

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50322/2017
(22) Anmeldetag: 21.04.2017
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2020

(51) Int. Cl.: **G01N 33/03** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
A. Beltrán, M. Ramos, N. Grané, M.L. Martín, M.C. Garrigós, Monitoring the oxidation of almond oils by HS-SPME–GC–MS and ATR-FTIR: Application of volatile compounds determination to cultivar authenticity, Food Chemistry, Volume 126, Issue 2, 2011, Pages 603-609,
Borràs E, Ferré J, Boqué R, Mestres M, Aceña L, Calvo A, Busto O. Prediction of olive oil sensory descriptors using instrumental data fusion and partial least squares (PLS) regression. Talanta. 2016 Aug 1;155:116-23. Epub 2016 Apr 20. WO 0248687 A2
Panseri S, Soncin S, Chiesa LM, Biondi PA. A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME-GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation. Food Chem. 2011 Jul 15;127(2):886-9. Epub 2011 Jan 9.
Sinelli, Nicoletta & Casale, Monica & Di Egidio, Valentina & Oliveri, Paolo & Bassi, Daniele & Tura, Debora & Casiraghi, Ernestina. (2010). Varietal discrimination of extra virgin olive oils by near and mid infrared spectroscopy. Food Research International. 43. 2126-2131. WO 2011027315 A1
WO 2011155888 A1

(73) Patentinhaber:
Insort GmbH
8324 Kirchberg a. d. Raab (AT)
Technische Universität Graz
8010 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Schwarz & Partner Patentanwälte OG
1010 Wien (AT)

(54) Verfahren zur Detektion der Ranzigkeit von Ölfrüchten, Samen und Nüssen

(57) Das Erstellen einer Ranzigkeitsindextabelle und Zuordnen eines Ranzigkeitsindexwerts zu einem Absorptions- oder Reflektionsspektrums von Ölfrüchten, Nüssen und Samen (2) umfasst das:

- Bestrahlen einer Probe einer Ölf Frucht, Nuss oder eines Samens (2) mit einer Lichtquelle (3),
- Projizieren des reflektierten und/oder transmittierten Lichts auf einen Fotosensor (4),
- Erfassen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums durch den Fotosensor (4),
- Extrahieren von Inhaltsstoffen der Probe durch Bestimmung flüchtiger Verbindungen,
- Trennen von flüchtigen Komponenten der Probe mittels Gaschromatographie,
- Identifizieren von abgetrennten flüchtigen Komponenten durch massenspektroskopische Detektion von relevanten,
- Bestimmen eines Ranzigkeitsindexwerts der Probe aus identifizierten flüchtigen Komponenten der Probe,

- Zuordnen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums der Probe zu dem Ranzigkeitsindexwert
- Wiederholen der vorangegangenen Schritte für eine repräsentative Anzahl an Proben und Bilden einer Ranzigkeitstabelle aus den ermittelten Ranzigkeitsindexwerten und zugeordneten Absorptions- oder Reflektionsspektren.

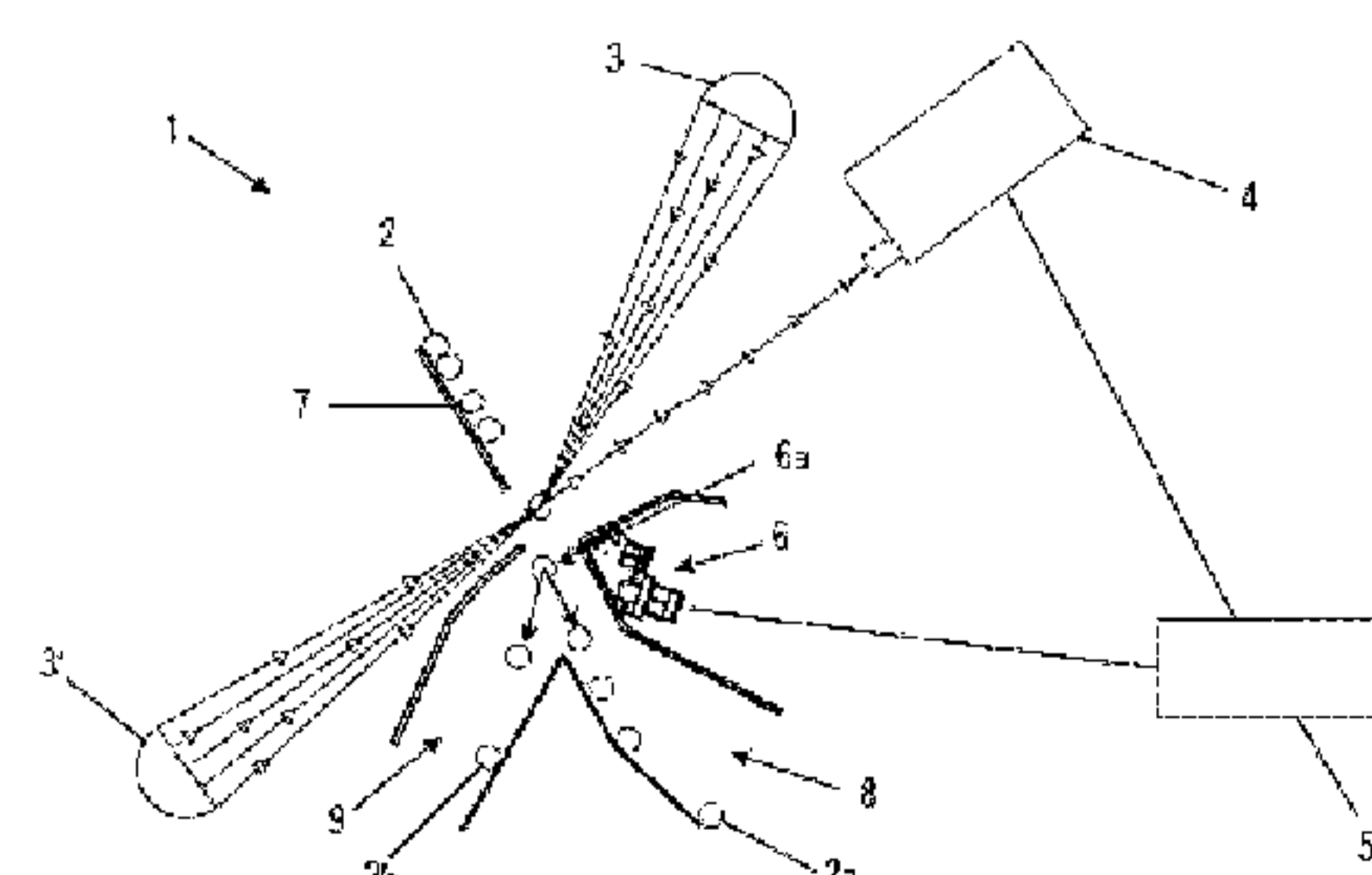


Fig. 4

Beschreibung

VERFAHREN ZUR DETEKTION DER RANZIGKEIT VON ÖLFRÜCHTEN, SAMEN UND NÜSSEN

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erstellen einer Ranzigkeitsindextabelle und Zuordnen eines Ranzigkeitsindexwerts zu einem Absorptions- oder Reflektionsspektrums von Ölfrüchten, Nüssen und Samen. Des Weiteren betrifft sie ein Verfahren zur Detektion der Ranzigkeit einer Ölfrucht, Nuss oder eines Samens.

[0002] Die Erfindung betrifft weiters eine Vorrichtung zur Detektion ranziger Ölfrüchte, Nüsse oder Samen.

[0003] Die Detektion und anschließende Sortierung von Schüttgütern mithilfe von Fotosensoren ist eine gängige Methode. Eine Ausführungsform eines solchen Verfahrens und einer solchen Vorrichtung zur Sortierung von Samen wird beispielsweise in der Veröffentlichung US 2013/0278919 A1 beschrieben. Bei diesem bekannten Verfahren werden Samen einzeln spektroskopisch untersucht indem sie mit einer Lichtquelle bestrahlt werden. Anschließend wird ein Absorptions- oder Reflektionsspektrum von einem Fotosensor aufgenommen. Eine Rechneinheit analysiert daraufhin das Absorptions- oder Reflektionsspektrums jedes Samens in einem Bereich von Interesse und errechnet anhand einer Kalibrierkurve den Gehalt eines bestimmten Inhaltsstoffes des Samens.

[0004] Der Nachweis verschiedener Inhaltsstoffe in einzelnen Elementen eines Schüttguts ist von Interesse um beispielsweise eine Unterscheidung zwischen verdorbenen Elementen und nicht verdorbenen Elementen des Schüttguts treffen zu können. Gemäß dem Stand der Technik arbeiten derartige Verfahren in der Regel im Nahinfrarotbereich. Um einen Einsatz dieser Verfahren in Produktionsanlagen zu ermöglichen ist es notwendig, dass die eingesetzten Fotosensoren hohe Bildwiederholraten, in der Regel von 300 Hz oder mehr aufweisen. Somit wird ermöglicht einen hohen Durchsatz bei gleichzeitig zuverlässiger Analyse der Inhaltsstoffe jedes einzelnen untersuchten Elements zu gewährleisten. Herkömmlicherweise werden von den Fotosensoren erfasste Daten mit gängigen statistischen Klassifikationsmethoden wie Partial Least Squares, Principle Component Regression oder ähnlichem analysiert. Diese qualitative Analyse führt zu sehr guten Ergebnissen, wenn es klare Unterschiede zwischen verdorbenen Elementen und nicht verdorbenen Elementen im Absorptions- oder Reflektionsspektrum gibt.

[0005] Als nachteilig hat sich in derartigen Verfahren erwiesen, dass wenn die Absorptions- oder Reflektionsspektren zu ähnlich werden, der Versuch einer Trennung zwischen verdorbenen Elementen und nicht verdorbenen Elementen in der Regel zu sehr vielen Fehlklassifikationen führt. Besonders nachteilig ist, dass im Falle einer nachfolgenden Sortierung dies zu sehr hohem Ausschuss von nicht verdorbenen Elementen führt. Gleichzeitig ergibt sich der Nachteil, dass nur eine sehr niedrige Detektionsrate von verdorbenen Elementen realisiert wird. Vor allem bei Naturprodukten wie Lebensmittel ist dieser nachteilige Effekt besonders präsent, da die natürliche spektrale Streuung von nicht verdorbenen Elementen sehr groß im Vergleich zu kontrolliert hergestellten Elementen wie beispielsweise Plastikflakes ist.

[0006] Insbesondere bei Ölfrüchten, Nüsse und Samen, welche in Produktionsanlagen automatisiert verarbeitet werden besteht allerdings das Interesse ranzige, und somit verdorbene, Elemente von nicht ranzigen Elementen automatisiert zu unterscheiden.

[0007] Die geschmackliche Qualität von Nüssen und anderen Samen oder Ölfrüchten wird oft durch Lipidoxidation beeinträchtigt, was zu unerwünschten ranzigen Aromen führt. Die Lipidoxidation von Nüssen und anderen Ölfrüchten mit einem hohen Fettgehalt und daraus resultierende Ranzigkeit kann im Zuge der Lagerung und Verarbeitung auftreten. Dies beeinträchtigt massiv die sensorischen Eigenschaften (Verminderung der Genussqualität) und führt zu einem wertgeminderten Produkt.

[0008] Die Mechanismen der Lipidoxidation sind in der Literatur gut bekannt und beschrieben.

Es gibt zwei verschiedene Mechanismen, die Ranzigkeit verursachen. Hydrolytische Ranzigkeit wird durch die Reaktion von Wasser mit Lipiden in Gegenwart von enzymatischer Aktivität (Lipase) verursacht. Oxidative Ranzigkeit kann in autooxidative, photooxidative und enzymatische Oxidationsreaktionen unterschieden werden. Die Fettsäurezusammensetzung ist neben anderen Faktoren hinsichtlich der Stabilität des Produktes kritisch. Die Stabilität von ungesättigten Säuren nimmt durch die Erhöhung des Grades der Ungesättigtheit dramatisch ab. Die Oxidationsgeschwindigkeit der Fettsäuren beträgt etwa 1: 10: 100: 200 für Stearinsäure (18: 0), Ölsäure (18: 1, ω - 9), Linolsäure (18: 2, ω - 6) und α - Linolensäure (18: 3, ω - 3).

[0009] Für die Bestimmung der Ranzigkeit können verschiedene Methoden verwendet werden. Die meisten Methoden erfordern eine große Probenmenge, so dass eine homogene Mischung von gemahlenden Ölfrüchten, Nüssen bzw. Samen verwendet wird. Dies beinhaltet den Nachteil, dass durch Homogenisierung einer großen Anzahl von Ölfrüchten, Nüssen bzw. Samen wertvolle Informationen von einzelnen verloren gehen.

[0010] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde ein Verfahren bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und eine automatisierte Detektion der Ranzigkeit von Ölfrüchten, Nüssen und Samen bereitstellt.

[0011] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabenstellung durch ein Verfahren zum Erstellen einer Ranzigkeitsindextabelle und Zuordnen eines Ranzigkeitsindexwert zu einem Absorptionsoder Reflektionsspektrums von Ölfrüchten, Nüssen und Samen, umfassend die Schritte:

- Bestrahlen einer Probe einer Ölfrucht, einer Nuss oder eines Samens mit einer Lichtquelle,
- Projizieren des reflektierten und/oder transmittierten Lichts auf einen Fotosensor,
- Erfassen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums der Probe in einem Wellenlängenbereich von 900 bis 2500 nm, vorzugsweise von 900 bis 1700 nm, noch bevorzugter von 1000 bis 1500nm, durch den Fotosensor,
- Extrahieren von Inhaltsstoffen der Probe durch Probenvorbereitungstechniken auf Basis einer Bestimmung flüchtiger Verbindungen aus einem Dampfraum über der Probe, vorzugsweise Festphasenmikroextraktion,
- Trennen von flüchtigen Komponenten der Probe mittels gaschromatographischer Techniken,
- Identifizieren von abgetrennten flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen der flüchtigen Komponenten,
- Bestimmen eines Ranzigkeitsindexwertes der Probe aus identifizierten flüchtigen Komponenten der Probe,
- Zuordnen zumindest von einzelnen charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums der Probe zu dem Ranzigkeitsindexwert,
- Wiederholen der vorangegangenen Schritte für eine repräsentative Anzahl an Proben und Bilden einer Ranzigkeitstabelle aus den ermittelten Ranzigkeitsindexwerten und zugeordneten Absorptions- oder Reflektionsspektren bzw. charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen der erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektren gelöst.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Identifizieren der flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen das Identifizieren von einer oder mehr Stoffgruppen/Funktionsgruppen, ausgewählt aus:

- Hydroperoxide
- Zyklische Hydroperoxide
- Gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte Aldehyde
- Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene)
- Alkohole (gesättigt und ungesättigt)
- Ketone (gesättigt und ungesättigt)
- Kurzkettige Fettsäuren
- Alkylfurane.

[0013] Insbesondere kann das Identifizieren der flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen das Erstellen von Chromatogrammen bei in einem Bereich zwischen 20 und 300 ausgewählten Masse/Ladungsverhältnissen erfolgen, vorzugsweise bei zumindest einem Masse/Ladungsverhältnis, ausgewählt aus 43, 44, 55, 56, 57, 60, 70, 71, 73, 74, 81, 83, 97.

[0014] In einer spezifischen Ausführungsform der Erfindung umfasst das Identifizieren der flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen das Erstellen eines Fettsäurechromatogramms bei einem ersten Masse/Ladungsverhältnis, sowie eines Aldehydchromatogramms bei einem zweiten Masse/Ladungsverhältnis.

[0015] Die Proben, mit denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, sind in Zahl und Eigenschaft solcherart ausgewählt, dass ein repräsentativer Querschnitt an möglichen Ranzigkeiten ermittelt werden kann. Dies kann unter anderem durch eine geeignete Probenauswahl und -vorbereitung (z.B. Lagerung bei erhöhter Temperatur für verschiedene Zeitperioden) sichergestellt werden.

[0016] Bei der von der Erfindung bevorzugten Messung der Absorptions- oder Reflektionsspektren der Ölfrüchte, Nüsse bzw. Samen durch Hyper-Spektral-Bildgebung (HSI) zur Bestimmung der Ranzigkeit und anschließende Sortierung sind detaillierte Informationen der einzelnen Ölfrüchte, Nüsse bzw. Samen für ein gutes Kalibriermodell wesentlich. Dies wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, wodurch eine wesentlich zielsicherere Aussortierung von ranzigen Ölfrüchten, Nüssen bzw. Samen erzielt werden kann als bisher. Insbesondere bietet die Erfindung eine hochgenaue und unterscheidungskräftige Referenzanalytik, mit der der tatsächliche Oxidationsstatus einzelner Nüsse/Ölfrüchte/Samen bestimmt und Extremwerte davon erfasst werden können.

[0017] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens basiert auf der Anreicherung flüchtiger Verbindungen im Dampfraum über der Probe, im speziellen auf Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME), gekoppelt an einen Gaschromatographen mit massenselektiver Detektion. Diese Kombination von Analyseverfahren wird mit HS-SPME-GC-MS abgekürzt. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Ausführungsform beschränkt, sondern das erfindungsgemäße Verfahren umfasst grundsätzlich die Messung und Bestimmung flüchtiger Verbindungen im Dampfraum der Probe, das Trennen einzelner Bestandteile der flüchtigen Verbindungen mittels Gaschromatographie, das Identifizieren durch das massenselektive Detektieren zumindest einzelner der getrennten flüchtigen Verbindungen und das selektive Heranziehen von identifizierten flüchtigen Verbindungen zur Bestimmung des Ranzigkeitsindex.

[0018] Die Lipidoxidation von ungesättigten Fettsäuren beginnt mit der Bildung von Hydroperoxiden und führt zu einer großen Gruppe von verschiedenen chemischen Strukturen und funktionellen Gruppen. So können diese Stoffgruppen potentiell als Markerverbindungen verwendet werden, um den Grad der Lipidoxidation zu messen.

[0019] Es empfiehlt sich für die Hyperspektralanalyse alle Wellenlängen im nahen Infrarotbereich zu berücksichtigen, die die strukturellen Eigenschaften, die oben beschrieben wurden, messen können.

[0020] Verbindungen, die für einen unerwünschten ranzigen Geschmack verantwortlich sind, sind beispielsweise Aldehyde, die sich nach der Hydroperoxidbildung von der Fettsäureketten-spaltung ableiten. Bei fortlaufender Oxidation können die Aldehyde freie Fettsäuren bilden, die auch zu weiteren unerwünschten sensorischen Eigenschaften von ranzigen Nüssen beitragen können. Für die Bewertung der Qualität einzelner Ölfrüchte oder Samen werden diese (mit unterschiedlicher Ranzigkeit und unterschiedlicher Herkunft) zuerst durch HSI gemessen, zeitnah einzeln markiert und verpackt und von HS-SPME-GC-MS wie folgt analysiert:

[0021] Einzelne Ölfrüchte, Nüsse oder Samen werden gemahlen und eine geeignete homogene und repräsentative Probenmenge, z.B. 300 mg, wird in ein Glasgefäß geeigneter Größe eingewogen und gasdicht verschlossen. Es kann ein glasbeschichteter Magnetrührer im Glasgefäß

enthalten sein. Es erfolgt eine Anreicherung der flüchtigen Komponenten mit geeigneten Techniken basierend auf Dampfdruckanalyse an geeigneten adsorbierenden oder absorptiven Materialien, die in der Lage sind, flüchtige organische Verbindungen reversibel zu binden. Weiters erfolgt eine Desorption thermisch bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise direkt im Einlasssystem eines gaschromatographischen Systems. Die Trennung der flüchtigen Verbindungen erfolgt auf hochauflösenden Kapillarsäulen mit einer geeigneten stationären Phase und einem Temperaturprogramm, welches in der Lage ist, die Analyten zu trennen. Die Detektion erfolgt mittels massenselektiver Detektion in der Art und Weise, dass ein Massenspektrum über den gesamten Massenbereich der relevanten Zielverbindungen erfasst werden kann, um eine eindeutige Identifikation der Verbindungen zu ermöglichen. Massenspektren werden im Scan-Modus mit einem Scan-Bereich von Masse/Ladungsverhältnissen (m/z) von vorzugsweise 20-300 erfasst.

[0022] Weitere Informationen können aus dem Extrahieren von ausgewählten Masse/Ladungsverhältnissen gewonnen werden. Es hat sich gezeigt, dass $m/z = 44$ ein universelles und ausgewähltes Fragment für lineare und gesättigte Aldehyde darstellt, das für die Bestimmung der Ranzigkeit hervorragend geeignet ist. Zusätzliche Informationen über potentielle Ranzigkeit können über freie Fettsäuren unter Verwendung des Masse/Ladungsverhältnisses $m/z = 60$ erhalten werden. Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens wird in Folge dessen das Aldehydchromatogramm bei einem m/z von 44 und das Fettsäurenchromatogramm bei einem m/z von 60 erstellt.

[0023] In einer Ausführungsform der Erfindung kann ein Ranzigkeitsindexwert durch die Integration der Peaks des Aldehydchromatogramms mit einem m/z von 44 und des Fettsäurenchromatogramms mit einem m/z von 60 berechnet werden. Die erhaltenen Zahlen können entweder als Aldehydindexwert oder als Fettsäureindexwert oder als Totalranzigkeitsindex ausgedrückt werden. Für eine bessere Lesbarkeit wird die Summe der Peak-Bereiche durch eine feste Zahl geteilt, um eine Zahl zu erhalten, die bequemer zu handhaben ist. Durch die Analyse einer großen Gruppe von verschiedenen Proben unterschiedlicher Herkunft und Qualität kann eine breite Palette von Ranzigkeitsindexwerten ermittelt bzw. überprüft werden, die für das Kalibrierungsmodell verwendet werden.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet somit einen quantitativen Ansatz, bei dem nicht nach offensichtlichen Unterscheidungsmerkmalen in den Absorptions- oder Reflektionsspektren gesucht wird, sondern schwache, aber noch signifikante Unterschiede in den Absorptions- oder Reflektionsspektren in Korrelation zu einer Referenz aus dem Labor gestellt wird. Die Absorptions- oder Reflektionsspektren werden somit nicht dazu verwendet, Ölfrüchte und Samen nach „Gut“ (kaum bis keine Produkte einer Ranzigkeitsreaktion) und „Schlecht“ (Produkte einer Ranzigkeitsreaktion vorhanden) in zwei Kategorien zu trennen, sondern es wird ein Ranzigkeitsindex erstellt. Hierdurch wird der Vorteil erreicht, dass somit quantitativ der Grad der Ranzigkeit erfasst werden kann. Besonders vorteilhaft ist, dass erst in einem nachfolgenden Schritt ein oder mehrere Schwellenwerte für den Ranzigkeitsindex bereitgestellt werden kann/können, ab welchem eine Ölfrucht, eine Nuss beziehungsweise ein Samen als nicht mehr qualitätskonform bzw. in unterschiedliche Qualitätsstufen fallend eingestuft wird. Dies ermöglicht insbesondere den Vorteil einer sehr einfachen Anpassung an unterschiedliche Qualitätsansprüche für Ölfrüchte und Samen.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet des Weiteren den Vorteil, dass erstmals eine Identifizierbarkeit der Ranzigkeit von Ölfrüchten und Samen mittels Spektrometrie ermöglicht wird. Hierzu wurden im Labor chemische Marker gefunden, die direkt mit der Ranzigkeit korrelieren. Danach wurden erneut mit Hilfe von statistischen Korrelationsmethoden die an ausgewählten Proben aufgenommenen Absorptions- oder Reflektionsspektren des Fotosensors mit den für dieselben Proben im Labor ermittelten Ranzigkeitsindex korreliert, sodass aus dem Absorptions- oder Reflektionsspektrum direkt der Ranzigkeitsindex errechnet werden kann.

[0026] Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, sowie alternativer Ausführungsvarianten werden in weiterer Folge, und anhand der Figuren näher erläutert.

[0027] Figur 1 zeigt ein Chromatogramm einer ranzigen Probe und einer frischen Probe.

[0028] Figur 2 zeigt ein Chromatogramm der extrahierten m/z 44 (gesättigte Aldehyde) einer ranzigen und einer frischen Nuss.

[0029] Figur 3 zeigt Chromatogramme der extrahierten m/z 60 (Fettsäuren) einer ranzigen und einer frischen Nuss.

[0030] Figur 4 zeigt eine Vorrichtung zur Detektion ranziger Ölfrüchte, Nüsse oder Samen in einer schematischen Darstellung.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Zuordnung eines Ranzigkeitsindexwert zu einzelnen Ölfrüchten, Nüssen und Samen 2 bereit, wobei in einem ersten Verfahrensschritt eine einzelne Ölfrucht, Nuss oder ein Samen 2 mit einer Lichtquelle 3 bestrahlt wird. Dies erfolgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante im Nahinfrarotbereich.

Das von der Ölfrucht, Nuss oder dem Samen 2 reflektierte oder durch diese bzw. diesen transmittierte Licht wird in weiterer Folge auf einen Fotosensor 4 projiziert, welcher ein Absorptions- oder Reflektionsspektrum in einem Nahinfrarotbereich von 900 bis 2500 nm, vorzugsweise 900 bis 1700 nm erfasst. In einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante wird das Absorptions- oder Reflektionsspektrum in einem Bereich von 1000 bis 1500nm durch den Fotosensor 4 erfasst. In einer bevorzugten Ausführungsvariante erfolgt das Erfassen des Absorptions- oder Reflektionsspektrum durch hyperspektrale Erfassung.

[0032] Zur Bestimmung des Ranzigkeitsindexwerts der Ölfrucht, Nuss oder des Samens 2, dessen Absorptions- oder Reflektionsspektrum zuvor erfasst wurde, wird zeitnah im Anschluss an die Messung des Spektrums die flüchtige Fraktion durch Dampfdruckanalyse der flüchtigen Fraktion einzelner homogenisierter Ölfrüchte/Samen/Nüsse an geeigneten adsorbierenden Materialien angereicht. Nach thermischer Desorption erfolgt die Trennung und Detektion an einem gaschromatographischen System mit massenselektiver Detektion. Die Auswahl entsprechender selektiver Massenfragmente der durch die Lipidoxidation gebildeten Abbauprodukte ermöglicht eine eindeutige Zuordnung zu relevanten Substanzklassen und damit zum Erstellen eines geeigneten Kalibrationsmodells für die spektralen Daten aus der Spektrumsmessung, insbesondere HSI Messung.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsvariante erfolgt das Bestimmen eines Aldehydindexwerts durch Integrieren über zumindest einen Bereich eines ermittelten Aldehydchromatogramms, und das Bestimmen eines Fettsäureindexwerts durch Integrieren über zumindest einen Bereich eines ermittelten Fettsäurechromatogramms.

[0034] Figur 1 zeigt zur Veranschaulichung ein Chromatogramm einer ranzigen Probe und einer frischen Probe welche gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren analysiert wurden, wobei das Massenspektrometer bei der Erfassung in einem Scanmodus von Masse/Ladungsverhältnissen (m/z) in einem relevanten Massenbereich, z.B. von 20-300, betrieben wurde.

[0035] Figur 2 zeigt zur Veranschaulichung ein Beispiel eines Aldehydchromatogramms einer ranzigen Probe bei dem ersten Masse/Ladungsverhältnis (m/z) von 44 im Vergleich zu einer frischen Probe. Die wie oben beschriebene Bestimmung des Aldehydindexwerts führt für das Aldehydchromatogramm der ranzigen Probe offensichtlich zu einem wesentlich höheren Aldehydindexwert als für die gute Probe.

[0036] Figur 3 zeigt zur Veranschaulichung ein Beispiel eines Fettsäurechromatogramms einer ranzigen Probe bei dem zweiten Masse/Ladungsverhältnis (m/z) von 60 im Vergleich zu einer frischen Probe. Die wie oben beschriebene Bestimmung des Fettsäureindexwerts führt für das Fettsäurechromatogramm der ranzigen Probe offensichtlich zu einem wesentlich höheren Fettsäureindexwert als für die frische Probe analog zum in Figur 2 beschriebenen Aldehydindexwert.

[0037] Diese Schritte werden für eine repräsentative Vielzahl an Ölfrüchten, Nüssen beziehungsweise Samen 2 wiederholt, und eine Ranzigkeitsindextabelle aus den ermittelten Ranzigkeitsindexwerten und den zugeordneten Absorptions- und Reflektionsspektren erstellt.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens erfolgt das Zuordnen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums der Ölfrucht, Nuss oder des Samens 2 zu dem

Ranzigkeitsindexwert durch Zuordnung des Ranzigkeitsindexwerts zu zumindest einem aus einem Mittelwert, einer Bandbreite oder einzelner Frequenzbänder des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums. Hierbei werden bestimmte Bereiche oder ein Mittelwert des jeweiligen Absorptions- oder Reflektionsspektrums als Bereiche festgelegt, welche charakteristisch für den Grad der Ranzigkeit der Ölf Früchte, Nüsse oder Samen 2 sind.

[0039] Des Weiteren wird ein Verfahren zur Detektion der Ranzigkeit einer Ölf rucht, Nuss oder eines Samens 2 bereitgestellt. In diesem Verfahren wird analog zum zuvor beschriebenen Verfahren in einem ersten Verfahrensschritt eine einzelne Ölf rucht, Nuss oder ein Samen 2 mit einer Lichtquelle 3 bestrahlt. Dies erfolgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante ebenfalls im Nahinfrarotbereich.

[0040] Das von der Ölf rucht, Nuss oder dem Samen 2 reflektierte oder durch diese bzw. diesen hindurch transmittierte Licht wird in weiterer Folge auf einen Fotosensor 4 projiziert, welcher ein Absorptions- oder Reflektionsspektrum in einem Nahinfrarotbereich von vorzugsweise 900 bis 1700 nm erfasst. In einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante wird das Absorptions- oder Reflektionsspektrum in einem Bereich von 1000 bis 1500 nm durch den Fotosensor 4 erfasst. Bevorzugt erfolgt das Erfassen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums durch hyperspektrale Erfassung.

[0041] In einem weiteren Schritt greift dieses Verfahren auf die Ranzigkeitstabelle des zuvor beschriebenen Verfahrens zurück, welche die Ranzigkeitsindexwerte und die zugeordneten Absorptions- oder Reflektionsspektren bzw. charakteristische Bereiche und/oder Wellenlängen dieser Spektren enthält. Es folgt ein Vergleich des in diesem Verfahren erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums mit den Absorptions- oder Reflektionsspektren, welche in der Ranzigkeitsindextabelle enthalten sind. Hierdurch wird eine Zuordnung des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums zu einem dem erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrum ähnlichsten Absorptions- oder Reflektionsspektrum der Ranzigkeitsindextabelle getroffen. Dies ermöglicht das Ermitteln des dem ähnlichsten Absorptions- oder Reflektionsspektrum zugeordneten Ranzigkeitsindexwerts.

[0042] Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass durch eine vorangegangene Kalibrierung mittels des zuvor beschriebenen Verfahrens die Detektion der Ranzigkeit einer Ölf rucht, Nuss oder eines Samens 2 in einer Produktionsanlage ermöglicht wird.

[0043] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante erfolgt die Zuordnung des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums zu einem dem erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrum ähnlichsten Absorptions- oder Reflektionsspektrum der Ranzigkeitsindextabelle durch Vergleich von zumindest einem aus einem Mittelwert, einer Bandbreite oder einzelner Frequenzbänder der Absorptions- oder Reflektionsspektren. Hierbei werden bestimmte Bereiche, oder ein Mittelwert des jeweiligen Absorptions- oder Reflektionsspektrums als Bereiche festgelegt, welche charakteristisch für den Grad der Ranzigkeit der Ölf Früchte, Nüsse oder Samen 2 sind und zu diesem Vergleich herangezogen. Dies erhöht vorteilhafterweise die Genauigkeit des Verfahrens.

[0044] Des Weiteren bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass in einem weiteren Verfahrensschritt zumindest ein Schwellenwert festgelegt werden kann und ein Überschreiten dieses zumindest einen Schwellenwerts das Ausscheiden oder differenzierte Sortieren der Ölf rucht, Nuss oder des Samens 2 bewirkt. Dies bietet den Vorteil, dass durch die Festlegung eines Schwellenwerts eine Anpassung an verschiedene Qualitätsanforderungen für die Ölf Früchte, Nüsse bzw. die Samen 2 ermöglicht wird.

[0045] Figur 4 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung 1 zur Detektion ranziger Ölf Früchte, Nüsse oder Samen 2 in einer schematischen Darstellung, welche zwei Lichtquellen 3, 3', die gemeinsam oder alternativ vorgesehen sein können, einen Fotosensor 4, eine Rechneinheit 5 und eine Sortiereinheit 6 umfasst. Die Ölf Früchte, Nüsse oder Samen 2 werden mittels einer Transportvorrichtung 7 in Form einer Rutsche nacheinander durch die von der Lichtquelle 3, 3a emittierten Lichtstrahlen vorbeigeführt und von diesen bestrahlt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante emittieren die Lichtquellen 3, 3' Licht im Nahinfrarotbereich. Der Fotosensor 4

detektiert das von der Ölfrucht, der Nuss bzw. dem Samen 2 reflektierte Licht der Lichtquelle 3 oder transmittierte Licht der Lichtquelle 3' und erfasst das Absorptions- oder Reflexionsspektrum der Ölfrucht, Nuss oder des Samens 2.

[0046] Der Fotosensor 4 ist mit der Rechneinheit 5 verbunden und übermittelt an diese das erfasste Absorptions- oder Reflexionsspektrum.

[0047] Die Rechneinheit 5 greift zur Bewertung des Absorptions- oder Reflexionsspektrums auf die Ranzigkeitsindextabelle gemäß dem hierin zuerst beschriebenen Verfahren zurück. Diese enthält eine Reihe an Ranzigkeitsindexwerten und zugeordneten Absorptions- oder Reflexionsspektren. Die Rechneinheit 5 vergleicht das erfasste Absorptions- oder Reflexionsspektrum mit den in der Ranzigkeitsindextabelle angeführten Absorptions- oder Reflexionsspektren und ordnet das erfasste Absorptions- oder Reflexionsspektrum dem ähnlichsten Absorptions- oder Reflexionsspektrum der Ranzigkeitsindextabelle zu. Dies erfolgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante durch einen Vergleich von einem Mittelwert, einer Bandbreite oder einzelner Frequenzbänder der Absorptions- oder Reflexionsspektren, oder einer Kombination davon. Nach erfolgter Zuordnung ermittelt die Rechneinheit den dem ähnlichsten Absorptions- oder Reflexionsspektrum zugeordneten Ranzigkeitsindexwert. Hierdurch wird jeder einzelnen durch die Vorrichtung 1 detektierten Ölfrucht, Nuss bzw. Samen 2 ein Ranzigkeitsindexwert zugeordnet.

[0048] Nachgeordnet zum Fotosensor 4 werden die Ölfrüchte, Nüsse oder Samen 1 an der Sortiereinheit 6 vorbeigeführt, welche ebenfalls mit der Rechneinheit 5 verbunden ist, wobei die Rechneinheit 5 die Sortiereinheit 6 steuert. Die Sortiereinheit 6 ermöglicht eine Sortierung einzelner Ölfrüchte, Nüsse oder Samen 2 aus einem Produktstrom von durch die Vorrichtung 1 geführten Ölfrüchten, Nüssen oder Samen 2, beispielsweise mittels Druckluftstößen 6a, die die Ölfrüchte, Nüsse oder Samen je nach zugeordnetem Ranzigkeitsindexwert in unterschiedliche Sortiergänge 8 für Gutprodukte 2a und 9 für ranzige Produkte 2b befördern, wobei die Sortiergänge 8, 9 z.B. durch Rutschen realisiert sind. Die Rechneinheit 5 trifft anhand eines vorgegebenen Schwellenwerts für den Ranzigkeitsindexwert eine Entscheidung die jeweilige Ölfrucht, Nuss bzw. den jeweiligen Samen 2 in einen der Sortiergänge zu befördern. Die Sortiereinheit 6 kann als Klappenvorrichtung, Druckluftvorrichtung (wie dargestellt) oder ähnliches ausgeführt sein. Weitere Ausführungsformen der Sortiereinheit 6 ergeben sich für den Fachmann aus diesem beispielhaften Verweis.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erstellen einer Ranzigkeitsindextabelle und Zuordnen eines Ranzigkeitsindexwerts zu einem Absorptions- oder Reflektionsspektrums von Ölfrüchten, Nüssen und Samen (2), umfassend die Schritte:
 - Bestrahlen einer Probe einer Ölfrucht, Nuss oder eines Samens (2) mit einer Lichtquelle (3),
 - Projizieren des reflektierten und/oder transmittierten Lichts auf einen Fotosensor (4),
 - Erfassen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums in einem Wellenlängenbereich von 900 bis 2500 nm, vorzugsweise 900 bis 1700 nm, noch bevorzugter 1000 bis 1500 nm, durch den Fotosensor (4),
 - Extrahieren von Inhaltsstoffen der Probe durch Probenvorbereitungstechniken auf Basis einer Bestimmung flüchtiger Verbindungen aus einem Dampfraum über der Probe, vorzugsweise Festphasenmikroextraktion,
 - Trennen von flüchtigen Komponenten der Probe mittels gaschromatographischer Techniken,
 - Identifizieren von abgetrennten flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen der flüchtigen Komponenten,
 - Bestimmen eines Ranzigkeitsindexwerts der Probe aus identifizierten flüchtigen Komponenten der Probe,
 - Zuordnen zumindest von einzelnen charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums der Probe zu dem Ranzigkeitsindexwert,
 - Wiederholen der vorangegangenen Schritte für eine repräsentative Anzahl an Proben und Bilden einer Ranzigkeitstabelle aus den ermittelten Ranzigkeitsindexwerten und zugeordneten Absorptions- oder Reflektionsspektren bzw. charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen der erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektren.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Identifizieren der flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen das Identifizieren von einer oder mehreren Stoffgruppen/Funktionsgruppen, ausgewählt aus:
 - Hydroperoxide
 - Zyklische Hydroperoxide
 - Gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte Aldehyde.
 - Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene)
 - Alkohole (gesättigt und ungesättigt)
 - Ketone (gesättigt und ungesättigt)
 - Kurzkettige Fettsäuren
 - Alkylfurane umfasst.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Identifizieren der flüchtigen Komponenten der Probe durch massenspektroskopische Detektion von für die Lipidoxidation relevanten Bestandteilen das Erstellen von Chromatogrammen bei in einem Bereich zwischen 20 und 300 ausgewählten Masse/Ladungsverhältnissen erfolgt, vorzugsweise bei zumindest einem Masse/Ladungsverhältnis, ausgewählt aus 43, 44, 55, 56, 57, 60, 70, 71, 73, 74, 81, 83, 97.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch** das Erstellen eines Fettsäurenchromatogramms bei einem für Fettsäuren charakteristischen Masse/Ladungsverhältnis, insbesondere bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 60.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **gekennzeichnet durch** das Bestimmen eines Fettsäureindexwerts durch Integrieren über zumindest einen Bereich des Fettsäurenchromatogramms.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **gekennzeichnet durch** das Erstellen eines Aldehydchromatogramms bei einem für Aldehyde charakteristischen Masse/Ladungsverhältnis, insbesondere bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 44.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **gekennzeichnet durch** das Bestimmen eines Aldehydindexwerts durch Integrieren über zumindest einen Bereich des Aldehydchromatogramms.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bestimmen eines Ranzigkeitsindexwerts durch Bildung der Summe des Aldehydindexwerts und des Fettsäureindexwerts erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Zuordnen der erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektren der Proben zu den Ranzigkeitsindexwerten durch Zuordnung der Ranzigkeitsindexwerten zu zumindest einem aus einem Mittelwert, einer Bandbreite oder einzelner Frequenzbänder der erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektren erfolgt.
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erfassen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums durch den Fotosensor (4) durch hyperspektrale Erfassung erfolgt.
11. Verfahren zur Detektion der Ranzigkeit einer Ölfrucht, Nuss oder eines Samens (2), umfassend die Schritte:
 - Bestrahlen der Ölfrucht, Nuss oder des Samens (2) mit zumindest einer Lichtquelle (3),
 - Projizieren des reflektierten und/oder transmittierten Lichts auf einen Fotosensor (4),
 - Erfassen eines Absorptions- oder Reflektionsspektrums in einem Wellenlängenbereich von 900 bis 2500 nm, vorzugsweise 900 bis 1700 nm, noch bevorzugter 1000 bis 1500 nm, durch den Fotosensor (4),
 - Bereitstellen einer Ranzigkeitsindextabelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, welche die Ranzigkeitsindexwerte und die zugeordneten Absorptions- oder Reflektionsspektren bzw. charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums enthält,
 - Zuordnen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums bzw. charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums zu einem dem erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrum ähnlichsten Absorptions- oder Reflektionsspektrum der Ranzigkeitsindextabelle bzw. charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums,
 - Ermitteln des dem ähnlichsten Absorptions- oder Reflektionsspektrum bzw. charakteristischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen des Absorptions- oder Reflektionsspektrums zugeordneten Ranzigkeitsindexwerts.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Zuordnen des erfassten Absorptions- oder Reflektionsspektrums zu dem ähnlichsten Absorptions- oder Reflektionsspektrum der Ranzigkeitsindextabelle durch Vergleich von zumindest einem aus einem Mittelwert, einer Bandbreite oder einzelner Frequenzbänder der Absorptions- oder Reflektionsspektren erfolgt.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12, **gekennzeichnet durch** das Ausscheiden der Ölfrucht, Nuss oder des Samens (2) wenn der ermittelte Ranzigkeitsindexwert einen Schwellenwert überschreitet.
14. Vorrichtung (1) zur Detektion ranziger Ölfrüchte, Nüsse oder Samen (2), mit einer Lichtquelle (3), einem Fotosensor (4), einer Rechneinheit (5) und einer Sortiereinheit (6), wobei die Lichtquelle (3) dazu ausgebildet ist die Ölfrucht, Nuss oder den Samen (2) zu bestrahlen, der Fotosensor (4) mit der Rechneinheit (5) verbunden und dazu ausgebildet ist, ein Absorptions- oder Reflektionsspektrum des von der Ölfrucht, Nuss oder dem Samen (2) reflektierten oder durch die Ölfrucht, Nuss oder den Samen (2) hindurch transmittierten Lichts zu erfassen und an die Rechneinheit (5) zu übermitteln, und die Sortiereinheit (6) mit der

Rechnereinheit (5) verbunden ist, wobei die Rechnereinheit (5) dazu ausgebildet ist die Sortiereinheit (6) durch Abarbeiten des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 zu steuern.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

1/2

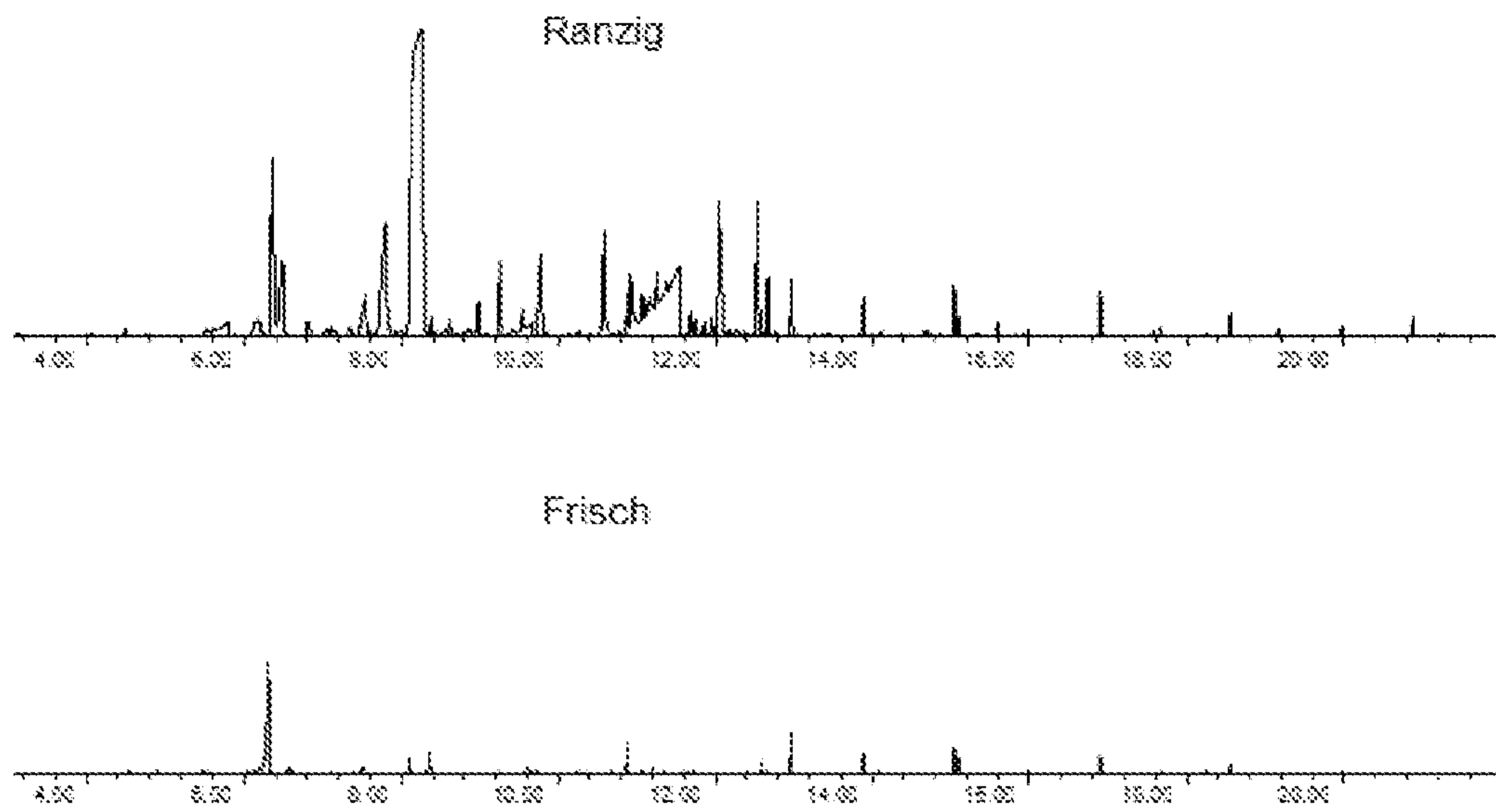


Fig. 1

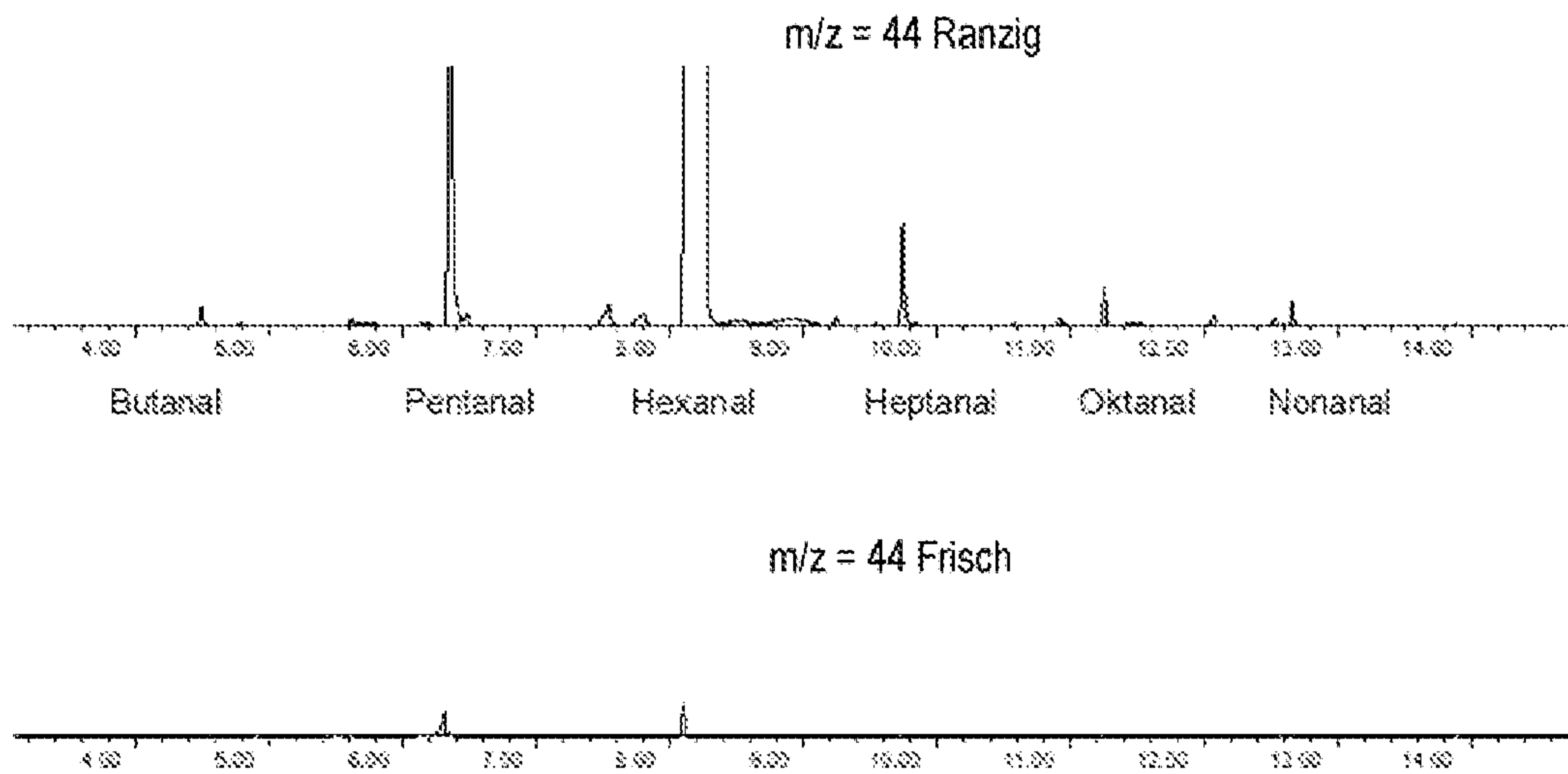


Fig. 2

2/2

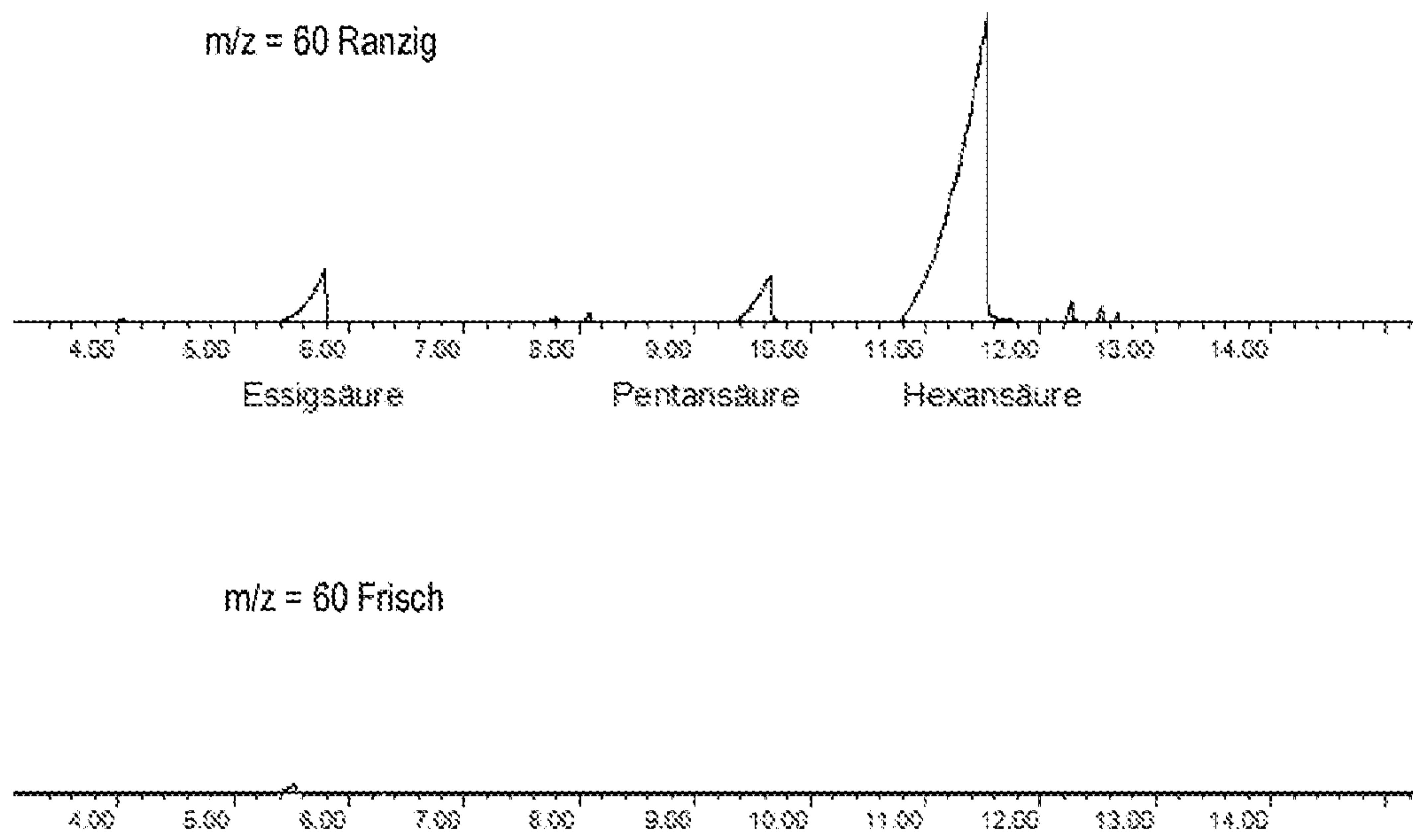


Fig. 3

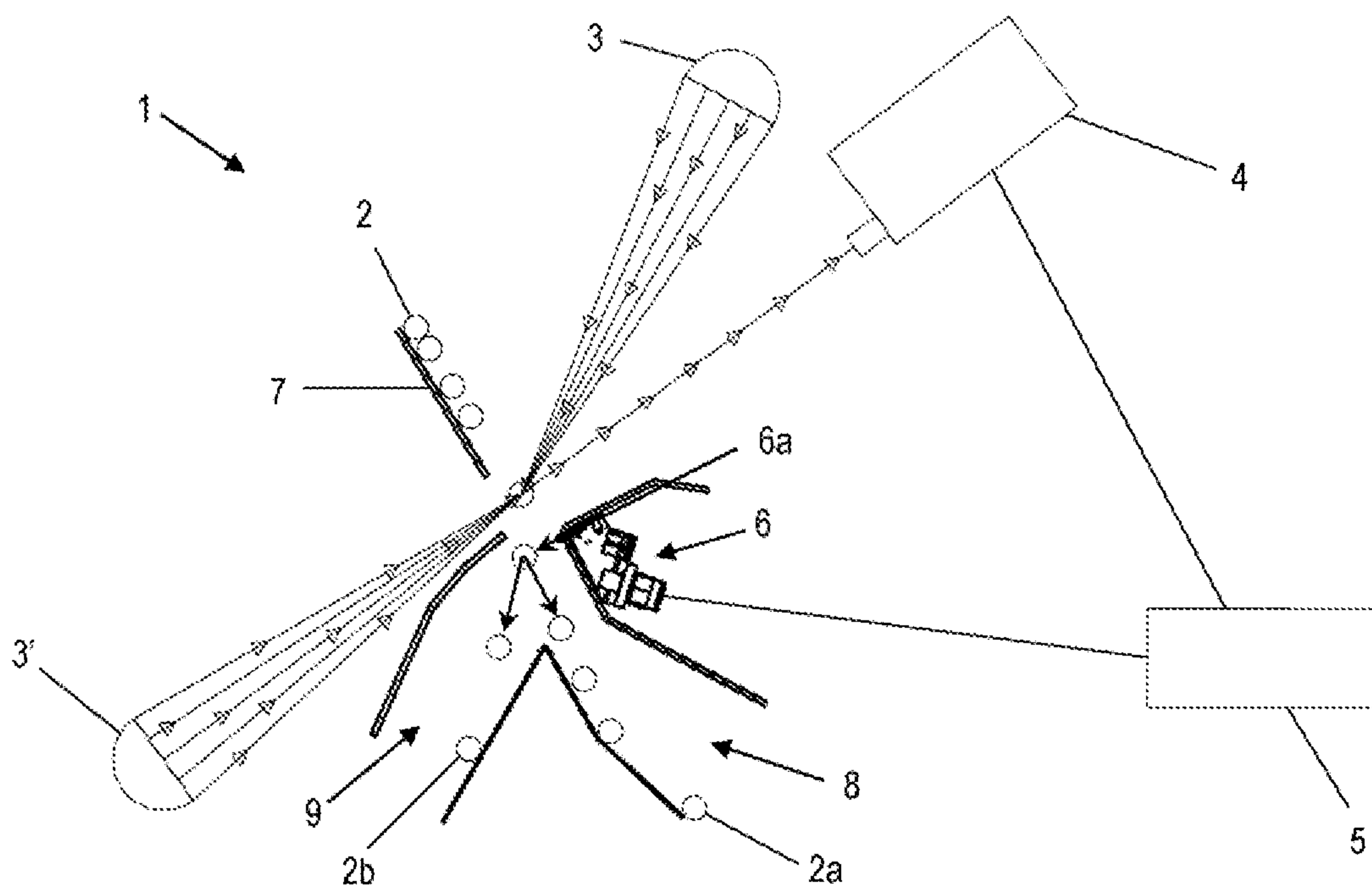


Fig. 4