



Messung des Fettgehaltes von Lebensmitteln mittels NMR-Technologie

Ulf Sengutta

CEM GmbH

Die Gehalte an Feuchte bzw. Feststoff sowie Fett sind wichtige Kontrollparameter bei der Qualitätskontrolle laufender Lebensmittelproduktionen und der Eingangskontrolle von Rohstoffen. Problematisch ist jedoch die Zeitintensität der Analyse, da das Ergebnis häufig erst Stunden später nach Analysebeginn vorliegt und somit ein schnelles Eingreifen in die laufende Produktion verhindert. Hier stellt der Fettanalysator Oracle (Abbildung 1) als Mikrowellen- und NMR-Verbundgerät eine schnelle, lösungsmittelfreie und kalibrationsfreie Technologie bei präzisen Ergebnissen dar. Es kann zur Fettbestimmung unter anderem bei Molkereiprodukten,



Abb.1: Fettanalysator Oracle

Fleisch- und Wurstwaren, Fisch, Tierfutter, Dressings, Ketchup, Mayonnaise, Margarine und Butter, Keksen, Cracker und anderen Snacks eingesetzt werden. Eine Gemeinsamkeit zeichnet alle diese Lebensmittel aus: Sie bestehen aus extrem viel – häufig bis zu 70 % – Wasser, was bislang die Fettmessung schwierig gestaltete.

Anforderungen der modernen Prozessanalytik

Moderne Produktionsverfahren sind gekennzeichnet durch das Erzielen höherer Umsätze und schnellerer Produktion, kontinuierliche Verfahrensabläufe, Automatisierung sowie standardisierte

Produktqualität. Dieses stellt an die begleitende und überwachende Analytik neue Anforderungen, wie z. B. aktive Arbeitssicherheit, Schnelligkeit, Einbindung in Informationssysteme, Verlagerung der Messung vom analytischen Labor hin zum Produktionsort, robuste Apparaturen ("Handschuhtauglichkeit") sowie einfache Handhabung durch teilweise nur angelerntes Personal.

Natürlich spielt der auch Kostenaspekt eine große Rolle bezüglich der Amortisation eines Messgerätes. So bedient man sich häufig indirekter Messmethoden, die Spektren oder Signale erzeugen, die dann produktspezifischer Kalibrierungen bedürfen, was unter anderem Personalkosten für mehrere Monate zur Folge hat. CEM hat einen Fettanalysator für den universellen Einsatz bei unterschiedlichen Proben entwickelt. Hier müssen keine umfangreichen produktspezifischen Kalibrierungen für die verschiedenen Rezepturen durchgeführt werden. Die NMR-Technologie misst sämtliche Probenarten direkt im Gerät ohne vorherige Kalibration.

Wie ist der Arbeitsablauf im Oracle?

Der Arbeitsablauf besteht aus 3 Schritten:

1. Trocknung der Probe im Mikrowellentrockner Smart 6, um das gesamte Wasser innerhalb von 2 - 3 Minuten auszutreiben
2. Überführen der getrockneten Probe ins NMR Kernresonanzspektrometer (Trac-Modul), (Abbildung 2)
3. Fettmessung innerhalb von 30 Sekunden im Oracle Modul

Die Bedienung des Mikrowellentrockners und des Oracle Moduls erfolgt über einen Touch Screen. Die Software wurde so konzipiert, dass sie menügeführte

Arbeitsanweisungen analog zur Bedienung von Smartphones vermittelt. Komplizierte Spektren wie z. B. die Fettsignale werden von der Software direkt ausgewertet und der Anwender bekommt das Ergebnis zu sehen. Ein PC wurde so in das System integriert, dass auch angelerntes Personal ohne umfangreiche Schulung die Analysen selbstständig durchführen kann.



Abb. 2: Arbeiten am Oracle

Wie funktioniert die Kombination der Feuchte- & Feststoffbestimmung mit anschließender Fettmessung?

Die Fettbestimmung von Lebensmitteln mittels NMR ist eine zuverlässige Technik, die

- für eine Vielzahl von Proben universell einsetzbar ist,
- bei trockenen Proben schon lange etabliert ist,
- ohne toxische Lösemittel arbeitet,
- keine produktspezifische Kalibration erfordert,
- sehr schnelle Ergebnisse in weniger als einer Minute liefert
- sehr einfach zu bedienen ist.

Der Einsatz der NMR-Technologie für die Fettmessung ist nicht neu und wird bereits seit vielen Jahrzehnten für trockene Proben wie Nüsse, Schokolade oder Getreide eingesetzt. Allerdings

scheiterten frühe Versuche zur Fettanalyse von sehr feuchten Produkten wie Fleisch- und Wurstwaren, Molkereiprodukten, Ketchup oder Mayonnaise. Der Grund für diese Fehlschläge war der Störeinfluss des Wassers auf das Fettsignal.

Ergo: Vor der Fettbestimmung musste das Wasser aus der Probe ausgetrieben werden. Da aber Trocknungen im Trockenschrank mehrere Stunden dauern, scheiterte diese Idee bereits im Ansatz. Somit war es eine logische Konsequenz, das Smart 6 zur Probentrocknung innerhalb zwei Minuten der Fettmessung vorzuschalten.

Die Mikrowellentrocknung als direkte Trocknungsmethode ist schnell genug für die Prozesskontrolle und kann ohne Kalibrieraufwand für unterschiedliche Produkte und Sorten direkt am Produktionsort eingesetzt werden.

Als Mikrowellen-Feuchte/Feststoff-Analysensystem kommt das Smart 6 in den verschiedenen Produktionssparten seit Jahrzehnten zum Einsatz. Das Probengut wird dabei auf ein spezielles Probenträgermaterial (Glasfaserträger) gegeben und auf die im Mikrowellengerät eingebaute Waage gelegt (Abbildung 3). Dabei werden die Wassermoleküle der Probe im eingestellten Mikrowellenfeld erwärmt und ausgetrieben, ohne dass die Probe an der Oberfläche verkrustet und somit weiteren Wasseraustrieb verhindert. Über den integrierten Temperatursensor findet eine kontrollierte Erwärmung des Probengutes statt, so dass hier die Gefahr einer Zersetzung (z. B. Karamellisierung bei Kohlenhydraten) der Probe minimiert ist. Zur exakten Feuchtigkeitsbestimmung ist es nötig,



Abb. 3: Trocknung im Smart 6

das maßgebliche Mikrowellenfeld gleichmäßig auszubilden und stufenlos zu regeln. Die integrierte Analysenwaage nimmt während des Trocknungsprozesses ständig das Probengewicht auf und sorgt für die Abschaltung bei Gewichtskonstanz. Insbesondere für Substanzen mit hohem Wassergehalt (bis zu 99,9 %) ist dieses Verfahren dank seiner Schnelligkeit und Messgenauigkeit (Präzision von $\pm 0,1\%$ Trockensubstanz) für die At-line-Prozesskontrolle besonders geeignet.

Die so getrocknete Probe wird anschließend ins Oracle Modul, das NMR-Spektrometer, überführt. Die Fettmoleküle geben ein charakteristisches Signal, welches die Gerätesoftware des Oracle direkt in den Fettgehalt umrechnet und dem Benutzer anzeigt. Diese Fettmessung wird nicht durch Begleitsubstanzen wie Zucker, Salz, Aromastoffe, Geschmacksverstärker, Emulgatoren, Konservierungsmittel etc. verfälscht. Auch Farbunterschiede der Proben untereinander haben keinen Störeinfluss.

Hierzu wurde das Oracle in einer internationalen Evaluierungsstudie des akkreditierten Labors Actalia Cecalait [1] mit unterschiedlichsten Probenarten untersucht. Alle Probenarten wurden im Oracle auf ihren Wasser- und Fettgehalt hin untersucht und mit den Referenzgehalten verglichen, die auf Referenzmethoden basieren. Damit sind die Ergebnisse von unbekanntem Probenvergleichbar zu den Ergebnissen der Standardverfahren. Mehrere Molkerei-/Milchprobenarten wurden in der Studie untersucht: Sahne, Milchpulver, verschiedene Käse, saure Sahne, Joghurt, Dessert und Eiscreme, in einer Bandbreite von 0,5 bis 45,0% Fett.

Die Tabellen 1 bis 3 zeigen die Vergleichbarkeit der Oracle Fett-Ergebnisse mit den Standard Referenzmethoden der unterschiedlichen Lebensmittel.

Actalia stellte fest, dass der Oracle Fettanalysator alle genannten Molkereiprodukte mit der gleichen Richtigkeit und besserer Genauigkeit im Vergleich zu den nasschemischen Extraktionstechniken Röse-Gottlieb, Weibull-Berntrop

und Schmid-Bondzynski-Ratzlaff analysiert. Die Messdauer beträgt nur wenige Minuten und erfordert keine weitere Methodenentwicklung oder Kalibrierung. Insbesondere ergaben der Vergleich der Oracle- und Nasschemie-Ergebnisse einen sehr guten linearen Bestimmungskoeffizienten (R^2) von 1,000. Actalia kam auch zu dem Schluss, dass die Wiederholbarkeit des Oracle für alle Proben besser war als die Referenzchemie.

Wie oben beschrieben, kann man auch die Feuchte- und Fettbestimmung bei „trockenen“ Proben durchführen, wie z.B.

- Futtermittel,
- Snacks,
- Backwaren und Backzutaten,
- Cerealien, Getreide und Müsli,
- Schokolade und Bonbons,
- Roh-Kakao und Kakaobohnen,
- Nüsse und Marzipan,
- Vollmilchpulver,
- Stärke und Babynahrung,
- Eigelbpulver,
- Öle und Fette

Man kann diese trockenen Proben direkt, ohne vorgeschaltete Mikrowellentrocknung, im Oracle auf die Fettgehalte untersuchen.

Zusammenfassung und Ausblick

Der Umfang der Aufgaben in der Prozesskontrolle hat sich in vielen Industriezweigen in den letzten Jahren nicht zuletzt auch aufgrund geänderter Gesetzgebung deutlich verändert. Jetzt sind vermehrt Analysensysteme gefragt, die vor Ort oder direkt im Betrieb (At-Line) eingesetzt werden können. Vor allem muss bei diesem Einsatzgebiet ein besonderes Maß an Sicherheit und Bedienungskomfort berücksichtigt werden. Hier bietet sich das Oracle Analysensystem zur Feuchte- und Fettbestimmung an. Für die Bedienung des Gerätes ist kein Fachpersonal notwendig. Die Fettmessung ist schnell, matrixunabhängig und das Gerät ist gleich nach der Installation betriebsbereit. Es müssen im Gegensatz zu anderen Messverfahren keine umfangreichen produktspezifischen Kalibrationen durchgeführt

werden. Hinsichtlich der Arbeitssicherheit wurde durch das Verzichten von Säuren oder Lösungsmitteln mit dem Oracle ein neuer Standard gesetzt. Das Höchstmaß an Präzision wurde von vielen Anwendern überprüft und bestätigt. Damit können Rezepturen von Lebensmitteln direkt an den Grenzbereich eingeregelt werden, was entsprechende Erlössteigerungen zur Folge hat.

Literatur:

[1] Actalia Cevalait ORACLE Evaluation report, A. Qudotte, M. Esteves, JR Bondier, P. Trossat, Dezember 2017

Weitere Informationen:

[Video zur Studie](#)

[Produktinformation](#)

Tab. 1-3: Vergleichbarkeit der Oracle Fett-Ergebnisse mit den Standard Referenzmethoden

Samples	ORACLE 1	ORACLE 2	ORACLE mean	Reference results mean	Difference	Residue
Cream 1	44.34	44.32	44.33	44.19	0.14	0.09
Cream 2	21.88	21.86	21.87	21.87	0.00	-0.02
Cream 3	36.65	36.58	36.62	36.71	-0.10	-0.14
Cream 4	28.90	28.86	28.88	28.83	0.05	0.02
Dried milk 1	25.98	25.84	25.91	26.05	-0.14	-0.17
Dried milk 2	26.09	26.06	26.08	26.14	-0.07	-0.09
Dried milk 3	13.83	13.84	13.84	13.98	-0.15	-0.15
Dried milk 4	0.41	0.43	0.42	0.62	-0.20	-0.19
Processed cheese 1	28.39	28.31	28.35	28.22	0.13	0.10
Processed cheese 2	29.42	29.39	29.41	29.30	0.11	0.07
Processed cheese 3	22.63	22.66	22.65	22.48	0.16	0.14
Processed cheese 4	8.54	8.56	8.55	8.56	-0.01	-0.01
Hard cheese 1	34.77	34.60	34.69	34.90	-0.21	-0.25
Hard cheese 2	26.50	26.33	26.42	26.25	0.16	0.14
"Fromage Frais" 1	2.26	2.30	2.28	2.21	0.07	0.08
"Fromage Frais" 2	7.13	7.20	7.17	7.07	0.09	0.09
Soft cheese 1	29.64	29.69	29.67	29.62	0.04	0.01
Soft cheese 2	11.31	11.30	11.31	11.25	0.05	0.05
Sour cream 1	13.86	13.93	13.90	13.85	0.045	0.04
Sour cream 2	29.45	29.49	29.47	29.22	0.250	0.22
Yogurt 1	8.9	8.91	8.91	8.77	0.135	0.13
Yogurt 2	3.31	3.26	3.29	3.30	-0.015	-0.01
Yogurt 3	1.01	1.06	1.04	0.94	0.095	0.10
Yogurt 4	1.27	1.38	1.33	1.32	0.005	0.01
Dessert 1	6.68	6.71	6.70	6.67	0.025	0.02
Dessert 2	3.02	3.01	3.02	3.00	0.015	0.02
Dessert 3	5.19	5.22	5.21	5.37	-0.165	-0.16
Dessert 4	6.8	6.78	6.79	6.86	-0.070	-0.07
Ice cream 1	9.21	9.15	9.18	9.07	0.110	0.11
Ice cream 2	17.18	17.21	17.20	17.36	-0.165	-0.18

Samples highlighted in blue correspond to Cevalait's CRM.

The following table and figure present the results obtained:

g/100g	Cream	Sour cream	Yogurt	Cheese	Processed cheese	Dried milk	Ice cream	Milk dessert	All Samples
n	4	2	4	6	4	4	2	4	30
min	21.87	13.90	1.04	2.28	8.55	0.42	9.18	3.02	0.42
max	44.33	29.47	8.91	34.69	29.41	26.08	17.20	6.79	44.33
Y	32.90	21.54	3.58	18.55	22.14	16.70	13.18	5.48	16.80
S _y	9.66	10.87	3.61	13.43	9.54	12.14	5.81	1.78	12.53
d	0.02	0.15	0.06	0.04	0.10	-0.14	0.01	-0.05	0.02
S _d	0.10	0.14	0.07	0.13	0.08	0.06	0.14	0.09	0.12
S _{y,x}									0.122
S _{y,x} %									0.72
Slope									0.999
Bias									0.009

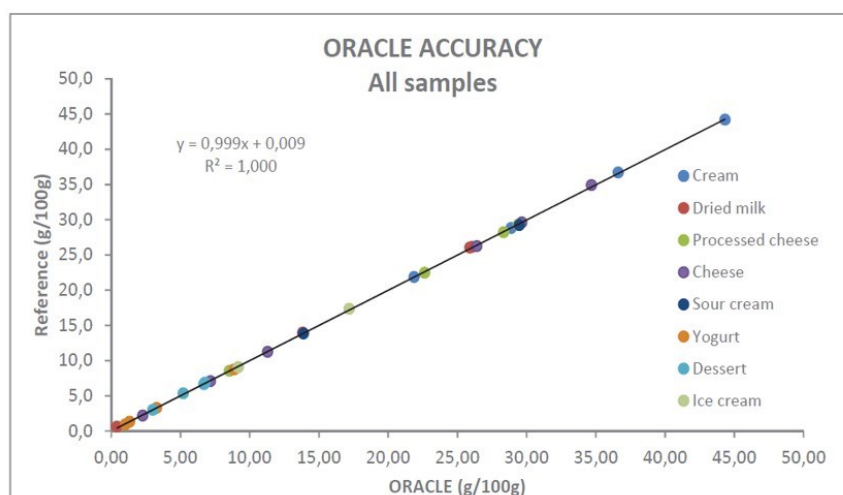


Figure 2 : Relation between ORACLE and reference results in all samples