

Von der Probierkunst zur globalen Standardisierung Die Entwicklung der analytischen Chemie in der Fleischforschung in Kulmbach

R. SCHEUER

Die Analytische Chemie beschäftigt sich mit der Identifizierung und der Mengenbestimmung von chemischen Substanzen. Sie macht die Welt begreifbar, da es mit ihren Methoden möglich ist, Verborgenes zu entdecken und so Maßnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt ergreifen zu können. Sie ist daher häufig Gegenstand aktueller öffentlicher Diskussionen.

Durch die rasante Entwicklung in den letzten Jahrzehnten ist es gelungen, immer kleinere Mengen zu detektieren. Demgegenüber bleibt die Deutung des Ergebnisses oft ein Faktum zweiten Ranges. Knut OHLS hat in einem kürzlich erschienenen Buch (OHLS, 2010) zur Entwicklung und Zukunft der analytischen Chemie auch auf die Konsequenzen einer zwar notwendigen, aber schlecht gehandhabten globalen Standardisierung hingewiesen; denn im Bestreben und in der Notwendigkeit technische Dinge zu vereinheitlichen, würden die Verfahrensabläufe, über Laborvorschriften, zu den nationalen Normen, bis schließlich zu den internationalen Standards, immer schlechter beschrieben werden. Letztlich läge es dann bei Redaktionsausschüssen, einen Text mit allen Kompromissen zusammenzufügen, den der Praktiker am Ende nicht mehr versteht. Möglicherweise ist das ein Problem, das nicht nur die analytische Chemie allein betrifft.

Wenn der Beginn der chemischen Fleischforschung als Probierkunst bezeichnet wird, ist das durchaus in einem positiven Sinne zu verstehen. Probier steht für *proba*: Prüfung, Untersuchung und *Kunst* ist im weitesten Sinne jede entwickelte Tätigkeit, die auf Wissen, Übung, Wahrnehmung, Vorstellung und Intuition gegründet ist.

Am Beginn des Arbeitsgebietes „Chemie in der Fleischforschung“ im Jahre 1940 steht eine Publikation von Prof. Grau zu den Zielen und Absichten dieses neuen Forschungsbereiches (s. Abb. 1).



Abb. 1: Erste Publikation zu den Zielen und Absichten des neuen Arbeitsgebietes „Chemie in der Fleischforschung“ aus GRAU (1941); Fleischwirtschaft 21, 12, 8-9

Der Titel lautet: „*Der Chemiker – Seine Mitarbeit in der Fleischforschung*“. Zu den richtungsweisenden Vorschlägen, die in dieser Veröffentlichung gemacht werden, gehören Themen wie *Qualitätsforschung* im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung, Proteinanalytik und Bestimmung der Vitamingehalte; *Biochemie* hinsichtlich Fleischreifung, Verderb und Fettoxidation; die *Bedeutung der Zusatzstoffe* als Bindemittel, Konservierungsstoffe, Farbstoffe, die Bestimmung von Fremdwasser und unerlaubter Beimischungen sowie die Erforschung der chemischen Abläufe bei allen *Bearbeitungsverfahren* im technologischen Sinne. Bemerkenswerterweise sind Umwelt-Kontaminanten und Rückstände aus der Umwelt als ein zukünftiges Aufgabengebiet noch nicht genannt. Dafür fehlten zur damaligen Zeit sicher nicht nur die technischen Möglichkeiten, sondern insbesondere auch das Problembewusstsein.

Prof. Grau wirkte in der Fleischforschung von 1940 bis 1963 und leitete das Institut für Chemie. Welche Möglichkeiten der analytischen Untersuchung von Fleischerzeugnissen konnten unter den damaligen Bedingungen angegangen werden? Die *Zusammensetzung von Fleischerzeugnissen*, also die quantitative Erfassung von Qualitätsmerkmalen wie der Gehalt an Eiweiß, Fett, Blut und Fremdwasser, standen im Fokus des Interesses. Dafür wurden kolorimetrische Bestimmungsverfahren und Schnellmethoden neu entwickelt. Die Messung von zugesetztem Wasser – dem sogenannten Fremdwasser – bei Fleisch und Fleischwaren war damals höchst aktuell und hat wohl heute noch ihre Bedeutung. Die Berechnung wird auf Grundlage der Federzahl durchgeführt. Diese Konstante mit einem Wert von ca. 3,8 gibt das prozentuale Verhältnis von Wasser zu Fleischeiweiß bei Schlachttierkörpern an. Daneben waren Fragen nach den Ursachen der Korrosion bei Dosenkonserven sowie die Verwendung von bedingt tauglichem Fleisch und Gemüsezusätzen für die damaligen Fleischforscher von hoher Priorität, wie aus den Versorgungsengpässen dieser Zeit verständlich ist. Aber auch aus den letztgenannten Aufgabenstellungen eröffnen sich gewisse Parallelen zur Gegenwart. Die Frage, was eine Brüh- und Kochwurst schnittfest macht, beschäftigte Prof. Grau bereits 1941. „*Ist Blutplasma eine Bindemittel?*“ lautete eine seiner frühen Publikationen (GRAU, 1941). Die ursächlichen Zusammenhänge der Wasser- und Fettbindung war ein vorrangiges Thema in den folgenden Jahren.

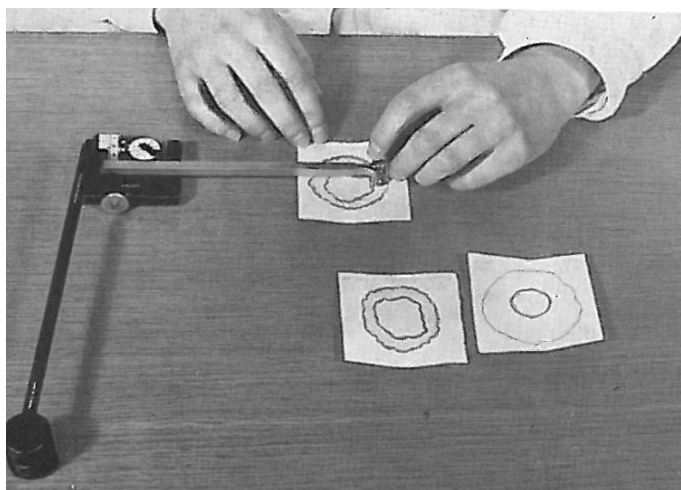


Abb. 2: Bestimmung der Wasserbindung in Fleisch; Filterpapierpressmethode nach GRAU-HAMM (1952); *Die Fleischwirtschaft* 4, 295

Prof. Hamm war von 1950 bis 1985 Mitarbeiter in der Fleischforschung und übernahm 1963 die Leitung von Prof. Grau. Die Erforschung des Wasserbindungsvermögens bei Fleisch und Fleischerzeugnissen war eines seiner wichtigsten Arbeitsgebiete in den nächsten Jahren. 1952 publizierten Grau und Hamm eine Methode zur *Bestimmung der Wasserbindung* in Fleisch, die sogenannte „*Filterpressmethode*“ (GRAU und HAMM, 1952). Bei diesem Messverfahren wird ein Fleischstück unter konstantem Druck auf ein Filterpapier gedrückt und aus der Größe des Flüssigkeitsringes auf dem Filterpapier das relative Wasserbindungsvermögen des Fleisches ermittelt (s. Abb. 2). Das ist ein Beispiel

dafür, wie mit intelligenter Probierkunst grundlegende und weitreichende Erkenntnisse gewonnen werden können. In den folgenden Jahren wurden Arbeiten über die biochemischen und physikalischen Veränderungen im Muskel „postmortem“, dem Energiestoffwechsel und der Schlüsselrolle des Adenosintriphosphates publiziert – weitgehend mit Blickrichtung auf die Technologie der Fleischverarbeitung. Es war ein wichtiges Ergebnis dieser Forschungsarbeiten, das gute Wasserbindungsvermögen von schlachtwarmem gesalzenem Fleisch wissenschaftlich begründen zu können, mit der Empfehlung schlachtwarmes Fleisch für die

Brühwurstherstellung zu verwenden. Hamm veröffentlichte 1960 in *Advances in Food Research* eine Übersichtsarbeit mit dem Titel „*Biochemistry of Meat Hydration*“, die gewissermaßen zu den Klassikern auf dem Gebiet der Fleischforschung gehört (HAMM, 1960).

Über die Zusammenhänge zwischen *Fleischfarbe und Pökelprozess* wurde bereits seit Mitte der 50er Jahre geforscht. Die methodischen Arbeiten zur quantitativen Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Pökellaken legten die Basis für Nachweisverfahren, die heute so, oder in geringfügig abgewandelter Form, immer noch Standardverfahren sind. Die Beeinflussung der Fleischfarbe und des Pökelprozesses durch Pökelhilfsstoffe standen dabei im Vordergrund des Interesses. In diesem Sinne wurde die Wirkung anorganischer und organischer Säuren wie Ascorbinsäure und der Einfluss von Zuckern und Stärke-derivaten auf die Farbhaltung von Pökelfleisch mit Remissionsspektren gemessen. Die entscheidenden Reaktionsmechanismen konnten mit Modellversuchen aufgeklärt werden.

Von Mitte der 60er bis Anfang der 70er Jahre gewannen zunehmend *feinanalytische Nachweisverfahren* an Bedeutung in der Fleischforschung. Als Beispiele frühester Arbeiten sind der halbquantitative Nachweis der Konservierungsstoffe Benzoesäure, Nipagin und Nipazol mit Papierchromatographie (GRAU und FLEISCHMANN, 1956) und die amperometrische Titration und Sulfhydryl- und Disulfidgruppen in Muskeleiweiß zu nennen (HAMM und HOFMANN, 1965). Diese Entwicklung der vertieften analytischen Forschung setzte sich bekanntermaßen in den folgenden Jahren verstärkt fort.

Dir. und Prof. Dr. Honikel war Mitarbeiter im Institut für Chemie und Physik von 1972 bis 2006 und wurde 1986 zum Leiter des Instituts berufen. Sein Interesse galt der *Erforschung des Muskelstoffwechsels*, insbesondere im Hinblick auf die Rolle der Glykogenphosphorylase für den Energiestoffwechsel der Zelle.

Aufbauend auf neuen Erkenntnissen zur Wirkungsweise der Glykogenphosphorylase, an deren Entdeckung Honikel als Forschung-Stipendiat mitgewirkt hat, folgten in Kulmbach Arbeiten zur optimalen Steuerung der Fleischkühlung, zur Warmfleischverwendung für traditionelle Wurstwaren und zu den zartmachenden Effekten der Fleischreifung. Dazu mussten geeignete Methoden neuentwickelt und verbessert werden, mit dem Ziel, die Ursachen von Veränderungen der Fleischqualität zu erkennen und so letztlich zu einer Verbesserung des Produktes beizutragen. Die biochemischen Vorgänge nach dem Schlachten sowie die prozessbedingten Veränderungen während des Kühlens, Reifens und Zubereitens sind dafür von entscheidender Bedeutung. Die Ursachen von PSE-Fleisch und die Veränderung des Muskeleiweißes können aus der Erkenntnis der biochemischen Vorgänge und der Bedeutung der Muskelenzyme verstanden und erklärt werden. Die technologische Prozessführung bestimmt andererseits auch weitgehend darüber, in welchem Umfang die Nährstoffe im Produkt erhalten bleiben. Untersuchungen zu den Zeit-/Temperatur-Bedingungen für eine optimale Steuerung der technologischen Prozesse waren dafür von grundlegender Bedeutung.

Nach dem Ausscheiden von Prof. Dr. Honikel wurde die *Arbeitsgruppe Analytik*, im Jahre 2008, unter Leitung von Dir. und Prof. Dr. Schwägele durch den Präsidenten des Max Rubner-Instituts ins Leben gerufen. Die Gemeinschaftseinrichtung am Standort Kulmbach soll Strukturen für die Querschnittsaufgaben der Analytik schaffen, im Hinblick auf spezielle analytische Fragestellungen. Ein Forschungsschwerpunkt liegt auf Untersuchungen, dem sogenannten „*Carry-over*“, der zweite ist auf dem Gebiet der „*Authentifizierung*“, dem Nachweis bestimmter Tier- und Pflanzenarten in den verschiedenen Lebensmittelgruppen; der dritte Schwerpunkt lässt sich unter der Überschrift „*Metabolomics*“ zusammenfassen, der systematischen Untersuchung zum Um- und Abbau von Lebensmittelinhaltsstoffen im Stoffwechsel und der Umwelt, seien dies nun Schadstoffe oder erwünschte Bestandteile des Lebensmittels. Dazu will ich nun einige zurückliegende Projekte kurz darstellen, die noch in das ehemalige Institut Chemie und Physik zurückreichen, sich aber mit den Aufgaben der neuen Arbeitsgruppe weitgehend überschneiden.

Die *Kontamination mit Radionukliden* nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl wurde über einen Zeitraum von 15 Jahren kontinuierlich verfolgt. Cäsium-137 hat eine hohe physikalische Halbwertszeit von 30 Jahren und ist deshalb über längere Zeiträume nachweisbar, während alle weiteren radioaktiven Nuklide aufgrund der kürzeren Halbwertszeiten relativ schnell aus der Umwelt verschwunden waren. Regional ergaben sich dabei deutliche Unterschiede. Aufgrund von Windrichtungen und Niederschlägen ist auch der Bayerische Wald in Teilen relativ stark kontaminiert worden und hier setzten die Messungen der Radiocäsiumgehalte an. Wälder können Staubpartikel besonders gut binden – sie sind gewissermaßen hervorragende Luftfilter – andererseits geben sie aufgenommene Substanzen kaum wieder ab, der Wald zeigt ein hoch effizientes Recyclingverhalten, denn verlorengegangene Nährstoffe können in diesem Ökosystem nicht ohne weiteres resubstituiert werden. Von den umfangreichen Ergebnissen der Studie ist hier ein Aspekt, die Radio-Cäsium-Kontamination von Rotwild, Rehwild und Schwarzwild – gewissermaßen als Umweltmonitor – dargestellt (Abb. 3).

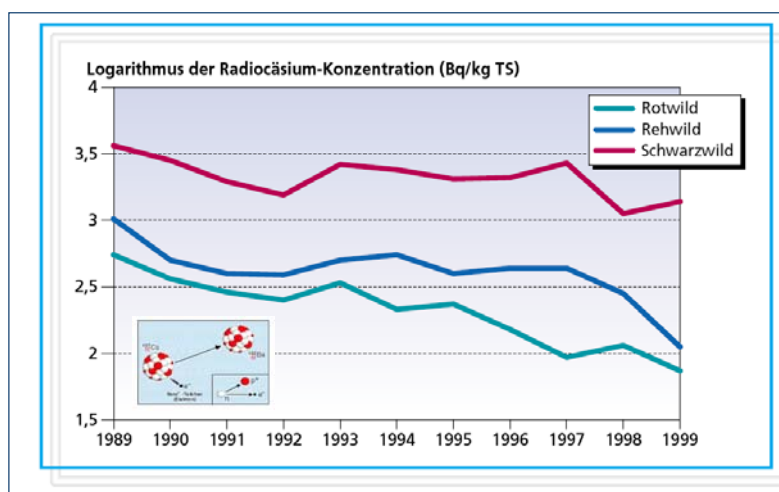


Abb. 3: Kontamination von Rotwild, Rehwild und Schwarzwild mit Radiocäsium aus HECHT (2001): Der lange Schatten von Tschernobyl; Forschungsreport 1, 19-21

Es konnten tierartspezifische Abweichungen beobachtet werden, regionale und jahreszeitliche Schwankungen, auch der Einfluss des Nahrungsangebotes spielte eine Rolle, aber im Wesentlichen beruhte die Abnahme der radioaktiven Kontamination auf dem physikalischen β^+ -Zerfall des Cäsium-137 wie aus der Abbildung, die immerhin einen Zeitraum von 10 Jahren widerspielt, ersichtlich ist. Gewissermaßen im Experiment unter Realbedingungen – ist mit dieser ungewöhnlich umfassenden Studie – ein Basismaterial von grundsätzlicher

Bedeutung geschaffen worden, um die Risiken und Auswirkungen radioaktiver Kontaminationen in der Umwelt besser abschätzen zu können und geeignete Gegenmaßnahmen zu ergreifen.

Aus den zahlreichen Studien zur *Belastungssituation mit Schwermetallen*, z. B. bei Haus- und Wildtieren, sind in der Abbildung die Blei-Gehalte der Diaphragma-Muskulatur von Haus- und Wildschweinen gezeigt (Abb. 4). Die Medianwerte der Bleibelastung sind bei Hausschweinen um den Faktor 10 niedriger, als bei den entsprechend wild lebenden Tieren. Abhängigkeiten vom Alter konnten nicht festgestellt werden, aber bei den Wildtieren fällt die extreme Streuung der Messwerte auf, mit unerwartet hohen Einzelwerten. Letztlich konnte

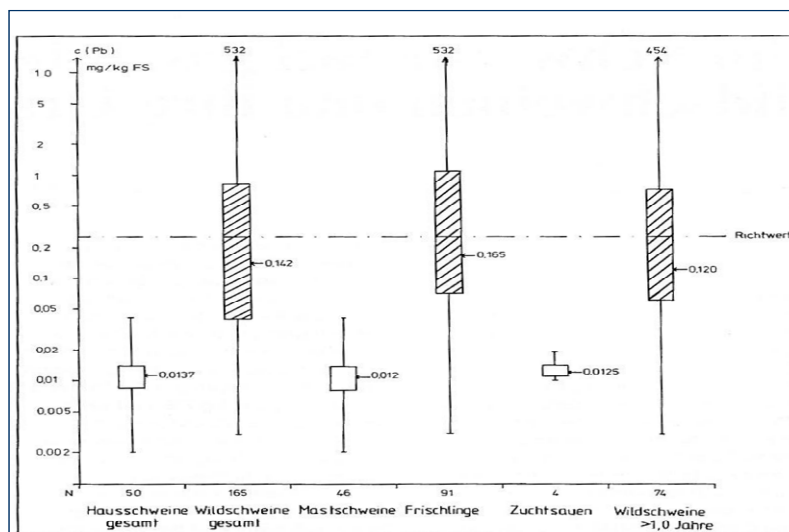


Abb. 4: Bleigehalte der Diaphragma-Muskulatur bei Haus- und Wildschweinen aus HECHT (1987): Unterschiede im Schwermetallgehalt bei Haus- und Wildschweinen und ihre Ursachen; Fleischwirtschaft 67/12, 1511-1518

diese Beobachtung auf eine Sekundär-Kontamination mit Mikrobleisplitter vom Tötungsschuss zurückgeführt werden. Die Diskussion um bleihaltige Munition bzw. deren Ersatz durch weniger toxisches Material ist dahingehend noch nicht abgeschlossen.

Für die vielfältigen *Untersuchungen organischer Substanzen* seien die Untersuchungen von polychlorierten Biphenylen in Fleisch und Fleischwaren erwähnt (HONIKEL und HECHT, 2001). Polychlorierte Biphenyle – die sogenannten PCBs – sind giftige und krebserregende organische Chlorverbindungen, die noch bis in die 1980er Jahre unter anderem als Isoliermittel und Hydraulikflüssigkeiten weltweit Einsatz fanden, mit einer beachtlichen Gesamtproduktion von ca. 1,5 Millionen Tonnen. Das Substanzgemisch wurde nicht nur in geschlossenen, sondern auch in offenen Systemen eingesetzt und ist auch aufgrund der hohen chemischen Stabilität dieser Substanzklasse in der Atmosphäre, den Gewässern und im Boden allgegenwärtig nachweisbar. PCBs sind ein sehr geeignetes Beispiel, die Problematik des Ausgleichs zwischen technologischem Fortschritt einerseits und den damit gekoppelten Risiken für das Leben andererseits darzustellen. Die chemische Inertheit dieser Stoffklasse, also Eigenschaften wie die Unbrennbarkeit, der geringe Verschleiß u. s. w., sind aus technologischer Sicht ein ungeheurer Vorteil, aus Sicht des Umwelt- und Gesundheitsschutzes ergibt sich daraus ein unabsehbarer Schaden, mit der Konsequenz eines weltweiten Produktions-Verbotes durch die Stockholmer Konvention im Jahre 2001. Aber – als Folge von Havarien und unsachgemäßem Abfallmanagement – können diese Schadstoffe potentiell weiter in die Umwelt und die Nahrungskette gelangen. Das Thema wird also die Analytiker auch in der Zukunft weiter beschäftigen.

Als weiteres Beispiel für die Aufgaben der Analytik möchte ich die qualitative *Bestimmung von Tier- und Pflanzenarten* anführen (STIRTZEL *et al.*) Hier gewinnt neben der ELISA-Technik, die PCR und real time PCR eine immer größere Bedeutung. Selbst geringste Zusätze oder Verunreinigungen können mit diesen Methoden identifiziert werden. Mit real time PCR sind auch quantitative Aussagen möglich. Aufgrund zunehmender Nahrungsmittelallergien hinsichtlich bestimmter Bestandteile in den Lebensmitteln und Täuschungsversuchen durch Falsch-Deklaration besteht auch zu diesem Thema zukünftig weiterer Forschungsbedarf.

Der spurenanalytische Nachweis von potentiellen Schadstoffen in der Umwelt und in der Nahrungskette ist häufig Anlass einer gewissen Kritik. Wird nicht zu häufig unnötige Hysterie erzeugt, wenn da Nachweise extrem kleiner Mengen mit wenig Kritikvermögen in die Öffentlichkeit gebracht werden? Tatsächlich wird hier gelegentlich mit dem mangelnden Vorstellungsvermögen für Mengenangaben wie Mikrogramm, Nanogramm, Pikogramm und so weiter gespielt. Nicht selten haben sich aber nicht die Zustände verschlechtert, sondern das Nachweisverfahren verbessert. Für modernste Messtechnik gilt generell: Wer sucht, der findet, wenn man nur einen entsprechenden Aufwand betreibt (MÜLLER, 2003). Während sich die Angaben zu den Bestandteilen eines Produktes im Prozentbereich abspielen, geht es bei modernen analytischen Verfahren um extreme Spuren. Wie lassen sich diese geringen Mengen vorstellbar machen? Zum Beispiel mit Vergleichen, wie etwa ein ppm entspricht einem Münchner in Köln, Köln hat ca. 1 Mio. Einwohner, ein ppb einem Bayern in China, China hat ca. 1 Milliarde Einwohner. Für ein ppt reicht dann die Weltbevölkerung nicht mehr aus. Die Messwerte lassen sich auch weniger euphemistisch beschreiben, wenn man stattdessen die Teilchenzahl betrachtet. Nimmt ein Erwachsener 100 g eines Nahrungsmittels auf, das beispielsweise mit einem ppb Dichlorbiphenyl – einem PCB-Derivat – kontaminiert ist, so ergeben sich bei vollständiger Aufnahme ca. 3 Moleküle des Dichlorbiphenyls pro Körperzelle. Immer ist dabei aber zu bedenken, dass die aufgenommenen Substanzen nicht vollständig vom Körper resorbiert werden und sich auch keineswegs gleichmäßig im Organismus verteilen können.

Die Validierung eines Analysenverfahrens und die richtige Interpretation der Ergebnisse bleibt indes eine zentrale Aufgabe. Chemische Analysenwerte sind nie vollkommen richtig. Unsicherheiten im zweistelligen und dreistelligen Prozentbereich sind keine Ausnahme. Er-

wartungsgemäß wird die Präzision eines Analyseergebnisses mit abnehmender Analytkonzentration geringer. Diesen Zusammenhang hat Horwitz in einer empirischen Trichterfunktion zusammengefasst (HORWITZ, 1982). Daneben sind auch die Fehlermöglichkeiten zu beachten, die sich aus Probenahme, Probenvorbereitung und der eigentlichen Messung ergeben, wie dem Franklin-Diagramm entnommen werden kann (CAMMANN, 2001). Der Fehler der eigentlichen analytischen Messung ist danach am geringsten. Es ist also wichtig, dass analytische Informationen zuverlässig sind, aber sie müssen auch hinsichtlich ihrer toxikologischen Relevanz richtig interpretiert werden, um nicht durch tendenziöse Ergebnisinterpretation Irritationen herbeizuführen.

Literatur

- Cammann K. (2001): *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum; Heidelberg, Berlin
- Grau, R. (1941): Ist Blutplasma ein Bindemittel? *Die Fleischwirtschaft* 21/14, 1
- Grau, R., Fleischmann, O. (1956): Erfahrungen beim Nachweis von Konservierungsmitteln auf der Basis organischer Säuren in Fleisch und Fleischwaren mit Hilfe der Papierchromatographie. Jahresbericht der Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft, Kulmbach, S. 109-115
- Grau, R., Hamm, R. (1952): Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasserbindung in Fleisch. *Die Fleischwirtschaft* 4, 295
- Hamm, R. (1960): Biochemistry of Meat Hydration. *Advances in Food Research* 10, 355
- Hamm, R., Hofmann, K. (1965): Changes in the sulphhydryl and disulphide groups in beef muscle proteins during heating. *Nature* 207/5003, 1269
- Honikel, K. O., Hecht, H. (2001): *Schadstoffe in Fleisch und Fleischwaren aus Lebensmittel tierischer Herkunft in der Diskussion*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- Horwitz, W. (1982): Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs. *Analytical Chemistry*, Vol. 54, Iss. 1
- Müller, H. (2003): Spurenanalyse – Sinn und Nutzen. *Akademie-Journal* 1, 31-37
- Ohls, K. (2010): *Analytische Chemie*. Weinheim, Wiley-VCH
- Stirtzel, S., Andréa, S., Schwägele, F. (2006): Authentifizierung von Geflügel mit tierartspezifischen Primersystemen. *Mitteilungsblatt der Fleischforschung, Kulmbach*, Heft 174 (Band 45), 251