

## Untersuchungen zu biochemischen Veränderungen bei Schweinekotelett im Verlauf der Lagerung

Investigations on biochemical changes in pork chop during storage

R. SCHEUER, F. SCHWÄGELE und C. HENGL

### Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen ist es, biochemische Veränderungen bei Schweinekotelett (*M. longissimus dorsi*) im Verlauf der Lagerung mit klassischen analytischen Methoden zu bestimmen und die gewonnenen Daten mit fluoreszenzspektroskopischen und laseroptischen Parametern zu korrelieren, die von den anderen Partnern des Projektes erarbeitet werden. Klare Zusammenhänge zwischen der Art der Verpackung, Helligkeit und Farbe sowie der Gesamtkeimzahl bei Schweinefleisch konnten festgestellt werden. Ebenso ergaben sich aussagekräftige Abhängigkeiten zwischen der Lagerdauer der Fleischproben, der Gesamtkeimzahl und dem Gehalt an biogenen Aminen. Die bisher etablierten klassischen Analysemethoden beruhen jedoch auf material- und zeitaufwändigen Probenaufbereitungen. Durch die enge Korrelation spektraloptischer Eigenschaften mit klassischen biochemischen und mikrobiologischen Produktparametern wird eine Beurteilung des Lebensmittels Fleisch entlang der gesamten Vermarktungskette angestrebt. Schnelle und nicht invasive Methoden auf fluoreszenz- und laseroptischer Basis sollen letztendlich für alle Lebensmittel eingesetzt werden.

### Summary

The aim of the investigations is to determine biochemical changes in pork chop (*M. longissimus dorsi*) during storage by classical analytical methods and to correlate the gathered data to fluorescence spectroscopic and laser optical parameters elaborated by the other project partners. A clear dependency of lightness, colour as well as bacterial count upon the type of packaging could be found. In the same way significant dependencies were determined between the storage time of the meat sample and the bacterial count as well as the content of biogenic amines. However, the applied classical analytical methods are time and material consuming with respect to sample preparation. A close correlation between spectral-optical properties of a product and classical biochemical and microbiological characteristics enables the online determination of meat quality along the food chain. Finally, fast and non invasive methods based on fluorescence- and laser-spectroscopy are intended to be applied on all foodstuffs.

---

<b>Schlüsselwörter</b>	FreshScan – biochemische Veränderungen – mikrobiologische Veränderungen – Schweinekotelett
<b>Key Words</b>	FreshScan – biochemical changes – microbiological changes – pork chop

---

### Einleitung

Die Untersuchungen zu biochemischen Veränderungen bei Schweinekotelett im Verlauf der Lagerung stehen vor dem Hintergrund der Frage: Wie gesund ist unser Essen? Nach neuesten Umfragen fürchtet nahezu jeder zweite Verbraucher in Deutschland mit überlagerten, verdor-

benen oder kontaminierten Lebensmitteln seiner Gesundheit zu schaden. Nicht nur die fehlende Vergleichsgröße, auch die Risikobewertung beeinflusst dabei die subjektive Wahrnehmung der Gefahr.

Zu mehr Transparenz soll das Forschungsprojekt mit dem Titel „Innovative Konzepte zur prozessbegleitenden Cha-

rakterisierung von Lebensmitteln auf Basis mikrosystemtechnischer Detektorvarianten“ beitragen. Es geht dabei auch um Fragen der Rückverfolgbarkeit und der Kühlkettenlogistik. Bemerkenswert ist, dass dieses Projekt bereits beantragt war, bevor es aktuelle Brisanz durch Gammelfleischskandale erlangt hatte, welche letztlich zu neuen Bestimmungen der EU-Kommission führten, die zum 1. Juli 2008 in Kraft traten (1, 2). Die Zielsetzung des Projektes „FreshScan“ ist die zerstörungsfreie Erfassung der Beschaffenheit von Fleisch und Fleischerzeugnissen von der Erzeugung bis zum Verbraucher mittels spektroskopischer Methoden. Die finanzielle Förderung erfolgt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung; Träger ist die VDI/VDE Innovation und Technik GmbH. An diesem Projekt – es ist auf 3 Jahre konzipiert – arbeiten Partner aus verschiedenen Arbeitsgebieten, die sich gegenseitig ergänzen: die Technische Universität Berlin, Institut für Optik und Atomare Physik, das Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, das Ferdinand Braun Institut für Höchstfrequenztechnik, das Leibniz-Institut für Agrartechnik Bornim und das Max Rubner-Institut, Arbeitsgruppe Analytik, Kulmbach.

Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit definiert den Verderb von Fleisch folgendermaßen: „Fleisch ist verdorben, wenn starke Abweichungen in Geruch und Geschmack feststellbar sind.“ Diese Definition ist ausgesprochen subjektiv, entspricht aber der landläufigen Vorstellung. Das Bundesinstitut für Risikobewertung fasst den Begriff in anderer Form: „Von Verderb wird gesprochen, wenn ein Lebensmittel so weit in seiner Beschaffenheit verändert ist, dass es nicht mehr für den Verzehr geeignet ist.“ Die Problematik ergibt sich dadurch, dass „Verderb“ ein sehr komplexer Begriff ist, der sehr unterschiedlich definiert werden kann. Der mikrobielle Verderb ist dabei der eigentliche Knackpunkt, insbesondere im Hinblick auf die möglichen Folgen für den Konsumenten.

Das Rechts- und Regelwerk hält sich weitgehend an mikrobiologische Daten. Die Mikrobiologie spricht von der „Verkehrsfähigkeit“ eines Produktes. Gemäß der EG-Verordnung 2073/2005 (3) darf der Schlachtkörper von Schweinen nach dem Zurichten vor der Kühlung tagesdurchschnittlich zwischen  $10^4$  bis  $10^5$  aerobe mesophile Keime pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche aufweisen, um im akzeptablen Bereich zu liegen, für Enterobacteriaceen gelten Werte von  $10^2$  bis  $10^3$  Keimen pro Gramm. Für Hackfleisch und Separatorenfleisch am Ende des Herstellungsprozesses liegen die Grenzwerte für die aerobe mesophile Keimzahl zwischen  $5 \times 10^5$  bis  $5 \times 10^6$  Keimen pro Gramm, für *Escherichia coli* zwischen 50 bis 500 Keimen pro Gramm. Die EU-Verordnung enthält dann weitere Aufschlüsselungen für andere Keimarten mit zahlreichen Sonderregelungen, die sich teilweise mehr nach der normativen Kraft des Faktischen zu richten scheinen, als dass sie unmittelbar einsichtig oder einer sachlichen Begründung zugänglich wären.

Die Lagertemperatur hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Dauer der Lagerfähigkeit von frischem Fleisch. Übliche Lagertemperaturen von Frischfleisch liegen möglichst nahe bei  $0^\circ\text{C}$ , normalerweise im Bereich zwischen 1 bis  $3^\circ\text{C}$ .

Fleisch ist bekanntermaßen kein normierbares Industrieprodukt. Es weist makroskopisch erkennbar eine große Variabilität auf, selbst wenn man die gleiche Tierart und den gleichen Muskel betrachtet. Diese Veränderung des Erscheinungsbildes kann genetisch bedingt sein oder wird durch Stress oder Belastung beim Schlachtprozess hervorgerufen.

Das unterschiedliche äußere Erscheinungsbild steht für unterschiedliche biochemische Prozesse, die im Muskel *post mortem* ablaufen. Nachfolgend wurde in Lagerversuchen, die sich verändernde Beschaffenheit von Schweinefleisch mit klassischen biochemischen und mikrobiologischen Methoden über einen Zeitraum von 30 Tagen verfolgt.

## Material und Methoden

Für die Versuchsreihen wurden Kotelettstränge vom Schwein möglichst gleicher anfänglicher Qualität ausgewählt (Zerlegung 24 Stunden *post mortem*), der Muskel (*M. longissimus dorsi*) ausgelöst und in etwa 2 cm dicke Scheiben geschnitten. Die Fleischscheiben wurden unterschiedlich verpackt, ein Teil der Proben wurden nur lose in eine Schutzfolie eingehüllt, ein Teil vakuumiert und ein Teil – wie bei Angebot in Frischfleischtheken üblich – mit einem Schutzgas (Farbhaltung) aus 70 % Sauerstoff und 30 % Kohlendioxid verpackt. Das Probenmaterial wurde an die beteiligten Institute (Institut für Optik und atomare Physik, TU Berlin, das Leibniz-Institut für Agrartechnik Bornim, Max Rubner-Institut, Arbeitsgruppe Analytik, Kulmbach) der Projektgruppe „Fleischbeschaffenheitsparameter“ weitergeleitet. Die Lagertemperatur betrug in allen Fällen 5 °C.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden über einen Zeitraum von 30 Tagen durchgeführt. In die Untersuchung einbezogen wurden folgende Messungen: pH-Wert (Einstichelektrode), Leitfähigkeit, Impedanz (Wechselstromwiderstand), die Bestimmung löslicher Proteine (Ammoniumsulfat-Fraktionierung und photometrische Bestimmung), Farbe und Helligkeit  $L^*a^*b^*$  (Oberflächenmessung im Bereich von 400-700 nm), die Bestimmung des Gehalts an Häm und Non Häm-Eisen (photometrische Bestimmung) sowie der biogenen Amine (Putrescin, Cadaverin, Histamin, Tyramin, Spermin, Spermidin) und zusätzlich mikrobiologische Untersuchungen (Bestimmung der Gesamtkeimzahl auf der Oberfläche).

## Ergebnisse und Diskussion

Der pH-Wert in frischem Fleisch stellt sich nach Ablauf des Kohlenhydratstoffwechsels auf Werte zwischen 5,4 bis 5,8 ein. Abweichungen davon deuten auf eine veränderte Fleischqualität hin (DFD – dark, firm, dry, PSE – pale, soft, exudative, RSE – reddish, soft, exudative). Danach liegt ein gepuffertes System vor (Milchsäure/Lactat). In den hier berichteten Un-

tersuchungen lagen alle Proben im Normalbereich von pH 5,4 bis 5,6. Dieser pH-Wert blieb auch über einen Zeitraum von ca. 17 Tagen bei allen Verpackungsarten weitgehend konstant (Abb. 1). Danach scheint die Pufferkapazität des Systems erschöpft zu sein und es treten aufgrund der mikrobiologischen und chemischen Prozesse starke, auch lokal unterschiedliche Schwankungen des pH-Wertes auf. Diese Schwankungen fallen bei vakuumierten Proben geringer aus als bei lose verpackten und schutzgasverpackten Proben.

Die Leitfähigkeit ist aufgrund des großen Einflusses externer Faktoren eine äußerst vorsichtig zu betrachtende Messgröße für Messungen in einem Produkt wie Fleisch. So spielt es eine entscheidende Rolle, ob längs oder quer zur Muskelfaser gemessen wird und welcher Anpressdruck auf die Messsonde ausgeübt wird. Die Methode hat sich in der Praxis bisher nur bei Messung unmittelbar am Schlachttierkörper bei Schweinen bewährt, um Aussagen zur Beschaffenheit bei Schweinefleisch machen zu können. Aus den Messreihen in den einzelnen Fleischscheiben konnten keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen der Lagerzeit und der Art der Verpackung abgeleitet werden (Abb. 2). Die Messwerte fallen tendenziell geringfügig ab.

Mit der Impedanz wird der komplexe Wechselstromwiderstand eines Mediums bestimmt (Veränderung der Dielektrizitätskonstante). Diese Messung – die vor der Zerlegung durchgeführt werden sollte – ist daher vornehmlich geeignet, um die Beschaffenheit des Fleisches hinsichtlich seines Wasserbindungsvermögens abschätzen zu können. Die Impedanzmessung liefert keine schlüssigen Aussagen zur Beschaffenheit in Abhängigkeit von der Lagerdauer der Proben und der Art der Verpackung (Abb. 3).

Durch Abbau der Eiweißmoleküle während der Lagerung sollte ein kontinuierlicher Anstieg der löslichen Proteine erwartet werden. Doch auch hier ergeben sich keinerlei eindeutigen Zusammenhänge zwischen der Lagerdauer oder der Art der

Verpackung und dem Gehalt an löslichen Proteinen. Zu beachten ist dabei, dass neben dem Abbau der Eiweißmoleküle auch mikrobiologische Prozesse ablaufen, die zu einem Verbrauch an löslichen Proteinen führen können. Weiterhin können lösliche Proteine in Verbindung mit dem „Tropfsaftverlust“, der mit der Desintegration von Zellmembranen einhergeht, aus dem Muskelgewebe ausgespült werden (Abb. 4).

Der L\*-Wert (Luminanz) gibt die Farblichkeit einer Probe wider (0: Schwarz; 100: Weiß). Aus der Messung der Farblichkeit konnten klare Zusammenhänge zur Art der Verpackung ermittelt werden, jedoch konnte kein schlüssiger Zusammenhang zur Lagerdauer gefunden werden (Abb. 5). Zu beachten ist hierbei, dass auch bereits innerhalb eines Muskels von einem Tier (von Nacken- bis Lendenbereich) Unterschiede auftreten können (abgesehen von Schwankungen zwischen verschiedenen Tieren und Rassen).

Der a\*-Wert gibt die Rot-Grün-Verteilung einer Probe wider. Der a\*-Wert steht in einem eindeutigen Zusammenhang mit der Art der Verpackung, aber ebenfalls nicht mit der Dauer der Lagerung (Abb. 6). Bemerkenswert ist der höhere Rotanteil zu Beginn der Lagerung (ca. 5 Tage) bei Fleischproben, die in Schutzgas verpackt sind. Aufgrund des hohen Sauerstoffpartial-Druckes bildet sich bei diesen Fleischproben in erhöhtem Maße Oxymyoglobin. Die „frische“ Fleischfarbe bleibt daher länger und intensiver erhalten. In Frischfleischtheken wird daher fast ausschließlich schutzgasverpacktes Fleisch angeboten.

Auch der b\*-Wert (Gelb-Blau-Verteilung) zeigt lediglich einen Zusammenhang zur Art der Verpackung auf und wiederum nicht zur Dauer der Lagerung (Abb. 7).

Die Bestimmung des Gehaltes an Häm- und Non-Häm-Eisen (Abb. 8 und 9) liefert keine Zusammenhänge zur Lagerdauer und Art der Verpackung. Auch hier führen möglicherweise parallel verlaufende mikrobiologische Prozesse und „Ausschwemmprozesse“ zu nicht aussagekräftigen Resultaten.

In den dargestellten Untersuchungen liefert der Gehalt an biogenen Aminen nach dem 17. Lagertag bei lose verpackten Proben klare Zusammenhänge zur Dauer der Lagerung (Abb. 10). Frisches Fleisch enthält mit Ausnahme einiger Fischarten relativ geringe Mengen an biogenen Aminen. Die biogenen Amine nehmen auch während der Lagerung nur langsam zu. Besonders Putrescin und Cadaverin steigen während des Verderbnisprozesses an. Eindeutige Aussagen zur „Produktfrische“ können daher erst relativ spät gemacht werden und sind letztlich nur von geringem Nutzen. Die Bestimmung der biogenen Amine zur Beschreibung der Frische von Fleisch (Ausnahme Fisch) hat sich daher in der Praxis nie recht durchsetzen können.

Die Messung der Gesamtkeimzahl auf der Oberfläche liefert eindeutige Zusammenhänge zur Lagerdauer und der Art der Verpackung (Abb. 11). Die Gesamtkeimzahl ist das beste Kriterium von allen untersuchten Parametern zu Aussagen über die Frische von Fleischproben.

Das Projekt wurde finanziell gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (Träger des Projektes VDI/VDE Innovation und Technik GmbH).

Unser besonderer Dank für die Unterstützung im Projekt gilt dem Schlachthof Kulmbach, dem Schlachthof Bayreuth, dem Schlachthof Kasel-Golzig (VION FOOD GROUP) und der Staatlichen Fachschule für Lebensmitteltechnik, Herrn Eberle.

#### Literatur

1. Europe Press Releases: Member States agree to new traceability rules for animal by-products
2. BVL: Hintergrundinfo zum Einfärben tierischer Nebenprodukte
3. Amtsblatt der Europäischen Union L 338/1-26, Verordnung (EG) Nr. 2073/2005 der Kommission vom 15. November 2005 über mikrobiologische Kriterien für Lebensmittel

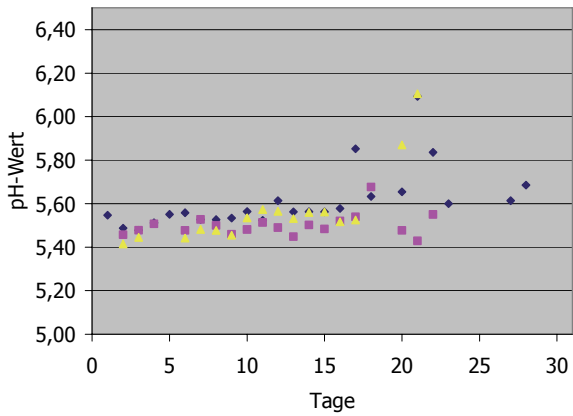


Abb. 1: Durchschnittliche Veränderung des pH-Wertes bei verschiedenen Verpackungen

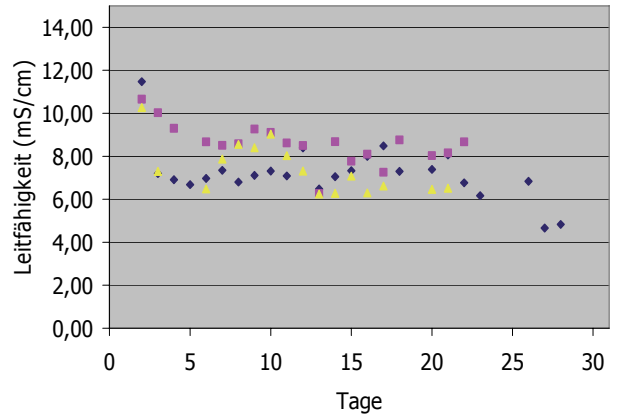


Abb. 2: Durchschnittliche Veränderung des Leitfähigkeitswertes bei verschiedenen Verpackungen

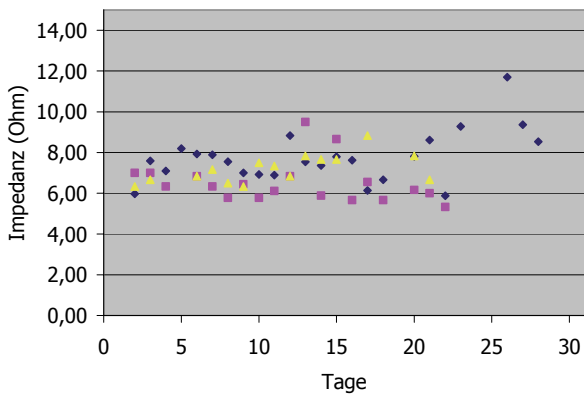


Abb. 3: Durchschnittliche Veränderung des Impedanzwertes bei verschiedenen Verpackungen

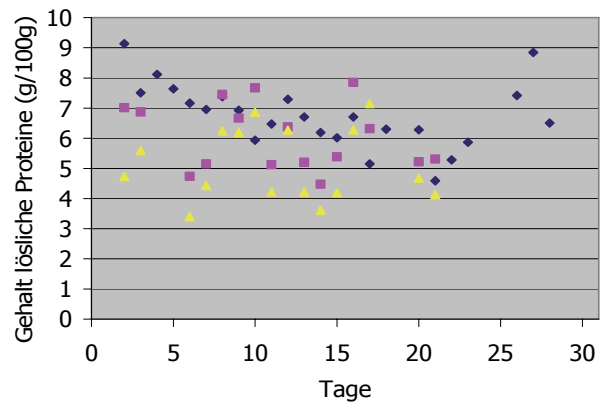


Abb. 4: Durchschnittliche Veränderung des Gehaltes an löslichem Protein während der Lagerung von Schweinekotelett

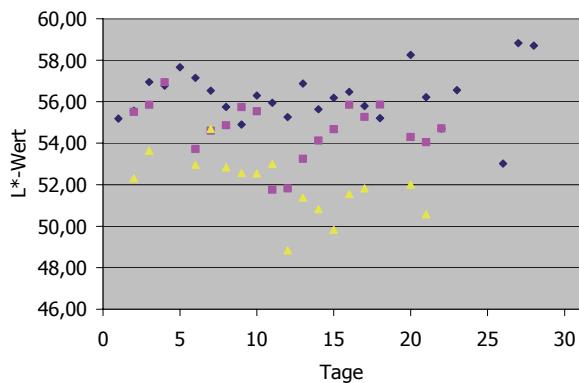


Abb. 5: Durchschnittliche Veränderung des L\*-Wertes bei verschiedenen Verpackungen

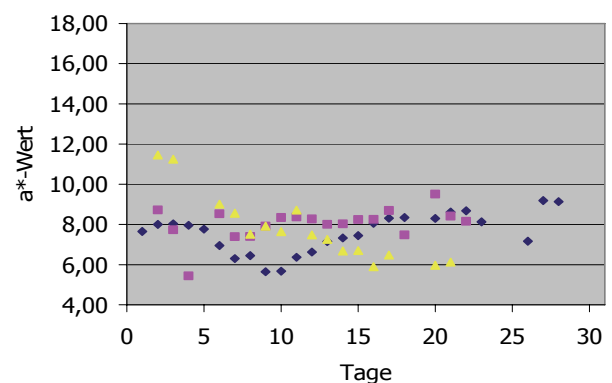


Abb. 6: Durchschnittliche Veränderung des a\*-Wertes bei verschiedenen Verpackungen

Legende zu Abb. 1-6: ◆ 5°C, lose verpackt ■ 5°C, vakuumiert ▲ 5°C, Schutzgas

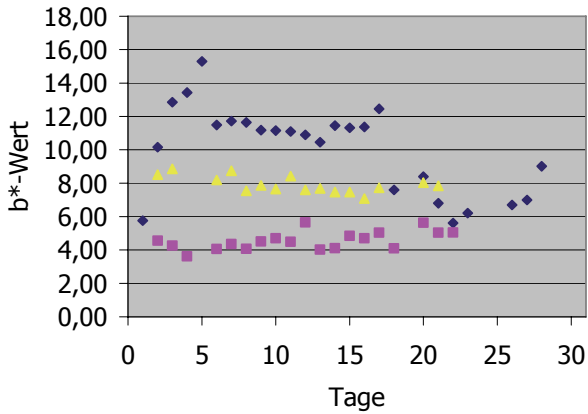


Abb. 7: Durchschnittliche Veränderung des b\*-Wertes bei verschiedenen Verpackungen

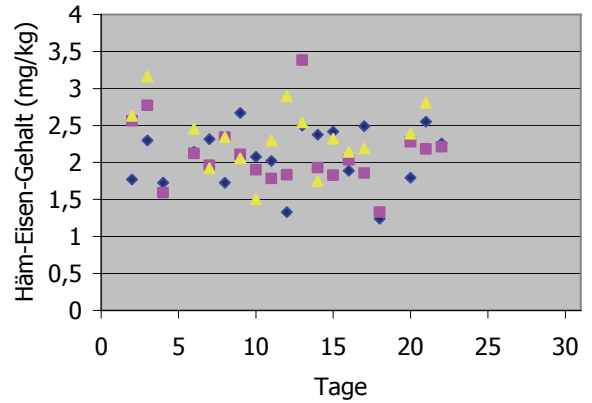


Abb. 8: Durchschnittliche Veränderung des Häm-Eisen-Gehaltes im Verlauf der Lagerung von Schweinekotelett

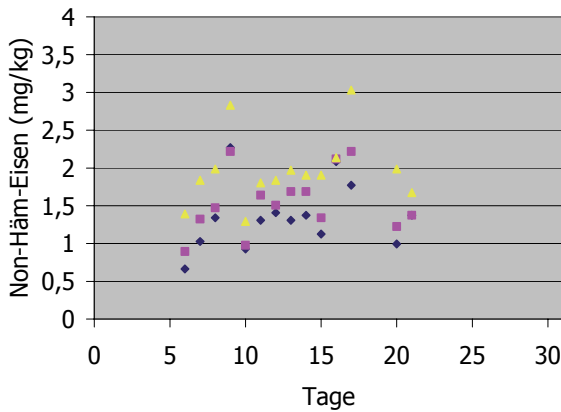


Abb. 9: Durchschnittliche Veränderung des Non-Häm-Eisen-Gehaltes bei verschiedenen Verpackungen

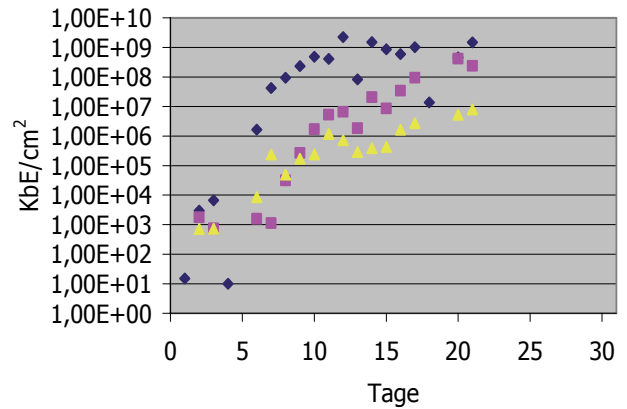


Abb. 11: Durchschnittliche Veränderung des Oberflächenkeimgehaltes bei verschiedenen Verpackungen (\*KbE: Kolonie bildende Einheiten)

Legende zu Abb. 7-9 und 11: ◆ 5°C, lose verpackt ■ 5°C, vakuumiert ▲ 5°C, Schutzgas

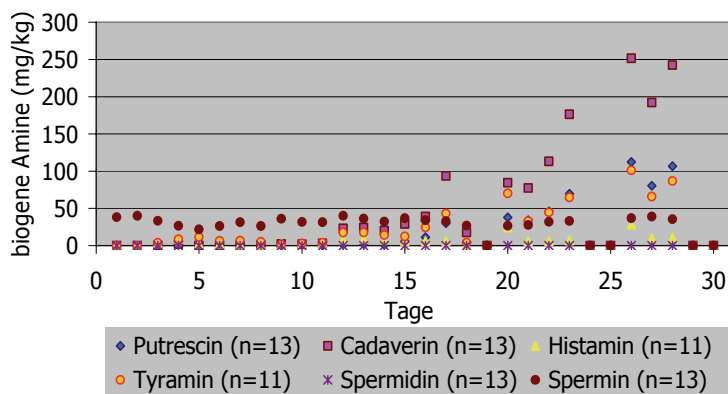


Abb. 10: Durchschnittliche Veränderung des Gehaltes an biogenen Aminen im Verlauf der Lagerung (+5 °C, lose verpackt)