

Fettbestimmung über NMR — eine neue Schnellmethode



Mathias Schlenker

MLUA Oranienburg e.V.; Oranienburg, Deutschland

In der MLUA wurde ein neues, schnelles Verfahren zur Fettbestimmung über NMR mit hoher Präzision und sehr guter Vergleichbarkeit zu den gängigen gravimetrischen Referenzverfahren etabliert. Dieses Poster zeigt den Stand der Validierung zum 22.12.2022.

Ziel

Die derzeit anerkannten butyrometrischen Schnellverfahren für die Fettbestimmung (z.B. Gerber, Roeder, Wägemethode, van Gulik) sind durch den Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure nur mit hohen Anforderungen an die Arbeitssicherheit (Tragen von Schutzbrille, Schutzhandschuhen) durchzuführen. Außerdem wird Schwefelsäure energieintensiv hergestellt. Die Abfälle müssen anschließend fachgerecht entsorgt werden. Mit der NMR-Technik wird ein Gerät zur Fettbestimmung angeboten, mit der der Fettgehalt innerhalb weniger Minuten ohne Einsatz von Chemikalien bestimmt werden kann. Ziel dieser Arbeit war es, die NMR-Technik zur Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten zu validieren.

Material und Methoden

Insgesamt wurde der Fettgehalt von 252 Proben mindestens als Doppelbestimmung sowohl über NMR (Oracle, Fa. CEM) als auch mit den gravimetrischen Referenzverfahren (Milch, Rahm und saure Milcherzeugnisse mit Röse-Gottlieb, Desserts mit Weibull und Käse mit Schmid-Bondzynski-Ratzlaff) untersucht. Ein Teil der Referenzuntersuchungen wurde durch den Einsatz von zertifiziertem Referenzmaterial ersetzt.

Die Proben wurden zunächst mittels Mikrowellentrocknung (Smart 6, Fa. CEM) auf Glasfaserpapier getrocknet. In den getrockneten Proben wurde anschließend der Fettgehalt mittels NMR bestimmt [1].

Ergebnisse

Im Vergleich der erhaltenen Fettgehalte über NMR und dem jeweiligen gravimetrischen Verfahren (Abbildung 2) ist eine sehr gute Korrelation mit einem Geradenanstieg von $m = 0,998$ und einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,9999$ über den gesamten Bereich und alle Methoden erkennbar. Dieser Trend spiegelt ebenso die Korrelation in den einzelnen Produktgruppen Milch, saure Milcherzeugnisse (saure Merz) Rahm, Frischkäse (Käse) und Desserts wider.

Die Linearität wurde zwischen Fettgehalten von 0,05 % (Magermilch) bis ca. 40 % (Rahm) gezeigt. Erste Untersuchungen an einer Probe „Butterschmalz“ (hier nicht gezeigt) weisen darauf hin, dass die Linearität bis 100 % Fett gegeben ist. Weitere Untersuchungen an anderen Matrices mit hohem Fettgehalt (Butter, Butterschmalz) müssen durchgeführt werden, falls dieses Verfahren für diese Matrices angewendet werden soll.

Die Präzision der Fettbestimmung über NMR wurde durch Berechnung der gemeinsamen Standardabweichung [2] ermittelt. Durch Multiplikation mit dem Faktor 2,8 wurde die Wiederholbarkeit r berechnet. Die Vergleichbarkeit R wird durch Multiplikation von r mit dem Faktor 2 berechnet.

In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die Präzisionsdaten der butyrometrischen und der gravimetrischen Verfahren und die ermittelte Präzision des NMR-Verfahrens dargestellt.

Die Daten für die Wiederholbarkeit für die Matrix Milch wurde über den gewichteten Mittelwert ($r = 0,047$ % Fett) zusammengefasst, so dass folgende Präzisionsdaten für r festgelegt wurden:

- Milch, saure Milcherzeugnisse ohne beigegebene Lebensmittel: 0,05 g/100g
- Sahne: 0,33 g/100g
- Milchsicherzeugnisse und Desserts: 0,10 g/100g
- Frischkäse und Zubereitungen: 0,18 g/100g

Zusammenfassung

Die Bestimmung des Fettgehaltes über NMR erfolgt mit einer annähernd vergleichbaren Präzision im Vergleich zu den jeweiligen Referenzverfahren und mit einer meist höheren Präzision im Vergleich zu den butyrometrischen Verfahren. Die Vergleichbarkeit zu den Referenzverfahren wurde gezeigt. Darüber hinaus wurde mit der Bestimmung des Fettgehaltes auch erfolgreich an verschiedenen Matrices in Ringversuchen teilgenommen.

Das Verfahren wurde im Rahmen der Akkreditierung im Dezember 2022 als „akkreditierungsfähig“ begutachtet, so dass der MLUA nun ein innovatives, schnelles Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes vorliegt.



Abbildung 1: Geräteübersicht
links: Mikrowellentrockner „Smart 6“
rechts: NMR-Gerät „Oracle“, rechts
(Bild: MLUA Oranienburg e.V.)

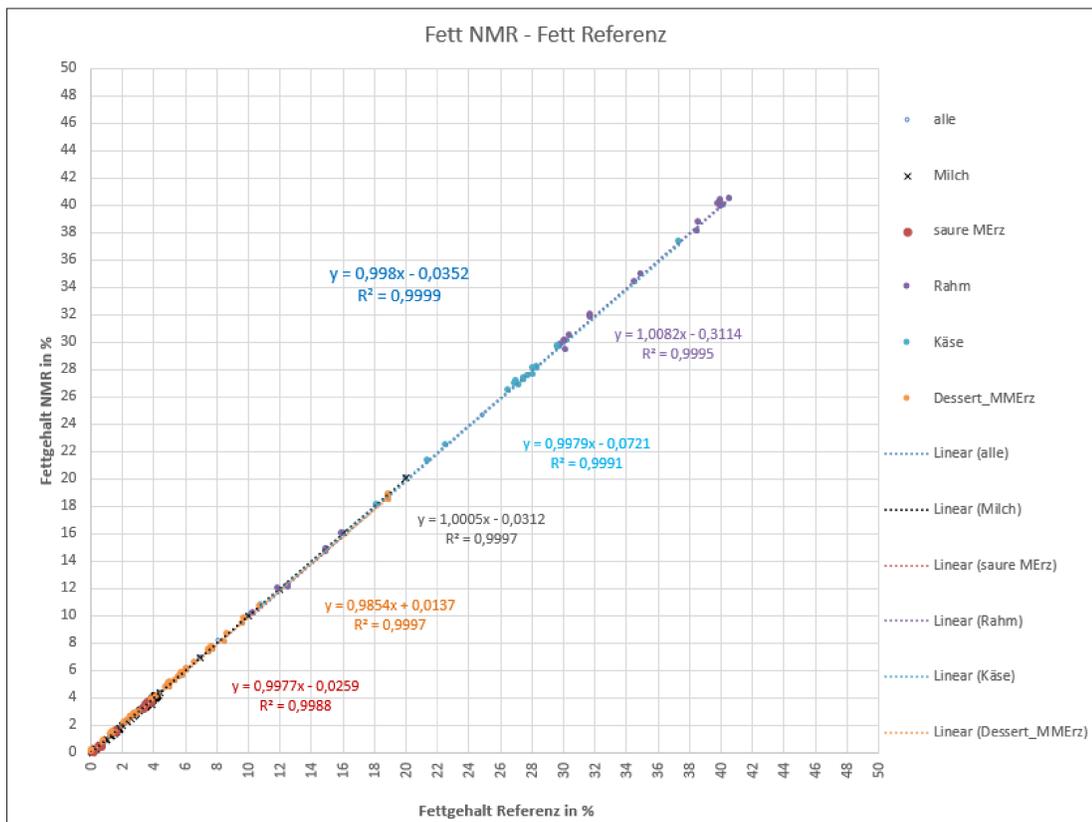


Abbildung 2: Vergleich Fettgehalt über NMR gegenüber Fettgehalt über Gravimetrie

Tabelle 1: Übersicht Präzisionsdaten Fettbestimmung

Matrix	Butyrom. Verfahren			Referenzverfahren			NMR	
	Verfahren	r	R	Verfahren)	r	R	$S_{\text{gemeinsam}}$	r in g/100g
Magermilch	Entfällt, wie Gerber	-	-	Röse-Gottlieb (1430)	0,031	0,043	0,0149	0,042
Teilentrahmte Milch	Gerber (1400)	0,05	0,10	Röse-Gottlieb (1440)	0,036	0,042	0,0201	0,056
Vollmilch				Röse-Gottlieb (1440)	0,043	0,056	0,0161	0,045
Joghurt	Wägemethode (1420)	0,05	0,10	Röse-Gottlieb (1440)	0,05	0,10	0,0156	0,044
Sahne / Rahm	Roeder (1410)	0,5	1,0	Röse-Gottlieb (1445)	0,50 % MW	1,00 % MW	0,1168	0,33
Käse (Frischkäse)	van Gulik (1425)	0,5	1,0	Sckmid-Bondzynski-Ratzlaff (1470)	0,30	0,40	0,0630	0,18
Saure Milchsicherzeugnisse < 7 % Fett i.MA	Wägemethode (1420)	0,10	0,20	Weibull (1465)	0,10	0,20	0,0375	0,10
Saure Milchsicherzeugnisse ≥ 7 % Fett i.MA		0,15	0,30					

r = Wiederholbarkeit / R = Vergleichbarkeit

Zitierte Methoden:

- 1400 (Gerber) ASU L 01.00-74/1 u. 74/2, 2002-12
- 1410 (Roeder) MB Bd. VI, C 15.3.3, 1985-01
- 1420 (Wägemethode) MB Bd. VI, C 15.3.6, 1985-01
- 1425 (van Gulik) MB Bd. VI, C 15.3.8, 1985-01
- 1430 (Röse-Gottlieb) ASU L 01.00-38, 2009-06
- 1440 R(öse-Gottlieb) ASU L 01.00-9, 2012-01
- 1445 (Röse-Gottlieb) ASU L 02.05-2, 2009-06
- 1470 (Schmid-Bondzynski-Ratzlaff) ASU L 03.00-8, 2007-04
- 1465 (Weibull) ASU L 01.00-20, 1988-05

Zitierte Literatur:

- [1] Cartwright et al. (2005): „Rapid Determination of Moisture/Solids and Fat in Dairy Products by Microwave and Nuclear Magnetic Resonance Analysis“, Journal of AOAC International, VOL. 88, NO. 1, S. 1-14. und: Handbuch „ORACLE Schneller Feuchte-/Fett Analysator“
- [2] „Lozán, Kausch (2004): „Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler“, 3. überarbeitete und ergänzte Auflage, S. 96