

Anwendung der Infrarotspektroskopie als Screeningmethode zur Qualitätskontrolle bei der Herstellung fruchthaltiger Getränke

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Forschungsanstalt Geisenheim Institut für Oenologie und Getränkeforschung FG Weinanalytik und Getränkeforschung Prof. Dr. H. Dietrich/Dr. C.-D. Patz
Industriegruppe:	Verband der Deutschen Fruchtsaft-Industrie e.V., Bonn
	Projektkoordinator: Dr. J. Tretzel Döhler GmbH, Darmstadt
Laufzeit:	2003 – 2005
Zuwendungssumme:	€ 167.900,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Bei der Herstellung hochwertiger Fruchtsäfte und fruchtsafthaltiger Getränke spielt die analytische Bewertung der Halbwaren, wie Rohsäfte und Konzentrate, und den für den Verbraucher bestimmten Endprodukten (z.B. Verschnittsäfte) eine zunehmende Rolle. Während bestimmte Parameter aus der Gruppe der Schadstoffe (Pestizidrückstände, Patulin, Schwermetalle) im Wesentlichen extern in Auftragslabors untersucht werden, müssen andere Parameter, wie Extrakt, Dichte, Säure, möglichst zeitnah im eigenen Betriebslabor bestimmt werden, um Eingriffe während der Produktion zu erlauben. Darüber hinaus ist in den letzten Jahren im Zuge lebensmittelrechtlicher und hygienischer Bestimmungen eine stärkere Absicherung gegenüber den Vorlieferanten festzustellen. Hierbei geht es um Ausschluss von Fälschungen (Authentizitätskontrolle) und um die Identitätskontrolle von Muster und der später gelieferten Ware. Amtliche Methoden, Referenzmethoden nach IFU oder auch die Anwendung chromatographischer Methoden (HPLC, GC) im eigenen Betriebslabor sind häufig zu zeitaufwändig und personalintensiv. Allein die Tatsache, dass naturtrübe Fruchtsäfte (Orangen- und Grapefruitsaft, naturtrüber Apfelsaft, Multivitamin-säfte, ACE-Drinks etc.) vor der eigentlichen Analytik zu klären und zu filtrieren sind, stellt ein „Nadelöhr“ im Betriebslabor sowie in den Überwachungs- und Auftragslabors dar.

Angesichts des steigenden Kostendrucks und der künftig aufgrund gesetzlicher Vorgaben zu erwartenden Erhöhung des Probeaufkommens sucht man nach schnellen, schlagkräftigen und dennoch genügend exakten Alternativverfahren zur Bewertung von Säften, Extraktionssäften, Konzentraten, Grundstoffen und Endprodukten.

Gegenstand des Forschungsvorhabens war es zu prüfen, ob die Infrarot-Spektroskopie ein Ersatz für die üblichen nasschemischen, chromatographischen und enzymatischen Analysemethoden bei der Qualitätskontrolle von fruchthaltigen Säften sein kann. Ziel war es, eine robuste und schnelle Analyseverfahren für die Qualitätskontrolle von Fruchtsäften und fruchthaltigen Getränken zu entwickeln und Kalibrierungen für die Hauptinhaltsstoffe, wie Zucker (Glucose, Fructose, Saccharose) und Säuren (Citronensäure, Äpfelsäure) zu erstellen. Basierend auf den Erfahrungen bei Wein sollten auch Dichte, Extrakt, titrierbare Gesamtsäure und pH kalibriert werden. Für die Qualitätsbewertung interessante Minorbestandteile, wie Ascorbinsäure, und mikrobiologische Parameter, wie Milchsäure, Alkohol und Essigsäure, sollten auf ihre Bestimmbarkeit geprüft werden.

Die zu entwickelnden IR-spektroskopischen Methoden sollten nicht nur für die Kontrolle der Endprodukte geeignet sein, sondern auch produktionsbegleitende Analysen ermöglichen. Im

Sinne einer Stufenkontrolle wurden daher ausgewählte Früchte, Fruchtmaischen und Säfte untersucht. Es sollte geprüft werden, welcher Spektralbereich und welches Messprinzip (Transmission, Transfektion, Reflektion) mit welcher Messeinheit (Küvette und ATR-Block) für den jeweiligen Einsatz am zweckmäßigsten sind.

Die Eignung der Methode im Bereich der Authentizitätskontrolle sollte auf Verschnitte und Identität zwischen Muster und gelieferter Ware geprüft werden.

Forschungsergebnis:

Es wurden Nah- und Mittelinfrarot-Messtechniken zur Analyse von Fruchtsäften, Konzentraten und fruchthaltigen Getränken miteinander verglichen. Im Nahinfrarotbereich wurden die „diffuse Reflektion“ und die Transfektion als Sondentechniken, im Mittelinfrarotbereich die Transmission und die abgeschwächte Totalreflektion in Eins-, Drei-, Neun- und Vierzehnfach-Reflektion eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Techniken im Mittelinfrarot (MIR) immer bessere qualitative als auch quantitative Aussagen als im Nahinfrarot (NIR) erlauben, so dass sich weitere Untersuchungen auf die Mittelinfrarot-Techniken fokussierten. Hier stellte sich für Fruchtsaft die Transmissionsmethode als die geeignetste Methode heraus. Problem dieser Technik mit Durchflusszelle ist die geringe Schichtdicke ($< 50 \mu\text{m}$), die durch die hohe Absorption der IR-Strahlung in wässrigen Medien bedingt ist. Aufgrund der extrem dünnen Schichtdicke können keine Proben mit größeren Partikeln oder mit sehr hoher Viskosität gemessen werden. Grobpartikelhaltige Proben, wie z.B. Orangensaft, müssen vor der Messung filtriert oder besser zentrifugiert werden, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeutet. Für solche Produkte empfiehlt sich die Technik der abgeschwächten Totalreflektion (ATR), bei der die Probe z.B. in Form eines Tropfens auf einen Diamanten aufgebracht und direkt gemessen werden kann.

Bei der Quantifizierung hat sich immer die Einfach-Reflektion als geeignetste Technik der abgeschwächten Totalreflektion herausgestellt. Dies liegt zum einen daran, dass die Proben (Fruchtsäfte, Konzentrate) sehr homogen sind und die Einfach-ATR-Einheit mehr „Licht“ durchlässt als die Mehrfach-Reflektion-Einheiten. Ein weiterer Vorteil der ATR Technik ist, dass auch kristalline und amorphe Substanzen, wie z.B. Getränketrübungen, gemessen werden können.

Dies wird anhand von isolierten, gefriergetrockneten Trübungen aus Getränken dargestellt. Die Stabilität der Spektren in Transmission und der abgeschwächten Totalreflektion wurde geprüft und zeigte über den Untersuchungszeitraum eine ausreichende Konstanz, die für die quantitative Bestimmung von Inhaltsstoffen notwendig ist.

Eine Kalibrierung von Apfelsäften wurde mittels Transmissionszelle über mehrere Jahrgänge (1999 - 2001) erstellt und mit den Säften der Folgejahre validiert und erweitert. Für Apfelsäfte sind die Parameter Dichte, Brix, Gesamtsäure, pH-Wert, L-Äpfelsäure, Fructose, Glucose, Saccharose und Sorbit messbar. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Bestimmbarkeit von Verderbnisparametern, wie flüchtige Säure, Milchsäure und Alkohol, bei Apfel- und Orangensäften in Transmission und mit abgeschwächter Totalreflektion durchgeführt. Hierbei konnten höhere Konzentrationen dieser Inhaltsstoffe sicher detektiert werden; die vom Gesetzgeber vorgegebenen Grenzwerte lassen sich jedoch noch nicht zuverlässig bestimmen. Allerdings kann man die „auffällige“ Proben aus einem Probenkollektiv mit Hilfe der FT-MIR herausfiltern und diese dann mit der Referenzanalytik untersuchen. Hierdurch kann der Probendurchsatz erhöht und die Analysenzeiten verkürzt werden.

Fruchtsäfte wurden nach ihren Spektren über die Hauptkomponentenanalyse (PCA) nach Ähnlichkeiten bezüglich ihrer Matrix untersucht. So waren die Spektren gleicher Johannisbeer-Sorten unabhängig vom Jahrgang ähnlich. Sorten mit einer ähnlichen Saftmatrix konnten über die Hauptkomponentenanalyse auf einen Blick erkannt werden. Dies ist ebenfalls für Verschnitte von Säften interessant, da abgeschätzt werden kann, inwieweit sich der Saft durch einen Verschnitt ändert oder vielleicht verfälscht wurde. Konzentrate konnten über das Spektrum nach der Fruchtart und dem Herkunftsland klassifiziert werden. Hier werden zur Zeit noch weitere Arbeiten mit authentischen Proben durchgeführt.

Bei Apfelsaft-Konzentraten konnten auf der Einfach-Reflektions-Einheit (1xATR) die Parameter relative Dichte, Gesamtsäure, L-Äpfelsäure, °Brix, Glucose, Fructose, Saccharose, Sorbit und Kalium quantifiziert werden. Durch umfangreiche Versuche, bei denen Proben mit verschiedenen Inhaltsstoffen versetzt wurden, konnte gezeigt werden, dass diese nicht zur Kalibrierung verwendet werden können. Die Saftmatrix wird anscheinend so stark verändert, dass die Spektren

nicht mehr den Spektren der Originaldaten entsprechen.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Pro-Kopf-Verbrauch (2004) von Fruchtsäften und Nektaren in Deutschland von mehr als 40 L, davon ca. 13 L Apfelsaft und 9 L Orangensaft, beinhaltet ein erhebliches wirtschaftliches Potential. Hinzu kommt ein Pro-Kopf-Verbrauch von 113 L Erfrischungsgetränken. Entsprechend hoch ist der Bedarf an qualitätssichernden Maßnahmen, vor allem an zeitnahen Analysen im eigenen Betrieb.

Im Gegensatz zu chromatographischen Verfahren, wie HPLC, die sehr gut geschultes Personal benötigen, kann ein entsprechend kalibriertes Gerät auch in einfachen Betriebslabors von mittleren und kleineren Betrieben eingesetzt werden. Dadurch können diese Betriebe den gestiegenen Anforderungen durch gesetzliche Vorgaben oder durch Kundenspezifikationen Rechnung tragen. Teure Reklamationen oder Beanstandungen, die mitunter bis zur Auslistung von Produkten führen, können möglicherweise vermieden werden. Es ist festzustellen, dass viele Betriebe zwar den Wechsel vom handwerklich orientierten Saftbetrieb zum modernen High-Tech-Unternehmen geschafft haben, dass aber die Entwicklung im Betriebslabor oft noch hinterher hinkt. Ein wichtiger Grund ist, dass bisher noch zu wenig leicht handhabbare Routinemethoden für die Praxis entwickelt wurden. Dies könnte sich mit Einführung der FTIR, die sich in der Routineanalytik des Weines schon bewährt hat, ändern. Durch eine schnelle und leistungsfähige Kontrolle der Rohware bis zum Endprodukt kann die Wettbewerbsfähigkeit von kleinen und mittleren Betrieben wesentlich gesteigert werden (HACCP, Qualitätskontrolle, Produkthaftung, „International Food Standards“).

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2005.
2. Patz, C.-D. und Dietrich, H.: Qualitätskontrolle von Säften: Infrarotspektroskopie ermöglicht sichere Analyse. *Technologie & Marketing für die Getränke* 3, 62-63 (2007).
3. Dietrich, H. und Patz, C.-D.: Qualitätskontrolle von Säften. *Getränke! Technologie & Marketing für die Getränkeindustrie* 3, 62-63 (2007).
4. Patz, C.-D., Dietrich, H. und Leardi, R.: Untersuchung von Apfelsäften mit Hilfe der mittleren Infrarotspektroskopie. *Dt. Lebensmittelrund.* 102, 268-281 (2006).
5. Patz, C.-D., Blicke, A., Ristow, R. und Dietrich, H.: Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis: *Anal. Chem. Acta* 513, 81-89 (2004).
6. Blicke, A., Patz, C.-D., Giehl, A. und Dietrich H.: Schnelle Fruchtsaftanalytik mittels FT-Infrarot-Spektroskopie am Beispiel von Apfelsäften. *Lebensmittelchem.* 57, 5 (2003).

Weiteres Informationsmaterial:

Forschungsanstalt Geisenheim
Institut für Oenologie und Getränkforschung
FG Weinanalytik und Getränkforschung
Rüdesheimer Str. 28, 65366 Geisenheim
Tel.: 06722/502-311, Fax: 06722/502-310
E-Mail: h.dietrich@fa-gm.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
E-Mail: fei@fei-bonn.de