

Gefrorene Schlagsahne

Raman Imaging in der Produkt- und Prozessentwicklung

Unsere AutorInnen: I. Roeder¹, J. Huen², M. Bayer-Giraldi³, C. Weikusat³ und E. Wüst¹

Verbraucher erwarten innovative Produkte. Eine Innovation ist, dass ein Produkt einen Zusatznutzen erhalten hat oder die Qualität eines traditionellen Produkts gesteigert worden ist. Im Rahmen der Produktentwicklung will man ein vertieftes Verständnis für den Wirkungsmechanismus der Innovation erlangen. Ev. muss zusätzlich die Technologie angepasst oder verändert werden. Auch hierbei gilt es, zu verstehen, wie

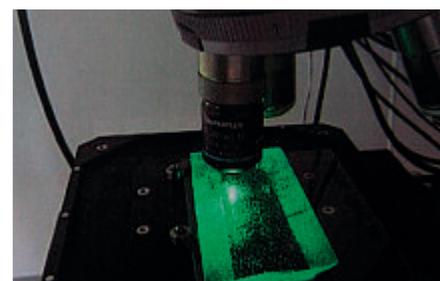


Abbildung 1: Kryo-Ramanmikroskop der Sektion Glaziologie am AWI (Bild: AWI).
Rechtes Bild: Beim Scannen einer Eisprobe

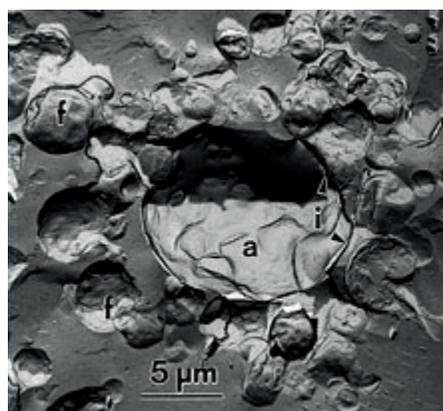


Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Schlagsahne: a: Luftblase, f: Fettkugel, i: Grenzfläche⁴

die Technologie die Innovation beeinflusst bzw. mit welcher Technologie die Innovation die maximale Wirkung entfaltet.

Aufgeschlagene Schlagsahne wird in Sahnetorten oder Windbeuteln eingesetzt. Bisher hat man die Struktur unter dem Elektronenmikroskop betrachtet (Abbildung 1).

Diese Produkte werden oft eingefroren, um die Haltbarkeit zu verlängern. Vor dem Verzehr müssen sie aufgetaut werden. Dies führt dazu, dass große Eiskristalle entstehen, die die Struktur der Schlagsahne zerstören. Will man die Zerstörung der Struktur verhindern, so muss man ev. Zusatzstoffe einsetzen, die das Eiskristallwachstum verlangsamen oder die Hülle der Luftblasen stabilisieren. Um sowohl das Eis zu detek-

tieren als auch die Anlagerung von Inhaltsstoffen an die Luftblasen abzubilden, müssen andere als elektronenmikroskopische Methoden eingesetzt werden. Spektroskopische Methoden – hier die Ramanspektroskopie in Verbindung mit einem Mikroskop – ermöglichen, die räumliche Verteilung der Inhaltsstoffe sichtbar zu machen. In diesem Beitrag soll die Leistungsfähigkeit der Ramanspektroskopie, d. h. die Möglichkeiten und deren Grenzen, am Beispiel von gefrorener Schlagsahne beleuchtet werden.

Methodik

Zum Zwecke der Ramanmikroskopie am Schlagsahneschaum ist dieser zwischen zwei Deckgläschen mit Abstandshalter

¹ Hochschule Hannover, Abteilung Bioverfahrenstechnik, Heisterbergallee 12, 30453 Hannover

² TTZ Bremerhaven, BILB

³ Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven

⁴ Hoffmann, W. et al. (2006): Significance of Milk Fat in Cream Products. Advanced Dairy Chemistry, Volume 2 Lipids (2006), p. 365 – 375

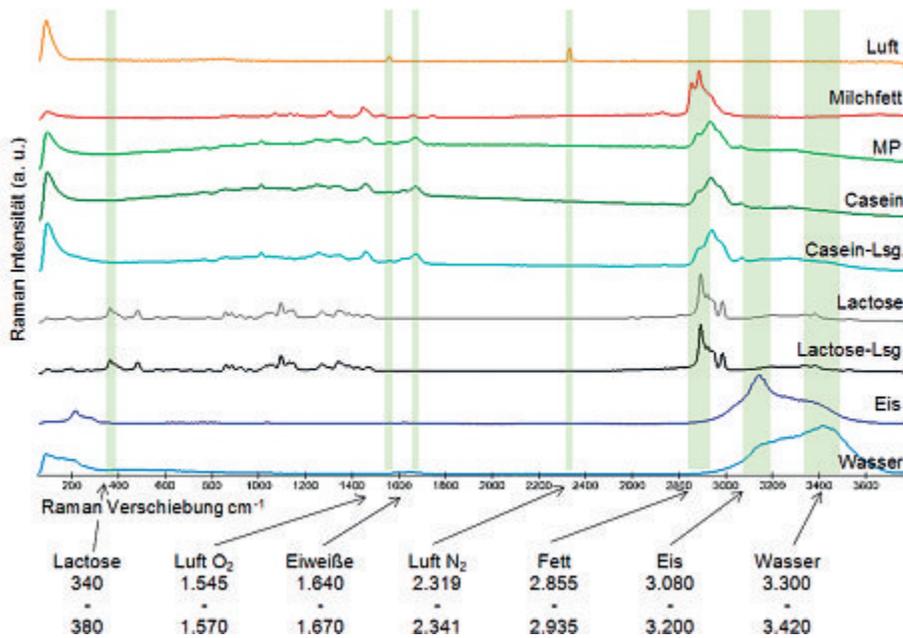


Abb. 2: Ramanspektren der Reinkomponenten mit den grau markierten Wellenzahlbereichen zur Identifikation der entsprechenden Komponenten

eingbracht und bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefroren worden. Mittels eines Kryo-Ramanspektrometers (Abbildung 1) sind die Proben im Eislabor des Alfred-Wegener-Instituts, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung, (AWI) in Bremerhaven bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ spektroskopisch analysiert worden.

Mit der Software des Kryo-Ramanspektrometers ist man in der Lage, einen wohldefinierten Probenbereich automatisch Punkt für Punkt anzusteuern, um dort jeweils die Ramanspektren aufzunehmen. Man bezeichnet dies als Mapping (Kartierung)

oder Imaging. Um eine Map zu erstellen und interpretieren zu können, müssen die Ramanspektren der betreffenden Reinkomponenten der Produktmatrix aufgenommen werden. Im Falle der Schlagsahne sind dies die „Reinspektren“ von Luft, Milchfett, Molkenprotein (MP), Casein, Lactose, Eis und Wasser, die in Abb. 2 dargestellt werden.

Man erkennt, dass es Wellenzahlbereiche gibt, die hochselektiv auf eine Komponente sind: Luft über die N_2 -Komponente (Stickstoff-Anteil) im Wellenzahlbereich von $2.319 - 2.341\text{ cm}^{-1}$, Lactose im Bereich

von $340 - 380\text{ cm}^{-1}$. Dann wiederum gibt es Bereiche, z. B. bei $2.855 - 2.935\text{ cm}^{-1}$, wo mittels Raman Molekülschwingungen im Milchfett, bei den Proteinen und in der Lactose angeregt werden. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, in welcher Konzentration diese Komponenten in der Produktmatrix vorliegen, da sowohl die Peakhöhe als auch die Peakfläche direkt proportional zur Konzentration der betreffenden Komponente ist. Im Falle der Schlagsahne (30 % Fett) wird dieser Wellenzahlbereich vom Fett dominiert, da in dieser Produktmatrix das Eiweiß nur eine Konzentration von ca. 2,6 %, die Lactose von ca. 3 %, aufweist.

Eine Warnung sei hier noch ausgesprochen: in vorherige Überlegungen muss man einbeziehen, wie „ramanaktiv“ das Molekül ist, d. h., wie leicht das Molekül zu Schwingungen auf diese Art angeregt werden kann. Hierbei kann es sein, dass trotz niedriger Konzentration die Peakhöhe hoch ist, nur weil diese Schwingung leicht ramanmäßig angeregt werden kann. Dies ist aber im Falle der Schlagsahne nicht der Fall, wie obige Spektren der Reinkomponenten zeigen: nahezu gleiche Peakhöhe bei nahezu 100%iger Konzentration der Reinkomponente.

Wertet man die Ramanspektren in den Wellenzahlbereichen $3.080 - 3.200\text{ cm}^{-1}$ und $3.300 - 3.420\text{ cm}^{-1}$ aus, so ist man selektiv im Hinblick auf Eis und Wasser. Will man diese Phasen trennen, muss man den Phasenübergang in der betreffenden Produktmatrix analysieren. Ohne diese Analyse ist keine getrennte Aussage über den Eis- und Wasseranteil im Produkt möglich. Die hier betrachteten Ramanspektren wur-

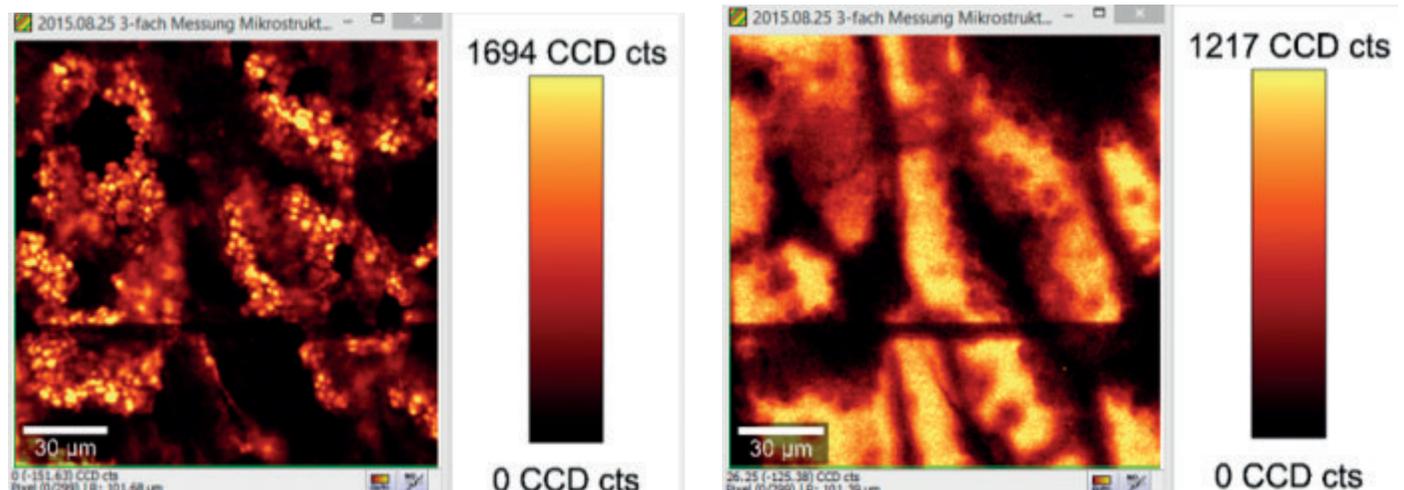


Abb. 3: Fett- (linkes Bild) und Eisverteilung (rechtes Bild) im gleichen Probenareal

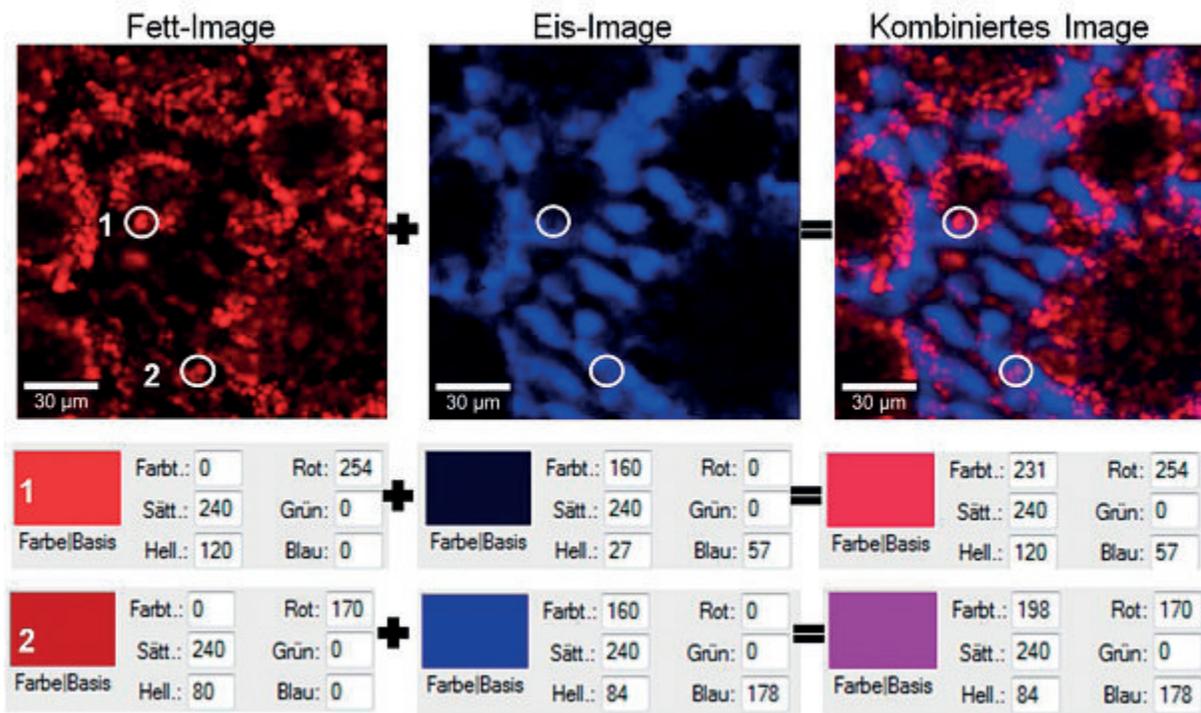


Abb. 4: links: Fettverteilung in Rottönen, Mitte: Eisverteilung in Blautönen, rechts: Kombination von Fett und Eis mittels additiver Farbmischung. Für 2 Situationen (Kreise) wird in der darunter befindlichen Legende die Farbmischung erläutert

den bei einer Temperatur von -15 °C aufgenommen, so dass man von einer nahezu vollständigen Eisphase ausgehen kann.

Untersuchungen an tiefgefrorener Schlagsahne

Abb. 3 zeigt ein Ramangescanntes Probenareal von $150 \times 150\text{ }\mu\text{m}$. Hierbei wurde im

linken Bild der Wellenzahlbereich von $2.855 - 2.935\text{ cm}^{-1}$ betrachtet, welcher vom Fett dominiert wird. In der dazugehörigen Farblegende wird mittels Zählrate (CCD cts) qualitativ zum Ausdruck gebracht, wie viel Fett sich dort befindet: hellgelb bedeutet viel Fett, schwarz kein Fett. Die entsprechende Bildkombination rechts daneben

wertet für dasselbe Probenareal gemäß des Wellenzahlbereichs von $3.080 - 3.200\text{ cm}^{-1}$ die Eisverteilung aus: hellgelb entspricht viel Eis, schwarz kein Eis. Kombiniert man beide Bilder, so erkennt man Probenbereiche, wo Eis (rechtes Bild am rechten Rand ca. in der Mitte) bzw. Fett (linkes Bild nahezu am linken Rand unten) vorliegt.

Man erkennt aber auch Bereiche, wo weder Fett noch Eis sind: diese sind dunkel bis schwarz! Diese Information ist aus der licht- oder elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht extrahierbar. Entsprechend kann man nun für das gleiche Probenareal Untersuchungen bzgl. der Lactose- und Eiweißverteilung vornehmen.

Man kann aber auch beide Bilder (Fett- und Eisverteilung) kombinieren (Abb. 4), um ein besseres Verständnis für die räumliche Verteilung zu erhalten.

Hierbei wird gemäß des maximalen Komponentensignals der maximale Farbwert (hier: rot oder blau) vergeben. Liegt ein niedrigeres Komponentensignal vor, so wird entsprechend der Farbwert linear reduziert. Kombiniert man nun gemäß der Komponentensignale die Farbwerte, so erhält man die gemeinsame, räumliche Verteilung der Komponenten in den dazugehörigen Farbtönen. Am Beispiel des

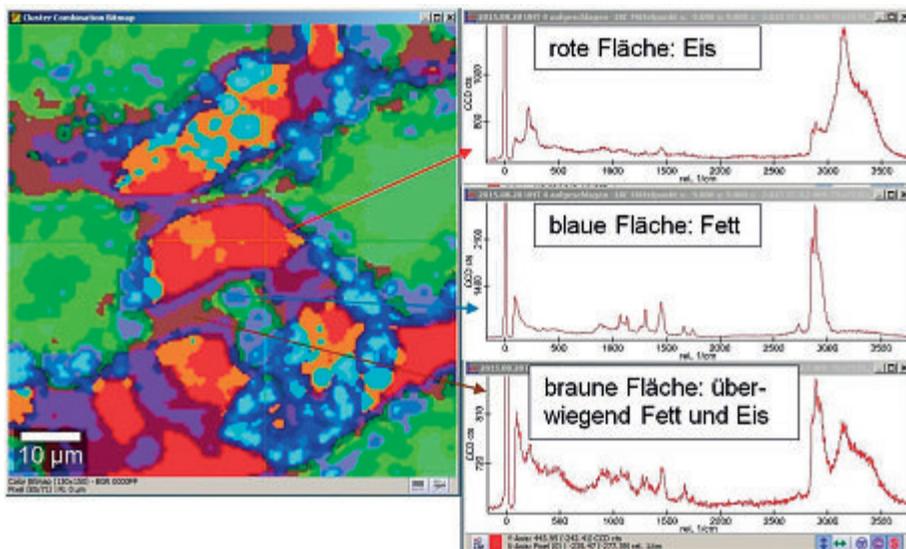


Abb. 5: Auswertung eines Bereichs von $75 \times 75\text{ }\mu\text{m}$, analysiert mit 15 Clustern (=15 Farben). Für drei Farben/Bereiche (siehe Pfeile) werden die Spektren gezeigt

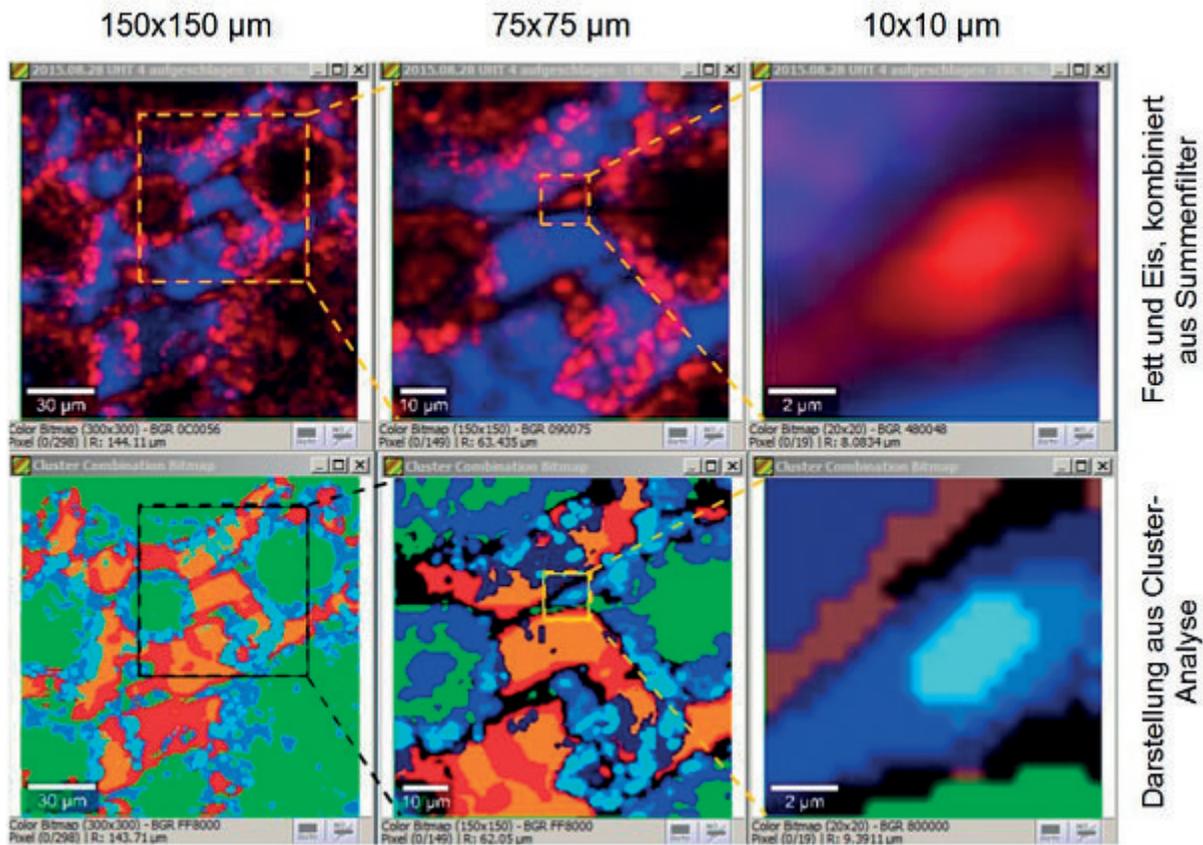


Abb. 6: obere Reihe: Eis wird dargestellt in blau, Fett in rot. Mischungen hiervon in entsprechender Violettfarbe. In dunkel/schwarz sind die Luftblasen erkennbar. Untere Reihe: Für den gleichen Bereich wird eine Clusteranalyse durchgeführt

Kreises 1 erkennt man, dass an dieser Stelle das Fett dominiert. Beim Kreis 2 liegt ein entsprechendes Konzentrationsverhältnis von Fett und Eis vor, weswegen die Farbe violett ist.

Eine alternative Auswertung nutzt eine Clusteranalyse der Ramanspektren, um zu erkennen, an welchen Punkten im Probenareal die Spektren sehr ähnlich oder sehr unterschiedlich sind. Die Unterschiede kann man nun mittels geeigneter Farbwahl darstellen, wie Abb. 5 zeigt.

Die Punkte, wo die Ramanspektren gemäß Clusteranalyse sehr ähnlich sind und somit annähernd die gleiche Inhaltsstoffzusammensetzung aufweisen, werden mit dem gleichen Farbton eingefärbt. In der Abbildung sind für drei der fünfzehn Farben die Ramanspektren dargestellt, um einen Zusammenhang der Farbe mit den Inhaltsstoffen bzw. Inhaltsstoffkombinationen zu ermöglichen. Die dominanten Inhaltsstoffe sind in den Textlegenden genannt.

Eine weitere Möglichkeit ist, in einem Probenareal Ausschnitte anzufertigen und diese zu vergrößern (Abb. 6).

Man erkennt, welche Informationen über die Inhaltsstoffverteilung aus den Ramanspektren erhältlich sind! Jederzeit kann man sich die dazugehörigen Ramanspektren anschauen, um gemäß Abb. 2 diese im Hinblick auf die Inhaltsstoffe zu interpretieren. Hat man diese Information bei der Produktentwicklung, so kann man die Wirkung eines neuen Zusatzstoffes besser

einschätzen bzw. feststellen, ob das gewünschte Ergebnis erhalten wird. Man braucht nicht gemäß des technologischen Verständnisses auf die Wirkung zu hoffen, sondern man kann dies verifizieren. Man kann auch den Einfluss der einzelnen Prozessverarbeitungsschritte sichtbar machen. Dies ist nützlich, um auch die Verfahrenstechnik an die veränderte Rezeptur anzupassen bzw. zu optimieren!

Anzeige

AKTUELLE NEWS
aus der Milchwirtschaft - kostenlos

Detaillierte Informationen

Dieses Beispiel zeigt, welche detaillierten Informationen aus dem Raman Imaging erhalten werden können. Hat man diesen Einblick, so kann man ein tiefergehendes Verständnis über die Wechselwirkung von Stoffen erlangen. Das theoretische Verständnis über das Verhalten von Stoffen kann experimentell direkt verifiziert und muss gegebenenfalls modifiziert werden. Nutzt man Raman Imaging in Verbindung mit der Be- und Verarbeitung, so kann man Prozessschritte noch spezifischer im Hinblick auf das gewünschte Ergebnis designen.