

## Bildung und Inhibierung weißer Effloreszenzen auf der Oberfläche getrockneter Fleischerzeugnisse

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>Koordination:</b>     | Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn   |
| <b>Forschungsstelle:</b> | Universität Hohenheim<br>Institut für Lebensmittelwissenschaften und Biotechnologie<br>FG Lebensmittelphysik und Fleischwissenschaft<br>Prof. Dr. Jochen Weiss/Dr. Monika Gibis |
| <b>Industriegruppe:</b>  | Bundesverband der Deutschen Fleischwarenindustrie e.V. (BVDF),<br>Bonn  |
|                          | Projektkoordinator: Dr. Ulrich Leutz<br>Reich Thermoprozesstechnik GmbH,<br>Schechingen   |
| <b>Laufzeit:</b>         | 2013 – 2017   |
| <b>Zuwendungssumme:</b>  | € 249.550,--<br>(Förderung durch BMWI via AiF/FEI)  |

### Ausgangssituation:

Im wichtigen Produktsegment der Rohwürste kämpft die deutsche Fleischwarenindustrie schon seit Jahren mit dem unkontrollierbaren Auftreten von weißen Oberflächeneffloreszenzen. Diese bilden sich zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Produktion, während der Lagerung oder nach dem Öffnen der Verpackung und beeinträchtigen das Produkterscheinungsbild. Grundsätzlich werden zwei Typen an weißen Belägen (Ausblühungen, Effloreszenzen) beschrieben, die auf der Oberfläche getrockneter Wurstwaren auftreten. Beim ersten Typ handelt es sich um einen (reversiblen) wasserlöslichen weißen Belag (Typ I), der im Aussehen einem starken Schimmelbewuchs ähnelt, und häufig bei Kühlagerung auftritt, aber bei Raumtemperatur wieder verschwindet. Bei Typ II handelt es sich um einen (irreversiblen) wasserunlöslichen Belag, der dem Produkt eine grauweiße Farbe verleiht. Beide Effloreszenzen – Typ I und II – finden sich primär auf Rohwürsten, werden aber auch auf Rohschinken beobachtet. Die Beläge führen beim Verbraucher zur Ablehnung der Produkte, da sie als mikrobiologische Kontamination bzw. Verderb der Produkte fehlinterpretiert werden. In

beiden Fällen führt dies für die Hersteller zu erheblichen finanziellen Verlusten, da Verbraucher die Produkte reklamieren und/oder kein zweites Mal erwerben. Besonders davon betroffen sind stark getrocknete, kleinkalibrige Rohwürste (z. B. kleine Salamis) sowie schnell getrocknete, kleinkalibrige Rohwürste (z. B. Pfefferbeißer). Nach Aussagen von Rohwurstproduzenten treten bei ca. 1-3 % solcher Rohwürste regelmäßig Weißbeläge auf.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch eine Kombination chemischer, physikalischer und technologischer Versuchsansätze die Bildungsmechanismen von Effloreszenzen – speziell des hochproblematischen unlöslichen Typs II – bei getrockneten Rohwurstwaren aufzuklären. Es sollten kritische Kontrollparameter (Prozessführung, Formulierung, Verpackung und Lagerung) identifiziert werden, die eine Steuerung der Belagsbildung ermöglichen. Dazu sollten der Einfluss der Formulierung durch Formulierungsmodifikationen (Darmmaterial, Einsatz von Rauch, Chelatoren) und der Prozessführung während der Fermentation und Trocknung (Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Luftgeschwindigkeit) untersucht werden.

### Forschungsergebnis:

Im ersten Teil des Vorhabens wurden die Lagerbedingungen (Temperatur, Dauer und Luftfeuchtigkeit) ermittelt, die die größtmögliche Menge an Weißbelag verursachen. Diese Bedingungen wurden dann in den weiteren Versuchen als Ausgangspunkt verwendet. Anschließend wurden die Stofftransportvorgänge der belagsbildenden Substanzen während der Herstellung (Reifen und Trocknen) sowie der Lagerung untersucht. Bereits während der Trocknung wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Stofftransporte beobachtet. Die monovalenten Kationen reicherten sich während der Trocknung im Rohwurstkern an. Im Gegensatz dazu wurden steigende Gehalte an bivalenten Kationen auf der Rohwurstoberfläche beobachtet. Bei der Weißbelagsbildung spielt das Reaktionsprodukt aus Magnesium mit Laktat bzw. Kreatin eine wesentliche Rolle. Durch die Reaktion von Magnesium mit den anderen belagsbildenden Substanzen wird dieses aus dem Diffusionsgleichgewicht entfernt. Dies ermöglicht den fortlaufenden Stofftransport weiterer Magnesiumionen entgegen dem eigentlichen Konzentrationsgradienten.

Durch Variation im Herstellungsprozess (Räuchern und Trocknen) wurden Möglichkeiten zur Inhibierung der Effloreszenzen untersucht. Durch die Anwendung hoher Räucherzeiten konnte der Anteil an Weißbelag auf der Rohwurstoberfläche (0 min = 31,6 % > 30 min = 24,6 % > 60 min = 7,5 % > 120 min = 3,4 %) signifikant reduziert werden. Der Einsatz unterschiedlicher Trocknungsraten (schnell, normal und langsam) zeigte dagegen nur einen geringen Effekt auf die Bildung der weißen kristallinen Beläge. Würste, die schnell (40,1 %), normal (30,0 %) und langsam (37,0 %) getrocknet wurden, zeigten keinen klaren Zusammenhang zwischen der Trocknungsrate und der Menge an Weißbelag.

Im nächsten Schritt wurden Rohwürste mit unterschiedlichen Hüllenmaterialien hergestellt, die sich in ihrer durchschnittlichen Porengröße unterschieden (Naturdarm < Kollagendarm < Alginathülle). Der Gehalt an Weißbelag unterschied sich dabei signifikant zwischen den Würsten mit Naturdarm (25,0 %), Kollagendarm (48,3 %) und Alginathülle (72,2 %). Des Weiteren wurde bei den Würsten mit Alginathülle ein signifikanter Anstieg des Calciumgehaltes um 32 % festgestellt. Dies

verdeutlicht erneut die entscheidende Rolle der zweiwertigen Kationen an der Belagsbildung.

Anschließend wurden unterschiedliche Dextrosemengen (2,5, 5,0 und 10 g/kg) der Wurstmasse während der Herstellung zugegeben, wodurch der pH-Wert der fertigen Rohwürste beeinflusst wurde. Durch die Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich weder die Diffusion noch die Kristallisation der belagsbildenden Substanzen durch die verwendeten Dextrosemengen verhindern lässt. Der Einsatz höherer oder geringerer Dextrosemengen kann aus sensorischen Gründen ebenfalls verworfen werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden Komplexbildner (Natriumdiphosphat (E 450) und Natriumhexametaphosphat (E 452)) eingesetzt (3,0 g/kg), um die zweiwertigen Kationen zu binden und dadurch die Belagsbildung zu verhindern. Das zugegebene Natriumhexametaphosphat (11,9 %) verringerte die Menge an Weißbelag deutlich, im Gegensatz zu den Würsten mit Natriumdiphosphat (40,9 %) und ohne Phosphat (42,2 %). Deshalb wurde Natriumhexametaphosphat als vielversprechendster Komplexbildner für die weiteren Versuche ausgewählt. Im Folgenden wurden unterschiedliche Mengen an Natriumhexametaphosphat (0,0, 1,0, 3,0 und 5,0 g/kg) der Wurstmasse zugegeben und dadurch die optimale Zugabemenge ermittelt, um die Bildung von Weißbelag vollständig zu verhindern. Die Menge an Weißbelag wurde durch 1,0 (27,1 %), 3,0 (9,0 %) und 5,0 g/kg Natriumhexametaphosphat (3,4 %) im Vergleich zur Kontrolle (38,0 %) deutlich verringert.

Zuletzt wurde die Anwendung einer Oberflächenbehandlung mit unterschiedlichen komplexbildenden Substanzen (Natriumhexametaphosphat, Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Citrat, Flüssigrauch und Alginat) getestet. Die Versuche zeigten, dass Citrat und Alginat nur einen geringen inhibierenden Effekt auf die Belagsbildung hatten. EDTA, Flüssigrauch und Hexametaphosphat (HMP) zeigten, dass die Behandlung stark von der Konzentration der eingesetzten Lösungen abhängig ist. Zitronensäure führte hingegen zur kompletten Inhibierung der Belagsbildung. Die sensorische Untersuchung ergab, dass bereits bei geringen Konzentrationen an Flüssigrauch eine geschmackliche

Abweichung zustande kommt. Bei allen anderen Substanzen wurden bei den jeweils höchsten Konzentrationen keine geschmacklichen Abweichungen festgestellt.

Als Gesamtergebnis des Vorhabens kann festgehalten werden, dass die mechanistischen Stofftransportprozesse der Belagsbildung erstmals aufgedeckt wurden. Zudem konnten unterschiedliche Möglichkeiten zur Inhibierung von Weißbelag ermittelt werden. Die Ergebnisse helfen daher dabei, die Menge an Lebensmittelabfällen wesentlich zu reduzieren. Zusätzlich können die finanziellen Verluste der Fleischwarenindustrie, die durch die Weißbelagsbildung verursacht werden, entscheidend minimiert werden.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Verkauf von Fleisch und Fleischwaren macht ca. 27,6 % des Gesamtumsatzes des deutschen Lebensmittelhandels im Jahr 2016 aus. Die deutsche Fleischwarenindustrie ist mittelständisch strukturiert und beschäftigt ca. 82.880 Mitarbeiter (2015).

Rohwürste erzielen höhere Preise als andere Wurstsorten. Probleme, die in dieser Wertschöpfungskette entstehen, sind daher für die Industrie von besonderer Bedeutung. Nach Schätzungen der Industrie treten Weißbelagsbildungen bevorzugt in stärker getrockneten Rohwürsten auf. In diese Kategorie fallen ca. 25 % aller Rohwürste, also Produkte im Wert von ca. 623 Mio. €. Da die Belagsbildung oft erst beim Konsumenten oder im Handel auftreten, ist das Problem der Belagsbildung besonders gravierend, da die Industrie momentan nicht über Mittel und Wege verfügt, eine potentielle Belagsbildung frühzeitig zu erkennen.

Im Rahmen des Vorhabens wurden Richtlinien für die Unternehmen erarbeitet, die es ihnen erlauben, Herstellungsprozesse besser zu steuern, Produktformulierungen anzupassen und Verpackungs- und Lagerbedingungen zu definieren, die zu einer reduzierten Bildung oder Eliminierung von Effloreszenzen führen. Konkrete Beispiele hierfür sind Empfehlungen hinsichtlich des Einsatzes wirksamer Chelatoren, Darmmaterialien oder Rauchapplikationen, und eine Verpackung und Lagerung unter optimalen atmosphärischen und Temperaturbedingungen. Damit kann die Qualität getrockneter Rohwürste

verbessert und der Produktionsausschuss vermindert werden.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2017.
2. Walz, F. H., Gibis, M., Herrmann, K. und Weiss, J.: Impact of smoking on efflorescence formation on dry-fermented sausages. *Food Struct.* 20, 100111, doi: 10.1016/j.foostr.2019.100111 (2019).
3. Walz, F. H., Gibis, M., Steppan, R., Dalferth, A., Herrmann, K. und Weiss, J.: Oberflächenbehandlung bei Rohwurst zur Verhinderung der Weißbelagsbildung. *Fleischwirt.* 98, 86-91 (2018).
4. Walz, F. H., Gibis, M., Fritz, M., Herrmann, K., Hinrichs, J. und Weiss, J.: Optimum hexametaphosphate concentration to inhibit efflorescence formation in dry fermented sausages. *Meat Sci.* 139, 35-43, doi: 10.1016/j.meatsci.2018.01.008. (2018).
5. Walz, F. H., Gibis, M., Koummarasy, S., Reichert, C. L., Herrmann, K., Hinrichs, J. und Weiss, J.: Influence of different drying rates on mass transport of efflorescence-causing substances in thin caliber salamis during refrigerated storage in N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> MAP. *Eur. Food Res. Technol.* 244, 663-674, doi:10.1007/s00217-017-2985-0. (2018).
6. Walz, F. H., Gibis, M., Lein, M., Herrmann, K., Hinrichs, J. und Weiss, J.: Influence of casing material on the formation of efflorescences on dry fermented sausages. *LWT - Food Sci. Technol.* 89, 434-440, doi:10.1016/j.lwt.2017.11.019. (2018).
7. Walz, F. H., Gibis, M., Schrey, P., Herrmann, K., Reichert, C. L., Hinrichs, J. und Weiss, J.: Inhibitory effect of phosphates on magnesium lactate efflorescence formation in dry-fermented sausages. *Food Res. Intern.* 100,352-360, DOI: 10.1016/j.foodres.2017.07.015. (2017).
8. Walz, F. H., Gibis, M., Herrmann, K., Hinrichs, J. und Weiss, J.: Chemical and optical characterization of white efflorescences on dry fermented sausages under modified atmosphere packaging. *J. Sci. Food Agricult.* 97, 4872-4879, DOI: 10.1002/jsfa.8358 (2017).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Universität Hohenheim  
Institut für Lebensmittelwissenschaft  
und Biotechnologie  
FG Lebensmittelphysik und  
Fleischwissenschaft  
Garbenstraße 25, 70599 Stuttgart  
Tel.: +49 711 459-24415  
Fax: +49 711 459-24446  
E-Mail: j.weiss@uni-hohenheim.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

**... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.