

# **ALTERNATIVE VERFAHREN ZUR FARBSTABILISIERUNG VON ROHWÜRSTEN**

Prof. Dr. W. Schnäckel, Dipl. agr. D. Wiegand, Dipl. Ing. D. Schnäckel  
Hochschule Anhalt, FB Landwirtschaft/Ökotrophologie/Landespflege, Bernburg

## **Summary**

Die Ernährung mit Öko- bzw. Biolebensmitteln wird immer beliebter. Dabei erwarten die Verbraucher unter anderem eine weitestgehende Freiheit der Produkte von Zusatzstoffen. Im Bereich der Herstellung von Fleisch- und Wurstwaren wird immer wieder die Verwendung von Nitritpökelsalz diskutiert.

Im Rahmen des vorliegenden Beitrages wird präsentiert, wie es möglich ist, ohne die Verwendung von Nitritpökelsalz durch eine gezielte Anwendung von Gewürzen eine weitestgehende Farbstabilisierung bei der Herstellung von Rohwurst zu realisieren. Die deutlichsten Wirkungen zeigen sich dabei durch die Nutzung spezifischer Kombinationen aus Wacholder, schwarzem Pfeffer, Kümmel und trockenem Rotwein. Weitere farbhaltende Effekte lassen sich beim Einsatz von Oregano, Senfkörnern und teilweise Knoblauch beobachten.

Versuchswürste, hergestellt mit Kochsalz und spezifischen Gewürzkombinationen erreichen trotz fehlenden Pökelaromas signifikant höhere sensorische Bewertungen als die entsprechende Kontrollvariante.

Die mikrobiologische Sicherheit der pökelsalzfreien Erzeugnisse ist jederzeit gegeben.

## **Zielstellung und Anliegen**

Der deutsche Verbraucher auch in Sachsen-Anhalt sieht in Zusatzstoffen in Lebensmitteln eine mögliche Gefährdung seiner Gesundheit. Einer dieser gesundheitsschädigenden Stoffe kann das Nitritpökelsalz (E250) sein. Im Hinblick auf die Erzeugung ökologischer Produkte wird diese Frage immer wieder diskutiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, einen Beitrag zur gesunden Ernährung zu leisten, die Akzeptanz alternativ erzeugter Fleisch- und Wurstwaren deutlich zu verbessern, Restrisiken bei der Anwendung von Nitritpökelsalz bei der Produktion von Fleischprodukten auszuschalten und Nitritpökelsalz durch Inhaltsstoffe zu ersetzen, die eine nahezu gleichwertige Wirkung im Hinblick auf Farbstabilität, seine bakteriostatischen, antioxidativen und aromabildenden Eigenschaften hat.

Wichtige aroma- und farbgebende Komponenten sind Gewürze. Gewürze haben antioxidative, antimikrobielle und reduzierende Eigenschaften. Ausgehend von dieser Tatsache wurden Untersuchungen zur kombinierten Wirkung von ausgewählten Gewürzen und Ingredienzen unter Beachtung der anzuwendenden technologischen Faktoren auf die Qualität alternativ produzierter Rohwürste durchgeführt.

## **Wissenschaftlicher und technologischer Stand**

Der Einsatz von Nitrit und Nitrat bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen wurde insbesondere in den 70er und 80er Jahren viel diskutiert, in jüngster Zeit hat dieses Problem vor dem Hintergrund der Herstellung ökologischer Erzeugnisse wieder hohe

Aktualität erlangt. Die Befürworter von Nitrit heben insbesondere seine antimikrobielle Wirkung hervor, während die Kritiker auf die Gefahr der Entstehung krebserregender Nitrosamine verweisen.

Wenn es also Zielstellung des Projektes ist, die Risiken beim Einsatz von NPS auszuschließen, gleichzeitig aber seine positiven Wirkungen durch den gezielten Einsatz von Gewürzen zu kompensieren, ist es notwendig, die konkreten Effekte, die von einzelnen Gewürzen bei ihrem Einsatz in der Wurstwarenproduktion ausgehen, zu kennen.

Obwohl in den letzten Jahren eine Reihe von Studien zu Inhaltsstoffen von Gewürzen die Kenntnisse deutlich erweitert haben, so sind die Wechselwirkungen, die ausgewählte Inhaltsstoffe mit Lebensmitteln bzw. deren Inhaltsstoffen eingehen, oftmals nicht systematisch erforscht. Deutlich besser sind die gesundheitsfördernden oder auch toxischen Wirkungen von Heil- und Gewürzpflanzen für deren Anwendung im medizinischen Bereich untersucht. Unabhängig davon wird in der einschlägigen Fachliteratur auch über spezifische Wirkungen von Gewürzen bei deren Anwendung in Fleisch- und Wurstwaren berichtet.

MADSEN /1/ berichtet über antioxidative Wirkungen von Rosmarin, Majoran und Oregano in Modellfleischprodukten. XIN - FANG und SHUN -WADA /2/ dokumentieren die antioxidative Wirkung von Rosmarin in Verbindung mit alpha-tocopherol. Dabei wird auch über eine stabilisierende Wirkung auf Hämoglobin und Myoglobin berichtet. Über die antibakterielle Wirkung gegenüber E. coli und Staphylococcus aureus sowie die antioxidative Wirkung von Knoblauchextrakt berichten EL - ZEINI et al., SATO u. a. /3,4/. Solche Wirkungen sind aber auch für Koriander /5/, und Thymian /6/ bekannt.

PEGG, FISCH und SHAHIDI /7/ beschreiben zwei Lösungsansätze zur Stabilisierung der Farbe und Sicherung der Oxidationsstabilität roher Fleischerzeugnisse ohne die Verwendung von Nitrit. Einerseits wird vorgeschlagen, aus gepökelten und damit mit Nitrit behandelten Erzeugnissen den Pökelfarbstoff Nitrosohämochromogen zu extrahieren und bei der Herstellung von neuen Produkten als färbende Komponente bzw. Stabilisator einzusetzen. Damit könnten Restnitritmengen im neuen Erzeugnis ausgeschlossen werden. Problematisch ist dabei jedoch die wirtschaftliche Gewinnung des zu verwendenden Pökelfarbstoffs. Eine andere Möglichkeit, auf die die vorab genannten Autoren verweisen, lehnt sich der Vorgehensweise im vorliegenden Vorhaben an. Untersucht wurde der Einsatz von ausgewählten Gewürzen nicht auf die Farbstabilisierung, sondern auf die Stabilität der Lipidfraktion in den Produkten. Eine Verringerung der Fettoxidation verringert, so die These, Veränderungen der natürlichen Fleischfarbe. Stabilisierende Wirkungen auf die Lipidfraktion wurden beispielsweise für Oregano, Rosmarin und Salbei identifiziert. Wenig Informationen findet man hingegen insgesamt zu den konkreten Einsatzbedingungen und vor allem Konzentrationen, die notwendig sind, um ausreichende Wirkungen zu erzielen. Berücksichtigt werden muss auch die Einsatzform bzw. Vorbehandlung von Gewürzen, da bekannt ist, dass gerade naturbelassene Gewürze auch eine erhebliche Kontaminationsquelle sein können. Andererseits besteht durchaus auch die Möglichkeit, über den Einsatz spezifischer Gewürze eine wachstumsstimulierende Wirkung auf Starterkulturen beispielsweise bei der Herstellung von Rohwürsten zu initiieren /8,9/.

Offensichtlich muss bei der Betrachtung des Einflusses unterschiedlicher Gewürze oder deren Extrakten auf die Farbe von Wurstwaren auch der Zusammenhang mit der konkreten Herstellungstechnologie bzw. dem konkreten Produkt berücksichtigt werden.

## Material und Methode der Arbeit

Zur Erreichung der vorab dargestellten Zielstellung wurde die Arbeit in mehrere Etappen eingeteilt. In den Voruntersuchungen wurden Gewürze in ihrer Wirkung auf Brät untersucht, um die Gewürze herauszufinden, die die wirkungsvollsten Eigenschaften für die Erreichung der gewünschten Wirkungen aufweisen und sensorische Passfähigkeit und Eignung versprechen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Voruntersuchungen, auf die an dieser Stelle nicht im Detail eingegangen werden soll, wurden Gewürzmischungen kreiert und jeweils 3 Probeproduktionen in der Produktgruppe Bratwurst (streichfähig, schnittfest und ausgereift) durchgeführt.

Zusammenfassend soll hier nur erwähnt werden, dass von 13 insgesamt getesteten Gewürzen und Ingredienzien in jeweils 5 Konzentrationen sechs als besonders erfolgversprechend für die Herstellung von Rohwurst unter den angegebenen Prämissen erscheinen, nämlich Pfeffer, Knoblauch, Senfkörner, Kümmel, Oregano und Wacholder.

Für die Produktion von Rohwurst wurde jeweils auf eine Grundrezeptur von 50% Schweinefleisch S II, 30% Rindfleisch R II und 20% Speck zurückgegriffen. Die entsprechenden Einsatzmaterialien wurden als faustgroße Stücke in gekühltem Zustand zu Chargen zusammengestellt und leicht angefrosten ( $-4^{\circ}\text{C}$ ). In diesem Zustand wurden Salz, evtl. NPS, Gewürze, Zucker bzw. Rotwein zugegeben und untergemischt. Das Gemenge wurde im Fleischwolf bei 4 mm Lochscheibe zerkleinert. Anschließend erfolgte ein nochmaliges manuelles Mischen und Verdichten der Masse über einen Zeitraum von ca. 5 Minuten. Das Brät wurde mittels hydraulischer Füllmaschine in Rohwursthüllen Kaliber 40 abgefüllt. Reifung und Räucherung erfolgten in einer Rauch- und Reifeanlage Maurer ASR 1297 Rondette mit Steuerung "Titan". Streichfähige Würste wurden der Anlage nach 7 Tagen, schnittfeste nach 14 Tagen und ausgereifte nach 25 Tagen entnommen. Die Produkte wurden in drei Reifestadien in Bezug auf mikrobiologische, sensorische und chemisch-physikalische Eigenschaften untersucht.

Die jeweiligen Fertigprodukte wurden hinsichtlich folgender Kenngrößen untersucht:

- Farbe und Farbhaltung ( $L^*$ -,  $a^*$ -,  $b^*$ -Werte) mit Berechnung von Sättigung und Buntheit,
- sensorische Prüfung nach DLG- Prüfschema, Rangfolge oder Paarmethode,
- mikrobiologische Untersuchung von Brät und Fertigerzeugnissen (GKZ, Enterobacteriaceae, coliforme Keime, E. coli, Mikrokokken, Staphylokokken, Pseudomonaden, anaerobe Lactobacillen, Clostridien, Hefen, Schigellen, Salmonellen),
- Zusammensetzung (Fett, Wasser, Salz, Nitrit, Nitrat),
- technologische Kenngrößen (pH-Wert-Entwicklung,  $a_w$ - Wert, Konsistenz - Scherkräfte und Penetrationshärte, Redoxpotential)

Tabelle 1 zeigt die Rezepturen der optimierten Probeproduktion.

**Tabelle 1:** Rezepturen für die Produktion Bratwurst

Probenbezeichnung	1	2	3	4
Inhaltsstoffe	V1	KV1	V2	KV2
Schweinefleisch SII [kg]	0,5	0,5	0,5	0,5

Rindfleisch RII [kg]	0,3	0,3	0,3	0,3
Speck [kg]	0,2	0,2	0,2	0,2
Nitritpökelsalz [g]	-	20	-	20
Salz [g]	20	-	20	-
Zucker [g]	10	10	10	10
Wacholder[g]	2	2	1	1
Knoblauch [g]	1	1	1,5	1,5
Senfkörner [g]	4	4	1	1
schwarzer Pfeffer [g]	-	-	2	2
Kümmel [g]	-	-	1	1
Oregano [g]	-	-	-	-
1,5% Rotwein [g]	-	-	15	15

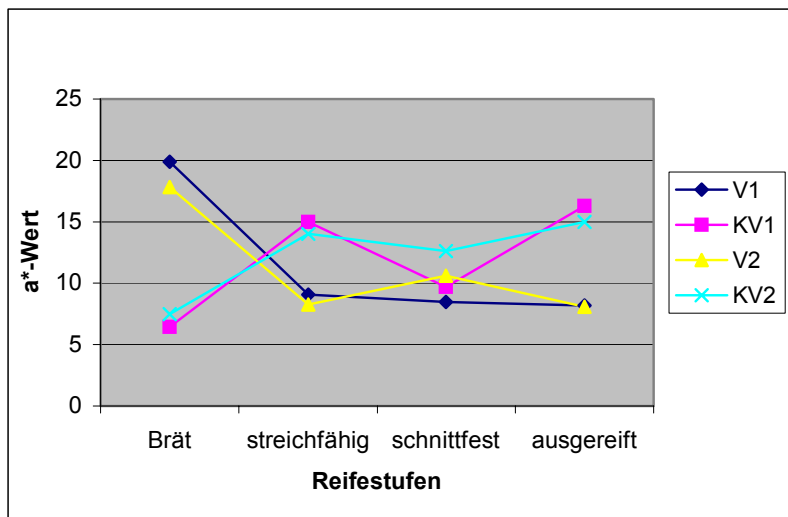
## Ergebnisse und Diskussion

### *Farbentwicklung*

Generell lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse aller drei Probeproduktionen im Trend übereinstimmen. Dies gilt für alle Farbkenngrößen und Reifestadien. Die Helligkeit scheint als Unterscheidungskriterium für Kontroll- und Versuchsproben nicht oder nur sehr bedingt geeignet. Generell steigt die Farbhelligkeit in den ersten Reifetagen, um danach wieder geringfügig abzufallen. Dabei gibt es zwischen den Kontroll- und Versuchsvarianten keine signifikanten Unterschiede. Die Werte bewegen sich um die Maßzahl 40.

Die Ausprägung der gelben Farbe, dargestellt durch den  $b^*$  - Wert, folgt in allen Proben einer gleichen Gesetzmäßigkeit. Die Werte fallen bis etwa zum 14ten Tag, um danach konstant zu bleiben bzw. wieder leicht anzusteigen. Dabei gibt es für Brät und streichfähige Würste noch signifikante Unterschiede. Die Messwerte beider Versuchsproben liegen hier signifikant über denen der jeweiligen Kontrollen. Die Unterschiede nivellieren sich jedoch mit zunehmender Reifezeit, um zwischen allen Proben im ausgereiften Zustand nicht mehr signifikant zu sein.

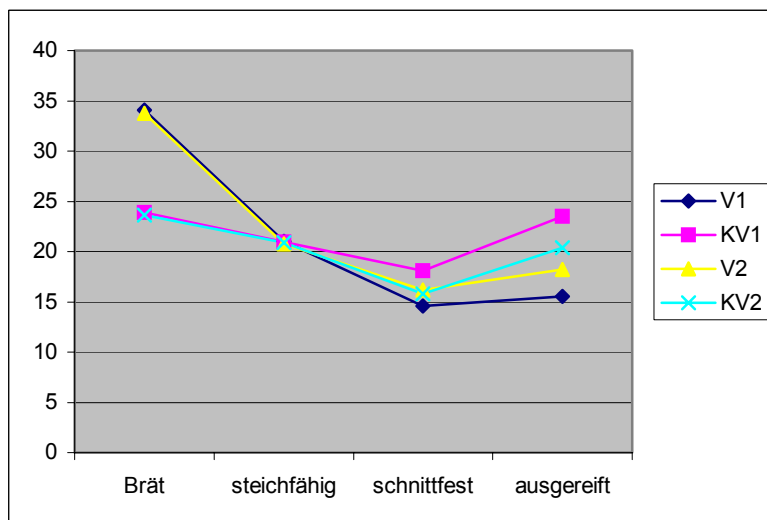
Bezüglich der  $a^*$  - Werte, also der Ausprägung der roten Farbe, lassen sich zwischen Kontroll- und Versuchsproben deutliche Unterschiede ausmachen (Abb.1), genau wie bereits bei den vorhergehenden Probeproduktionen. Während die  $a^*$  - Werte bei den Kontrollproben mit zunehmender Reifezeit kontinuierlich ansteigen (gegen Ende etwas langsamer), fallen sie bei den Versuchsproben in den ersten Tagen der Reifung (bis zum streichfähigen Zustand), um danach vergleichsweise konstant zu verharren, tendenziell sogar wieder leicht anzusteigen. Diese Entwicklung dürfte bekanntermaßen bei den Kontrollproben mit der voranschreitenden Umrötung zusammenhängen, bei den Versuchsproben mit einer nicht völlig zu vermeidenden Metmyoglobinbildung. Interessant scheint in diesem Zusammenhang zu sein, dass der Abfall der roten Farbe, damit auch die Metmyoglobinbildung nur in den ersten Tagen vonstatten geht, danach offensichtlich der Prozess weitgehend abgeschlossen ist.



**Abb. 1:** Veränderungen der  $a^*$ -Werte während der Reifung, frischer Anschnitt

Daraus ergibt sich die zumindest theoretische Schlussfolgerung, dass eine noch deutlichere Farbstabilisierung möglich wäre, wenn es gelänge, den Prozess der Brätherstellung sowie den Reifungsprozess der ersten Tage bei inerten anaeroben Bedingungen zu realisieren.

Ausgehend von den Messwerten zu  $a^*$ - und  $b^*$ -Werten zeigt sich, dass deutliche Sättigungsunterschiede in der Farbe nur beim Brät bestehen. Mit zunehmender Reifezeit gleicht sich die Sättigung zwischen Kontroll- und Versuchsproben zunehmend an. Tendenziell scheint die Farbsättigung der Kontrollproben geringfügig höher auszufallen als bei den Versuchsvarianten. Diese Annahme verstärkt sich bei einer 30-minütigen Lagerung der Anschnitte (Abb. 2).

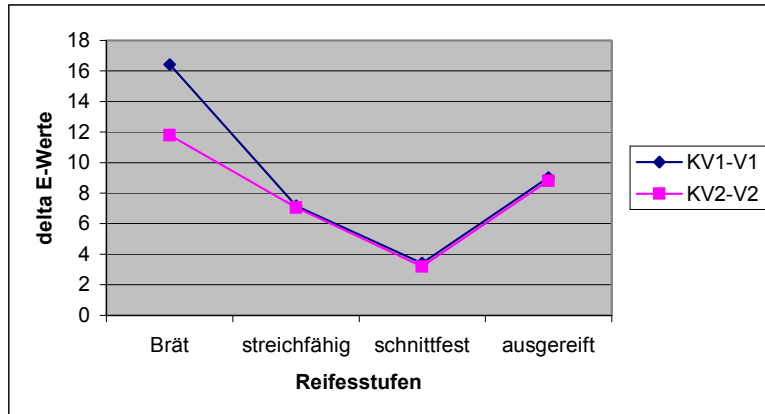


**Abb. 2:** Veränderungen der  $C^*$ -Werte während der Reifung

Die Entwicklung der  $h_{ab}$ -Werte, also des Farbtonwinkels, untermauert die bereits getroffenen Aussagen zum  $a^*$ -Wert. Die Farbe beider Kontrollvarianten tendiert in allen Reifestadien zu einem reineren Rotton, als dies bei den Versuchsvarianten der Fall ist.

Zusammenfassend ist aber zu bemerken, dass die bei den Versuchsvarianten gemessenen Farbkenngößen zumindest für den ausgereiften, teilweise den schnittfesten Reifzustand als akzeptabel angesehen werden müssen. Sie bewegen sich in Größenordnungen, die durchaus auch bei handelsüblichen Rohwürsten gemessen werden können.

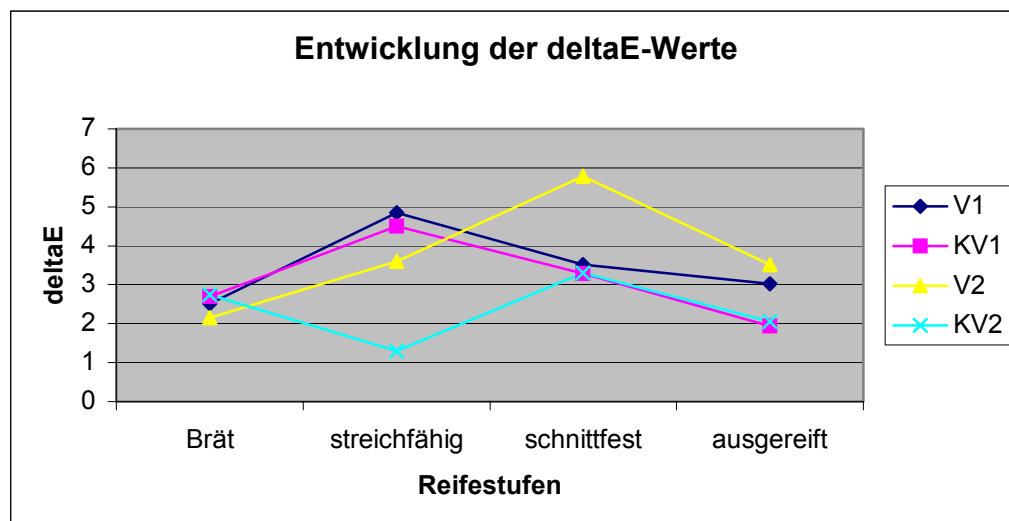
Der Gesamtfarbunterschied zwischen Kontroll- und dazugehöriger Versuchsvariante in den einzelnen Reifestadien ist für beide Gewürzkombinationen in etwa identisch (Abb. 3). Die geringsten Gesamtfarbunterschiede lassen sich dabei im schnittfesten und streichfähigen Zustand der Proben feststellen.



**Abb. 3:** deltaE- Werte zwischen Kontrollproben und Versuchsvarianten

Eine Aussage zur Farbstabilität gibt Abbildung 4.

Dabei zeigt sich, dass die Farbstabilität von der Reifungsdauer, dem spezifischen Gewürzeinsatz und der Verwendung von NPS abhängt. Offensichtlich steigt jedoch mit zunehmender Reifungsdauer die Bedeutung des NPS. Weiterhin zeigt sich, dass die Farbstabilität bei allen Proben mit zunehmender Reifungsdauer steigt.



**Abb. 4:** Farbstabilität deltaE (frischer Anschnitt und nach 30 min) während der Reifungsdauer

### Sensorik

Die sensorische Bewertung der 4 Proben nach dem DLG-Schema zeigt, dass es Unterschiede zwischen den einzelnen Varianten in der Bewertung gibt (Tab. 2). Dabei sind keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit davon, ob gepökelt

wurde oder nicht, festzustellen. Die beste Bewertung in allen Kenngrößen (einschließlich der Farbe des Anschnitts in der visuellen Bewertung) erhält Versuchsvariante V2. Zwischen der Variante 1 und der dazugehörigen Kontrolle sind keine signifikanten Unterschiede in der Gesamtqualität festzustellen. In der Beurteilung der Farbe des Anschnitts wird die Kontrollwurst KV1 besser eingestuft. Kontrollvariante KV2 schneidet in allen Kenngrößen am ungünstigsten ab.

**Tabelle 2:** DLG- Prüfung

	Äußeres	Farbe	Konsistenz	Geschmack	Qualitätszahl
max. Punktzahl	5	15	10	20	5
<b>V1</b>	4,44	10,33	9,33	16,44	<b>4,06</b>
<b>KV1</b>	4,67	12,33	9,11	16,44	<b>4,26</b>
<b>V2</b>	4,56	11,33	9,22	16,44	<b>4,16</b>
<b>KV2</b>	4,56	10,00	8,67	15,11	<b>3,83</b>

### **Mikrobiologie**

Bezüglich der Gesamtkeimzahl lässt sich feststellen, dass sich diese für alle Proben in allen Reifestadien in normalen und den zu erwartenden Grenzen bewegt (Abb. 4.20). Interessant ist festzustellen, dass trotz gleicher Würzung bei Kontroll- und Versuchsvarianten die Gesamtkeimzahl im Brät bei den Versuchsvarianten tendenziell höher erscheint. Erklärt werden kann dies nur durch den spezifischen Einfluss des NPS schon im Brät auf die Entwicklung der Keime. Nach 7 Tagen liegt die Anzahl der koloniebildenden Einheiten bei den jeweiligen Versuchsproben jedoch unterhalb der Maßzahl der entsprechenden Kontrollen. Nach etwa 2 Wochen ist der Gesamtkeimgehalt aller 4 Proben ausgeglichen, wogegen im ausgereiften Zustand die Keimzahl der Versuchsproben tendenziell als höher einzuschätzen ist als die der Kontrollvarianten.

Dies legt den Schluss nahe, dass der Fermentationsprozess hier möglicherweise verlangsamt bzw. weniger intensiv abläuft.

Unabhängig von diesen Trends und Tendenzen darf eingeschätzt werden, dass alle produzierten Würste (Kontroll- und Versuchsvarianten) eine ausreichende mikrobiologische Stabilität aufweisen. E. Coli, Clostridien und Schigellen bewegen sich jederzeit unterhalb der geforderten Grenzwerte. Salmonellen sind qualitativ nicht nachweisbar.

### **Schlussfolgerungen**

Im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen lassen sich folgende wesentliche Schlussfolgerungen ableiten:

- Durch den Einsatz von spezifischen Gewürzmischungen ist es möglich, Grautöne bei Varianten ohne NPS teilweise, aber nicht vollständig zu verhindern.

- Deutlichste farbstabilisierende Wirkungen bei der Herstellung von Rohwurst zeigen sich bei Gewürzkombinationen aus Wacholder , schwarzem Pfeffer, Kümmel und trockenem Rotwein. Farbhaltende Effekte versprechender Einsatz von Oregano, Senfkörnern und Knoblauch.
- Eine wirkungsvolle Farbstabilisierung wird nicht von Einzelgewürzen, sondern von Gewürzkombinationen und Ingredienzen hervorgerufen.
- Mit zunehmender Reifezeit nimmt die farbliche Übereinstimmung zwischen Versuchsproben und NPS-Varianten zu. Die farbstabilisierende Wirkung und damit der Grad der Übereinstimmung hängen von der jeweiligen Gewürzkombination ab.
- Das Vorhanden sein von Luftsauerstoff und hoher Feuchtigkeit bei der Fermentation und Reifung begünstigen eine Metmyoglobinbildung in den Randschichten. Bei Varianten ohne NPS traten in Abhängigkeit von der jeweiligen Gewürzmischung mehr oder weniger stark wahrnehmbare Randbildungen auf.
- Bei der sensorischen Bewertung werden von den Kontrollvarianten und den Versuchsvarianten vergleichbare Bewertungen erzielt.
- Zusammensetzung und technologische Größen bewegen sich für Kontroll- und Versuchsproben in vergleichbaren und üblichen Größen.
- Aus mikrobiologischer Sicht wurden in allen Varianten sichere Produkte hergestellt.

## Literatur

- /1/ Madsen, H. L.: Spices as antioxidants. in: Dissertation - Abstracts - International, - C; 58 (1) 76, 1997
- /2/ Xin- Fang, Shun- Wada: Enhancing the antioxidant effect of alpha- tocopherol with rosemary in inhibiting catalyzed oxidation caused by Fe-2- + and hemoprotein, in: Food Research International, 26, (1993), 6, S. 405- 411
- /3/ El Zeini, S. Atta, A. H.: Antibacterial and antioxidant effect of crude garlic extract in meat, in: Veterinary- Medical- Journal- Giza, 1997, 45, 1, S. 37- 45
- /4/ Sato, A.; Terao, M. u.a.: Antibacterial effects of garlic extract on *Vibrio parahemolyticus* in fish meat, in: Shokuin-Eiseigaku-Zasshi (Anmerkung: Nur Zusammenfassung in englischer Sprache), 1993, 34, 1, S. 63- 67
- /5/ Stecchini, M. L.; Sarais, I. u. a.: Effect of essential oils on *Aeromonas hydrophilia* in a culture medium and in cooked pork, in : Journal of Food Protection, 56, (1993), 5, S. 406- 409



- /6/ Aureli, P.; Constantini, A.: Antimicrobial activity of some plant essential oils against *Listeria monocytogenes*, in: *Journal of Food Protection*, 55, (1992), 5, S. 344- 348
- /7/ Pegg,R.B.;Fisch,K.;Shahidi,F.:Ersatz herkömmlicher Pökellung durch nitritfreie Pökelsysteme. – *Fleischwirtschaft* 80 (2 000); S. 86-89
- /8/ Boshkova, K.; Todorova, D.: Effect of spices on the growth and acid production of *Lactobacillus plantarum*, in: *37th International Congress of Meat Science and Technology, Proceedings, Volume 2*, S. 546- 549, Kulmbach, 1991
- /9/ Zaika, L. L.Kissinger, J. C.: Effect of Spices and salt on fermentation of Lebanon Bologna-type sausage, in : *J. Food Sci.* 43 (1978), S. 186- 189