IXth CONFERENCE OF EUROPEAN MEAT RESEARCH WORKERS
Budapest, September 4-11, 1963

PROBLEME DER LABORKONTROLLE IN MODERNER INDUSTRIELLER HERSTELLUNG VON RÄUCHERWAREN

Ing. D. KLIMA
Forschungsinstitut für Fleischwirtschaft
Brno, ČSSR

Die Sicherung guter und gleichmässiger Qualität fertiger Räucherwaren benötigt eine stetige Laborkontrolle des ganzen Herstellungsprozesses, d.h. von benütztem Rohstoff bis zu fertigem Produkt. Solche Kontrolle muss genügend operativ sein, um auf Grund analytischer Befunde die nötigen technologischen Eingriffe vornehmen zu können. Die bestehenden analytischen Methoden sind jedoch völlig unbefriedigend. Sie sind zu langsam - manche sogar langsamer als der moderne kontinuierliche Herstellungsvorgang selbst.

Mit sukzessiver Beschleunigung des Herstellungsprozesses durch Einführung neuer Technologie kontinuierlicher Wanglinien muss Hand in Hand auch eine Beschleunigung der Laborkontrollen gehen. Deshalb mussten auch die bestehenden analytischen Methoden überprüft, bzw. neue, schnellere ausgearbeitet werden. Dabei bemühten wir uns die langsamen klassischen Methoden durch moderne physikalische Schnellmethoden zu ersetzen, die in anderen Zweigen der Lebensmittelindustrie benützt werden.

437

Die wichtigsten analytisch zu bestimmenden und in Qualitätsnormen einzelner Erzeugnisse festgelegten Qualitätsanzeiger sind Wasser-, Fett- und Salzinhalt. Bei der Überprüfung der Labormethoden hielten wir also im Auge vor allem das Bestimmen dieser drei Inhalte.

Von den auf diese Methoden gestellten Forderungen sind es nebst einer entsprechenden Genauigkeit hauptsächlich ihre Schnelle und Mindestarbeitsumfang. Die Dauer einer Messung soll nicht 30 Minuten überschreiten. Stetige Kontrolle eines künftig erwägten automatischen Betriebes wird noch schnellerer Methoden bedürfen, die im Stande wären das Analysenergebnis binnen einiger Sekunden zu signalisieren.

Bestimmung des Wasserinhaltes:

Klassische Methode zur Bestimmung des Wasserinhaltes in Lebensmitteln ist Trocknung bei 105°C. Diese Methode bringt die genauesten Ergebnisse, die Analysendauer ist aber für eine operative Kontrolle durchaus unbefriedigend. Deshalb wurde diese Methode verschiedentlich modifiziert, indem man höhere Temperatur für kürzere Zeit benützte, jedoch nachteilig für die Genauigkeit. Weitere oft angewandte Methode ist eine direkte Bestimmung des Wasserinhaltes durch Abdestillierung mittels azeotropische Destillation z.B. mit Xylol. Wie auch relativ schnell und genau, ist diese Methode für grössere Analysenserien kaum anwendbar. Sie nimmt nämlich beträchtliche Anzahl von Destillierapparatüren in Anspruch.

Im Streben nach beschleunigter Bestimmung des Wasserinhaltes in Räucherwaren wurden physikalische Methoden gesucht, die entsprechend schnell wären, dabei es aber gestatten würden, beliebig oft die Anlage für selbsttätige Regulierung kontinuierlicher Herstellungsvorgänge zu benützen. Zu diesen Methoden gehört z.B. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstante, die beide schon seit langem in anderen Produktionszweigen angewendet werden. Anlagen zur Bestimmung der erwähnten Werte sind meistens anspruchsfrei und Ergebnisse sind sofort bekannt. Keine dieser Messun-

Die wichtigsten analytisch zu bestimmenden und in Qualitätsnormen einzelner Erzeugnisse festgelegten Qualitätsanzeiger sind Wasser-, Fett- und Salzinhalt. Bei der Überprüfung der Labormethoden hielten wir also im Auge vor allem das Bestimmen dieser drei Inhalte.

Von den auf diese Methoden gestellten Forderungen sind es nebst einer entsprechenden Genauigkeit hauptsächlich ihre Schnelle und Mindestarbeitsumfang. Die Dauer einer Messung soll nicht 30 Minuten überschreiten. Stetige Kontrolle eines künftig erwägten automatischen Betriebes wird noch schnellerer Methoden bedürfen, die im Stande wären das Analysenergebnis binnen einiger Sekunden zu signalisieren.

Bestimmung des Wasserinhaltes:

Klassische Methode zur Bestimmung des Wasserinhaltes in Lebensmitteln ist Trocknung bei 105°C. Diese Methode bringt die genauesten Ergebnisse, die Analysendauer ist aber für eine operative Kontrolle durchaus unbefriedigend. Deshalb wurde diese Methode verschiedentlich modifiziert, indem man höhere Temperatur für kürzere Zeit benützte, jedoch nachteilig für die Genauigkeit. Weitere oft angewandte Methode ist eine direkte Bestimmung des Wasserinhaltes durch Abdestillierung mittels azeotropische Destillation z.B. mit Xylol. Wie auch relativ schnell und genau, ist diese Methode für grössere Analysenserien kaum anwendbar. Sie nimmt nämlich beträchtliche Anzahl von Destillierapparatüren in Anspruch.

Im Streben nach beschleunigter Bestimmung des Wasserinhaltes in Räucherwaren wurden physikalische Methoden gesucht, die entsprechend schnell wären, dabei es aber gestatten würden, beliebig oft die Anlage für selbsttätige Regulierung kontinuierlicher Herstellungsvorgänge zu benützen. Zu diesen Methoden gehört z.B. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstante, die beide schon seit langem in anderen Produktionszweigen angewendet werden. Anlagen zur Bestimmung der erwähnten Werte sind meistens anspruchsfrei und Ergebnisse sind sofort bekannt. Keine dieser Messun-

gen sind bei Proben mit relativ hohem Elektrolytinhalt anwendbar, z.B. Natriumchlorid, wie es bei Fleischindustrieprodukten der Fall ist. Die Leitfähigkeit solcher Proben wird mehr durch Salzinhalt beeinflusst als durch Wasserinhalt selbst.

Messung der Dielektrizitätskonstante beruht auf Unterschiedlichkeit zwischen Dielektrizitätskonstante der Luft, die dem Werte eins gleich ist, und anderer Stoffe, dessen Wert höher liegt. Dielektrizitätskonstante der meisten Festkörper, wie Eiweiss, Fett, Salz u.ä., liegt zwischen 3 und 10, die von Wasser ist dagegen ziemlich hoch, gleich 81. Messung der Dielektrizitätskonstante ist nur an schlecht leitenden Stoffen möglich, deren Leitfähigkeit tiefer liegt als $10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Leitfähigkeit von Fleisch und Fleischprodukten ist stellenmässig zirka tausendmal höher, wodurch eine direkte Anwendung dieser Methode unmöglich wird. Bei Überprüfung ihrer Verwendbarkeit untersuchten wir diverse Frequenzen von 400 Hz bis 30 MHz, jedoch erfolglos. Um diese Messung der Dielektrizitätskonstante auch für Wasserinhaltsbestimmung in Fleischindustrieprodukten anwendbar zu machen, benützten MOHLER und ELWOOT (1) zur Messung einen Wasserextrakt, ausgelaugt mittels Dioxan. Trotz relativer Schnelligkeit (eine Analyse dauert zirka 8 - 10 Minuten) und zufriedenstellender Genauigkeit ist diese Methode für serienartige Bestimmungen nicht geeignet, da sich der gewisse Arbeitsaufwand mit Anreibung der Proben und Filtrierung der Extrakte nachteilig auswirkt, abgesehen von hohem Verbrauch der Extraktionsmittel.

Mit der Entfaltung der Kenntnisse über Aufbau der Materie und über verschiedenartige radioaktive Strahlungen wurde eine ganze Reihe physikaler analytischer Methoden erforscht, die unter gewissen Bedingungen auch zur Bestimmung des Wasserinhaltes in diversen Rohstoffen und Produkten anwendbar sind. Von diesen Methoden wird in letzter Zeit vor allem die Messung magnetischer Kernresonanz und Energieabsorbtion schneller Neutrons in Anwendung gebracht.

Mittels Messung der magnetischen Kernresonanz wurde anfangs die Atomstruktur studiert. Für analytische Betriebszwecke benützten die Methode erstmalig im Jahre 1950 SHAW und ELSKEN (2) und stellten dabei fest, dass bei Äpfeln und Kartoffelgewebe gibt es eine lineare Abhängigkeit zwischen der Höhe des aufgenommenen Signals und dem Wasserinhalt. Nach den Literaturangaben hat diese Methode einige Grundverteils:

1) Schnelle: die Ermittlung fordert eine nur ganz kurze Zeit. Die ursprünglichen 3 - 5 Minuten wurden auf blos 30 Sekunden verkürzt, die zur Abmessung und Ablesung der Werte nötig sind.

2) undestruktive Technik: die Probe bleibt nach dem Messverfahren unverändert und unbeschädigt, sodass es möglich ist sie für eine weitere Analyse neu zu verwenden oder der Fertigung zurückzustellen.

3) eine minimale Probezubereitung: die Probe kann in jedweder Form angewandt werden, mit gleich welcher Struktur, lediglich nur ihre Homogenisierung ist nötig.

4) eine universelle Anwendbarkeit.

Bestimmung des Wasserinhaltes durch nukleare Kernresonanz fand bis heute ihre grösste Verbreitung in Stärkeindustrie.

Unsere Untersuchungen bestätigen jedoch, ebenso wie Arbeiten von STEFFA, BLANCK, WIERBICKI und COOPER (3), dass diese Methode für analytische Zwecke der Fleischindustrie unbrauchbar ist, da das aufgenommene Signal durch Fettinhalt und Art der Wasserbindung beträchtlich beeinflusst wird.

Auch die Absorbtionsmethode schneller Neutrone ist relativ specifisch. Die Messung verläuft so, dass die Probe mit einem Strom schneller Neutrone bestrahlt wird, die nach Kollision mit Leichtatomen, vor allem mit Wasserstoff, bestimmten Teil ihrer Energie verlieren. Dieser Energieverlust ist der Wasserstoffkonzentration proportionell. Für Fleisch und Fleischprodukte ist diese Methode kaum anwendbar, da Fett ebensoviel Wasserstoff enthält wie Wasser. Infolgedessen ist der Messwert neben dem Wasserinhalt auch vom Fettinhalt abhängig.

Wie aus dieser ganzen Übersicht hervorgeht, ist keine von den physikalischen, in manchen anderen Abzweigen der Lebensmittelindustrie zur Wasserinhaltbestimmung benützten Schnellmethoden auch für analytische Zwecke in der Fleischindustrie anwendbar. Die einzige Methode, die für Wasserinhaltbestimmung in Fleischprodukten als ausreichend specifisch in Frage kommt, ist die Probentrocknung mit Gewichtsverlustbestimmung. Diese Methode in klassischer Durchführung ist jedoch für eine Kontrolle moderner Fliessfertigung völlig unbrauchbar. Deshalb ist man bestrebt die Trocknungszeit auf das Minimum zu verkürzen. Dies ermöglicht Benützung höherer Trocknungstemperaturen und Verbesserung des Wärmeüberganges.

Durch Temperatursteigerung in üblichem Labortrockner wurde die wunschmässige Trocknungszeit nicht erzielt. Wir liessen die Temperatur bis auf 190°C steigen. Für diese Prüfungen bedienten wir uns gut homogenisierten Proben (Würstchenbrät, Preschauer Dauerwurst, Kabanos, Schinkenwurst, rohes Rindfleisch) und stellten ihren Wasserinhalt jeweils in bestimmten Zeitintervalen fest. Praktisch wurde dies so durchgeführt, dass in die richtig temperierte Trocknungsanlage Schalen mit eingewägten Proben einziger Art gegeben wurden. Nach bestimmten Zeitintervalen wurden die Schalen aus dem Trockner herausgezogen und nach Abkühlen im Exsikkator abgewogen. Resultate dieser Versuche fassen wir in nachstehenden Tabellen (Nr. 1 bis 5) zusammen:

441

Tabelle Nr. 1:

Trocknungsverlauf der Würstchenbrätmasse
bei verschiedenen Temperaturen

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in % 150°C	170°C	190°C
10	22,5	30,1	33,1
20	43,2	54,2	56,3
30	53,6	57,6	58,7
40	48,8	58,4	58,6
50	59,1	58,7	59,0
60	59,0	58,6	58,8

Wasserinhalt im Probestück, festgestellt durch Trocknung bei 105°C, beträgt 59,1 %.

Tabelle Nr. 2:

Trocknungsverlauf der Preßhauer Dauerwurst
bei verschiedenen Temperaturen

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in % 150°C	170°C	190°C
10	9,5	10,9	15,2
20	17,6	21,2	27,8
30	25,1	27,5	28,4
40	27,5	29,1	28,6
50	28,3	28,8	28,6
60	28,7	28,3	29,3

Wasserinhalt im Probestück, festgestellt durch Trocknung bei 105°C, beträgt 29,0 %.

442

Tabelle Nr. 3:

Trocknungsverlauf des Kabanos
bei verschiedenen Temperaturen

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in % 150°C	170°C	190°C
10	20,2	28,4	31,5
20	40,2	50,1	51,7
30	50,5	54,6	56,8
40	53,6	56,5	57,4
50	55,2	56,3	56,8
60	56,3	56,7	56,8

Wasserinhalt im Probestück, festgestellt durch Trocknung bei 105°C, beträgt 56,4 %.

Tabelle Nr. 4:

Trocknungsverlauf der Schinkenwurst
bei verschiedenen Temperaturen

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in % 150°C	170°C	190°C
10	24,5	27,5	33,2
20	39,9	49,7	52,5
30	51,7	54,7	57,0
40	54,2	56,8	56,8
50	55,9	56,2	56,5
60	56,3	56,9	57,1

Wasserinhalt im Probestück, festgestellt durch Trocknung bei 105°C, beträgt 56,4.

Tabelle Nr. 5:

Trocknungsverlauf des Rindfleisches
bei verschiedenen Temperaturen

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in % 150°C	170°C	190°C
10	21,5	35,1	49,2
20	46,3	50,8	52,8
30	50,9	52,5	53,5
40	53,4	53,0	53,1
50	52,3	52,9	53,3
60	53,0	53,8	54,4

Wasserinhalt im Probestück, festgestellt durch Trocknung bei 105°C, beträgt 54,0 %.

Aus den ermittelten Werten ist ersichtlich, dass die Trocknung bei 150°C minimal 60 Minuten benötigt, bei 170°C 50 Minuten, bei 190°C 40 Minuten. Temperatursteigerung bis auf 190°C führt zur genügenden Trocknungsbeschleunigung nicht. Bei 190°C und höheren Temperaturen erfolgt ausserdem auch eine beträchtlichere Zerlegung des Probestücks, was eine ungenaue Wasserinhaltbestimmung zur Folge hat. Eine Trocknungsbeschleunigung der Probe ermöglicht lediglich verbesserter Wärmeübergang aus dem Milieu in die getrocknete Probe.

Das oft vorgeschlagene Erwärmungsverfahren mittels Infrarotstrahlen ist relativ schnell, jedoch hat es einen prinzipiellen Nachteil zu verzeichnen, u.zw. schwierige Temperaturregulation. Das kann eine ungenügende Austrocknung der Probe oder auch ihre Zerlegung zur Folge haben.

Ein weiteres, relativ erfolgreiches Erwärmungsverfahren ist ein direkter Kontakt metallischer Trocknungsschalen, in welchen die Probe dünnschichtig aufgestrichen ist, mit einer

massiven, auf gewünschte Temperatur erwärmten Metallplatte. Auf diesem Prinzip wurden einige Arten von Trocknungsanlagen bereits gebaut.

Um die Anwendbarkeit dieses Trocknungsverfahrens auch für Fleischprodukte zu überprüfen, unternahmen wir Wasserinhaltsproben in einer kleinen tunnelartigen Trocknungsanlage für drei Aluminiumschalen. Die Metallplatte wurde auf 130°C temperiert. Ergebnisse sind aus der Tabelle Nr. 6 ersichtlich.

Tabelle Nr. 6:

Trocknung der Leberwurst im Schnelltrockner bei 130°C

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in %
15	29,8
30	32,2
60	35,4
90	37,2

Wasserinhalt der durch Trocknung bei 105°C untersuchten Probe beträgt 37,1 %.

Aus den angeführten Resultaten ist ersichtlich, dass durch Trocknung bei 130°C die Trocknungszeit keinerlei herabgesetzt wurde. Eine vollkommene Ausgetrocknung der Probe fordert 70 - 90 Minuten Zeit. Deshalb erhöhten wir in weiteren Versuchen die Temperatur auf 150°C. Trocknungsergebnisse bei dieser Temperatur sind in der Tabelle 7 angeführt.

445

Tabelle Nr. 7:

Trocknung der Tourist-Salami im Schnelltrockner bei 150°C

Trocknungszeit in Minuten	Wasserinhalt in %
15	33,5
30	38,2
45	39,8
60	40,3

Wasserinhalt im Probestück, festgestellt durch Trocknung bei 105°C, beträgt 40,2 %.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass durch Temperatursteigerung auf 150°C bei diesem System die Trocknungszeit der Fleischprodukte auf 45 - 50 Minuten herabgesetzt wird.

Um die Trocknungszeit auf eine annehmbare herabzusenken installierten wir an die Decke des Trocknungsraumes 250 W-Infralampen, wodurch wir die Trocknungszeit auf zirka 20 Minuten verkürzten. Diese Adaptation verursachte jedoch eine wesentliche Vergrösserung des Trocknungsraumes auf mehr als das Doppelte und die ganze Einrichtung wurde dadurch empfindlicher und komplizierter. Deshalb umbauten wir die Trocknungsanlage in dem Sinne, dass wir die Infrarotlampen durch zwei an der Tunneldecke angebrachten Heizspiralen ersetzten. Dadurch wurde eine beträchtliche Kubaturverminderung und Formveredelung des Trocknungsraumes sowie auch eine Herabsetzung des Elektrostrom-Leistungsbedarfes erzielt.

Da die strahlende Heizquelle (obere Glühspiralen) gegebenenfalls nur eine behilfliche Wärmequelle ist, beschränken sich die Nachteile z.B. der Infrarotlampen auf ein Minimum. Bei dieser Anordnung zeigt sich weder der Einfluss der Spannungsschwankungen noch der Entfernungsänderung der Strom-

anlage von der Oberfläche der getrockneten Probe usw. so schädlich wie es bei Anwendung der alleinen Infrarotlampen der Fall ist.

Nach einerVersuchsserie, mittels welcher wir die für die Probentrocknung bedürftige Zeitdauer, die Heizplattentemperatur und die Stromintensität der Heizspiralen ermittelten, gelangen wir zum Resultat, dass für eine ausreichende Probentrocknung von Fertigprodukten im Schnelltrockner 15 Minuten genügen.

Eine weitere Verkürzung der ganzen Operation beim Bestimmen des Wasserinhalts in Rohstoffen wie auch in Fertigprodukten wird durch Benützung moderner Analysen-Schnellwaage und richtiger Arbeitsorganisation beim Wägen ermöglicht. Bei Benützung der Schnellwaage "Mecpta P2 - 200" verkürzt sich die zum Abwägen der Trocknungsschale, Einwägen von 10 g Probe und Registrieren dieser Werte auf 100 Sekunden, wobei das Abwägen der ausgetrockneten Probe einschliesslich Registrierung des Resultats minimal 20 Sekunden dauert. Diese Waage ermöglicht Werte von 0,02 g abzulesen, was beim 10 g - Einwägen der Proben eine Messgenauigkeit von 0,2 % bedeutet. So eine Messgenauigkeit ist für Betriebskontrollzwecke völlig ausreichend. Diese Art von Wasserinhaltbestimmung ermöglicht das Analysenresultat in 20 Minuten nach Probeempfang zu gewinnen, wobei der Arbeitsaufwand bei dieser Methode ganz minimal ist, sodass ein angelernter Arbeiter im Stande ist in 1 Stunde bis zu 30 Analysen zu unterbehmen.

Fettbestimmung

Für Fettbestimmung existiert praktisch eine einzige schnelle Physikalmethode, d.i. Messung der magnetischen Kernresonanz, jedoch unter der Voraussetzung, dass der Wasserinhalt niedrig und konstant ist. Diese Bedingung wird aber bei Fleisch und Fleischprodukten nicht erfüllt.

Die üblich angewandte Methode - Extraktion nach Soxhlet - ist zu langsam. Wesentlich schneller ist schon die modifizier-

te butyrometrische Methode, die eine Fettbestimmung in 15 - 20 Minuten ermöglicht. Ein Nachteil der meisten laufend fabrizierten Butyrometer ist zu kleines Einwägen, weswegen sie für Fleischproduktenproben unbrauchbar werden. Für Analysen dieser Produkte entspricht gut das butyrometrische Gefäss nach Babcok, das in den USA häufig benützt wird. Dieser Gefäss gestettet es, Einwägen von 1 oz (cca 30 g) anzuwenden, was für minder homogene Materiale sehr günstig ist.

Weitere gebräuchliche Methode ist die Schnellextraktion der Proben mit einem organischen Lösungsmittel im Mixapparat und Bestimmung des specifischen Gewichtes oder der Hochfrequenzimpedanz des Filtrats.

Man kann sagen, dass die butyrometrische wie auch die Schnellextraktionsmethode mit ihren Zeiten (max. 20 - 30 Min.) relativ gut entsprechen.

Salzbestimmung

Für Bestimmung des Salzinhaltes in Fleischprodukten existiert eine einzige schnelle physikalische Methode, u.zw. Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Da aber diese Bestimmung durch Fett- und Wasserinhalt wesentlich beeinflusst wird, ist diese Methode nur beschränkt anwendbar - für Salzinhaltbestimmung in reiner Muskulatur, z.B. bei gesalzten Keulen. Für diese Messung wurde sogar ein Specialgerät entwickelt, sog. Salzmeter - Modell CDM 2 - der dänischen Firma Radiometer, mit Einstichelektrode. Für Fertigwarenkontrolle ist dies wegen Schwankungen des Wasser- und Fettinhalts unanwendbar. Deshalb ist bei diesen Produkten die Wasserextraktions-Schnellmethode zu benützen und den NaCl-Inhalt im Filtrat mit der üblichen Titriermethode zu bestimmen.

Nach gründlicher Auswertung aller für Bestimmung des Wasser-, Fett- und Salzinhaltes benützten Methoden wurde festgestellt, dass für Fleisch und Fleischprodukte keine der modernen physikalischen Schnellmethoden anwendbar ist. Deshalb müssen - von den bestehenden ausgehend - diese Methoden durch zutreffliche Modifizierung des ganzen Vorganges und durch Arbeitsorganisation beschleunigt werden.

448

1/ K. MÖHLER, K. SIEVOGT : Die Schnelwasserbestimmung in Fleisch und Fleischwaren durch Messung der Dielektrizitätkonstante.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 56, 46, 1954

2/ T. M. SHAW, R.H. EISKEN : Technique for Nuclear Magnetic Resonance Measurement on Granular Hygroskopic Materials.
J. Appl. Physics 26, 313, 1955

3/ R. K. STEFFA, C. A. BLANCK, E. WIERBICKI, G.E. COOPER : Nuclear Magnetic Resonance in Meats Research.
Food Research 24, 210, 1959