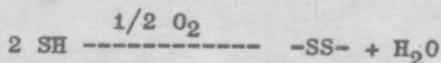


## IN FLEISCHKONSERVEN

Z.Bem, K.Hofmann, D.Malesevic und B.Glisin

1. Einleitung

Fleisch erfährt bei der Erhitzung chemische und strukturelle Veränderungen, die seine Eigenschaften, sowie - je nach der Stärke der Erhitzung - seinen Nährwert beeinflussen können. Die reaktionsfähigsten funktionellen Gruppe des wertbestimmenden Fleischeiweißes sind die Sulfhydryl (SH-)-Gruppen. Sie können daher als Indikator für die Hitzewirkung gelten: Bei der Oxidation durch den allgegenwärtigen Luftsauerstoff gehen die SH-Gruppen in Disulfid(-SS-)-Gruppen über :



Beim Erhitzen wird das Ausmass der Oxidation verstärkt, so dass mit zunehmender Erhitzungstemperatur und Erhitzungsdauer die Zahl der SH-Gruppen abnimmt, während die Zahl der Disulfidgruppen entsprechend zunimmt. Unter bestimmten Voraussetzungen, insbesondere bei starker Hitzeeinwirkung, tritt auch eine teilweise Zerstörung der SH- und SS-haltigen Aminosäuren Cystein und Cystin ein (1,2), deren Summe  $\text{SH} + \text{SS}/2$  in dieser Arbeit als Gesamt-Cystein bezeichnet werden soll. Somit ist es möglich, durch die Bestimmung der SH- und SS-Gruppen auch einen Einblick in die Hitzeveränderungen bei der Konservierung zu gewinnen. Ausserdem können bestimmte Zusatzstoffe den SH- und Disulfidgehalt des Fleisches beeinflussen. So wurde z.B. festgestellt, dass die SH-Gruppen unterhalb von pH 7,0 mit Nitrit unter Bildung von Nitrosothiolen reagieren können (3,4). Daher wurde auch der Einfluss verschiedener Zusatzmengen an Nitrit und Nitrat auf den SH-Gehalt näher geprüft. Da der Ge-

halt an den schwefelhaltigen Aminosäuren Cystein/Cystin und Methionin die biologische Wertigkeit von Fleischeiweiss begrenzt, ist die Kenntnis eventueller Hitzeveränderungen auch vom Standpunkt der Ernährungsphysiologie von Interesse. Die vorliegenden Ergebnisse bedürfen in dieser Hinsicht noch ergänzender Methioninbestimmungen an analogem Untersuchungsmaterial.

Der Gehalt an SH- und SS-Gruppen in Fleisch ist mehr oder weniger bekannt. In der uns zugänglichen Literatur sind indessen keine ausführlicheren Angaben über den Gehalt an diesen Gruppen in Fleischkonserven anzutreffen. Mit Rücksicht auf ihre Bedeutung für Qualität und Nährwert, und die Möglichkeit von Veränderungen ihres Gehaltes in Fleischkonserven im Laufe der Herstellung, entschlossen wir uns zur Ermittlung:

- a) des Gehaltes an SH- und SS-Gruppen in Handelskonserven,
- b) des Einflusses verschiedener Mengen von Nitrit, Nitrat und Ascorinsäure auf die Konzentration von SH- und SS-Gruppen in eigens zu diesem Zweck hergestellten Konserven.

Da die Reaktionen von SH-Gruppen auch vom pH-Wert des Mediums abhängen, wurde dieser in allen Fällen ermittelt.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Einfluss der pH-Werte

Bei der Messung der pH-Werte des Füllgutes am Deckel und am Boden zeigte sich, dass diese meist nur geringfügig voneinander abweichen. Auch konnte keine Tendenz festgestellt werden, dass die am Deckel ( $\text{pH}_1$ ) gemessenen pH-Werte regelmässig höher oder niedriger waren als die am Boden ( $\text{pH}_2$ ) gemessenen pH-Werte. Wahrscheinlich ist der pH-Wert im gesamten Doseninhalt gleichmässig verteilt. Die verschiedenen Erzeugnisse untereinander zeigen ebenfalls nur geringe pH-Unterschiede. In den meisten Fällen lagen sie zwischen

5,8 und 6,2; die Grenzwerte betragen 5,7 und 6,7. Die mittleren pH-Werte  $\frac{pH_1 + pH_2}{2}$  der mit unterschiedlichen Zusatzmengen an Nitrit, Nitrat und Ascorbinsäure hergestellten Konserven wiesen überraschenderweise ebenfalls keine deutlichen Unterschiede auf. Offenbar ist hierfür das Pufferungsvermögen des Eiweisses verantwortlich. Da nach diesen Ergebnissen die pH-Werte der verschiedenen Erzeugnisse nicht wesentlich bzw. nur unregelmässig voneinander abweichen, können sie bei der Diskussion der Ergebnisse der SH- und Disulfidbestimmungen unberücksichtigt bleiben.

## 2.2. Untersuchung des SH- und SS-Gehaltes in Handelskonserven

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 1a und 1b zusammengestellt. Wie der Vergleich der bei 110°C sterilisierten Konserven mit den bei 76°C pasteurisierten Fullgutern deutlich erkennen lässt, liegen die SH-Werte bei den höher erhitzten Konserven im allgemeinen niedriger, unbeschadet des (nicht genau bekannten) Gehaltes an Nitrit und Nitrat. Die Mittelwerte der SH-Werte der verschiedenen Erzeugnisse bewegen sich in folgenden Grenzen:

Sterilisierte Konserven 6,7 - 8,5 Mol SH/10<sup>5</sup> g Protein

Pasteurisierte Fullgüter 10,7 - 13,3 Mol SH/10<sup>5</sup> g Protein

Die Ursache für diesen Unterschied liegt wahrscheinlich vor allem in der stärkeren Hitzeinwirkung bei der Sterilisation, die den SH-Gehalt erniedrigt. Der Disulfidgehalt ist bei Luncheon meat mit 1,8 Mol SS pro 10<sup>5</sup> g Protein deutlich erhöht gegenüber dem SS-Gehalt des weniger stark erhitzten Dosenschinkens mit 1,3 Mol SS pro 10<sup>5</sup> g Protein.

Diese Befunden entsprechen im Prinzip den Ergebnissen aus früheren Modellversuchen an Muskelgewebe und Myofibrillen, wonach ab 90°C mit steigender Temperatur eine Abnahme der SH-Gruppen und

eine entsprechende Zunahme an Disulfidgruppen eintritt (5-7).

Auffällig ist der hohe Disulfidgehalt des mit Eizusatz hergestellten Luncheon meat (siehe Tabelle 1a). Er ist im Durchschnitt mit 3,6 Mol SS pro  $10^5$  g Protein doppelt so hoch wie bei dem ohne Eizusatz hergestellten Luncheon meat (1,8 Mol SS pro  $10^5$  g Protein). Dieser sehr deutliche Unterschied im Disulfidgehalt legt den Gedanken nahe, ihn als mögliches analytisches Merkmal zur Erkennung eines Zusatzes an Eierweiss (Fremdeiweiss) zu Fleischerzeugnissen zu verwenden. Hiefür wären allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

Interesse verdient auch der Gehalt an Gesamt-Cystein (Summe aus SH und SS/2). Die Mittelwerte bei den sterilisierten Erzeugnissen sind : Luncheon meat 9,9, chopped pork 11,1, minced pork 8,4 Mol Gesamt-Cystein; die Mittelwerte von Dosenschinken und Vorderkeule (beide pasteurisiert) sind 13,1 bzw. 16,1 Mol Gesamt-Cystein pro  $10^5$ g Protein. Hierin zeigt sich, dass bei der Sterilisation neben der bereits diskutierten Abnahme des SH-Gehaltes auch eine für den Nährwert nicht unwenentliche Abnahme des Gesamt-Cystein-Gehaltes des Fleischeiweisses eintritt. Ein Vergleich der einzelnen Konserven des Handels untereinander ist nicht gut möglich, da die genauen Zusätze an Nitrit und Nitrat nicht bekannt sind. Über den Einfluss dieser Zusätze unterrichten die im folgenden dargestellten Ergebnisse.

### 2.3. Untersuchung des SH- und SS-Gehaltes an selbsthergestellten

#### Konserven

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2a und 2b wiedergegeben. Sie zeigen in ähnlicher Weise wie die Untersuchung an den Handelskonserven, dass der durchschnittliche SH-Gehalt der sterilisierten Konserven insgesamt niedriger liegt als bei den

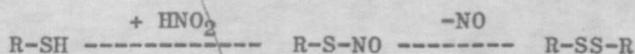
pasteurisierten Erzeugnissen:

Zu den Ergebnissen in Tabelle 2a: Sterilisierte Konserven 5,9 - 7,1 Mol SH/10<sup>5</sup>g Protein, Pasteurisierte Konserven 8,3 - 10,6 Mol SH/10<sup>5</sup>g Protein,

Zu den Ergebnissen in Tabelle 2b: Sterilisierte Konserven 4,9 Mol SH/10<sup>5</sup>g Protein, Pasteurisierte Konserven 7,8 - 8,1 Mol SH/10<sup>5</sup>g Protein.

Betrachten wir den Einfluss von Nitrit, Nitrat und Ascorbinsäure, indem wir die verschiedenen Muster der einzelnen Konservenarten miteinander vergleichen.

Es zeigt sich deutlich, dass die Muster mit dem höchsten Nitritzusatz (0,35% NaNO<sub>2</sub>) ganz allgemein den niedrigsten SH-Gehalt aufweisen, wobei der Disulfidgehalt erhöht ist. Die Ursache für diesen Befund besteht zweifellos in der Reaktion des Nitrits mit den SH-Gruppen, die auch schon bei der Lagerung von Fleisch, das mit Nitritpökelsaltz versetzt wurde, beobachtet wird (4). Die gleichzeitige Erhöhung des Disulfidgehaltes deutet auf eine leichte Zersetzlichkeit der primär durch Reaktion von SH-Gruppen und Nitrit gebildeten Nitrosothiole hin:



Über die Wirkung der kleineren Nitritmengen (0,07-0,15%) auf den SH-Gehalt lässt sich an Hand der vorliegenden Ergebnisse keine sichere Aussage machen, da die betreffenden SH-Werte nicht oder nur unregelmässig voneinander abweichen. Nitrat scheint, wie zu erwarten war, den SH-Gehalt nicht zu beeinflussen. Überraschend ist dagegen, dass auch die Ascorbinsäure enthaltenden Konserven

sich von den übrigen im SH-Gehalt nicht merklich unterscheiden. Wie aus den aus dem Handel stammenden Erzeugnissen, ist auch hier festzustellen, dass der durchschnittliche Gesamt-Cystein-Gehalt der sterilisierten Konserven gegenüber den pasteurisierten deutlich erniedrigt ist, wie die folgenden Angaben zeigen: Luncheon meat 91,1, pressed ham 11,5, Karree in Dosen 11,5 und Dosenschinken 11,9. Der Unterschied beträgt rund 20-25%.

Insgesamt betrachtet beeinflusst eine ganze Reihe von Faktoren den SH-Gehalt des Fleisches (Temperatur und Dauer der Erhitzung, Wärmeleitfähigkeit des Füllgutes, Grösse der Dosen, der Gehalt an Nitrit, an Luftsauerstoff, an Schwermetallspuren u.a.), von denen jedoch in diesen Untersuchungen nur wenige kontrollierbar waren. Es nimmt daher nicht Wunder, wenn die Ergebnisse teilweise beträchtliche Schwankungen aufweisen. Die Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, die Wirkung auch der übrigen Einflussfaktoren näher zu prüfen.

### 3. Untersuchungsmaterial und -methoden

#### 3.1. Herstellung der Konserven

Die Konserven des Handels (Tabelle 1a und 1b) wurden in den einschlägigen Geschäften gekauft und stammen von verschiedenen Herstellern (A,B,C,D,E,F,G,H,J).

Von den selbsthergestellten Konserven sind Luncheon meat, minced pork und chopped pork in 200 g-Dosen abgefüllt und bei mehr als 110°C sterilisiert, während Dosenschinken und Vorderkeule in Dosen von cca 4 kg Inhalt verpackt und bei 76 bis 80°C pasteurisiert wurden. Luncheon meat besteht aus zerkleinertem gepökelten Schweinefleisch und Rindfleisch, Fettgewebe, Innerein und Additiven (Stärke und Natriumkaseinat). Minced pork besteht aus zerkleinertem gepökelten Schweinefleisch. Chopped pork besteht aus gepö-

keltem zerkleinerten Schweinefleisch mit Stärkezusatz. Dosschinken und -keule bestehen aus grossen Stücken gepökelten Schweinefleisch.

Die Konserven mit bestimmten Zusätzen an Nitrit und Nitrat (Tabelle 2a und 2b) wurden auf folgende Weise bereitet:

Chopped ham besteht aus grobzerkleinertem gepökelten Schweinefleisch, das von Fett- und Bindegewebe gut gereinigt wurde, abgefüllt in Dosen zu 4 lbs und bei 76°C pasteurisiert.

Dosschinken sind aus gepökelter Schweinshinterkeule hergestellt, in Blechdosen zu cca 4 kg verpackt und bei 76°C pasteurisiert.

Chopped pork besteht aus zerkleinertem gepökelten Schweinefleisch mit Zusatz von 4% Stärke, und wurde in Dosen zu 4 lbs abgefüllt und bei 115°C sterilisiert.

Minced pork wurde aus feinerzerkleinertem gepökelten Schweinefleisch hergestellt, in Dosen zu 4 lbs abgefüllt und bei 115°C sterilisiert.

Luncheon meat ist aus Schweine- und Rindfleisch nebst Innereien hergestellt, mit 4% Stärke versetzt, in Dosen zu 200 g abgefüllt und bei 115° C sterilisiert.

Schweinskarree ist aus gepökeltem Schweinskarree hergestellt, in Dosen zu 3 lbs verpackt und bei 76°C pasteurisiert.

Pressed ham ist auf gleiche Weise wie chopped ham hergestellt und unterscheidet sich von diesem nur im Gehalt an Fettgewebe und Bindegewebe.

Alle Konserven mit bestimmtem Nitrit- und Nitratgehalt wurden, ausser den angeführten Mengen Nitrit und Nitrat, mit 2% Kochsalz und 0.5% eines Polyphosphat-Präparates gepökelt.

### 3.2. Bestimmung der SH-Gruppe

Die SH-Gruppen wurden mittels amperometrischen Titrierens nach Hofmann (5) bestimmt, mit dem Unterschied das das Titrieren von  $\text{AgNO}_3$  durch Rücktitrieren des Überschusses an  $\text{AgNO}_3$  mit KJ ersetzt wurde. Der Gehalt an SH-Gruppe wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{\text{Mol SH}}{10^5 \text{ g Protein}} = \frac{\text{umol SH} \cdot 10^4}{\text{Proteingehalt (\%)} \text{ Einwaage (mg)}}$$

wobei  $\text{umol SH} = m - n$

$$m = \text{ml AgNO}_3$$

### 3.3. Bestimmung der Disulfidgruppen

Die SS-Gruppen wurden als Differenz zwischen dem Gehalt an SH-Gruppen vor der Reduktion mit  $\text{NaH}_4\text{B}$  und nach derselben bestimmt. Der Gehalt an SS-Gruppe wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{SS} = \frac{(\text{SH}_{\text{red}} - \text{SH})}{2}$$

### Zusammenfassung

Im Handel befindliche sterilisierte Konserven (Luncheon meat, minced pork, chopped pork, Luncheon meat mit Ei) und pasteurisierte Erzeugnisse (Schinken und Vorderkeule in Dosen) sowie unter Zusatz verschiedener Mengen Nitrit, Nitrat und Ascorbinsäure selbsthergestellte Konserven (neben den oben genannten chopped ham und Karree in Dosen) wurden in Hinblick auf ihren Gehalt an Sulfhydryl (SH-) und Disulfid (SS)-Gruppen untersucht. Aus den Ergebnissen geht hervor:

1. Der SH- und SS-Gehalt der einzelnen Konserven innerhalb eines Musters unterliegt grösseren Schwankungen, dagegen variiert der Gehalt an Gesamt-Cystein ( $\text{SH} + \text{SS}/2$ ) nur wenig.

2. Konserven mit dem höchsten Nitritzusatz (0,35%) wiesen den niedrigsten SH-Gehalt auf. Gleichzeitig war ihr Disulfidgehalt erhöht. Geringere Mengen Nitrit (0,07 - 0,15%) liessen keinen deutlichen Einfluss erkennen.

3. Der Zusatz von Nitrat (0,05 - 0,30%) und Ascorbinsäure verursachten keine erkennbare Veränderung im SH-Gehalt der Konserven.

4. Der SH-Gehalt der bei 110-115°C sterilisierten Konserven ist gegenüber dem SH-Gehalt der bei 76°C pasteurisierten Fullgüter wesentlich erniedrigt.

5. Die hocheerhitzten Fleischkonserven enthielten bis zu 25% weniger Gesamt-Cystein (SH + SS/2) als die lediglich pasteurisierten Konserven. Diese Abnahme bedeutet gleichzeitig eine Verminderung der biologischen Wertigkeit des Fleischeiweisses, die von den schwefelhaltigen Aminosäuren begrenzt wird.

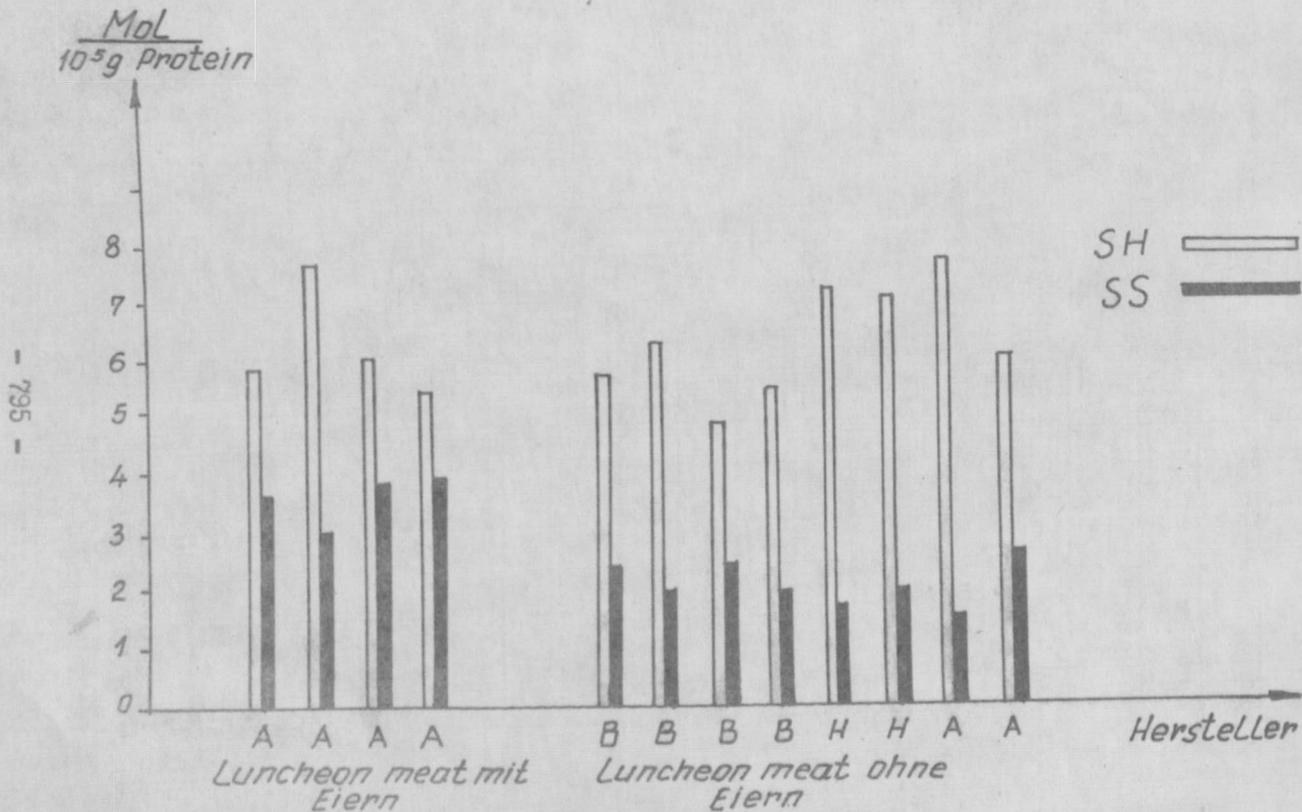
6. Unter Zusatz von Eiereiweiss hergestelltes Luncheon meat enthielt einen doppelt so hohen Disulfidgehalt wie ohne Eiereiweiss-Zusatz hergestelltes. Der hohe Disulfidgehalt kann daher eventuell als allgemeines Erkennungsmerkmal für einen erfolgten Zusatz an Eiereiweiss (Fremdeiweiss) dienen.

7. Die nach dem Erhitzen am Boden und am Deckel gemessenen pH-Werte der Fullgüter liessen keine regelmässigen Unterschiede erkennen. Ihre Mittelwerte lagen in der Mehrzahl der Fälle zwischen 5,8 und 6,2, das heisst relativ dicht beisammen. Unterschiede in den pH-Werten kamen daher als Ursache für die festgestellten unterschiedlichen SH-Gehalte der Konserven nicht in Betracht.

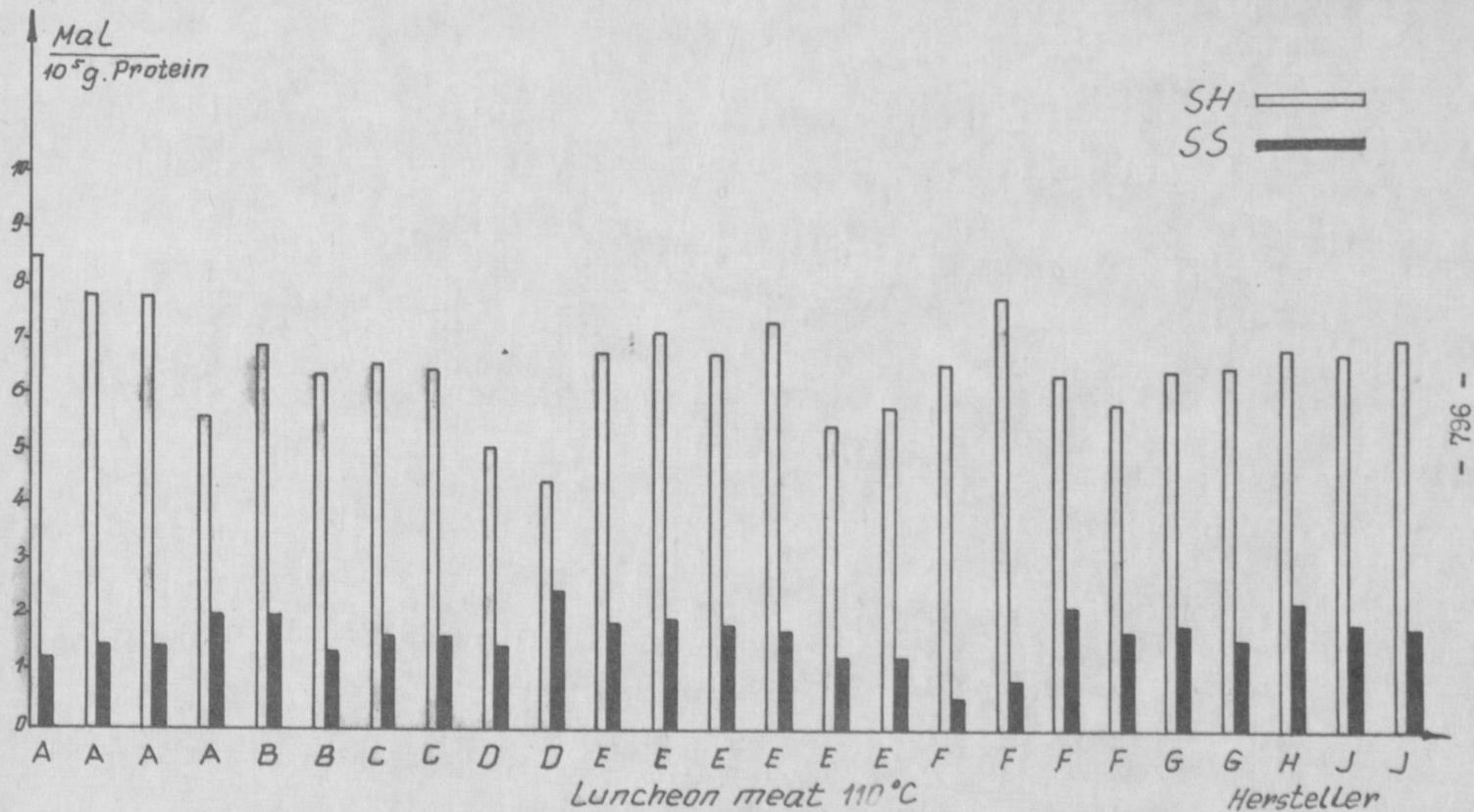
8. Durch weitere Untersuchungen müsste man die noch in Betracht kommende Faktoren feststellen, die zu wesentlicheren Veränderungen in der Konzentration der SH- und SS-Gruppen während der Herstellung führen.

### Literaturquellen

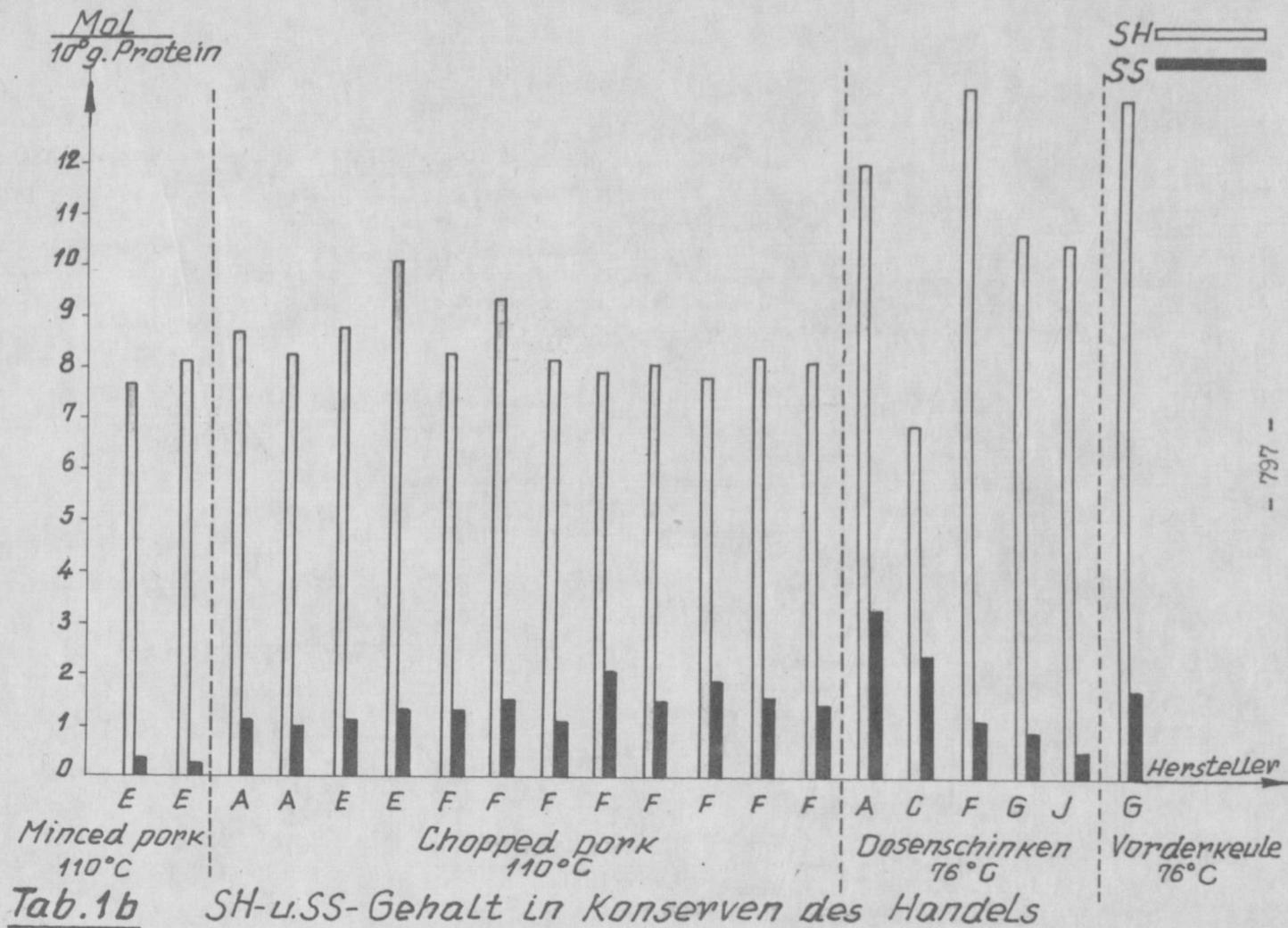
- 1) Beuk, J.F., F.W.Chernock u. E.E. Rice: J.Biol.Chem. 175, 291  
(1948)
- 2) Hofmann, K.: Fleischwirtschaft 46, 1121 (1966)
- 3) Saville, B.: Analyst 83, 67 (1958)
- 4) Mirna, A. u. K.Hofmann: Fleischwirtschaft 49, 1361 (1969)
- 5) Hofmann, K. : Dissertation Giessen 1964
- 6) Hamm, R. u. K. Hofmann: Nature 207, 1269 (1965)
- 7) Hofmann, K. u. R. Hamm: Fleischwirtschaft 49, 1180 (1969)



Zu Tab. 1a SH u SS Gehalt in Luncheon meat mit u ohne Eiern



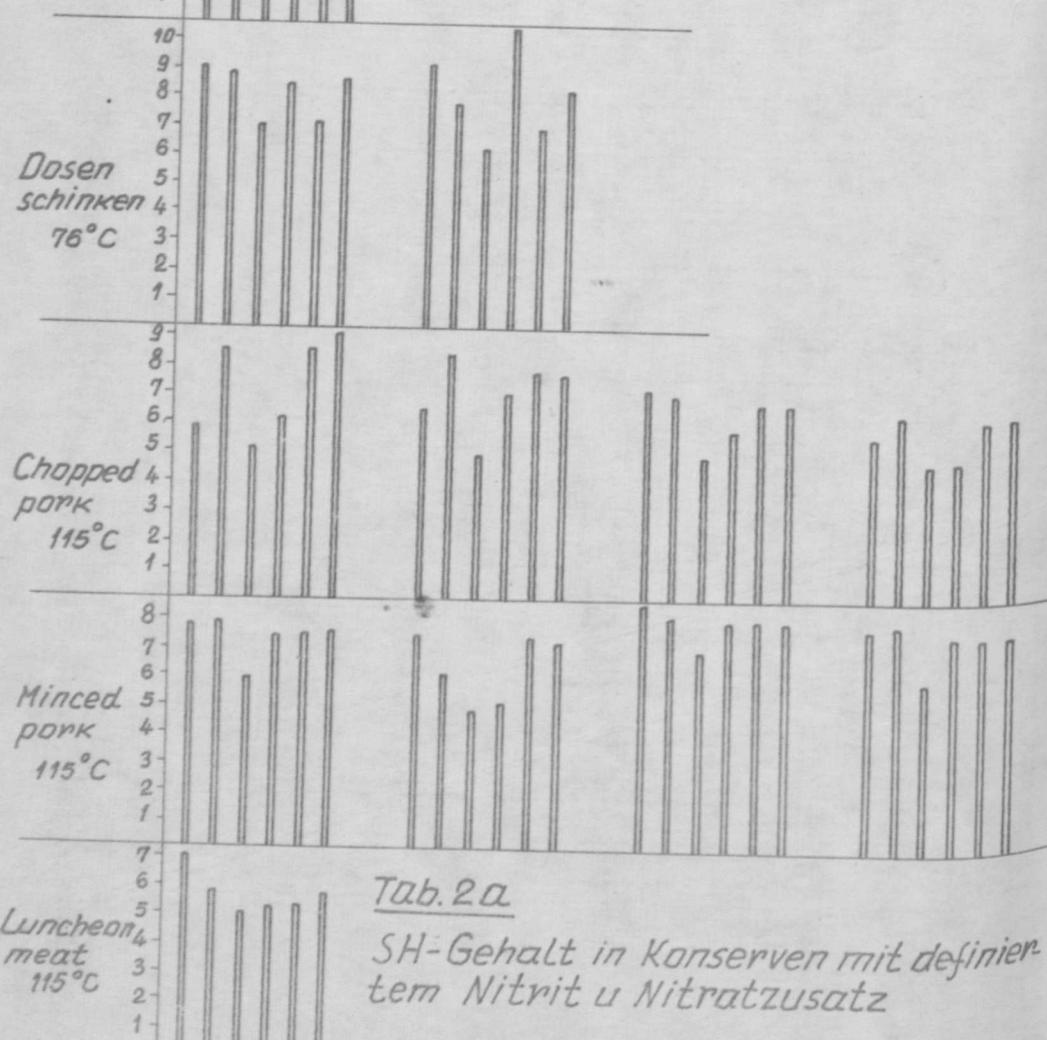
Tab. 1a SH-u. SS-Gehalt in Konserven des Handels



**Tab. 1b**

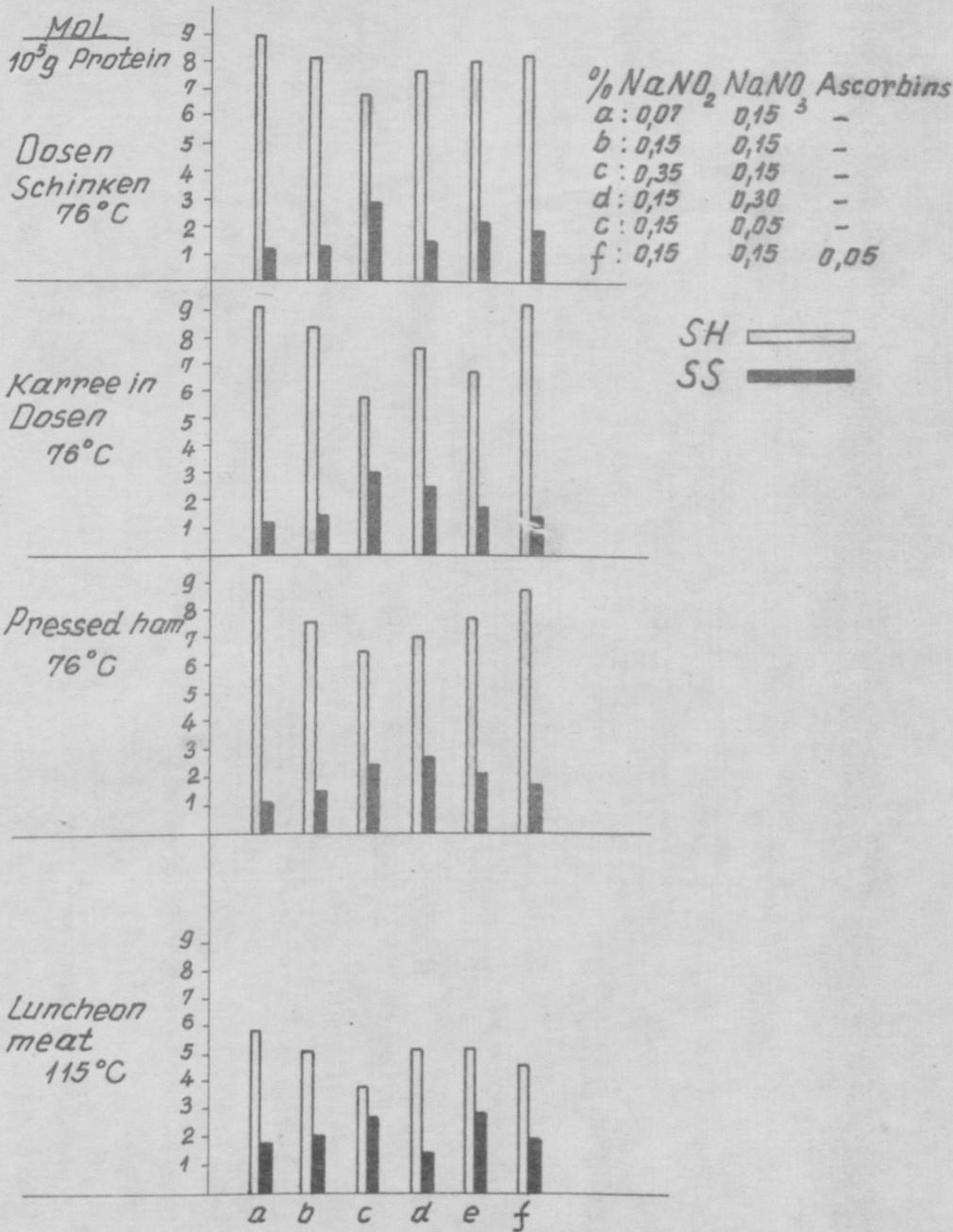
SH- u. SS- Gehalt in Konserven des Handels

$\frac{\text{MoL}}{10^5 \text{ g. Protein}}$   
 Chopped ham 76°C  
 % NaNO<sub>2</sub> NaNO<sub>3</sub> Ascorbins  
 a: 0,07 0,15 -  
 b: 0,15 0,15 -  
 c: 0,35 0,15 -  
 d: 0,15 0,30 -  
 e: 0,15 0,05 -  
 f: 0,15 0,15 0,05



Tab. 2a  
 SH-Gehalt in Konserven mit definier-  
 tem Nitrit u Nitratzusatz

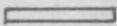
I      II 798 -      III      IV  
 a b c d e f    a b c d e f    a b c d e f    a b c d e f



Tab. 2b SH-u. SS-Gehalt in Konserven mit definiertem Nitrit-u. Nitratzusatz

Mpl  
10g Protein

14  
13  
12  
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0

SH   
SS 

Temp. °C

Vorderkeule  
Dosenschinken  
Chopped pork  
Minced pork  
Luncheon meat  
mit Fett  
Luncheon meat  
Chopped ham  
Dosenschinken  
Chopped pork  
Minced pork  
Luncheon meat  
Dosenschinken  
Karne in Dosen  
Pressed ham  
Luncheon meat

Zu Tab. 1a u 1b      Zu Tab. 2a      Zu Tab. 2b

Tab. 3 Vergleich der Mittelwerte (Übersicht)