

Deutsche Lebensmittel-Rundschau

Zeitschrift für Lebensmittelkunde und Lebensmittelrecht

Schriftleitung: Prof. Dr. K. G. Bergner · Postanschrift: 7 Stuttgart 1, Postfach 40

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart-N, Birkenwaldstraße 44

60. Jahrgang

April 1964

Heft 4

INHALTSVERZEICHNIS

R. Hamm: Einfluß der Gefriertrocknung auf die Qualität des Fleisches	97	L. Bertling: Das Sollgewicht ausgeformter Butter	114
W. Eberhardt: 5'-Ribonucleotide — Neue Geschmacksstoffe für die Nahrungsmittelindustrie	102	Tagung für Bäckerei-Technologie der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V., 3.—5. September 1963 in Detmold	115
H. J. Hardon: Nikotinsäure als farberhaltendes Mittel im Hackfleisch	104	Gesetze, Verordnungen, behördliche Verlautbarungen	122
J. Wurziger: Ein Beitrag zur lebensmittelrechtlichen Beurteilung von rotem Sandelholz	105	Gerichtsentscheidungen	124
A. Mirna: Über die Zufuhr von Strontium-90 durch Lebensmittel bei der Stadt- und Landbevölkerung Österreichs	106	Aus den Fachverbänden	125
R. Fischer: Untersuchungen von Würzen und Brüherzeugnissen des Handels in den Jahren 1960 und 1961 (Schluß)	109	Tagesgeschichte	126
		Zeitschriftenrundschau	127
		Buchbesprechungen	128
		Patentrundschau	130
		Persönliches	132

Aus dem Institut für Chemie und Physik der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach

Einfluß der Gefriertrocknung auf die Qualität des Fleisches*)

Von Dr. Reiner Hamm

Trockenfleisch hat gegenüber Frischfleisch den Vorteil einer längeren Haltbarkeit und eines sehr viel geringeren Gewichts. Von wesentlichem Nutzen ist eine Trocknung allerdings nur dann, wenn das Trockenprodukt Wasser rasch wieder aufzunehmen vermag und wenn dieses „rehydratisierte“ Fleisch nach Zubereitung dem nicht getrockneten Fleisch in Saftigkeit, Zartheit und Aroma kaum nachsteht. Von allen Trocknungsmethoden vermag die Gefriertrocknung, nämlich das Einfrieren des Gutes und die Entfernung des Wassers durch Sublimation im Vakuum, diese Forderungen am ehesten zu erfüllen^{16,26,47,64}). In den letzten Jahren ist die technische Entwicklung der Gefriertrocknung von Lebensmitteln so weit fortgeschritten, daß dieses Verfahren bereits zur industriellen Herstellung von Trockenfleisch verwendet wird^{28,40,43,44,52}). Hierfür werden Anlagen mit Tagesleistungen zwischen 1 und 50 Tonnen Fleisch geliefert. Kenntnisse über den Einfluß der Gefriertrocknung auf die Qualität von Fleisch haben daher heute schon ihren wirtschaftlichen Aspekt.

Gefriergetrocknetes Fleisch stellt eine rosa bis hellbraune, leichte und poröse, wie Korkholz aussehende Substanz dar, die das gleiche Volumen wie das Ausgangsmaterial aufweist. Es sollte nach Möglichkeit nicht mehr als 2 % Wasser, keinesfalls aber mehr als 6 % Wasser enthalten, da mit zunehmendem Wassergehalt die Lagerfähigkeit des Produktes stark abnimmt^{6,26,31,47}).

Wenn die Gefriertrocknung auch zweifellos das schonendste Verfahren zur Trocknung von Fleisch ist, so hat sie doch einige Probleme aufzuweisen. Rehydratisiertes und zubereitetes Trockenfleisch ist im allgemei-

nen zäher und weniger saftig als zubereitetes Frischfleisch. Nach Rehydratation zeigt Trockenfleisch im Gegensatz zu Frischfleisch eine unansehnliche braune Farbe. Im folgenden sollen die Ursachen dieser nachteiligen, durch den Trocknungsprozeß bedingten Veränderungen erörtert werden, wobei lediglich die Trocknung von Frischfleisch, nicht aber von vorgekochtem Fleisch berücksichtigt sei. Hinsichtlich der Qualität des zubereiteten Fleisches bietet die Gefriertrocknung von vorgekochtem Fleisch⁵⁸) gegenüber der Trocknung von Frischfleisch keine bemerkenswerten Vorteile³). Hitze-denaturiertem Gewebe läßt sich das Wasser allerdings leichter entziehen als nativem; dies kann unter Umständen von wirtschaftlichem Vorteil sein^{**}).

Ein anderes Problem ist durch die unerwünschten Veränderungen des gefriergetrockneten Fleisches beim Lagern gegeben. Wenn dieses Problem in der vorliegenden Abhandlung auch nicht zur Diskussion steht, so sei es seiner praktischen Bedeutung wegen doch im letzten Abschnitt kurz skizziert.

Objektive Beurteilung der Qualität von Trockenfleisch

Bevor der Einfluß der Gefriertrocknung auf die Qualität des Fleisches erörtert werden kann, ist zunächst die Frage zu klären, wie sich die Qualität des gefriergetrockneten Fleisches objektiv ermitteln läßt. Gewöhnlich verwendet man als Kriterium für die Qualität das sogenannte Rehydratationsvermögen. Man legt eine Probe des Trockenfleisches in Wasser, nimmt sie nach kurzer Zeit wieder heraus, entfernt locker anhaftendes Wasser durch vorsichtiges Abtrocknen und stellt die aufgenommene Wassermenge durch Wägung fest⁵⁴). Im Grunde aber sagt dieses Verfahren über die

*) Erweiterte Fassung eines auf der 18. wissenschaftlichen Arbeitstagung des Instituts für Lebensmitteltechnologie und Verpackung am 21. 5. 1963 in München gehaltenen Vortrags.

**) In bestimmten Fällen, in denen eine Zubereitung nicht möglich ist (z. B. militärische Einsatzverpflegung), muß das Fleisch vor Gefriertrocknung gekocht werden.

Qualität des Trockenfleisches nichts aus**). Entscheidend ist nicht die Menge des aufgenommenen Wassers, sondern die Kraft, mit welcher dieses Rehydrationswasser im Gewebe festgehalten wird¹⁷⁾. Wird es nur locker gebunden, so tritt ein großer Teil des aufgenommenen Wassers beim Kauen oder schon bei der Zubereitung leicht wieder aus. Ein solches Produkt schmeckt trocken und strohig, während Fleisch mit relativ fest gebundenem Rehydrationswasser einen angenehm saftigen Geschmack hat. Für eine sinnvolle objektive Messung der Qualität von Trockenfleisch wird man daher die Probe nach Rehydratation einem definierten Druck aussetzen und feststellen, wieviel Wasser ausgepreßt wird bzw. im Muskel verbleibt. Hierfür gibt es gut geeignete, erprobte Verfahren, bei denen der Druck entweder durch Pressen zwischen zwei Platten²⁴⁾ oder durch Zentrifugieren^{2,18)} erzeugt wird.

Man könnte sich fragen, ob nicht auch das Maß der Wasseraufnahme bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten, also die Messung der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme des Trockenfleisches, eine geeignete Möglichkeit für eine objektive Ermittlung des Rehydrationsvermögens und des Wasserbindungsvermögens darstellt. Wie wir jedoch fanden²⁰⁾, zeigen die Adsorptionsisothermen von Fleischproben mit extrem unterschiedlichem Wasserbindungsvermögen nahezu den gleichen Verlauf (vgl. auch⁵³⁾). Im steilen, oberen Teil der Isothermen (d. h. bei höheren Luftfeuchtigkeiten), also im Gebiet der „kapillaren Kondensation“, sind zwar Unterschiede zu beobachten, aber sie sind verhältnismäßig gering. Die Messung der Adsorptionsisothermen ist daher unseres Erachtens zur objektiven Messung der Qualität von Trockenfleisch nicht geeignet.

Einfluß der Gefriertrocknung auf Wasserbindungsvermögen und Textur des rehydratisierten Fleisches

Bei den folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß der Gefriertrocknungsprozeß sachgemäß durchgeführt wurde. Dies bedeutet rasches und wirksames Evakuieren des Systems, Vermeiden des Auftauens des Fleisches vor oder während der Evakuierung*), hinreichend rasche Entfernung des Wassers aus dem Gewebe durch große Oberfläche der Fleischstücke und durch Schneiden der Stücke senkrecht zur Faserrichtung sowie Vermeiden von Plattentemperaturen über 50° C (bei Schweinefleisch über 40° C)⁵⁴⁾.

Untersucht man nun mit einem der erwähnten Druckverfahren die Wasserbindung von rehydratisiertem Fleisch, so zeigt sich, daß diese in der Regel geringer ist als die Wasserbindung des nicht getrockneten Fleisches^{10,12,18,24)}. Vom gefriergetrockneten, rehydratisierten Muskelgewebe wird Wasser beim Pressen leichter abgegeben als vom Ausgangsmaterial. Mit dem geringeren Wasserbindungsvermögen des rehydratisierten Muskels ist eine geringere Verformbarkeit des Gewebes bei Anwendung von Druck, d. h. eine Zunahme

***) Die von Mohler³⁶⁾ empfohlene Methode, das Trockenfleisch in kochendes Wasser zu werfen, 5 Minuten zu kochen und die aufgenommene Wassermenge durch Wägung festzustellen, dürfte günstiger sein.

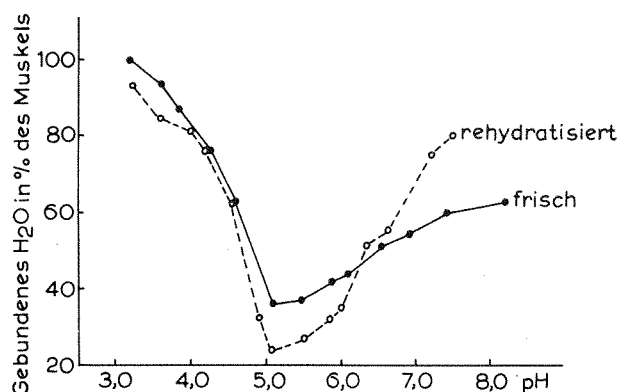
*) Das flüssige Wasser in den aufgetauten Oberflächenzonen des Fleisches verdampft rascher als das Eis im Innern der Stücke. Die Folge ist die Bildung verhärteter Randzonen, welche das Sublimieren des Eises stark verzögern.

der Rigidität verbunden. Es handelt sich hier offenbar um eine „Verdichtung“ der Struktur. Die Veränderung der histologischen Struktur des Muskels durch Gefriertrocknung ist indessen nur gering^{10,62)}, so daß eine „Verdichtung“ in erster Linie das molekulare Gefüge betreffen muß. Immerhin ist eine gewisse Schrumpfung der Faseragglomerate zu beobachten¹⁵⁾.

Die beschriebenen Veränderungen des Muskels bei Gefriertrocknung sind unerwünscht, da sie sich geschmacklich in einer zähen und trockenen Beschaffenheit des Fleisches äußern⁵⁷⁾. Die zähe Textur und die Abnahme des Wasserbindungsvermögens gehören zu den wichtigsten Problemen auf dem Gebiete der Gefriertrocknung von Fleisch¹⁸⁾.

Denaturierung des Muskeleiweißes

Es gelang uns, einen gewissen Aufschluß über die Art der Reaktionen zu erhalten, welche diese nachteiligen Veränderungen bedingen²⁴⁾.



Einfluß des pH-Wertes auf das Wasserbindungsvermögen von frischem und rehydratisiertem Rindermuskel (24). Die pH-Werte wurden erst nach Trocknung und Rehydratation bei normalem pH-Wert (etwa 5,5) durch Zusatz von Säure bzw. Base eingestellt.

Studiert man den Einfluß des pH-Wertes auf das Wasserbindungsvermögen sowohl von frischem als auch von gefriergetrocknetem und rehydratisiertem Muskel, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß eine Erniedrigung des Wasserbindungsvermögens und eine Zunahme der Rigidität nur im pH-Bereich des Hydratationsminimums festzustellen ist. Es handelt sich hier um den isoelektrischen Bereich des Muskeleiweißes, in dessen Nähe auch der normale pH-Wert von gereiftem Fleisch (etwa 5,5) liegt. Bei pH-Werten <4,5 unterscheidet sich die Wasserbindung von rehydratisiertem Gewebe nicht von der des Ausgangsmaterials, bei pH-Werten >6,5 zeigt das rehydratisierte Fleisch eine bedeutend stärkere Wasserbindung als das normale. Daraus ergibt sich, daß die durch Trocknung bedingte Wasserbindungsabnahme und Rigiditätszunahme im pH-Bereich 5—6 nicht auf der Bildung neuer stabiler Hauptvalenzbindungen (z. B. Disulfid-, Peptid-, Ester-Bindungen) beruhen kann. Wäre dies nämlich der Fall, dann ließe sich die Abnahme des Wasserbindungsvermögens nicht einfach durch relativ geringe Erhöhung oder Erniedrigung des pH-Wertes wieder aufheben (Abb.).

Die geringere Wasserbindung und festere Textur, welche rehydratisiertes Fleisch im isoelektrischen Bereich aufweist, kann man damit erklären, daß das zwischen den Peptidketten des fibrillären Muskelei-

weißes (Actomyosin) lokalisierte Wasser beim Trocknen entfernt wird und daß hierdurch die Peptidketten enger zusammenrücken können. Diese Annäherung, welche durch ein gewisses Auffalten der α -Helices der Proteinmoleküle (Denaturierung; s. u.) erleichtert werden dürfte, begünstigt die Bildung neuer Salze- oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen und daher die Stabilisierung einer enger verknüpften Struktur, die ihrerseits eine Abnahme des Wasserbindungsvermögens mit sich bringt²⁴). Auch an eine verstärkte gegenseitige Anziehung zwischen aliphatischen Aminosäure-Seitenketten der Proteine wäre zu denken¹²). Neben der Vernetzung gleichartiger Proteinmoleküle könnte auch, wie *Connell*¹²) vermutet, eine verstärkte Bindung zwischen Myosin und Actin in Betracht kommen. Durch Zusatz von Säure oder Base werden die neu gebildeten Querbindungen wieder gespalten²¹) und daher kann erneut Wasser in immobilisiertem Zustand aufgenommen werden (Abb.).

Wie eine Analyse der pH-Wasserbindungs-Kurven bereits erkennen läßt²⁴), wird durch Gefriertrocknung die negative Nettoladung des Eiweißes erhöht (Zunahme des Wasserbindungsvermögens bei höheren pH-Werten), während die Dissoziation positiver Ladungsgruppen unverändert bleibt. Durch Farbstoffbindungsversuche konnten wir nachweisen, daß in der Tat die Zahl der sauren Gruppen im Muskeleiweiß durch Gefriertrocknung signifikant zunimmt. Eine Änderung der basischen Gruppen war nicht festzustellen²⁴). Einen ähnlichen, aber weniger stark ausgeprägten Effekt konnte *Connell*¹⁰) beim Gefriertrocknen von Fisch beobachten.

Eine weitere interessante, das Muskeleiweiß betreffende Veränderung bei der Gefriertrocknung des Fleisches ist die Abnahme an proteingebundenen Erdalkalimetallen. Durch die Trocknung wird ein Teil des an Actomyosin gebundenen Magnesiums und Calciums aus seiner Bindung freigesetzt. Offenbar wird durch eine gewisse Auffaltung der Actomyosin-Helix beim Trocknen die für die Erdalkalibindung notwendige, spezifische sterische Struktur der Peptidketten so gestört, daß ein Teil der Kationen nicht mehr gebunden wird^{23,24}). Die geringere Bindung an zweiwertigen Kationen ist wahrscheinlich der Grund für die höhere Wasserbindung des gefriergetrockneten Fleisches bei pH-Werten $> 6,5$, da ein Entzug von Calcium das Wasserbindungsvermögen des Gewebes erhöht¹⁹).

Unsere Resultate führen zu der mit *Connells* Vorstellung¹¹) übereinstimmenden Folgerung, daß es bei der Gefriertrocknung von Fleisch zu einer gewissen Denaturierung der fibrillären Muskelproteine kommt.

Nach *Cole*⁸) soll durch Gefriertrocknen das Myosin des Rindermuskels stärker denaturiert werden als das Actin. Auch *Putnam*⁴⁵) wies darauf hin, daß bestimmte Proteine durch Lyophilisieren denaturiert werden³). Sehr drastisch kann die Denaturierung im Falle des Muskelgewebes allerdings nicht sein, da eine signifikante Veränderung der Kontraktilität der Faser nicht festzustellen ist^{2,29,32}). Auch die Adenosintriphosphatase-Aktivität (ATPase) des Gewebes wird durch Gefriertrocknung nicht merklich beeinträchtigt^{32,9}). Allerdings sei hierzu bemerkt, daß nur ein begrenzter Bereich des sehr langen Myosinmoleküls für die ATPase-Aktivität verantwortlich ist; ein großer Teil des Moleküls kann ohne Schädigung der ATPase-Aktivität de-

naturiert werden¹²). Die wasserlöslichen Proteine des Sarkoplasmas erfahren durch Gefriertrocknung keine nachweisliche Denaturierung (unveränderte Löslichkeit und elektrophoretische Eigenschaften)^{12,18,24}), falls die Plattentemperatur nicht zu hoch ist²). Auch die Löslichkeit des Actomyosins in Salzlösungen wird durch die Trocknung nur herabgesetzt, wenn einige Zeit bei 37° C (und höher) getrocknet wird⁸). Der pH-Wert des Gewebes wird durch Lyophilisieren nicht signifikant beeinflusst^{2,18,24}). Die Verdaulichkeit des Fleischeiweißes in vitro und der Gehalt des Fleisches an essentiellen Aminosäuren erfahren durch Gefriertrocknung des rohen Fleisches keine Veränderung^{1,60}).

Die isolierten, nicht mehr im Fibrillenverband befindlichen Muskelproteine sollen nach *Spicer*⁵⁵) durch Lyophilisieren kaum verändert werden. Man könnte daraus folgern, daß für die bei Gefriertrocknung beobachtete Denaturierung des Fleischeiweißes die spezifische, sterisch fixierte Lage der Proteine innerhalb der Fibrille von Bedeutung ist. Wir haben allerdings beobachtet, daß Gefriertrocknung die Löslichkeit von isoliertem Actomyosin in Salzlösungen erheblich herabsetzt. Die Denaturierung des Muskeleiweißes durch Gefriertrocknung muß von anderer Art sein als die Hitzedenaturierung, da bei dieser eine Zunahme des Wasserbindungsvermögens im basischen Bereich des isoelektrischen Punktes nicht zu beobachten ist und die Zahl der sauren Gruppen im Protein nicht zu, sondern abnimmt²⁵). Im Gegensatz zur „Trocknungs-Denaturierung“ kommt es bei Hitzedenaturierung zu einem Anstieg des pH-Wertes und zu einer Verschiebung des I.P. zu höheren pH-Werten²⁵).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die mit Hilfe der üblichen Kriterien ermittelte Denaturierung des Muskeleiweißes bei Gefriertrocknung erstaunlich gering ist, daß aber gleichwohl in der Mikrostruktur des Proteingefüges Veränderungen eintreten, welche Textur und Wasserbindungsvermögen des Fleisches nachteilig beeinflussen und die durchaus als Denaturierung anzusprechen sind.

Ursache der durch Gefriertrocknung bedingten Eiweißdenaturierung

Was die Frage nach der Ursache der oben beschriebenen Eiweißveränderungen bei der Gefriertrocknung von Fleisch anbetrifft, so muß man zunächst die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die „Gefriertrocknungsdenaturierung“ nicht erst bei der Trocknung, sondern bereits beim Einfrieren des Fleisches eintritt. Es besteht kein Zweifel, daß unsachgemäßes Einfrieren zu Einbußen in der Fleischqualität führen kann. Sehr langsames Einfrieren — etwa bei Temperaturen dicht unterhalb des Gefrierpunktes — führt zur Bildung großer Eiskristalle, welche die Gewebestruktur zu schädigen vermögen^{14,35,62}). Wie *Luyet*⁴⁶) zeigte, wachsen bei langsamem Einfrieren lange, speerförmige Eiskristalle durch das Gewebe. Es ist daher verständlich, daß langsames Einfrieren neben einer Zerstörung des Gewebes auch einen Verlust des Wasserbindungsvermögens mit sich bringt¹³). Bei raschem Einfrieren hingegen friert das Wasser innerhalb der Zellen in kleinen Kristallen aus. In diesem Falle ist weder eine Abnahme des Wasserbindungsvermögens noch eine Veränderung der Ladungsgruppen des Eiweißes zu beobachten¹³). Da „Gefriertrocknungs-Denaturierung“

auch bei Trocknung von rasch eingefrorenem Fleisch festzustellen ist*), so kann sie auf keinen Fall durch den Einfrierprozess als solchen bedingt sein.

Man könnte nun vermuten, daß die durch den Wasserentzug bedingte Konzentrierung der im Muskelplasma enthaltenen Salze eine Denaturierung des Eiweißes bedingt⁶³⁾. Um dies nachzuprüfen, trockneten wir Myofibrillen in Gegenwart und in Abwesenheit von Muskelplasma oder seinem Ultrafiltrat. Die mit Plasma (Preßsaft) oder Ultrafiltrat getrockneten Proben zeigten kein geringeres Wasserbindungsvermögen als die mit reinem Wasser getrockneten²³⁾. Man muß daraus schließen, daß die zu einer Abnahme des Wasserbindungsvermögens führende Denaturierung der Muskelproteine bei Gefriertrocknung nicht auf einer Konzentrierung der Plasmasalze, sondern allein auf der Wirkung des Wasserentzugs beruht. Eine Entfernung der Salze des Sarkoplasmas durch vorherige Extraktion des Fleisches mit Wasser²³⁾ oder durch Elektrolyse⁶³⁾ führt daher zu keiner Qualitätsverbesserung des Trockenfleisches.

Zur Erklärung der lediglich durch Wasserentzug bedingten Denaturierung möchten wir eine Hypothese vorschlagen, die sich auf die von Klotz³⁴⁾ entwickelte Vorstellung stützt. Nach Klotz soll der native Zustand eines Proteins dadurch gewährleistet sein, daß das Molekül durch eine verhältnismäßig dicke Hülle eisartig angeordneter Wassermoleküle in einer bestimmten räumlichen Anordnung fixiert wird. Zerstört man die Eisstruktur dieser Hülle, so vermag das Proteinmolekül seine Gestalt zu verändern: es tritt dann gewöhnlich eine Entfaltung der spiralig angeordneten Peptidkette, d. h. eine Denaturierung ein. Klotz ist der Meinung, daß die denaturierende Wirkung etwa von Harnstoff weniger auf einer Spaltung der Wasserstoff-Bindung innerhalb des Proteinmoleküls als vielmehr auf einer Spaltung von Wasserstoff-Bindungen zwischen den Wassermolekülen, d. h. auf einer Zerstörung der vor allem durch die unpolaren Seitenketten der Aminosäuren induzierten eisartigen Struktur der Wasserhülle beruht. Es ist nun denkbar, daß Gefriertrocknung in ähnlicher Richtung wirkt. Durch Entzug des Wassers wird die stabilisierende „Eishülle“ zum größten Teil entfernt und damit eine Entfaltung des Proteins, d. h. eine Denaturierung ermöglicht.

Gefahr der Hitzedenaturierung

Wenn auch die Hitzeempfindlichkeit von Muskelproteinen im trockenen Zustand geringer ist als in feuchtem (vgl. z. B.⁴¹⁾), so ist doch gefriergetrocknetes Fleisch gegen Wärme durchaus nicht unempfindlich. Wählt man in der Endphase der Gefriertrocknung Plattentemperaturen, die 30° C überschreiten, so muß man damit rechnen, daß sich neben der relativ mäßigen, durch Wasserentzug bedingten „Trocknungs-Denaturierung“ auch die drastischere Hitzedenaturierung der Muskelproteine nachteilig bemerkbar macht^{2,25)}. So ist die Qualität von Fleisch, das bei einer Plattentemperatur von 45° C getrocknet wurde, hinsichtlich Textur und Wasserbindungsvermögen wesentlich schlechter als die eines bei 22° C (Endtemperatur) gefriergetrockneten Fleisches¹⁸⁾. Im Hinblick auf die praktischen Konse-

quenzen solcher Beobachtungen muß allerdings erwähnt werden, daß nach Aitken u. a.²⁾ Plattentemperaturen zwischen 60° und 80° C zwar sehr erhebliche biochemische und physikalische Veränderungen im Trockenfleisch hervorrufen, ohne daß jedoch in allen Fällen organoleptisch eine wesentliche Verschlechterung des zubereiteten Produktes eintreten muß. Man wird diese Erfahrung von Aitken et al. aber kaum verallgemeinern dürfen und im allgemeinen gut daran tun, zu hohe Plattentemperaturen zu vermeiden, es sei denn, man will im Interesse einer größeren Wirtschaftlichkeit (raschere Trocknung) gewisse, durch höhere Trocknungstemperaturen bedingte Qualitätseinbußen in Kauf nehmen.

Auch bei der Rehydratation des Trockenfleisches spielt die Temperatur eine Rolle. Nach Auerbach u. a.⁴⁾ soll zwar die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Wasseraufnahme im Bereich von 22° bis 55° C unabhängig von der Temperatur des Rehydrationswassers sein; Hamdy u. a.¹⁸⁾ wählten für die Rehydratation Wassertemperaturen zwischen 40° und 50° C. Wir wiesen jedoch nach, daß die Wahl höherer Temperaturen bei der Rehydratation — jedenfalls bei fettarmen Fleischproben — keine Vorteile bietet: mit zunehmender Temperatur des Rehydrationswassers von 20° bis 50° C nimmt vielmehr das Wasserbindungsvermögen des rehydratisierten Fleisches ab²⁴⁾. Das ist insofern nicht überraschend, als die zu einer Abnahme des Wasserbindungsvermögens führende Hitzedenaturierung der fibrillären Muskelproteine bereits bei Temperaturen zwischen 35° und 40° C beginnt²⁵⁾.

Möglichkeiten zur Vermeidung der Eiweißdenaturierung bei Gefriertrocknung

Wie oben erwähnt, dürfte die Abnahme des Wasserbindungsvermögens und die Zunahme der Zähigkeit des Fleisches durch Gefriertrocknung darauf beruhen, daß die fibrillären Muskelproteine zunächst durch den Einfluß des Wasserentzugs bis zu einem gewissen Grade denaturiert werden und daß dann die teilweise entfalteten Polypeptidketten unter Bildung neuer Querbindungen zusammenrücken. Der erste Schritt, d. h. der Einfluß des Wasserentzugs an sich, wird sich kaum vermeiden lassen. Was den zweiten Schritt anbetrifft, so müßten Faktoren, welche eine zu starke Annäherung der Proteinmoleküle und die Bildung neuer Salz- und Wasserstoffbindungen zwischen den Peptidketten verhindern, die Qualität des Trockenfleisches verbessern. So ist zu erwarten, daß die Bindung von Chlor-Ionen eine gewisse elektrostatische Abstoßung der Peptidketten des Eiweißes gewährleistet²²⁾ und auf diese Weise einer zu starken Annäherung der Proteinmoleküle entgegenwirkt. Tatsächlich ist es möglich, durch Infusion von Alkalichloriden vor dem Trocknen die Qualität des rehydratisierten Fleisches günstig zu beeinflussen¹⁸⁾. Noch stärkere Effekte könnte man wahrscheinlich durch Infusion von Phosphaten, vor allem von Polyphosphaten, erreichen. In Deutschland allerdings ist der Zusatz von Phosphaten zu Fleisch verboten.

In diesem Zusammenhang liegt der Gedanke nahe, daß die Trocknung von schlachtwarmem Fleisch dank seines Gehaltes an ATP, das ja auch ein Polyphosphat darstellt, von Vorteil sein könnte. Die Menge an ATP, die zum Zeitpunkt des Einfrierens im Gewebe vorhan-

*) Rasches Einfrieren wird schon aus dem Grunde bevorzugt, weil feinkristallines Eis im Vakuum rascher sublimiert als grobkristallines.

den ist, wird durch den Gefriertrocknungsprozeß nicht wesentlich vermindert. Bringt man jedoch ein solches Trockenfleisch in Wasser, so kontrahieren die Fasern sehr rasch isotonisch und isometrisch^{30,37,39}). Offenbar wird der im schlachtwarmen Fleisch anwesende und bis einige Stunden nach dem Schlachten aktive „Erschlaffungsfaktor“, welcher das ATP-abbauende Enzymsystem und damit den Eintritt des Rigor mortis hemmt, durch Gefriertrocknung inaktiviert. Die rasche Kontraktur bei Wiederaufnahme von Wasser ergibt ein Fleisch, das wäßriger und zäher ist als Fleisch, das erst nach Abhängen eingefroren und getrocknet wurde.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die Qualität von Trockenfleisch durch Zusatz von Kochsalz, Phosphaten oder Bicarbonat zum Rehydrationswasser verbessern läßt³³). Diese Verbesserung beruht sicher darauf, daß diese Salze die Quellung des Muskelgewebes steigern.

Farbveränderung des Fleisches durch Gefriertrocknung

Gefriergetrocknetes Fleisch zeigt nach Wiederaufnahme von Wasser im Gegensatz zum Frischfleisch in der Regel eine unansehnliche braune Farbe. Über die Ursache dieser durch Gefriertrocknung bedingten Verfärbung bestehen verschiedene Auffassungen. Unter den Bedingungen der Gefriertrocknung soll nach *Tappel*⁵⁶) dem hellroten Oxymyoglobin Sauerstoff entzogen werden. Das so entstandene sauerstoff-freie Myoglobin soll unverändert bleiben, solange* sich das Gewebe in getrocknetem Zustand befindet*). Nach Rehydratation wird Myoglobin jedoch sehr viel rascher zu braunem Metmyoglobin oxydiert als das Oxymyoglobin des Frischfleisches. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln zum sauerstoffhaltigen Rehydrationswasser kann eine Rückverwandlung des Metmyoglobins zu Oxymyoglobin und damit eine Wiederherstellung der ursprünglichen Fleischfarbe erzielt werden⁵⁶).

Im Gegensatz zu *Tappel* konnte *Penny*⁴²) in gefriergetrocknetem Fleisch neben Metmyoglobin noch erhebliche Mengen Oxymyoglobin, jedoch kein sauerstoff-freies Myoglobin finden. Er kam zu dem Schluß, daß es bereits während des Trocknungsprozesses zu einer Oxydation des Oxymyoglobins zu Metmyoglobin kommt. Durch Anwendung verhältnismäßig niedriger Plattentemperaturen läßt sich die Metmyoglobinbildung während der Trocknung wesentlich herabsetzen und hierdurch die Farbe des Fleisches verbessern. Oberflächenbehandlung mit Ascorbinsäure vor der Trocknung hingegen soll die Metmyoglobinbildung fördern.

Nachteilige Veränderungen von gefriergetrocknetem Fleisch während der Lagerung

Die Probleme, welche durch die Qualitätsminderung von gefriergetrocknetem Fleisch während der Lagerung gegeben sind, fallen an sich nicht in den Rahmen der vorliegenden Abhandlung. Wenn hier dennoch in aller Kürze auf diese Veränderungen eingegangen werden soll, dann vor allem aus dem Grunde, weil es sich hier um Reaktionen handelt, die zum Teil schon während der Trocknung einsetzen, ohne allerdings zunächst von nachteiligem Einfluß zu sein.

* Während der Lagerung von Trockenfleisch treten allerdings Veränderungen des Muskelfarbstoffs ein (siehe nächster Abschnitt!).

Durch Oxydation des Myoglobins^{42,49}), der Lipide^{5,49}) und der Proteine des Muskels während der Lagerung kommt es zu erheblichen Qualitätseinbußen⁵⁶), die sich nur durch Verpackung im Vakuum oder unter Stickstoff oder unter Zusatz sauerstoffbindender Substanzen vermeiden lassen. Die oxydative Verschlechterung des Trockenprodukts wird durch den Umstand begünstigt, daß mit sinkendem Wassergehalt des Gewebes die Sauerstoffadsorption zunimmt und daß der einmal adsorbierte Sauerstoff auch bei höheren Luftfeuchtigkeiten nicht wieder abgegeben wird⁵³). In gefriergetrocknetem Rindfleisch konnten freie Radikale, wie sie als Zwischenstufen bei der zur Ranzigkeit führenden Fettoxydation vorkommen, nachgewiesen werden³⁸). Nach *Tappel*⁵⁶) katalysiert der Muskelfarbstoff (Myoglobin) diese Oxydation der ungesättigten Fettsäuren. Daneben können die freien Radikale eine oxydative Zersetzung des Muskelfarbstoffs herbeiführen.

Nachteilig sind ferner die auch bei Sauerstoffausschluß während der Lagerung eintretenden Maillard-Reaktionen (Bräunungs-Reaktionen), an welchen die Aminogruppen von Muskelproteinen und Aminosäuren und die Carbonylgruppen der im Fleisch anwesenden Kohlenhydrate beteiligt sind^{31,47,48,51}). Diese Veränderungen beeinträchtigen Textur, Aroma, Farbe und Wasserbindungsvermögen des Fleisches. Ein gewisser, mit steigender Plattentemperatur zunehmender Verlust an Glucose durch Maillard-Reaktionen kann bereits durch den Trocknungsprozeß veranlaßt werden. Wenn es dabei auch nicht zu einer sichtbaren Bräunung kommt, so wird hierdurch doch die bei nachfolgender Lagerung einsetzende Verfärbung beschleunigt²⁹). Die Abnahme der ATPase-Aktivität von gefriergetrocknetem Muskel während der Lagerung steht vielleicht mit der Abnahme von Aminogruppen des Myosins, also mit der Bräunungsreaktion in Zusammenhang¹²). Zusatz von Glucoseoxydase oder Hefe setzt den Kohlenhydratgehalt des Trockenfleisches und daher auch das Ausmaß der Bräunungsreaktionen herab^{27,50}).

Die meisten unerwünschten Veränderungen während der Lagerung nehmen mit zunehmendem Wassergehalt (etwa von 1,5 auf 5 %) und mit steigender Temperatur (etwa von -18° auf +32° C) zu⁶¹).

Abschließend sei erwähnt, daß weder der Gefriertrocknungs-Prozeß noch die Lagerung des Trockenproduktes den Vitamingehalt des Fleisches beeinflussen^{59,60}).

Zusammenfassung

Für die Qualität von gefriergetrocknetem Fleisch ist nicht die Menge des bei Rehydratation aufgenommenen Wassers entscheidend, sondern die Kraft, mit welcher dieses Wasser bei Anwendung von Druck vom Gewebe festgehalten wird.

Gefriertrocknen von Fleisch bringt eine Abnahme des Wasserbindungsvermögens und eine Zunahme der Rigidität mit sich. Diese für den Geschmack des Fleisches nachteiligen Veränderungen dürften auf einer durch den Wasserentzug ermöglichten und von einer gewissen Auf-faltung der Peptidketten unterstützten Annäherung der Actomyosin-Moleküle beruhen, die ihrerseits von der Bildung neuer, intermolekularer Salz- und/oder Wasserstoff-Bindungen und der Spaltung von Protein-Erdalkali-Bindungen begleitet ist. Kontraktilität, ATPase-Aktivität und Löslichkeit der Muskelproteine werden durch Gefriertrocknung kaum beeinflusst.

Für die „Gefriertrocknungs-Denaturierung“, die sich von der Hitzedenaturierung unterscheidet, ist lediglich der Wasserentzug, nicht aber der Gefrierprozeß oder die Kon-

zentrierung der Inhaltsstoffe des Muskelplasmas verantwortlich. Es wird angenommen, daß die Entfernung einer stabilisierend wirkenden, das Proteinmolekül umgebenden Wasserhülle mit Eisstruktur die „Trocknungs-Denaturierung“ ermöglicht.

Bei Plattentemperaturen über 30° C kann es zusätzlich zu einer Hitzedenaturierung des Fleischeiweißes kommen. Auch die Temperatur des Rehydrationswassers ist für die Qualität des Trockenfleisches von Bedeutung.

Durch Zusatz bestimmter Ionen kann die „Trocknungs-Denaturierung“ eingeschränkt werden. Gefriertrocknen von schlachtwarmem Fleisch bietet keine Vorteile, solange die bei Rehydratation eintretende starke Kontraktur der Muskelfasern nicht verhindert werden kann.

Die unansehnliche braune Farbe von rehydratisiertem Trockenfleisch beruht auf einer während der Trocknung einsetzenden Oxydation von Oxymyoglobin zu Metmyoglobin.

Mit der Lagerung von Trockenfleisch ist eine Qualitätsminderung verbunden, welche durch Oxydation von Myoglobin, Lipoiden und Proteinen sowie durch Amin-Carbonyl-Braunung bedingt ist.

LITERATUR

- 1) Adachi, R. R., L. Sheffner u. H. Spector, Food Research 23, 401 (1958);
- 2) Aitken, A., J. C. Casey, I. F. Penny u. C. A. Voyle, J. Sci. Food Agric. 13, 439 (1962);
- 3) Auerbach, E., H. Wang, V. Bates, O. M. Doty u. H. R. Kraybill, Food Research 19, 429 (1954);
- 4) Auerbach, E., H. Wang, N. Maynard, D. M. Doty u. H. R. Kraybill, Food Research 19, 447 (1954);
- 5) Bishop, S. J., A. S. Henick u. R. B. Koch, Food Research 25, 174 (1960);
- 6) Brynko, C., u. W. R. Smithies, J. Sci. Food Agric. 9, 576 (1958);
- 7) Bull, H. B., Cold-Spring Harbor Sympos. Quant. Biol. 6, 140 (1938);
- 8) Cole, L. J. N., Nature 192, 1288 (1961);
- 9) Cole, L. J. N., u. W. R. Smithies, Food Research 25, 363 (1960);
- 10) Connell, J. J., J. Sci. Food Agric. 8, 526 (1957)
- 11) Connell, J. J., Aus: Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs, S. 167-172. London: Society of the Chemical Industry. 1958;
- 12) Connell, J. J., Aus: F. R. Fisher, „Freeze-drying of Foods“, S. 50-58. Washington, D. C.: Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council. 1962;
- 13) Deatherage, F. E. u. R. Hamm, Food Research 25, 623 (1960);
- 14) Drozdow, N. S., Myasnaja Ind. S. S. R. 26, (6), 50 (1955);
- 15) Görling, P., Z. Lebensmitteluntersuch. u. Forsch. 114, 128 (1961);
- 16) Gooding, E. G. B., u. E. J. Rolfe, Food Technol. 11, 302 (1957);
- 17) Grau, R., Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46, 30 (1950);
- 18) Hamdy, M. K., V. R. Cahill u. F. E. Deatherage, Food Research 24, 79 (1958);
- 19) Hamm, R., Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 107, 423 (1958);
- 20) Hamm, R., Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 116, 120 (1962);
- 21) Hamm, R., Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 116, 335 (1962);
- 22) Hamm, R., Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 116, 511 (1962);
- 23) Hamm, R., Fleischwirtschaft 14, 204 (1962);
- 24) Hamm, R., u. F. E. Deatherage, Food Research 25, 573 (1960);
- 25) Hamm, R., u. F. E. Deatherage, Food Research 25, 587 (1960);
- 26) Harper, J. C., u. A. L. Tappel, Advances in Food Research 7, 171 (1957);
- 27) Hendrickson, R. L., D. E. Brady, C. W. Gehrke u. R. F. Brooks, Food Technol. 10, 1 (1956);
- 28) Herrmann, K., Fleischwirtschaft 13, 730 (1961);
- 29) Hopkins, A. L., Fed. Proceed. 15, 75 (1955);
- 30) Hopkins, A. L., J. Cell. Comp. Physiol. 51, 67 (1958);
- 31) Hunt, S. M. V. u. N. A. Matheson, Food Research 24, 262 (1959);
- 32) Hunt, S. M. V., u. N. A. Matheson, Food Technol. 12, 410 (1958);
- 33) Kauchtschewilii, E. J., N. K. Shurawaskaja u. E. J. Guygo, Vortrag auf d. 8. Europ. Kongreß d. Fleischforschungsinstitute. Moskau 1962;
- 34) Klotz, I. M., Aus: „Horizons in Biochemistry“, S. 523-530. New York u. London: Academ. Press. 1962;
- 35) Kuprianoff, J., Kältetechnik 4, 156 (1952);
- 36) Mohler, H., Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg. 52, 526 (1961);
- 37) Mueller, H., Proceed. Nat. Acad. Sci. 44, 235 (1958);
- 38) Munday, K. A., M. L. Edwards u. K. A. Kerkut, J. Sci. Food Agric. 13, 455 (1962);
- 39) Natori, R., u. S. Shibuya, Tokyo Jikeikai med. J. 68, 930 (1954). Ref. in Chem. Zbl. 1956, 10999;
- 40) Nemitz, G., Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 59, 1 (1963);
- 41) Partmann, W., u. G. Nemitz, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 110, 109 (1959);
- 42) Penny, I. F., Food Process. and Pack. 29, 363 (1960);
- 43) Petersen, E. E., Fleischwirtschaft 13, 204 (1961);
- 44) Petersen, E. E., Fleischwirtschaft 13, 736 (1961);
- 45) Putnam, F. A., Aus: Neurath, H., u. K. Bailey, „The Proteins“, Vol. 1, Part B. New York: Academ. Press. 1953;
- 46) Rapatz, G., u. B. Luyet, Biodynamica 8, 121 (1959);
- 47) Regier, L. M., u. A. L. Tappel, Food Research 21, 630 (1956);
- 48) Regier, L. M., u. A. L. Tappel, Food Research 21, 640 (1956);
- 49) Sharp, J. G., D.S.I.R. Food Invest. Spec. Rep. Nr. 57 (1953);
- 50) Sharp, J. G., J. Sci. Food Agric. 8, 14 (1957);
- 51) Sharp, J. G., J. Sci. Food Agric. 8, 21 (1957);
- 52) Sherwood, P. W., Fleischwirtschaft 14, 304 (1962);
- 53) Sidwell, G., H. Salwin u. R. B. Koch, J. Food Sci. 27, 255 (1962);
- 54) Smithies, W. R., Aus: F. R. Fisher, „Freeze-drying of Foods“, S. 191-193. Washington, D. C.: Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council. 1962;
- 55) Spicer, S. S., Arch. Biochem. 25, 349 (1950);
- 56) Tappel, A. L., Food Research 21, 195 (1956);
- 57) Tappel, A. L., A. Conroy, M. R. Emerson, L. M. Regier u. G. F. Stewart, Food Technol. 9, 401 (1955);
- 58) Tappel, A. L., R. Martin u. E. Piocher, Food Technol. 11, 599 (1957);
- 59) Tatschenko, J. S., Hochschulnchr. Nahrungsmittel-Technol. 1961 (2), 86. — Ref. in Chem. Zbl. 1962, 15802;
- 60) Thomas, M. H., u. D. H. Calloway, J. Amer. dietet. Assoc. 39, 105 (1961);
- 61) Thomson, J. S., J. B. Fox jr. u. W. A. Landmann, Food Technol. 16 (9), 131 (1962);
- 62) Wang, J. H., E. Auerbach, V. Bates, D. M. Doty u. H. R. Kraybill, Food Research 19, 543 (1954);
- 63) Wang, J. H., E. Auerbach, V. Bates, F. Andrews, D. M. Doty u. H. R. Kraybill, Food Research 19, 154 (1954);
- 64) Yao, A., A. F. Nelson u. M. P. Steinberg, Food Technol. 10, 145 (1956).

5'-Ribonucleotide — Neue Geschmackstoffe für die Nahrungsmittelindustrie

Von Dr. W. Eberhardt, Mannheim

Die genetische und die biochemische Forschung befassen sich seit langem mit den Nucleinsäuren und ihren Spaltprodukten. Neuerdings finden aber gewisse Bausteine der Ribonucleinsäure aus ganz anderer Sicht heraus ein verstärktes Interesse. Man war nämlich bei der Suche nach den geschmackvermittelnden Bestandteilen von Fisch- und Fleischprodukten auf Fraktionen gestoßen, die Aminosäuren und bestimmte Spaltprodukte der Ribonucleinsäure, die sogenannten Ribonucleotide, enthielten. Bald darauf konnte gezeigt werden, daß das Vorhandensein dieser Nucleotide ganz wesentlich zum spezifischen Geschmack bestimmter Produkte, z. B. der Seefische, beiträgt¹.

Die in allen lebenden Zellen vorkommende Ribonucleinsäure ist, vergleichbar mit dem Eiweiß, aus einzelnen Bausteinen, den Ribonucleotiden, zusammengesetzt. Diese stellen wiederum Verbindungen aus einem

Pyrimidin- oder Purinkern und je einem Molekül Pentose (Ribose) und Phosphorsäure dar. Nach dem Verzehr von nucleinsäurehaltigen Nahrungsmitteln, wie beispielsweise Fleisch, werden die Ribonucleotide im Körper durch enzymatische Einflüsse frei. Sie entstehen aber auch im intermediären Stoffwechsel von Mensch, Tier und Pflanze beim Abbau der Ribonucleinsäure.

Die Ribonucleotide kommen in der Natur in 3 Isomeren vor, von denen aber nur die 5'-Ribonucleotide die entsprechende Geschmackswirkung entfalten. Bei ihnen ist das Phosphorsäuremolekül an das 5. C-Atom der Ribose gebunden. Von besonderer geschmacklicher Bedeutung sind bei den 5'-Ribonucleotiden vor allem die purinhaltigen, und zwar unter der Voraussetzung, daß sie im Purinkern in der Sechserstellung eine Hydroxylgruppe gebunden haben². Am häufigsten werden in diesem Zusammenhang die Nucleotide Inosin-5'-