

PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y EL CONTENIDO DE PIGMENTOS DE LA CARNE DE VACUNO POR TRANSMITANCIA EN EL INFRARROJO CERCANO

Oliván M., de la Roza B., Martínez M.J., Mocha M.
S.E.R.I.D.A. Apdo 13, 33.330 Villaviciosa, Asturias

INTRODUCCIÓN

Desde la primera aplicación de la tecnología NIRS a los productos cárnicos (Ben-Gera y Norris 1968), se han realizado numerosos estudios que han permitido el desarrollo de calibraciones para predecir las características físico-químicas y sensoriales de la carne. Todo ello con el fin de desarrollar métodos no destructivos que permitan conocer la calidad del producto de forma rápida y precisa, incluso para aplicación *on-line* en la cadena de procesado (Togersen et al. 1999).

El objetivo de este trabajo fue desarrollar ecuaciones de predicción para determinar el contenido de humedad, proteína, grasa y pigmentos hemínicos en la carne de vacuno, a partir de los espectros obtenidos por transmitancia en el infrarrojo cercano (NIR). Con el fin de optimizar las ecuaciones de predicción se compararon los resultados obtenidos sin pretratamiento de los datos o utilizando el SNVD "Standard normal variate and detrend" (Barnes et al. 1989), una combinación de pretratamientos matemáticos de los espectros cuya finalidad es minimizar las interferencias multiplicativas ocasionadas por la dispersión, el tamaño de partícula y las diferentes presiones de empaquetamiento de las cápsulas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se analizaron un total de 318 muestras de carne de vacuno de las razas Asturiana de los Valles y Asturiana de la Montaña. Dichas muestras se obtuvieron del músculo *longissimus thoracis* a nivel de la 6ª costilla. Se picó la carne con una trituradora eléctrica hasta conseguir una mezcla homogénea, evitando las pérdidas de jugo, se envasó al vacío y se conservó congelada a -24° C durante un tiempo máximo de 3 meses. Antes de realizar los análisis se descongeló de forma lenta, manteniéndola a 4°C durante 24 horas.

Los análisis químicos de la carne se realizaron por duplicado. Se analizó el contenido de humedad (humedad-ISO) por el método de referencia (ISO 1442-1973) y mediante el uso de un analizador termogravimétrico MAC-500 de LECO Inst (humedad-MAC). La grasa se determinó mediante extracción Soxhlet (ISO 1443-1973), la proteína a partir del contenido de nitrógeno (N x 6,25) por el método Kjeldahl (ISO 937-1978) y los pigmentos hemínicos mediante el método de Hornsey (1956) modificado, expresando el resultado como absorbancia a 512 nm.

Los espectros de las muestras fueron recogidos por duplicado como $\log 1/T$, siendo T la medida de la transmitancia, en un equipo Feed Analyzer 1265 de Infratec, con un rango de lectura entre 850 y 1050 nm, a intervalos de 2 nm.

Se desarrollaron las calibraciones mediante el software WinISI (versión 1.02), utilizando el método de regresión mínima cuadrática modificada (MPLS) (Shenk y Westerhaus 1993), habiéndose eliminado previamente las muestras atípicas de la población utilizando la distancia de Mahalanobis (estadístico $H > 3$) al espectro promedio (Shenk y Westerhaus 1991). Las ecuaciones se desarrollaron con los datos espectrales en $\log 1/T$ o aplicando la corrección SNVD como pretratamiento matemático, con la 2ª derivada espectral, de acuerdo con otros autores (Lanza 1983, Mitsumoto et al. 1991, McElhinney et al. 1999), y 4 puntos espectrales para los segmentos y espacios intersegmentos (2,4,4).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la composición media, los valores máximo y mínimo y la desviación estándar (DE) de las muestras analizadas. Se observa que el porcentaje de humedad obtenido mediante el método de referencia (ISO 1442) fue superior al valorado mediante el analizador termogravimétrico MAC-500. En este último no se mezcló la carne con arena, lo que originó la formación de una costra que posiblemente impidió la extracción correcta de la humedad.

Tabla 1. Composición química de la población.

Componente	Media	Rango	DE
Humedad MAC-500 (%)	73,87	68,45 – 75,87	1,37
Humedad ISO (%)	74,49	70,68 – 76,44	1,42
Grasa (%)*	2,66	0,56 – 6,65	1,72
Proteína (%)*	22,43	20,78 – 24,06	0,61
Pigmentos (absorbancia)	0,504	0,21 – 0,87	0,13

* respecto a materia fresca

La Tabla 2 muestra los estadísticos de calibración obtenidos para cada componente estudiado. En general, la aplicación del pretratamiento SNVD permitió obtener mejores calibraciones (en base a menores errores de calibración y validación cruzada y mayores coeficientes de determinación). Esto concuerda con los resultados obtenidos por Ding et al. (1999) y Ding y Xu (1999), quienes demostraron que la corrección SNVD mejoraba la diferenciación de carne picada de pollo, ternera o canguro, ya que permitía corregir el efecto de tamaño de partícula ocasionado por el picado de la muestra. Dicho efecto también se consigue cuando se aplica la transformación de la segunda derivada respecto a la primera derivada (Mitsumoto et al. 1991).

Tabla 2. Estadísticos de las ecuaciones de calibración.

Componente	N	T	PT	Pend.	EEC	R ²	EEVC	r ²
Humedad-MAC	144	7	Ninguno	1,004	0,634	0,687	0,679	0,643
	150	8	SNVD	1,024	0,629	0,787	0,683	0,749
Humedad-ISO	97	10	Ninguno	1,061	0,359	0,903	0,411	0,874
	105	6	SNVD	0,996	0,343	0,939	0,365	0,931
Grasa	46	3	Ninguno	0,996	0,428	0,925	0,468	0,912
	52	9	SNVD	0,986	0,344	0,958	0,443	0,931
Proteína	114	4	Ninguno	0,979	0,519	0,217	0,547	0,136
	118	5	SNVD	0,985	0,460	0,385	0,483	0,320
Pigmentos	291	7	Ninguno	1,042	0,055	0,804	0,057	0,790
	286	9	SNVD	0,990	0,032	0,921	0,034	0,914

n: número de muestras; T: número de términos de la ecuación PLS; PT: pretratamiento matemático; Pend: pendiente de la calibración; EEC: error estándar de la calibración; R²: coeficiente de determinación de la calibración; EEVC: error estándar de la validación cruzada; r²: coeficiente de determinación de la validación cruzada

Los valores de r² y EEVC obtenidos tras aplicar el pretratamiento SNVD confirman la elevada precisión de las ecuaciones para predecir la humedad-ISO, la grasa y los pigmentos. Los estadísticos de predicción de la humedad-MAC fueron peores, hecho concordante con los mayores errores estándar de laboratorio obtenidos al determinar la humedad en el autoanalizador MAC-500. Los coeficientes de determinación para los pigmentos hemínicos, tanto en la calibración (R²=0,92) como en la validación cruzada (r²=0,91) concuerdan con los resultados obtenidos por Mitsumoto et al. (1991), quienes al analizar filetes de vacuno de 1cm de espesor describieron un coeficiente de correlación R=0,946 entre la concentración de pigmentos totales y la densidad óptica registrada por transmitancia entre 680 y 1235 nm.

Es preciso resaltar los bajos coeficientes de las calibraciones para la proteína. Se han observado dificultades para predecir la proteína de la carne por el método NIRS (Lanza 1983, Mitsumoto et al. 1991, Togersen et al. 1999, Oliván et al. 1999) lo cual se ha sugerido que podría deberse a diferencias analíticas entre la determinación de nitrógeno por el método Kjeldhal y la medida espectral de los enlaces de nitrógeno por espectroscopía en el infrarrojo cercano (Lanza 1983) o al pequeño rango de concentración de la proteína en la carne de vacuno (Oliván et al. 1999), aunque en este estudio parece estar más relacionado con la ausencia de picos espectrales en las bandas de absorción de proteína a 910 y 1020 nm (Osborne y Fearn 1986).

La Tabla 3 recoge los estadísticos de las calibraciones tras aplicar un fichero de repetibilidad, con el fin de minimizar el efecto de la temperatura ambiental y la presión de preparación de las muestras (Shenk y Westerhaus 1991). El uso de este fichero produjo un aumento de los errores de calibración y validación cruzada y una disminución de los coeficientes de determinación, aunque se aconseja su aplicación porque permite desarrollar calibraciones más robustas (Puigdomenech et al. 1995) ya que elimina las posibles incidencias debidas a cambios en la temperatura ambiental o a la preparación de las muestras por distintos operadores.

Tabla 3. Estadísticos de calibración tras aplicar el fichero de repetibilidad.

Componente	N	T	PT	Pend.	EEC	R ²	EEVC	r ²
Humedad-MAC	150	8	SNVD	1,069	0,669	0,759	0,712	0,727
Humedad-ISO	105	6	SNVD	1,043	0,379	0,925	0,397	0,918
Grasa	52	5	SNVD	1,011	0,434	0,934	0,463	0,923
Proteína	118	5	SNVD	1,026	0,455	0,399	0,472	0,361
Pigmentos	286	8	SNVD	0,923	0,033	0,916	0,034	0,913

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barnes R.J., Dhanoa M.S., Lister S.J. 1989. *Appl. Spectrosc.* 43: 772-777.
- Ben-Gera I., Norris K.H., 1968. *J. Food Sci.* 33, 64.
- Ding H.B., Xu R.J. 1999. *J. Food Sci.* 64 (5): 814-817.
- Ding H.B., Xu R.J., Chan D.K. 1999. *J. Sci. Food Agric.* 79: 1382-1388.
- ISO 1442-1973. Determination of moisture content. International Standards. Meat and meat products. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 1443-1973. Determination of total fat content. International Standards. Meat and meat products. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 937-1978. Determination of nitrogen content. International Standards. Meat and meat products. International Organization for Standardization, Geneva.
- Hornsey H.C. 1956. *J. Sci. Food Agric.* 7: 534-540.
- Lanza E. 1983. *J. Food Sci.* 48: 471-474.
- McElhinney J., Downey G., Fearn T. 1999. *J. Near Infrared Spectroscopy* 7: 145-154.
- Mitsumoto M., Maeda S., Mitsuhashi T., Ozawa S., 1991. *J. Food Sci.* 56: 1493-1496.
- Oliván M., Osoro K., de La Roza B., Modroño S., Martínez M.J., Mocha M. 1999. En "New developments in guaranteeing the optimal sensory quality of meat." Ed. F. Toldrá & D. Troy. Osborne B.G. y Fearn T. 1986. *Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis*. Longman Scientific and Technical, 200 pp. New York, USA.
- Puigdomenech A., Garrido A., de la Roza B., Lucena B., Aragay M., Martínez A. 1995. En "Leaping ahead with near infrared spectroscopy". Eds. Batten G.D., Flinn P.C., Welsh L.A., Blakeney A.B. Australia. pp. 107-110.
- Shenk J.S. y Westerhaus M.O. 1993. *Analysis of Agricultural and Food Products by Near Infrared Reflectance Spectroscopy*. Monograph. Infracore International, 103 pp. USA.
- Shenk J.S. y Westerhaus M.O. 1991. *Crop. Sci.* 31: 1694-1696.
- Togersen G., Isaksson T., Nilsen B.N., Bakker E.A., Hildrum K.I. 1999. *Meat Science* 51: 97-102.