ZUR FETTSÄUREZUSAMMENSETZUNG EINIGER FLEISCHWAREN

G.F. HAMMER

Bundesanstalt für Fleischforschung, Institut für Technologie, Kulmbach, Bundesrepublik Deutschland

Einleitung

Campbell und Turkki (1967) fanden eine Zunahme an Linolsäure in den Phospholipiden gegarten Schweinefleisches, Keller und Kinsella (1973) zeigten, daß bei gewolftem, gebratenem Rindfleisch (Hamburgern) die Gehalte an Arachidon- und Linolsäure in verschiedenen Phospholipidklassen unterschiedlich zu- und abnehmen. De Lumen et al (1974) konnten bei ohne Fett gebratenem Schweinefleisch eine Zunahme an Myristin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure im extrahierbaren Fett nachweisen. Tsai et al (1974) deuteten darauf hin, daß die ungesättigten Fettsäuren des Schweinefleisches dem Pökel- und Erhitzungsvorgang gegenüber bemerkenswert stabil sind. In ihren Untersuchungen ergab sich eine, allerdings statistisch nicht signifikante, Zunahme an Stearinsäure in Phospolipiden und Triglyceriden sowie an Arachidonsäure in den Phospholipiden. Siedler et al (1964) untersuchten die Fette roher und gekochter Rindernieren, -lebern, -herzen und -zungen sowie die Fette von Schweinelebern und konnten keine signifikanten erhitzungsbedingten Unterschiede im Fettsäuremuster feststellen. Erhitzung von Rind- und Schweinefleisch, auch gepökelt, in feuchter oder trockener Hitze auf Temperaturen von 85°C hat also keinen deutlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der extrahierbaren Fette.

Über das Fettsäurespektrum pasteurisierter oder sterilisierter Würste, die aus Schweinefleisch, Rindfleisch und Schweinefettgewebe in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, teilweise mit einem Zusatz von Innereien hergestellt werden, liegen bislang wenige Untersuchungen vor (Samuelsson et al 1969, Niinivaara und Antila 1972, Hauser und Heiz 1975, Hammer 1978, Hammer 1979).

In vorliegender Arbeit sollte geklärt werden, wie sich das Fettsäuremuster der Gesamtlipide von Brüh-, Leber- und Blutwurst sowie von Corned beef durch die intensivere Wärmebelastung bei der Herstellung von Dreiviertelkonserven (F_o-Wert 0,6) und Vollkonserven (F_o-Wert 4,0) im Vergleich zur Erhitzung auf nur 80°C Kerntemperatur (Halbkonserven) ändert.

Material und Methoden

1) Technologie

Brüh-, Leber- und Blutwürste hatten folgende Rezepturen:

Brühwurst: a) 50 % Rindfleisch, mager, 25 % Schweinebauch, 25 % Eis
b) 25 % Rindfleisch, mager, 62,5 % Schweinebauch, 12,5 % Eis

Leberwurst: a) 15 % Fettgewebe, 25 % Leber, 60 % Schweinefleisch, mager
b) 45 % Fettgewebe, 25 % Leber, 30 % Schweinefleisch, mager

Blutwurst: 35 % Schweinebacken, 15 % Schweinefleisch, mager, 15 % Schweineherzen, 20 % frische, fein gemahlene Schwarten, 15 % frisches Schweineblut

Leberwurst wurde in einem Kochkutter hergestellt. Die Vorerhitzung von Fettgewebe und Fleisch erfolgte im Kutter während der Aufheizphase bis zu einer Temperatur von 72°C bei gleichzeitiger Zerkleinerung der Gewebe.

Zur Herstellung von Blutwurst wurden das Schweinefleisch und die Schweineherzen vorgepökelt, und die Ausgangsmaterialien, außer Blut, im offenen Wasserbad auf Kerntemperaturen von 80°C bis 83°C gegart.

Zur Herstellung von Corned beef wurde mageres Rindfleisch vorgepökelt und in Folienumhüllung in einem Dampfkochschrank auf 82°C vorerhitzt. Das Fleisch wurde zusammen mit dem Garverlust in einem Kutter zerfasert, ein Prozent Carageen wurden manuell untergemischt.
Alle Erzeugnisse wurden mit 1,6 % Nitritpökelsalz gesalzen.

Das Wurstgut wurde in Konserven-Leichtbehälter aus Aluminium-Kunststoff-Verbundmaterial, Kal. 85 x 60 x 25, Füllmenge 100 g, eingewogen und versiegelt. Die Erhitzung der Fleischerzeugnisse erfolgte unter thermoelektrischer Temperaturkontrolle im Konservenbehälter entweder in einem Dampfkochschrank bis auf 80°C, in einem Standautoklaven bei einer Wassertemperatur von 117°C bis zu Dreiviertelkonserven (F-Wert 0,6) bzw. bis zu Vollkonserven (F-Wert 4,0).

2) Fettsäureanalytik

Die Extraktion der Lipide erfolgte nach einwöchiger Lagerung der Konserven bei 2°C nach der von Folch et al (1957) vorgeschlagenen und zuletzt von Hubbard et al (1977) auch für Fleischerzeugnisse empfohlenen Methode mit Chloroform/Methanol. Die Fettsäuremethylester wurden nach der Methode von van Wijngaarden (1967) hergestellt, die Fetteinwaage betrug allerdings jeweils ca. 380 mg.

Die Trennung der Fettsäuregemische erfolgte in einem auf den Einbau von Kapillaren umgerüsteten Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard, Modell 5840, mit Flammenionisationsdetektor. Die verwendete Gaskapillare war 50 m lang, ihr Innendurchmesser betrug 0,25 bis 0,30 mm, sie war belegt mit DEGS. Die Temperatur des Einspritzblockes betrug 270°C, die Säulenofentemperatur war konstant 180°C, die Detektortemperatur 350°C. Als Trägergas wurde Helium benutzt, der Druck im Einspritzblock betrug 1,1 bar, das Splitverhältnis war 20 : 1,

der Gasstrom durch die Kapillare war 0,9 ml/min. Die quantitative Auswertung der Peakflächen erfolgte über den Integrator des Gerätes.

Die Identifizierung der einzelnen Fettsäuren wurde durch Vergleich der relativen Retentionszeiten mit denen bekannter Standards oder, wenn keine Reinsubstanzen zur Verfügung standen, durch Bestimmung der äquivalenten Kettenlänge (ECL-Wert) und Vergleich mit den Angaben von Jamieson (1970) oder Kuksis (1978) vorgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt ein typisches Chromatogramm, in diesem Fall der Fettsäuremethylester der Blutwurstfette. 16 : 1 (9) (Palmitoleinsäure) wurde von zwei weiteren Säuren in kleinerer Menge begleitet, 17 : 0 (Margarinsäure) war im extrahierbaren Fett aller Fleischerzeugnisse nachweisbar. 18 : 1 (trans 9) (Elaidinsäure) wurde in keinem Fall gefunden, die auf 18 : 1 (9) (Ölsäure) folgende Säure war 18 : 1 (11) (Vaccensäure). 18 : 2 (9,12) (Linolsäure) -methylester als Reinsubstanz für die Gaschromatographie (Sigma Chemie GmbH, München, West Germany) enthielt zwei weitere Säuren, die die gleichen relativen Retentionszeiten wie die nach 18 : 2 im Chromatogramm erscheinenden Peaks hatten. 18:3(9,12,15) (Linolensäure) und eine weitere 18 : 3-Säure waren gut voneinander getrennt. 20 : 2 (11, 14) und 20 : 3 (8, 11, 14) kamen regelmäßig, aber in Mengen unter 0,5 % in den Fleischerzeugnissen vor. Fettsäuren mit längerer Retentionszeit als 20 : 4 (5, 8, 11, 14) (Arachidonsäure) konnten auch unter Anwendung verschiedener Temperaturprogramme und Änderung des Druckes im Einspritzblock nicht quantifiziert werden.

Die quantitativen Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt, wobei nur Fettsäuren aufgenommen wurden, die zumindest im Fett eines Fleischerzeugnisses mehr als 0,5 % der Gesamtfettsäuren ausmachten. Die bei Leber- und Brühwurst angegebenen Werte sind Mittelwerte der Analysen von Waren mit höherem und niedrigerem Fettgehalt (Rezepturen a) und b) bei Brüh- und Leberwurst). 14 : 0 (Myristinsäure), 16 : 1 (9) (Palmitoleinsäure), 17 : 0 (Margarinsäure) und 18 : 2 (6,9) (Linolsäure) kamen in größter Menge in Corned beef mit Gelee, bis auf Margarinsäure in niedrigster Menge in Leberwurst vor. Die Gehalte an 16 : 0 (Palmitinsäure), und 18 : 0 (Stearinsäure) waren in Leberwurst am höchsten. Blutwurst enthielt den geringsten 16 : 0-Anteil, aber am meisten 18 : 1 (9), 18 : 1 (11), 18 : 3 (9, 12, 15) und 18 : 3 (?). In Corned beef mit Gelee war 20 : 4 (5, 8, 11, 14) in größter, in Brühwurst in niedrigster Menge nachweisbar. 18 : 1 (11) (Vaccensäure) begleitete Ölsäure in einer Menge von 5,2 % bis 7,9 % in allen Fleischerzeugnissen.

Die zu den essentiellen Fettsäuren, der Linolsäurefamilie, zu zählende 18 : 3 (6, 9, 12) (γ Linolensäure) hat nach Jamieson (1970) auf der verwendeten Trennphase eine äquivalente Kettenlänge von etwa 20 : 0, ist also von 20 : 0, die in allen Erzeugnissen in Mengen von unter 0,5 % vorkommt, nicht zu trennen. Verwendung einer 50 m Glaskapillare, Innendurchmesser 0,25 bis 0,3 mm, belegt mit Apiezon L oder einer 50 m flexiblen Quarzkapillare, Innendurchmesser 0,2 mm, belegt mit deaktiviertem Carbowax 20M sowie massenspektrometrische Analysen bei Verwendung der Glaskapillare mit DEGS zeigten, daß diese Säure in den untersuchten Proben nicht vorhanden war. γ Linolensäure, die aus mit der Nahrung zugeführter Linolsäure gebildet wird, unterliegt in vivo einer raschen Kettenverlängerung zu 20 : 3 (8, 11, 14) und ist nach Sprecher (1977) z.B. auch in Leberlipiden nicht nachweisbar. 20 : 3 (8, 11, 14) wird zu Arachidonsäure umgewandelt oder in Phospholipide inkorporiert. Kettenverlängerung zu 22 : 3 (10, 13, 16) und Kettenverlängerung von Arachidonsäure zu 22 : 4 (7, 10, 13, 16) und Umwandlung in 22 : 5 (4, 7, 10, 13, 16) sind nach Sprecher (1977) entweder sehr langsame Vorgänge oder die gebildeten 22 : n-Säuren werden wieder in ihre Ausgangsprodukte zurückgebildet und in verschiedene Strukturen eingelagert. Es ist also nicht überraschend, daß Fettsäuren mit einer längeren Retentionszeit als Arachidonsäure nicht quantifizierbar waren.

Bei statistischer Prüfung auf Unterschiede (t-Test) war bei 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit keine durch die Erhitzung bedingte Veränderung in der Fettsäurezusammensetzung der untersuchten Fleischerzeugnisse nachweisbar. Das ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Hammer (1978) über das Fettsäurespektrum fein zerkleinerter Leberwurst. Hauser und Heiz (1975) berichteten, ebenfalls bei Leberwurst, über eine erhitzungsbedingte Abnahme von Palmitin-, Linol- und Arachidonsäure, und eine Zunahme von Stearin- und Ölsäure in fettreicherer Ware. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Extraktionsverfahren mit Chloroform/Methanol(Hammer) bzw. Petroläther (Hauser und Heiz) zurückzuführen.

In der vorliegenden Untersuchung war bei Blutwurst und Corned beef mit Gelee eine bessere Extrahierbarkeit von Myristinsäure, Palmitinsäure und Palmitoleinsäure nach höherer Erhitzung festzustellen. Linolsäure konnte nach Sterilisation auf F_o = 4,0 in Blutwurst und Brühwurst in größerer Menge als bei niedrigerer Wärmebelastung extrahiert werden, in Corned beef mit Gelee war nach der Sterilisation (F_o-Werte von 0,6 und 4,0) weniger Arachidonsäure nachweisbar als nach der Pasteurisierung (Erhitzung auf eine Kerntemperatur von 80°C). Diese Unterschiede waren aber statistisch nicht abzusichern.

Literatur: Campbell Ada Marie and Turkki P.R,: J. Food Sci. 143 (1967), Keller, D. and Kinsella, E.: J. Food Sci. 38, 1200 (1973), de Lumen, B.O. et al: J. Animal. Sci. 39, 309 (1974), Tsai, S.F. et al: J. Animal. Sci. 39, 317 (1974), Siedler, A.J. et al: J. Food Sci. 29, 877 (1964), Samuelsson, E.-G. et al: ZUL 141/2, 70 (1969), Niinivaara, F.P. und Antila P.: Der Nährwert des Fleisches, Verlag der Rheinhessischen Druckereiwerkstätten, Alzey (1972), Hauser, E. und Heiz, H.J.: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 158, 261 (1975), Hammer, G.F.: Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung Nr. 59, 3293 (1978), Hammer, G.F.: Fleischwirtschaft 59, 1430 (1979), van Wijngaarden, D.: Anal Chem. 39, 848 (1967), Folch, J. et al: J. Biol. Chem. 226, 497 (1957), Hubbard, W.D. et al: J. Amer. Oil Chem. Soc. 54, 81 (1977), Jamieson, G.R.: Topics in Lipid Chemistry Vol 1, Edited by Gunstone, F.D.: Logos Press 1970, Kuksis, A.: Handbook of Lipid Research Vol 1, Fatty Acids and Glycerids, Plenum Press (1978), Sprecher, H.: Polyansaturated Fatty Acids, American Oil Chemists Society (1977).

Tab. 1

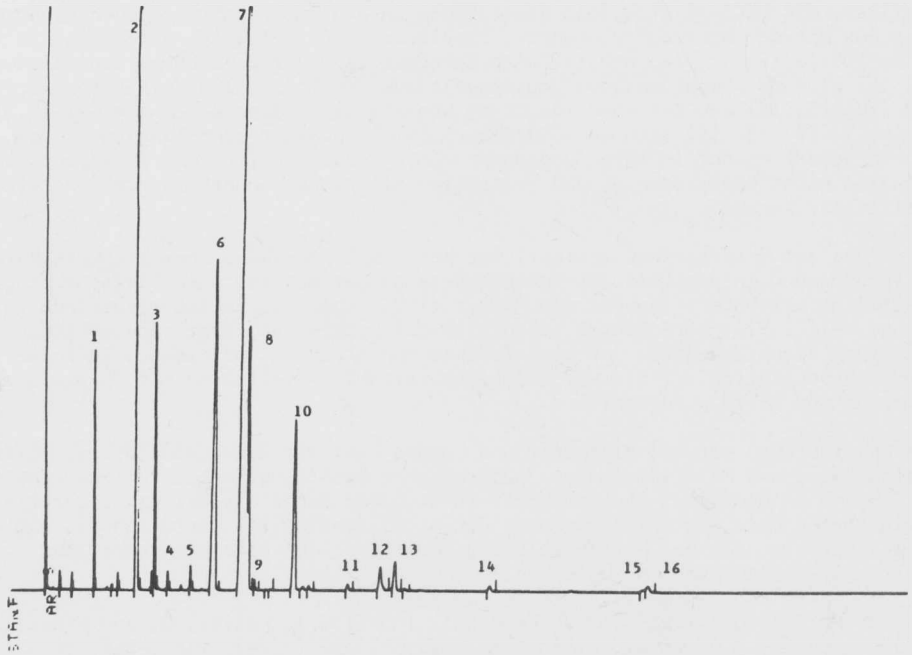
Fleischerzeugnis

Meat product

Fettsäure[a] Fatty acid	Brühwurst Bologna-type sausage			Leberwurst Liver sausage			Blutwurst Blood sausage			Corned beef Corned beef		
	80°C	F:0,7	F:4,0	80°C	F:0,7	F:4,0	80°C	F:0,7	F:4,0	80°C	F:0,7	F:4,0
14:0	1,62	1,62	1,52	1,49	1,26	1,45	1,47	1,53	1,57	1,73	1,82	1,86
16:0	26,09	26,16	25,33	26,82	26,77	26,29	23,43	23,50	24,06	25,02	25,13	25,29
16:1 (9)	3,10	3,13	3,02	2,18	2,10	2,09	3,28	3,23	3,38	3,85	4,19	4,18
17:0	0,37	0,39	0,38	0,34	0,34	0,34	0,33	0,34	0,34	0,53	0,49	0,60
18:0	14,55	14,33	14,68	18,40	18,78	18,89	11,76	11,72	11,74	11,84	10,99	11,03
18:1 (9)	42,45	42,21	41,94	39,60	39,65	39,79	45,98	45,35	45,22	39,68	40,30	40,36
18:1 (11)	3,09	3,05	3,38	2,67	2,65	2,60	3,45	3,67	3,73	2,08	2,09	2,02
18:2 (6,9)	5,14	5,08	5,40	4,86	4,83	4,86	5,05	5,01	5,24	6,94	6,26	5,85
18:3 (9,12,15)	0,70	0,72	0,76	0,74	0,76	0,78	0,98	1,09	1,02	0,80	0,75	0,77
18:3 (?)	0,72	0,74	0,72	0,72	0,71	0,75	1,12	1,03	1,02	tr	tr	tr
20:4(5,8,11,14)	0,18	0,16	0,24	0,68	0,58	0,64	0,36	0,36	0,36	1,68	1,45	1,38

a) Die Zahl vor dem Doppelpunkt gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome, die Zahl danach die Anzahl der Doppelbindungen an. Die Zahlen in Klammern kennzeichnen die Lage der Doppelbindungen.

Abb. 1



Typisches Chromatogramm einer Fleischware (hier Blutwurst), 50 m Kapillare, belegt mit DEGS, Geräteparameter siehe Text.

1: 14:0 (Myristinsäure), 2: 16:0 (Palmitinsäure), 3: 16:1 (9) (Palmitoleinsäure), 4: 17:0 (Margarinsäure), 5: 17:1 (?), 6: 18:0 (Stearinsäure), 7: 18:1 (9) (Ölsäure), 8: 18:1 (11) (Vaccensäure), 9: 18:1 (?), 10: 18:2 (6,9) (Linolsäure), 11: 20:0 (Arachinsäure), 12: 18:3 (9,12,15) (Linolensäure), 13: 18:3 (?), 14: 20:2 (11,14), 15: 20:3 (8,11,14), 16: 20:4 (5,8,11,14) (Arachidonsäure).