAGE
 HINDURCH AUFBEWAHRTEN DIÄTETISCHEN
 HACKFLEISCH BEI +6°C (TD₂)

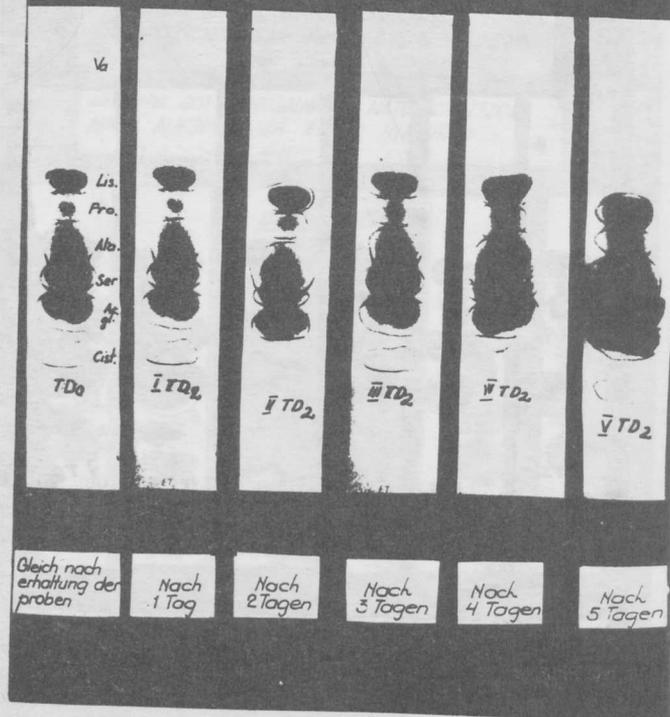


Abb. 9.

DINAMIK DER AMINOSÄUREN DES NATURSCHNITZELS (S₃)
 UND DES HACKFLEISCHES FÜR KRAUT (TS₃) BEI AUFBE-
 WAHRUNG 3 TAGE HINDURCH BEI 19°C.

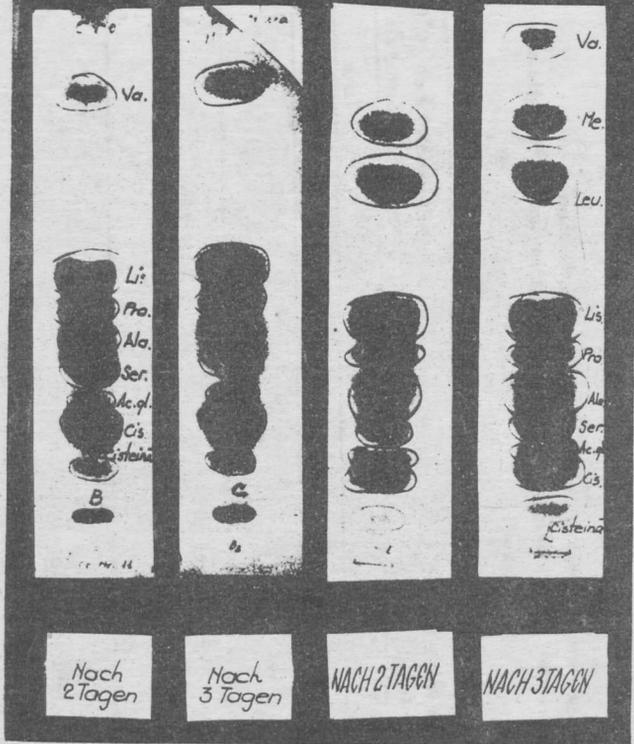


Abb. 10.

Tabelle 1.

Temperatur- und Aufbewahrungszeiteinfluss auf die organoleptischen Eigenschaften des Naturschnittzels, Hackfleisch für Kraut und diätetisches Hackfleisch

P r o b e n	Aufbewahrt bei +6°C, 5 Tagehindurch					Aufbewahrt bei 19°C, 3 Tagehindurch		
	Tage					Tage		
	I	II	III	IV	V	I	II	III
Naturschnittzel	-	-	+	+	++	+	+	++
Diätetisches Hackfleisch	+	+	++	+++	+++	+	++	+++
Hackfleisch für Kraut	-	+	+	++	+++	+	++	+++

Erklärung: - Nichtveränderte organoleptische Eigenschaften
 + Leichtverändert organoleptische Eigenschaften
 - Sichtlichveränderte organoleptische Eigenschaften
 ++ Starkveränderte organoleptische Eigenschaften
 +++ Sehr starkveränderte organoleptische Eigenschaften

Spezifikation	Proben aus dem Vorbereitungslabor	Proben von Verkaufsstelle	Proben mit einer Aufbewahrungszeit von 5 Tagen bei +6°C					Proben mit einer Aufbewahrungszeit von 3 Tagen bei +19°C.			
			Tage					Tage			
			I	II	III	IV	V	I	II	III	
Ph-Werte	S	5,75	5,76	5,77	5,82	6,08	6,01	6,59	6,02	6,30	6,63
	TS	5,87	5,79	5,71	5,58	5,67	5,79	5,89	5,99	6,06	6,67
	TD	5,75	5,76	5,67	6,20	5,98	6,17	6,89	5,98	6,23	6,74
Proteinsubstanz g %	S	18,55	18,40	18,26	19,51	19,97	20,50	21,16	18,48	20,10	20,77
	TS	18,74	18,93	19,13	19,66	20,11	20,90	21,37	19,32	21,34	20,90
	TD	17,98	17,76	17,55	18,12	19,89	20,05	20,67	17,53	18,65	19,88
Total Stickstoff g %	S	3,019	3,036	3,054	3,118	3,200	3,275	3,389	2,960	3,230	3,470
	TS	2,990	3,026	3,062	3,141	3,196	3,295	3,420	3,074	3,232	3,342
	TD	2,870	2,800	2,730	2,920	3,890	3,230	3,313	2,790	2,985	3,186
Aminenstickstoff g %	S	0,258	0,312	0,367	0,471	0,638	1,233	1,685	0,728	1,611	2,064
	TS	0,279	0,311	0,343	0,366	0,405	0,535	0,980	0,347	0,930	1,281
	TD	0,287	0,279	0,271	0,359	0,247	0,747	1,786	0,426	0,774	1,906
Ammoniakstickstoff mg %	S	16,51	17,79	19,07	25,16	35,28	44,81	46,67	35,24	44,71	52,23
	TS	18,84	19,71	20,58	22,12	28,40	39,74	48,08	30,51	47,27	47,52
	TD	18,26	19,68	21,11	30,73	41,47	47,25	62,96	38,41	47,15	56,04

Erklärung: S - Naturschnittzel
 TS - Hackfleisch für Kraut
 TD - Diätetisches Hackfleisch

Tabelle 3.

Feststellung von Schwefelwasserstoff und Methyl-Merkaptan im Zusammenhang mit der Temperatur und Aufbewahrungszeit beim Naturschnitzel, Hackfleisch für Kraut und diätetisches Hackfleisch

P r o b e n	H ₂ S					Methyl-merkaptan										
	Temperatur +6°C					Temperatur +19°C										
	Tage					Tage										
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V						
Naturschnitzel	-	-	+	+	++	+	+	+++	-	-	+	+	++	+	+	++
Diätisches Hackfleisch	+	++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+	+	++	+++	+++	+	++	+++
Hackfleisch für Kraut	-	+	+	++	+++	+	++	+++	-	-	+	+	+	+	+	++

Erklärung: - = Abwesend

+ = spuren

+ = deutlich

++ = Intens

+++ = sehr stark