

Messung des Fettgehaltes: schnell und universell Praxisvorteile dank neuester NMR-Technologie

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 nach dem Analysenbeginn vorliegt und somit ein schnelles Eingreifen in die laufende Produktion verhindert. Hier stellt der Fettanalysator ORACLE (Abb. 1) als Mikrowellen- und NMR-Verbundgerät eine schnelle, lösungsmittelfreie und kalibrationsfreie Technologie bei präzisen Ergebnissen dar. Das ORACLE kann zur Fettbestimmung bei Eiscreme, Molkereiprodukten, Sahne, Käse, Fleisch- und Wurstwaren, Fisch, Tierfutter, Dressings, Mayonnaise, Butter, Margarine, Sauerrahm, Joghurt, Ketchup, Keksen, Cracker, Snacks u.v.m. eingesetzt werden. Eine Gemeinsamkeit zeichnet alle diese Lebensmittel aus: Sie bestehen aus extrem viel Wasser (häufig bis zu 70 % Wasser), was die Fettmessung bislang schwierig gestaltete.



Abb. 1: Fettanalysator ORACLE als Mikrowellen- und NMR-Verbundgerät

Anforderungen der modernen Prozessanalytik

Moderne Produktionsverfahren sind gekennzeichnet durch das Erzielen höherer Umsätze und schnellerer Produktion, kontinuierliche Verfahrensabläufe, Automatisierung sowie standardisierte Produktqualität. Dies stellt neue Anforderungen an die begleitende und überwachende Analytik, 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 angeleitetes Personal. Natürlich spielt der 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 mehrmonatige Personalkosten zur Folge hat. CEM als Spezialist für die QS- und Prozessanalytik hat mit dem

ORACLE einen Fettanalysator für den universellen Einsatz bei unterschiedlichsten Proben entwickelt. Hierbei müssen keine umfangreichen produktspezifischen Kalibrierungen für unterschiedlichste Rezepturen durchgeführt werden. Diese neueste NMR-Technologie misst sämtliche Probenarten direkt im Gerät ohne vorherige Kalibration. Das ORACLE ist direkt nach der Installation einsatzfähig für die Routine! Es hat niemals ein vergleichbares System auf der Welt gegeben, was derart vielseitig, kalibrationsfrei, lösemittelfrei, schnell und präzise den Fettgehalt von den o. g. Lebensmittelproben bestimmt.

Wie ist der Arbeitsablauf im ORACLE?

Der Arbeitsablauf besteht aus nur 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), (Abb. 2)
3. Fettmessung innerhalb von 30 Sekunden im ORACLE Modul



Abb. 2: Überführen der getrockneten Probe ins NMR Kernresonanzspektrometer (Trac-Modul)

Die gesamte Bedienung des Mikrowellentrockners und des ORACLE Moduls erfolgt über ein Touch Screen. Die Software wurde so konzipiert, dass sie menügeführte Arbeitsanweisungen analog zur Bedienung von Smartphones vermittelt. Komplizierte Spektren wie z. B. die Fett-signalen werden von der Software direkt ausgewertet und der Anwender bekommt das Ergebnis zu sehen. Ein PC wurde so in das ORACLE System integriert, dass auch angelerntes Personal ohne lange Schulung, also nach maximal 15 Minuten, die Analysen selbstständig durchführen kann!

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

Die Fettbestimmung von Lebensmitteln mittels NMR (Kernspinresonanzspektroskopie) 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 und
- sehr einfach zu bedienen ist.

Der Einsatz der NMR-Technologie für die Fettmessung ist nicht neu und wird bereits seit vielen Jahrzehnten bei trockenen Proben wie Nüsse, Schokolade oder Getreide eingesetzt. Allerdings scheiterten frühe Versuche zur Fettanalyse von sehr feuchten Produkten wie Fleisch- und Wurstwaren, Molkereiprodukten (Eis, Quark, Joghurt, Käse...), Feinkost, Ketchup, Mayonnaise u. v. m. Der Grund für diese Fehlschläge war der Störeinfluss des Wassers auf das Fettsignal. Ergo: Vor der Fettbestimmung muss das Wasser aus der Probe ausgetrieben werden. Da aber Trocknungen im Trockenschrank etliche Stunden dauern, scheiterte diese Idee bereits im Ansatz. Somit war es für CEM als Pionier und Hersteller der Mikrowellentrockner eine logische Konsequenz, den schnellsten Trockner der Welt, das Smart 6 zur schnellen Probentrocknung innerhalb von 2 Minuten der Fettmessung vorzuschalten. Die Mikrowellentrocknung als die schnellste 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 seit Jahrzehnten in den verschiedensten Produktionssparten zum Einsatz. Das Probengut wird dabei auf ein spezielles Probenträgermaterial (Glasfaserträger) gegeben und auf die im Mikrowellengerät eingebaute Waage gelegt. 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 die Gefahr einer Zersetzung (z. B. Karamellisierung bei Kohlenhydraten) der Probe minimiert ist. Zur exakten Feuchtigkeitsbestimmung ist es nötig, das maßgebliche Mikrowellenfeld gleichmäßig auszubilden und stufenlos zu regeln. Die integrierte Analysenwaage nimmt während des Trocknungsprozesses ständig das Probengewicht auf und sorgt bei Gewichtskonstanz für die Abschaltung - oft schon nach 2 Minuten Messdauer. Dank seiner Schnelligkeit und Messgenauigkeit (Präzision von + 0,1 % Trockensubstanz) ist dieses Verfahren insbesondere bei Substanzen mit hohem Wassergehalt (bis zu 99,9 %) für die At-line-Prozesskontrolle besonders geeignet.

Die so exakt getrocknete Probe wird dann in das ORACLE Modul, das NMR-Spektrometer, überführt. Die Fettmoleküle geben ein charakteristisches Signal, welches die Gerätesoftware des ORACLE direkt in 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 zur Folge! Damit ist diese Methode universell einsetzbar.

Hierzu wurde das ORACLE in einer internationalen Evaluierungsstudie des akkreditierten Labors Actalia Cecalait [1] mit unterschiedlichen 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 Proben vergleichbar mit 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 und 2 sowie die Abbildung 3 zeigen die Vergleichbarkeit der ORACLE Fett-Ergebnisse mit denen der Standard Referenzmethoden bei unterschiedlichen Lebensmitteln.

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 Cecalait's CRM.

Tab. 1: Vergleichbarkeit der ORACLE Fett-Ergebnisse mit denen der Standard Referenzmethoden bei unterschiedlichen Lebensmitteln

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

Tab. 2: ORACLE-Genauigkeitskriterien in allen Proben

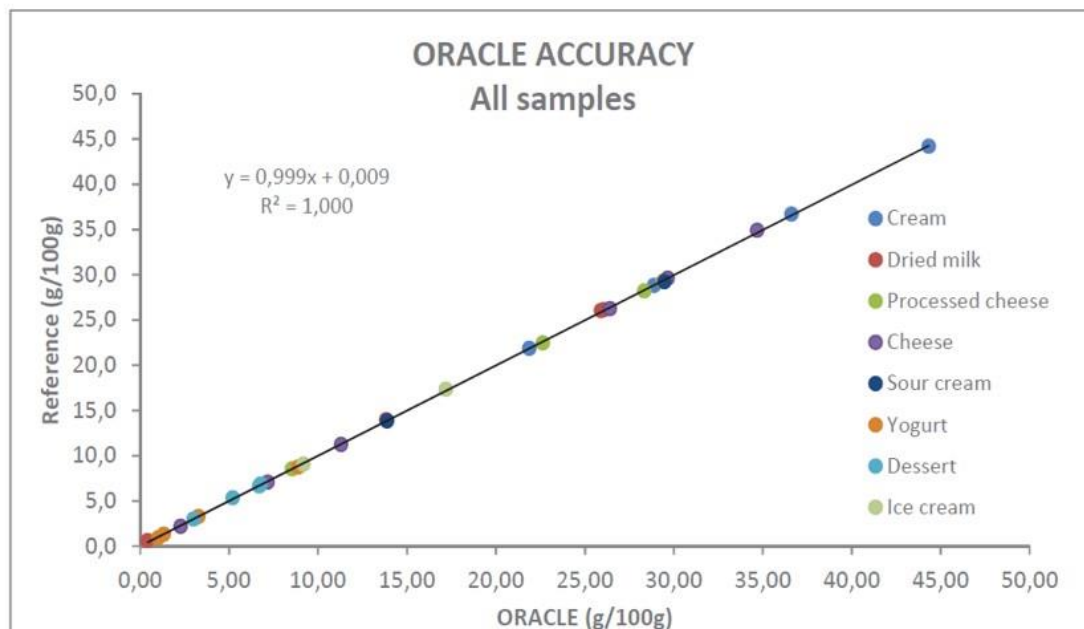


Abb. 3: Beziehung zwischen ORACLE und Referenzergebnissen in allen Proben

Actalia stellte fest, dass der ORACLE Fettanalysator in der Lage ist, alle oben genannten Molkereiprobe mit der gleichen Richtigkeit und mit einer besseren Genauigkeit im Vergleich zu den nasschemischen Extraktionstechniken nach Röse-Gottlieb, Weibull-Berntrop und Schmidt-Bonzynski-Ratzlaff zu analysieren. Die Messdauer beträgt nur wenige Minuten und erfordert keinerlei Methodenentwicklung oder Kalibrierung. Insbesondere ergaben der Vergleich der ORACLE- und Nasschemie-Ergebnisse einen perfekten linearen Bestimmungskoeffizienten (R^2) von 1,000. Actalia kam auch zu dem Schluss, dass die Wiederholbarkeit des ORACLE für alle Proben besser ist als die der Referenzchemie. Actalia mit Sitz in Poligny, Frankreich, ist ein COFRAC-akkreditiertes Labor, das sich auf die Bereitstellung technischer und wissenschaftlicher Erkenntnisse für die Validierung und Vereinheitlichung von Analysemethoden mit Expertise in der Molkereianalyse spezialisiert hat. Darüber hinaus ist Actalia sowohl Veranstalter von Ringversuchen als auch ein globaler Lieferant von SRMs für Milchprodukte (sekundäre Referenzmaterialien).

Kann man die Feuchte- und Fettbestimmung auch bei „trockenen“ Proben durchführen wie zum Beispiel?

- Tierfutter,
- Futtermittel,
- Snacks,
- Cracker und Kekse,
- Backwaren und Backzutaten,
- Cerealien, Getreide und Müsli,
- Schokolade,
- Bonbons,
- Rohkakao und Kakaobohnen,
- Nüsse und Marzipan,
- Vollmilchpulver,
- Stärke und Babynahrung,
- Eigelbpulver,
- Öle und Fette, usw.

Die Antwort hierauf ist ganz einfach: Ein Trocknen im Mikrowellentrockner Smart 6 entfällt. Man kann diese trockenen Proben direkt im ORACLE auf die Fettgehalte hin 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. Hierzu bietet sich gerade das ORACLE Analysen-System zur Feuchte- und Fettbestimmung an. Für die Bedienung des Gerätes ist kein Fachpersonal notwendig. Die Fettmessung ist schnell, matrixunabhängig und das Gerät ist ab der Installation betriebsbereit. Es müssen im Gegensatz zu anderen Messverfahren keine monatelangen umfangreichen produktspezifischen Kalibrationen durchgeführt werden. Hinsichtlich der Arbeitssicherheit wurde mit dem ORACLE durch den Verzicht auf Säuren oder Lösungsmitteln 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 Cecalait ORACLE Evaluation report, A. Qudotte, M. Esteves, JR Bondier, P. Trossat, Dezember 2017

Weitere Informationen und Kontakt

Ulf Sengutta
CEM GmbH
Ulf Sengutta
Tel. + 49 28 42 - 96 44 0
Fax + 49 28 42 - 96 44 11
E-Mail: ulf.sengutta@cem.com
URL: www.fett-bestimmung.de

Weitere Infos: https://www.youtube.com/watch?v=9_RpF8LwB8k