



Litteratursammenfatning

Optimering af pepperoniproduktion

Farve- og oxidationsstabilitet i pepperoni – state-of-the-art

10. september 2020

Proj.nr. 2007975

Version 1

Init. CVE/KIJ/MT

1. Sammendrag

I nærværende litteratursammenfatning er det søgt at beskrive, hvilke faktorer der er bestemmende for harskning og farvefejl i pepperoniprodukter. Der er kun fundet sparsom litteratur om oxidation og farvefejl i fermenterede pølser og næste ingen om pepperoni.

Generelt vides om oxidation af fedtstoffer, at der er tale om kædereaktioner, der fremmes af prooxidanter som hæmpigment og salt, og hæmmes af antioxidanter som nitrit, ascorbat og rosmarinekstrakt. Farvefejl, i den relevante kontekst, beskrives i litteraturen som en afledt effekt af fedtoxidation.

Oxidation kan hæmmes ved at pakke iltfrit (MAP eller vakuum). Litteraturen beskriver, at nogle saltede kødprodukter udviser størst oxidativ stabilitet ved deres frysepunkt.

2. Baggrund

I SAF-projektet "Optimering af pepperoniproduktion" gennemføres et større forsøgsarbejde, der blandt andet skal afdække, hvordan oxidation og farvefejl i pepperoni kan undgås. Det er derfor væsentligt at være opmærksom på, hvilke mekanismer der i litteraturen angives at ligge bag oxidation og farvestabilitet i pepperoni.

Litteraturen specifikt for pepperoni har vist sig at være sparsom. Derfor er visse kilder i det efterfølgende af mere generisk karakter, om end inden for kødvidenskab og fermenterede produkter.

3. Pepperonifremstilling

Pepperoni stammer oprindeligt fra USA, men er sandsynligvis opstået som en videreudvikling af forskellige syditalienske tørsaltede fermenterede pølser.

Den fremstilles i hovedsagen af okse- og grisekød, eller blot grisekød eller oksekød alene. Ofte anvendes en hård fedtkilde som eksempelvis rygspæk/spæktrimmings, småkød/kødtrimmings samt mellemgulv, men

Fremstilling

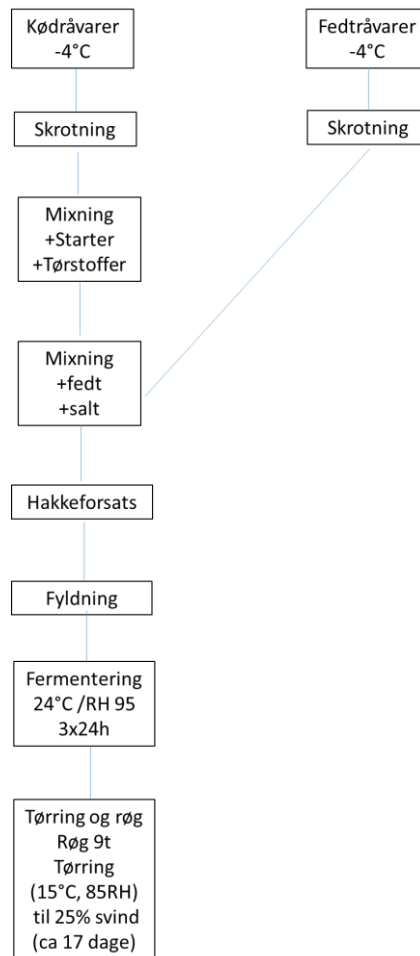
der kan være variationer i råvaregrundlaget, alt efter hvad der er tilgængeligt lokalt.

Råvarerne kan være enten frosne eller friske. Palumbo et al. [19] fremstillede pepperoni fra råvarer, der havde været lagret 0-90 uger på frost. Tilsvarende blev krydderier opbevaret 0-90 uger på køl. Undervejs blev der produceret pepperoni, og herpå blev der målt en række parametre fx pH, fedtnedbrydning, tørrehastighed, udbytte, aroma og nitritenhold. Resultatet var, at det eneste, der blev påvirket af lagring, var aroma, og dette gjaldt både krydderier og kød: Begge dele mister aroma ved lagring. I forsøget kunne det ikke skelnes, hvornår i forløbet (0-90 uger) aromaenholdet blev mærkbart.

Kød og fedt hakkes og blandes, enten i en hurtighakker eller ved brug af en hakkeforsats for enden af en mixer. Der anvendes semifrosset kød og fedt til fremstillingen, der neddeles til en partikelstørrelse på 4-5 mm, før der tilsættes salt og nitrit. Den endelige partikelstørrelse er 2-3 mm. Krydderier, starterkultur og andre ingredienser tilsættes i begyndelse af homogeniseringsprocessen. Der tilsættes sædvanligvis paprika af hensyn til farveeffekten. Saltkoncentrationen er ca. 27-29 g/kg pølsemasse, svarende til ca. 4% salt i færdigvaren.

Det er vigtigt, at fedtdelen holdes kold (ca. -4°C), mens den hakkes, og at der ikke tilføres unødigt varme via mekanisk energi under miksning. Hvis fedtet bliver for varmt – eller påvirkes for kraftigt mekanisk – vil der kunne lægge sig en hinde om kødpartiklerne og på indersiden af tarmen (smearing), således at tørringsprocessen forsinkes. Dette vil kunne medføre et forkert fermenteringsforløb, hvilket kan have konsekvenser for aroma, tekstur og oxidativ stabilitet. Fedtets smeltepunkt er af betydning for, hvor let der opstår smearing. Smeltepunktet for fedt til fermenterede pølser er omtrent 50°C for oksefedt, 38°C for svinefedt og 33°C for fjerkræfedt [18].

Standard Pepperoni procesdiagram



Figur 1. Standardiseret flowchart for pepperoniproduktion

Ved fyldning fyldes farsen typisk i fibertarme eller permeable plasttarme. Oplejring af fars langs hornets kant ("back-rolling") bør undgås under fyldningen ved brug af horn af næsten samme diameter som tarmen. Oplejring kan medføre skålformede skiver (cupping), når det slicede produkt opvarmes på pizza [1].

Fermenteringen finder primært sted under indvirkning af en hurtigt syrnende starterkultur. Valg af fermenteringskultur er væsentlig, og til pepperoni tilbyder de store kulturleverandører oftest kombinationskulturer, der sikrer et hurtigt pH-fald samt god farvedannelse og aroma.

For at få fermenteringen aktiveret hurtigt og ensartet tilsættes dextrose. Alvarez et al. [17] har vist, at forholdet mellem kultur- og dextrose-mængde er af betydning for farvedannelse og aroma. Ved for høj tilsætning af dextrose fremkommer for dybt pH-fald, hvilket kan resultere i misfarvning, teksturproblemer og forringet aroma. Lav pH under fermentering kan således medføre øget oxidation [2].

Af fødevarerikkerhedsmæssige årsager bør fermentering til pH < 4,8 opnås på højst 48 timer.

Der findes mange variationer af fermenteringsprogrammer, men ved en klassisk proces startes ved 32-37°C og en relativ luftfugtighed på 90-92% RH i omkring 24 timer, og forsættes ved 90% RH og en temperatur på omkring 20°C i yderligere 24 timer. På tredjedagen reduceres temperaturen til 18°C og fugtigheden til 85-87% RH. Der tilføres kold røg i løbet af anden- og tredjedagen med henblik på udvikling af farve og aroma. Tørring forsættes ved 13-16°C, en RH på 70-75% og lav lufthastighed, indtil et vand-/proteinforhold på 1,6:1 er opnået. Typisk er der tale om et vægttab gennem fremstillingsprocessen på 25-30%. Fedtindholdet i færdig pepperoni er typisk på 30-40% [1]. Tabel 1 viser en typisk standardrecept for pepperoni

Tabel 1. Standardiseret pepperonirecept

	%
Rygspæk, trimmings	8,00
Mellemgulv	31,00
70/30 smækød	55,70
Ascorbat	0,04
Dextrose	0,30
Nitritsalt	1,65
Vacuumsalt	1,23
Vand	0,26
Krydderiblanding	1,59
Paprika Oleoresin	0,12
Starterkultur	0,02
Rosmainblanding	0,09
Total	100

Det pH-fald, der fremkaldes under fermenteringen kombineret med nitrittilsætning samt salt-/vandforholdet i det færdige produkt, regnes i Europa for tilstrækkeligt til inaktivering af patogene bakterier.

I USA har man historisk haft nogle store udbrud af E. Coli O157:H7, og her er lovgivningen derfor, at man skal kunne demonstrere et log-fald på min. 5 enheder. Der er krav om, at man anvender forskellige foruddefinerede metoder til bakteriereduktion. Derfor er det i USA praksis at varmebehandle pepperoni til 54°C i centrum [16].

Pakning

I forhold til mulig oxidation er det en fordel at pakke produkter, der kræver lang holdbarhed, i vakuum eller MAP. Mens hele pølser kan pakkes både under vakuum og i MAP, er MAP at foretrække til slicede produkter, der ellers vil klistre sammen, når luft suges ud af posen.

Begge metoder er relativt effektive til at holde produkterne væk fra ilt. I praksis anvendes oftest MAP til pakning af pepperoni. Det bemærkes, at selv om pepperoniprodukter pakkes i gas, vil de oftest, på den aktuelle

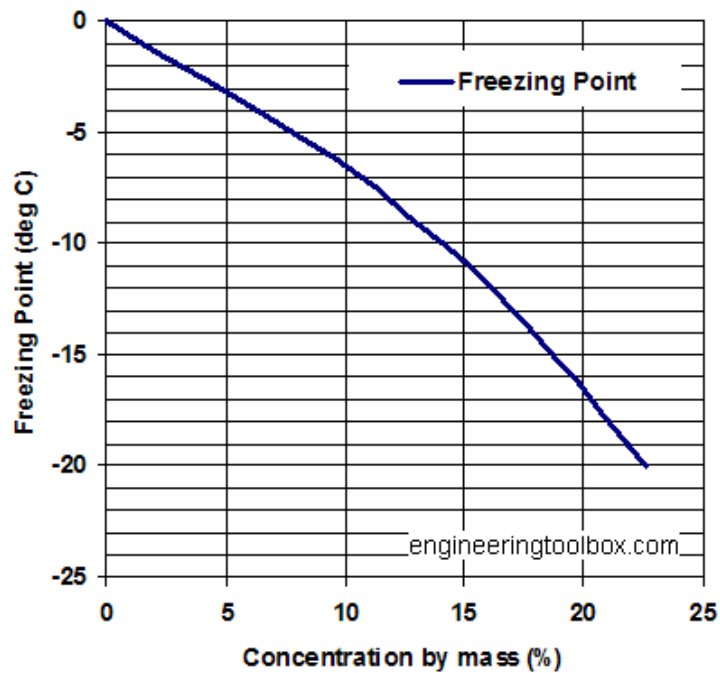
pizzafabrik, blive lagt på frostpizzaer, der efterfølgende pakkes i en ikke-ilttæt plastik, der blot har til formål at holde produktet adskilt fra den omgivne papemballage. Det er derfor kun i en del af pepperoniens liv, at den holdes iltfri. Det er tidligere vist at pepperoni på frosne pizzaer pakket i vakuum, oxiderer mindre end produkter pakket i perforeret plastfilm [3].

Opbevaring

Styring af opbevaringsforhold, i relation til tid, temperatur, lys og tilgængeligheden af ilt, er et væsentligt værktøj til at hindre eller reducere oxidation.

Oxidationen fremmes generelt, når såvel opbevaringstid som temperatur stiger. Men det er ikke kun temperaturen, der er afgørende. For frosne produkter er indfrysningsprocessen og de fluktuationer, produktet udsættes for i lagringsperioden, væsentlige. Dannelse af ekstracellulære iskrystaller øger cellesprængningen, der medfører udskillelse af prooxidanter, der fremmer oxidationen. En accelereret lipidoxidation, der starter i cellemembranerne for at udvikle sig til sekundær lipidoxidation under optøning, kan udvikle sig i kød, der udsættes for frysningsoptøningsprocesser eller fluktuerende temperaturer under frostlagring. Frysetemperaturen og hastigheden af optøningen er vigtige faktorer. Indfrysning til lav temperatur medfører mindre skade, idet indfrysningshastigheden er hurtigere, og de dannede iskrystaller er mindre. Nedsættelse af optøningstiden medfører mindre ødelæggelse af muskelfiberstrukturen og dermed mindre væskeudtræk. Lang opbevaringstid fremmer oxidationsprocesserne, sandsynligvis fordi de frie radikalers negative effekt øges med tiden, der samtidig fremmer frigørelse af jern fra hæm-protein, der katalyserer multiple reaktioner i lipidoxidationen [14].

Fænomenet "omvendt stabilitet" dækker over, at nogle typer produkter opfører sig anderledes ved frostlagring. Lindeløv [6] lavede omfattende forsøg med frostlagring af kødprodukter. Det blev fundet, at frysetemperaturen var af betydning for nogle typer kødprodukter, men ikke andre. Bacon, der på mange måder ligner pepperoni ift. salt-, nitrit- og ascorbatindhold, udviste bedre stabilitet ned til produktens frysepunkt (fx ca. -6°C for bacon), hvorefter oxidationen tiltog med koldere temperaturer. Overordnet blev det konkluderet, at den ideelle lagringstemperatur ift. oxidation ligger lige over produktets frysepunkt. Teorien er, at vand udfryses gradvist, hvorfor koncentrationen af prooxidative ioner (fx Fe^{++} og NaCl) vil øges i restmængden af flydende vand. For pepperoni, der har omkring 10% salt i vandfasen, er frysepunktet omkring $6,5^{\circ}\text{C}$. Den teoretiske optimale lagringstemperatur ift. at undgå oxidation er derfor ca. -6°C . Det bemærkes, at der i de omtalte forsøg ikke var inkluderet effekt af rosmarin og MA-pakning, hvorfor det er uklart, om omvendt stabilitet under frostlagring de facto er relevant for pepperoniprodukter. Faktisk er det tidligere fundet, at pepperoni på pizzaer oxiderer mere ved -7°C , sammenlignet med produkter ved -18°C [3].



Figur 2. Sammenhæng mellem saltkoncentration og frysepunkt. Saltindholdet i vandfasen i pepperoni er omtrent 10% (fra Engineeringtoolbox.com).

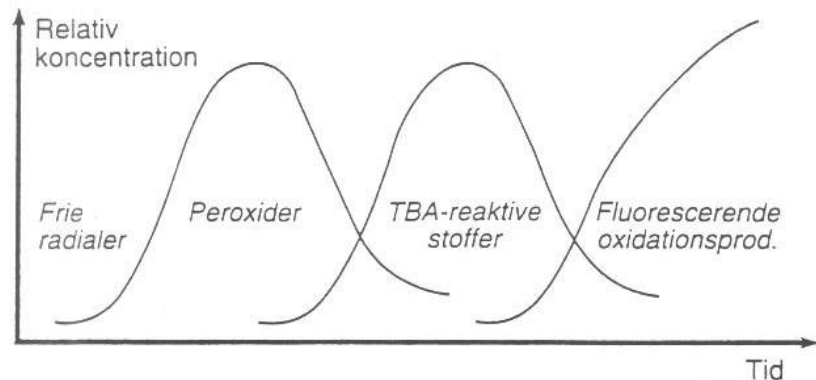
4. Oxidation

En af de vigtigste årsager til kvalitetsforringelser af både forarbejdet og fersk kød er oxidationsprocesser, der finder sted i lipider, proteiner og pigmenter. Processerne er ofte kædereaktioner, hvor de første trin generelt medfører en gradvis reduktion af den sensoriske kvalitet, såsom ændringer i farve og tekstur samt fremkomst af harsk lugt og smag. Desuden medfører reaktionerne tab af næringsstoffer, fx essentielle fedtsyrer og vitaminer, og dannelse af toksiske kemiske forbindelser. Styring af produktionen, i forhold til minimering af oxidationsprocesser, er derfor af væsentlig betydning for kødindustrien.

Lipidoxidation

Mekanismen bag lipidoxidation er beskrevet indgående i [8]. Processen kendetegnes ved en reaktion mellem molekylært oxygen og umættede fedtsyrer, og den forløber enten som en kædereaktion med frie radikaler (autooxidation) eller fotokemisk (lysinduceret). I muskler initieres lipidoxidationen primært i phospholipidernes umættede fedtsyrer, hvorfor lipidoxidation også kan forløbe i muskler med meget lidt fedt.

Udviklingen i lipidoxidationen i et sammensat levnedsmiddel er beskrevet i [9], som illustreret i figur 3.



Figur 3. Oxidation i biologisk materiale sker trinvis, i) dannelse af primære oxidationsprodukter (peroxider, konjugerede diener), ii) dannelse af sekundære oxidationsprodukter (Thiobarbitursyre reaktive stoffer (TBARS), flygtige carbonylforbindelser) og iii) dannelse af tertiære oxidationsprodukter ved reaktion mellem carbonylforbindelser og proteiner (fluorescerende forbindelser) [9].

Proteinoxidation

Under normale forhold vil lipidoxidation være den dominerende proces, når fermenterede produkter oxiderer. Men under visse betingelser forløber proteinoxidation tilsyneladende hurtigere end lipidoxidation. Proteiner befinder sig i vandige omgivelser, hvor også den primære radikaldannelse foregår. I våde produkter (fx ved for langsom tørring) øges risikoen derfor for, at proteinoxidation kan forløbe.

Forskellige endogene prooxidanter (reaktive oxygenspecies – ROS) medfører nedbrydning af aminosyrer, polymerisation (aftagende proteinopløselighed), tab af enzymaktivitet (tab af smag), samt dannelse af aminosyre-derivater, herunder carbonylforbindelser (aldehyder og ketoner). Dannelse af carbonylforbindelser er en af de mest betydningsfulde ændringer, der sker ved oxidation af proteiner, og disse kan være markører for den tidlige oxidation [14].

Kobling mellem protein- og lipidoxidation

Blandt de oxiderede lipider er de mest reaktive hydroperoxider, epoxid- og carbonylgrupper, mens de mest reaktive grupper i proteiner er frie aminogruupper, svovlholdige grupper og aromatiske sidekæder i tyrosin og tryptofan. Proteiner, der er modificerede af oxiderede lipider, er mere sure og mindre opløselige end det oprindelige protein [cf. 8].

Ved inhibering af lipidoxidation under lagring kan tab af proteiners funktionalitet mindskes. Det er vist, at en øget hydrofobicitet og forbrug af frie svovlgrupper korrelerede med lipidoxidation under frostlagring, hvilket indikerer, at strukturændringer i proteiner under frostlagring er et resultat af oxidative modifikationer af aminosyresidekæderne, tilsyneladende forårsaget af lipidradikaler [cf. 8].

Ved holdbarhedsforsøg, hvor formålet er at dokumentere harskningsforløb, anbefales det generelt at bestemme såvel primære som sekundære oxidationsprodukter fra lipidoxidationen, jf. figur 3:

Primære oxidationsprodukter

Peroxidalsmetoden bestemmer indholdet af hydroperoxider og peroxider.

Sekundære oxidationsprodukter

TBARS-analyse bestemmer indholdet af malondialdehyd (MDA), der er et thiobarbitursyre reaktivt stof.

Tertiære oxidationsprodukter

Fluorescens (egen- eller autofluorescens) måler på slutprodukter dannet ved interaktioner mellem oxidationsprodukter af lipider såsom umættede aldehyder og proteiner, peptider, aminosyrer, phospholipider, DNA og nukleinsyrer.

Sidstnævnte metode har vist en god sammenhæng med TBARS-bestemmelse, og det konkluderes, at autofluorescensspektroskopi har en fremtid inden for online oxidationsbestemmelser [8].

I [8] er der beskrevet en række metoder til analyse af nedbrydningsprodukter m.m. fra proteinoxidation, fx en spektrofotometrisk metode til bestemmelse af frie thiolgrupper. Desuden nævnes måling af proteinernes opløselighed som en markør for oxidation af muskelproteiner, idet polymerdannelse favoriseres i vandholdige systemer som kød. Denaturering af myofibrillære proteiner er tæt knyttet til en faldende vandbindings-evne, der er en vigtig kvalitetsparameter.

Det diskuteres i litteraturen, om en enkelt eller to flygtige forbindelser er tilstrækkelige til at dokumentere udviklingen af harsk lugt og smag. Holdbarhedsprofiler, baseret på indholdet af flere aromakomponenter bestemt med en GC-analyse, kan give mere realistisk og komplet information om oxidationsforløbet [14].

Det er svært at skelne mellem lipid- og proteinoxidation ved måling af flygtige oxidationsprodukter, hvis de enkelte oxidationsprodukter ikke kan identificeres. Flygtige forbindelser, der dannes fra svinekød, er hydrocarboner, alkoholer, carbonyler, estre og svovlholdige forbindelser.

Det er væsentligt, at metoder til analyse af oxidation korrelerer godt med en sensorisk bedømmelse, idet den sensoriske holdbarhed er bestemt af det øjeblik, forbrugeren er i stand til at detektere oxidationsprodukterne, der medfører harsk lugt og smag eller farveændringer.

Fødevarerbranchen har traditionelt dokumenteret sensorisk holdbarhed på baggrund af kemiske analyser af reaktionsprodukter fra lipidoxidation. Størstedelen af forskningen, der vedrører proteinoxidation, har ikke

direkte været levnedsmiddelrelateret, men har taget udgangspunkt i medicinske problemstillinger.

5. Farvestabilitet

Den karakteristiske orange farve i pepperoni skyldes tilsætning af paprika, der har en unik evne som naturligt farvestof. Pepperoniproducenter kan opleve problemer med farvestabiliteten, ikke alene i krydderiblandingen indeholdende paprika, men i lige så høj grad i de færdige produkter, når de i slicet udgave udsættes for lys under distribution og opbevaring.

Den røde farve i paprika skyldes carotenoider. I paprikafrugten indgår de i komplekse forbindelser med polyumættede fedtsyrer. Fedtsyredelen gør carotenoiderne særligt udsatte for den oxidative nedbrydning, der viser sig som tab i farveintensitet. Den primære årsag er ilt, men lys bidrager også til farvetab, da carotenoider kan absorbere lys og dermed energi, hvorved de kan katalysere deres egen nedbrydning [5].

I produkter som pepperoni kan paprikafarven desuden destabiliseres af nitrit og nitrat. Salt og laktat har sekundær betydning som hhv. prooxidant og pH-regulator. Farvetabet igangsættes dog stadig af tilstedeværende ilt og lys, som derfor så vidt muligt bør udelukkes – ikke mindst under distributionen. En kombination af naturlige antioxidanter som fx rosmarin og tocopherol beskytter farven i paprikapulver samt oleoresin og øger samtidig farvestabiliteten efter tilsætning til kødprodukter [5].

Uden lys og ilt forbliver farven i paprikakrydderi stabil. Krydderiblandinger med paprika bør derfor opbevares mørkt og helst pakket i en iltfattig atmosfære. En åbnede pose har kun kort holdbarhed og bør anvendes straks [5].

Kødet har også i sig selv farve i form af myoglobin, som ved reaktion med NO fra nitrit bliver til nitrosylmyoglobin. Nitrosylmyoglobin er følsom over for lys, når der er selv små mængder af ilt til stede. Derfor bør nitritsaltede kødprodukter beskyttes mest muligt mod lys.

6. Råvarefaktorer med indflydelse på oxidationsforløb

Den primære faktor for lipidoxidation er fedtindholdet og navnlig fedtsyresammensætningen, hvor de umættede fedtsyrer, især de langkædede, er substrat for oxidationsprocesserne. Phospholipider i cellemembraner hører til gruppen med et højt indhold af polyumættet fedt, hvilket kan forklare problemer med harskning i selv magre produkter. Graden af umættethed kan således være en vigtigere faktor end mængden af fedt [14].

Kolesterol er en essentiel komponent i muskeltvæv, og den kemiske struktur gør det udsat for oxidation efter de samme mekanismer som for

umættet fedt [14]. Det dannes desuden under forarbejdning, specielt hvis der anvendes høje temperaturer under produktionsforløbet [12]. Det anvendes i nogle sammenhænge som markør for graden af oxidation. Oxysteroler kan være potentielt skadelige for sundheden [14].

Tilstedeværelsen af metaller, enten i form af hæm-proteiner eller i fri form (Fe^{2+}), er en af de væsentligste faktorer for et kødprodukts oxidative stabilitet. Jern virker således som en potent katalysator i de forskellige processer i oxidationsforløbet [14]. Valget af kødtype i forhold til jernindhold er derfor væsentligt, når de magre udskæringer indgår i et produkt. Det er vist, at usaltet kød, der indeholder frit jern fra hæm-proteiner, bliver hurtigere harsk end saltet kød [2]. Andre resultater har dog vist, at NaCl øger effekten af jern ved at gøre dette lettere tilgængeligt for oxidativ katalyse [4]. Der er desuden identificeret flere enzymsystemer, der er i stand til at initiere lipidoxidation, fx microsomal peroxidase og dioxygenase [14].

Endogene antioxidanter omfatter vitaminer, enzymer og peptider. En af de mest effektive vitaminer med indflydelse på omfanget og hastigheden af oxidation er α -tocoferol (E-vitamin). En analyse af forbruget af α -tocoferol under lagring er derfor en velegnet markør for den tidlige oxidation [14]. Mekanismen bag peptider er ikke fuldt klarlagt, men det antages, at de fjerner radikaler, reducerer dannelsen af hydroperoxider og binder metaller [14].

Lipolyse og proteolyse, der finder sted under modningsforløbet, skyldes primært endogene enzymer fra muskel- og fedtvæv. Lipolysen fører til en markant stigning i indholdet af frie fedtsyrer, mest for indholdet af umættede fedtsyrer. Fremstillingsteknologien påvirker indirekte proteolysen, idet forskelle i pH-fald og slut-pH påvirker de proteolytiske enzymer. Andre teknologiske parametre, såsom starterkultur, additiver og krydderier, har tilsyneladende ingen mærkbare effekter på lipolyse og lipidoxidation. Til forskel fra de endogene lipaser spiller de lipolytiske starterkulturer, som fx micrococci, mest en rolle ved reduktion af nitrat og nitrit [11].

7. Effekt af forarbejdningsprocesser

Alle processer, der medfører ødelæggelse af muskelmembraner, fx opskæring, udbening, hakning eller varmebehandling, fremmer oxidative reaktioner. Blotlægning af phospholipider i cellemembranen betragtes således som essentielt for udviklingen af lipidoxidation pga. et højt indhold af polyumættet fedt. Kogning øger andelen af frie phospholipider fra cellemembranerne og medfører en signifikant stigning i lipidoxidationen ved frostlagring af kogt kød [2].

8. Brug af antioxidanter

Nitrit

Bag nitrits funktion som antioxidant er den vigtigste mekanisme associeret med dannelsen af NO fra dinitrogentrioxid i surt miljø. Gennem fermenteringen binder NO myoglobin og danner nitrosylmyoglobin, der herefter stabiliserer porphyrinringen og hindrer frigivelse og oxidation af Fe^{2+} [10]. Nitrit har vist at have en god effekt på opretholdelsen af et lavt oxidationsniveau gennem lagringsperioden. Det anføres i [10], at 0,009% (90 ppm) nitrit er et niveau passende både som antioxidant og farve i industriel produktion af pepperoni.

Ascorbat

Tilsætning af askorbinsyre medvirker til at deaktivere frie radikaler og agerer samtidig som "ilt-fanger", hvorved mængden af ilt til rådighed for peroxiddannelse reduceres [1]. Det er vist, at tilstedeværelsen af såvel askorbinsyre som nitrit tilsyneladende er vigtig for opretholdelse af fødevarerens sikkerhed af fermenterede produkter, herunder beskyttelse af kolesterol [11].

Samspillet mellem nitrit og ascorbat i forarbejdede kødprodukter er komplekst og endnu ikke helt forstået. Selvom nitrit er en elektronacceptor, og dermed et potentielt oxidationsmiddel [21], er nitrits evne til at forhindre lipidoxidation i kødprodukter velkendt [20] [11].

Ascorbat er også involveret i redoxreaktioner. Denne forbindelse er en elektrondonor, og dens oxiderede form (dehydroascorbinsyre) er relativt ureaktiv og bidrager derfor ikke til oxidationsprocesser [13]. Ikke desto mindre kan ascorbat fungere som prooxidant i nærvær af metalioner. Faktisk fremmer dets evne til at reducere metalioner dannelsen af reaktive iltforbindelser [21]. Det er således vist, at brugen af ascorbatsalte i forarbejdet kød hæmmer lipidoxidation [20], men der er også rapporteret om prooxidantvirkninger [7]. Ascorbat, saltet af askorbinsyre, er uopløseligt i fedt, men når det opløses i kødets vandfase, dannes udissoiceret askorbinsyre (erythorbat), som kan fungere som H^+ donor og binde sig til frie radikaler, hvorved oxidation hæmmes.

Rosmarinekstrakt tilsættes som antioxidant, specielt til de langtidstørrede salamityper samt pepperoni. Tilsat mængde er baseret på koncentrationen af den phenoliske komponent carnosinsyre, der også har en positiv effekt på grampositive bakterier og *Listeria monocytogenes* [1].

Rosmarinekstrakt

Rosmarinekstrakter er kendt for deres antioxidantegenskaber på grund af tilstedeværelsen af fenoliske diterpener, såsom carnosinsyre og carnosol. Carnosinsyre afgiver H^+ , der neutraliserer frie radikaler og omdannes derved til carnosol, som i sig selv er en antioxidant. Rosmanol, en anden antioxidant, dannes ud fra carnosol, og derefter opnås endnu en antioxidant; Galdosol.

Denne kædereaktion forklarer, hvorfor carnosinsyre fungerer som en antioxidant på mange forskellige måder, og hvorfor stoffer som rosmanol

og carnosol kun viser ca. 40% antioxidative egenskaber sammenlignet med carnosinsyre. Rosmarinekstrakter er meget effektive allerede ved anvendelsesniveauer på 0,05-0,08 g/kg færdigt produkt. Disse phenolforbindelser har desuden en hæmmende effekt på *Listeria monocytogenes* og andre grampositive bakterier [1].

9. Røgning

Saltning og varmebehandling er processer, der ofte fremmer harskning, mens røgning erfaringsmæssigt forbedrer oxidationsstabiliteten [15]. Røgningens antioxidative virkninger tilskrives røgens indhold af fenoler, som er i stand til at "neutralisere" peroxider og dermed standse en fremadskridende harskningsproces (autooxidation). Den antioxidative effekt afhænger af røgningsmetode. Traditionel røgning giver primært en overfladeeffekt, hvorimod tilsætning af flydende røg under fremstillingen giver de antioxidative forbindelser mulighed for at virke i hele produktet. Den kvantitative effekt afhænger af typen og mængden af fenolforbindelser, der igen afhænger af træsort og røggenereringstemperatur. De hårde træsorter, der sædvanligvis anvendes til såvel traditionel røgning som fremstilling af de populære røgkondensater, er potentielt også de mest antioxidative. Røgkondensater (flydende røg) har flere anvendelsesmuligheder end den traditionelt fremstillede og kan indarbejdes i såvel emulgerede som tumblede produkter på linje med de øvrige ingredienser og tilsætninger [15].

10. Sammenfatning

Farve- og oxidationsproblemer i pepperoni må i hovedsagen anses som være forbundne, således at det er oxidative ændringer, der fremkalder farvefejl.

Oxidation i fermenterede produkter fremkommer, når ilt kommer i kontakt med fedtstoffer og/eller proteiner. Fedtoxidation forløber som en kædereaktion og startes, når niveauet af antioxidanter i forhold til prooxidanter er lavt. Typiske prooxidanter i kødprodukter er salt og Fe^{++} (fra hæmpigmenter). Typiske antioxidanter er ascorbat, rosmarinekstrakt og nitrit. Proteinoxidation er en afledt effekt af fedtoxidation og kan medføre usammenhængende struktur og tab af kødfarve.

Kødet indeholder også i sig selv en vis mængde antioxidanter, som fx enzymer, aminosyrer og vitaminer.

I findelingsprocessen sker en voldsom forøgelse af fedtvævet overflade, og herved stiger muligheden for kontakt til ilt. Det virker plausibelt, at en findeling i en hurtighakker gør mindre skade på fedtvævet end findeling ved hakkeforsats, men der er ikke fundet litteratur, der bekræfter dette.

Under fermentering øges oxidationen med faldende pH. Overdreven brug af sukker (der skaber dybe pH-fald) kan derfor medføre øget harskning. Røg under fermenteringen har derimod en antioxidativ effekt.

Det har ikke været muligt at finde litteratur, der beskriver forskellen på oxidation i hele versus slicede produkter. Man må dog forvente, at slicede produkter er mere udsatte qua deres større overflade mod atmosfæren.

Både MA-pakning og vakuumering kan effektivt forhindre ilt i produkterne under lagring. Der er ikke fundet litteratur, der direkte sammenligner disse to metoder for fermenterede pølser, men begge pakkemetoder må formodes at have omtrent same effekt på den oxidative stabilitet.

Lys kan inducere oxidation i saltede kødprodukter, og disse bør derfor ikke lagres eksponeret herfor.

Temperaturen under lagring er væsentlig. Om end litteraturen er sparsom, så er der beskrivelser af, at oxidation mindskes på vej ned mod saltede kødprodukters frysepunkt, for herefter at stige igen. Fænomenet menes at ske, fordi al kemisk aktivitet falder med faldende temperatur ned til frysepunktet (ca. $-6,5^{\circ}\text{C}$ for pepperoni). Herefter sker med yderligere faldende temperatur en gradvis udfrysning af vand og dermed en opkoncentrering af salte i den tilbageværende vandfase. Fænomenet er kun sparsomt undersøgt.

Farven i pepperoni kan tilskrives farve fra kødet og farve fra tilsat paprika. Begge farvetyper er følsomme over for oxidation og farven bevares derfor bedst muligt, ved mindst mulig eksponering til ilt samt, ved brug af antioxidanter som rosmarinekstrakt og nitrit.

11. Konklusion

Der findes kun sparsom litteratur om oxidation og farvefejl i fermenterede pølser.

Generisk vides det om oxidation af fedtstoffer, at der er tale om kædereaktioner, der fremmes af prooxidanter som hæmpigment og salt, og hæmmes af antioxidanter som nitrit, ascorbat og rosmarinekstrakt. Farvefejl, i den relevante kontekst, beskrives i litteraturen som en afledt effekt af fedtoxidation.

Oxidation kan hæmmes ved at pakke iltfrit (MAP eller vakuum). Litteraturen beskriver, at nogle saltede kødprodukter udviser størst oxidativ stabilitet ved deres frysepunkt (typisk ca. -7°C).

12. Referencer

- [1] G. Feiner 2016. Salami. Practical science and processing technology. Academic Press publications.
- [2] Campbell-Platt, G. and Cook, P.E. 1995. Fermented meats. Department of food science and technology. University of Reading. Blackie Academic & Professional
- [3] Komolprasert, V. et al. 1988. The effect of temperature, light, freeze-thaw cycling, and package material on the flavor stability of frozen pizza. *Journal of plastic film & sheeting*. Vol 4. (1988), pp 227-239.
- [4] Rubio, B. et al. Effect of the packaging method and the storage time on lipid oxidation and colour stability on dry fermented sausage *sal-chichón* manufactured with raw material with a high level of mono and polyunsaturated fatty acids. *Meat Science* 80 (2008), pp. 1182-1187.
- [5] Stoumann Jensen, J. 2006. MAP af ikke varmebehandlede kødprodukter. Paprika og farvestabilitet. SFDok 33096.1.
- [6] Lindeløv, F. 1978. Frostlagring af saltede kødprodukter. Ph.d.-afhandling, Danmarks Tekniske Højskole.
- [7] Haak, L., Raes, K., & De Smet, S. (2009). Effect of plant phenolics, tocopherol and ascorbic acid on oxidative stability of pork patties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(8), 1360–1365.
- [8] Lauridsen, L. 2003. Oxidation under lagring – En litteraturgennemgang af protein- og lipidoxidation i svinekød. SFDok 20127.1.
- [9] Stapelfeldt, H. et al. 1998. Oxidativ stabilitet af mælkepulver. Kan tidlige forandringer anvendes til at forudsige holdbarhed? *Mælkeritidende* 2:34-37.
- [10] Lin, Y. et al. 2011. Prooxidant effects of the combination of green tea extract and sodium nitrite for accelerating lipolysis and lipid oxidation in pepperoni during storage. *Journal of food science*. Vol 76, 5.
- [11] Zanardi, E. et al. 2004. Lipolysis and lipid oxidation in fermented sausages depending on different processing conditions and different antioxidants. *Meat Science* 66 (415-423).
- [12] Valenzuela, A. et al. 2004. Cholesterol oxidized products in food: potential health hazards and the role of antioxidants in prevention. *Grasas y Aceites*. INTA.
- [13] Bendich, A., Machlin, L. J., Scandurra, O., Burton, G.W., & Wayner, D. D.M. 1986. The antioxidant role of vitamin-c. *Advances in Free Radical Biology and Medicine*, 2(2), 419–444.
- [14] Domínguez, R. et al. 2019. A comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products. *Antioxidants*, 8, 429; doi: 10.3390/antiox8100429.

- [15] Stoumann Jensen, J. 2007. Røgning og dens rolle for oxidation og harskning. DW 39.366. DMRI.
- [16] Hinkens, J.C., N.G. Faith, T. D. Lorang, P. Bailey, D. Buege, C.W. Kaspar, and J.B. Luchansky. 1996. Validation of pepperoni processes for control of *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Food Protection* 59(12): 1260-1266
- [17] Montes Alvarez, Julio; Restrepo Florez, Claudia; Patino Gomez, Jairo and Cano Salazar, Jaime Andrés. 2012 Efecto de la concentración de cultivos iniciadores y dextrosa sobre la calidad de la maduración y vida útil sensorial del pepperoni. *Rev. Lasallista Investig.* 2013, vol.10, n.1, pp.101-111.
- [18] Henze, H. 2012 Peperoni effektiv herstellen. *Fleischwirtschaft int.* (6) 49-52.
- [19] Palumbo, S.A., Miller, A.J., Gates R.A. and Smith J.L. (1981): influence of freezing meats on sausage fermentation and drying. *Fleischwirtschaft int.* 61(6) 915
- [20] Balev, D., Vulkova, T., Dragoev, S., Zlatanov, M., & Bahtchevanska, S. 2005. A comparative study on the effect of some antioxidants on the lipid and pigment oxidation in dry fermented sausages. *International Journal of Food Science and Technology*, 40(9), 977–983.
- [21] Villaverde, A., Parra, V., & Estévez, M. 2014. Oxidative and nitrosative stress induced in myofibrillar proteins by a hydroxyl-radical-generating system: Impact of nitrite and ascorbate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(10), 2158–2164.