

Wenn's um die Wurst geht — Bestimmung von Wassergehalt und Fett in Schweinefleisch mit der FT-NIR-Messtechnik

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, www.shimadzu.eu

Die Ermittlung des Wassergehaltes bei der Qualitätskontrolle von Fleisch lässt Fremdbestandteile wie Wasserzugaben oder Salze zur Konservierung des natürlichen Produkts erkennen. Ein zu hoher Salzgehalt kann einen negativen Einfluss auf das menschliche Blutdrucksystem haben. Ein hoher Wassergehalt ist problematisch beim Kochen oder Grillen, denn das Fleisch wird dann trocken und zäh. Diverse Analysetechniken lassen sich zur Salzbestimmung einsetzen, zum Beispiel die freie Energie-dispersive Röntgenspektroskopie-Analyse. Ein UV-VIS-Messgerät analysiert die Qualität von Fleisch und Fleischprodukten aus einer anderen Perspektive, nämlich durch die Bestimmung von Hydroxyprolin (Bindegewebe). Mittels FT-NIR-Messtechnik lassen sich verschiedene Eigenschaften von Fleisch (wie beispielsweise Fett- und Wassergehalt) in einem Messschritt ohne zeitaufwändige Probenaufbereitung ermitteln.

Qualitätskontrolle

Die herkömmliche Analyse bei der Qualitätskontrolle von Fleisch benötigt verschiedene Arbeitsschritte und ist zeitaufwändig. Im Folgenden wird eine leichte und einfache zerstörungsfreie Methode beschrieben, die den Gesamtfett- und Wassergehalt in Fleischprodukten mittels FT-NIR-Analyse bestimmt. Klassische Anwendungen zur Qualitätskontrolle zielen auf Agrarerzeugnisse wie Getreide, Milch und Ölrüchte. Bei tierischen Lebensmitteln wird der Wassergehalt (OH-Bindung) ebenso analysiert wie der Proteingehalt (Eiweiß, NH-Bindung) sowie Rohfaser- (Fasern, CH-Bindung und andere), Carboxygruppen- (in Polymeren, COOH) und Fettgehalt (CH-Bindung). Ein typisches NIR-Spektrum zeigt Abbildung 1. Es enthält Informationen über Kombinationsbanden und Oberschwingungen von Vibrationen im Infrarot-Bereich. Verglichen mit den hochaufgelösten Signalen des mittleren Infrarot-Spektrums, zeigt das NIR-Spektrum breite, glatte Signalverläufe, die das gesamte Spektrum empfindlich für quantitative Analysen machen.

Produkt	Fett	Feuchtigkeit (Wasser)	Protein
Brühwurst	25,0	60,0	12,0
Leberwurst	22,8	55,2	16,7
Roher Schinken	4,4	69,5	18,3
Schweinefleisch	9,6	60,7	28,7
Speck	28,9	54,4	16,0
Gekochter Schinken	3,9	73,8	18,4

Tabelle 1: Fleischprodukte und typische Werte für Fett, Wassergehalt und Protein (g/100g) wie in der Literatur gefunden (Quellen: 1. FNB+FSB, Heinzig, 2002, 2. Wikipedia-Liste der Inhaltsstoffe von Fleisch, 2010)

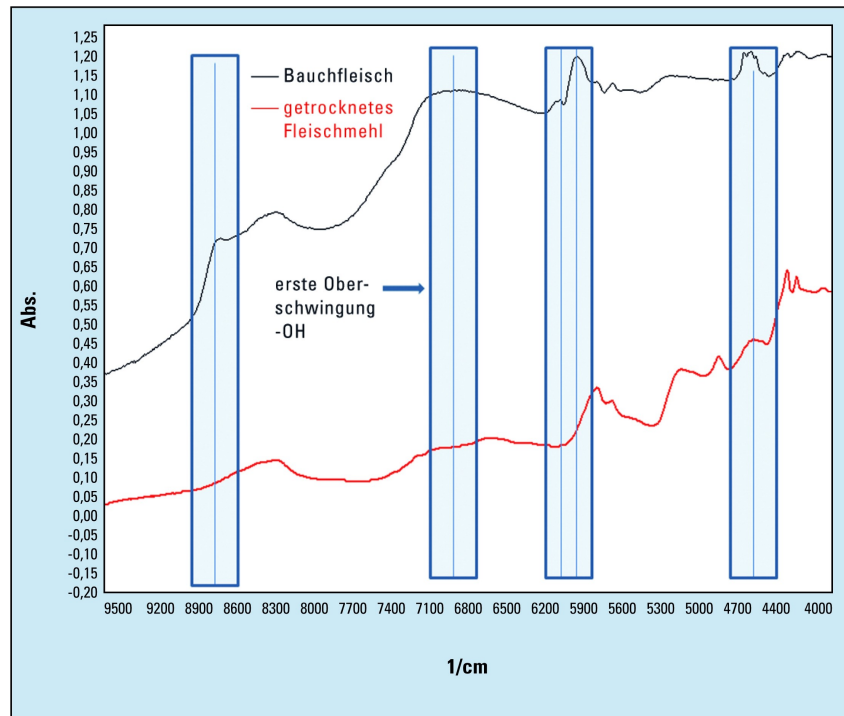


Abbildung 1: FT-NIR Spektrum von Schweinefleisch (schwarze Linie) und getrocknetem Fleisch (rote Linie). Die durchsichtigen Balken in blau kennzeichnen die Bereiche, die dem Wassergehalt zugeordnet werden können, die blauen Linien markieren die ungefähre Position des dominanten Signals der Probe, in erster Linie -OH von Wasser.

Fett im Schweinefleisch

Um ein Kalibrationsmodell zu erstellen, wurden 104 auf Schweinefleisch basierende Produkte analysiert. Das Fleisch stammte sowohl aus Supermärkten als auch aus Metzgereien. Zu den untersuchten Produkten gehörten Schweinefleisch mit wenig Fett (Filet mit 5,9 % Fett), eine Schweinezungenwurst mit 20 % Fett, Kochwurst mit ca. 30 % und Schinkenspeck mit 45 % Fettanteil.

Referenzmethoden

Referenzwerte für Fett wurden bestimmt nach CHE004W (NEN-ISO 1443/NEN-ISO 1444, Fleisch und Fleischprodukte – Bestimmung des Gesamtfettgehaltes / Fleisch und Fleischprodukte – Bestimmung des freien Fettgehalts). Das Fett wurde aus den Proben nach saurer Hydrolyse extrahiert. Die Extraktion erfolgte mit Petroläther. Der Äther wurde anschließend abgedampft und der Rückstand getrocknet und gewogen (Soxhlet-Extraktion).

Probenaufbereitung für die FT-NIR-Messung

Die Proben wurden mit einem Mixer homogenisiert und ein Teil des Fleisches in eine Einweg-Petrischale überführt. Überprüfungen zeigten, dass sich der auf den Polymerwerkstoff zurückzu-

führende Fehler im akzeptablen Rahmen hielt und sogar kleiner war als bei der Verwendung einer Petrischale aus Glas. Der errechnete Standardfehler der Vorhersage (SEP) betrug 0,157 % für den Wassergehalt und 0,166 % für Fett. Das Einbringen der Probe auf den Boden der Petrischale erwies sich als günstig. Dies entspricht den Gesetzmäßigkeiten der diffusen Reflexion bei Pulvern, wo eine Materialdicke von mindestens 3 mm (homogene Bestandteile und verdichtete Probe) notwendig ist.

Gerät und Zubehör

- **IRPrestige-21 mit dem NIR Kit**
- **IntegratIR** – Ulbricht-Kugel für diffuse Reflexionsmessungen mit rauer Goldoberfläche; das Zusatzgerät wurde mit einem rotierenden Petrischalen-Halter ausgestattet, um das Messsignal über eine große Oberfläche der Fleischprobe zu mitteln.

Diskussion der NIR-Spektren

Abbildung 1 zeigt zwei Spektren unterschiedlichen Wassergehalts. Das obere stammt aus natürlichem Fleisch und das untere aus Fleischpulver. Die FT-NIR-Spektren verdeutlichen die Unterschiede. Hauptänderungen sind sichtbar bei 8.694, 6.890, 6.091, 5.950 und 4.616 cm^{-1} . Die erste Oberschwingung aus der OH-Bindung liegt per Definition bei etwa 6.900 cm^{-1} (etwa 1.450 nm) für ungebundenes Wasser. Wasser (in diesem Fall der Wassergehalt) kann frei oder gebunden an andere Substanzen vorliegen, so dass es unter Trocknungsbedingungen verschwindet.

Für die gezeigte Fleischprobe wurde ein Wassergehalt von 72,3 %, 19,4 % Protein und 5,1 % Fett (in Abbildung 1 schwarz) definiert. Die getrocknete Probe enthielt 39,4 % Fett (in Abbildung 1 rot). Zur Analyse wurden zahlreiche Validierungen durchgeführt, um eine robuste Kalibration festzulegen.

- Reproduzierbarkeit, Wiederholbarkeit und Genauigkeit der
 - Polymer-Petrischalen
 - Fleischproben-Einbringung
 - homogenisierten Fleischproben.
- Referenzmethoden zur Bestimmung von Fett, Protein und Wassergehalt wurden in Anlehnung an die spezifizierten Standardregeln analysiert.

Auf diesem Wissen gründend wurde eine Kalibration vorgenommen. Verschiedene Sorten von Fleisch und Fleischprodukten wurden analysiert – angefangen beim Filet bis zu geräucherter Wurst und Schinkenspeck. Das Kalibrationsmodell wurde mit der Partial-Least-Square-Analyse (PLS) untersucht.

Kalibrationsergebnis

Bericht des PLS-Kalibrationsverfahrens

Kalibrationstabelle:
 Algorithmus: PLS I
 Komponentenzahl: 1
 Anzahl der Referenzen: 92
 Bereich: 4.000 – 10.000 nm
 Zentrierte Daten: Ja

Komponente	Fett	Feuchtigkeit
Anzahl der Faktoren	6,00000	6,00000
Korrelationskoeffizient	0,98817	0,97759
MSEP*	0,02326	0,04383
SEP**	0,15251	0,20936
* Mittlerer quadratischer Fehler der Vorhersage, **Standardfehler der Vorhersage		

Tabelle 2: Kalibrationsergebnisse für die Ermittlung von Fett- und Wassergehalt in Fleischprodukten

Rekonstruktion

Eine gute Kalibration auf Basis eines PLS-Modells wird durch den mittleren quadratischen Fehler der Vorhersage (MSEP), den Standardfehler der Vorhersage (SEP) und die Rekonstruktion der Spektren mit Hilfe der analysierten Faktoren angezeigt. In Abbildung 2 ist das Ergebnis der Rekonstruktion wiedergegeben. Oben sind das gemessene und das rekonstruierte Spektrum überlagert. Die Differenz zwischen beiden Spektren ist unten sichtbar.

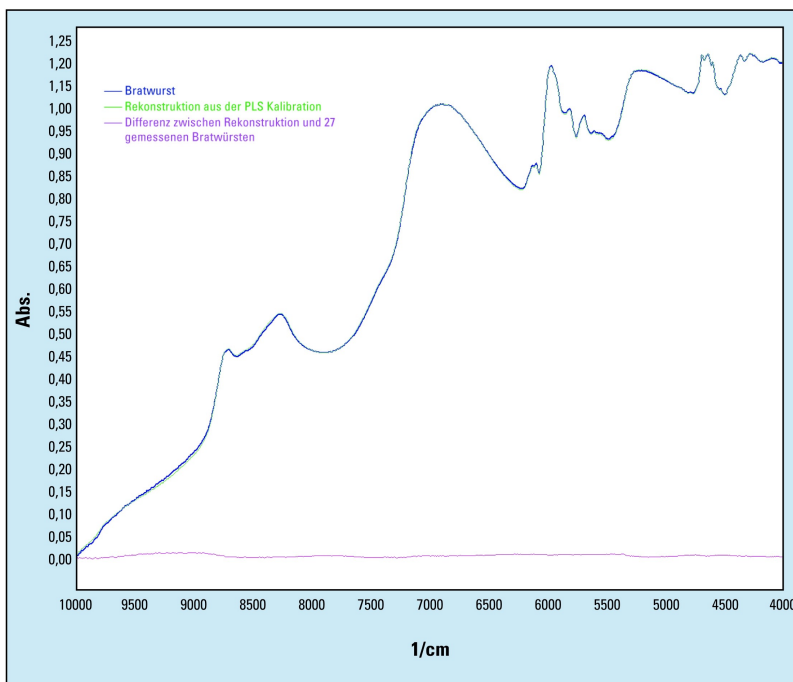


Abbildung 2: PLS-Rekonstruktion eines gemessenen Spektrums und das Differenzspektrum gebildet aus dem gemessenen und dem rekonstruierten Spektrum

Die Rekonstruktion des Spektrums mit Hilfe der Einflussgrößen zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Differenz betrug nahezu 0 (violett im Diagramm unten). Geringes Rauschen war nur in Bereichen von Wasser ersichtlich. Zertifiziertes Probenmaterial vom Schwein wurde verwendet, um die Qualität der Kalibration zu prüfen.

Der Referenzwert sagte nichts über die Referenzmethode aus. Der Literatur ist zu entnehmen, dass das Soxhlet-Verfahren zur Fettbestimmung eingesetzt wird, aber mit Standardfehlern im Bereich von 0,41 bis 1,14 % behaftet ist. Dies stellt eine große Fehlerbreite für eine einzige Methode dar und beeinflusst die Qualität der FT-NIR-Kalibration.

Die hier gezeigte Kalibration beruht auf 92 Proben von Schweinefleisch und Fleischprodukten mit Fettgehalten im Bereich zwischen 4 bis 50 %.

Punkte	Probe	Fett (%)	Feuchtigkeit (%)
NIR Messung	zertifizierte Schweinefleischprobe	14,0299	68,4339
Referenz		14,30	68,8
Unterschied		0,2701	0,3661

Tabelle 3: Prüfung der FT-NIR Kalibration durch die Verwendung einer zertifizierten Fleischprobe

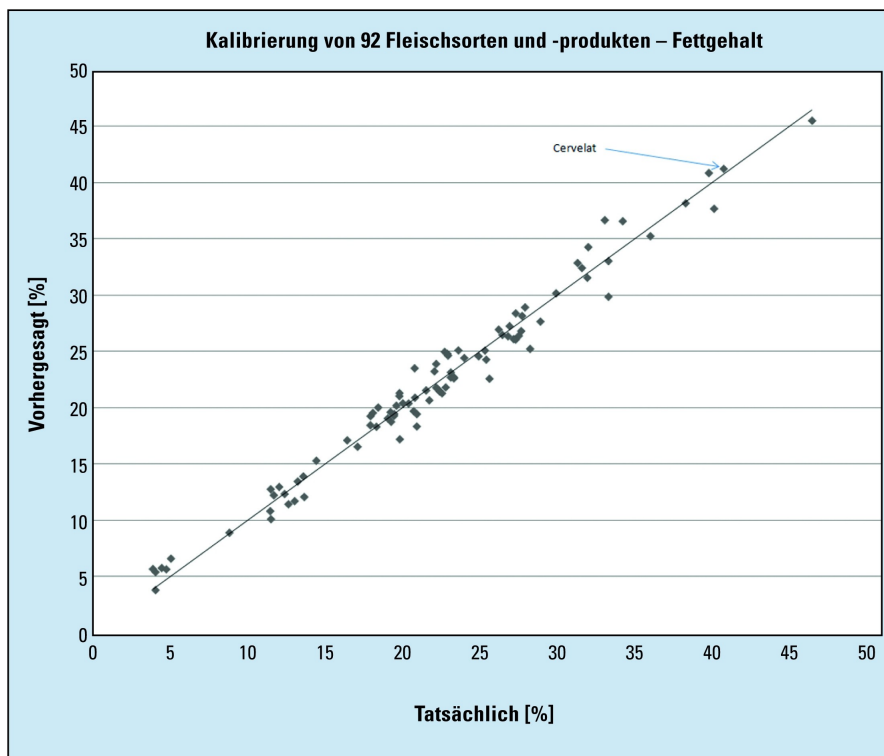


Abbildung 3: Verteilung der Messpunkte im Bereich zwischen 4 und 50 % Fett in Fleisch und Fleischprodukten. Die Skalen zeigen die tatsächlichen gegen die vorhergesagten Werte von Fett in % auf.

Vorteile

Verglichen mit nass-chemischer Behandlung von Fleisch ist die Analyse einfach und schnell. Die kurze Messdauer vermindert Kosten und die Methode ist sparsam bezüglich des Chemikalieneinsatzes. Die Methode spart 95 % der Standardkosten, die bei der konventionellen FT-NIR-Analyse entstehen.

Die Ergebnisse der Analyse erweisen sich als gut für eine Technik, die eine Reflexionssmethode einsetzt, eine Einweg-Petrischale verwendet und ohne Temperaturkontrolle arbeitet. Verglichen mit dem Soxhlet-Verfahren, das für die Fett-Bestimmung üblich ist, erweist sich die FTIR-Methode als empfindlicher. Denn der SEP-Wert bei der Bestimmung von Fett liegt im Bereich von 0,15 % und beim Wassergehalt beträgt er 0,21 %. Vergleicht man den auf die Einweg-Petrischale zurückgehenden Fehler (der mit etwa 0,166 % für Fett und 0,157 % für den Wassergehalt berechnet worden war) mit dem Fehler des Soxhlet-Verfahrens, stellt die NIR-Technik ein alternatives Verfahren zu klassischen nass-chemischen Behandlungen dar. Das Ergebnis aus dem Kalibrationsmodell ist eben so gut wie die Referenzmethode. Wenn die Referenzmethode verbessert wird, kann auch das Kalibrationsresultat besser werden. Das gleiche gilt für Standardproben, deren Anzahl gern über die nahezu 100 in dieser Untersuchung verwendeten hinausgehen darf.