

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Institut für Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften, IEL
Lebensmittelchemie II

**NIR-spektrometrische Methoden-Entwicklung zur
Qualitätsbewertung von Gewürzen und Kräutern**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Vorgelegt von
Sebastian Aurich
aus
Alsheim

Bonn
Dezember 2009

1. Referent: Prof. Dr. H. Büning-Pfaue
2. Referent: Prof. Dr. K.-J. Steffens
Mündliche Prüfung am: 14.04.2010
Erscheinungsjahr: 2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis August 2009 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Büning-Pfaue und in praktischer Ausführung bei der Fa. arotop food & environment GmbH, Mainz, angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Büning-Pfaue möchte ich mich für die zielgerichtete Unterstützung zu jeder Zeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Insbesondere für das gemeinsame Erarbeiten der Ziele und Wege meinen herzlichsten Dank.

Bei der Fa. arotop food & environment GmbH möchte ich mich bei Herrn Dr. Vösgen und der Familie Buchholz für die fachliche Unterstützung und den gewährten Freiraum bedanken. Ebenfalls danke ich den Kollegen aus dem Labor für die tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung der Referenzwerte.

Den Kollegen in der gewürzverarbeitenden Industrie gilt mein Dank für die Bereitstellung der Proben, ebenso wie den hilfsbereiten Mitarbeitern der Fa. Büchi, Essen, deren fachliche Unterstützung dieses Projekt mit geprägt hat.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Frau Bärbel, ohne deren ständige Unterstützung im Hintergrund die Umsetzung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mit Genehmigung des Betreuers wurden Teilergebnisse publiziert:

BÜNING-PFAUE H, AURICH S (2006)

NIRS-Qualitätssicherung bei Gewürzen; Fortschritte bei der Kontrolle von Wareneingängen und von verarbeiteten Qualitäten,
Lebensmittelchemie 60 (5), 131-132

AURICH (2009)

Schnelle NahInfraRot (NIRS-)Analytik für die effiziente Qualitätskontrolle von Gewürzen bei Lieferanten, Handel und Verarbeiter,
DLR, 105 (1), 27-34a

Aus der Beteiligung von Frau Silke Willschewski, Universität Gießen, entstand deren Masterarbeit:

Entwicklung von nahinfrarot-spektrometrischen Methoden zur Rohwarenkontrolle ausgewählter Gewürze und Einpassung der Methoden in die international standardisierte Qualitätskontrolle

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
Tabellenverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis	VIII
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	XI
Verzeichnis der verwendeten Symbole	XII
1. Einleitung	1
1.1. Literaturübersicht	1
1.1.1. Historie des Gewürzhandels, Definitionen für Gewürze	1
1.1.2. Bedeutung des aktuellen Gewürzhandels / Handelsvolumina mit Hinweisen zur Marktsituation	4
1.1.3. Beschreibung der in die NIRS-Methoden-Entwicklungen eingegangenen Gewürze	15
1.1.4. Bewährte NIRS-Methoden-Anwendungen in der bisherigen Praxis zur schnellen Lebensmitteluntersuchung; dabei erreichte Leistungen und Erfahrungen	17
1.1.5. Ansätze und Entwicklungen zur NIRS-Nutzung bei Gewürzen und Kräutern	22
1.2. Qualitäts-Kontrollen bei Gewürzen	25
1.2.1. Übersicht bisher wichtigen Qualitäts-Kontrollen bei Gewürzen, Kräutern und Trockengemüsen	25
1.2.2. Aufwand und Leistungsfähigkeit der anerkannten (int.) Normverfahren in der Gewürzanalyse	30
1.3. Zielsetzungen	35
2. NIR-Spektrometrie	36
2.1. Grundlagen der NIR-Spektrometrie	36
2.2. Chemometrie	38
3. Material und Methoden	42
3.1. Probenmaterial	42
3.2. NIRS-Messungen	44
3.3. Referenzmethoden.....	47
3.3.1. Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl-Fischer-Titration.....	47
3.3.2. Bestimmung des Gehaltes an Asche und säureunlöslicher Asche („Sand“).....	47

3.3.3. Bestimmung des Gehaltes an Etherischem Öl	48
3.3.4. Bestimmung des Gesamtfettgehaltes	48
3.3.5. Bestimmung des Farbwertes (ASTA)	48
3.3.6. Bestimmung des Ballaststoffgehaltes.....	49
3.3.7. Bestimmung des Piperingehaltes	50
3.3.8. Bestimmung des Capsaicingehaltes	50
3.3.9. Bestimmung der Allylsulfide (flüchtige organische Allylverbindungen).....	51
4. Ergebnisse	52
4.1. Realisierung und Leistungsfähigkeit quantitativer Vorhersagemodelle	52
4.1.1. Bestimmung spezifischer Anteile zur Qualitätsbeurteilung.....	53
4.1.2. Bestimmung der Leistungsdaten primärer Kenngrößen (Wasser, Asche, „Sand“) an exemplarischen Probenmaterialien.....	56
4.1.3. Bestimmbarkeit und Aussage weiterer Inhaltsstoffe zur ergänzenden Gewürzbewertung	61
4.1.4. Vergleich von Leistungs-Ergebnissen für ausgesuchte Probenmaterialien und Inhaltsstoffe aus Spektren unterschiedlicher Datengrundlage	64
4.1.5. Besonderheiten bisher erreichter NIRS-Methodensicherheiten unter Berücksichtigung gestellter Anforderungen.....	66
4.1. Ergebnisse zu Machbarkeit und Aussagefähigkeit verschiedener qualitativer Untersuchungen an ausgesuchten Matrices.....	68
4.1.1. Unterscheidbarkeit verschiedenartiger Gewürzpflanzen	68
4.1.2. Unterscheidbarkeit von Merkmalen (Herkünfte, Erntejahre)	73
5. Ergebnis-Diskussion.....	80
5.1. Analytische Leistungen, Folgen und Chancen.....	80
5.2. Ergänzende Darstellungen zur betrieblichen NIR-Nutzung.....	90
6. Zusammenfassung / Summary	95
6.1. Zusammenfassung.....	95
6.2. Summary	97
7. Literaturverzeichnis.....	99

8. Anhang	A 1
8.1. Analytische und allgemeine Probandaten	A 1
8.2. Übersicht Kalibrationsdaten der Identitäts-, bzw. Unterschiedsprüfungen.....	A 33
8.3. Übersicht Kalibrationsdaten der quantitativen Vorhersagemodelle.....	A 36
8.4. Übersicht Prüfproben	A 40
8.5. SOP NIRS-Messung Kräuter	A 47

Tabellenverzeichnis

	Seite:
1.1-1	Import-Anteile für Pfeffer und Paprika in Deutschland von 1989–2007 in Prozent..... 6
1.1-2	Übersicht der jährlichen Gewürz-Importe nach Deutschland, spezifiziert nach Mengen, Wert und Gruppen für den Zeitraum 1989 bis 2007 8
1.1-3	Wichtung der Produktionspunkte innerhalb der Gewürzverarbeitung (in Prozent) als „Bedeutungsfolge“ in der Gewürzverarbeitung..... 12
1.1-4	Abschnitte einer „Gewürz-Produktion“ mit ihren üblichen Verweilfristen, gegenübergestellt den notwendigen Freigabe- und Labor-Analyse-Fristen in Tagen 12
4.1-1	Kalibrations- und Validationsdatensätze für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) 53
4.1-2	NIRS-Leistungsparameter für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) 53
4.1-3	NIRS-Leistungsparameter für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) für die Messung mittels Sonde (NIRVIS) 55
4.1-4	Kalibrations- und Validationsdatensätze für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) mittels Sonde (NIRVIS) 55
4.1-5	NIRS-Leistungsdaten für ausgewählte Probenmaterialien für den Analyten Wasser in der Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N- 500) 56
4.1-6	Kalibrations- und Validations-Datensätze für die Bestimmung von Wasser in ausgesuchten Probenmaterialien an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) 56
4.1-7	NIRS-Leistungsdaten für den Analyten Asche in ausgesuchten Probenmaterialien an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und mittels Sondenmessung (NIRVIS) 57
4.1-8	Kalibrations- und Validations-Datensätze für die Bestimmung von Asche in Kräutermaterialien an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und mittels Sondenmessung (NIRVIS) 57
4.1-9	NIRS-Leistungsdaten für ausgewählte Probenmaterialien für den Analyten Wasser in der Sondenmessung (NIRVIS) 58
4.1-10	NIRS-Leistungsdaten bei ausgewählten Materialien für den Analyten „Sand“ in geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und mittels Sondenmessung (NIRVIS) 59

4.1-11	Gegenüberstellung von Kollektiv-Kennzahlen, resultierender maximaler Unsicherheiten und Anforderungswerte nach ISO-Normen für die Analyten Asche und „Sand“ (mittels NIRFlex N-500)	60
4.1-12	NIRS-Leistungsparameter für Fett für Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und Sondenmessung (NIRVIS) für Pfeffer und Paprika.....	61
4.1-13	Kalibrations- und Validationsdatensätze für Fett für Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und Sondenmessung (NIRVIS) für Pfeffer und Paprika.....	61
4.1-14	NIRS-Leistungsparameter für Ballaststoffe für Messung an geschütteten Proben und Sonden-Messung (NIRFlex N-500 und NIRVIS) für Pfeffer und Paprika	62
4.1-15	Kalibrations- und Validationsdatensätze für Ballaststoffe für Messung an geschütteten Proben und Sonden-Messung (NIRFlex N-500 und NIRVIS) für Pfeffer und Paprika	62
4.1-17	Kalibrations- und Validationsdatensätze mit zugehörigen Leistungsdaten für Capsanthin für die Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) für Paprika	63
4.1-18	NIRS-Leistungsparameter in Abhängigkeit zur Datengrundlage (Spektrenart) für die Analyten Wasser (Pfeffer), Asche (Paprika) und Allylsulfide (Knoblauch).....	64
4.1-19	Kalibrations- und Validationsdatensätze in Abhängigkeit zur Datengrundlage (NIRVIS- und NIRFlex N-500-Spektren); exemplarisch für Messung Allylsulfide in Knoblauch.....	65
4.1-20	Maximale Fehlerstrebereiten für die kontrollierten Gewürz-Analyten aus den dokumentierten Proben-Kollektiven bei (NIRS-) Messungen an nicht bewegten Proben (NIRFlex N-500) im Vergleich zur Referenz-Analytik	66
4.2-1	Probenverteilung und Kennzahlen des Kalibrationsdatensatzes (C-Set) für NIRVIS und NIRFlexN-500 in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch)	68
4.2-2	Residualwerte des C-Sets in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) für NIRVIS und NIRFlex N-500	70
4.2-3	Probenverteilung und Kennzahlen (im C-Set) zur Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500	71
4.2-4	Übersicht Cluster- und Probenzahlen zur Unterscheidung von Herkünften mittels NIRFlex N-500 für Pfeffer (Indien, Vietnam, Indonesien, Brasilien), Paprika (Spanien, Südafrika, China, Unbekannt) und Kräuter (Ägypten, Türkei, Polen)	73
4.2-5	Übersicht Cluster- und Probenzahlen in der Unterscheidung von Paprika-Herkünften mit reduziertem Kollektiv (Spanien, Südafrika) mittels NIRFlex N-500.....	75

4.2-6	Übersicht Cluster- und Probenzahlen in der Unterscheidung von Erntejahrgängen von Pfeffer (2004, 2005, 2006), Paprika (2005, 2006, 2007) und Majoran (2005, 2006) mittels NIRFlex N-500	79
A-1	Analytische Probandaten von Pfeffer, Paprika, Chillies, Knoblauch, Zwiebel, Thymian, Majoran, Basilikum, Oregano, Rosmarin	A 1
A-2	Allgemeine Probandaten von Pfeffer, Paprika, Chillies, Knoblauch, Zwiebel, Thymian, Majoran, Basilikum, Oregano, Rosmarin	A 17
A-3	Proben-Kollektive, Kalibrationsbedingungen und Kennzahlen qualitativer Prüfungen	A 33
A-4	Proben-Kollektive, Kalibrationsbedingungen und Leistungsdaten quantitativer Prüfungen	A 36

Abbildungsverzeichnis

	Seite:
1.1-1	Wert- und Mengenanstieg der Gewürzimporte nach Deutschland 1989 – 2007 5
1.1-2	Herkünfte und Importmengen für Pfeffer und Paprika nach Deutschland im Zeitraum 1992-2005; in Prozent 7
1.1-3	Verarbeitung von Gewürzen, Folge der dabei wesentlichen Produktions-Abschnitte zur Abschätzung ihrer Bedeutung 11
1.1-4	Pfefferpflanze mit Beeren (SIEWEK, 1990) 16
1.1-5	Paprikapflanze mit Früchten (VERMEULEN, o. J.) 16
1.1-6	Chilliepflanze mit Früchten (VERMEULEN, o. J.) 16
1.1-7	Majoranpflanze mit Blüten (VERMEULEN, o. J.) 17
1.1-8	Thymianpflanze mit Blüten (BOWN, 2005) 17
1.1-9	Basilikumpflanze mit Blüten (KATZER, 2008) 17
1.1-10	Oreganopflanze (verzweigter Stängel) mit Blüten (KATZER, 2008) 17
1.1-11	Knoblauchpflanze oberirdischer Teil (KATZER, 2008) 17
1.1-12	Zwiebelpflanzen, oberirdische Teile mit Knollenansätzen (KATZER, 2008) 17
1.2-1	Strukturformel Piperin..... 28
1.2-2	Strukturformel Capsaicin 29
1.2-3	Strukturformel des Carotinoids Capsanthin 30
2.1-1 a/b	Bauteile von Polarisations-Interferometern; a) Schematischer Aufbau eines Polarisations-Interferometers; b) Doppelbrechende, aktuell aus Telluroxid gefertigte Keile des Interferometers im NIRFlex N-500..... 36
2.1-2	Schematische Darstellung der Diffusen Reflexion für eine horizontale Probenpräsentation 37
2.2-1	Schema der NIRS-Methodenentwicklung mit Kalibration und Validation 39
2.2-2	Schematische Darstellung der Auftragung von Faktorladungen („Faktorenauftrennung“) zur Klassifizierung von Proben, bzw. Ermittlung geeigneter Faktoren..... 41
3.1-1 a-e	Im Handel übliche Gewürzproben: a) Pfeffer, b) Paprika, c) Kräuter, d) Knoblauch, e) Zwiebel; jeweils ganz/grobstückig und vermahlen (< 0,3 mm) 43
3.2-1	NIRVIS mit Option Lichtleiter, Sondenkopf, Stativ und Drehteller..... 44
3.2-2	NIRFlex N-500 mit Option Lichtleiter, Halterung, sowie beistehend Solids-Aufsatz für Glasschalen, bzw. für Küvetten 44
3.2-3	Messaufbau NIRVIS; Probenmaterial im Becher auf Drehteller mit eintauchender Sonde 45

3.2-4	Messaufbau NIRFlex N-500; Glasschale mit Probenmaterial in Solids-Aufsatz	45
3.2-5	Spur des Sondenkopfes in pulvrigem Probenmaterial bei der NIRVIS-Messung	46
3.2-6	Nahansicht des NIRVIS- Meß-Sondenkopfes mit Größenangabe	46
4.1-1 a-c	NIR-Reflexions-Spektren von a) Pfeffer-Proben (n=374), b) Paprika-Proben (n=187) und c) Kräuter-Proben (n=155)	52
4.1-2 a/b	Korrelation der Vorhersage- und Referenzwerte für Piperin (a) und Etherisches Öl (b) in Pfeffer mittels NIRFlex N-500	54
4.1-3	Verteilung der Referenzwerte für Piperin (a) und Etherisches Öl (b) im Gesamtprobenkollektiv Pfeffer (n = 374)	54
4.1-4	Korrelation der Referenz- und Vorhersagewerte für a) Asche in Paprika und b) „Sand“ in Pfeffer (mittels NIRVIS)	58
4.1-5	Verteilung der Referenzwerte für „Sand“ im Gesamtprobenkollektiv (Pfeffer, n = 374) mit Herausstellung der Grenzwert-kritischen Probenanteile	59
4.1-6	Korrelation der Vorhersage- und Referenzwerte für Fett in Paprika (mittels NIRFlex N-500)	62
4.1-7 a/b	Korrelation der Vorhersage- und Referenzwerte für a) Wasser in Pfeffer mittels NIRFlex N-500 und b) Asche in Paprika mittels NIRVIS	65
4.2-1 a/b	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen von zwei Kalibrierfaktoren für die Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels a) NIRVIS und b) NIRFlex N-500	68
4.2-2	Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels NIRVIS	69
4.2-3	Auftragung der Faktorladung als „Toleranzbereiche“ für einen Faktor in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer Paprika, Knoblauch) mittels NIRVIS	69
4.2-4 a/b	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels a) NIRVIS und b) NIRFlex N-500	69
4.2-5	Auftragung der PRESS-Werte gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500	70
4.2-6	Auftragung zu großer Residualwerte gegen die Spektrenzahl in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500	70
4.2-7 a/b	Clusterbildung als Auftragung von Faktorladungen in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500; für a) die ersten drei Kalibrierfaktoren und b) die ersten zwei Kalibrierfaktoren	71
4.2-8	Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500	72

4.2-9	Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Pfeffer-Herkünften (Indien, Vietnam, Indonesien, Brasilien) mittels NIRFlex N-500	74
4.2-10	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Pfeffer-Herkünften (Indien, Vietnam, Indonesien, Brasilien) mittels NIRFlex N-500	74
4.2-11 a/b	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen in der Unterscheidung von Paprika-Herkünften (Spanien, Südafrika, China, Unbekannt) mittels NIRFlex N-500; für a) die ersten zwei Kalibrierfaktoren und b) die ersten drei Kalibrierfaktoren	75
4.2-12	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Paprika-Herkünften mit reduziertem Kollektiv (Spanien, Südafrika) mittels NIRFlex N-500	75
4.2-13	Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500.....	76
4.2-14	Ausschnitt ($5.700\text{--}6.300\text{ cm}^{-1}$) aus vorbehandelten Spektren im Modell zur Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500.....	76
4.2-15	Ermittlung nötiger Kalibrierfaktoren über die Auftragung der PRESS-Werte gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500	76
4.2-16	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500.....	77
4.2-17	Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen von zwei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Pfeffer-Ernten (2004, 2005, 2006) mittels NIRFlex N-500	77
4.2-18	Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Erntejahren mittels NIRFlex N-500; für a) Pfeffer (2004-2006) und b) Paprika (2005-2007)	78
4.2-19	Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Majoran-Ernten (2005, 2006) mittels NIRFlex N-500.....	78
A-1	Mess-Protokoll Pfeffer, schwarz gemahlen	A 40
A-2	Mess-Protokoll Paprikapulver	A 41
A-3	Mess-Protokoll Majoran gerebelt.....	A 42
A-4	Mess-Protokoll Thymian gerebelt.....	A 43
A-5	Mess-Protokoll Basilikum gemahlen	A 44
A-6	Mess-Protokoll Knoblauchpulver	A 45
A-7	Mess-Protokoll Zwiebelpulver	A 46

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
ASTA	American Spice Trade Association
ASU	Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren
B-2-B	Business-to-Business
brc	british retail consortium
BIAS	systematischer Fehler
cm	Zentimeter
d	Tage
D	Durchmesser
DAB	Deutsches Arznei-Buch
dg1	Erste Ableitung (Savitzky-Golay)
dg2	Zweite Ableitung (Savitzky-Golay)
dt.	deutsch
dt1	Erste Ableitung (Taylor)
DIN	Deutsches Institut für Normung
ESA	European Spice Association
Ext.	Extinktion
F	(Kalibrations-)Faktoren
FT	Fourier-Transform
g	Gramm
IFS	International Food Standard
InGaAs	Indium-Gallium-Arsenid
IR	Infrarot
ISO	International Organization for Standardization
Kal.	Kalibration
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittel-Gesetzbuch
mg, µg	Milligramm, Mikrogramm
ml	Milliliter
MSC	Multiplicative Scatter Correction
MW	Mittelwert
N01	Normalisierung zwischen 0 und 1
NC1	Normalisierung nach Ausschlussprinzip

NIR	Nahinfrarot
NIRS	Nahinfrarot-Spektrometrie
nm	Nanometer
PbS	Bleisulfid
PC	Personal Computer
PCA	Principal Component Analysis
PCR	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Squares Regression
PRESS	Predicted Residual Error Sum Square
Q+S	Qualität und Sicherheit GmbH
rel.	relativ
QS	Qualitäts-Sicherung
QM	Qualitäts-Management
RSQ	Bestimmtheitsmaß
sa3	3-Punkt-Glättung
sdev	Standardabweichung
SEC	Standard Error of Calibration
SECV	Standard Error of Cross Validation
SEP	Standard Error of Prediction
SNV	Standard Normal Variate
SOP	Standard-Operating-Procedure (Standard-Arbeits-Anweisung)
ST	Spektralen-Transformationen, Preatreatments
WZ	Wellenzahlen
Val.	Validation

Verzeichnis der verwendeten Symbole

°C	Grad Celsius
λ	Wellenlänge
k	Wellenzahlen
n	Probenzahl
r	Wiederholbarkeit
R^2	Bestimmtheitsmaß
s	Standardabweichung
t	Zeit, Zeitpunkt

1. Einleitung

1.1. Literaturübersicht

1.1.1. Historie des Gewürzhandels, Definitionen für Gewürze

Der internationale Handel mit Gewürzen besteht schon seit vielen Jahrhunderten, wobei zunächst die wertvollsten Lieferungen aus tropischen und subtropischen Gegenden über lange See- oder Wasserwege nach Europa gelangten. Diese aus ihren ursprünglichen Herkunftsländern bezogenen, inhaltsstoffreichen Gewürze wie Pfeffer und Nelken wurden enorm nachgefragt und zuweilen sogar mit Gold aufgewogen. Das geschah, obwohl nahezu an jedem Flecken der Erde in der einheimischen Wildflora Pflanzen vorkommen, deren würzige Kraft genutzt werden kann; diese Pflanzen sind jedoch sehr unterschiedlich attraktiv und werden bis heute entsprechend differenziert bewertet [KÜSTER, 2003].

Heute erfolgt der Gewürzanbau weltweit in jeweils klimatisch geeigneten Anbaugebieten, so dass die bei uns aktuell nachgefragten Gewürze aus allen Teilen der Welt stammen. Sie werden auf dem Weltmarkt wie jede andere Ware gehandelt, denn die früheren Handelsmonopole bestehen nicht mehr. Ungeachtet dessen gibt es immer noch Hauptanbaugebiete z.B. für Nelken in Sansibar oder für Zimt in Ceylon; hier: Ceylon-Kaneel [GÖÖCK, 1981]. Die aktuelle Markt-Situation ist mit den dafür gegebenen Berichten sehr gut übersehbar, u.a. [CARLE ET AL., 2005; GEWÜRZINDUSTRIE E.V., 2005; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE E.V., 2005].

Darüber hinaus stehen der Verbraucherschaft mit hervorragend aufbereiteten Publikationen gute und leicht fassbare Detail-Informationen zur Verfügung, die u.a. über Herkunft, Ernte und Verwendung von importierten und heimischen Gewürzen eingehend und anschaulich berichten, u.a. [NORMAN, 2004; VERMEULEN, o. J.; BOWN, 2005; GÖÖCK, 1981; KÜSTER, 2003].

Die Geschichte des Gewürzhandels und damit die Etablierung dieser Handelswege beginnt schon in vor-römischer Zeit, denn schon damals gelangten insbesondere Zimt, Kreuzkümmel, Ingwer und Pfeffer nach Europa [SIEWEK, 1990; NORMAN, 2004].

Mit dem oströmischen Reich wurde Konstantinopel Handelsschwerpunkt und etwa um 400 n. Chr. fanden die Gewürze auch verstärkt den Weg nach Nordeuropa. Im frühen Mittelalter ruhte der Handel und erst mit den Kreuzzügen im 11. Jahrhundert gelangten die damals kostbaren Gewürze wieder nach Westeuropa [NORMAN, 2004].

Entsprechend den wechselnden Machtverhältnissen lag dieser Handel später zunächst bei den Stadtstaaten Venedig und Genua und etwa ab Mitte des 15. Jahrhunderts übernahmen die aufstrebenden Portugiesen dieses Handelsmonopol [GÖÖCK, 1981].

Es folgten die Holländer, die etwa ab 1600 den Gewürzhandel bestimmten, wie auch die Engländer, verstärkt etwa ab 1700, die jeweils die weiten Handelswege kontrollierten. Seit Ende des 18. Jahrhunderts segelten ebenso die US-Amerikaner ostwärts, um Tauschgeschäfte zu machen, so dass seit damals u.a. sich New York als ein Haupt-Umschlagplatz für Gewürze etablierte; diese hervorragende Bedeutung gilt noch heute [NORMAN, 2004].

Vergessen werden sollte nicht, dass ursprünglich Gewürze nicht nur dafür dienten, die mit ihnen zubereiteten Mahlzeiten besonders schmackhaft zu machen, bzw. ihre Art zu verfeinern; denn ursprünglich sollte auch die Haltbarkeit von gewürzten Speisen verbessert werden oder es sollten sogar ungünstige Geschmacks- und Geruchs-Eindrücke von Lebensmittelgrundstoffen soweit überdeckt werden, dass sie im Enderzeugnis nicht mehr wahrnehmbar waren [KÜSTER, 2003].

Diese Angabe galt z.B. für Fleischprodukte, deren Grundstoff leicht verdirbt; als sehr intensiv gewürzte Zubereitungen erhalten Fleischerzeugnisse eine deutlich verbesserte Haltbarkeit und können entsprechend länger aufbewahrt werden.

Darüber hinaus nutzt man noch heute die schon früher beobachtete Eigenschaft von Gewürzen, zu einer verbesserten Verdauung beitragen zu können; Beisp.: Majoran bei Wursterzeugnissen [KÜSTER, (2003)].

In den letzten Jahrzehnten hat das allgemeine Interesse an Gewürzen und ihren vielfältigen Einsatzmöglichkeiten erheblich zugenommen [GÖÖCK, 1981].

Der nach wie vor relativ hohe Wert von Gewürzen ist Ursache dafür, dass Verfälschungen und illegale Streckungen von Gewürzen auf den Markt kommen. Das sind Verfälschungen, wie sie auch schon aus früh-historischer Zeit bekannt sind. Die dabei resultierenden finanziellen Schäden können erheblich sein und schädigen gravierend u.a. die Reputation der Handelsbeteiligten.

Detail-Berichte zu Gewürz-Verfälschungen gibt es ab 1500, wobei insbesondere gewichtserhöhende Zusätze (wie z.B. Ziegelsteinmehl) genannt werden; tatsächlich bestimmt bei Schüttgut-Gewürzen meist das Gewicht den Preis, so dass Verfälschungen mit entsprechender Massenerhöhung leicht möglich waren.

Sehr schnell hat man mit gezielten Kontrollen, zunächst makroskopisch, dann auch mikroskopisch und schließlich mit einfachen, chemischen Analysen entsprechende Verfälschungen nachweisen und ahnden können [SEIDEMANN, 2001].

Dass mögliche Verfälschungen in Gewürzen immer noch vorkommen, belegt u.a. die seit 2003 international abgesprochene Prüfung auf Azofarbstoffe, mit denen insbesondere Paprika- und Currypulver im Sinne einer verbesserten Farbgebung verfälscht werden können [ESA-MQD, 2007; ESA-ADVICE, 2008];

andere nennenswerte, neue und unzulässige Verunreinigungen und Verfälschungen innerhalb von Deutschland wurden in den letzten Jahren nicht bekannt [SEIDEMANN, 2001].

Aktuell haben (sehr verschiedene) chemisch-analytische Kontrollen in der Routine-Untersuchung für die Gewürzproduktion, den Gewürzhandel und die Gewürzverarbeitung die größte Bedeutung, wenn es darum geht, Qualitäts-Aussagen bei Gewürzen zu belegen oder Verfälschungen nachzuweisen. Hinzu kommen strenge mikrobiologische Untersuchungen bzw. deren Standards, weil entsprechende Hygiene-Aspekte für die moderne Lebensmittelherstellung zu recht hohe Ansprüche stellen. Veranlassung sind dafür zuweilen enorme Verkeimungen von Gewürzpulvern, die aufgrund der üblichen Aufbereitung z.B. bei Pfeffer fast unvermeidbar sind.

Charakteristisch ist heute die Arbeitsteilung in der Gewürzkontrolle, denn schon im Anbauland werden vielfach an Ernteproben makroskopische Prüfungen vorgenommen, um

wichtige Qualitätsunterschiede vor Ort zu erkennen und um entsprechend die Waren gut sortiert nach differenziertem Anspruch ins Handelsangebot aufnehmen zu können.

Vorangehende und ausgedehnte Qualitäts-Prüfungen an Gewürzen mit entsprechenden Zertifikaten haben heute eine zunehmende Bedeutung [GEWÜRZINDUSTRIE E.V., 2005], weil differenzierte und zugleich spezifische Anforderungen in Abhängigkeit zur jeweiligen Lebensmittelproduktion gelten, für die bestimmte Gewürze und ihre Mischungen als individuell notwendig gelten.

Hinzu kommt, dass schon für Zwischenprodukte mit Gewürzanteil, die in der Lebensmittelproduktion eingesetzt werden, besondere Anforderungen z.B. an Haltbarkeit und Hygiene gelten, die mit dem anteiligen Gewürz erfüllt sein sollen. Die Standards, die Management-Systeme und Einzelanforderungen, die dafür gelten, sind in verschiedenen Quellen zusammengefasst, etwa: DIN-ISO Reihe, IFS-/brc-Standard, bio- oder Q+S-Siegel [PFEFFER, 2008; BRIEBER, 2007].

Aktuell muss die Gewürzindustrie derartige Vorgaben bereits im eigenen Produktionsablauf berücksichtigen. Dafür sind schnelle Analysen relevanter Parameter zur Überprüfung auf Einhaltung der geforderten Standards unbedingt notwendig. Auch der Handel ist entsprechend betroffen, wobei insbesondere in Deutschland neben den Importeuren der Zwischenhandel eine erhebliche Bedeutung besitzt [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006; PFEFFER, 2007].

Diese Prüf-Anforderungen verstärken sich noch in Zeiten einer voranschreitenden Globalisierung, weil auch die Technologisierung des Gewürzanbaus in den Erzeugerländern vorankommt. So werden dort zunehmend die früheren Belastungs-Probleme der westlichen Industriestaaten beobachtet: Das sind u.a. zunehmende Risiken durch ungefilterte Emissionen, Müll-Verunreinigungen und Kontaminationen mit Pflanzenschutzmitteln [BOSSHAMMER, 2008], die rechtzeitig erkannt und eliminiert werden müssen.

Bei Gewürzimporten sind in den letzten Jahren insbesondere folgende Beanstandungen aufgetreten [LAVES, 2001]:

- 1) Höchstwert-Überschreitungen bei Pflanzenschutzmitteln und Aflatoxinen;
- 2) Wertminderungen durch zu hohe mineralische Anteile oder zu geringe Gehalte an ätherischem Öl

Andererseits gibt es Tendenzen, mit der Qualitätskontrolle näher an die Erzeugung zu gehen und gleichzeitig soziale Verantwortung zu zeigen: *FairTrade*-Produkte gelangen nun auch in die europäischen Supermärkte. Solche Gewürzqualitäten entwickeln sich „vom politischen Statement zum Lifestyleaccessoire“ [GUSSMANN, 2008]. Exemplarisch wird auf entsprechende Bemühungen mit einem deutschen Entwicklungshilfe-Dienstleister in China hingewiesen, bei dem chinesischen Bauern bei Anbau, Ernte, Vorverarbeitung und Verkauf von Gewürzen nachhaltige Verbesserungen vermittelt werden [SEQUA, 2008].

Gewürze werden in Deutschland über die Definitionen der „Leitsätze für Gewürze und andere würzende Zutaten“ des Deutschen Lebensmittelbuches beschrieben [DLMB, 1998]. Das sind „Pflanzenteile, die wegen ihres Gehaltes an natürlichen Inhaltsstoffen als geschmack- und/oder geruchgebende Zutaten zu Lebensmitteln bestimmt sind“. Gewürze werden als

„Blüten, Früchte, Knospen, Samen, Rinden, Wurzeln, Wurzelstöcke, Zwiebeln oder Teile davon, meist in getrockneter Form“ charakterisiert. Als Kräuter gelten „frische oder getrocknete Blätter, Blüten, Sprosse oder Teile davon“.

Wesentlich ist auch, dass der Begriff Gewürze Kräuter und Pilze einschließt, welche wegen ihrer geschmack- und/oder geruchgebenden Eigenschaften verwendet werden.

Diese umfassende Beschreibung ermöglicht es, viele exotische Pflanzen als Gewürz einzuordnen, insbesondere deshalb, weil zugleich eine Zuordnung über die zitierten botanischen Begriffe wie „Blüten, Früchte, Knospen, Samen, Rinden, Wurzeln“ erfolgen kann.

Neben den dt. Leitsätzen gelten auch andere Definitionen mit abweichenden Einteilungen und Unterscheidungsmerkmalen [SLMB, 1990]. Darüber hinaus muss bei wenigen Kräutern sowie bei einigen Knollen- oder Wurzelgewürzen beachtet werden, dass sie in bestimmten Verarbeitungsformen (auch vom Mengengebrauch her) eher als eine Gemüseform angesehen werden [GERHARDT, 1994]. Schließlich ist der allgemeine Sprachgebrauch beim Begriff „Gewürze“ soweit offen, dass darunter weitere (beliebige) Kräuter und verwandte Produkte zum Würzen geführt werden [GÖÖCK, 1981; KÜSTER, 2003].

Daher sind strikte Definitionen oder Einteilungen der würzenden Pflanzen in übersichtliche Kategorien nach populärwissenschaftlichen Maßstäben oder botanisch korrekten Differenzierungen kaum möglich, so dass die nach dem Deutschen Lebensmittelbuch (Leitsätze, s.o.) getroffenen Beschreibungen als eine Grundlage angesehen werden, die allgemein verstanden und genutzt werden kann.

1.1.2. Bedeutung des aktuellen Gewürzhandels / Handelsvolumina mit Hinweisen zur Marktsituation

Internationaler Handel und Import nach Deutschland / Europa

Aktuell werden weltweit ca. 350.000–400.000 t/a Gewürze mit einem Schätzwert von ca. 2,7 Mrd. US \$ gehandelt [NORMAN, 2004; FV INTERNE MITTEILUNGEN, 2006; PFEFFERWIRTSCHAFT HEUTE, 2006]. Die Gesamt-Importmenge für Europa beträgt ca. 240.000 t/a (2005); das entspricht einem Gesamtwert von ca. 400 Mio. €; das sind Rohwaren nach den KN-Code-Nummern 9041100 bis 9109999 [EU-AUßENHANDELS-STATISTIK, 2006].

Die Gesamt-Gewürzimportmenge für Deutschland liegt bei ca. 60.000–75.000 t/a an Rohgewürzen mit einem Umsatzwert (für Handel und Verarbeitung) von ca. 800 Mio. bis 1 Mrd €/a [FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE E.V., BONN – o. J.; FV INTERNE MITTEILUNGEN, 2006].

Weltweit rechnet man mit ca. 135.000 t/a Pfeffer; davon importiert Deutschland ca. 16.000–25.000 t/a; die entsprechende Importmenge für Paprika beträgt 10.000–12.000 t/a [GERHARDT, 1994; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008].

Um eine für die Bewertung notwendige Relation herzustellen, sei darauf verwiesen, dass Deutschland in den Jahren 1995–2005 Güter der Ernährungswirtschaft im Wert von ca. 39 bis

47 Mrd. €/a eingeführt hat; der anteilige Wert der Gewürzimporte liegt (mit o.a. 400 Mio €) bei ca. 2 %.

Ungeachtet dessen zählen Gewürz-Einfuhren (s.o. 240.000 t/a) immer noch zu den Massengütern; das wird im Vergleich zu den Einfuhrmengen (von 2005 und 2006) von Rohkaffee (480.000 t), Rohkakao (282.100 t) und Tee (41.691 t) deutlich [BRANDT, 2007].

Die Abb. 1.1-1 veranschaulicht die zunehmende Wert- und Mengen-Entwicklung der deutschen Gewürzimporte für den Zeitraum von ca. 1989 bis 2007 und charakterisiert für die Jahre 1998-2000 die angespannte Lage des Pfeffer-Weltmarktes: Aufgrund schwacher Ernten in den damaligen Erzeugerländern bei gleichzeitig anhaltend hoher Nachfrage in den Industrieländern stieg der Pfeffer-Preis deutlich an [GERHARDT, 1994; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / MARKTENTWICKLUNG, 1997-2008].

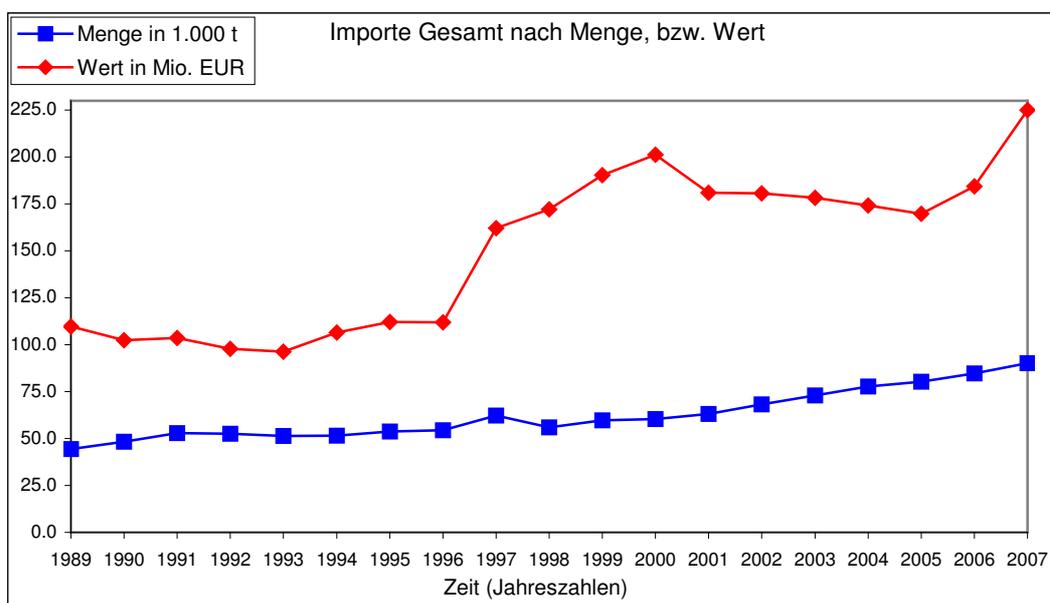


Abb. 1.1-1: Wert- und Mengenanstieg der Gewürzimporte nach Deutschland 1989 – 2007*;
* vorläufige Zahlen

Erst nachdem Vietnam den Anbau und Export von Pfeffer massiv erhöhte (1992/2000) und in Indonesien und Malaysia ertragreichere Pflanzen berücksichtigt wurden (2003/2004), entwickelte sich der Markt wieder normal [PFEFFERWIRTSCHAFT HEUTE, 2006].

Entsprechend registriert man im Detail einzelne Gewürze mit ihren Import-Index-Werten (€/kg), wobei für den Zeitraum 1989–2007 für Pfeffer Schwankungen zwischen 1,13 und 5,16, für Paprika zwischen 1,94 und 2,45 und für „Gewürze gesamt“ zwischen 1,95 und 3,33 festgestellt werden; mengen- und wertmäßig dominieren der Pfeffer- und dann der Paprika-Anteil, s.u., [FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008].

Die Tab. 1.1-1 veranschaulicht unabhängig von der Wertentwicklung, dass innerhalb des für Deutschland geltenden Gesamt-Imports die (dominierenden) Pfeffer- und Paprika-Mengen mit Anteilen von etwa 30 % (Pfeffer), bzw. 15-20 % (Paprika) mengenmäßig in relativ konstanten Anteilen importiert werden [GERHARDT, 1994; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008].

Dabei wird Pfeffer nach wie vor überwiegend ganz, d.h. als Körner in die EU eingeführt, ca. 80 %, und zu 20 % gemahlen/zerkleinert [EU-AUßENHANDELS-STATISTIK, 2006].

Für Deutschland gilt eine Verteilung von: 90 % „ganz“ und 10 % „gemahlen“; davon 70 % „schwarz“ und ca. 30 %; „weiß“ [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006].

Tab. 1.1-1: Import-Anteile für Pfeffer und Paprika in Deutschland von 1989–2007 in Prozent

Jahr	Anteil Pfeffer (%)	Anteil Paprika (%)	Jahr	Anteil Pfeffer (%)	Anteil Paprika (%)
1989	33,5	20,2	1999	32,4	16,8
1990	33,0	22,1	2000	29,4	15,9
1991	32,5	20,7	2001	31,4	18,4
1992	30,6	22,8	2002	30,4	16,7
1993	32,7	21,0	2003	31,0	15,6
1994	32,5	18,7	2004	33,9	14,0
1995	32,7	19,0	2005	25,0	17,6
1996	29,2	16,2	2006	28,3	14,5
1997	30,5	17,3	2007*	31,9	14,4
1998	26,0	17,5	* vorläufige Zahlen		

Demgegenüber wird bei Paprika nahezu ausschließlich gemahlene Ware importiert (99 %); unter dem Begriff Paprika sind in Deutschland verschiedene Detail-Qualitäten (wie „scharf“ (rosenscharf), „mittelscharf“ (edelsüß) oder „süß“ (delikateß) zusammengefasst.

Die nahezu ausschließliche Verwendung von Paprika-/Chillie-Pulver ist vor allem darin begründet, dass die von der Verarbeitungs-Industrie geforderte Einstellung der Paprika-Ware auf definierte Schärfe- und Färbegrade des Pulvers in gemahlener Form sehr zuverlässig erfolgen kann [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006].

Paprika wird noch überwiegend von europäischen Partnern in enger vertraglicher Bindung bezogen; dabei sind die großen Unternehmen z.T. an den Plantagen im südlichen Europa beteiligt, um unmittelbar Qualität und Produktausprägung steuern zu können [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006].

Die sich ändernde Herkunft der Pfeffer- und Paprika-Importe nach Deutschland (exemplarisch für die Jahre 1992, 2000 und 2005) wird in Abb. 1.1-2 veranschaulicht, wobei u.a. deutlich wird, wie sich die noch in den neunziger Jahren geltende Vielfalt an Lieferländern für Paprika reduzierte: Die Anteile der früher bedeutenden Lieferländer (Ungarn und Spanien) haben gegenüber den Lieferungen von Brasilien erheblich abgenommen.

Entsprechend hat bei Pfeffer in relativ kurzer Frist der Import-Anteil aus Indonesien zugunsten des Anteils aus Vietnam stark abgenommen [GERHARDT, 1994; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008].

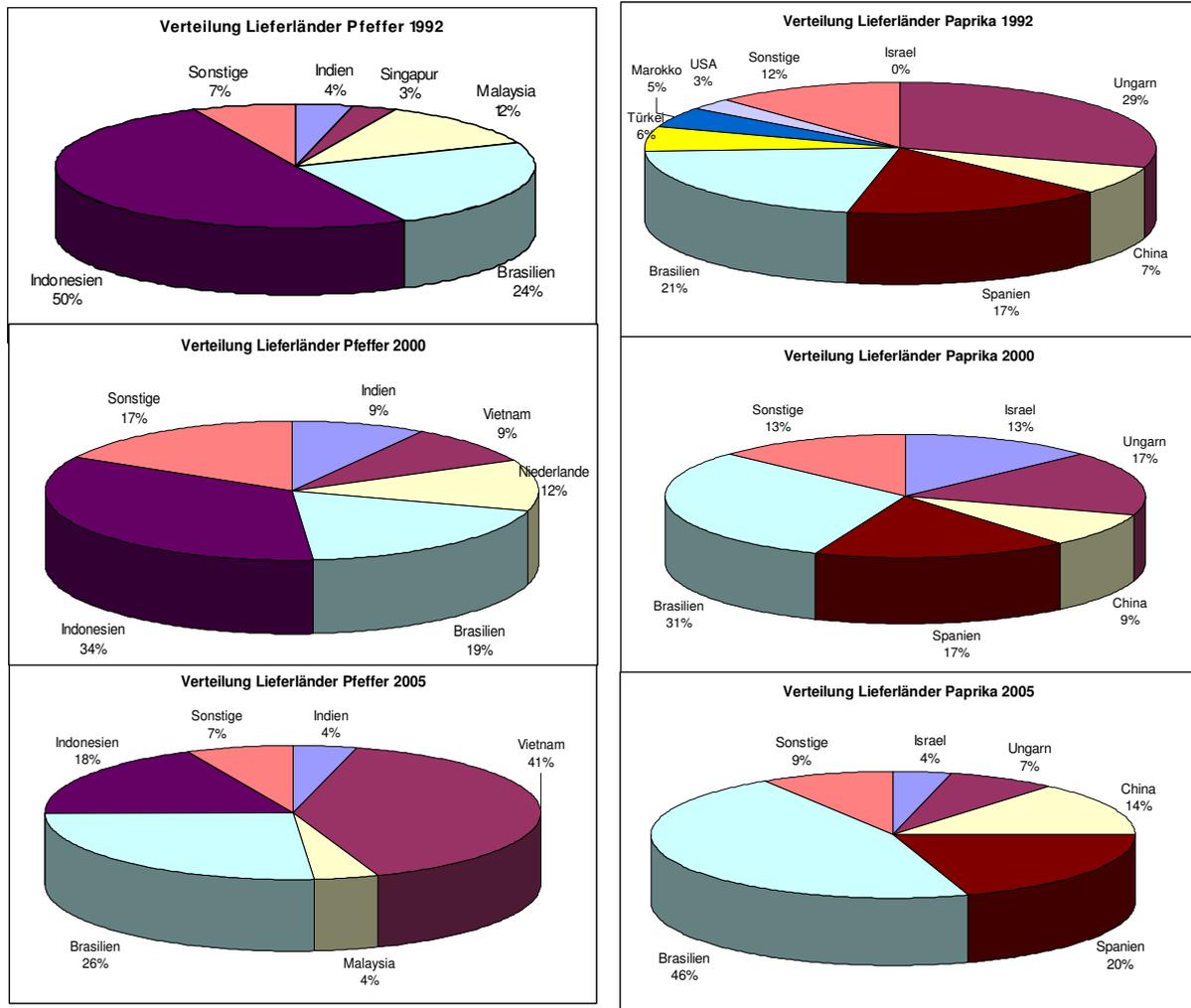


Abb. 1.1-2: Herkünfte und Importmengen für Pfeffer und Paprika nach Deutschland im Zeitraum 1992-2005; in Prozent

In Abhängigkeit zur Herkunft von Import-Pfeffer gelten charakteristische Waren-Unterschiede; neben den Verwendungsmöglichkeiten werden u.a. bei der Charakterisierung von Pfeffer dessen „Vermahleigenschaften“ und allgemeine Qualitäts-Hinweise in Abhängigkeit zur Herkunft spezifiziert, u.a. [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006] :

Malaysia- Pfeffer (z.B. Borneo, Sarawak):

- Qualität: klassisch, gut, hochpreisig, gleichmäßige Verteilung innerhalb einer Charge
- Aroma: abgerundet scharf, aber auch fruchtig
- Textur: spröde, knackt und bricht leicht
- Mahleigenschaft: sauber ohne Schmiereffekte, gut zu mischen.

Indien-Pfeffer (z.B. Malabar):

- Qualität: klassisch gute Qualität, teurer
- Aroma: aromatisch-süßlich, dabei sehr scharf
- Textur: gleichmäßig: groß, hart und schwarzbraun, evtl. mit leichtem Grünstich
- Mahleigenschaft: Schmiert beim Mahlen, langsam zu vermahlen, darf dabei (in Mischungen) nicht zu warm werden (Kaltvermahlung)

Indonesien-Pfeffer (z. B. Lampong/Sumatra):

Qualität: meist sehr gute Qualität, mittlerer Preis

Aroma: scharfes, vielschichtiges Aroma, insgesamt aber schwächer als indische Qualitäten

Textur: feinkörnig und ungleichmäßig groß, einheitlich dunkelbraun bis schwarz, durch Lagerung leichte Graufärbung

Mahleigenschaft: ähnlich wie indische Qualitäten; auch eher kaltvermahlen

Vietnam-Pfeffer:

Qualität: Gleich bleibender Standard, preisgünstig, nahezu immer verfügbar, gemischte Güte innerhalb einer Charge

Aroma: ausgeprägtes Aroma, aber nicht differenziert, ohne typische Note

Mahleigenschaft: schnell vermahlbar, unproblematisch, da spröde und trocken, aber: im Mahlgut deutlich differenzierbare Fraktionen

Brasilien-Pfeffer („Brasil“):

Qualität: meist gute, mittlere Qualität, jedoch: Produktvariationen üblich,

Aroma: generell milderer Aroma als asiatische Sorten

Textur: mittlere Größe, dunkelbraun bis schwarz, ohne weitere Besonderheiten in Härte und Farbe,

insgesamt nicht in einer Güte-Kategorie zu fassen, jedoch selten Fehlchargen;

Die Aufteilung sämtlicher Gewürz-Importe nach Deutschland ist seit vielen Jahren nahezu unverändert und wird nach gelieferten und verarbeiteten Mengen bzw. ihren Valuta-Ansätzen in der Tab. 1.1-2 zusammengefasst [GERHARDT, 1994; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008].

Tab. 1.1-2: Übersicht der jährlichen Gewürz-Importe nach Deutschland, spezifiziert nach Mengen, Wert und Gruppen für den Zeitraum 1989 bis 2007

Jahr	Menge [Tsd. t] Pfeffer	Wert [Mio. €] Pfeffer	Menge [Tsd. t] Paprika	Wert [Mio. €] Paprika	Menge [Tsd. t] Weitere ¹⁾	Wert [Mio. €] Weitere ¹⁾	Menge [Tsd. t] Rest ²⁾	Wert [Mio. €] Rest ²⁾
1989	14.9	39.5	9.0	17.8	6.8	11.3	13.7	41.2
1990	15.9	26.8	10.7	23.7	7.1	8.8	14.7	43.0
1991	17.2	23.7	11.0	26.9	6.9	6.7	17.8	46.2
1992	16.0	18.1	12.0	25.9	7.0	6.4	17.5	47.4
1993	16.8	21.7	10.8	22.7	7.5	6.0	16.3	45.9
1994	16.8	30.8	9.6	18.8	7.5	9.0	17.7	73.8
1995	17.6	39.0	10.2	19.7	7.6	7.4	18.4	79.8
1996	15.9	34.8	8.8	18.7	8.4	8.0	21.4	80.8
1997	19.0	65.9	10.8	25.3	8.6	9.4	23.9	121.8
1998	14.6	75.3	9.8	23.4	7.8	10.7	23.8	133.0
1999	19.4	95.1	10.0	20.9	7.6	14.2	22.8	150.2
2000	17.7	87.4	9.6	22.0	8.9	20.7	24.1	71.1
2001	19.8	52.9	11.6	27.6	7.7	17.7	24.0	82.9
2002	20.7	41.3	11.4	25.5	7.9	15.2	28.2	98.7
2003	22.6	44.9	11.4	25.3	8.2	15.7	30.9	92.4
2004	26.4	39.7	10.9	22.2	8.2	14.1	32.3	98.2
2005	20.0	31.7	14.1	31.3	8.6	15.1	37.4	91.7
2006	24.0	44.2	12.3	25.7	9.2	15.3	39.2	99.2
2007*	28.7	75.3	13.0	28.7	9.2	16.0	39.2	105.1

¹⁾ Weitere = Summe (Koriander, Kümmel, Muskat)

²⁾ Rest = z.B. Zimt, Nelken, Macis, Ingwer, Kardamom, Blatt-Kräuter

* vorläufige Zahlen

Unter der Gruppe „Weitere“ werden Koriander, Kümmel und Muskat zusammengefasst, die insgesamt für Europa (2005) eine Gesamtimportmenge von ca. 28.000 t/a ausmachen; das entspricht einem Handelswert von etwa 60 Mio. € [EU-AUßENHANDELS-STATISTIK, 2006].

Für Deutschland gelten für diese Gruppe etwa folgende Importmengen [GERHARDT, 1994; FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008]:

- Koriander: ca. 3.500 t/a mit Wert von ca. 2,5 Mio. EUR/a
- Kümmel: ca. 3.000 t/a mit Wert von ca. 3,0 Mio. EUR/a
- Muskat: ca. 1.500 t/a mit Wert von ca. 10,0 Mio. EUR/a

Während die Importe von Pfeffer und Paprika und die Gruppe der „Weiteren“ sehr genau erfasst sind, fehlen entsprechende Detailangaben für die Verbrauchsmengen an Gewürzkräutern. Diese Mengen wurden bisher nicht statistisch dokumentiert, weil sie offenbar als nicht relevant erschienen. Allerdings kann festgehalten werden, dass sich in den letzten Jahren der Anbau von Küchenkräutern in Deutschland gesteigert hat. Hauptsächlich sind dafür Petersilie, Schnittlauch, Basilikum, Kresse und Dill zu erwähnen [AID-1372, 2008].

Typisch für Kräuter wie Thymian und Majoran ist, dass sie auch verstärkt in mittel- und südeuropäischen Ländern angebaut werden. Damit verbunden ist der Vorteil, dass gerade diese Kräuter-Qualitäten weniger nach Lage des Weltmarkts, sondern eher nach günstiger Verfügbarkeit und aufgrund guter Erfahrungen mit dem Handelspartner gern für Deutschland importiert werden [F.-I. MTLG. HAYA (2006)].

Aktuell wird seit 2006 eine enorm steigende Gewürz-Nachfrage in Europa und Nordamerika registriert, während in den Erzeugerländern weniger Rohgewürze nachgefragt werden. Weil der Anbau von Gewürz- und Kräuterpflanzen relativ aufwendig ist und etwa geringere Ansprüche (z.B. für die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln) stellt, wird schon jetzt und allgemein eine nachteilige Flächenverdrängung zugunsten von Pflanzen zur Herstellung von Bio-Kraftstoffen beobachtet [FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / MARKTENTWICKLUNG, 1997-2008; DÜTHMANN, 2008].

Der deutsche Gewürzhandel, Struktur und Detail-Daten

Bei der Charakterisierung des deutschen Gewürzhandels werden die Unternehmen vielfach anhand ihrer Produktpalette unterschieden, wobei eine Einteilung nach „Haushaltsgewürzen“ (H) bzw. „Industriegewürzen“ (Verarbeitungsgewürzen, V) geschieht.

„Haushaltsgewürze“ gelangen über den Handel an Großverbraucher, Gastronomie und private Haushalte; demgegenüber werden mit „Industriegewürzen“ das Handwerk und die industriellen Hersteller (z.B. Fleischverarbeiter) versorgt [FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE E.V., BONN, – o. J.].

Dabei bleibt in den einschlägigen Dokumentationen bisher offen, welche Gewürz-Anteile im (deutschen) Markt jeweils auf die typischen Grossabnehmer entfallen (z.B. Hersteller von Fleischerzeugnissen, Feinkost, Pizza, bzw. Gemeinschaftsverpflegung, Fleischer-Einkaufsgesellschaften oder auch Handelsketten mit großen Supermärkten).

Schließlich gilt, dass eine strikte (Liefer-)Trennung nach „Haushalt“ und „Verarbeitung“ z. T. nicht immer eindeutig vorgenommen werden kann, da einige Unternehmen beide Marktbereiche mit unterschiedlicher Präsenz bedienen, u.a. die Fa. Fuchs, Ostmann, Ubena [F.-I. MTLG. MOGUNTIA, 2006].

Insgesamt sind etwa 70 Firmen am deutschen Markt beteiligt; davon kontrollieren jedoch nur etwa 10 Firmen in Deutschland und etwa 30 Firmen EU-weit nahezu den gesamten Markt (ca. 90 % des Handels-Umsatzes). Für Deutschland ist typisch, dass Handelshäuser vor den eigentlichen Verarbeitern zahlenmäßig dominieren; jedoch resultieren die größeren Umsatzmengen nach wie vor von den Verarbeitern, u.a. [F.-I. MTLG. MOGUNTIA, 2006]. Aktuell werden etliche Unternehmens-Zusammenschlüsse und –Übernahmen beobachtet; entsprechend nimmt der Einfluss von internationalen Konzernen (auf dem deutschen Markt) zu.

Der Umsatz mit Gewürzen im Lebensmitteleinzelhandel (LEH) lag in den Jahren 2000-2003 etwa bei 230-250 Mio. €, was etwa 25-30 % des Gesamtumsatzes der Branche entspricht. Zunehmend werden ab 2003 auch die Gewürz-Umsätze der großen Verbraucher-Märkte zusätzlich erfasst (scanner panel > 200qm); entsprechend liegt dieser Anteil für die Jahre 2004-2005 bei etwa 300 Mio. EUR, was einem Anteil am Gesamtumsatz von ca. 30-35 % darstellt [FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / MARKTENTWICKLUNG, 1997 - 2006].

Die mögliche Differenzierung nach nur weitervermittelter Importware (gebrauchsfertig konditioniert, lediglich neu konfektioniert) gegenüber verarbeiteter (z.B. gesiebter, vermischter, gemahlener oder entkeimter) Importware und den erst in Deutschland/Europa hergestellten Gewürzmischungen ergibt, dass ein bedeutender Teil der Gesamt-Importe in nahezu unveränderter Form weiterverkauft wird (ca. 60-65 %).

Nur etwa 35-40 % der importierten Ware wird wesentlich verändert (z.B. gesiebt, vermischt, gemahlen, entkeimt).

Diese Aufteilung spiegelt eine aktuelle Entwicklung wieder, mit der deutlich wird, dass arbeits-, zeit- sowie kontroll-intensive Verarbeitungsschritte zunehmend in die Zuständigkeit der Lieferanten (bis in die Anbauländer) verschoben werden.

Die Kompetenz der hiesigen Gewürzunternehmen liegt demgegenüber überwiegend in der genauen Kenntnis und objektiven Einschätzung der Waren-Eigenschaften, um gezielt hochwertige Mischungen / Compounds herzustellen, die dann definitive Einsatzzwecke und Funktionalitäten besitzen und entsprechend im oberen Preissegment vermarktet werden [f.-i. Mtlg. INDASIA, 2006].

Auffällig ist, dass bisher die Qualitäts-Überwachung überwiegend in der Verarbeitung und weniger beim Handel geschieht, weil in der „Gewürz-Produktion“ zunächst noch viel mehr die Kriterien von Qualitätssicherung, Rückverfolgbarkeit, Arbeitssicherheit und Umweltschutz beachtet werden. Das ist eine Situation, die sich (wie auch bei den großen Lebensmittelhändlern) ändern wird, weil aktuell auch Handelsunternehmen für die vorausgesetzten Qualitäts-Management-Systeme und die rechtlich verankerte Kettenverantwortlichkeit und Sorgfaltspflicht ihren Kontroll-Aufwand steigern müssen.

Die zwischenzeitlich stark geschrumpften Gewinnmargen der Gewürzunternehmen sollen insbesondere durch Effizienzsteigerungen über Automatisierungen sowie mit Kostenminderung durch *just-in-time*-Logistik, bzw. *B-2-B*-Partnerschaften ausgeglichen werden. Darüber hinaus sollen neue, günstigere Märkte in Osteuropa, Asien und Südamerika erschlossen werden [F.-I. MTLG. MOGUNTIA, 2006].

Qualitätskontrollen im Gewürzhandel und in der Gewürzverarbeitung für Deutschland und Europa

Dafür wird in Abb. 1.1-3 eine Folge von Stichworten vorgestellt, mit der aktuell die Gewürzverarbeitung charakterisiert werden kann. An dieser Folge (mit einer späteren Wertung ihrer Detail-Abschnitte) kann am besten eine effektive Kontrolle veranschaulicht werden (s.u.). Erfasst sind neben typischen Verarbeitungsschritten (Vermahlung, auch unterschiedlicher Art / Keimreduktion) insbesondere die Anlagen zur Gewürz-Vermischung und ihre besonderen Voraussetzungen. Hinzu kommt die oft spezifische Konfektionierung für Großkunden und für den Verbraucher [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006; F.-I. MTLG. HAYA, 2006]. Die soweit skizzierte Folge ist als typisch anzusehen und geschieht europaweit nahezu übereinstimmend bei sämtlichen Gewürzverarbeitern.

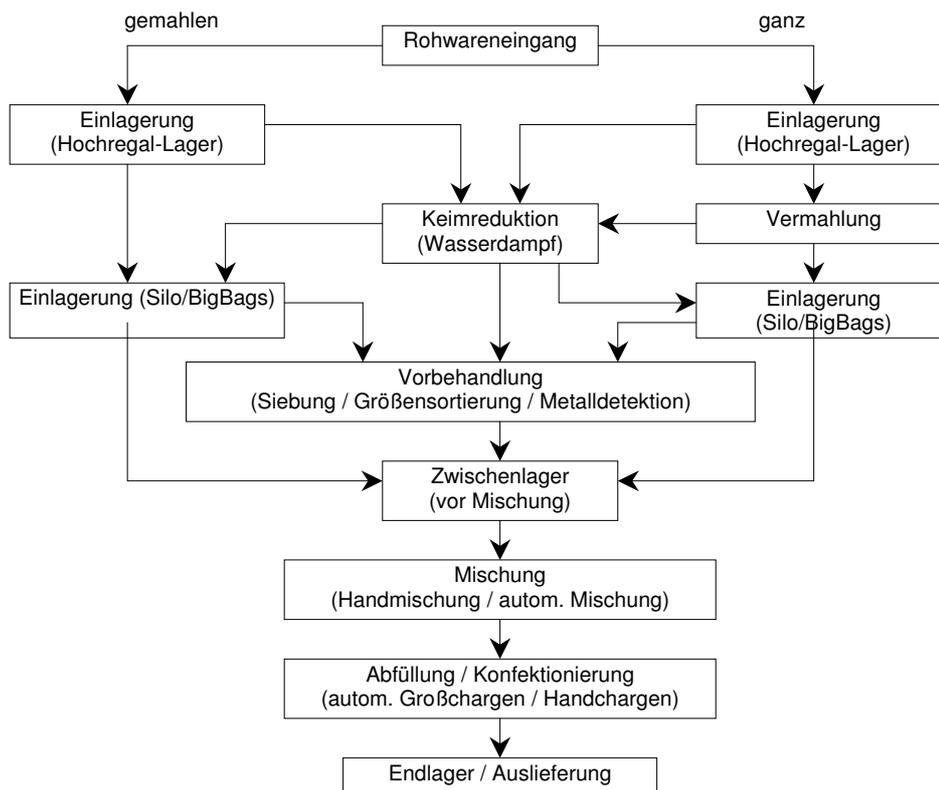


Abb. 1.1-3: Verarbeitung von Gewürzen, Folge der dabei wesentlichen Produktions-Abschnitte zur Abschätzung ihrer Bedeutung

Inwieweit in einer solchen Verarbeitung bestimmte (Teil-)Verarbeitungsschritte („Produktionspunkte“) oder ihre Voraussetzungen besonders hervorgehoben / gewichtet werden sollten, lässt sich als „anteilige Durchsatz-Werte“ (in Prozent) darstellen (Tab. 1.1-3); diese Erfassung wird als „Bedeutungsfolge“ charakterisiert [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006; F.-I. MTLG. HAYA, 2006].

Tab. 1.1-3: Wichtung der Produktionspunkte innerhalb der Gewürzverarbeitung (in Prozent) als „Bedeutungsfolge“ in der Gewürzverarbeitung

Produktionspunkt	Anteilige Durchsatz-Werte [%]
Rohwareneingang (gemahlen / gerebelt)	35
Rohwareneingang (ganz)	65
Vermahlung	45
Keimreduktion (Wasserdampf)	15
Vorbehandlung (Siebung)	20
Vorbehandlung (Größensortierung)	20
Vorbehandlung (Metalldetektion)	30
Mischung (Automatisch)	70
Mischung (Hand)	30
Abfüllung (Automatisch)	80
Abfüllung (Hand)	20

Deutsche Gewürzunternehmen (noch meist mittelständisch) führen bisher noch überwiegend eine nach üblichen Handels- und Qualitäts-Kriterien geplante Rohwaren-Lagerhaltung, die maximal den Bedarf von zwei Jahresabsätzen abdeckt.

Wie schon erwähnt, gewinnt stattdessen eine „just-in-time-Logistik“ an Bedeutung, bei der mit nur sehr kurzen (Zeit-)Fristen für Rohwaren-Eingänge, Verarbeitungsbereiche, Zwischenlagerhaltung und Distribution zu rechnen ist [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006; F.-I. MTLG. HAYA, 2006]. Wesentlich ist, dass in diesen Fristen auch künftig alle Reaktionen für Maßnahmen nach Mängelbefunden enthalten sein sollen.

Die Tab. 1.1-4 stellt die entscheidenden betrieblichen Abschnitte (für die „Gewürz-Produktion“) mit den dabei üblichen Verweilfristen vor – zusammen mit den notwendigen Freigabe-Fristen und den bisher erforderlichen Labor-Analyse-Fristen [F.-I. MTLG. INDASIA, 2006; F.-I. MTLG. HAYA, 2006].

Tab. 1.1-4: Abschnitte einer „Gewürz-Produktion“ mit ihren üblichen Verweilfristen, gegenübergestellt den notwendigen Freigabe- und Labor-Analyse-Fristen in Tagen

Abschnitt Gewürz-Produktion	Verweil-Frist	Betriebliche Freigabe-Frist [d]	Übliche Labor-Analysen-Frist [d]
Rohwaren-Lager	Wenige Wochen bis mehrere Monate	10 – 15	10 – 20
Verarbeitung	Wenige Stunden bis mehrere Tage	1 – 5	5 – 10
Zwischen-Lager (vor Produktion)	Wenige Tage bis mehrere Wochen	5 – 10	10 – 15
Endprodukte-Lager (vor Auslieferung)	Wenige Tage bis mehrere Wochen	5 – 10	10 – 15

Es wird deutlich, dass die bisher geforderten Freigabe- und Labor-Analyse-Fristen den betrieblichen Ablauf hemmen können. Das heißt, es kann schon die eigentliche Produktion behindert werden (hier: einen höheren Zeitaufwand erfordern) und damit unmittelbar die Verfügbarkeit und Verkaufsmöglichkeit von Fertigwaren, weil die bisherigen Verweilfristen (für die individuellen Abschnitte innerhalb der Produktion) noch gedehnt werden müssen. Das tritt dann ein, wenn die gesetzten Vorgaben einer Qualitätsabsicherung bei Gewürzen (mit entsprechend angepassten Freigabe- und Kontroll-Fristen) mehr Zeit benötigen als eigentlich für den betrieblichen Ablauf bis zur Auslieferung (mit den bisherigen Verweilfristen) notwendig erscheint.

Auf diesen entscheidend wichtigen Aspekt wird später bei der Begründung des neuen Konzeptes für eine schnelle Qualitätskontrolle bei Gewürzen wieder eingegangen.

Zusätzlich müssen kaufmännische Vorgaben berücksichtigt werden; denn der soweit skizzierte Zeitplan wird noch überdeckt von den Fristen, die u.a. für Sofort-Rabatte, Skontoabzug, etc. zu beachten sind.

Hinzu kommt die Komplexität des Warensortiments mit entsprechend individuellen Detail-Vorgaben: Es werden über 1.000 verschiedene Rohstoffe verwendet (von Kräutern und Gewürzen über Zucker, Salze, Fette und Öle bis zu Getreide-Mehlen), die alle mittels einer möglichst schnellen, funktionellen und zuverlässigen Rohwarenprüfung bewertet werden müssen.

Dabei hat sich aus Erfahrung herausgestellt, dass innerhalb des oben dargestellten Schemas (Abb. 1.1-3) eine Wareneingangs-Kontrolle, eine Analyse nach Vermahlung, bzw. auch nach etwaiger Keimreduktion und schließlich eine Stichproben-Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte als essentiell notwendig angesehen werden. Das heißt, es resultieren (nach Abb. 1.1-3, Tab. 1.1-3 und Tab. 1.1-4) gewürz-typische Kontrollpunkte (s.u.) innerhalb der Verarbeitung / des Handels.

Dort kommt es darauf an, mit schnellen, analytischen Messungen ein verbessertes und effektives Qualitätsmanagement (für Rohgewürze und für verarbeitete Gewürze) zu etablieren, um u.a. damit möglichst niedrige Verweilzeiten innerhalb der Produktion zu sichern.

Als „Verbesserungen“ gelten hier die (NIRS-)Optionen, die günstigere Voraussetzungen gegenüber den bisher überwiegend nasschemisch ausgeführten Analysen in den Laboratorien der „Verarbeiter“ / des Handels bzw. in den beauftragten Laboratorien Dritter bringen werden, u.a. [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1].

Diese (o.a.) (Gewürz-)betriebs-spezifischen Kontrollpunkte gelten als relevant und effektiv, weil sie den schon jetzt zwischen den (Handels-)Partnern vereinbarten definierten Probenahme-/Probekontroll-Pläne aus den Liefer-Vereinbarungen entsprechen. Das heißt, an diesen Kontroll-Punkten erfolgen aktuell die üblichen Festlegungen zur Stichproben-Untersuchung, wobei dazu die beiderseits anerkannten Operations-Charakteristiken festgelegt werden, mit denen insbesondere das Risiko von nicht begründeter Produkt-Ablehnung bzw. das Risiko zur Nichterkennung bei Fehl- / Minderqualitäten minimiert wird [BRIEBER, 2007; WECK, 2006].

Umfassende Spezifikation der aktuell notwendigen (Qualitäts-)Kontrollpunkte (1. – 4.) innerhalb der Gewürzverarbeitung (nach Abb. 1.1-3) :

1.

Rohwaren-Kontrolle nach Vorgaben des Qualitäts-Sicherungs-Systems:

- Vergleich mit bisherigem Produkt-Qualitäts-Profil
- Inhaltsstoff-Analyse: Wasser, Asche, Sand, Etherisches Öl
- zusätzlich: Piperin bei Pfeffer, Capsaicin bei Paprika/Chillies
- spezielle Kontaminanten-Analyse wie Pestizide, Schwermetalle, Mycotoxine
- grobsinnliche Chargenprüfung

über mehrere Teilchargen z.B. etwa bei Pfeffer:

40 Proben (insgesamt 5 kg) bei 400 Säcken à 50 kg (20.000 kg Gesamtcharge)

2.a.

Kontrolle nach der Vermahlung:

- Kontrolle auf gleich bleibende Rohwarenqualität / Zusammensetzung mittels Inhaltsstoff-Analyse, z.B. bei Paprika: Farbe, Schärfe
- z.B. Paprikaflocken: je ca. 100g für ca. 100 kg Mahlgutmenge

2.b.

Kontrolle nach Keimreduktion:

- Effizienzkontrolle mittels mikrobiologischer Analyse: z.B. Gesamtkeimzahl, Schimmelpilze, pathogene Keime
- Probenahme bei Pfeffer: je ca. 250g für ca. 100 kg Menge
- Kontrolle auf Verlust an wertgebenden Anteilen mittels chemischer Analyse
- z.B. etherisches Öl, Piperin

3.

Stichproben-Kontrolle von Chargen aus dem Zwischenlager vor Vermischung:

- Stichprobenintensität: etwa jeder 10. Warendurchgang
- Stichprobenumfang: nach Schema aus Qualitäts-Sicherungs-System [BRIEBER, 2007; IFS, 2008; F.I. MTLG. HAYA, 2006], u.a.:

z.B. physikalische Prüfungen, z.B. zur Größenverteilung, zusätzlich: Metalldetektion

z.B. chemische Analyse von Wasser, Asche, Sand, Etherisches Öl

4.

Stichproben-Kontrolle, als kundenrelevante Freigabe-Prüfung der Endprodukte:

- Kontrolle bekannter, aber selten berichteter Risiken
- z.B. Verschleppung nesterartiger Verkeimung (Salmonellen, Mykotoxine)

Kontrolle auf Kreuzkontamination durch Produktionsablauf: GMO/Allergene

- bekannte Vorgaben für definierte Endprodukte (z.B. Spezifikationen)
- rechtliche Vorgaben

Kontrolle auf Einhaltung spezifischer Kundenvorgaben

- Vergleichsprüfung gegen Rückstellmuster, z.B. physikalisch, chemisch, sensorisch (Optik, Geruch, Geschmack)

Ergänzend dazu werden unter *1.2 Qualitäts-Kontrollen bei Gewürzen* die Begründungen vorgestellt, warum typische Analysen-Parameter innerhalb der Gewürz-Rohstoffe als ausschlaggebend, bzw. qualitätsanzeigend angesehen werden.

1.1.3. Beschreibung der in die NIRS-Methoden-Entwicklungen eingegangenen Gewürze

Pfeffer, schwarz, Abb. 1.1-4

dunkle Pfefferkörner als (innerer) Same von Beeren, in Rispenform an strauchartiger Schlingpflanze *Piper nigrum* L.; Anbau in Indien (insbesondere in Malabar), Indonesien, Borneo, Sri Lanka, Vietnam, Thailand, China, Westafrika und Brasilien; von unreif geernteten Beeren gewonnen, vorgetrocknet, von der Rispe abgestreift, weiter getrocknet bis die Beeren runzelig und schwarzbraun gefärbt sind; wertgebende Inhaltsstoffe: Alkaloide (insbesondere Piperin), etherisches Öl, fettes Öl [GERHARDT, 1994; KÜSTER, 2003].

Paprika, Abb. 1.1-5

als Pulver von getrockneten, reifen, gemahlene Schoten von einjährigen Pflanzen, meist *Capsicum annuum* L.; Fruchtscheidewände und Samen mit den meisten Scharfstoffe werden vor der Vermahlung entfernt; ihre separate Aufarbeitung ermöglicht die Einstellung von Paprika-Pulver nach gewünschten Schärfegraden; Anbau in: Ungarn, Bulgarien, Rumänien, Griechenland, Spanien; heute auch: Ostafrika, Mittel- und Südamerika; wertgebende Inhaltsstoffe: Capsaicinoide (insbesondere Capsaicin), Carotinoide (insbesondere Capsanthin), fettes Öl (im Samen) [GERHARDT, 1994; KÜSTER, 2003; OVERDIECK, 2008].

Chillies, Abb. 1.1-6

auch Grundstoff für Paprika-Pulver; von getrockneten, kleinen, reifen, orangerot bis dunkelroten, gemahlene Früchten des ausdauernden Strauches *Capsicum frutescens* (auch *Capsicum chinense*); mehr Scharfstoffe (Capsaicinoide) als im Schotenpulver von *C. annuum*; Anbau in: Indien, Thailand, Mexiko, Japan, Ostafrika, Mittel- und Südamerika. Wertgebende Inhaltsstoffe: Capsaicinoide (insbesondere Capsaicin), weniger farbgebende Anteile und weniger fettes Öl als in Schoten von *C. annuum* [MELCHIOR u. KASTER, 1981; KÜSTER, 2003; GERHARDT, 1994; OVERDIECK, 2008].

Majoran, Abb. 1.1-7

Getrocknete Blätter von *Origanum majorana* L., gerebelt, auch geschnitten; meist einjährige Pflanze, zuweilen strauchähnlich bis 50 cm Höhe; Anbau in: Südeuropa, auch Deutschland und Frankreich; Nordafrika, Südamerika; wertgebender Inhaltsstoff: Etherisches Öl; weiterer beurteilungsrelevanter Parameter: hoher Aschegehalt [KÜSTER, 2003; MELCHIOR u. KASTER, 1981; GERHARDT, 1994; GÖÖCK, 1981].

Thymian, Abb. 1.1-8

Getrocknete, zuweilen frische Blätter und Blüten von *Thymus vulgaris* L.; gerebelt; einjährig, auch Halbstrauch bis 40 cm Höhe; Anbau in: Südeuropa, auch Deutschland und Frankreich; Nordafrika und Südamerika; wertgebender Inhaltsstoff: Etherisches Öl; weiterer beurteilungsrelevanter Parameter: hoher Aschegehalt [MELCHIOR u. KASTER, 1981; GÖÖCK, 1981; GERHARDT, 1994; KÜSTER, 2003].

Basilikum, Abb. 1.1-9

FrISChe und getrocknete, dann gerebelte Blätter von *Occimum basilicum* L.; froSTempfindlich, auch mehrjährig und buschartig; Anbau in: Südeuropa, auch Deutschland und Frankreich, Nordafrika und Südamerika; wertgebender Inhaltsstoff: Etherisches Öl; weiterer beurteilungsrelevanter Parameter: hoher Aschegehalt [GÖÖCK, 1981; GERHARDT, 1994; KÜSTER, 2003].

Oregano, Abb. 1.1-10

Getrocknete (gerebelte) oder frISChe Blätter von *Origanum vulgare* L., oft krautig, einjährig; auch verholzt und mehrjährig, dann buschähnlich bis 60 cm Höhe; Anbau/Vorkommen in: Europa, Südeuropa, besonders Italien, Mexico, Südamerika, Asien, USA; wertgebender Inhaltsstoff: Etherisches Öl; weiterer beurteilungsrelevanter Parameter: hoher Aschegehalt [GÖÖCK, 1981; GERHARDT, 1994; KÜSTER, 2003].

Knoblauch, Abb. 1.1-11

Meist getrocknete, auch frISChe Zwiebel mit etlichen Nebenzwiebeln von *Allium sativum* L.; in Flocken, Granulat, Scheiben oder gemahlen; Anbau: weltweit, Importe aus Indien u. Japan, Mittel- u. Südeuropa, Nordafrika; wertgebende Inhaltsstoffe: als "Allylsulfide" bezeichnete Schwefelverbindungen mit Diallyldisulfid als Leitverbindung (ca. 60 %), hervorgegangen aus dem farb-/geruchlosen Alliin, das zum geruchsintensiven Allicin und weiteren schwefelhaltigen Verbindungen abgebaut wird. Relevant für die weitere Ausbildung eines scharfen Aromas durch Bildung von Brenztraubensäure ist die Verarbeitungs- / Trocknungstemperatur [GÖÖCK, 1981, GERHARDT, 1994].

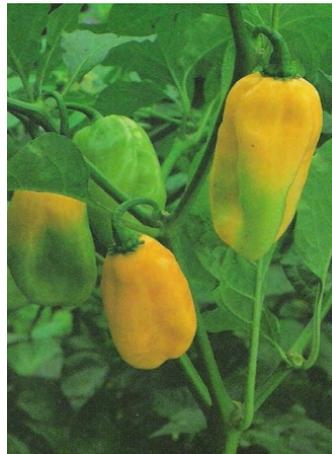
Zwiebel, Abb. 1.1-12

Vielfach geschnitten u. getrocknet, auch Pulver, oft frISChe, zuweilen geröstete Zwiebel von *Allium cepa* L. oder von (selten) *Allium fistulosum* L., oft als Gemüse; die Gewürz-Zubereitungsformen haben ihren wertgebenden Anteil an etherischem Öl (mit geruchsintensiven Disulfiden und Thiolen) bis auf ca. 0,015 % verloren; Anbau/Vorkommen: Weltweit; Handels-Herkünfte: aus Deutschland, Holland, Ungarn, Italien, Spanien, Ägypten; auch: Indien u. China [KÜSTER, 2003].



1.1-4

Abb. 1.1-4: Pfefferpflanze mit Beeren (SIEWEK, 1990)



1.1-5

Abb. 1.1-5: Paprikapflanze mit Früchten (VERMEULEN, o. J.)



1.1-6

Abb. 1.1-6: Chillieypflanze mit Früchten (VERMEULEN, o. J.)



1.1-7

Abb. 1.1-7: Majoranpflanze mit Blüten (VERMEULEN, o. J.)



1.1-8

Abb. 1.1-8: Thymianpflanze mit Blüten (BOWN, 2005)



1.1-9

Abb. 1.1-9: Basilikumpflanze mit Blüten (KATZER, 2008)



1.1-10

Abb. 1.1-10: Oreganopflanze (verzweigter Stängel) mit Blüten (KATZER, 2008)



1.1-11

Abb. 1.1-11: Knoblauchpflanze oberirdischer Teil (KATZER, 2008)



1.1-12

Abb. 1.1-12: Zwiebelpflanzen, oberirdische Teile mit Knollenansätzen (KATZER, 2008)

1.1.4. Bewährte NIRS-Methoden-Anwendungen in der bisherigen Praxis zur schnellen Lebensmitteluntersuchung; dabei erreichte Leistungen und Erfahrungen

Schnelle, praxisnahe Analysen haben für Lebensmittel eine große Bedeutung, denn es kommt vielfach darauf an, Rohstoffe, Herstellungs-Prozesse und dabei produzierte Waren möglichst umfassend, kostengünstig und schnell zu kontrollieren und zu bewerten. Die dabei eingesetzten Schnell-Methoden können nach „Substitutions-“ und „Organisations-Typ“ unterschieden werden.

Schnellmethoden des „Organisations-Typs“ weisen zwar auch das Prinzip der dabei jeweils zugrundeliegenden, aufwändigen Methode auf, ersetzen jedoch die (meist händisch auszuführenden) kosten- und zeitintensiven Arbeitsschritte mit einer einfacheren und schnelleren Durchführung, die oft als Automatisierung eingeführt wird.

Schnellmethoden des „Substitutions-Typs“ führen stattdessen ganz neue Mess- und Durchführungs-Prinzipien ein, so dass vergleichsweise erheblich abweichende Leistungen u.a. hinsichtlich der Genauigkeit und Empfindlichkeit auftreten können; in der Praxis kommt es dann darauf an, zu entscheiden, ob die jeweilige Schnellmethode den individuellen Anforderungen noch genügt [MATISSEK, 1987].

Die NIR-Spektrometrie hat schon in vielen Fällen der (Lebensmittel-)Produkt- und Prozesskontrolle sich als die Methode der Wahl erwiesen. Als Schnellmethode des Substitutions-Typs wird sie als „sekundäres“ Verfahren charakterisiert, weil man sich auf eine vorangehende Modell-Entwicklung stützt, die zunächst mit vergleichbaren Proben als „Kalibration“ und „Validation“ ausgeführt werden muss. Das geschieht, weil für die erst nachfolgend, individuell nachgefragte Untersuchung dann eine Berechnungsmöglichkeit vorliegt, die es erlaubt, aus den spektralen Daten der individuellen Probe innerhalb von Sekunden deren nachgefragte Inhaltsstoffkonzentrationen zu berechnen [RUDZIK, 1987].

So wurden z.B. zur routinemäßigen Saft- oder Weinanalyse schnelle Multimethoden entwickelt, die u.a. zur Bestimmung der Dichte, des Extraktes, des Brix- und des pH-Zahlenwertes, sowie der Konzentrationen von Alkohol, Fructose, Glucose, Saccharose und der Säurenmenge dienen; wesentlich ist, dass die Leistungen dieser Methoden den amtlichen Vorgaben schon voll genügen können [BÜNING-PFAUE ET AL., 2002; BLIEKE, 2005].

Die entscheidenden (NIRS-)Methoden-Vorteile liegen u.a. darin, dass nur eine minimale Probenvorbereitung z.B. für Serienuntersuchungen geschehen muss und die erzielten Ergebnisse mit einer exakt definierten Leistung/Unsicherheit ermittelt werden. Nachteile liegen in der Tatsache, dass mittels NIRS z.B. Minoranteile (ca. < 0,1 %) und (Sand-)Mineralanteile in den Proben nur sehr bedingt erfasst werden können. Außerdem sind die erstellten Methoden aktuell noch hauptsächlich an das Gerät gebunden, mit dem die Methoden-Entwicklung erfolgt ist.

Entsprechend weitere und wertende Übersichten zur NIRS-Methodik wurden schon vielfältig publiziert u.a. [BÜNING-PFAUE u. DILLER, 2000].

Aktuelle Geräte-Verbesserungen beziehen sich u.a. auf die zunehmende Verwendung von InGaAs-Diodenzeilen, die eine hervorragende Analysen-Empfindlichkeit und zugleich ein günstiges Signal/Rausch-Verhältniss möglich machen u.a. [SCHULZ ET AL, 2001-2; ZEISS, 2008].

Dabei sind Produktions-Kontrollen von Mischprozessen z.B. im Kutter bei der Brät-Herstellung (in der Fleischindustrie) möglich; die dabei erreichbare, einstellbare und exakte Rezeptierung z.B. auch in der Futtermittel- und Brauindustrie ermöglicht (auf einen hohen Massendurchsatz bezogen) enorme Kosteneinsparungen, weil durch die unmittelbare Erfassung wertgebender Anteile, diese entscheidenden Rohstoffe nicht mehr (wie sonst bei unvermeidbar üblichen, prozessbedingten Schwankungen in der Produkt-Zusammensetzung) stets ein wenig überdosiert werden müssen.

Zur verbesserten NIRS-Kontrolle werden heute u.a. einfach zu handhabende Messmodule angeboten, bei denen das Probengut z.B. in einer Petrischale ohne weitere Vorbereitung gleichmäßig verteilt und direkt durch den Boden der Schale vom System-Modul vermessen werden kann. Dabei werden hervorragende, analytische Sicherheiten erreicht, die als SEC-Werte (Standard Error of Calibration, s.u.) mit entsprechend niedrigen Zahlenwerten um 0,2 % z.B. für Protein und Feuchte in Weizen, Gerste und Triticale sowie für „Extrakt“, „Mehligkeit und „Viskosität“ (bei Braumalz) dokumentiert sind [ZEISS, 2008]

Die zuletzt genannten, von ihren organischen Inhaltstoffen abgeleiteten, sekundären (NIRS)-Prozesswerte sind im hohen Maße wichtig geworden, weil ihre notwendige Vorhersage mit konventionellen Mitteln einen hohen Aufwand voraussetzt, der mit der üblichen Routine-Analyse (vielfach aus Kostengründen) an sich nicht geboten werden kann.

Die Variante für gemahlene Futtermittel (bei ca. 1 mm Siebgröße) erfordert 0,1-30 s Messzeit (in Abhängigkeit der Probenoberfläche); wobei z.B. bei einer quantitativen Rohfaser-Bestimmung nur ein SEP-Wert von 0,8 % (Standard Error of Prediction, s.u.) resultiert und jeweils offen bleibt, welche Futtermittel-Kollektive bei dieser Modellentwicklung zugrunde gelegt wurden; ungeachtet dessen hat sich die NIRS-Messtechnik für Futtermittel längst etabliert.

Analysiert werden u.a. Feuchte, Protein und Fett; hinzu kommen die Kennzahlen, die aus vorab ermittelten Grundwerten entwickelt und dann mit Vergleichswerten abgeglichen werden, so dass Nährwertprofile als Grundlage der Futtermittel-Verwendung schnell erstellt werden können. Auch ökologisch erzeugte Güter werden heute entsprechend geprüft und bewertet, wobei die methoden-typischen Leistungsdaten (s.o.) erwartungsgemäß nur hinlänglich ausfallen [AULRICH, 2005].

So wurden auch für Kartoffeln aus ökologischem Anbau NIRS-Methoden entwickelt, um u.a. Kartoffelqualitäten in Abhängigkeit zu den Anbau-Bedingungen abschätzen zu können bzw. um die Qualitäten zu definieren, die bei den im organischen Landbau kritischen N-Düngungsmengen noch optimale Eigenschaften besitzen [DILLER, 2001; HARTMANN, 1998].

Tatsächlich konnten mit Proben aus einem längeren Zeitraum von bis zu sechs Jahren diese Ziele erreicht werden, wobei erstmalig bei diesen Probenkollektiven (Kartoffeln) u.a. Abhängigkeiten der spektralen Daten von den Erntejahren festgestellt wurden und erst mit weiteren Optimierungen in der Datenauswertung gute und praxisnahe Entscheidungen im Sinne der o.a. Zielsetzung erreicht werden konnten.

Andere Vor-Ort-Untersuchungen betreffen z.B. die Kontrolle von Pflanzenölen und von (verdorbenen) Fritierfetten, für die ebenso befriedigende Methoden-Entwicklungen soweit möglich wurden, dass die in der internationalen Bewertung wesentlichen Qualitäts-Parameter (u.a. Acid values, total polar material, dimeric and polymeric triglycerides, food oil sensor) mit einer Sondenmessung vor Ort ausgeführt werden können. Das ist ein enormer Fortschritt, weil damit entsprechende Bewertungen bei Verstößen von den Kontrolleuren z.B. unmittelbar im Fritier-Betrieb möglich sein werden [BÜNING-PFAUE ET AL., 1999; BÜNING-PFAUE u. KEHRAUS, 2001].

Darüber hinaus gelang aufgrund der guten Detektierbarkeit der Fettsäuren und ihrer spektralen Unterscheidbarkeit u.a. eine Authentizitätsprüfung für Oliven-, Raps-, Sonnenblumen- und Distelöl mittels der (NIRS-gestützten) Clusteranalyse, die sich für die

dabei mögliche spektralen Auswertung anbietet. Damit werden schnelle Qualitäts-Kontrollen möglich, die bisher nur in längerer Auswertungsfrist über die Zusammenführung von vielen, zeitaufwändig bestimmten Einzeldaten erreicht werden konnten.

Als eine hervorragende NIRS-Anwendung ist die schon seit Jahren bestehende, schnelle Auswertung in der Züchtungsforschung (u.a. Raps) anzusehen, weil die großen Prüf-Serien von Erntegütern mit dieser nicht-invasiven Methode leicht kontrolliert werden können und zielgerichtet z.B. das Saatgut herausgesucht werden kann, bei dem die weitere Fortführung der Kreuzungen und Vegetationsreihen sinnvoll erscheint [REINHARDT ET AL., 1992].

Über 700 Proben lagen z.B. vor, um daraus mit Teilkollektiven Methoden-Entwicklungen zur Optimierung des Ölsäure- oder zur Erucasäure-Gehaltes in Raps vornehmen zu können; als Referenzdaten aus der gaschromatographischen Untersuchung lagen Kollektive mit Streubreiten von etwa 35–70 % Anteil dieser Fettsäure am Gesamtwert der Fettsäuren vor. Es resultierten Standardabweichungen von 6,7–7,7 % für Erucasäure und 4,5–6,7 % für Ölsäure. Die NIRS-Methoden-Entwicklung brachte mit den an beiden Fettsäuren ermittelten Leistungsdaten wie SEC, RSQ_{Kal} , Bias, SEP und RSQ_{Val} schon damals wesentliche Erleichterungen in der praktischen Züchtungsarbeit [REINHARDT ET AL., 1992], obwohl aus heutiger Sicht die damals ermittelten Leistungen in ihren Zahlenwerten nur mäßig erscheinen und nach aktuellen Methodenentwicklungen (für Lipide in Lebensmitteln) wesentlich besser ausfallen können, z.B. [BÜNING-PFAUE ET AL., 1999; BÜNING-PFAUE u. DILLER, 2000].

Die entscheidende, wissenschaftliche Nutzbarkeit der damaligen, frühen NIRS-Methoden-Entwicklung bei Raps lag und liegt weiter darin, dass auch die anteilige Trockenmasse, der Gesamtfett-, der Protein-Gehalt von Rapssaat und insbesondere mit hinreichender Sicherheit deren Glucosinolat-Anteil vorhergesagt werden kann; für die Züchtungsforschung, aber auch für die heutigen, alljährlichen Ernte-Bewertungen besitzt daher diese NIRS-Methoden-Entwicklung, die immer noch optimiert wird, eine sehr hohe praktische Bedeutung.

Bei Rohwarenkontrollen innerhalb der Lebensmittel-Zulieferer-Industrie können heute z.B. Vitamin C, Saccharose, Acesulfam, Aspartam, Cyclamat und Saccharin sowie einige Verdickungsmittel mittels NIRS hinreichend gut erkannt werden; das heißt, mithilfe entsprechender NIR-Bibliotheken (und Cluster-Analysen) können Identitäts-Analysen der genannten Stoffe mit einer Glasfasersonde, aber auch mit einem stationären Proben Tisch zur Reflexions-Messung leicht ausgeführt werden [ISENGARD u. KÖSTLER, 2001].

Für pflanzliche Proben aus Feldkulturen und deren sehr frühe, erfolgreiche NIRS-Kontrolle bietet sich beispielhaft die Untersuchung über das italienische Weidelgrass (*Lolium multiflorum*) an, bei dem zur Absicherung des Futterwertes Rohprotein, Asche und Rohfaser aus Proben verschiedener Jahre und Reifestadien untersucht wurden; eingegangen sind auch unterschiedliche Anbaubedingungen, die in der umfassenden Kalibration berücksichtigt waren [BERARDO, 1992].

Die Proben wurden dabei zunächst getrocknet und anschließend bis zur Korngröße von max. 1mm vermahlen.

Die Autorin hat schon damals die erhaltenen Leistungen als ausreichend bewertet, um die NIRS-Methode als attraktive alternative Messtechnik zur klassisch chemischen Bestimmung

einzusetzen; wichtig waren z.B. die schon damals erreichten niedrigen Bias-Werte, s.u. von 0,1 bis max. 0,2.

Wichtig gerade auch für die aktuell verfolgten Zielsetzungen in der NIRS-Methoden-Entwicklung ist, dass schon damals die Aschewerte der Weidelgrasproben (mit der offensichtlichen Bindung der Mineralanteile an organisches Material) ausreichend sicher vorhersagbar waren.

Exemplarisch sollen an dieser Stelle auch NIRS-Methoden-Entwicklungen an US-amerikanischen Getreide-Produkten u.a. Dauerbackwaren erwähnt werden, bei denen neben Fett- und Zuckergehalten insbesondere der Rohfaseranteil kontrolliert wurde [KAYS ET AL., 1996].

Mit dem aktuell auch heute üblichen Mess- und Auswertungs-Aufwand wurde der an sich in prozessierten Lebensmitteln sehr kritische „Ballaststoff“-Parameter vergleichsweise gut vorhergesagt (u.a. mit sehr guten Bestimmtheitsmaßen (RSQ: > 0,98), einem SECV-Wert von ca. 1,7 % und einem SEP-Wert von 1,6%, s.u.), wenn dabei berücksichtigt wird, dass die entsprechende Referenz-Analytik nicht nur aufwändig ist, sondern nur relativ unsichere Werte liefert.

Die Autoren betonten daher zurecht die Präzision der von ihnen entwickelten Methode (für Ballaststoffe) und damit die Einsatz-Möglichkeit der NIRS in industriellen Abläufen; für andere Inhaltsstoffe werden wesentlich bessere Leistungsdaten vorausgesetzt.

Auch in Getränken wurde mittels NIRS deren Ballaststoff-Anteil geprüft [ANTONI, 1998]. Das sind z.B. Erbsenkleie, Haferfaser, Pektine, die mittels Sondenmessung in bewegten Proben analysierbar wurden: Er wurde mit dem üblichen Aufwand einer aktuellen Methoden-Entwicklung insbesondere bei der Rohdaten-Vorbehandlung (s.u.) eine Methodensicherheit erreicht, wie sie für die (konventionelle) Referenzmethode (modifizierte AOAC-Methode) vorgeschrieben ist; die Autoren begründen diesen Sachverhalt damit, dass sie auf vergleichbare Materialeigenschaften ihrer Proben (Form/Korngröße der Pulver und ihrer Färbungen) geachtet hatten.

Auf diesen – für die Variabilität - wesentlichen Einfluss der Proben-Matrix bzw. von deren weiteren Inhaltsstoffen wurde auch bei der NIRS-Methoden-Entwicklung von Fertigmahlzeiten hingewiesen [KEHRAUS, 1999]. Der Autor hat bei nur mäßige Leistungsdaten (bei niedrigen Ballaststoff-Gehalten bis nur 3 %) SEP-Schwankungen zwischen 0,2–0,6 % bei RSQ-Werten bis max. etwa 0,85 ermittelt. Daraus ergibt sich (insbesondere bei üblicher Standardabweichung im Kalibrationskollektiv), dass die NIRS-Bestimmung der Ballaststoffe erst bei Gehalten ab etwa 5 % sinnvoll erscheint.

Für alle anderen und wertbestimmenden Inhaltsstoff-Daten in zubereiteten Mahlzeiten wurden wesentlich bessere Leistungen erzielt, mit denen die Genauigkeit der Referenzmethode schon erreicht wurde [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1].

Bei gewürz-ähnlichen Proben, nämlich verschiedenen Grün-, Schwarz- und Hibiscusblüten-Tees in gemahlener Form wurden sehr aufwändig NIRS-Methoden-Entwicklungen zur Bestimmung u.a. von Coffein und Gesamtsäure vorgenommen [FINK, 2003].

Die Autorin skizziert dennoch ein negatives Ergebnis, weil der erfasste, mittlere Gehalt von nur ca. 0,38 % Coffein keine gesicherten Voraussetzungen bietet, um grundsätzlich an diesem Material entsprechende Analysen entwickeln zu können. Andererseits konnten an Hibiscusblütentees die (Gesamt-)Säuregehalte sicher bestimmt werden. Die ermittelte Präzision der NIRS-Entwicklung erreicht dabei die der Referenzmethode (Säure-Base-Titration : $VK_{ref} = 0,33 \%$, $VK_{NIR} = 0,38 \%$; $RSQ > 0,95$).

Zur Bestimmbarkeit verschiedener Inhaltsstoffe, bzw. Qualitätsparameter in ausgesuchten pflanzlichen Produkten wie Kaffee und Tee liegt eine gute Übersicht verschiedener Arbeiten vor [SCHULZ, 2004].

Danach konnten z.B. Coffein und Trockenmasse in grünem Robusta-Kaffee ebenso wie in Mischungen gerösteter Kaffees simultan bestimmt werden. Es wurden dabei hunderte Proben grüner Kaffee und Röstkaffee-Mischungen zur Methoden-Entwicklung berücksichtigt; entsprechende Ergebnisse wurden für Kaffee-Surrogate (als Malzprodukten von Weizen, Reis, Zichorie, Zuckerrübe) sowie für Instant-Kaffee erreicht und sogar die Chlorogensäure mittels FT-NIR sicher analysiert [GUYOT ET AL., 1993; FABIAN ET AL., 1994; SADA ET AL., 1993 – in: SCHULZ, 2004].

Wesentlich sind auch die positiven Erfahrungen der Autoren zur möglichen NIRS-Analyse von „Polyphenolen“ bzw. die Hinweise, inwieweit dieselbe Methodensicherheit bei der Analyse ganzer Teeblätter gegenüber Messungen an vermahlenden Teeproben besteht.

1.1.5. Ansätze und Entwicklungen zur NIRS-Nutzung bei Gewürzen und Kräutern

Die Relevanz schneller und unkomplizierter Serienanalysen von Inhaltsstoffmengen besonders für Züchtungsforscher wurde bereits betont. Wesentliche Impulse für die Nutzung der NIRS auch für Kräuterpflanzen wurden entsprechend dort gesetzt; u.a. [SCHULZ ET AL., 1996 u. 1999-1; BERARDO, 1992].

Entsprechend wurde bereits vor mehr als 10 Jahren die NIRS-Methodik etwa zur Bestimmung des Etherischen Öls in Kümmel und Fenchel (ganze Ware, ohne Vorbehandlung) mittels diffuser Reflexion vorgestellt, bei der als Referenzmethode noch traditionell die Wasserdampf-Destillation zugrunde gelegt war. Die verwendeten Spektren stellten Mittelwertspektren von Mehrfachmessungen des gesamten NIR-Wellenlängenbereiches dar. Die dabei erzielten Schätzfehler von etwa 0,5 % sind gegenüber nationalen und internationalen Anforderungen an die analytische Sicherheit (etwa $\pm 0,1-0,4 \%$) und unter Berücksichtigung der geforderten Mindestgehalte an etherischem Öl in den untersuchten Waren von 2-3 % (vgl. ISO 5561, 1990; ISO 7927-1, 1987) als noch nicht optimal anzusehen. Es zeigt sich auch eine nur hinlängliche Methodenleistung, etwa in den erhaltenen Bestimmtheitsmaßen für Fenchel von 0,67 (RSQ_{Kal}), bzw. 0,86 RSQ_{Val} [SCHULZ ET AL, 1996].

In der späteren Folge wurden Methoden-Entwicklungen für Kräuter auch mittels mobilem Diodenarray-Spektrometer erstellt. Es kam etwa das bereits erwähnte Modell „Corona“ zum Einsatz, wobei aus einer Kreuzvalidation wesentlich verbesserte Bestimmtheitsmaße resultierten; z.B. 0,97 für etherisches Öl in Fenchel [SCHULZ ET AL, 2001-1].

Der dabei erhaltene Schätzfehler, SECV, s.u. von 0,5 % kann dann aber nur innerhalb des untersuchten Kollektivs gelten. Gegenüber den aktuellen Erwartungen des Gewürzhandels, hier bei Fenchel und Kümmel, s.o. wird diese NIRS-methodische Unsicherheit als nicht akzeptabel bewertet, weil die Referenz-Analytik um das 2- bis 3-fache genauer sein kann.

Das Gerätesystem „Corona“ ist auch als „Gewürzanalyser“ mit qualitativen Messaussagen nutzbar, mit dem u.a. Farbabweichungen, Produktverfälschungen oder Mischfehler erkannt werden können; entsprechend sind Kontrollen auf Einhaltung von Standards möglich (u.a. Feuchte und Emulgatorzusatz in Gewürzmischungen) [ZEISS, 2008].

Im Vergleich sind mit der stationären gegenüber einer mobilen Einheit bei der Kontrolle von frischem und getrocknetem Rosmarin wesentlich bessere Leistungen möglich [SCHULZ ET AL, 2001-2]; die dafür gegebene Begründung, dass die Inhaltsstoffe des etherischen Öls nur sicher über den Wellenlängenbereich um 2.300 nm erfasst werden können, der in der mobilen Einheit fehlt, begründet jedoch kaum eine um den Faktor 2 bessere Leistung der stationären Einheit.

Eine entsprechende Methodenentwicklung mit getrocknetem und gerebeltem Majoran führte demgegenüber mit einem FOSS-5000-Spektrometer zu günstigen Befunden, wenn auch damals ein möglicher systematischer Fehler unberücksichtigt blieb: Für eine Gehaltsspanne von 0,02-3,1 ml/100g etherischem Öl (Lichtleitmessung, rotierender Probenteller, definierter Anpressdruck bei ca. 900 Proben) wurden stabile Leistungsdaten erreicht, die gegenüber der Referenzanalytik akzeptabel waren [SCHULZ ET AL, 1999-1].

Mit entsprechenden Modellproben von Wassergehalten zwischen 6-23 % gelang die Methodenentwicklung zur Kontrolle dieses bei Kräutern sehr wichtigen Inhaltsstoffes schon hinlänglich; denn es ließ sich eine exakte konzentrationsabhängige Verschiebung der typischen Wasserbanden feststellen mit gleichzeitig entsprechend gutem Bestimmtheitsmaß (RSQ: 0,99); jedoch relativierte ein hoher systematischer Fehler die erhaltenen Messbefunde [LUMPP, 1996].

Für Pfeffer wurde entsprechend schon die Bestimmbarkeit des etherischen Öls (incl. seiner Zusammensetzung) und des charakteristischen Scharfstoffes Piperin mit guten NIR-Leistungsdaten bestätigt; eine Differenzierung über charakteristische Aromakomponenten (Sabinen oder Caryophyllen) wurde jedoch nicht für den Herkunftsnachweis genutzt [SCHULZ ET AL., 2005].

Die bisherigen NIR-Arbeiten beziehen sich nur auf Einzelkomponenten, eine entsprechend komplette Bewertung, wie sie z.B. bei Kräutern notwendig ist, wurde bisher nicht vorgelegt [SCHULZ ET AL., 1999-1 u. 2001-1]

Es liegen jedoch schon Ergebnisse zur Unterscheidung einzelner Zutaten (Gewürze, Zusätze) in Gewürzmischungen mittels NIR-Spektrometrie vor. Detailergebnisse beziehen sich dabei u.a. auf Majoran, Ingwer, Paprika, Nelke, Muskatblüte, Zwiebel, Pfeffer schwarz/weiß, Koriander und Kümmel, wobei zur Unterscheidung der Gewürze die Clusteranalyse diente (NIRVIS, Sonde mit Drehteller). Entsprechend konnten schon chargenfremde Proben erkannt, bzw. Unterscheidungen nach Lieferanten erreicht werden [BAJOVIC, 2002; LUMPP, 1996].

Qualitätsrelevante Parameter (z.B. Farbe und Fettanteil bei Paprika) wurden schon erfolgreich zur Grundlage von NIRS-Methodenentwicklungen genutzt, weil offenbar die dabei zugrundeliegenden chemischen Strukturen gute Voraussetzungen zur NIRS-Erfassung bieten; auch bei diesen Arbeiten fehlen bisher zusammenfassende Bewertungen der jeweils untersuchten Gewürze; u.a. [KWON ET AL., 2003; UNIVERSITY OF SEOUL, KOREA, 2007].

1.2. Qualitäts-Kontrollen bei Gewürzen

1.2.1. Übersicht bisher wichtiger Qualitäts-Kontrollen bei Gewürzen, Kräutern und Trockengemüsen

Im Fokus der qualitätssichernden Gewürzanalyse stehen insbesondere die stark verbreiteten und mengenmäßig am meisten verarbeiteten und konsumierten Gewürze wie Pfeffer und Paprika (neben Senf oder Muskat). Aber auch die Kräuter wie Majoran und Thymian (oder auch Oregano, Basilikum, Rosmarin und Salbei) sind insbesondere in traditionellen Mischungen wichtig, ebenso wie nennenswerte Anteile an Trockengemüsen wie Knoblauch oder Zwiebeln.

Dabei ist der vordringlichste Zweck solcher Kontrollen neben der hygienischen Unbedenklichkeit die Erfassung verschiedener Qualitätsmerkmale, die das Einhalten eines allgemein akzeptablen, d.h. gewürz-technologisch vertretbaren Status anzeigen und somit eine unproblematische Lagerung und Verarbeitung gewährleisten. Weiterhin sind natürlich wertgebende und gewürz-spezifische Qualitäts-Kriterien etwa zur Einhaltung international aufgestellter oder auch betriebs- oder kunden-spezifischer Standards zu prüfen. Verschiedene Standardwerke und nationale wie internationale Normen erlauben dazu die Abschätzung (noch) vertretbarer Abweichungen, wobei in Kenntnis der Wachstums-, Ernte- und Verarbeitungsbedingungen deutliche Inhaltsstoff-Schwankungen für möglich gehalten werden u.a. [SIEWEK, 1990; GERHARDT, 1994; GASSNER, 1973].

Allgemeingültige Qualitätskriterien

Prüfung auf ausreichende Trocknung:

- Inhaltsstoff, bzw. Analyt: Wasser (Restfeuchte)

Das natürlich im Gewürz vorhandene Wasser wird meist bereits bei der Erstverarbeitung durch Trocknungsvorgänge reduziert, um die Waren haltbar, bzw. überhaupt handelbar zu machen. Da zu hohe Restfeuchten das Produkt instabil, d.h. mikrobiologisch leichter verderblich machen, und aus kaufmännischer Sicht Wasser schlicht als Masse ohne Wert anzusehen ist, ist die Restfeuchte ein zu begrenzender und immer prüfrelevanter Parameter. Sämtliche Normen sehen Höchstgehalte an Feuchte im Gewürz vor.

Nach bisherigen Dokumentationen und betrieblichen Erfahrungen werden für Pfeffer Wassergehalte von etwa 8 bis 15 g/100g, für Paprika von 5 bis 10 g/100g und für die Kräuter Majoran und Thymian von etwa 4 bis 15 g/100g festgestellt [SIEWEK, 1990; GERHARDT, 1994]. Fehlqualitäten bei Pfeffer können auch bis zu 20 % Wasser enthalten, was dann auch sensorisch bereits auffällig wird. Die methodische Sicherheit des Karl-Fischer-Verfahrens ist dadurch nicht beeinträchtigt. Dabei liegen die möglichen Labor-Differenzen bei Doppelansätzen mit ca. +/- 0,3 g/100g deutlich unter dem aus der angewandten Karl-Fischer-Methode als Wiederholbarkeit r genannten Wert von etwa 1 g/100g.

Nach den internationalen ISO-Normen kann für schwarzen Pfeffer ein Höchstwert von max. 13 % gelten [ISO 959-1/2, 1998], für Paprika und Chillies max. 11 % [ISO 7540, 1984; ISO 972, 1997] sowie für die Kräuter Majoran und Thymian max. 12 % [ISO 10620; ISO 6754], womit die genannten Vorgabewerte insbesondere bei Pfeffer und den Kräutern z.T. deutlich in die erwartbare Schwankungsbreite der Analytgehalte hinein reichen.

Prüfung typischer Menge / Masse:

- Inhaltsstoffe, bzw. Analyten: Asche, Sand, Rohfaser

Für die Prüfparameter Asche und „Sand“ werden möglichst niedrige Werte angestrebt, weil damit unerwünschte Verunreinigungen, aber auch Produkt-Streckungen (zur Täuschung) angezeigt werden. [GERHARDT, 1994; GASSNER, 1973]. Dementsprechend werden in nahezu allen Normenwerken für den Parameter Asche, bzw. bei vermahlener Ware vornehmlich auch für Sand Höchstwerte festgelegt.

Für Asche in Pfeffer und Paprika werden dabei Wertebereiche von etwa 1 bis 10 g/100g erreicht; für Kräuter Wertebereiche von etwa 5 bis 20 g/100g. Für Sand können die Bereiche von 0,01 bis 1 g/100g (Pfeffer, Paprika) sowie für die Kräuter von 0,5 bis 5 g/100g als typisch angesehen werden [SIEWEK, 1990; GERHARDT, 1994].

Die Normvorgaben für den Parameter Sand für Paprika und Chillies von max. 1,6 % i.TM sowie für Pfeffer von max. 1,2 g/100g i.TM [ISO 7549, 1984; ISO 972, 1997; ISO 959-1/2, 1998] erscheinen demnach zumindest für einen Teil der im Markt befindlichen Waren kritisch, was bei ausreichend valider Ergebnisermittlung über die verwendeten Referenzmethode, s.u. als um so bedeutender anzusehen ist.

Es gilt aber insbesondere für die Parameter Asche und Sand, dass die aus den zugrunde liegenden Normverfahren berichteten Leistungsdaten zur Wiederholbarkeit bei zeitnahen Doppelansätzen in den meisten Fällen deutlich unterschritten werden, während wiederholende Produktprüfungen an gleichen Materialchargen z.B. über einen Zeitraum von mehreren Monaten Wertdifferenzen liefern, welche deutlich über den berichteten Vergleichbarkeiten liegen. Es ist also ganz offensichtlich von einer nicht gleichmäßigen Verteilung dieser mineralischen Anteile in der Rohware auszugehen.

Die betriebseigene Validation und die Validationsdaten aus DIN 10223, 1996 für Sand in Pfeffer zeigen, dass über einen geprüften Warenwert-Bereich bis etwa 0,5 g/100g eine absolute Unsicherheit von ca. 0,07 g/100g angenommen werden muss.

Ballaststoffe (Gerüststoffe der Pflanzen) sind pflanzeneigene Stoffe, die keine qualitätssteigernde Komponente hinsichtlich der üblichen Verwendung von Gewürzen darstellen. Sie werden im erwartbaren, bekannten Rahmen (innerhalb der genuinen Verteilung) also akzeptiert, jedoch besonders bei gemahlener Ware zur Vorbeugung vor Streckungen, etwa Vermischung mit anderen Pflanzenfasern mit Höchstwerten versehen [GERHARDT, 1994; GASSNER, 1973].

In der Analyse dieser pflanzlichen Gerüststoffe wird klassischerweise unterschieden zwischen löslichen und unlöslichen Fraktionen, sowie nach etwaigen chemischen Zusammensetzungen. Ballaststoffe und ihre Unterfraktionen stellen jedoch aktuell keinen Wert für die Gewürzindustrie dar, weshalb diese Unterscheidungen für die gewürzverarbeitende Industrie praktisch nicht von Belang sind. Es gilt demnach lediglich, die Höchstwerte geltender Normenwerke einzuhalten, damit keine minderwertige Ware mit hohen Ballaststoffgehalten teuer bezahlt wird. Es wird daher vereinfacht der Gesamtballaststoff-Gehalt ohne weitere Unterscheidungen ermittelt.

Dabei ist aus den verwendeten Referenzverfahren bekannt, dass ein großer relativer Fehler - ca. 14%rel. - der Methode (ASU §64 LFBG; L.0.00-18, Dez. 2002) anhaftet und aktuell nicht wesentlich verbessert werden kann.

Für Pfeffer liegen erwartbare Werte zwischen 10 und 30 g/100g; für Paprika zwischen 20 und 40 g/100g, während die Normvorgaben für Pfeffer bei max. 13 % i.TM, bzw. für Paprika bei max. 30 % i. TM [ISO 7549, 1984; ISO 959-1/2, 1998] definiert sind.

In der Bewertung der Ballaststoffe erscheint für die Gewürzindustrie aufgrund solcher Differenz und auch aufgrund der Unsicherheit des Ergebniswertes, s.o. die Einhaltung einer - z.B. betriebsintern - definierten Größenordnung wichtiger und praxistauglicher als die exakte Erfüllung eines Normen-Zahlenwertes.

Speziell nachgefragte Qualitätskriterien

Prüfung wertgebender Anteile:

- Inhaltsstoffe, bzw. Analyten: Etherisches Öl, Fett

Die wertgebenden Aromakomponenten von Gewürzen sind vorwiegend im etherischen Öl enthalten, welches allerdings in Abhängigkeit von Anbaugebiet, Jahrgang, Ernte- und Behandlungsverfahren extremen Schwankungen unterliegt [GERHARDT, 1994]

Somit wird für die meisten Gewürze und Kräuter für den Gehalt an etherischem Öl ein Minimum-Wert vorgesehen, um danach Qualitäten einstuft zu können. Für Pfeffer und die Kräuter Majoran und Thymian werden im aktuellen Lieferprogramm der vergangenen Jahre Schwankungen von 0,5 bis 4,0 ml/100g festgestellt. Die relativ mäßigen Leistungsdaten der zugrunde liegenden Destillations-Methodik (DIN 10228) werden nach eigenen, betrieblichen Erfahrungen bestätigt. Präzisionsangaben der Methoden-Norm liegen für Pfeffer bei etwa 12%rel, bzw. für Oregano bei etwa 4,5%rel und bestätigend aus Validation im Betriebslabor für Pfeffer etwa 8%rel, bzw. für Basilikum etwa 18%rel.

Bei üblichen, zeitlich versetzten Doppel-Prüfungen am gleichen Probenmaterial, etwa zur Absicherung gleichbleibender Qualitäten von Großchargen werden dagegen unvermeidbare Wertschwankungen von bis zu 1 ml/100g festgestellt. Dies ist deshalb bedeutsam, weil die Norm-Vorgaben für Pfeffer, bzw. für die Kräuter Thymian und Majoran im Bereich von 1 ml/100g i.TM angesiedelt sind [ISO 959-1/2, 1998; ISO 6754, 1996; ISO 10620, 1995].

Bei einigen Materialien, so auch bei Paprika und Chillies sind die Gehalte an etherischem Öl dagegen so gering, dass sie nicht regulierungsbedürftig sind und in einschlägigen Normenwerken nicht gelistet werden.

Weiterhin wird bei Gewürzen wie Pfeffer und Paprika aus unterschiedlicher Motivation der Parameter Fett (nichtflüchtiger etherischer Extrakt) mit Mindest-, bzw. Höchstwerten belegt. Bei Pfeffer gilt ein Mindestwert deshalb, weil im Fett weitere erwünschte, aromagebende Komponenten enthalten sind; andererseits gilt bei Paprika, dass ein gegenüber der üblichen Schwankung von etwa 6 – 18 g/100g erhöhter Fettwert z.B. einen unzulässigen Zusatz von Palmöl zur Streckung oder Farbstabilisierung anzeigen kann. Im internationalen Warenverkehr zeigen entsprechend die einschlägigen Normen für Pfeffer einen Mindestgehalt von 6 % i.TM, bzw. für Paprika einen Höchstgehalt von 17 % i.TM an [ISO 7540, 1984; ISO 7540, 1984].

Für schwarzen Pfeffer wird aus den letzten Jahren aus der Praxiserfahrung deutlich, dass geprüfte Fettgehalte mit Schwankungsbreiten von etwa 3 bis 9 g/100g häufiger nicht mehr dieser Qualitätsanforderung gerecht werden. Dies ist darin begründet, dass die Ware neben dem hauptsächlichsten Augenmerk (Hygiene, allgemeine Werte, s.o.) besonders auf definiert eingestellte Schärfe, s.u. ausgerichtet wird. Dabei erscheinen analytisch abgesicherte Wertschwankungen von etwa 0,5 g/100g gegenüber Wert-Unterschreitungen von mehreren Gramm/100g ausreichend sicher.

Prüfung produktspezifischer (Scharf-)Stoffe:

- Inhaltsstoffe, bzw. Analyten: Piperin, Capsaicin, Allylsulfide

Das nicht im etherischen Öl des Pfeffers enthaltene, UV-aktive Piperin, Abb. 1.2-1, ist der hauptsächlichliche Scharfstoff dieses Gewürzes. Es können neben natürlichen Schwankungen nennenswerte Anteile davon durch Verarbeitungsschritte (Trocknung, Vermahlung, Keimreduzierung) verloren gehen, so dass dieser wesentliche Qualitätsanzeiger international mit einem Mindestwert von 4% i.TM festgelegt wird [ISO 959-1/2, 1998].

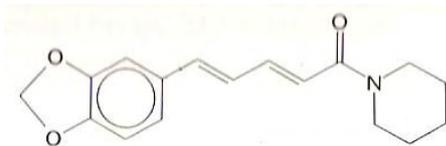


Abb. 1.2-1: Strukturformel Piperin

Bei bekannter Unsicherheit des UV-Referenzverfahrens von etwa +/- 7 %rel. kann die valide Prüfung auf Einhaltung dieses Minimum-Wertes für große Teile der geprüften Waren als unproblematisch angesehen werden. Für Piperin wird aus mehrjähriger Laborpraxis ein Schwankungsbereich in Rohwaren von typischerweise etwa 3 bis 6 g/100g mitgeteilt; vereinzelt treten Rohwareneingänge von unter 3 oder bis zu 7 g/100g auf. Sehr niedrige Piperinwerte können bei ganzer Ware häufig mit deutlich erhöhten Wasserwerten oder bei gemahlener Ware z.B. mit Streckungen mittels anderer Pflanzenteile einhergehen.

Piperin ist im Pfefferkorn nicht gleichmäßig verteilt und es wurde bisher nicht vollends aufgeklärt, welchen Einfluss unterschiedliche Herstellungs- und Vermahlungsformen mit den daraus resultierenden Korngrößen auf die Aussagefähigkeit verwendeter Bestimmungsverfahren haben; so auch die Aussage in einer Arbeit zur NIRS-Bestimmbarkeit des Piperins in verschiedenen Pfefferprodukten [SCHULZ ET AL., 2005].

Für Capsaicin, das als Hauptkomponente der schärfegebenden Capsaicinoide in Paprika und Chillies geprüft wird, legt man international einen Maximalwert von 0,003 % für Paprikapulver ohne Schärfehinweis vor [ISO 7540, 1984]. Je nach Anwendungszweck variiert also die Anforderung an den Capsaicin-Gehalt und je nach konsultierter Literatur werden unterschiedliche Einteilungen von Paprika in Schärfegrade vorgenommen. Zusammenfassend und vereinfacht kann unterteilt werden in „süß“, „edelsüß“ und „scharf“, s.o. [DLMB, 1998]. Diesen Einteilungen werden außer der allgemeinen Anforderung aus der ISO-Norm für süßes Paprikapulver, s.o. keine Gehaltsspannen exakt zugeordnet.

Entsprechend folgt, dass die Schärfe von Chillies den Vereinbarungen der Handelspartner unterliegt [ISO 972, 1997], und weite Schwankungsbreiten (Paprika 0,01–0,1 g/100g, Chillies bis etwa 0,8 g/100g) allgemein zu erwarten sind.

Schließlich werden im internationalen Handelsverkehr die Kategorisierungen nach Paprika und Chillies nicht derart eindeutig vorgenommen. Dies ist auch darin begründet, dass die Schwankung des Capsaicin Gehaltes von mehreren Faktoren wie etwa Capsicum-Art oder dem verwendeten Teil der Frucht abhängt. Da aber zu hohe Gehalte an Capsaicinoiden leicht zu inakzeptabler Schärfe in Endprodukten führen, ist die Prüfung auf Einhaltung vorgegebener Spezifikationswerte von wesentlicher Bedeutung.

Die Bestimmung des Capsaicins mit seinen funktionalen Gruppen, Abb. 1.2-2, ist bereits in verschiedenster Form durchgeführt worden. In der Praxis des Betriebslabors der Gewürzverarbeitung ist die photometrische Bestimmung nach Farbreaktion als vereinfachte Darstellung der Gesamtschärfe, ausgedrückt als Capsaicin, ausreichend, wobei auch weitere Capsaicinoide (z.B. Dihydrocapsaicin, Nordihydrocapsaicin) in die Reaktion mit eingehen. Die Absicherung der Ergebnisaussage dieses Verfahrens ist mit einem Fehler von etwa $\pm 7\%$ rel als sehr gut anzusehen.

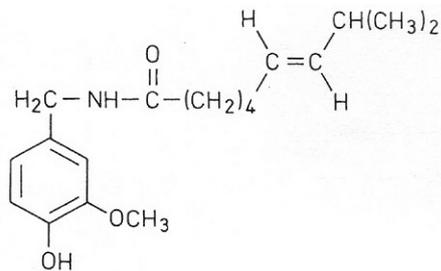


Abb. 1.2-2: Strukturformel Capsaicin

Sulfid-Verbindungen – hauptsächlich Diallyldisulfid – machen den typischen, teilweise scharfen Geruch und Geschmack von Knoblauch aus und werden zusammengefasst vereinfacht als „Allylsulfide“ bestimmt. Sie entstehen erst bei Verletzen der Zellstrukturen beim Schneiden/Zerkleinern in dem dann folgenden, enzymatischen Abbau des farb- und geruchlosen Alliins zum instabilen Allicin und weiteren Schwefelverbindungen. Als spezifisches Qualitätsmerkmal für Knoblauch wird ein Mindestgehalt an „Allylsulfiden“ von 0,3 % i.TM definiert [ISO 5560, 1997]. Dieser Wert kann vom Großteil der am Markt befindlichen Ware mit Gehalten von etwa 0,2-0,5 % gut eingehalten werden, so dass Unterschreitungen selten berichtet werden. Dagegen ist die weitere Ausprägung des Knoblaucharomas häufiger problematisch für die Produktion, weil neben der typischen Knoblauch-Schärfe ein breites Spektrum an Aroma-Eindrücken („frisch“, „grasig“, „muffig“, „röstig“) durch die Schwefelverbindungen entstehen kann. Die Ware ist somit trotz standardisierter Schärfe nicht immer gleich aromatisch.

- Inhaltsstoff, bzw. Analyt: Capsanthin (ASTA)

Die Farbanteile der Paprika (Carotinoide) sind besonders licht- und wärmeempfindlich. Beeinflussende Nacherntefaktoren (Trocknung, Vermahlung, Vermischung, Lagerung) müssen demnach sorgfältig gewählt werden, um keinen intensiven Farbverlust zu bewirken [GERHARDT, 1994]

Als stärkster Vertreter der für die Farbausprägung von Paprikaprodukten verantwortlichen Carotinoide wird Capsanthin, Abb. 1.2-3, zur Berechnung von Skalenwerten und Farbstärken (z.B. ASTA-Werte oder Farbeinheiten) genutzt.

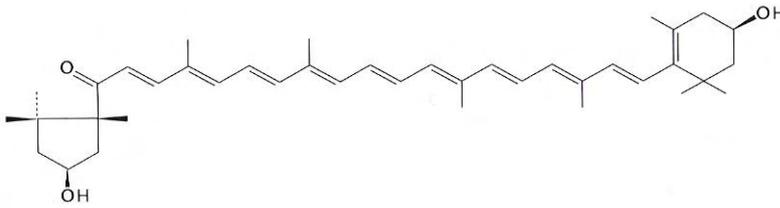


Abb. 1.2-3: Strukturformel des Carotinoids Capsanthin

Üblicherweise werden ASTA-Skalenwerte von etwa 40 bis zu 200 je nach Farbtiefe der Ware erwartet. Der größte Prozentsatz der im deutschen und europäischen Markt verwendeten und vertriebenen Ware liegt im Bereich 80 bis 150 ASTA, wobei durch gezielte Mischungen Standardwaren eingestellt werden. Es gilt diese Standardwerte innerhalb vorgegebener Toleranzen (etwa +/- 10 %) einzuhalten, da die Färbung entscheidend zur Einstufung der Verwendbarkeit ist.

Solche Toleranz-Spanne erscheint beim größeren Teil der Rohwareneingänge unkritisch (etwa 80-90 %). Abweichungen darüber hinaus können meist durch Farbverluste bei Lagerung und Transport erklärt werden, was dann mit erneuter Beprobung aus mehreren Säcken oder Erstellung einer größeren Mischprobe aufgeklärt werden kann.

1.2.2. Aufwand und Leistungsfähigkeit der anerkannten (int.) Normverfahren in der Gewürzanalyse

Wasser:

Analyse n. Karl-Fischer, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeit mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

$r_{\text{Pfeffer}} = 1,16 \text{ g/100g}$, bei geprüftem Warenwert von $11,1 \text{ g/100g}$ aus Ermittlung im Betriebslabor

Die Bestimmung des Wassers in Gewürzen mittels Karl-Fischer-Titration ist heutzutage bereits eine Standard-Methode im Gewürzbereich. Sie hat die meist noch als Referenzmethode genannte Destillationsmethoden (nach DIN, DAB oder auch ISO) gerade im Bereich routinemäßiger Rohwaren- und Endproduktkontrollen aufgrund der einfacheren und schnelleren Durchführung vielerorts bereits abgelöst. Eine Empfehlung zur Übernahme der statistisch abgeprüften KF-Methode in die Normenwerke für Gewürze wurde besonders aufgrund guter Erfahrungen im Bereich Pfeffer und Majoran erteilt [ISENGARD ET AL., 1998; ISENGARD u. RÜCKOLD, 1999; LUMPP, 1996].

Die Ansatzvorbereitung erfordert 24h Extraktionszeit; eine Analyse (ohne Verweildauer für Extraktion) erfordert dann etwa 15 Minuten Arbeitszeit einschließlich Proben- und Reagenz-Vorbereitung, Daten-Auswertung und -Dokumentation; berücksichtigt sind dabei übliche LIMS-Optionen.

Serien-Analysen (u.a. mit Autosampler) ermöglichen entsprechende Analysenreihen von bis zu 10 Proben im Zeitraum von 1 h, wobei jede Probe in Einzeluntersuchung durchgeführt wird. Entsprechend liegt die Kostenkalkulation für Einzel-Wasser-Analysen, einschließlich anteiliger Arbeitszeit, Reagenzienverbrauch sowie Abschreibung der Geräte

und anteiliger Laboräquivalente bei 20,- EUR/Analyse. Dieser Wert-Satz kann sich bei seriellen Analysen mit der skizzierten Automatisierung und üblichen Probenzahlen (bis zu ca. 20/d) auf bis zu 15,- EUR/Analyse reduzieren [F.-I. MTLG. AROTOP, 2006].

Etherisches Öl:

Erfassung als wasserunlösliches Destillat (Wasserdampfdestillation) , s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeiten mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus DIN 10228:

$r_{\text{Pfeffer}} = 0,38 \text{ ml/100g}$ bei geprüftem Ölgehalt von 3,26 ml/100g

$r_{\text{Oregano}} = 0,11 \text{ ml/100g}$ bei geprüftem Ölgehalt von 2,48 ml/100g;

aus Ermittlung im Betriebslabor:

$r_{\text{Pfeffer}} = 0,22 \text{ ml/100g}$ bei geprüftem Ölgehalt von 2,78 ml/100g

$r_{\text{Basilikum}} = 0,20 \text{ ml/100g}$ bei geprüftem Ölgehalt von 1,07 ml/100g

Nachweisgrenze (definiert als kleinster Wert, der bei maximal einsetzbarer Probenmenge erkannt werden kann) = 0,1 ml/100g

Die Analyse kann nicht ohne Weiteres automatisiert werden, da für jede einzelne Destillationseinheit in Abhängigkeit der Probe die Tropfgeschwindigkeit genau eingestellt werden muss und zusätzlich der spezielle Einfluss jeder einzelnen Glasapparatur zu berücksichtigen ist. Die Bestimmung wird also als Einzeluntersuchung ausgeführt. Sie erfordert bei üblicher Proben- und Geräte-Vorbereitung ca. 30 min. Die zu verrechnenden Kosten einschließlich der Materialaufwendungen unter Einschluss üblicher Kriterien (s.o.) liegen dann bei ca. 25,- EUR/Ansatz.

Piperin (Pfeffer):

Spektrometrische Analyse (343 nm) des Ethanol-Extraktes, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeiten mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus Ermittlung im Betriebslabor:

$r = 0,28 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 3,8 g/100g

Automatisierungen sind nur als speziell für diesen Analysentyp aufgebaute Systeme denkbar (seriell ausgebaute Reflux-Heizblocks). Nach dem Extraktionsschritt und der nötigen Filtration und Verdünnung kann mit programmierter Photometrie gearbeitet werden. Dies ist jedoch nur mit sehr teuren Geräten realisierbar, deren Kosten in keinem Verhältnis zu den durch Piperinanalysen erreichbaren Umsätzen, bzw. Gewinnen stehen.

Der Zeitaufwand für eine manuell ausgeführte Piperin-Analyse beläuft sich inklusive der Vorbereitungszeiten für Extraktions- und Photometrie-Geräte sowie für nötige Reagenzien auf etwa 30 min.

Die Kosten können unter den oben genannten Arbeitsabläufen und unter Berücksichtigung einer hohen, weil professionell bewährten Laboreffizienz auf ca. 30 EUR/Analyse beziffert werden.

Asche:

Gravimetrische Analyse des Glührückstands, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeiten mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus DIN 10223:

$r_{\text{Pfeffer}} = 0,19 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 4,49 g/100g

$r_{\text{Oregano}} = 0,07 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 8,96 g/100g

aus Ermittlung im Betriebslabor:

$r_{\text{Pfeffer}} = 0,07 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 1,43 g/100g

$r_{\text{Majoran}} = 0,73 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 11,19 g/100g

$r_{\text{Paprika}} = 0,22 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 4,84 g/100g

Die maximale Tagesleistung lässt sich durch Schnellveraschung und seriell angesetzte Probenreihen rein geräte-technisch auf etwa 30 Einzelbestimmungen beziffern.

Automatisierungen sind aufgrund des erforderlichen Wiegens kaum realisierbar; es steht die vereinfachte Durchführung des Verbrennungsvorgangs im Fokus der Laborgeräte-Entwickler.

Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Bearbeitungsschritte wie Einwaage, Konstantwiegen der Leergefäße und der Auswaage ist ein Zeitaufwand von etwa 15 min / Analyse zu veranschlagen mit einem Kostenäquivalent von ca. 20,- EUR/Analyse.

Säureunlösliche Asche (Sand):

Gravimetrische Analyse des mit Salzsäure gewaschenen Glührückstands, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeiten mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus DIN 10223:

$r_{\text{Pfeffer}} = 0,06 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 0,08 g/100g

$r_{\text{Oregano}} = 0,44 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 0,99 g/100g

aus Ermittlung im Betriebslabor:

$r_{\text{Pfeffer}} = 0,06 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 0,53 g/100g

$r_{\text{Majoran}} = 0,33 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 2,10 g/100g

$r_{\text{Paprika}} = 0,11 \text{ g/100 g}$ bei geprüftem Warenwert von 0,46 g/100g

Bisher konnten für diese Analyse (Sand-Bestimmung aus der Asche) noch keine Automatisierung eingeführt werden (vgl. Ausführungen dazu unter Asche).

Unter Vernachlässigung des nötigen Aufwandes für die zuvor erfolgte Aschebestimmung kann der Aufwand für eine Analyse der säureunlöslichen Asche auf 25 min geschätzt werden. Mit üblichen Werte-Sätzen für Arbeitszeit und Verbrauchsmaterial lässt sich eine Analyse auf ca. 25,- EUR umlegen.

Capsaicin (Paprika / Chillies):

Spektrometrische Analyse (720 nm) des Ethylacetat-Extraktes nach Farbreaktion, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeit mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus Ermittlung im Betriebslabor:

$r = 0,008 \text{ g/100g}$ bei geprüftem Warenwert von 0,116 g/100g;

aus J. AOAC 60/4, 1977:

$r = 0,011$ bei Wert der Prüflösung von 2,06 g/100g

Capsaicin ist die detektierte Substanz im verwendeten Verfahren, wobei strukturell verwandte Substanzen, die ebenfalls zum Schärfeeindruck beitragen, in der Farbreaktion miterfasst werden. Störungen können bei Vorhandensein anderer pflanzlicher Inhaltsstoffe (insbesondere von Nelken oder Macis) auftreten. Die Analyse ist für Rohwaren, nicht aber für Misch- und Endprodukte gut geeignet.

Aufgrund der Instabilität der VOCl_3 -Farbreagenzlösung sind nach definierten Zeitfristen aktuelle Eichgeraden zu erstellen, wobei ein erhöhter Zeitaufwand resultiert und damit die Methodenkosten noch zunehmen.

Verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse hängen wesentlich von sekundengenauer Spektrometer-Zuführung der Reaktionslösung ab.

Unter Berücksichtigung heute vorhandener technischer Möglichkeiten ist eine Automatisierung als kombinierte Schüttel-Mechanik und Fließ-Injektions-Spektrometrie denkbar, jedoch am Markt bisher nicht verfügbar.

Der Zeitaufwand für eine manuell durchgeführte Capsaicin-Analyse kann unter Einberechnung nötiger Vorbereitungs- und Auswerte-Zeiten auf etwa 30 min beziffert werden. Dabei wird eine Analyse bei dafür nötigen Chemikalien-, Geräte- und Arbeitszeit-Sätzen mit ca. 50,- EUR verrechnet.

Capsanthin / Farbwert ASTA (Paprika):

Spektrometrische Analyse (460 nm) des Aceton-Extraktes, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeit mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus Ermittlung im Betriebslabor:

$r = 1,6$ ASTA; bei geprüftem Warenwert von 47,0 ASTA;

Der Messwert kann erst nach 4 h Lösungszeit ermittelt werden. Der „ASTA“-Zahlenwert erfolgt dabei unter Verwendung des Faktors 16,4 zur Umsetzung auf die tradierte ASTA-Skala. Diese wurde mittels einer anderen Methodik entwickelt und etabliert, wobei die Zusammenhänge zur Entstehung des Zahlenwertes nicht dokumentiert sind.

Automatisierungen sind denkbar als kombinierte Extraktions- und Fließ-Injektions-Apparaturen mit Photometereinheit, was aktuell als nicht rentabel angesehen wird.

Unter Vernachlässigung der zusätzlichen Wartezeit kann eine Analyse etwa mit 15 min Arbeitszeit verrechnet werden, wobei Vorbereitungen der Gefäße und Geräte sowie Ergebnisberechnung und Dokumentation inbegriffen sind. Das entspricht unter Beachtung genutzter Waren und Werte einem Analysenkostenbetrag von ca. 20,- EUR/Analyse.

Fett (Pfeffer / Paprika):

Gravimetrische Analyse der petrolether-löslichen Anteile, s.u.

Leistungsdaten, als Wiederholbarkeit mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:

aus ASU L 06.00-6, 1980:

$r = 0,5$ g/100 g

Bei üblichen Laborabläufen und unter Einbeziehung nötiger Proben- und Reagenzienvorbereitung kann der Zeitaufwand für eine klassisch durchgeführte Fettanalyse auf etwa 45 min geschätzt werden; dabei wäre ein Laborkosten-Äquivalent von ca. 60,- EUR/Analyse zu veranschlagen.

Heute bereits erhältliche Teilautomatisierungen lassen eine serielle Abarbeitung der Einzelschritte (Proben-Trocknung / Extraktion / Lösemittelentzug / Fett-Trocknung) zu, so dass Arbeitszeit für manuell auszuführende Arbeitsschritte eingespart werden kann, wobei sich aber aufgrund der nahezu unveränderten Trocknungs- und Extraktions-Zeiten der Durchsatz pro Tag kaum erhöht. Damit kann der Wertesatz für eine Fett-Analyse aber auf geschätzte 50 % des üblichen Satzes verringert werden, was immer noch 30,- EUR/Analyse darstellt.

Ballaststoffe (Pfeffer / Paprika):

Gravimetrische Analyse der Ethanol-Präzipitats nach Einweiß- und Stärke-Abbau, s.u.
Leistungsdaten, als Wiederholbarkeit mit Definition nach [DIN ISO 5725-1, 1997]:
aus ASU L.0.00-18, 2002 mit Verweis auf ASU L.16.08-01, 1999:

$r_{\text{Haferkleie}} = 2,26 \text{ g/100g i.TM}$; der geprüfte Gehalt lag bei $13,62 \text{ g/100g i.TM}$
(entspricht ca. 16 %rel.)

Die klassische Analyse von Ballaststoffen stellt eine enorm zeit- und geräte-aufwändige Analyse dar. Aufgrund der nötigen Einzelschritte (Entfernung störender Polysaccharide und Proteine) sind Automatisierungen stets matrixbezogen zu bewerten, wobei innerhalb der Gruppe der Gewürze und Kräuter starke Unterschiede der Matrices vorliegen. Der hauptsächlich händisch zu verrichtende Ablauf der Ballaststoff-Analyse für Gewürze ist zeitlich mit etwa 120 min anzusetzen.

Unter Beachtung der Werte von nötigen Reagenzien, Arbeitszeiten und Geräten kann eine Analyse wertmäßig auf etwa 150,- EUR geschätzt werden. In geringem Ausmaß sind serielle Ansätze machbar, was eine gewisse Effizienzsteigerung bewirkt. Somit kann der Analysenwert bei professioneller Effizienz etwa auf 100,- EUR pro Ansatz reduziert werden.

Allylsulfide (Knoblauch):

Titrimetrische Analyse des ethanolischen Extraktes nach Fällungsreaktion, s.u.
Leistungsdaten, nach Angaben ISO 5567, 1997:
maximal erlaubte Abweichung einer Doppelbestimmung: 5% des Mittelwertes

Automatisierungen sind nur als speziell für diesen Analysentyp aufgebaute Systeme denkbar (seriell ausgebaute Reflux-Heizblocks), wobei nach Extraktion, Reagenzumsatzung und Filtration mit programmierter Titrations-Umgebung gearbeitet wird. Dies ist jedoch nur mit einer weit ausgebauten Geräteumgebung realisierbar, deren Kosten in keinem Verhältnis zu den Umsätzen, bzw. Gewinnen stehen, welche mittels der üblicherweise anfallenden Probenzahlen für die Allylsulfidanalytik realisiert werden. Der Zeitaufwand für eine manuell ausgeführte Analyse beläuft sich inklusive der Vorbereitungszeiten für Extraktions- und Titrations-Geräte sowie für nötige Reagenzien auf etwa 40 min reine Arbeitszeit.

Die Kosten können unter Berücksichtigung der aufgeführten Beschreibungen und Gerätenutzung sowie Reagenzienverbrauch auf ca. 40 EUR/Analyse beziffert werden.

1.3. Zielsetzungen

Ziel des Projektes ist es, schnelle, multi-simultane NIRS-Methoden für Gewürze, bzw. Kräuter zu entwickeln. Vorrangig sollen dabei aufgrund des hohen Verbreitungs- und Verwendungsgrades die ausgesuchten Gewürzarten „schwarzer Pfeffer“ und „Paprika“ berücksichtigt werden sowie weiterhin einzelne Gewürzkräuter und Trockengemüse, um künftige Perspektiven im weiteren Produktbereich auszumachen.

In diesen NIRS-Methoden-Entwicklungen sollen typische Handelsformen, d.h. die üblichen Gewürz-Anlieferungs-Qualitäten berücksichtigt werden und nur in Ausnahmefällen ganze Ware zerkleinert, bzw. vermahlen werden, um bisherige Bewertungs-Voraussetzungen beizubehalten.

Es handelt sich dabei um exemplarische Methodenentwicklungen für wertgebende Inhaltsstoffe und produkt-typische Nachfragen, wie sie im Bereich der Gewürz- und Kräuteruntersuchung, bzw. ihrer Bewertung üblich und erprobt sind, etwa auch um Verfälschungen aufzudecken.

Es soll so geprüft werden, inwieweit nach Anwendung üblicher sowie evtl. neuer Verfahrenswege der NIRS-Methoden-Entwicklung der bisher hohe Laboraufwand der nass-chemischen Referenzanalyse reduziert werden kann, und evtl. sogar solche konventionellen und aufwändigen Standardmethoden vollständig ersetzt werden können. Gleichzeitig soll dokumentiert werden, welche analytischen (NIRS-)Sicherheiten in der Beurteilung der üblichen Qualitätsparameter dann gewährleistet werden können.

Ein Vergleich der dabei erreichbaren methodischen (NIRS-)Sicherheiten mit denen der bisher üblichen konventionellen Methoden soll über Kontroll-Modelle für die bearbeiteten Gewürze zeigen, inwiefern diese Modelle auch zur Verwendung in Standard-Arbeitsanweisungen bestehender Qualitätssicherungs-/Qualitätsmanagement-Systeme geeignet sind, ohne dass internationale Sicherheits-Normen in Frage gestellt werden.

Ebenso ist von Bedeutung, inwiefern weitere Einfluss-Faktoren wie unterschiedliche Herkünfte, Erntejahrgänge oder Zusammenfassungen von Kollektiven sich auf die Methoden-Präzision auswirken, bzw. ob Einflüsse solcher Faktoren sich in NIRS-Methoden-Entwicklungen spektral unterscheiden lassen.

Eine weitere (Detail-)Zielsetzung besteht darin, in diesen NIRS-Methoden-Entwicklungen die Einbindung von Daten von einem nicht baugleichen (Vorgänger-)Gerät zu ermöglichen und dann zu prüfen, ob über die dabei nötige Spektrenkonvertierung ein Leistungsabfall eintritt, bzw. ob dieser noch hingenommen werden kann.

2. NIR-Spektrometrie

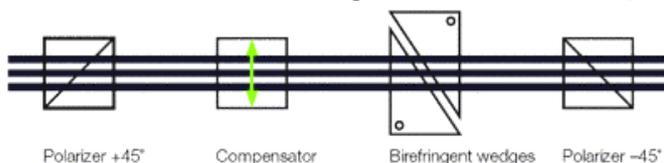
2.1. Grundlagen der NIR-Spektrometrie

Der Bereich der infraroten Strahlung (IR) erstreckt sich von 800 nm – 300 μm und liegt somit zwischen dem Bereich des sichtbaren Lichts (etwa 400–800 nm) und dem Mikrowellenbereich (0,8–4 mm). Innerhalb des IR-Bereichs liegt der nahinfrarote (NIR)-Bereich bei 800–2.500 nm (Wellenzahl 12.500–4.000 cm^{-1}). Im Gegensatz zum MIR (mittleres Infrarot, 2,5–50 μm) werden im NIR nicht die Grundschwingungen, sondern deren Oberschwingungen, bzw. Kombinationen von Valenz-, bzw. Deformationsschwingungen angeregt. Dabei treten nahezu ausschließlich CH-, CO-, NH- und OH-Bindungen in Resonanz [SKOOG u. LEARY, 1992; GÜNZLER u. GREMLICH, 2003].

Die NIR-Absorptionen werden bei höheren Wellenlängenbereichen registriert und weisen bereits für die erste Oberschwingung eine etwa um den Faktor 10-100 geringere Intensität auf als die zugehörigen Grundschwingungen. Insbesondere aufgrund dieser Intensitätsreduktion wird es in der NIR-Spektrometrie (NIRS) möglich, im Gegensatz zur MIR-Spektroskopie die Messungen an unverdünnten Proben, bzw. in größeren Schichtdicken zu vermessen, so dass eine vereinfachte Messdurchführung resultiert [GÜNZLER u. GREMLICH, 2003; BÜNING-PFAUE ET AL., 1998].

Für NIR-Messungen kommen verschiedene Spektrometer-Typen zum Einsatz. Neben dispersiven NIR-Spektrometern werden insbesondere Fourier-Transform-NIR-Spektrometer (FT-NIR) genutzt. Die mit dem wesentlichsten Bauteil – dem Interferometer – erzeugten Interferogramme werden dabei nach Fourier von der Zeit- in die Frequenzebene transformiert. Ein Vorteil der FT-NIR-Spektrometer ist die simultane Messung aller spektralen Elemente (Frequenzen), was als Fellgett- oder Multiplex-Vorteil bezeichnet wird, und eine deutliche Verringerung der Messzeit bewirkt. Weil gleichzeitig das Rauschen des Detektors über den gesamten Spektralbereich verteilt wird und im Vergleich zu Dispersivgeräten ein sehr viel größerer Lichtdurchsatz realisiert wird (Jaquinot-Vorteil), erreicht man ein wesentlich günstigeres Signal-/ Rauschverhältnis und eine größere Empfindlichkeit. Außerdem besitzen FT-NIR-Geräte eine sehr hohe Wellenzahlgenauigkeit (Connes-Vorteil). Sehr gebräuchlich sind Michelson-Interferometer, bei denen das Interferogramm durch Überlagerung von zwei Teilstrahlen erzeugt wird, welche an einem Strahlteiler gebildet und separat an einem feststehenden Spiegel, bzw. einem beweglichen Spiegel reflektiert werden, sodass sie danach interferieren [SKOOG u. LEARY 1992].

Die in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer besitzen Polarisations-Interferometer, Abb. 2.1-1 a, bei denen die Strahlteilung an sich gegeneinander bewegenden, doppelbrechenden Quarzkristall-Keilen erfolgt. Im bereits vorgestellten NIRVIS-Modell wurde das bisher übliche Quarzglas verarbeitet, während das NIRFlex N-500 Keile aus Telluroxid aufweist, Abb. 2.1-1 b. Diese sind etwa um den Faktor 10 kleiner, so dass das gesamte Interferometer um das 2- bis 3-fache kleiner gebaut werden kann [BÜCHI, 1997].



a)

b)

Abb. 2.1-1: Bauteile von Polarisations-Interferometern

a) Schematischer Aufbau eines Polarisations-Interferometers

b) Doppelbrechende, aktuell aus Telluroxid gefertigte Keile des Interferometers im NIRFlex N-500

NIR-Messungen können in diffuser Reflexion, Transmission oder Transflexion erfolgen. Das Messprinzip der diffusen Reflexion dominiert dabei in der praktischen Anwendung [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998].

Dabei dringt die Strahlung in die Oberflächenschicht der Messprobe ein und erreicht dort die zufällig in alle Raumrichtungen ausgerichteten Partikel, so dass die oben beschriebenen Eigenschwingungen der enthaltenen Inhaltsstoffe (Analyten) angeregt werden. Die Strahlung wird dabei z. T. absorbiert und z. T. in alle Richtungen reflektiert. Abb. 2.1-2 stellt die *diffuse Reflexion* für eine horizontale Probenpräsentation schematisch dar:

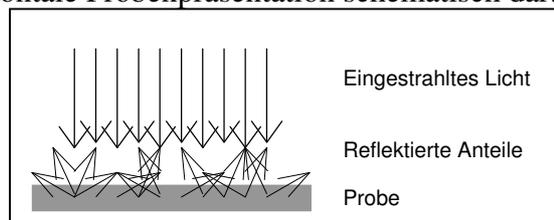


Abb. 2.1-2: Schematische Darstellung der Diffusen Reflexion für eine horizontale Probenpräsentation

Die am Detektor gemessene Strahlung kann demnach vereinfacht ausgedrückt als Summe aus den Teilbeträgen unveränderte Strahlung (Totalreflexion), verminderte Strahlung (durch Absorption) und Fremdstrahlung bezeichnet werden. Nach Subtraktion der Anteile von Fremdstrahlung und Totalreflexion durch Referenz-, bzw. Nullwert-Messungen kann die durch die Probeninhaltsstoffe (Analyten) verursachte Veränderung der Strahlung ermittelt werden. Das dargestellte NIR-(Absorptions-)spektrum resultiert dabei aus dem Vergleich der Interferogramme vor und nach Probenkontakt [BÜCHI, 1999].

Wesentlich ist dabei, dass über eine Vereinfachung der Kubelka-Munk-Gleichung und unter Festlegung von konstanten Koeffizienten (Streukoeffizient SK , Absorptionskoeffizient a') eine proportionale Beziehung der Konzentration des Analyten c und des Reflexions-Messwerts der Probe R angenommen werden kann:

$$1. \text{ Vereinfachte Darstellung: } \log(R_i/R) = \log(1/R) + \log R_i \sim a'c/SK \quad (\text{Gl. 2.1-1})$$

(mit R_i = Messwert des (internen) Standards)

$$2. \text{ Proportionale Beziehung: } c \sim \log 1/R \quad (\text{Gl. 2.1-2})$$

(mit $SK, a' = \text{const.}$)

[GÜNZLER u. GREMLICH, 2003]

Eine direkte Zuordnung der Signale (Absorptionsbanden) im NIR-Spektrum zu bestimmten funktionellen Gruppen der Inhaltsstoffe (Analyten) ist kaum möglich, da unter den üblichen Voraussetzungen bei der NIRS gleichzeitig Überlagerungen von verschiedenen Signalen und zusätzlich Interaktionen zwischen den Inhaltsstoffen der Proben stattfinden. Um dennoch qualitative und quantitative Auswertungen vornehmen zu können, sind weitergehende Auswertoptionen wie die multivariate Datenanalyse (Faktoranalyse) gefordert, mit der es möglich ist, einen mathematischen Zusammenhang zwischen den spektralen Daten und den Eigenschaften der Proben (den Konzentrationen ihrer Analyten) zu erfassen und zu beschreiben.

2.2. Chemometrie

Die Faktoranalyse hat dabei das Ziel, bei einer großen Zahl vorliegender Daten Reduktionen auf wenige, untereinander unabhängige Faktoren unter Erhalt möglichst der gesamten (Spektralen-)Information zu ermöglichen. Dazu wird zunächst der vorliegende Datenbestand als mehrdimensionaler Zusammenhang z.B. von Probenserien n und Gehaltsserien m beschrieben. Durch einen kategorischen Vektor p für übergeordnete Daten entsteht aus der Matrix $n \times m$ eine mehrdimensionale Matrix, die etwa für 3 indizierte Größen auch als Datenquader oder x - y - z -Koordinatenraum dargestellt werden kann. Die spektrale Information einer Probe stellt dann einen definierten Punkt im Datenquader dar [DANZER, 2001].

In der Hauptkomponentenanalyse (Principle Component Analysis - PCA) werden meist grundlegende Beziehungen mittels der am stärksten zu gewichtenden Hauptkomponenten (Faktoren) mit zugehörigen Ladungen ermittelt. Die entsprechenden Vektoren stehen orthogonal aufeinander und sind somit statistisch unabhängig voneinander. Da für die Bildung des ersten Faktors die maximale Ausdehnung (Varianz) in einem neu definierten Zentrum ausschlaggebend ist, und für den zweiten die nächst größte, etc., wird bereits mit wenigen Faktoren ein Großteil (meist > 90 %) der wesentlichsten spektralen Informationen, bzw. Variationen erfasst [OTTO, 2007; DANZER, 2001].

Bei der Kalibration wird mit den ermittelten Faktorwerten die Multiple Lineare Regression auf die abhängige Größe, also die Konzentration des nachgefragten Inhaltsstoffes (Analyten), durchgeführt. Damit wird die der Kalibration zugrundeliegende Schätzfunktion ermittelt. Es gilt dabei, ein Modell zu erstellen, welches die Variabilität der Probeneigenarten so umfassend wie möglich berücksichtigt, damit die Anwendung praxistauglich ist. Je mehr Einflüsse in der Kalibration berücksichtigt werden, um diese robust und gleichzeitig ausreichend präzise zu machen, umso höher ist der nötige zeitliche und finanzielle Aufwand [WORKMAN, 1992].

Für ein verlässliches, robustes und ausreichend genaues Modell sollten 60 bis 120 repräsentative Proben vorliegen, das heißt diese Proben sollten den nachgefragten Konzentrationsbereich und mögliche Variationen abdecken [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998].

Das in dieser Arbeit zur Erstellung quantitativer Kalibrationen angewandte Verfahren PLS (Partial Least Squares) integriert zusätzlich die Variationen der Referenzdaten in die Faktorentwicklung, berücksichtigt also einen Spektren-Konzentrations-Zusammenhang. Die Hauptkomponenten sind somit häufig leichter zu interpretieren. Im Allgemeinen erhält man durch diese Verknüpfung robustere Kalibrationen [OTTO, 2007; KESSLER, 2004].

Da die aufgenommenen Spektren jeweils aus einer definierten Anzahl von Datenpunkten bestehen, ergibt sich aus Proben- und Datenpunktanzahlen eine Gesamtmenge an Datenpunkten, welche zur Modell-Erstellung zunächst registriert und verarbeitet, grundsätzlich aber auch „interpretiert“, d.h. mathematischen Prozeduren unterworfen werden muss. Dabei ermöglichen „Pretreatments“ (Datenvorbehandlung durch Spektrentransformationen) wie z.B. Glättungen, Normierungen oder Ableitungen eine Verstärkung der originären spektralen Aussage, so dass optimale Informationen aus den Spektren erhalten werden, ohne andere wesentliche Dateninhalte zu verlieren [BÜCHI, 2003].

Eine Kalibration, bzw. Modell-Erstellung läuft nach dem in Abb. 2.2-1 dargestellten Schema ab. Die vorliegenden Daten werden soweit aufbereitet, dass sie für eine Kalibrierung verwendet werden können (Datensatzstrukturierung). Nach erfolgter Kalibration unter Verwendung eines repräsentativen Kalibrations-Datensatzes (C-Set) mit etwa 2/3 der im

Kollektiv enthaltenen Proben muss zur Überprüfung der analytischen Leistungsfähigkeit des Kalibrationsmodells dieses hinsichtlich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit validiert werden. Dafür wird ein unabhängiger Validations-Datensatz (V-Set) von etwa 1/3 des Gesamtkollektivs gebildet und zur Überprüfung der im Kalibrations-Modul erstellten Schätzfunktion verwendet.

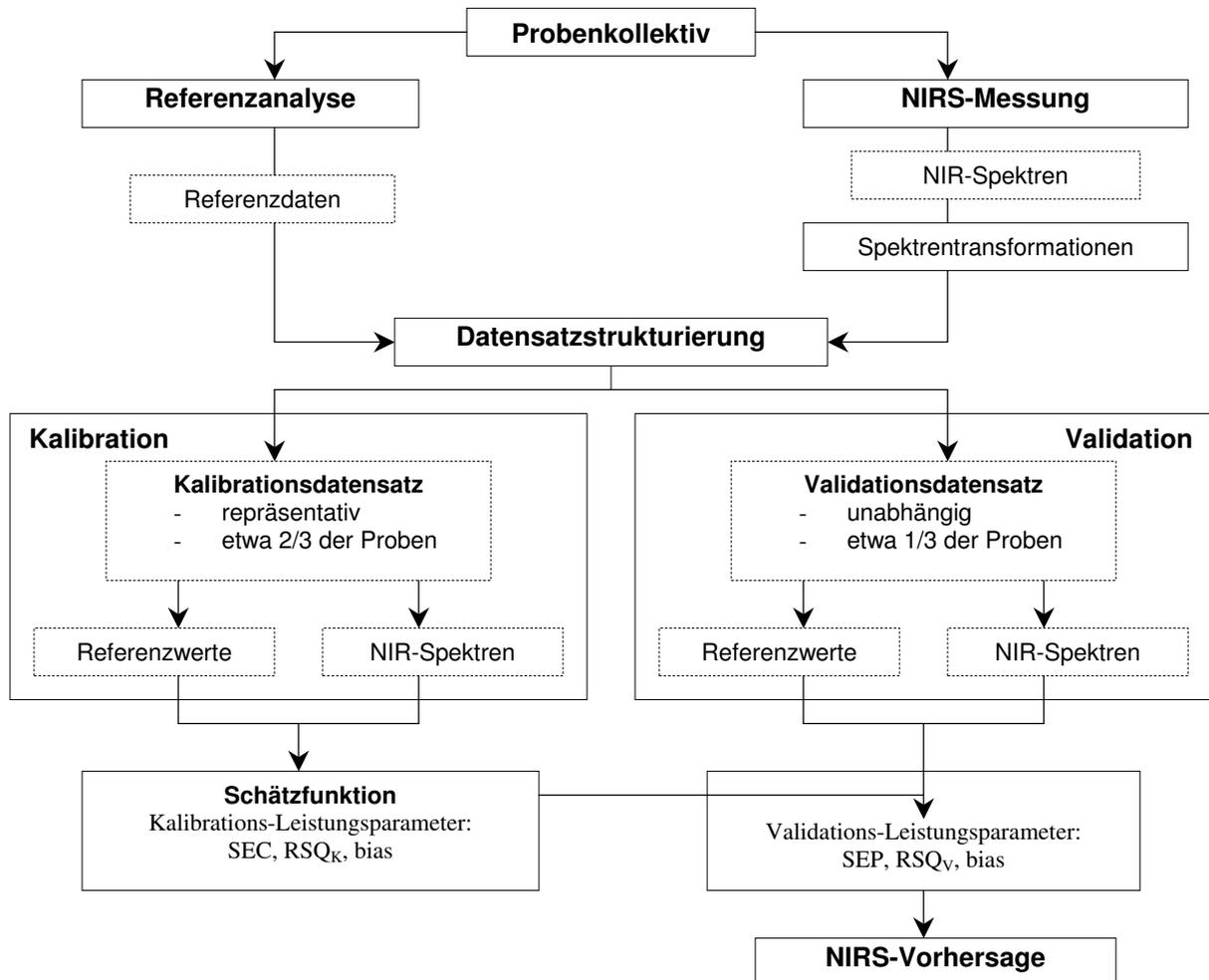


Abb. 2.2-1: Schema der NIRS-Methodenentwicklung mit Kalibration und Validation

Es werden in der quantitativen Analyse verschiedene Leistungskennzahlen auf Grundlage der Referenz- und der ermittelten NIRS-Vorhersage-Werte zur Beurteilung der Güte des Modells herangezogen:

wobei: n = Anzahl der Kalibrationsproben
 p = Anzahl der Kalibrationsfaktoren
 \bar{x} = Mittelwert aller Referenzwerte

- Der Standard Error of Calibration (SEC) ist ein Maß für die Adaption der Ausgleichsfunktion an die Proben im Kalibrationskollektiv. Als „externe“ Kalibration kann ein Verfahren gelten, welches über einen Validationsdatensatz aus allen möglichen Schätzfunktionen diejenige berechnet und vorschlägt, die optimale Leistungsparameter erzielt bei nur minimaler Abweichung der Vorhersage von den Referenzwerten.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{Referenzwert}_i - \text{NIRWert}_i)^2}{(n - p - 1)}} \quad (\text{Gl. 2.2-1})$$

- Der Standard Error of Prediction (SEP) beschreibt als „Standardfehler der Vorhersage“ die Differenz zwischen der NIR-Vorhersage und dem Referenzdatensatz. Er ist somit ein wichtiger Parameter für die Vorhersagegenauigkeit unbekannter Proben, wenn der genutzte Datensatz als repräsentativ gelten kann.

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{Referenzwert}_i - \text{NIRWert}_i)^2}{(n-1)}} \quad (\text{Gl. 2.2-2})$$

SEC und SEP sollten gegenüber den Probenwerten möglichst klein sein. Etwa gleich große Standardfehler zeigen die Verwendung von repräsentativen Datensätzen an. Das Verhältnis der Standardfehler (SEC/SEP) kann als *consistency* beschrieben und in Prozent angegeben werden. Die *consistency* liegt bei einer sehr guten Kalibration nahe 100 %. Der Quotient SEP/SEC dient der Prüfung eines „overfits“ oder nicht repräsentativer Validations-datensätze und sollte einen Wert von 1,3 nicht überschreiten [BÜCHI, 2003; BÜNING-PFAUE ET AL., 1998].

Als hilfreich, bzw. aufschlussreich hat sich auch der Quotient aus der Standardabweichung der Referenzwerte des Validationskollektivs und SEP bewährt. Der Quotient soll sich im Bereich 5-10 bewegen, um akzeptable, fortgeschrittene, d.h. betrieblich anwendbare Systeme anzuzeigen. Systeme, die lediglich für Screening geeignet oder noch in der Optimierung, bzw. Entwicklung befindlich sind, werden durch Werte von 2,5-5 angezeigt. [BÜNING-PFAUE u. KEHRAUS, 2001]

- Der systematische Fehler (BIAS) ermöglicht die Identifizierung von systematischen Abweichungen, wie z. B. bei unterschiedlichen Referenzmethoden. Er entspricht dem Mittelwert der aufsummierten Differenzbeträge zwischen durchschnittlichem Referenzwert der Validation und vergleichbarem durchschnittlichem NIR-Vorhersage-Wert. Der BIAS sollte nahe Null liegen, bzw. das 0,6-fache des SEC-Wertes nicht überschreiten.

$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{Referenzwert}_i - \text{NIRWert}_i)}{n} \quad (\text{Gl. 2.2-3})$$

- Der Korrelationskoeffizient R^2 oder RSQ_k ist das Bestimmtheitsmaß der Kalibration, RSQ_v das der Validation. Der RSQ ist ein Maß für die lineare Abhängigkeit zwischen den spektralen und den Referenzdaten und nimmt Werte zwischen null und eins an. Je näher er der Zahl eins ist, desto besser korrelieren beide Datensätze miteinander. Da die RSQ -Werte jedoch empfindlich auf Veränderungen der Analytkonzentrationen im Kollektiv reagieren, muss stets die Variationsspanne und deren mögliche Veränderung beachtet werden.

$$RSQ = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\text{Referenzwert}_i - \text{NIRWert}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (\text{Referenzwert}_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Gl. 2.2-4})$$

[BÜNING-PFAUE ET AL., 1998]

- Der PRESS-Wert (Predicted Residual Error Sum Square) wird für den Kalibrations- und Validationsdatensatz berechnet und ist ein Maß für das Fehler-Summenquadrat in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Faktoren. PRESS sollte für beide Datensätze ungefähr gleich groß und insgesamt möglichst klein sein. Wird der Vorhersagefehler durch

einen weiteren Faktor nur minimal kleiner lohnt sich die Hinzunahme nicht, da höhere Faktoren häufig eine schlechtere Reproduzierbarkeit oder Stabilität der Kalibration bewirken.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (\text{Referenzwert}_i - \text{NIRWert}_i)^2 \quad (\text{Gl. 2.2-5})$$

[BÜCHI, 2003; OTTO, 2007]

Bei der qualitativen Analyse werden die chemometrischen Verfahren für eine Klassifizierung (Clusterbildung) der einzelnen Proben verwendet. Auch hier werden wie für die quantitative Kalibrierung Faktoren ermittelt, die eine Unterscheidung der Proben anhand der spektralen Informationen zulassen. Wieder gilt, dass mit den ersten Faktoren der wesentliche Informationsgehalt extrahiert wird, so dass meist nur wenige (1-4) Faktoren für eine gute Klassifizierung nötig, bzw. sinnvoll sind. Bei der Darstellung einzelner Faktorladungen zu den jeweiligen Probenspektren („Faktorauftrennung“) wird veranschaulicht, welche Spektren (Proben) über welchen Faktor als einer Klasse zugehörig erfasst werden oder nicht, Abb. 2.2-2.

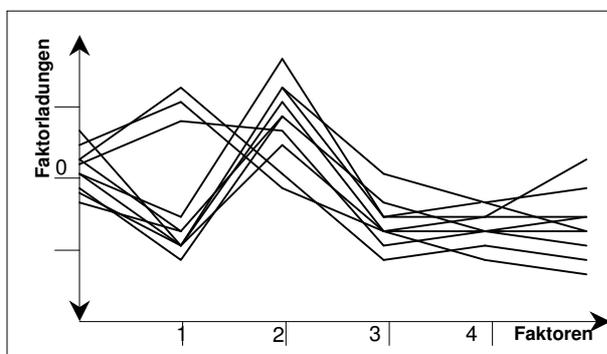


Abb. 2.2-2: Schematische Darstellung der Auftragung von Faktorladungen („Faktorenauftrennung“) zur Klassifizierung von Proben, bzw. Ermittlung geeigneter Faktoren

Die in dieser Arbeit durchgeführten Clusteranalysen dienen der Klassifizierung ausgewählter Proben in Abhängigkeit zu den nachgefragten Identitäten oder Merkmalen (Herkunft, Ernte). Dabei werden verschiedene Distanzmaße, die allgemein gebräuchlich und auch in der verwendeten NIRCal-Software verfügbar sind, genutzt, um die Unterteilung charakterisieren und bewerten zu können. Dazu werden z.B. Rechtecke (*Radii-Boxen*) um die einzelnen Cluster konstruiert, deren Größe von der Ausdehnung der Cluster abhängt und aus denen dann Toleranzbereiche für die jeweilig zugehörigen Proben eines Clusters berechnet werden. Diese aus den Kalibrationen resultierenden Radii-Werte sollten möglichst klein sein. Weiterhin ist die Ausdehnung ein Maß zur Beurteilung der Homogenität, bzw. Kompaktheit eines Clusters, und sollte deshalb möglichst klein sein. Der sogenannte „Zerstreuungsgrad“ eines Clusters wird als Interferenz angegeben. Je inhomogener ein Cluster ist, umso größer wird der Zahlenwert der Interferenz.

Wesentlich ist bei solchen Klassifizierungen, dass die jeweilige Entfernung eines Clusters zum nächsten Cluster anderer Klassifizierung möglichst groß ist, vornehmlich größer als die Entfernungen der innerhalb des Clusters liegenden Proben zueinander, so dass Proben eindeutig als zugehörig oder fremd einzuordnen sind. Proben des Validationsdatensatzes, die nicht innerhalb des Zielclusters (der zugehörigen Eigenschaft) vorhergesagt werden, liegen „außerhalb des V-Clusters“, bzw. wenn sie in einem Cluster mit anderer Eigenschaft als ihrer Referenzeigenschaft vorhergesagt werden, im „falschen V-Cluster“.

Das heißt, eine Klassifizierung erfolgt dann als eindeutig, korrekt und valide, wenn die aufgeführten Bewertungskriterien gleichzeitig geprüft, bzw. erfüllt werden.

3. Material und Methoden

3.1. Probenmaterial

Es wurden Gewürz-, Kräuter- und Trockengemüseproben der Jahre 2005 bis 2007 verwendet. Die Proben wurden durch routinemäßige Untersuchungen für Qualitätssicherungsabteilungen verschiedener deutscher und europäischer Gewürzverarbeiter für die in dieser Untersuchung angestrebten NIRS-Methoden-Entwicklungen verfügbar gemacht. Weiterhin wurden Einzelproben aus Routinebehebungen für den Einzelhandel sowie separat zur Verfügung gestellte Proben den schon verfügbaren Kollektiven ergänzend beigelegt.

Die typische Probenmenge lag im Bereich 100-500 Gramm. Es handelte sich durchgängig um getrocknete, direkt verwendbare Waren. Nach Aussagen der Lieferanten wurden vereinzelte Waren-Proben einer thermischen Druckbehandlung zur Keimreduzierung unterworfen (im vorliegenden Datenbestand nicht dokumentiert).

Die Probenkollektive enthalten jeweils ganze, grobstückige oder vermahlene (d.h. übliche) Qualitäten des weltweiten Handels. Es sei darauf verwiesen, dass in üblicher Handelspraxis vielfach Gewürz-Proben vorkommen, deren Herkunft nicht sicher dokumentiert ist und daher offen bleiben muss. Die nachfolgende Übersicht veranschaulicht exemplarisch Art, Umfang und Herkunft der in den NIRS-Entwicklungen eingesetzten Gewürz-Proben:

<u>Gewürzart</u>	<u>Anzahl (n)</u>	<u>Herkünfte</u>
Pfeffer	374	Vietnam / Indonesien / Brasilien / Indien / unbekannt
Paprika/Chillies	187	Spanien / China / Südafrika / unbekannt
Knoblauch	95	China / unbekannt
Zwiebeln	79	Deutschland / Ägypten / Polen / Marokko / Frankreich / Albanien / Türkei / unbekannt
Kräuter (T,M,O,B,R)	155	
Thymian (T)	56	Polen / Albanien / Frankreich / Ägypten / Marokko / unbekannt
Majoran (M)	48	Ägypten / Osteuropa / unbekannt
Oregano (O)	17	Ägypten / Italien / unbekannt
Basilikum (B)	24	Türkei
Rosmarin (R)	10	Marokko / unbekannt

Ausführliche Detail-Informationen zu den Einzel-Proben im Anhang, S. A1

Pfeffer gilt als ganz, wenn nicht gebrochene Pfefferkörner vorlagen (ca. 2–4 mm). Grobstückig bezeichnet gebrochene oder geschrotene Ware (Partikelgröße etwa 1–2 mm). Vermahlene Ware hat je nach Vermahlungsgrad Partikelgrößen von 0,3–1 mm, bzw. bei sehr feiner Vermahlung < 0,3 mm.

Die Paprikaprobe lagen nahezu ausschließlich in gemahlener Form vor (< 0,3 mm). Vereinzelt wurden auch unterschiedlich große Schnitzel/Flocken oder stark eingetrocknete, z.T. gebrochene Schoten registriert.

Kräuter wurden als „ganz“ in gerebelter Form erfasst mit Stückgrößen der Stengelanteile und zerkleinerter Blätter/Blüten von etwa 1–5 mm, gemahlen ist die Ware feinpudrig mit Partikelgrößen < 0,3 mm.

Ganze, bzw. grobstückige Knoblauch- und Zwiebelware lag in Scheiben, Streifen oder Schnitzel vor, vermahlene Ware ist entweder Granulat (0,3-1 mm) oder Pulver (< 0,3 mm).

Abb. 3.1-1 zeigt eine Auswahl von untersuchten Gewürzen, Kräutern und Trockengemüsen.

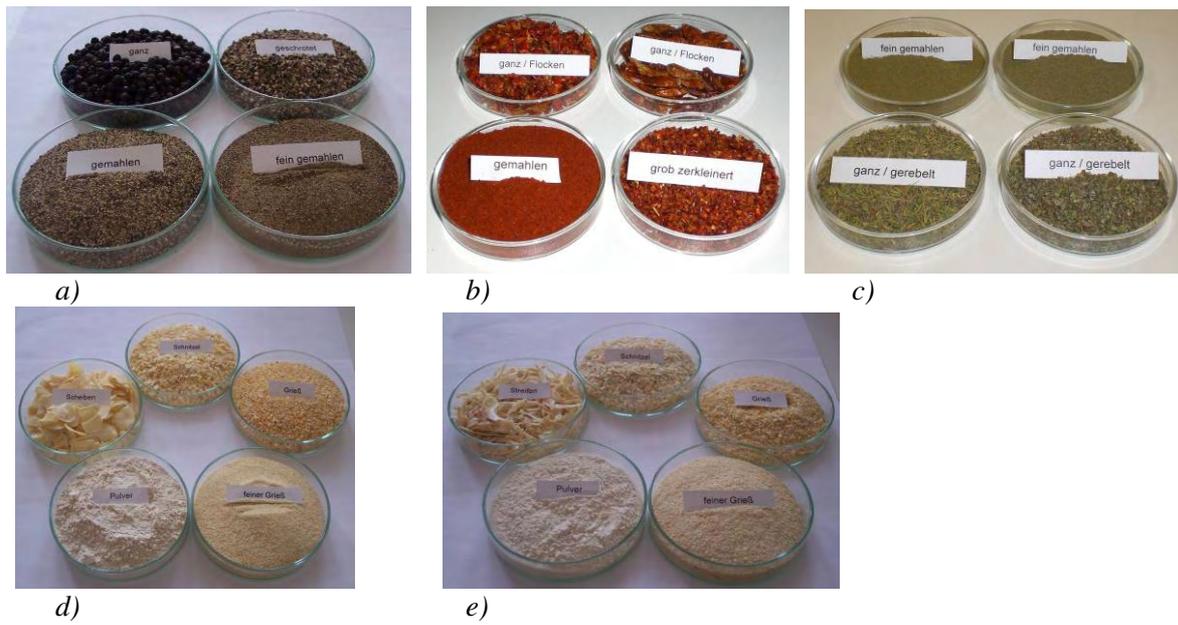


Abb. 3.1-1: Im Handel übliche Gewürzproben: a) Pfeffer, b) Paprika, c) Kräuter (links: Thymian; rechts: Majoran), d) Knoblauch, e) Zwiebel; jeweils ganz/grobstückig und vermahlen ($< 0,3 \text{ mm}$)

3.2. NIRS-Messungen

Geräte-Typen

a) NIRVIS, Fa. BÜCHI; vgl. Abb. 3.2-1

Typ:	FT-Polarisationsinterferometer
Interferogramm-Erzeugung:	Quarzglas-Keile
Spektralbereich:	4.000–9.996 cm^{-1}
spektrale Auflösung:	12 cm^{-1}
Datenpunkte:	500
Detektor:	PbS
Lampe:	Wolframhalogenlampe
Wellenlängenkontrolle:	Laserdiode
Referenz:	externer Aufsatz (Schraubkappe) mit Weißstandard <i>Spectralon</i>
Zugehörige Software:	<i>NirCal Vers.4.21</i>

b) NIRFlex N-500, Fa. BÜCHI; vgl. Abb. 3.2-2

Typ:	FT-Polarisationsinterferometer
Interferogramm-Erzeugung:	Telluroxid-Keile
Spektralbereich:	4.000–10.000 cm^{-1}
spektrale Auflösung:	8 cm^{-1}
Datenpunkte:	1.501
Detektor:	InGaAs
Lampe:	Wolframhalogenlampe
Wellenlängenkontrolle:	HeNe-Laser
Referenz:	intern/extern: Plättchen mit Weißstandard <i>Spectralon</i>
Zugehörige Software:	<i>NIRCal Vers. 5.2, NIRWare 1.2</i>

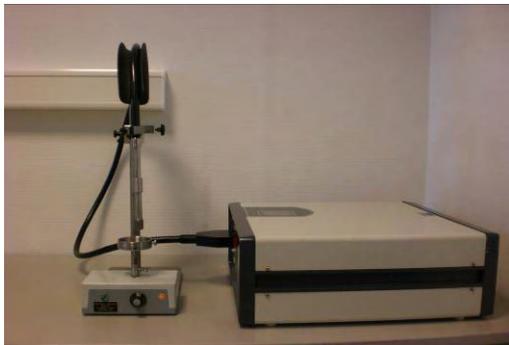


Abb. 3.2-1: NIRVIS mit Option Lichtleiter, Sondenkopf, Stativ und Drehteller



Abb. 3.2-2: NIRFlex N-500 mit Option Lichtleiter, Halterung, sowie beistehend Solids-Aufsatz für Glasschalen, bzw. für Küvetten

Messoptionen / Messaufbau:

Grundsätzlich bieten die vorgestellten NIR-Geräte verschiedene Mess-Möglichkeiten. Folgenden Details einer Sonden-Messung im bewegten Probengut wurden bereits mehrfach als für Kräuter geeignet beschrieben:

- Aufnahme mehrerer Scans (etwa 10-30) innerhalb einer Messung; Zeit für eine Messung demnach etwa 20-60 Sekunden
- Aufnahme mehrerer Einzelmessungen (etwa 3-10) und Bildung des Mittelwertspektrums [SCHULZ ET AL., 2001-1; LUMPP, 1996]

Um optimale Spektreninformationen bei gleichzeitig vertretbarem Zeitaufwand und einfachem Probenhandling der Gewürze zu erhalten, bieten sich beim

NIRVIS die Verwendung eines Drehtellers, bzw. beim NIRFlex N-500 die Nutzung eines *Solids*-Aufsatzes an. Der NIRVIS-Drehteller kann mit einem Probenbecher, der NIRFlex N-500-Aufsatz mit Glasschalen bestückt werden.

Bei NIRS-Messungen an Pflanzenmatrices wurden Verschiebungen des Spektrums durch Variationen im Vermahlungsgrad, d.h. der Partikelgröße, sowie Intensitätsverlust durch veränderlichen Abstand des Sondenkopfes zum Material bereits beschrieben und konnten auch für Gewürzproben in ersten Erfahrungen bestätigt werden [SHENK ET AL., 1992; AURICH U. BÜNING-PFAUE, 2006]

Diese Einflussgrößen (Partikelgröße, Messabstand) galt es also für das NIRVIS zu standardisieren, um eine verlässliche Mess-Grundlage zu erhalten. Für das NIRFlex N-500 sind diese Einflussgrößen durch die Verwendung der Glasschalen eliminiert. Es ergeben sich daher die wie folgt beschriebenen Messaufbauten, bzw. Anordnungen (vgl. Abb. 3.2-3 und 3.2-4):

NIRVIS: fixierte Glasfaser-Sonde (D Mess-Spot: ca. 0,5 cm), Drehteller mit Proben-Becher, Drehgeschwindigkeit ~3 U/min, d.h. Messung im Material während der Bewegung, Messdauer ca. 55 Sekunden

NIRFlex N-500: Aufsatz *NIRFlex Solids* mit Petrischalen-Add-on für standardisierte Glasschalen (D ca. 9 cm) zur Messung geschütteter, unbewegter Proben von unten durch Petrischalen-Glasboden, Messdauer etwa 30 Sekunden



Abb. 3.2-3: Messaufbau NIRVIS; Probenmaterial im Becher auf Drehteller mit eintauchender Sonde



Abb. 3.2-4: Messaufbau NIRFlex N-500; Glasschale mit Probenmaterial in Solids-Aufsatz

Mess-Durchführung:

Vor den Messungen müssen die Geräte mindestens 20 min. eingeschaltet sein, damit die Lampen und Laser die Arbeitstemperatur erreicht haben. Weiterhin ist für eine gleich bleibende Umgebungstemperatur zu sorgen. Um Drift-Effekte zu vermeiden, ist beim NIRVIS etwa stündlich die externe Referenz zu messen. Beim NIRFlex N-500 ist etwa halbstündlich die interne, sowie zusätzlich etwa alle 3 Stunden die externe Referenz zu messen.

NIRVIS:

Etwa 70 ml des Probenmaterials werden in den 250 ml Plastikbecher gefüllt, so dass eine am Becher angebrachte Markierung gerade erreicht, jedoch nicht überschritten wird.

Der Plastikbecher wird in dem Drehteller mittels Feststellschraube fixiert, der Drehteller wird bis zur Einrastung angehoben, so dass der Sondenkopf (vgl. Abb. 3.2-6) Kontakt zum Probenmaterial hat. Eine definierte, fixierte Position der Sonde ist notwendig, um gleichbleibenden Kontakt des Sondenkopfes zum Probenmaterial zu gewährleisten.

Der Drehteller wird eingeschaltet; eine ideale Messanordnung wird durch eine feine „Eintauch“-Spur des Sondenkopfes im pulverigen Probenmaterial angezeigt (Abb. 3.2-5). Es werden 3 Messungen mit je 10 Scans in einer Messung aufgenommen. Durch das Bewegen des Materials durch die Sonde ist ein *Repack* (Neuanordnung) des Probenmaterials zwischen den Einzelmessungen nicht nötig. Anschließend wird automatisch ein Mittelwertspektrum der 3 Messungen gebildet.

Die NIRVIS-Sonde ist sorgsam zu behandeln, um Kratzer im Glas zu vermeiden. Nach jeder Messung wird der Sondenkopf mit einem weichen Tuch und etwas deionisiertem Wasser abgerieben, so dass keine Probenpartikel mehr daran haften. Es ist darauf zu achten, dass die Sonde vor der nächsten Messung wieder vollständig trocken und fettfrei ist. Notfalls wird der Sondenkopf mit etwas Alkohol abgerieben.



Abb. 3.2-5: Spur des Sondenkopfes in pulverigem Probenmaterial bei der NIRVIS-Messung



Abb. 3.2-6: Nahansicht des NIRVIS-Meß-Sondenkopfes mit Größenangabe

NIRFlex N-500:

Etwa 80 ml des Probenpulvers werden in eine Glas-Petrischale gefüllt, so dass der Schalenboden gleichmäßig und lückenlos bedeckt ist. Eine Füllhöhe von durchgängig etwa 0,5 cm soll nicht unterschritten werden, um eine ausreichende Schichtdicke für die NIRS-Messung zu gewährleisten. Die Schale wird dem Petrischalen-Add-on lose aufgesetzt (Abb. 3.2-4). Ein Messvorgang beinhaltet eine Hin- und Rückdrehung mit je einer Messung aus 32 Scans.

Die Glasschalen sollen sorgsam behandelt werden, um Kratzer zu vermeiden. Die Schalen sollen außerdem möglichst trocken und fettfrei sein. Es ist sinnvoll, mehrere verschiedene Schalen zu nutzen, damit die Variation des durchstrahlten Glasbodens einkalibriert wird.

Die Schalen werden mit einem weichen Tuch und etwas deionisiertem Wasser gereinigt, und sollen vor der nächsten Messung wieder trocken und fettfrei sein. Notfalls wird etwas Alkohol zur Reinigung verwendet.

Spektralkonvertierung:

Um Spektren des NIRVIS auf der Software des NIRFlex N-500 nutzen zu können, muss eine Spektren-Konvertierung aus NIRCals Vers. 4.21 in NIRCals Vers. 5.2 mittels Software-Tool *spectra converter 5* erfolgen.

spectra converter 5 als kubische Spline-Funktion;

Erhöhung der Datenpunkte und der Wellenzahlen;

Anpassung für „Auflösung“ und „Intervall“ nach Vorlage eines NIRFlex-Spektrums („template“)

3.3. Referenzmethoden

3.3.1. Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl Fischer-Titration

Arotop Hausmethode AHM 121, Version 1.0, 2001; nach [ISENGARD ET AL., 1998]

Analysenprinzip

Bestimmung nach Karl-Fischer nach 24-stündiger Methanol-Extraktion

Chemikalien

Insbesondere typische Reagenzien zur KF-Titration

Hydranal Solvent E, Wasserkapazität: mind. 7 mg/ml (Riedel de Haen)

Hydranal Titrant 5E, ethanol. Iodlösung; Titer: 5,00 +/- 0,02 mg H₂O/ml (Riedel de Haen)

Hydranal Wasserstandard 10.0, 1g bzw. 1ml enthält 10.00 mg Wasser (Riedel de Haen)

Geräte und Hilfsmittel

Insbesondere KF-Titrationsapparatur (Schott Titroline mit Zubehör)

Durchführung

- auf 1 mg exakt eingewogene Probe (etwa 2,5 g) mit Methanol versetzen
- Blindwertansatz: definierte Menge Methanol wie die Probe behandeln
- stündliches Schütteln der Probe, über Nacht ruhen lassen
- eine Stunde vor der Titration nochmals schütteln
- Solvent E vorlegen und Mehrfach-Bestimmung des Wasser-Standards durchführen
- Zelle trockentitrieren und konditionieren
- Aliquot des Extraktes in die Meßzelle überführen und Messung starten

Die titrimetrische Berechnung des Ergebniswertes (unter Berücksichtigung von Volumina und Konzentrationen) über den Titroline erfolgt automatisch.

3.3.2. Bestimmung des Gehaltes an Asche und an säureunlöslicher Asche („Sand“)

Mod. DIN 10223, Jan. 1996; Modifikation: Schnellverascher, keine Vorveraschung

Analysenprinzip

Gesamtasche: bei vollständiger Verbrennung (max. 1.000°C) verbleibender, gravimetrisch ermittelter Rückstand.

Säureunlösliche Asche (Sand): nach Behandlung mit Salzsäure und erneuter Glühung verbleibender, gravimetrisch ermittelter Rückstand.

Chemikalien

Insbesondere Silbernitrat-Lösung, ca. 10 Gew.% (zur Prüfung auf Chloridfreiheit)

Geräte und Hilfsmittel

Mikrowellen-Schnellverascher „Phoenix“, Fa. CEM, inkl. Quarzfaserschalen für „Phoenix“

Durchführung

- auf 0,5 mg gewogene Probe in Quarzfaserschale mittels Schnellverascher veraschen
- nach Programmende Quarzschale auswiegen
- verdünnte Salzsäure zugeben
- die Lösung erhitzen und durch ein aschefreies Filter filtrieren
- mit heißem Wasser waschen, bis das Spülwasser chloridfrei ist
- den abfiltrierten Rückstand mit Filterpapier erneut glühen und wiegen.

3.3.3. Bestimmung des Gehaltes an Etherischem Öl

DIN 10228, Dez. 1995

Analysenprinzip

Das durch Wasserdampfdestillation erhaltene wasserunlösliche Destillat; angegeben nach Volumen

Geräte

Insbesondere Destillationsapparatur mit passendem Heizpilz

Durchführung

- in den Destillationskolben eine auf 0,05 g abgewogene Menge Gewürz geben
- mit Wasser versetzen
- die Heizstufe so wählen, dass die Destillation nach ca. 30 min. beginnt
- 2 Stunden am Sieden halten
- nach dem Abkühlen des Meßrohres etherisches Öl in das Messrohr ablassen
- Volumen an etherischem Öl an der Messrohr-Skala ablesen

3.3.4. Bestimmung des Gesamtfettgehaltes

Modifizierte ASU §64 LFGB; L 06.00-6 (Modifikation: Brenner durch Heizblock ersetzt)

Analysenprinzip

Nach Säureaufschluss Extraktion aller Petrolether-löslichen Anteile

Chemikalien, Geräte und Hilfsmittel

Übliche Laborchemikalien und Laborausüstung, insbesondere:

- Faltenfilter; 150 bis 200 mm, mittlerer Porendurchmesser höchstens 5 µm
- Trockenschrank, geeignet zur Einhaltung der Temperatur 103°C
- Soxhletextraktor mit Ablasshahn und Kühler, sowie Zubehör
- Heizblock inkl. passende Glaseinsätze mit Kühler für Säureaufschluss

Durchführung

- die Probe mit Salzsäure im Heizblock aufschließen
- heißes Wasser zugeben, heiß filtrieren und chloridfrei waschen
- nach Trocknung den Rückstand im Filter in Extraktionshülse überführen
- Extraktionshülse im Soxhletextraktor mit Petrolether extrahieren
- nach Entfernen des Extraktionsmittels das verbleibende Fett trocknen und wiegen.

3.3.5. Bestimmung des Farbwertes (ASTA)

Mod. ASTA-Methode 20.1 rev. Okt. 2004; Modifikation: ohne Glass-reference-standard, Reduktion der Standzeit

Analysenprinzip

Der nach Extraktion photometrisch ermittelte Anteil an verschiedenen Carotinoiden, hauptsächlich Capsanthin. Der Farbwert wird standardisiert in ASTA (ASTA-Farbwert-Einheiten) angegeben.

Durchführung

- die auf 0,1 mg in 100 ml Kolben eingewogene Probe mit Aceton bis zur Marke auffüllen
- kurz schütteln und für 4 h dunkel stellen

- nach 4 h erneut schütteln
- nach kurzer Wartezeit (ca. 2 min.) klare überstehende Lösung in 1-cm-Küvette überführen
- am Photometer bei 460 nm gegen Aceton messen

Auswertung

Die Farbtiefe in ASTA wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{ASTA} = (\text{Ext.}_{460 \text{ nm}} * 16,4) / \text{Einwaage (g)}$$

16,4 = nicht erläuteter Faktor zur Korrektur auf tradierte ASTA-Skala

$\text{Ext.}_{460 \text{ nm}}$ = Extinktion bei 460 nm gegen Aceton

3.3.6. Bestimmung des Ballaststoffgehaltes

Mod. ASU §64 LFBG; L.0.00-18, Dez. 2002; Modifikation: TDF-Kit

Analysenprinzip

Nach enzymatischem Abbau von Proteinen und Stärke werden die Ballaststoffe mittels ethanolischer Fällung gravimetrisch ermittelt. Bei der Berechnung der Ballaststoffe müssen die ebenfalls mit dieser Methode bestimmten Gehalte an Asche und Proteinen berücksichtigt werden.

Chemikalien, Geräte und Hilfsmittel

Übliche Laborchemikalien und Laborausrüstung, insbesondere:

Total Dietary Fiber Kit mit Enzym-Lösungen, TDF-100 (Sigma)

Phosphat-Puffer ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ in Wasser; $\text{pH} < 6,0$)

Celite 545, säuregewaschen

Wasserbad mit Schüttler, temperierbar 60°C, 98°C

Glasfritten G2

Durchführung

Um einen Ergebniswert zu erhalten, sind zwei Ansätze auszuführen.

- Aliquot Phosphat-Puffer zu den eingewogenen Proben geben

Stärkesolubilisierung:

- Amylase-Suspension zugeben und $\text{pH} 6,0$ einstellen

- 30 min in kochendem Wasserbad inkubieren

Proteinhydrolyse:

- Probengefäße abkühlen lassen und auf $\text{pH} 7,5$ einstellen

- Protease-Enzymlösung zugeben und 30 min im 60°C Schüttelwasserbad inkubieren

Stärkehydrolyse:

- Probengefäße abkühlen lassen und auf $\text{pH} 4,0-4,7$ einstellen

- Amyloglucosidase-Suspension zugeben und 30 min im 60°C Schüttelwasserbad inkubieren

Fällung der Ballaststoffe:

- 4-faches Volumen Ethanol 60°C zugeben und über Nacht absetzen lassen

Filtration:

- Glasfalteriegel mit Ethanol befeuchten und mit Celite beschicken

- unter Vakuum filtrieren

- Rückstand mehrfach waschen: 78% Ethanol, 95% Ethanol, 10ml Aceton, 10ml Petrolether

- Rückstand trocknen

- die ermittelten Gehalte an Asche und Proteinen in der Berechnung berücksichtigen

3.3.7. Bestimmung des Piperingehaltes

Mod. ASTA-Methode 12.1 rev. Jan. 1997; Modifikation: Ethylendichlorid durch Ethanol ersetzt

Analysenprinzip

Die gemahlene Probe wird mit Ethanol unter Rückfluß extrahiert und das rückverdünnte Extrakt am Photometer bei 343 nm gemessen.

Durchführung modifiziert

- 0,5 g Probe (auf 0,1 mg genau) mit Ethanol in einem 250ml-Rundkolben geben
 - auf dem Wasserbad 1h unter Rückfluss am Sieden halten
 - durch mit Ethanol angefeuchteten Faltenfilter in Messkolben (200 ml) filtrieren
 - mit Ethanol nachwaschen und auffüllen
 - 4 ml dieser Lösung in einem 100 ml Meßkolben mit Ethanol auffüllen
 - innerhalb 15 min. in 1-cm-Glasküvetten bei 343 nm photometrisch gegen Ethanol messen
- Eichgerade:
- 0,1000 g Piperin in 100 ml Meßkolben einwiegen und mit Ethanol auffüllen
 - bis zur vollständigen Lösung schütteln
 - 10 ml der Lösung mit Ethanol auf 100 ml auffüllen (Stammlösung)
 - definierte Volumina Stammlösung mit Ethanol auf 100 ml auffüllen (Standardlösungen)
 - sofort in 1-cm-Glasküvetten im Photometer bei 343 nm gegen Ethanol messen

Auswertung

- mittels Eichgerade und linearer Regression μg Piperin/ml Messlösung ermitteln
- erhaltenen Wert cP in Gleichung einsetzen:

$$\text{Piperin (\%)} = cP * 100 * 200 / 4 * E * 10 * 1000 = 0,5 * cP(\mu\text{g/ml}) / E(\text{g})$$

cP	=	μg Piperin/ml aus Eichgerade und linearer Regression
10, 100, 200, 1000	=	Faktoren zur Beachtung von Volumina und Dimensionen
4	=	4 ml Filtrat für die Meßlösung eingesetzt
E	=	Einwaage in Gramm (g)

3.3.8. Bestimmung des Capsaicin gehaltes

AOAC-Methode, J. AOAC 60/4 (1977) S.970-973

Analysenprinzip

Die gemahlene Probe wird mit Ethylacetat versetzt und ein aliquoter Teil mit Farbreagenz (VOCl_3) versehen am Photometer bei 720 nm gemessen.

Durchführung

- in 50-ml-Meßkolben 2,5 g Paprika (auf 0,1 mg genau) einwiegen
 - mit Ethylacetat auffüllen, kurz schütteln und für mindestens 24 h dunkel stellen
 - Eichgerade erstellen und Proben nach definiertem Pipettierschema vorbereiten
 - nach Zugabe der Farbreagenzlösung schütteln
 - sofort bei 720 nm gegen Ethylacetat messen und den höchsten Extinktionswert ablesen
- Eichgerade:
- 100 mg Capsaicin in Ethylacetat auf 100 ml auffüllen (Stammlösung)
 - je 1, 2, 3, 4 ml Stammlösung in Ethylacetat auf 25 ml auffüllen (Standardlösungen)

Auswertung

- 1- mittels Eichgerade und linearer Regression mg Capsaicin/ml Messlösung ermitteln
- 2- erhaltenen Wert cC in Gleichung einsetzen:

$$\text{Capsaicin (\%)} = cC \text{ (mg/ml)} * F * 100 / \text{Einwaage (mg)}$$

cC	=	mg Capsaicin/ml Messlösung aus Eichgerade und linearer Regression
F	=	Verdünnungsfaktor (Paprika: 10)
E	=	Einwaage in Milligramm (mg)

3.3.9. Bestimmung der Allylsulfide (flüchtige organische Allylverbindungen)

ISO-5567 : 1982 E

Analysenprinzip

Die gemahlene Probe wird nach wässrigem Aufschluss mit Ethanol unter Rückfluß extrahiert. Der Überschuss des mittels Kochen unter Rückfluss zu Silbersulfid umgesetzten Reagenzes (AgNO_3) wird nach Filtration mittels Thiocyanat zurücktitriert.

Chemikalien, Geräte und Hilfsmittel

Übliche Laborchemikalien und Laborausrüstung, insbesondere:

Destillationsapparatur mit passendem Heizpilz

Glasfritten G4

Maßlösungen (AgNO_3 0,1M; NH_4SCN 0,1M)

Durchführung

- ca. 10 g (auf 0,01 g genau) in Destillationskolben einwiegen
- Wasser zugeben und 2 h im 37°C Wasserbad aufschließen lassen
- Ethanol zugeben
- in Ammoniak-Vorlage destillieren bis 60 ml Destillat vorliegen
- Destillat mit HNO_3 neutralisieren
- Reagens (AgNO_3 -Maßlösung 0,1 mol/l) definiert zugeben
- Reagens unter Rückfluss 1 h umsetzen lassen
- über Glasfritte filtrieren
- Filtrat argentometrisch mit NH_4SCN -Maßlösung (0,1 mol/l) rücktitrieren

Auswertung

Die Gesamtmenge an Allylsulfiden - ausgedrückt als Allylsulfid - wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Allylsulfide (\%)} = 0,0057 * (20 - V) * 100 / \text{Einwaage (g)}$$

0,0057	=	Faktor zur Berechnung auf Allylsulfid
20	=	Vorlage AgNO_3 0,1M in ml
V	=	Verbrauch NH_4SCN 0,1M in ml

4. Ergebnisse

4.1. Realisierung und Leistungsfähigkeit quantitativer Vorhersagemodelle

Aus den aufgenommenen Spektren ergeben sich jeweils entsprechend der umfangreich zugrundegelegten Gewürzproben- und Kräuterproben-Kollektive charakteristisch breitbandige Scharen (Abb. 4.1-1 a-c), wie sie bereits mehrfach für Pflanzenmatrices beschrieben wurden, u.a. [SHENK ET AL., 1992; AURICH u. BÜNING-PFAUE, 2006].

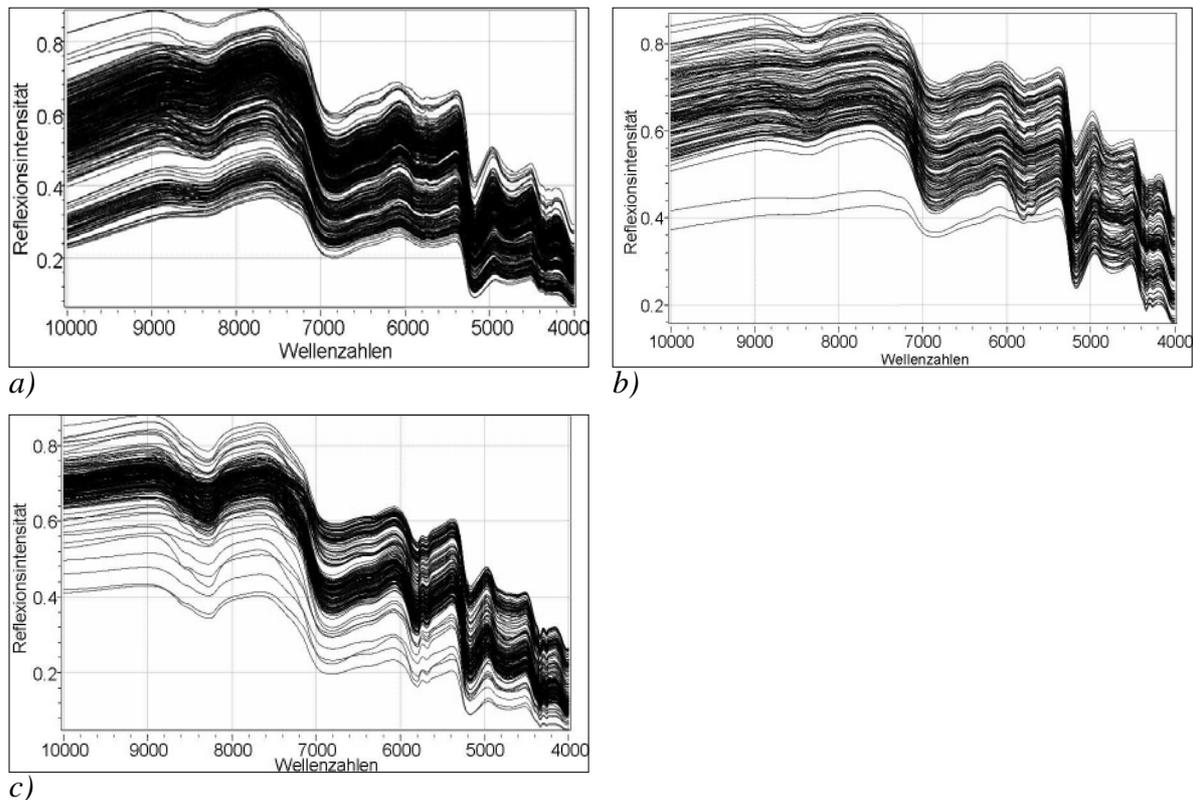


Abb. 4.1-1: NIR-Reflexions-Spektren von a) Pfeffer-Proben ($n=374$), b) Paprika-Proben ($n=187$) und c) Kräuter-Proben ($n=155$)

Auf Grundlage dieser Spektren werden die NIRS-Methoden-Entwicklungen über die typischen Software-Optionen, s.o., nach den üblichen, bekannten Kriterien ausgeführt, u.a. [MARTENS U NAES, 1988; SHENK u. WESTERHAUS, 1991; BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1]

Für die Gewürz- und Kraut-Matrix hat sich als Datenvorbehandlung der gesamten Spektren zur anschließenden PLS-Entwicklung am ehesten die Kombination von Glättung (sa3), Normierung (SNV) und zweiter Ableitung (dg2) als geeignet herausgestellt. Vereinzelt wurden auch andere Normierungen (NCI) oder Ableitungen (dt1, dg1) gewählt, um die besten Ergebnisse zu erzielen; etwa Etherisches Öl für TMOB NIRVIS (SNV, dg1) oder Fett für Paprika NIRFlex N-500 (sa3, NCI, dt1).

Der Anhang 8.3 Tab. A-4 gibt dazu die Detailinformationen als Übersicht.

4.1.1. Bestimmung spezifischer Anteile zur Qualitätsbeurteilung

Für die produkt-spezifischen Parameter Etherisches Öl in Pfeffer und Kräutern, Piperin in Pfeffer sowie Capsaicin in Paprika/Chillies gibt Tab. 4.1-1 die Kenndaten der Kollektivzusammensetzung an, welche die Grundlage für die mittels NIRFlex N-500 erreichten Leistungsdaten aus Tab. 4.1-2 sind. Es wurde dabei nahezu der gesamt-verfügbare Datenbestand in den Kollektiven berücksichtigt, d.h. lediglich nach einmaliger Prüfung werden erkannte Ausreißer oder besonders auffällige Proben eliminiert, so dass die für stabile Ergebnisse maximal erreichbare Variation in den Methoden-Entwicklungen noch enthalten ist.

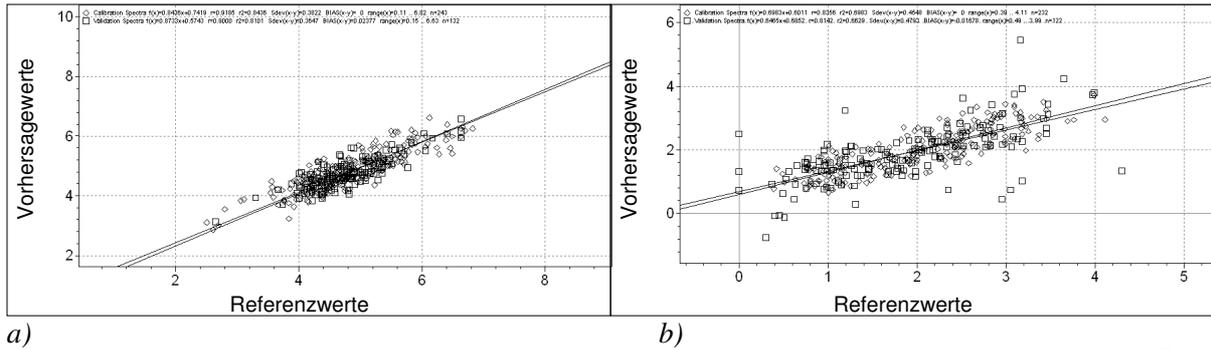
Tab. 4.1-1: Kalibrations- und Validationsdatensätze für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) an geschütteten Proben (NIRFlex N-500)

Mess-/ Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Analyt bzw. Inhaltsstoff	Kalibration				Validation			
	n	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Piperin [%]	243	0,11 – 6,82	0,97	4,74	132	0,15 – 6,63	0,83	4,72
Capsaicin [%]	124	0,015 – 0,759	0,173	0,148	59	0,020 – 0,731	0,176	0,147
Etherisches Öl [ml/100g], Probenart:								
Pfeffer	232	0,39 – 4,11	0,83	1,99	122	0,49 – 3,99	0,82	1,89
Kräutergruppe TMOB	102	0,13 – 2,66	0,53	1,05	53	0,26 – 2,23	0,50	1,05
Thymian	37	0,31 – 2,66	0,56	1,27	18	0,61 – 2,34	0,52	1,29
Majoran	29	0,17 – 1,71	0,36	0,78	19	0,35 – 1,13	0,25	0,83

Tab. 4.1-2: NIRS-Leistungsparameter für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) an geschütteten Proben (NIRFlex N-500)

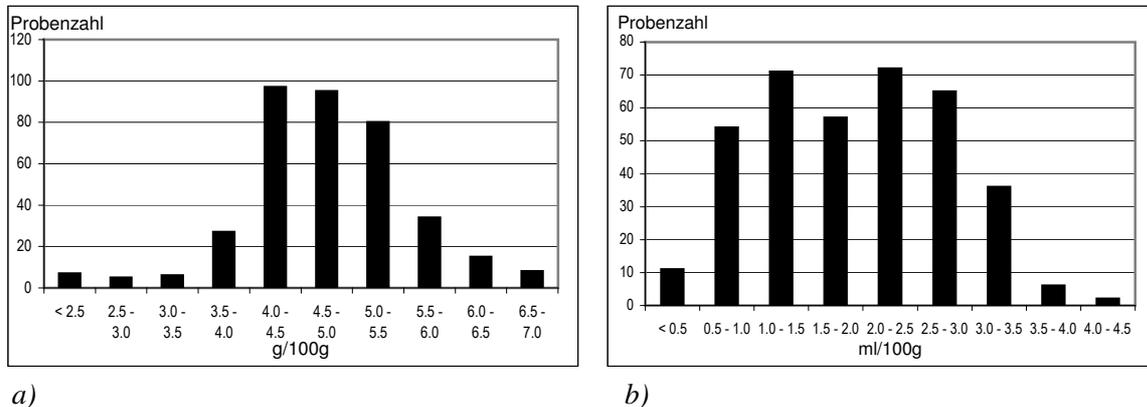
Mess-/ Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Analyt bzw. Inhaltsstoff			Kalibration			Validation		
	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Piperin	11	3	0,38	< 0,001	0,92	0,37	0,024	0,90
Capsaicin	13	3	0,039	< 0,001	0,98	0,039	< 0,001	0,97
Etherisches Öl, Probenart:								
Pfeffer	10	3	0,46	< 0,001	0,84	0,48	0,017	0,81
Kräutergruppe TMOB	12	3	0,16	< 0,001	0,95	0,22	0,014	0,91
Thymian	5	3	0,21	< 0,001	0,92	0,15	0,023	0,96
Majoran	4	3	0,13	< 0,001	0,93	0,13	0,033	0,88

Die derart aufbereiteten Daten zeigen, dass sich z.B. ein unterschiedliches Niveau für diese beiden wichtigsten Qualitätskriterien in Pfeffer einstellt. Für die Piperin-NIRS-Entwicklung wird eine ausreichende Korrelation (RSQ 0,92, bzw. 0,90), bzw. Linearität aufgezeigt, die in diesem Maße für den Analyten Etherisches Öl (RSQ 0,84, bzw. 0,81) in Pfeffer nicht erreicht wird, Abb. 4.1-2.



a) b)
 Abb. 4.1-2 a/b: Korrelation der Vorhersage- und Referenzwerte für Piperin (a) und Etherisches Öl (b) in Pfeffer mittels NIRFlex N-500

Die Zusammensetzung des Gesamtkollektivs für Piperin in Pfeffer zeigt sich entsprechend - für den relevanten Analytbereich von ca. 3–6 g/100g - annähernd normalverteilt, während dies bei etherischem Öl für den hauptsächlich wichtigen Bereich von etwa 1-3 ml/100g im Pfeffer weniger gegeben ist, Abb. 4.1-3 a/b.



a) b)
 Abb. 4.1-3: Verteilung der Referenzwerte für Piperin (a) und Etherisches Öl (b) im Gesamtprobekollektiv Pfeffer (n = 374)

Hier liegen die systematischen Fehlerwerte (bias max. 0,017) gegenüber den Schätzfehlern (0,46 bzw. 0,48) und den Analytkonzentrationen des Etherischen Öls, s.o., jedoch wieder so günstig, dass trotz der nur mäßigen Korrelation die Methodenleistung ausreichend erscheint, Tab. 4.1-2.

Dies bestätigt auch die durchweg günstige Situation bei den Kräutern, wobei zum Großteil die Kollektivdaten vergleichbar sind und durchgehend stabile Leistungsdaten, insbesondere sehr günstige bias-Werte ermittelt werden. Bemerkenswert ist weiter bei den Kräutern, dass die Zusammenfassung der Einzel-Kräuter-Kollektive zu einem TMOB-Kollektiv nur mit einer deutlichen Zunahme an nötigen Kalibrierfaktoren einhergeht, ohne dass jedoch eine wesentliche Verbesserung der einzelnen Kennzahlen erreicht wird, Tab. 4.1-2.

Für Capsaicin in Paprika/Chillies zeigt sich bei einem für NIRS-Entwicklungen im Lebensmittelbereich zumindest kritischen Konzentrationsbereich des Analyten von deutlich unter 1 g/100g eine hohe Methodenpräzision. Die Schätzfehler liegen mit einem Zahlenwert von je 0,039 % um ein Vielfaches unter den Standardabweichungen der Kalibrations-, bzw. Validations-Datensatzkollektive (je 0,17) und auch sehr günstig gegenüber dem Konzentrationsbereich des Analyten (bis 0,7 %). Das ist ein bewerkenswert guter Befund, weil die korrespondierenden bias-Werte unbedeutend klein sind und gleichzeitig sehr gute Korrelationen (RSQ 0,98 bzw. 0,97) erreicht werden.

Dieses Niveau wurde im Ansatz bereits mit dem Vergleichsgerät NIRVIS erreicht, wobei die Schätzfehler mit ca. 0,06 % hier noch etwa doppelt so hoch liegen bei auch leicht ungünstigeren RSQ-Werten, Tab. 4.1-3.

Auch für Etherisches Öl bleibt das NIRVIS hinter den Leistungen des NIRFlex N-500 zurück, besonders für die Methoden-Entwicklung der zusammengefassten Kräuter (TMOB). Demgegenüber fällt dieser Effekt für Pfeffer weniger deutlich aus. Die Vorhersage des Piperins im Pfeffer wird erneut mittels NIRFlex N-500 wieder günstiger erreicht; hier sind in der Methoden-Entwicklung mittels NIRVIS besonders die noch deutlich zu hohen Schätzfehler als nachteilig zu werten, Tab. 4.1-3.

Tab. 4.1-3: NIRS-Leistungsparameter für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) für die Messung mittels Sonde (NIRVIS)

Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
			Kalibration			Validation		
Analyt bzw. Inhaltsstoff	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Piperin	10	1	0,52	< 0,001	0,81	0,52	0,068	0,86
Capsaicin	11	2	0,061	< 0,001	0,92	0,064	< 0,001	0,94
Analyt: Etherisches Öl [ml/100g], Mess-/Auswertungsmethode: NIRVIS								
			Kalibration			Validation		
Probenart	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Pfeffer	13	3	0,49	< 0001	0,82	0,49	0,052	0,85
Kräutergruppe TMOB	10	2	0,26	< 0,001	0,84	0,25	0,018	0,85
Thymian	11	3	0,28	< 0,001	0,86	0,32	0,079	0,79
Majoran	12	3	0,09	< 0,001	0,99	0,44	0,112	0,50

Diese beschriebenen Unterschiede der Methodenleistungen von NIRVIS und NIRFlex N-500 gründen dabei auf nahezu identische Kollektivzusammensetzungen und daraus resultierende Kennzahlen (s, Mw), Tab. 4.1-1 u. 4.1-4, so dass die besseren Methodenleistungen mit dem NIRFlex N-500 offenbar als gerätespezifisch anzusehen sind. Die nur mäßigeren Leistungen mit dem NIRVIS sind damit kaum über die hohe Variabilität oder andere kollektiv-bezogene Einflüsse zu erklären.

Tab. 4.1-4: Kalibrations- und Validationsdatensätze für die Messung von Etherischem Öl (Pfeffer, Kräuter), Piperin (Pfeffer) und Capsaicin (Paprika/Chillies) mittels Sonde (NIRVIS)

Mess-/ Auswertungssystem: NIRVIS								
	Kalibration				Validation			
Analyt bzw. Inhaltsstoff	n	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Piperin [%]	239	0,11 – 6,82	0,89	4,79	113	0,16 – 6,63	0,99	4,62
Capsaicin [%]	107	0,015 – 0,759	0,159	0,136	51	0,019 – 0,750	0,19	0,160
Etherisches Öl [ml/100g], Probenart:								
Pfeffer	229	0,30 – 4,30	0,84	1,95	120	0,37 – 3,99	0,90	1,96
Kräutergruppe TMOB	102	0,13 – 2,66	0,48	1,04	40	0,24 – 2,10	0,45	1,02
Thymian	41	0,13 – 2,42	0,56	1,03	12	0,42 – 1,66	0,47	1,09
Majoran	29	0,24 – 2,43	0,36	1,09	13	0,35 – 1,75	0,42	1,02

4.1.2. Bestimmung der Leistungsdaten primärer Kenngrößen (Wasser, Asche, „Sand“) an exemplarischen Probenmaterialien

Für die in der Routine-Kontrolle meist primär ermittelte Kenngröße Wasser müssen die Leistungsdaten besonders bei den Methoden-Entwicklungen am NIRFlex N-500 für Paprika (und Pfeffer, vgl. Kap. 4.1.4, s.u.) als wenig akzeptabel gelten. Dagegen zeigt aber insbesondere das stabile Zahlen-Niveau bei den Kräutern und Knoblauch die gute Eignung dieser Mess- und Auswertoption bei diesen schwierigen Materialien.

Wichtig dabei ist, dass trotz des z.T. sehr weiten Arbeitsbereichs für Wasser (für Kräuter hier: ca. 3-20 g/100g) die Schätzfehler von Kalibration und Validation nahezu gleichauf liegen und lediglich für die Entwicklung des Kräuter-Modells TMOB der bias (Validation) ungünstige 25 % des Schätzfehlers (SEP) ausmacht; Tab. 4.1-5.

Tab. 4.1-5: NIRS-Leistungsdaten für ausgewählte Probenmaterialien für den Analyten Wasser in der Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500)

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Wasser; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart			Kalibration			Validation		
	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Paprika/Chillies	12	3	1,06	< 0,001	0,86	1,19	0,069	0,70
Kräutergruppe TMOB	12	3	0,96	< 0,001	0,95	0,78	0,215	0,94
Thymian	6	3	0,93	< 0,001	0,96	1,06	0,214	0,90
Knoblauch	9	3	0,50	< 0,001	0,96	0,62	0,050	0,91

Exemplarisch werden für das Gewürz Paprika, für das Kraut Thymian sowie für das Trockengemüse Knoblauch die entsprechenden Kollektiv-Kennzahlen in Tab. 4.1-6 vorgestellt. Sie dokumentieren die grundlegend geforderte Vergleichbarkeit der Datensätze und ihrer Kennzahlen (s, Mw) als Basis der schon weitgehend guten Leistungsdaten.

Tab. 4.1-6: Kalibrations- und Validations-Datensätze für die Bestimmung von Wasser in ausgesuchten Probenmaterialien an geschütteten Proben (NIRFlex N-500)

Analyt: Wasser [g/100g]; Mess- / Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart	Kalibration				Validation			
	N	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Paprika	126	3,1 – 12,6	2,03	6,87	60	3,9 – 11,0	1,64	6,44
Kräuter TMOB	105	3,5 – 21,5	2,94	9,15	50	4,3 – 13,8	2,21	9,06
Thymian	39	3,5 – 21,5	3,33	8,73	17	4,3 – 12,8	2,28	8,64
Knoblauch	58	2,5 – 10,1	1,72	6,00	30	2,5 – 8,1	1,30	5,63

Die in Tab. 4.1-7 zusammengefassten Leistungsdaten für die Bestimmung von Asche sind als aussichtsreich anzusehen, wobei deutlich wird, dass die Matrix Trockengemüse (Knoblauch/Zwiebel) etwa aufgrund einheitlicher Färbung und homogener Partikelstruktur bei Pulvern/Granulaten wesentliche Vorteile gegenüber typischen Gewürzen/Kräutern aufweist.

Tab. 4.1-7: NIRS-Leistungsdaten für den Analyten Asche in ausgesuchten Probenmaterialien an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und mittels Sondenmessung (NIRVIS)

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Asche [g/100g]; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
	Kalibration					Validation		
Probenart	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Pfeffer	12	3	0,34	< 0,001	0,92	0,38	0,004	0,86
Kräutergruppe TMOB	8	3	0,71	< 0,001	0,97	0,87	0,170	0,95
Majoran	7	3	0,13	< 0,001	0,99	0,30	0,011	0,91
Zwiebel	13	3	0,05	< 0,001	0,99	0,17	0,027	0,98
Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	13	3	0,48	< 0,001	0,82	0,43	0,065	0,84
Kräutergruppe TMOB	8	3	1,05	< 0,001	0,94	0,96	0,174	0,94
Majoran	9	3	0,25	< 0,001	0,99	0,31	0,096	0,98
Zwiebel	14	3	0,33	< 0,001	0,95	0,41	0,002	0,93

Im Vergleich mit den vorangegangenen Entwicklungen am NIRVIS wird hier deutlich, dass in den erhaltenen Modellen am NIRFlex N-500 nahezu durchgängig bei reduzierter Anzahl der Kalibrierfaktoren bessere Leistungsdaten resultieren. Für die Kräutergruppe TMOB und entsprechend für Majoran liegen am NIRFlex N-500 vergleichbare Leistungsdaten gegenüber der früheren Mess- und Auswertoption am bewegten Probengut (Sondenmessung NIRVIS) vor.

Besonders zu betonen ist die leistungsstarke Methoden-Entwicklung für Zwiebel, wobei in den verbesserten Kennzahlen des NIRFlex N-500 z.B. eine Optimierung des systematischen Fehlers bei der Validation auf nur noch $1/10$ des NIRVIS-Wertes als besonders (günstig) auffällt, Tab. 4.1-7.

Eine Unterscheidung bei den Leistungsdaten in Abhängigkeit zum verwandten Meßsystem wird bei der Asche-Modell-Entwicklung (für TMOB und Majoran) nicht beobachtet; Tab.4.1-7 und -8; es haben sich vergleichbare Leistungen ergeben, auch eine Erhöhung an notwendigen Kalibrierfaktoren ist nicht notwendig.

Tab. 4.1-8: Kalibrations- und Validations-Datensätze für die Bestimmung von Asche in ausgesuchten Probenmaterialien an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und mittels Sondenmessung (NIRVIS)

Analyt: Asche [g/100g]; Mess- / Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart	Kalibration				Validation			
	n	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Pfeffer	239	1,95 – 8,07	0,84	4,37	132	2,67 – 7,39	0,73	4,32
Kräuter TMOB	104	3,27 – 20,44	2,91	11,11	50	5,52 – 16,50	2,85	10,85
Majoran	33	9,85 – 20,44	1,93	11,53	15	10,16 – 12,19	0,69	11,33
Thymian	37	3,27 – 14,70	2,22	10,48	19	6,18 – 12,86	1,85	10,19
Mess- / Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	234	1,95 – 8,07	0,85	4,36	111	2,24 – 7,07	0,79	4,37
Kräuter TMOB	96	3,27 – 20,44	3,01	10,89	55	5,75 – 17,53	2,65	11,16
Majoran	37	9,85 – 20,44	1,82	11,56	11	10,22 – 12,19	0,76	11,13
Thymian	40	3,27 – 14,70	2,22	10,6	14	6,71 – 12,34	1,83	10,35

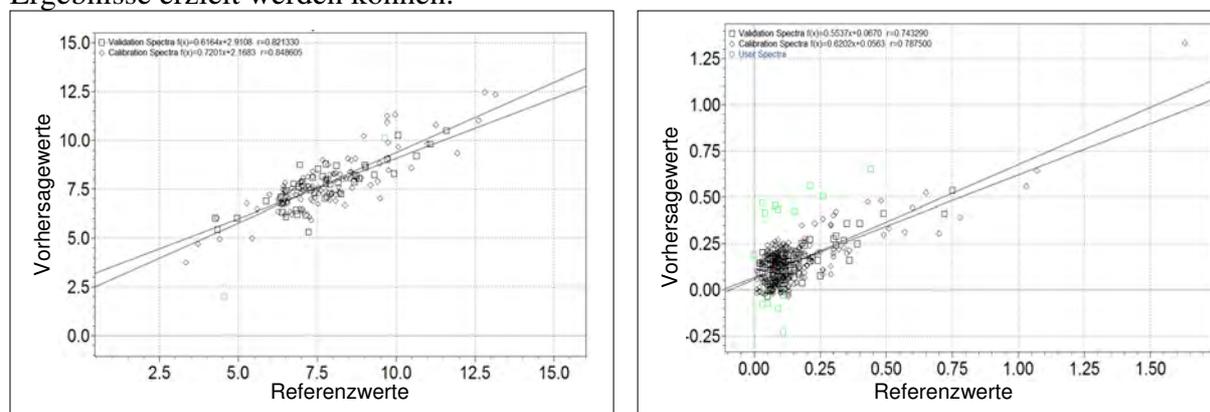
Zieht man einen solchen Geräte-Vergleich von NIRFlex N-500 und NIRVIS auch für die bereits vorgestellte Wasser-Methoden-Entwicklung, so zeigt sich, dass dann zwar insgesamt die früheren NIRVIS-Kalibrationen schon ausreichende Leistungen lieferten, Tab. 4.1-9. Über die Mess- und Auswertoption NIRFlex N-500 erfolgen aber immer wieder für Einzelentwicklungen – hier besonders für Knoblauch und Thymian – Verbesserungen, die an den Zahlenwerten der Schätzfehler und der systematischen Fehler deutlich werden; s.o. Tab. 4.1-5.

Tab. 4.1-9: NIRS-Leistungsdaten für ausgewählte Probenmaterialien für den Analyten Wasser in der Sondenmessung (NIRVIS)

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Wasser; Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
			Kalibration			Validation		
Probenart	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Paprika/Chillies	12	4	1,21	< 0,001	0,76	1,20	0,007	0,71
Kräutergruppe TMOB	15	3	1,52	< 0,001	0,87	1,18	0,351	0,82
Thymian	11	3	0,93	< 0,001	0,96	0,99	0,940	0,88
Knoblauch	11	3	0,91	< 0,001	0,87	0,75	0,542	0,84

Ergänzend dazu wird deutlich, wie wenig Linearität bei den nicht ausreichend vorhandenen Korrelationen der anorganischen Anteile in der Gewürzmatrix z.B. für die Probandaten bei der Asche-Kalibration am NIRVIS gegeben ist - und wie sich daher lediglich Punktwolken, bzw. nur Agglomerate ausbilden; Abb. 4.1-4 a und b. Nach dieser Datenlage liegen damit wesentliche Anteile der verfügbaren Proben nur in einem Teilbereich und nicht gleichmäßig über die gewünschten Arbeits-, bzw. Kalibrations-Spannen verteilt vor. Dadurch kommt den Kalibrier-Proben mit sehr kleinem oder sehr großem Analytwert eine noch stärkere Bedeutung zu.

Für den Analyten „Sand“ wirkt sich diese Situation sehr ungünstig aus, weil für Pfeffer und für Paprika trotz der entsprechend günstigen SEC- und SEP-Werte kaum verlässliche Ergebnisse erzielt werden können.



a) Asche in Paprika

b) „Sand“ in Pfeffer

Abb. 4.1-4: Korrelation der Referenz- und Vorhersagewerte für a) Asche in Paprika und b) „Sand“ in Pfeffer (mittels NIRVIS)

Entsprechend erreichen die Pfeffer- und Paprika-Modelle für „Sand“ lediglich Bestimmtheitsmaße bis zu 0,79 (für die Sondenmessung NIRVIS), bzw. es resultieren ungleiche RSQ-Wertepaare von deutlich über 0,9 in der Kalibration und nur bis etwa 0,8 in der Validation. Deutlich zuverlässigere Vorhersagemodelle ergeben sich für die Schüttgutmessung am NIRFlex N-500 bei Thymian und bei Zwiebel, wobei für Zwiebel die Schätzfehler bei gleichzeitig guten (hohen) RSQ-Werten sogar die Größenordnung eines Zehntel Gramms erreichen, Tab. 4.1-10.

Tab. 4.1-10: NIRS-Leistungsdaten bei ausgewählten Materialien für den Analyten „Sand“ in geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und mittels Sondenmessung (NIRVIS)

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Sand; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart			Kalibration			Validation		
	F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Pfeffer	14	3	0,07	< 0,001	0,92	0,06	0,009	0,75
Paprika/Chillies	15	3	0,14	< 0,001	0,94	0,19	0,039	0,81
Thymian	8	3	0,27	< 0,001	0,99	0,59	0,008	0,94
Zwiebel	8	3	0,14	< 0,001	0,96	0,13	0,021	0,92
Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	15	3	0,11	< 0,001	0,79	0,08	0,005	0,74
Paprika/Chillies	7	2	0,24	< 0,001	0,72	0,21	0,023	0,74
Thymian	15	3	0,17	< 0,001	0,95	0,25	0,083	0,93
Zwiebel	7	3	0,14	< 0,001	0,80	0,11	0,011	0,87

Wie bei anderen NIRS-Methoden-Entwicklungen ist dabei von Bedeutung, dass sich aus den zugrundeliegenden Proben-Kollektiven breite, gleichmäßige Zufallsverteilungen für die Spannen des untersuchten Analyten abbilden. Für einige Kollektive konnte diese Voraussetzung mit dem vorliegenden Probenbestand nicht ausreichend realisiert werden, bzw. es bilden sich völlig abweichende, aber typische Verteilungen wie etwa für „Sand“ in Pfeffer, Abb. 4.1-4 b und 4.1-5.

Nach entsprechend ermittelten Leistungsdaten und den zugehörigen Kollektivdaten sind trotz unzulänglicher Voraussetzungen die entsprechenden NIRS-Methoden-Entwicklungen dennoch als ausreichend sicher und interessant für die betriebliche Prüfung von Gewürzen auf den Asche- und „Sand“-Gehalt anzusehen.

Diese Aussage gilt, weil die maximal erwartbare Unsicherheit der Pfeffer-Vorhersage von $\pm 2 \cdot \text{SEP}$ und bei Vernachlässigung des bias-Wertes [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1] - auch unter Berücksichtigung der Umrechnung auf Trockenmasse - nur bei einem Anteil von etwa 1 % der hier geprüften Pfeffer-Proben gilt, bei dem die Einhaltung des normiert vorgegebenen Maximalwerts für „Sand“ von 1,2 % i.TM [ISO 959-1/2, 1998] in Frage gestellt werden muss, Abb. 4.1-5.

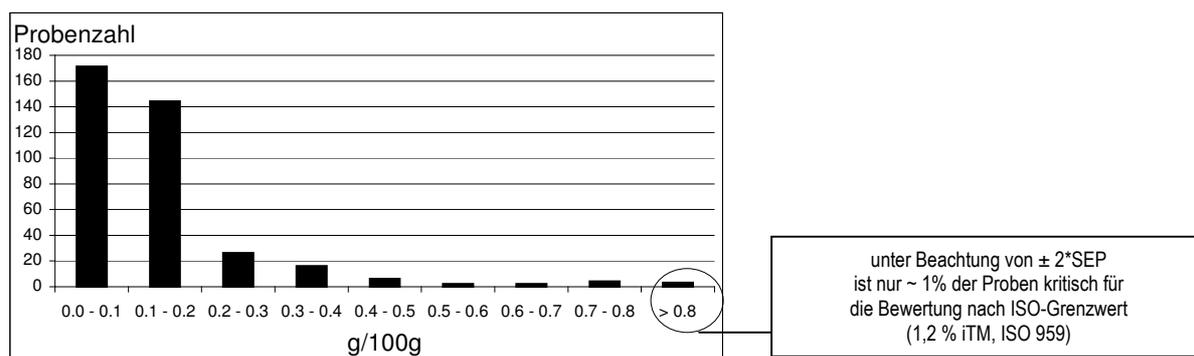


Abb. 4.1-5: Verteilung der Referenzwerte für „Sand“ im Gesamtprobenkollektiv (Pfeffer, n = 374) mit Herausstellung der Grenzwert-kritischen Probenanteile

Problematisch bleibt die Bewertung für „Sand“ jedoch bei Paprika/Chillies, weil hier relativ zum Niveau des Kollektivs unzureichende Bestimmtheitsmaße mit (ungünstig) hohen SEC- / SEP- und bias-Werten die dabei vorhergesagten Analysenwerte sehr beeinträchtigen. Demgegenüber gilt für die Kräuter (beispielhaft: Thymian), dass die nicht idealen SEP-Werte gegenüber den Kennzahlen aus dem Kollektiv zwar zu hoch scheinen, aber aufgrund der hohen Korrelations- und niedrigen bias-Werte diese Modelle als sicherer gelten können, Tab. 4.1-10.

Diesen Zusammenhang zwischen Kollektivniveau (Rahmen-Voraussetzungen), maximaler Vorhersage-Unsicherheit und Anforderungswerten (z.B. aus den einschlägigen ISO-Normen) verdeutlicht für die Analyten Asche und „Sand“ die Tab. 4.1-11, wobei die oben genannten, auffälligen Fakten hervorgehoben sind.

Tab. 4.1-11: Gegenüberstellung von Kollektiv-Kennzahlen, resultierender maximaler Unsicherheiten (als $\pm 2 \cdot \text{SEP}$ nach [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1]) und Anforderungswerte nach ISO-Normen für die Analyten Asche und „Sand“ (mittels NIRFlex N-500)

Mess- / Auswertungssystem: NIRFlex N-500; Analyt: Asche [g/100g]					
Probenart	Gesamtkollektiv			Max. Unsicherheit	Anforderungswert / Bezug
	Gehalt	s	Mw		
Pfeffer	1,95 – 8,07	0,80	4,35	0,76	Max. 6,0 iTM / ISO 959
Paprika/Chilies	3,34 – 13,14	1,58	7,74	1,64	Max. 6,5 iTM / ISO 7540
Thymian	3,27 – 14,70	2,09	10,38	1,18	Max. 14,0 iTM / ISO 6754
Majoran	9,85 – 20,44	1,54	11,47	0,60	Max. 16 iTM / ISO 10620
Knoblauch	2,57 – 27,28	2,69	4,41	0,92	Max. 5,5 iTM / ISO 5560
Zwiebel	1,69 – 6,93	1,01	4,14	0,34	Max. 5 iTM / ISO 5559
Analyt: „Sand“ [g/100g]					
Probenart	Gesamtkollektiv			Max. Unsicherheit	Anforderungswert / Bezug
	Gehalt	s	Mw		
Pfeffer	0,01 – 1,63	0,15	0,14	0,12	Max. 1,2 iTM / ISO 959
Paprika/Chilies	0,01 – 2,86	0,37	0,60	0,38	Max. 1,6 iTM / ISO 7540
Thymian	0,09 – 6,85	1,72	3,23	1,18	Max. 3,5 iTM / ISO 6754
Majoran	0,53 – 8,07	1,14	1,70	1,02	Max. 4,5 iTM / ISO 10620
Knoblauch	0,01 – 21,11	1,96	0,59	0,46	Max. 0,5 iTM / ISO 5560
Zwiebel	0,01 – 2,46	0,43	0,23	0,26	Max. 0,5 iTM / ISO 5559

4.1.3 Bestimmbarkeit und Aussage weiterer Inhaltsstoffe zur ergänzenden Gewürzbewertung

Weitere, ergänzende Qualitätsparameter in Gewürzen sind etwa Fett oder Ballaststoffe, welche z.T. unterschiedlich zusammengesetzte organische Summenanteile darstellen (für Fett etwa auch freie Fettsäuren und Phospholipide). Die grundsätzlich gute NIRS-Bestimmbarkeit solcher summarischen, organischen Anteile ist aufgrund der theoretischen Betrachtungen zu NIR-aktiven Molekülstrukturen und bisherigen Erkenntnissen, s.o., als gegeben zu sehen. Für die schwierige Gewürzmatrix ist nun bedeutsam, welche Leistungen konkret erbracht werden konnten, und ob bzw. wie stark diese den Referenzmethoden nachstehen.

Obwohl also z.B. Fett ein typischer mittels NIRS abgefragter Parameter ist, bleiben die hier erreichten Leistungsdaten für den Summenparameter Fett insbesondere bei den Bestimmtheitsmaßen für Pfeffer (RSQ 0,89 bzw. 0,86) auch bei Nutzung des NIRFlex N-500 hinter den Erwartungen der Literatur zurück, Tab. 4.1-12.

Tab. 4.1-12: NIRS-Leistungsparameter für Fett für Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und Sondenmessung (NIRVIS) für Pfeffer und Paprika

Analyt: Fett [g/100g]; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart	F	ST	Kalibration			Validation		
			SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Pfeffer	14	3	0,71	< 0,001	0,89	0,58	0,165	0,86
Paprika	12	3	0,96	< 0,001	0,97	0,90	0,040	0,97
Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	12	3	0,89	< 0,001	0,72	0,91	0,150	0,75
Paprika	10	2	1,41	< 0,001	0,95	1,59	0,286	0,91

Als zu schwach sind dabei auch die Verhältnisse von Standardabweichung des Validations-Datensatzes (Tab. 4.1-13, hervorgehoben) und zugehörigem Schätzfehler SEP (Tab. 4.1-12, hervorgehoben) zu sehen. Die hier vorgestellten Voraussetzungen weisen für Fett lediglich Quotienten von etwa 1,5-2 (Pfeffer), bzw. etwa 2,5-3,5 (Paprika) auf. Nach BÜNING-PFAUE u. KEHRAUS, 2001, ist eine Größenordnung von 5-10 für betrieblich einsetzbare Methoden anzustreben.

Tab. 4.1-13: Kalibrations- und Validationsdatensätze für Fett für Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) und Sondenmessung (NIRVIS) für Pfeffer und Paprika

Analyt: Fett [g/100g]; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart	Kalibration				Validation			
	N	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Pfeffer	233	2,03 – 14,03	1,53	5,81	133	3,37 – 11,15	1,15	5,88
Paprika	72	7,00 – 22,38	4,19	14,47	28	8,15 – 21,92	3,17	12,35
Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	230	2,72 – 11,15	1,27	5,87	105	3,65 – 10,72	1,36	5,74
Paprika	56	7,00 – 22,38	4,46	14,12	28	7,93 – 21,91	3,69	13,81

Die am NIRVIS für Paprika erhaltenen – gegenüber Pfeffer – besseren Korrelationen gehen einher mit z.T. weniger Kalibrierfaktoren und Spektrentransformationen; sie werden dabei für die Methodenentwicklung am NIRFlex N-500 bestätigt; wobei das günstige Verhältnis des bias zum Schätzfehler (in der Validation) von unter $1/10$ hervorzuheben ist, Tab. 4.1-12. Entsprechend deutlich wird dies über die Darstellung der erreichten Korrelation für Paprika im NIRFlex N-500-Modell, Abb. 4.1-6.

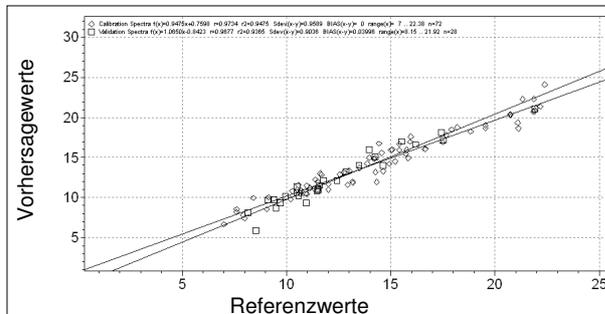


Abb. 4.1-6: Korrelation der Vorhersage- und Referenzwerte für Fett in Paprika (mittels NIRFlex N-500)

Die Ergebnisse der NIRS-Entwicklung zur Bestimmung der Ballaststoffe mit Schätzfehlern von etwa 2-3 g/100g (gegenüber mittleren Gehalten um 30 g/100g, vgl. Tab. 4.1-15) und mit z.T. sehr guten Korrelationen (z.B. $\geq 0,9$ für Paprika, vgl. Tab. 4.1-14) bedeuten einen relativen Fehler von etwa $\pm 10\%$. Das kann zumindest für Paprika entsprechend den Ausführungen zur Referenz-Methodik als hinreichend angesehen werden.

Tab. 4.1-14: NIRS-Leistungsparameter für Ballaststoffe für Messung an geschütteten Proben und Sonden-Messung (NIRFlex N-500 und NIRVIS) für Pfeffer und Paprika

Analyt: Ballaststoffe [g/100g]; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N								
Probenart	F	ST	Kalibration			Validation		
			SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Pfeffer	14	3	3,6	< 0,001	0,85	3,4	0,70	0,73
Paprika	9	3	1,3	< 0,001	0,97	1,9	0,17	0,93
Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	12	3	4,0	< 0,001	0,70	3,9	0,52	0,70
Paprika	13	2	1,2	< 0,001	0,99	2,4	0,07	0,90

Für Pfeffer sind die Leistungs-Daten unabhängig vom NIR-System noch zu schwach, während für Paprika der Gerätevergleich erneut die Überlegenheit des NIRFlex N-500 unterstreicht: Mit nur geringfügig mehr Paprika-Proben (vgl. Tab. 4.1-15) kann eine nennenswerte Reduktion der Kalibrierfaktoren von 13 auf 9 erfolgen bei gleichzeitig bestätigten Leistungsdaten in der Kalibration und verbesserten Leistungsdaten in der Validation, Tab. 4.1-14.

Tab. 4.1-15: Kalibrations- und Validationsdatensätze für Ballaststoffe für Messung an geschütteten Proben und Sonden-Messung (NIRFlex N-500 und NIRVIS) für Pfeffer und Paprika

Analyt: Ballaststoffe [g/100g]; Mess-/Auswertungssystem: NIRFlex N-500								
Probenart	Kalibration				Validation			
	n	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Pfeffer	216	13,1 – 53,7	6,67	26,11	108	16,0 – 38,7	4,76	28,15
Paprika	57	21,5 – 51,4	5,78	37,40	25	29,9 – 48,8	4,91	38,2
Mess-/Auswertungssystem: NIRVIS								
Pfeffer	188	13,1 – 42,3	5,58	25,70	84	14,5 – 38,4	5,44	25,07
Paprika	41	17,9 – 48,8	6,82	36,50	21	21,5 – 48,2	5,45	36,3

Bei der Bestimmung des farbanzeigenden Parameters Capsanthin (als ASTA-Skala), bei der strukturell ähnliche Substanzen, Carotinoide, erfasst werden, ist nach betrieblicher Anwendung der Referenzmethode eine Unsicherheit (als Wiederholbarkeit, s.o.) von etwa 2 ASTA realistisch. Dagegen sind die auf beiden Geräten entwickelten NIRS-Methoden mit SEC-, bzw. SEP-Werten von etwa 20 noch als zu schwach anzusehen, obwohl gegenüber dem vorangegangenen NIRVIS-Modell durchgängig alle Kennzahlen mit dem NIRFlex N-500 verbessert werden konnten, Tab. 4.1-17.

Dabei kann das Verhältnis bias zu SEP im Validations-Datensatz (etwa 1 zu 3) sowie auch der Quotient aus Standardabweichung und SEP (etwa 2,5) besonders unter Berücksichtigung der Probenzahl (mit weiterem Probenmaterial) noch verbessert werden.

Tab. 4.1-17: Kalibrations- und Validationsdatensätze mit zugehörigen Leistungsdaten für Capsanthin für die Messung an geschütteten Proben (NIRFlex N-500) für Paprika

Probenart: Paprika; Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Capsanthin [ASTA]										
Mess- / Auswertungssystem			Kalibration				Validation			
			n	Gehalt	S	Mw	n	Gehalt	s	Mw
NIRFlex N-500			61	10,9 – 202,0	49,9	91,0	28	37,9 – 183,5	41,7	92,2
NIRFlex N-500			F	ST	SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
			9	3	16,0	< 0,001	0,95	16,6	5,99	0,93

Gegenüber den Kollektiv-Kennzahlen wird dann deutlich, dass mit dieser aktuell entwickelten Methode lediglich Eingangsprüfungen durchgeführt werden können, um etwa bei hohen ASTA-Anforderungswerten eine grundsätzliche Aussage zu erhalten. Hier wird eine Unsicherheit aus zweifachem SEP (etwa 30 ASTA) akzeptabel sein, um schnell erkennen zu können, ob eine grundsätzliche Eignung der Ware vorliegt, während diese Entscheidung für Waren mit Anforderungswerten deutlich unter 100 ASTA trotz hoher Bestimmtheitsmaße der Methode diese angestrebte Vorab-Untersuchung nicht erlaubt sein wird.

4.1.4 Vergleich von Leistungs-Ergebnissen für ausgesuchte Probenmaterialien und Inhaltsstoffe aus Spektren mit unterschiedlicher Datengrundlage

Beim betrieblichen Wechsel auf neuere Geräte ist die Übertragbarkeit von bestehenden Spektren entscheidend, um den immensen Aufwand erneuten Einmessens zu vermeiden. Dafür stehen übliche Software-Optionen zur Verfügung (hier: *spectra-converter*, s.o.). Die nach Spektrentransport auf Grundlage solcher konvertierten NIRVIS-Spektren erreichte Methodenleistung wird gegenüber der Leistung der ursprünglichen NIRVIS-Kalibrationen, bzw. auch gegenüber der Leistung neuer Entwicklungen auf dem NIRFlex N-500 abgeprüft. Die Voreinstellungen der Kalibrationsentwicklungen (Aufteilung Datasets, Datenvorbehandlung, etc.) können dabei nicht exakt nach ursprünglicher NIRVIS-Kalibration beibehalten werden, weshalb ein erneutes Durchlaufen der Kalibrationsschleife mit angepassten Einstellungen erfolgen muss.

Für ausgesuchte Probenmaterialien werden die Leistungsdaten von Kalibrierungen aus Spektren beider Geräte, d.h. mit unterschiedliche Datengrundlage verglichen, vgl. [AURICH, 2009]. Darin sind Grundkalibrationen des NIRVIS, Kalibrationen mit konvertierten NIRVIS-Spektren auf NIRFlex N-500-Software, Vergleichskalibrationen aus NIRFlex N-500-Messungen und um nennenswerte Probenzahlen erweiterte Kalibrationen des NIRFlex N-500 enthalten. Beispielhaft sind die Werte für einen allgemeinen Parameter (Wasser in Pfeffer), für einen summarisch anorganischen Parameter (Asche in Paprika) sowie für einen organisch spezifischen Parameter (Allylsulfide in Knoblauch) in Tab. 4.1-18 aufgeführt, um die Leistungsveränderung in Beziehung zu den verschiedenen, spektralen Effekten (bei Wasser, mineralischen und organischen Substanzen) zu setzen.

Tab. 4.1-18: NIRS-Leistungsparameter in Abhängigkeit zur Datengrundlage (Spektrenart) für die Analyten Wasser (Pfeffer), Asche (Paprika) und Allylsulfide (Knoblauch)

Datengrundlage	F	Kalibration			Validation		
		SEC	bias	RSQ	SEP	bias	RSQ
Probenart: Pfeffer; Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Wasser							
NIRVIS	8	1,99	< 0,001	0,72	1,92	-0,11	0,73
NIRVIS konvertiert	8	1,63	< 0,001	0,84	1,49	0,003	0,79
NIRFlex N-500	10	1,87	< 0,001	0,75	1,91	0,10	0,83
NIRFlex N-500 erweitert	12	1,49	< 0,001	0,82	1,37	0,205	0,74
Paprika; Asche							
NIRVIS	10	0,89	< 0,001	0,83	0,84	0,04	0,81
NIRVIS konvertiert	8	0,83	< 0,001	0,87	0,84	-0,05	0,71
NIRFlex N-500	6	0,91	< 0,001	0,85	0,66	-0,26	0,81
NIRFlex N-500 erweitert	13	0,88	< 0,001	0,85	0,89	0,041	0,82
Knoblauch; Allylsulfide							
NIRVIS	7	0,03	< 0,001	0,94	0,03	0,007	0,90
NIRVIS konvertiert	7	0,03	< 0,001	0,94	0,03	0,013	0,88
NIRFlex N-500	6	0,02	< 0,001	0,97	0,02	0,002	0,94
NIRFlex N-500 erweitert	9	0,03	< 0,001	0,96	0,04	0,011	0,85

Es wird dabei besonders über die Vergleiche der Bestimmtheitsmaße deutlich, dass die Modelle aus teilweise erneuter Kalibration mit konvertierten Spektren den ursprünglichen NIRVIS-Modellen kaum nachstehen. Insgesamt werden aber die Untersuchungen tendenziell besser mittels der originären Spektren- und Datengrundlage des NIRFlex N-500 durchgeführt.

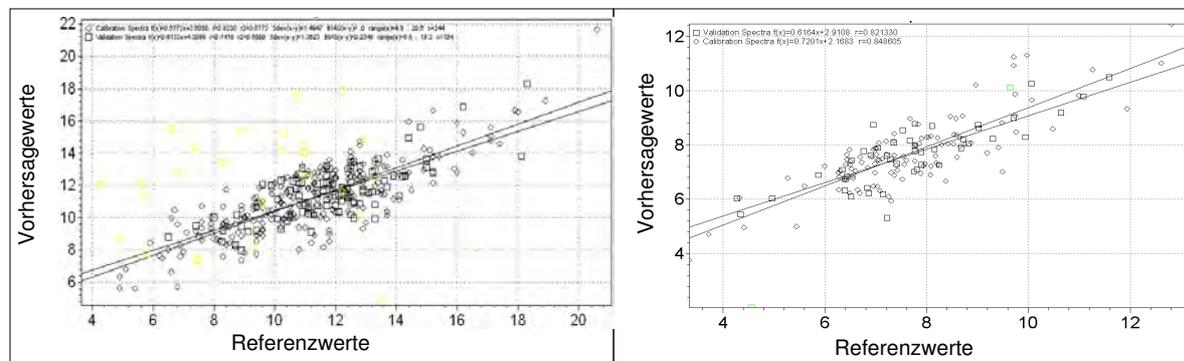
Für die angeführten Analyten kann außerdem an Folge-Kalibrationen, die um nennenswerte Probenanzahlen erweitert wurden, aufgezeigt werden, dass die weitere Nutzung des NIRFlex N-500 eine Bestätigung der Leistungsdaten erbringt, wobei der Arbeitsbereich und die charakteristischen Kennzahlen der Folgekollektive (s, Mw) gegenüber dem anfänglichen Vergleichskollektiv praktisch unverändert bleiben, d.h. sich stabilisieren (exemplarisch Tab. 4.1-19).

Tab. 4.1-19: Kalibrations- und Validationsdatensätze in Abhängigkeit zur Datengrundlage (NIRVIS- und NIRFlex N-500-Spektren); exemplarisch für Messung Allylsulfide in Knoblauch

Probenart: Knoblauch; Analyt: Allylsulfide [g/100g]								
Datengrundlage	Kalibration				Validation			
	n	Gehalt	s	Mw	n	Gehalt	s	Mw
Anfangskollektiv (NIRVIS, konvertiert, NIRFlex N500)	38	0,11 – 0,57	0,09	0,41	18	0,31 – 0,53	0,06	0,42
Folgekollektiv (NIRFlex N-500)	66	0,08 – 0,58	0,10	0,40	23	0,26 – 0,57	0,07	0,44

Daher liegt offenbar ein komplexer Zusammenhang zwischen Gewürzmatrix, bzw. deren Inhaltsstoffen und den extrahierbaren spektralen Informationen vor, so dass bereits in ersten Kalibrationsentwicklungen diese Schwierigkeiten der Gewürzmatrix, die aus Probenvielfalt und -eigenarten nachweislich resultieren, von Anfang an enthalten sind, d.h. einkalibriert und berücksichtigt werden und dann die erreichbaren Leistungsdaten nachhaltig beeinflussen.

Anhand der Abb. 4.1-7 a/b wird für je eine Entwicklung mittels NIRVIS (Asche in Paprika) sowie NIRFlex N-500 (Wasser in Pfeffer) veranschaulicht, welche Bedeutung etwa allein der Streuung der Probenwerte hinsichtlich möglicher, günstiger Korrelationen zukommen kann.



a) Wasser (Pfeffer)

b) Asche (Paprika)

Abb. 4.1-7 a/b.: Korrelation der Vorhersage- und Referenzwerte für a) Wasser in Pfeffer mittels NIRFlex N-500 und b) Asche in Paprika mittels NIRVIS

4.1.5 Besonderheiten bisher erreichter NIRS-Methodensicherheiten unter Berücksichtigung gestellter Anforderungen

Nach den bis hierher dargestellten Befunden zu quantitativen Bestimmungen (Kap. 4.1.1. bis 4.1.4.) lassen sich für nahezu sämtliche untersuchten Gewürz-Analyten aus den dokumentierten Proben-Kollektiven gute NIRS-Methoden-Leistungen konstatieren. Diese konnten für erste Testphasen als zusammengefasste Applikation in Form einer SOP Eingang in betriebliche Abläufe finden (vgl. beispielhaft Kap. 8.5. SOP NIRS-Messung Kräuter).

Für beispielhafte Produkt-Kontrollen macht ein Vergleich der dabei feststellbaren maximalen Fehlerstrebereiten (als $\pm 2 \cdot \text{SEP}$ nach Lit. BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1) zur geltenden Unsicherheit der hinterlegten Referenz-Analytik (als $\pm r$ „Wiederholbarkeit“, mit Definition nach Lit. DIN ISO 5725-1, 1997) deutlich, welches Niveau dabei erreicht werden konnte, Tab. 4.1-20.

Herauszuheben ist, dass bei diesen an geschütteten, nicht bewegten Gewürzproben mittels NIRFlex N-500 entwickelten Methoden gegenüber der Referenzanalytik sehr niedrige maximale Fehlerbreiten resultieren. Es kann sogar vermutet werden, dass durch weitere Optimierungen und Kollektiv-Erweiterungen noch bessere Leistungen resultieren, obwohl an sich vorausgesetzt werden muss, dass die (sekundären) NIRS-Methoden nicht sicherer sein können als die ihnen zugrundeliegenden konventionellen Methoden [BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1].

Tab. 4.1-20: Maximale Fehlerstrebereiten für die kontrollierten Gewürz-Analyten aus den dokumentierten Proben-Kollektiven bei (NIRS-) Messungen an nicht bewegten Proben (NIRFlex N-500) im Vergleich zur Referenz-Analytik (Ref.)

Proben-Messungen	Wasser [%]	Asche [%]	Sand [%]	Ether.Öl [ml/100g]	Allylsulfide [%]
Pfeffer Ref.	10,4 – 12,8	4,1 – 4,2	0,9 – 1,0	0,9 – 1,3	--
Pfeffer NIRS	8,5 – 13,9	3,0 – 4,6	0,2 – 0,5	0,0 – 1,6	--
Paprika Ref.	4,0 – 6,2	7,1 – 7,5	0,6 – 0,8	--	--
Paprika NIRS	2,2 – 7,0	6,6 – 8,1	0,0 – 0,6	--	--
Majoran Ref.	4,3 – 6,7	10,4 – 11,9	2,3 – 2,9	0,0 – 0,4	--
Majoran NIRS	5,4 – 8,5	9,8 – 13,2	1,3 – 3,7	0,0 – 0,5	--
Thymian Ref.	6,9 – 9,3	10,3 – 11,7	4,0 – 4,7	1,6 – 2,0	--
Thymian NIRS	6,4 – 9,5	10,0 – 13,4	2,4 – 4,8	1,2 – 2,0	--
Basilikum Ref.	8,3 – 10,7	16,0 – 17,5	0,0 – 0,5	0,0 – 0,4	--
Basilikum NIRS	4,8 – 7,9	14,6 – 18,0	0,0 – 2,2	0,0 – 0,6	--
Knoblauch Ref.	5,4 – 7,8	4,0 – 4,4	0,2 – 0,4	--	0,5 – 0,6
Knoblauch NIRS	4,2 – 6,6	4,5 – 6,3	0,2 – 1,1	--	0,4 – 0,6
Zwiebel Ref.	3,9 – 6,3	5,1 – 5,5	0,1 – 0,3	--	--
Zwiebel NIRS	6,0 – 9,8	3,9 – 4,6	0,0 – 0,5	--	--
	Piperin [%]	Capsaicin [%]	Capsanthin [ASTA]	Fett [%]	Ballaststoffe [%]
Pfeffer Ref.	4,6 – 5,2	--	--	6,4 – 7,4	18,5 – 23,5
Pfeffer NIRS	4,4 – 5,9	--	--	5,7 – 8,1	21,2 – 34,6
Paprika Ref.	--	0,03 – 0,05	90,0 – 94,0	20,0 – 21,0	31,1 – 36,1
Paprika NIRS	--	0,0 – 0,11	77,8 – 144,2	17,6 – 21,3	34,5 – 42,3

* Die zugrunde gelegten Mess-Ergebnisse sind mit ihren NIRS-Vorhersagen und Laborwerten im Anhang Kap. 8.4. Übersicht Prüfproben aufgeführt.

Besonders fallen in dieser Aufstellung die z.T. sehr günstigen Befunde für Wasser (in Knoblauch, Thymian), ebenso wie für etherische Öle (Majoran, Thymian) auf. Auf die Qualität der intensiv nachgefragten gewürz-spezifischen Analyt-Vorhersagen zu Piperin (Pfeffer), Allylsulfiden (Knoblauch) und Capsaicin (Paprika/Chillies) kann entsprechend verwiesen werden. Von Bedeutung ist dabei, dass es mit vertretbarem Aufwand möglich ist, für diese spezifischen Analyten NIRS-Methodenleistungen zu erhalten, die das Niveau der Referenzanalytik sogar bis in den Bereich unter 0,1 % (Capsaicin) erreichen, obwohl nach WÜST u. RUDZIK, 1994, dieser Bereich für NIRS-Methodik an sich unzugänglich bleibt.

Ergänzend erscheint wichtig, dass die Analyten Asche und „Sand“ mittels NIRS zwar aufgrund der anzunehmenden Bindung im organischen Messsubstrat in Gewürzproben nicht immer gleichbleibend sicher zu bestimmen sind, dass aber grundsätzlich gute Sicherheiten resultieren können. Besonders für die Kräuter (Majoran, Thymian) sowie Trockengemüse (Knoblauch, Zwiebel) liegen maximale Fehlerstrebereiten vor, die unter Betonung der geltenden Bestimmtheitsmaße eine hohe NIRS-Analysen-Sicherheit anzeigen, und daher im direkten Vergleich zur Sicherheit der Referenzmethodik und unter Beachtung gültiger Norm-Anforderungen als betriebstauglich gelten können (vgl. Kap. 4.1-2).

Für Pfeffer ist die Situation als ähnlich zu bewerten, obwohl zuvor ein nicht zufriedenstellendes Bestimmtheitsmaß für die Teildatensätze dokumentiert wurde. Unter Beachtung der marktüblichen Gehaltsspannen kann dieser Nachteil bei sehr niedrigen SEC- und SEP-Werten und unbedeutendem bias-Wert gegenüber dem Anforderungswert aus der ISO-Norm vernachlässigt werden, Tab. 4.1-11.

Im Vergleich der Fehlerstrebereiten von Capsanthin und Ballaststoffen muss differenziert werden. Es werden für Ballaststoffe in Paprika verlässlichere Ergebnisse erzielt, die insbesondere im Vergleich mit der Situation bei Capsanthin die Fehlerstrebereite der Referenz eher einhalten.

Bei Capsaicin kann die NIRS-Vorhersage noch nicht die gewünschte Genauigkeit der Referenzmethodik bieten, Tab. 4.1-20.

4.2. Ergebnisse zur Machbarkeit und zur Aussagefähigkeit verschiedener qualitativer Untersuchungen an ausgesuchten Matrices

4.2.1. Unterscheidbarkeit verschiedener Gewürzpflanzen

Gerätevergleich anhand der Unterscheidung von Pfeffer, Paprika und Knoblauch

Es konnten zur Unterscheidung der Probenarten Pfeffer, Paprika und Knoblauch auf beiden NIRS-Systemen Trennfunktionen ermittelt werden, welche eine fehlerfreie Vorhersage ermöglichen. Es wurden dafür auf beiden NIRS-Geräten dieselben, ausgesuchten Proben in exakt gleiche Kalibrations- und Validations-Sets (C-Set; V-Set) eingeteilt.

Die Tabelle 4.2-1 zeigt die Probenaufteilung der Kollektive und die dabei gültigen Kennzahlen, welche deutlich machen, dass trotz identischer Probenzahl und –zuordnung erhebliche Unterschiede in der Clusterbildung erkennbar sind. Die Cluster liegen beim NIRVIS näher aneinander (Distanz kleiner) und zugleich stärker zerstreut (Interferenz höher) vor als beim NIRFlex N-500.

Tab. 4.2-1: Probenverteilung und Kennzahlen des Kalibrationsdatensatzes (C-Set) für NIRVIS und NIRFlexN-500 in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch)

Probenverteilung		Kennzahlen NIRVIS / NIRFlex N-500		
Probenart	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz zum nächsten Cluster	Cluster-Ausdehnung	Cluster-Interferenz
Pfeffer	33 / 16	0,040 / 0,109	0,177 / 0,137	0,008 / 0,154
Paprika	33 / 14	0,068 / 0,121	0,156 / 0,115	0,011 / 0,009
Knoblauch	38 / 11	0,040 / 0,109	0,257 / 0,162	0,039 / 0,016

Die Clusterzuordnung und damit die Identifizierung dieser Gewürzarten erfolgt für beide Systeme gleich gut. Es werden in den Kalibrierungen jeweils 3 getrennte Cluster gebildet, welche alle Proben des C-Sets beinhalten und mit welchen auch die Vorhersagen erfolgen können. Dementsprechend werden auf beiden NIRS-Geräten keine Proben außerhalb oder im “falschen“ Cluster vorhergesagt.

Diese eindeutige und zuverlässige Trennung wird in der dazugehörigen graphischen Darstellung der Cluster als Auftragung der Faktorladungen bei zwei Trennfaktoren deutlich, wobei für beide NIR-Systeme klar getrennte Cluster sich ergeben, Abb. 4.2-1 a/b.

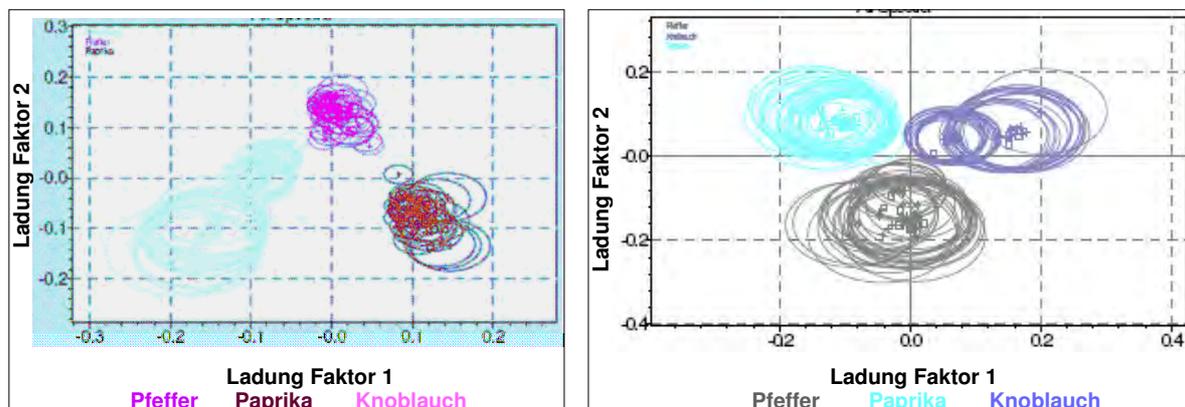


Abb. 4.2-1: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen von zwei Kalibrierfaktoren für die Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels a) NIRVIS und b) NIRFlex N-500

Die dafür benötigte Datenvorbehandlung war typischerweise in beiden Fällen die Kombinationsfolge aus Glättung (sa3), Normierung (SNV) und 2. Ableitung (dg2). Es wurden 2 Kalibrierfaktoren berücksichtigt, da bei Verwendung nur eines Faktors eine Trennfunktion zwar grundsätzlich erkennbar, eine sichere Trennung in der Vorhersage aber (noch) nicht möglich ist, Abb. 4.2-2 und 4.2-3.

Erst durch den zweiten Faktor wird eine ausreichende Ausschöpfung der spektralen Information und damit eine sichere Trennung ermöglicht. Mehr als 2 Kalibrierfaktoren erhöhen die Sicherheit der Aussage dagegen nicht, da mit weiteren Faktoren keine signifikante Zuordnung der Spektren möglich ist; Abb. 4.2-2. Die höheren Faktoren verhalten sich bereits rauschähnlich.

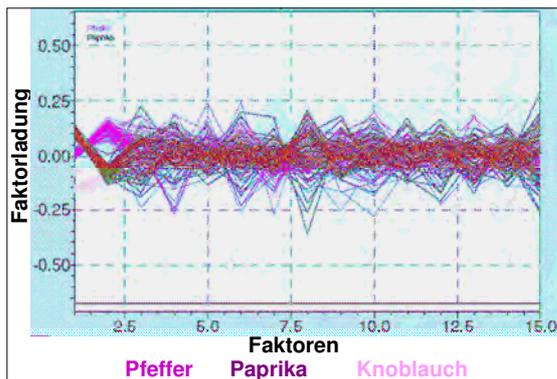


Abb. 4.2-2: Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels NIRVIS

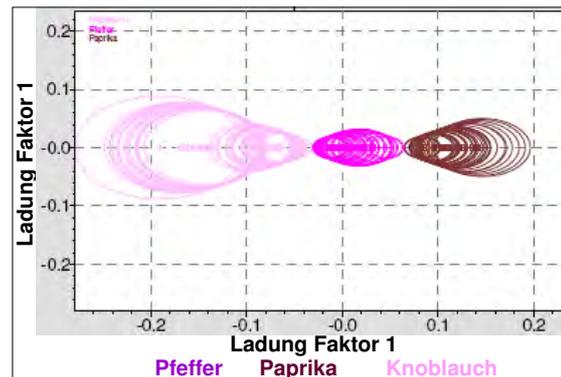


Abb. 4.2-3: Auftragung der Faktorladung als „Toleranzbereiche“ für einen Faktor in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels NIRVIS

In einer Darstellung der Cluster, bei der die ersten drei Kalibrierfaktoren verwendet wurden, wird die bereits erhaltene Trennung über die ersten beiden Faktoren noch besser dargestellt, Abb. 4.2-4.

Der dritte Faktor dient dabei als Tiefenachse (blau). Die Zuverlässigkeit der Trennfunktionen wird grundsätzlich bestätigt; es werden diejenigen Bereiche deutlicher als getrennt dargestellt, welche in der zweidimensionalen Darstellung noch als „angrenzende“ Bereiche gelten mussten.

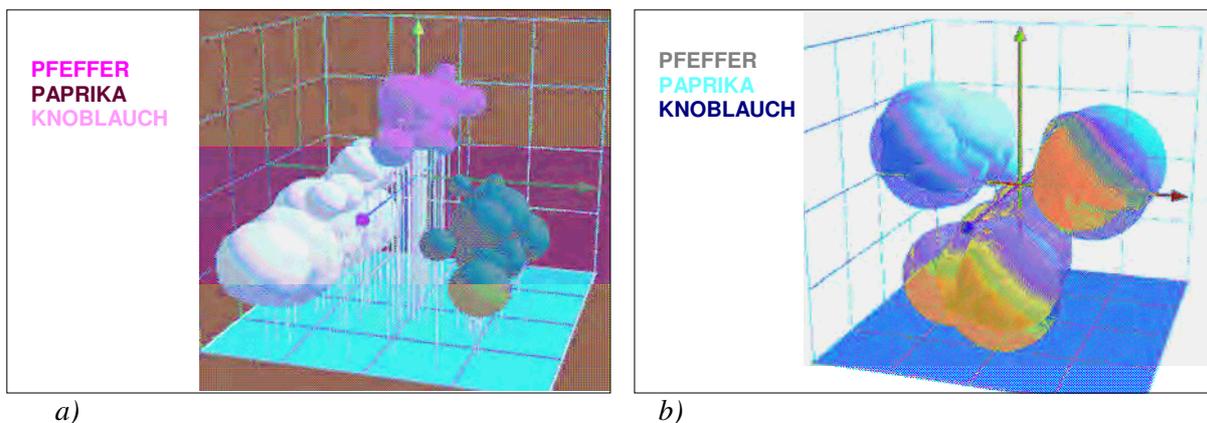


Abb. 4.2-4: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) mittels a) NIRVIS und b) NIRFlex N-500

Ein wesentlicher Unterschied der zwei erstellten Vorhersagemodule zeigt sich aber in den Residualwerten des C-Sets. Es liegen die Residualwerte im NIRVIS-Modell insgesamt und auch in den berechneten Kennzahlen Mittelwert und Standardabweichung (Mw, s) deutlich höher. Die Überlegenheit des NIRFlex N-500 wird deshalb klar erkennbar, denn die niedrigen Residual-Werte des NIRFlex N-500-Modells können unberücksichtigt bleiben, Tab. 4.2-2.

Tab. 4.2-2: Residualwerte des C-Sets in der Unterscheidung von Probenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) für NIRVIS und NIRFlex N-500

Probenarten	Residualwerte im C-Set							
	NIRVIS				NIRFlex N-500			
	min	max	Mw	s	min	max	Mw	s
Pfeffer	0,0058	0,0245	0,0126	0,0049	< 0.0001	0,0003	0,0001	< 0.0001
Paprika	0,0056	0,0230	0,0104	0,0035	< 0.0001	0,0002	< 0.0001	< 0.0001
Knoblauch	0,0098	0,0409	0,0164	0,0065	< 0.0001	0,0002	< 0.0001	< 0.0001

Botanisch verwandte Kräuterarten (Thymian, Majoran, Oregano, Basilikum, Rosmarin)

Die Machbarkeit qualitativer Unterscheidungen von Gewürzpflanzen konnte mit dem NIRVIS und dem NIRFlex N-500 bewiesen werden. Dabei wurde wieder beim NIRFlex N-500 ein besseres Niveau konstatiert. Daher wurden weitere qualitative Prüfungen nur noch mit dem NIRFlex N-500 vorgenommen.

Aufgrund der botanischen Verwandtschaft der Kräutergruppe TMOBR sind eindeutige und sichere Trennfunktionen zunächst nicht ohne Weiteres zu erwarten. Erst nach Eliminierung der zahlreichen, in sich sehr unterschiedlichen Thymian-Proben werden brauchbare Trennungen erhalten.

Die hierbei erfolgte Datenvorbehandlung war wieder eine Folge von Glättung (sa3), Normierung (SNV) und 2. Ableitung (dg2); die anschließende Kalibration erfolgte über den gesamten Wellenzahlenbereich unter Verwendung von 3 Kalibrierfaktoren.

Bei der zugehörigen Optimierung des Modells wurden spektral auffällige Proben erkannt, wobei die Auffälligkeiten über zu hohe PRESS- oder Residual-Werte identifiziert wurden. Diese Proben wurden über graphische Auswerteoptionen schnell und einfach charakterisiert und aus dem Kollektiv herausgenommen, Abb. 4.2-5 und 4.2-6.

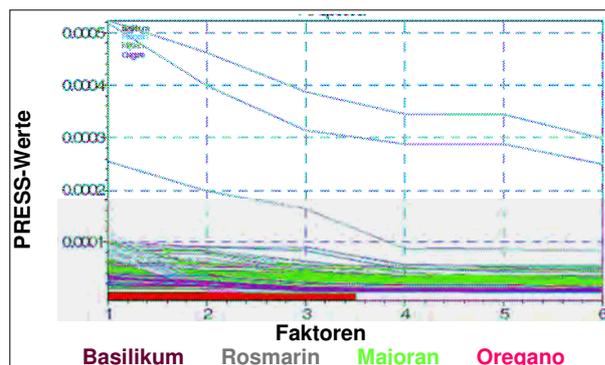


Abb. 4.2-5: Auftragung der PRESS-Werte gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500

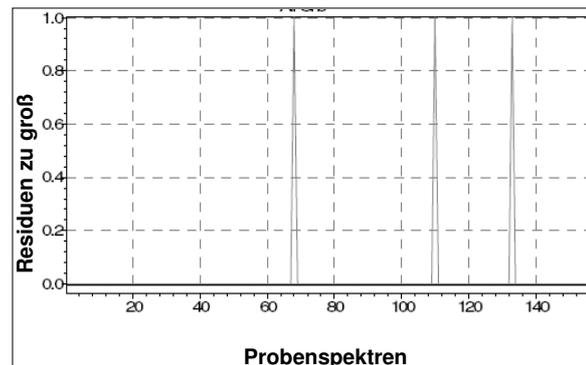


Abb. 4.2-6: Auftragung zu großer Residualwerte gegen die Spektrenzahl in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500

Für die unter diesen Bedingungen ermittelte Trennfunktion wird dann außer für Oregano jeweils nur ein Cluster gebildet, mit dem die Vorhersage erfolgt. Dabei liegen über alle Kräuterarten keine Proben außerhalb der Validations-Cluster oder im "falschen" Cluster. Ergänzend werden die Probenverteilungen des Kalibrations- und Validationsdatensatzes sowie resultierende beschreibende Kennzahlen des Kalibrationsdatensatzes (C-Set) in Tab. 4.2-3 vorgestellt.

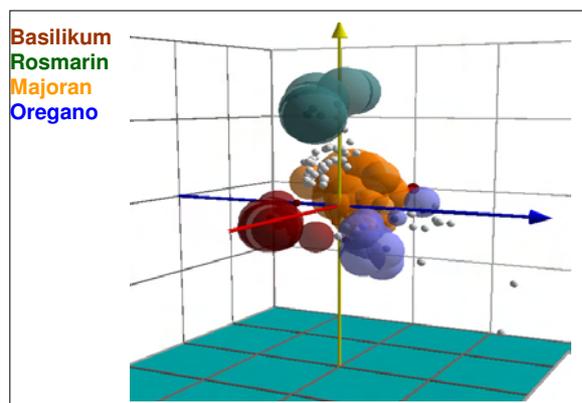
Für Rosmarin liegt demnach bei geringster Ausdehnung des Clusters die höchste Distanz zum nächsten fremden Cluster bei gleichzeitig niedrigster Interferenz und kleinster Standard-Radien-Abweichung vor. Der Cluster ist also kompakt und gut abgegrenzt. Für Majoran und Oregano ist erkennbar, dass die Cluster zerstreuter sind und dichter aneinander liegen (höhere Interferenz, geringere Distanz).

Tab. 4.2-3: Probenverteilung und Kennzahlen (im C-Set) zur Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500

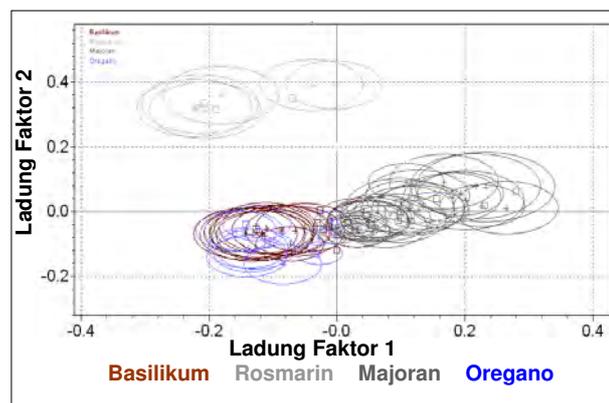
Probenverteilung		Kennzahlen im C-Set			
Probenart	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz zum nächsten Cluster	Cluster-Ausdehnung	Cluster-Interferenz	Radii-sdev
Majoran	31 / 16	0,065	0,399	6,122	0,028
Oregano	12 / 4	0,065	0,333	5,101	0,018
Basilikum	16 / 7	0,134	0,251	1,876	0,010
Rosmarin	6 / 4	0,324	0,230	0,709	0,008

Über die Darstellung der Cluster als Auftragung der Faktorladungen von drei Kalibrierfaktoren wird schließlich deutlich, dass diese Cluster trotz einer gewissen Zerstreung wie Einzelcluster erscheinen. Damit werden die Berechnungsmodelle mit einer korrekten Probenzuordnung bestätigt, Abb. 4.2-6 a.

Eine Darstellung mit den beiden ersten Faktoren verdeutlicht die bessere Abtrennung der Rosmarin-Proben (obere Bildhälfte) gegenüber den weniger deutlichen Trennungen von Majoran und Basilikum/Oregano untereinander, Abb. 4.2-7 b.



a)



b)

Abb. 4.2-7: Clusterbildung als Auftragung von Faktorladungen in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500; für a) die ersten drei Kalibrierfaktoren und b) die ersten zwei Kalibrierfaktoren

Die soweit erreichten Trennungen entsprechen der Auftragung der Faktorladungen. Hier wird deutlich, dass bereits ab dem vierten Kalibrierfaktor die spektralen Aussagen nicht mehr zur Verbesserung der Gesamtaussage beitragen.

Bereits über den zweiten Faktor erfolgt die gute Abtrennung von Rosmarin (z.B. von Majoran); über den dritten Faktor geschieht die noch nötige Trennung von Basilikum und Oregano, Abb. 4.2-8.

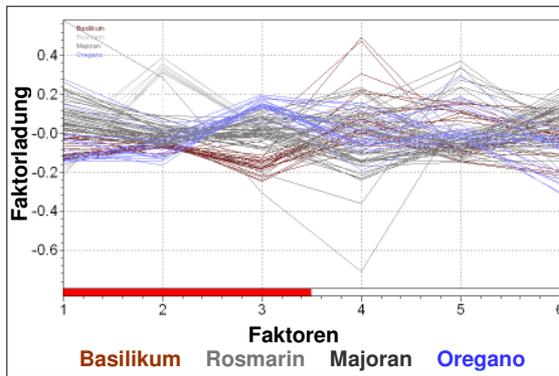


Abb. 4.2-8: Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung botanisch verwandter Kräuter mittels NIRFlex N-500

4.2.2. Unterscheidbarkeit von Merkmalen (Herkünfte, Erntejahre)

Herkünfte

Bei der Ermittlung einer Vorhersagefunktion von Herkünften wurden für Paprika zunächst alle registrierten Herkünfte (*Spanien, Südafrika, China, Unbekannt*) im gesamt-verfügbaren Probenbestand berücksichtigt (n=101).

Für Pfeffer wurden aufgrund der hohen verfügbaren Probenzahl, welche zielgerichtete Modelloptimierungen an graphischen Darstellungen erschwerte, ein Kollektiv mit reduzierter Anzahl an Herkünften und Proben gebildet. Dazu wurde der Gesamtbestand um alle unbekannt Proben reduziert; weiterhin wurden alle Proben, die aus unterschiedlichen Gründen mehrfach gelistet wurden (verschiedene Vermahlungsgrade, Mehrfachmessung eines Lots), nur einmal eingebunden. Somit resultierte ein überschaubares Teilkollektiv (n=184) der dokumentierten Herkünfte *Indien, Vietnam, Indonesien* und *Brasilien*.

Das Kräuter-Kollektiv wurde um diejenigen registrierten Herkünfte reduziert, welchen nur wenige Proben zugeschrieben werden konnten. Dann waren nur noch Proben aus *Ägypten, Polen* und *Türkei* beteiligt. Weiterhin wurde die nur gelegentlich mitvermessene Kräuterart Rosmarin wegen insgesamt zu geringer Probenzahlen ausgeschlossen.

Die Clusteranalyse für Paprika mit 2 Kalibrierfaktoren sowie der Datenvorbehandlung Glättung, Normierung und erster Ableitung (sa3, SNV, dt1) wird hinsichtlich Probenverteilung und Clusterzahlen in Tab. 4.2-4 charakterisiert. Dort sind diese Kenndaten auch für Pfeffer und Kräuter genannt, welche sich jeweils nach typischer Spektrenvorbehandlung (sa3, SNV, dg2) und unter Verwendung von je 3 Kalibrierfaktoren ergaben.

Tab. 4.2-4: Übersicht Cluster- und Probenzahlen zur Unterscheidung von Herkünften mittels NIRFlex N-500 für Pfeffer (*Indien, Vietnam, Indonesien, Brasilien*), Paprika (*Spanien, Südafrika, China, Unbekannt*) und Kräuter (*Ägypten, Türkei, Polen*)

Probenverteilung		Probenzahl		Anzahl Cluster
Pfeffer-Herkunft	Probenzahl C-Set / V-Set	Außerhalb V-Cluster	falscher V-Cluster	
Indien	28 / 19	17	0	25
Vietnam	60 / 31	22	1	36
Indonesien	24 / 5	5	3	17
Brasilien	9 / 2	2	0	9
Total	120 / 57	46	4	87
Paprika-Herkunft				
Spanien	41 / 18	9	4	15
Südafrika	11 / 4	3	2	9
China	4 / 0	0	0	2
Unbekannt	12 / 11	10	0	9
Total	68 / 33	22	6	35
Kräuter-Herkunft				
Ägypten	44 / 19	2	6	3
Türkei	11 / 4	0	0	3
Polen	19 / 13	4	4	4
Total	74 / 36	6	10	9

Es kann gezeigt werden, dass insbesondere für Vietnam- und Indien-Pfeffer sich zahlreiche individuelle Herkünfte ergeben; jedoch wird auch nachgewiesen, dass die Zielcluster "Indien" und "Vietnam" nur bei 4 Einzelproben nicht erreicht werden (n = 177).

Für Paprika resultiert eine anteilig größere Probenzahl (ca. 20 %), die nicht zutreffend nach Herkunft identifiziert werden kann.

In der Anzahl der gebildeten Cluster erscheinen die Ergebnisse einer Herkunft-Zuordnung bei Kräutern günstiger; jedoch ist das Gesamtkollektiv relativ klein.

Die Darstellung der Faktorladungen in Abhängigkeit zur Anzahl der zugrunde gelegten Faktoren zeigt im Vergleich zu früheren Befunden, dass an sich keine Korrelationen spektraler Eigenschaften zur Probenherkunft erkennbar sind, vgl. etwa für Pfeffer Abb. 4.2-9.

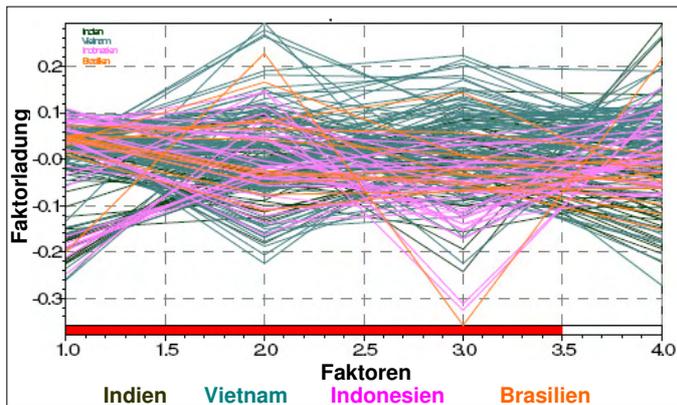


Abb. 4.2-9: Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Pfeffer-Herkünften (Indien, Vietnam, Indonesien, Brasilien) mittels NIRFlex N-500

In der Cluster-Darstellung entsprechend der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren als x-y-z-Koordinatenraum (Abb. 4.2-10) wird jedoch erkennbar, dass bei hoher Clusteranzahl und noch nicht einheitlicher Zuordnung der Cluster einige Trennungseffekte auftreten, die offenbar eine Gruppen-Einteilung nach den Herkunftsn "Vietnam", "Indien" und "Indonesien" möglich machen.

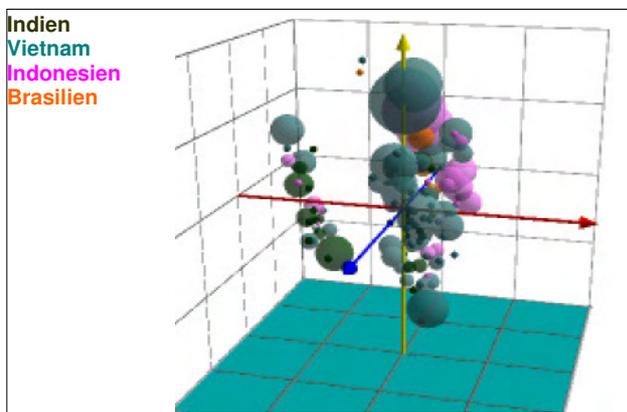


Abb. 4.2-10: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Pfeffer-Herkünften (Indien, Vietnam, Indonesien, Brasilien) mittels NIRFlex N-500

Es sind bei Pfeffer offenbar spektrale Informationen vorhanden, die evtl. mit einer anderen – hier nicht abgefragten Eigenschaft – korrespondieren, welche den vorliegenden brasilianischen Proben offensichtlich fehlt, aber bei den Proben der asiatischen Herkunft zur Herkunfts-Lokalisierung führt.

Für Paprika ist eine Abfrage der Herkünfte nach dem oben dargestellten Modell gar nicht möglich, obwohl die angegebenen Kennzahlen nicht wesentlich schlechter als die des Pfeffer-Modells erscheinen. Die graphische Auswertung verdeutlicht die sehr stark ungeordnete Aufstreuung ohne systematische Trenneffekte, Abb. 4.2-11.

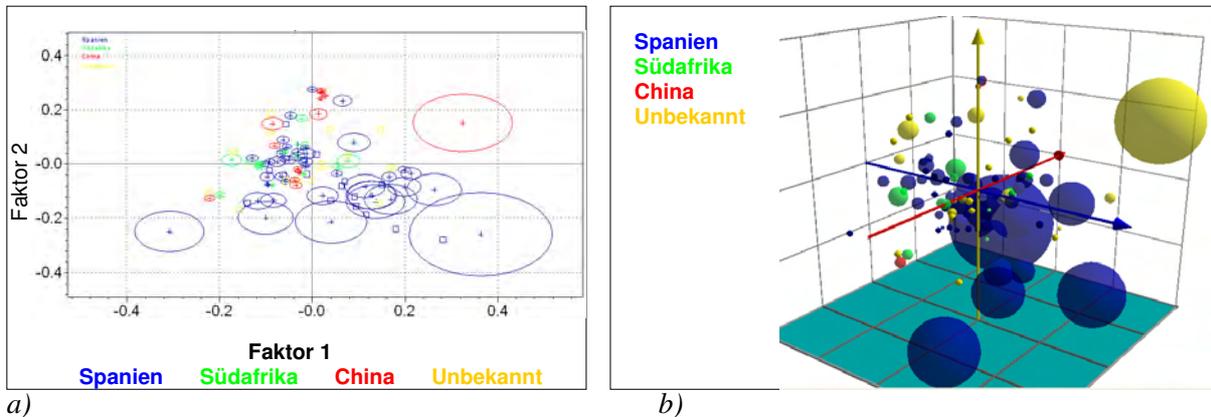


Abb. 4.2-11: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen in der Unterscheidung von Paprika-Herkünften (Spanien, Südafrika, China, Unbekannt) mittels NIRFlex N-500; für a) die ersten zwei Kalibrierfaktoren und b) die ersten drei Kalibrierfaktoren

Bei Paprika ist es nun hilfreich, das Gesamtkollektiv um die Proben unbekannter Herkunft und zugleich um die chinesischen Proben zu reduzieren, so dass mit *Spanien* und *Südafrika* lediglich 2 zu unterscheidende Herkünfte verbleiben.

Die entsprechende Cluster-Darstellung bestätigt diesen Befund (nur 2-Spanien-Proben außerhalb des Zielclusters, vorher 9, vgl. Tab. 4.2-4 u. Abb. 4.2-12). Insgesamt werden weniger Proben im “falschen“ Cluster vorhergesagt; Tab. 4.2-5.

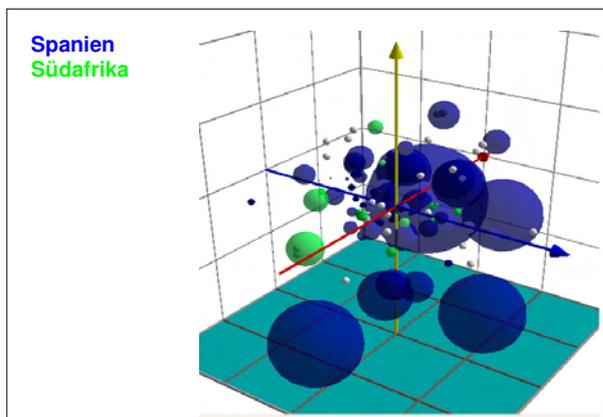


Abb. 4.2-12: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Paprika-Herkünften mit reduziertem Kollektiv (Spanien, Südafrika) mittels NIRFlex N-500

Tab. 4.2-5: Übersicht Cluster- und Probenzahlen in der Unterscheidung von Paprika-Herkünften mit reduziertem Kollektiv (Spanien, Südafrika) mittels NIRFlex N-500

Probenverteilung		Probenzahl		Anzahl Cluster
Paprika-Herkunft	Probenzahl C-Set / V-Set	außerhalb V-Cluster	falscher V-Cluster	
Spanien	41 / 18	0	2	14
Südafrika	11 / 4	2	0	10
Total	52 / 22	2	2	24

Für Kräuter werden entsprechend des besseren Niveaus, s.o., bereits aus den vorbehandelten Spektren die Ansätze von herkunftsspezifischen Bündelungen erkennbar, Abb. 4.2-13. Weiterhin sind ganz offensichtlich einzelne Effekte wie Ausprägungen bei etwa 6.000 cm^{-1} nachweislich den verschiedenen Herkünften zuzuordnen, Abb. 4.2-14.

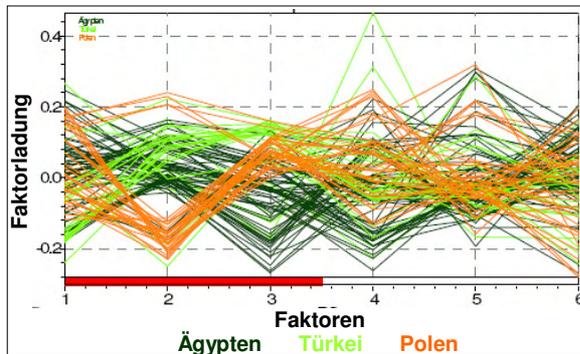


Abb. 4.2-13: Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500

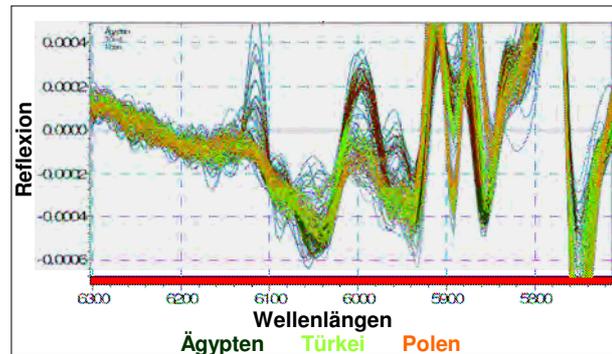


Abb. 4.2-14: Ausschnitt ($5.700\text{--}6.300\text{ cm}^{-1}$) aus vorbehandelten Spektren im Modell zur Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500

Wie nach Abb. 4.2-15 anzunehmen ist, sind faktisch mehr als 3 Kalibrierfaktoren für das Kräuter-Modell nicht sinnvoll. Eine Auftragung der PRESS-Werte zeigt dazu deutlich, dass über alle verfügbaren Proben nach diesem Kalibrieransatz die hauptsächlich verwertbare Menge an spektralen Informationen bereits bei Berücksichtigung von 3 Faktoren enthalten ist.

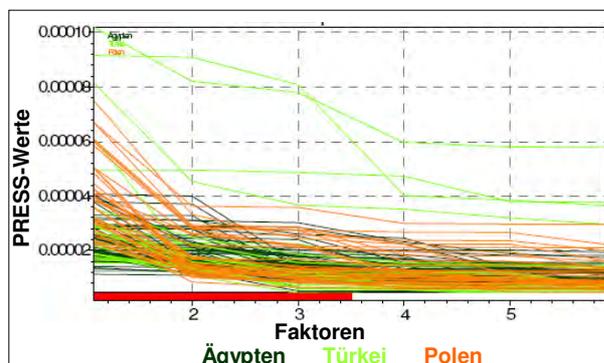


Abb. 4.2-15: Ermittlung nötiger Kalibrierfaktoren über die Auftragung der PRESS-Werte gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500

Das heißt, es können Clusteragglomerate einzelner Herkünfte stellenweise ohne nennenswerte Überschneidungen abgetrennt werden. Es ergeben sich aber auch relevante Probenzahlen, die ganz offensichtlich nicht im Hauptcluster lokalisiert sind, Abb. 4.2-16. Diese Verhältnisse bestätigen die Kennzahlen aus Tab. 4.2-4 und machen damit deutlich, dass das Modell noch nicht ausgereift erscheint.

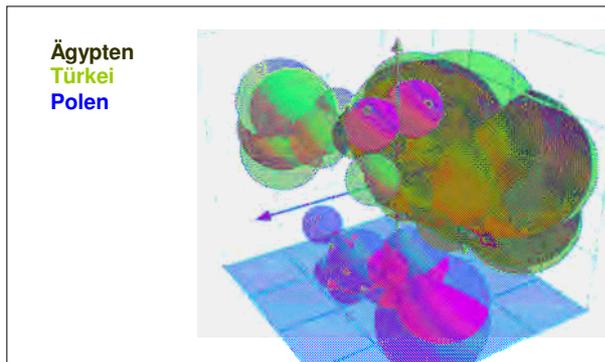


Abb. 4.2-16: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen der ersten drei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Kräuter-Herkünften (Ägypten, Türkei, Polen) mittels NIRFlex N-500

Erntejahrgänge

Zur Untersuchung zum Einfluss der Ernte-Jahre konnte für Pfeffer nahezu das gesamtverfügbare Kollektiv ohne weitere Unterteilung eingesetzt werden, so dass insgesamt 338 Proben aus den Jahren 2004, 2005 und 2006 in die Kontrollen gingen. Für Paprika standen nur 103 Proben aus verschiedenen Ernten zur Verfügung, von denen auch noch einige Proben wegen hoher PRESS- oder Residualwerte herausgenommen wurden. Somit gingen nur 81 Proben in die Kalibrierung ein. Für Majoran - als Beispiel einer Kräuterart - konnten 48 Proben verwendet werden.

Für Pfeffer und Paprika wurde die typische Vorbehandlung mittels Glättung (sa3), Normierung (SNV) und 2.Ableitung (dg2) als gut geeignet erkannt; für Majoran lieferte die Kombination aus Glättung (sa3), Normierung (SNV) und 1.Ableitung (dt1) bessere Ergebnisse.

Für Pfeffer resultierte ein Modell mit 4 Kalibrierfaktoren, das teilweise abgetrennte Lokalisierungen beinhaltet, wobei die ersten beiden Faktoren bereits erste Trenneffekte bedingen, Abb. 4.2-17.

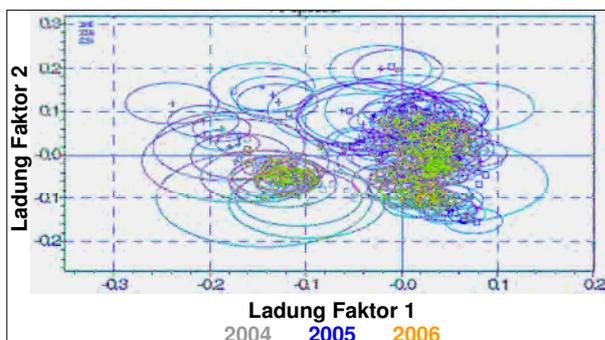


Abb. 4.2-17: Clusterbildung als Auftragung der Faktorladungen von zwei Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Pfeffer-Ernten (2004, 2005, 2006) mittels NIRFlex N-500

Weitere Faktoren führten jedoch nicht zu eindeutig besseren Verhältnissen (spektrale Information gegenüber Eigenschaft), um die vorhandenen Variationen eindeutig zu erfassen, bzw. sinnvoll zusammen zu führen.

Entsprechend werden aus Abb. 4.2-18 a/b bei Verwendung von 4 Kalibrierfaktoren für Pfeffer, bzw. 6 Kalibrierfaktoren für Paprika lediglich unscharfe Bündelungen erkennbar.

Für Pfeffer ist noch eher als für Paprika zu vermuten, dass grundsätzlich gemeinsame spektrale Informationen vorliegen.

Es muss aber fraglich bleiben, ob diese spektralen Gemeinsamkeiten zwingend mit der Variation in der Ernte, oder nicht vielmehr mit einer anderen, zufällig analog verlaufenden Eigenschaft korrelieren.

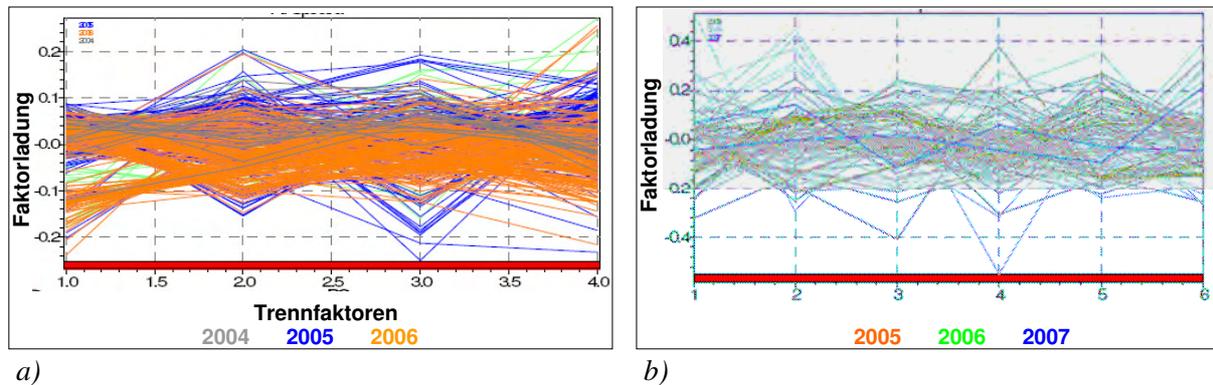


Abb. 4.2-18: Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Erntejahrgängen mittels NIRFlex N-500; für a) Pfeffer (2004-2006) und b) Paprika (2005-2007)

Auch für Majoran treten trotz einiger auffälliger Bündelungen beim zweiten Kalibrierfaktor keine brauchbaren Trenneffekte in Abhängigkeit des Erntejahrganges auf, Abb. 4.2-19.

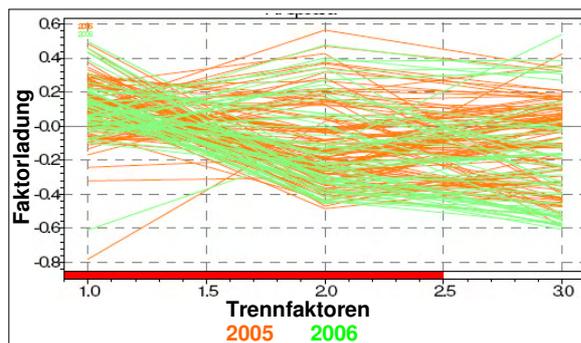


Abb. 4.2-19: Auftragung der Faktorladungen gegen die Kalibrierfaktoren in der Unterscheidung von Majoran-Ernten (2005, 2006) mittels NIRFlex N-500

Es tritt besonders für Pfeffer und Paprika erneut die bei der Unterscheidung nach Herkünften bereits erkannte Situation ein, dass viele Probenvorhersagen außerhalb des richtigen Validierclusters (Pfeffer n=85; Paprika n=22) und dagegen auffallend wenige im “falschen“ Validiercluster (Pfeffer: n=4; Paprika n=4) erfolgen, die bei Pfeffer ausschließlich und bei Paprika hauptsächlich einem Erntejahrgang zuzuordnen sind. Für Majoran ist eine Differenzierung offenbar aufgrund der insgesamt geringeren Probenzahl nicht auszumachen, Tab. 4.2-6.

Es erfolgen daher kaum fehlerhafte Vorhersagen. Die Modelle sind dennoch insgesamt nicht gut genug, um eine sichere Zuordnung nach Erntejahren zu erreichen; denn es treten im Validierset bei sogar ausreichenden Probenzahlen für Pfeffer abweichende spektrale Variationen auf, die als erhebliche Unsicherheit dafür anzunehmen sind, ob überhaupt über den Erntejahrgang ein spektraler Einfluss erfolgen kann.

Tab. 4.2-6: Übersicht Cluster- und Probenzahlen in der Unterscheidung von Erntejahrgängen von Pfeffer (2004, 2005, 2006), Paprika (2005, 2006, 2007) und Majoran (2005, 2006) mittels NIRFlex N-500

Probenverteilung		Probenzahl		Anzahl Cluster
Pfeffer-Ernte	Probenzahl C-Set / V-Set	außerhalb V-Cluster	falscher V-Cluster	
2004	13 / 5	5	0	12
2005	104 / 52	39	0	42
2006	111 / 53	41	4	31
Total	228 / 110	85	4	85
Paprika-Ernte				
2005	25 / 12	10	1	13
2006	30 / 12	11	3	12
2007	1 / 1	1	0	1
Total	56 / 25	22	4	26
Majoran-Ernte				
2005	30 / 13	2	2	4
2006	2 / 3	2	0	2
Total	32 / 16	4	2	6

5. Ergebnis-Diskussion

5.1. Analytische Leistungen, Folgen und Chancen

Vergleich der für Pfeffer und Paprika erhaltenen NIRS-Methoden-Leistungen mit bisherigen Literaturdaten; Bezug zu bestehenden Anforderungen

Bei den erreichten Analysen-Sicherheiten für die quantitative Bestimmung von Qualitätsparametern für Pfeffer fallen insbesondere die Ergebnisse für den vorrangig wertbestimmenden Inhaltsstoff Piperin auf. Es resultiert für die hier am NIRFlex N-500 erstellte Methoden-Entwicklung ein Schätzfehler (SEP) von 0,37 %. Aufgrund der belegten guten Korrelation dieser Kalibration (RSQ: >0,9) ist der geringfügige Abfall gegenüber einem Vergleichsmodell aus der Literatur mit einem (vergleichbaren) niedrigeren Schätzfehler (SECV: 0,21 %) hinzunehmen, da u.a. für dieses Lit.-Modell lediglich Korrelationen um 0,8 belegt werden konnten [SCHULZ ET AL., 2005].

Gerade bei der hier erreichten, relativ guten Korrelation ist die soweit gewährleistete Methoden-Sicherheit als geeignet dafür anzusehen, um Pfeffer-Partien hinsichtlich des nachgefragten ISO-Grenzwertes von mindestens 4 % (Piperin i.TM) sicher zu prüfen und entsprechend zu bewerten [ISO 959-1/2, 1998].

Dabei führt die Methoden-Entwicklung am NIRFlex N-500 bei Piperin und bei allen weiteren untersuchten Kennzahlen (für Pfeffer und Paprika) zu besseren Leistungen, als sie mit einem NIRVIS-Spektrometer erreichbar sind. Als Ursache dafür sind vor allem die verbesserten Bedingungen bei der Proben-Vermessung hervorzuheben, weil die spektrale Erfassung der auf eine große Glasscheibe geschütteten (statischen) Proben offenbar sehr viel günstiger gelingt als vergleichsweise eine Messung mit einem Sondenkopf, der durch das Probenmaterial bewegt (bzw. „gerührt“) werden muss.

Mit dieser NIRS-Methoden-Entwicklung für Pfeffer ist es darüber hinaus möglich, anhand des festgestellten Piperingehaltes innerhalb eines Pfefferwaren-Pools schnell und einfach Piment-Ware eindeutig zu erkennen. Denn Pfeffer-Proben besitzen nach den in diesen Untersuchungen bestätigten Erfahrungen faktisch nur Piperin-Gehalte über 2,5 %, während die entsprechenden Werte für Piment stets unter 1 % Piperin liegen. Diese Spanne ist ausreichend, um unter Berücksichtigung der festgestellten Methodenunsicherheit (2 SEP; BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1) unbekannte Proben aufgrund des Piperin-Gehaltes - etwa noch während der Annahmephase oder im Prozessverlauf - als Piment bzw. als Pfeffer zu identifizieren.

Die erreichten Leistungsparameter für etherisches Öl in Pfeffer (SEP: 0,48 %; RSQ: bis 0,85) erscheinen demgegenüber weniger günstig im Vergleich zu verfügbaren Lit.-Daten (SECV: 0,21 %; RSQ: 0,91), die schon für verschiedene Pfefferprodukte publiziert wurden [SCHULZ ET AL., 2005].

Da jedoch der hier erreichte systematische Fehler (bias: max. 0,017) als unbedeutend anzusehen ist, kann die entsprechende NIRS-Methodenleistung für etherisches Öl in Pfeffer (unter Berücksichtigung der üblichen Analyt-Spanne im Handelsgut) noch als ausreichend und somit als geeignet angenommen werden. Diese Folgerung gilt deshalb, weil die nach ISO-Norm 959-1/2 gestellte Anforderung von mindestens 1 % etherisches Öl i.TM für gemahlene, bzw. mindestens 2 % i.TM für ganzen schwarzen Pfeffer es erlaubt, diese NIRS-Methode als zumindest orientierend einzusetzen, um damit Minderqualitäten ausreichend genau zu identifizieren.

Für den Inhaltsstoff Wasser (in Pfeffer und Paprika) werden weniger gute Methoden-Leistungen im Vergleich zu schon früher publizierten Befunden erreicht, die von sehr verschiedenen pflanzlichen Materialien ermittelt wurden; u.a. [CZARNIK-MATUSEWICZ, 1999; AULRICH, 2005; ZEISS, 2008].

Tatsächlich erscheinen die hier belegten Leistungen (SEP für Pfeffer: ca. 1,5 %) sogar deutlich schlechter als sie vergleichsweise für unterschiedliche Lebensmittel und Futtermittel mit eindeutig besseren Voraussetzungen zum Nachweis des anteiligen Wassers berichtet wurden, s.o.. Die Ursache für diese auffällig schlechte und noch unzureichende NIRS-Methoden-Qualität zur Bestimmung des Wassergehalt in Pfeffer liegt offenbar in der auffälligen Inhomogenität des (hiesigen) Probenmaterials, die indirekt mit dem bei diesem Inhaltsstoff relativ ungünstigen RSQ-Wert von nur 0,8 begründet werden kann.

Auch für Paprika wurde ein nur ähnlich schlechtes Leistungsniveau für die NIRS-Vorhersage von Wasser (SEP: 1,2 %; RSQ: bis 0,86) ermittelt. Demgegenüber haben asiatische Arbeitsgruppen über vergleichsweise wesentlich bessere Ergebnisse für Paprikapulver berichtet (SEC: 0,3-0,6 %; RSQ: 0,92-0,99); u.a. [BAE ET AL., 1998; UNIVERSITY OF SEOUL, KOREA, 2007].

Auch wenn dort die NIRS-Methoden-Entwicklung wieder lediglich über die Kalibrationen des gesamten zugrundeliegenden Probenkollektive erfolgte (mit entsprechend resultierenden SECV-Werten) und keine repräsentative Validation mit einem separaten, unabhängigen Probenkollektiv vorgenommen wurde (um SEP-Werte zu erhalten), erscheinen die Zahlen-Unterschiede zwischen beiden Leistungsparametern (SECV zu SEP) als gravierend. Daher müssen die hier erreichten Methoden-Leistungen für Wasser als noch nicht ideal angesehen werden.

Die für Paprikaprodukte wichtige Prüfung der "Schärfe" (Inhaltsstoff: Capsaicin) kann aufgrund der ermittelten Leistungsdaten weitgehend sicher sogar bis in den Bereich unter 1 % erfolgen. Denn die am NIRFlex N-500 entwickelte NIRS-Methode für Capsaicin gewährleistet eine günstige geringe Methoden-Unsicherheit (2 SEP = ca. 0,08 %; RSQ: 0,97). Daraus folgt, dass die üblicherweise produktwichtigste Prüfung am Paprika-Probenmaterial ohne Bedenken per NIRS ausgeführt werden kann.

Wie zu erwarten, erscheinen diese Leistungsdaten bei der NIRS-Methoden-Entwicklung am NIRVIS weniger gut (SEP 0,06 %; RSQ 0,94); es gilt dafür wieder die schon oben angegebene Begründung.

Vergleichende Untersuchungen, die wieder von BAE ET AL. ausgeführt wurden, bestätigen, dass gute Korrelationen (RSQ: 0,94) für dieses Prüfgut erreichbar sind (bei HPLC-Referenzmessungen). Weitere (Leistungs-)Angaben machen die Autoren leider nicht; demgegenüber liefern KWON ET AL. von Paprikapulver komplette und günstige, vergleichbare Leistungsdaten (wie SEC: etwa 0,01 %; RSQ: 0,8); u.a. [BAE ET AL., 1998; KWON ET AL., 2003].

Aus einer entsprechenden NIRS-Methoden-Entwicklung zur Untersuchung von Capsaicin-Gehalten in pharmazeutischen Zubereitungen, für die von vornherein hohe Anforderungen hinsichtlich der Produkt-Reinheit und Material-Homogenität gelten, resultierten zwar wieder gute RSQ-Werte (0,90-0,97), aber es konnten lediglich Schätzfehler (SEP) von 0,02-0,05 % erreicht werden. Mit diesem Ergebnis wird dennoch die entsprechende NIRS-Methode von den Autoren als nutzbar und als ausreichend empfindlich angesehen, um in pharmazeutischen Produkten (mit ca. 3 % Capsaicin und mehr) eine Prüfkontrolle nach den Vorgaben eines Arzneibuches ausführen zu können [CZARNIK-MATUSEWICZ u. KORNIEWICZ, 1998].

Im Vergleich dazu können daher die hier erarbeiteten NIRS-Leistungsdaten für Capsaicin als bemerkenswert guter Befund gelten (gerade auch mit den sehr niedrigen, zu vernachlässigenden bias-Werten), so dass die dabei zugrunde liegende NIRS-Methode zur nahezu uneingeschränkten Anwendung bei üblichen Paprika-Gewürz(-Produkten) mit mehr als etwa 0,1 % Capsaicin empfohlen werden kann.

Diese Folgerung gilt um so mehr, weil die mögliche Methoden-Unsicherheit, die an sich aus den Untersuchungen an pharmazeutischen Paprikapulvern resultierte, um ein Mehrfaches größer ist als die der Referenzmethode (bezogen auf die „Wiederholbarkeit“ nach DIN ISO 5725-1, s.o.).

Da z.B. für „nicht scharfes“ Paprikapulver (<0,003 % Capsaicin i.TM) nur eine banale Qualitätsprüfung gilt (ISO-Norm 7540), müssen nur die sogenannten „Industriestandards“ abgeprüft werden, deren Capsaicin-Gehalte um mindestens den Faktor 10, meist aber ca. 100fach höher liegen, so dass die entwickelte NIRS-Methode für solche betriebliche Anwendungen bei der Paprika-Qualitätskontrolle eingesetzt werden kann.

Die hier durchgeführte NIRS-Methoden-Entwicklung anorganischer Anteile (Asche, „Sand“) kann ebenfalls als erfolgreich bewertet werden, obwohl an sich vorausgesetzt werden kann, dass von diesem Analyt-Material keine direkte Beeinflussung des NIR-Lichtes ausgeht.

Immerhin muss hier einschränkend festgestellt werden, dass die oftmals nur zufällig erscheinenden, verschiedenen Korrelationen aus der Pfeffer- oder Paprikamatrix zu daraus extrahierbaren Informationen führen, die offenbar nicht immer verlässlich sind. Jedoch haben verschiedene, frühere Untersuchungen an sehr unterschiedlichen Lebensmitteln und Futtermitteln schon belegt, dass auch für diese Substrate grundsätzlich sichere NIRS-Analysen z.B. des Asche-Gehaltes möglich sind; u.a. [BERARDO, 1992; CZARNIK-MATUSEWICZ, 1999; AULRICH, 2005; ZEISS, 2008].

Begründet werden diese überraschend günstigen Verhältnisse damit, dass die Mineralanteile z.B. Bindungen mit dem Eiweißanteil eingehen und dann diese Eiweiß-Mineral-Assoziat NIRS-wirksam werden.

Dabei wurden Schätzfehler bis unter 0,5 % (SEP) und gute Korrelationen mit RSQ-Werten deutlich über 0,9 erreicht. Diese Verhältnisse treffen jedoch für die hier ermittelten Methodenmodelle von Pfeffer- und Paprika-Proben nur bedingt zu. Dennoch erscheint zumindest das für Pfeffer am NIRFlex N-500 aufgestellte Modell mit einem Schätzfehler (SEP) von 0,4 % für Asche aussichtsreich genug, um die Anwendung dieser NIRS-Methode im Gewürz-Kontroll-Labor einzuführen. Dabei besteht die Aussicht, dass dort über weitere Routine-Analysen wieder so viele Erfahrungen resultieren (d.h. die Kalibrationskollektive soweit ergänzt werden können), dass eine weitere Methoden-Optimierung möglich ist und der Maximal-Grenzwert für Asche (mit 6,0 % i.TM; ISO 959-1/2, 1998] zukünftig sicher abgeprüft werden kann.

Diese Annahme gilt vor allem deshalb, wenn dabei vergleichend die Präzision der Referenzmethode berücksichtigt wird; denn dieses methodisch triviale, aber vom Aufwand her kritisch aufwendige (gravimetrische) Verfahren kann sehr geringe Analyt-Mengen sicher erfassen, so dass die o.a. Optimierung langfristig gut möglich sein wird.

Entscheidend ist jedoch, dass eine sehr große Differenz zwischen den üblich typischen Gehaltsspannen (an Asche) und der entsprechenden Grenzwert-Anforderung nach ISO-

Norm besteht und deshalb schon die Anwendbarkeit der NIRS-Methode auch mit schwächeren Leistungsdaten möglich ist bzw. ihre damit erhaltenen Daten zur entsprechend sicheren Gewürz-Beurteilung genutzt werden können.

Für Paprika kann eine vergleichbare Voraussetzung nicht in diesem Maße gelten, da die dafür ermittelte, noch bleibende, methodische Unsicherheit mit einem zu hohen Wert von 1,6 % charakterisiert werden muss. Damit kann eine übliche und zuverlässige Bewertung der Proben, ob sie z.B. noch sicher unter dem geforderten ISO-Höchstwertes von max. 6,5 % [ISO 7540, 1984] liegen, nicht mehr gewährleistet werden.

Für den Inhaltsstoff „Sand“ kann die entwickelte NIRS-Methode zur Untersuchung bei Pfeffer aufgrund des dabei erreichten, überraschend sehr niedrigen Schätzfehlers (SEP: <0,1 %) auch bei ungünstig niedrigem Bestimmtheitsmaß (RSQ: <0,8) noch als nutzbar gelten, da der Anforderungswert von 1,2 % i.TM nach ISO-Norm sehr deutlich und hier mit mindestens 0,5 g/100g über dem Median-Wert der „Sand“-Gehalte aktueller Warenbestände liegt [ISO 959-1/2, 1998].

Für den gleichen Analyt in Paprika wurde demgegenüber eine (maximale) NIRS-Methodenunsicherheit von etwa 0,4 % (= 2 SEP) festgestellt; darüber hinaus gelten weniger klare Verhältnisse bei der Festlegung eines möglichen Median-Wertes (für „Sand“) in dieser Probenmatrix, so dass unter Berücksichtigung des bekannten ISO-Anforderungswertes (max. 1,6 % i.TM) keine sicheren Proben-Bewertungen aufgrund der dafür erhaltenen NIRS-Vorhersagen vorgenommen werden können [ISO 7540, 1984].

Weitere ebenfalls beurteilungsrelevante Bestandteile organischer Art wie Fett oder Ballaststoffe lassen bekanntermaßen aufgrund der entsprechenden Molekülstrukturen eine gute NIRS-Messbarkeit erwarten. Für beide Prüfparameter ist am NIRFlex N-500 für Paprika, nicht aber für Pfeffer eine gute Korrelation festgestellt worden (RSQ-Werte Paprika: >0,9; Pfeffer: <0,9).

Bei der NIRS-Methodenentwicklung für Fett ergaben sich leicht erhöhte Schätzfehler (SEP_{Pfeffer}: 0,6 %, SEP_{Paprika}: 0,9 %) im Vergleich u.a. zu Lebensmitteln und Futtermitteln, die von vornherein u.a. günstigere Gehaltswerte-Verteilungen dieses Analyten in ihren Probenkollektiven bieten können und daher hinsichtlich der möglichen Methoden-Leistungen bessere Voraussetzungen zur NIRS-Analyse bieten.

Für Ballaststoffe lagen die SEP-Werte aus verschiedenen Methoden-Entwicklungen (NIRFlex N-500, NIRVIS) bei etwa 3-4 %_{Pfeffer}, bzw. 2-2,5 %_{Paprika}; und damit wesentlich höher als bei vergleichbaren Literaturwerten (bis unter 1%). Diese Vergleichswerte wurden jedoch u.a. an feinpulvrigen, ungefärbten Futtermittelproben oder zubereiteten Lebensmitteln erarbeitet und erklären damit die o.a. Zahlenunterschiede zu den Gewürzen, die im Gegensatz dazu hier teils als ganze, teils als grobstückige Proben in die Kalibrationskollektive eingegangen sind [BERARDO, 1992; KAYS ET AL., 1996; ANTONI, 1998].

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass nach bisherigen Erfahrungen bei der NIRS-Methodenentwicklung bei Ballaststoffen (in Gewürzen) mit einer noch deutlich höheren Fehlerrate zu rechnen ist (SEP: 10 – 15 %), die darüber hinaus noch von jeweiligen Analyt-Gehalt abhängig sein kann, u.a. [ANTONI, 1998].

Bemerkenswert ist dabei die Diskrepanz zwischen formal geforderter Genauigkeit der Ballaststoff-Analytik und der gewerblichen Beachtung dieser Leistungsvorgabe in der Praxis:

- Bei Pfeffer - ISO-Vorgabe: max. 17,5 % i.TM [ISO 959-1, 1998] - werden für weltweit bezogene Proben in der Praxis Ballaststoff-Gehalte mit einer Spanne von etwa 8 - 55 % dokumentiert. Würde dabei der mögliche Ausschluss nach dem o.a. Grenz-/Höchstwert strikt und ordnungsgemäß beachtet, müssten etwa 79 % aller Proben als „nicht der Verkehrsauffassung entsprechend“ bewertet werden. Dieser Befund erfolgt nahezu gleichartig, wenn die übliche und sehr aufwändige Referenz-Analytik oder die Befunde der NIRS-Messung zugrunde gelegt werden.
- Bei Paprika - ISO-Vorgabe: max. 30 % i.TM [ISO 7540, 1980] - gilt eine entsprechende Analyt-Verteilungsspanne von 15 - 50 % Ballaststoffen. Wieder müsste nach beiden Messungen (Referenz-Analytik, NIRS-Methode) ein Anteil von etwa 68 % aller weltweit bezogenen Paprika-Proben eliminiert werden, weil sie nach strenger Auslegung mehr Ballaststoffe enthalten als die ISO-Norm zulässt.

Wie zu erwarten, hat daher die bisher resultierende, mögliche Bewertung der Pfeffer- und Paprika-Proben hinsichtlich des o.a. Ballaststoff-Grenzwertes aktuell keine Bedeutung, d.h., der Grenzwert bleibt unbeachtet, denn andernfalls würde der Handel unmittelbar in sehr kritische Verhältnisse gelangen.

Es wird daher darauf ankommen, die bisher offenbar nur theoretische Forderung eines Ballaststoff-Grenzwertes zahlenmäßig zu revidieren und einen neuen Grenzwert mit gesicherter Sach-Begründungen festzulegen, der zugleich mit der Referenz-Analytik sicher bestätigt und mit der damit entwickelten NIRS-Methode leicht und schnell bestimmbar sein kann.

Nur dann wird ein Ballaststoff-Grenzwert einen Sinn erhalten, um damit eindeutig Minderqualitäten festlegen und erkennen zu können. Mit einer dann anwendbaren NIRS-Methode ergibt sich der Vorteil, gerade auch sehr große Lieferchargen umfassend und repräsentativ zu prüfen, weil in mehrfachen Wiederholungen diese Kontrollen an verschiedenen Teilproben der Charge ohne großen Aufwand und zügig ausgeführt werden können.

Erreichte NIRS-Methoden-Leistungen bei Gewürz-Kräutern und Trockengemüse und ihre Bewertung

Für die zur Beurteilung von Gewürz-Kräutern wichtigsten Inhaltsstoffe Wasser und etherisches Öl wurden für europaweit erfasste Proben NIRS-Methoden entwickelt, deren Leistungen mit den bisherigen Lit.-Daten aus überwiegend heimischen Kollektiven bestätigt werden [SCHULZ ET AL., 1996, 1999-1 u. 2001-1].

Insgesamt liegen auch hier wieder alle Entwicklungen am NIRFlex N-500 günstiger als diejenigen am NIRVIS.

Auf der Grundlage dieser verfügbaren Probeninformationen konnten für etherisches Öl sowohl in den Kalibrationen der einzelnen Gewürzkräuter Thymian und Majoran als auch für die Kalibration TMOB mit zusammengefasstem Kollektiv am NIRFlex N-500 sehr niedrige Schätzfehler (SEP) erreicht werden (SEP_{Thymian} : 0,15 %; SEP_{Majoran} : 0,13 %; SEP_{TMOB} : 0,22 %). Analog zu bisherigen Lit.-Daten zu Kräutern (z.B. Majoran) und würzigen Samen (z.B.

Kümmel, Fenchel) ist somit auch hier zu verzeichnen, dass die Vorhersage-Ergebnisse für die Kräuter etwa um die Hälfte besser liegen als für das Gewürz Pfeffer, s.o..

Dabei zeigt sich die mit erweitertem Kollektiv erstellte TMOB-Kalibration hinsichtlich der Korrelationen als beständig (RSQ_{Kal} 0,95; RSQ_{Val} 0,91) bei gleichzeitig niedrigstem bias-Wert (0,014) innerhalb der Kalibrationen für diese Gewürzkräuter. Diese Bestätigung der Vorhersagequalität ohne signifikanten Leistungsabfall ergibt sich erwartungsgemäß und entsprechend zu vorherigen (Projekt-)Erkenntnissen aus den Kollektiverweiterungen.

Aufgrund relevanter Unterschiede in den Norm-Vorgaben für Thymian und Majoran ist die praktische Nutzung dieser NIRS-Modelle zur Einstufung nach Mindestgehalten damit für Thymian (min. 1,0 % i.TM) als brauchbar anzusehen; das Modell für Majoran, aber nur bedingt, weil hier die ISO-Mindestmenge von 0,3 % ätherisches Öl i.TM abgesicherten Aussagen zu Anforderungs-Unterschreitungen entgegensteht [ISO 6754, 1996; ISO 10620, 1995].

Die NIRS-Methoden-Entwicklungen zur Vorhersage des Wassergehaltes in Gewürz-Kräutern erreichen das bereits für verschiedene Lebensmittelgruppen beschriebene Niveau, s.o.; sie liefern dabei aber innerhalb der untersuchten Kräutergruppe mit Schätzfehlern von etwa 0,8-1,8 % unterschiedliches Ergebnisniveau.

Für Wasser wurde für die zusammengefasste Kräutergruppe TMOB mit 0,78 % der beste SEP bei guten Korrelationen (RSQ_{Kal} 0,94, RSQ_{Val} 0,95) erzielt. Bei der betrieblichen Anwendungen darf dann jedoch ein gegenüber dem zugehörigen Schätzfehler (SEP) bedeutender systematischer Fehler (bias) des Modells von 0,22 % nicht unberücksichtigt bleiben, da dies insgesamt nach $\pm (2 \cdot SEP + bias)$; s.o. dann eine NIRS-Vorhersagegenauigkeit von nur noch $\pm 1,8$ % bedeutet. Diese sollte am besten aus der dann folgenden weiteren Materialsammlung heraus verbessert werden.

Der im ISO-Normenwerk und Deutschem Lebensmittelbuch (Leitsätze für Gewürze) typische Anforderungs-Wert von max. 12 % Wasser ist dennoch in den meisten Fällen für einen Großteil der Warenbestände zuverlässig prüfbar.

Noch günstigere Entwicklung war bei den Trockengemüsen (Zwiebel, Knoblauch) möglich, denn mit meist weniger Faktoren ergeben sich für diese Materialien bereits SEP-Werte von 0,6-0,9 % bei ausreichender Korrelation (etwa 0,9) und praktisch vernachlässigbaren bias-Werten ($<0,1$). Als günstige Vorbedingungen für solch hohes Leistungsniveau sind maßgeblich das Probenmaterial (feinpulvrig, ungefärbt) und der Arbeitsbereich (deutlich unter 10 %) zu nennen, was bereits in den Ergebnissen zu einzelnen Futtermitteln wie etwa Rapsmehl dokumentiert wurde; u.a. [CZARNIK-MATUSEWICZ, 1999].

Weil in der Warenkunde die Bedeutung der flüchtigen Anteile von Knoblauch (Allylsulfide) ähnlich zu gewichten ist wie die von ätherischem Öl in Kräutern, ist es von großem Vorteil, dass das hier neu entwickelte NIRS-Methoden-Modell zu Allylsulfiden mit Schätzfehlern unter 0,05 % im Minorkomponenten-Bereich ($<0,1$ %) anwendbar ist, obwohl nach verschiedenen Aussagen diese Größenordnung als „Grenzbereich“ für NIRS-Anwendungen beschrieben wurde; u.a. [WÜST u. RUDZIK, 1994]. Die Beherrschung des hier dokumentierten Arbeitsbereiches (etwa 0,08-0,6 %, s.o.) ist schließlich zwingend nötig, um die aus ISO-Norm 5560 geforderte Mindestmenge von 0,3 % Allylsulfide i.TM valide prüfen zu können.

Die nötige NIRS-Vorhersage-Sicherheit für Allylsulfide in Knoblauch wird dabei wie bei den NIRS-Methoden-Entwicklungen zu Capsaicin (s.o.) wesentlich durch gute Korrelationen ($>0,9$) und besonders auch durch ausreichend kleine systematische Fehler (unter 0,01 %) gekennzeichnet. Somit kann das Modell als für die Betriebsroutine anwendbar gelten, was auch anhand der vorgenommenen Warenmessungen (vgl. beispielhaft Anlage 8.4., Abb. A-6) belegt wurde.

Die Ergebnisse der hier erarbeiteten NIRS-Vorhersage-Modelle für die mineralischen Bestandteile (Asche, „Sand“) in Kräutern und Trockengemüsen sind insgesamt besser als diejenigen der Pfeffer- und Paprika-Modelle. Es bestätigen dabei die SEP-Schätzfehler mit Werten von 0,2-0,6 % für Asche für die untersuchten Kräuter- und Trockengemüse-Materialien die verschiedentlich dokumentierten sehr guten Möglichkeiten der NIRS-Technologie für die Vorhersage mineralischer Anteile; u.a. [BERARDO, 1992; CZARNIK-MATUSEWICZ, 1999].

Besonders bei den Trockengemüsen und grundsätzlich auch bei den Kräutern kann für „Sand“ ein überraschend gutes Niveau konstatiert werden. Ähnlich wie bei Pfeffer wird über SEP-Werte in der Größenordnung 0,1 % mit dagegen vernachlässigbaren bias-Werten eine verlässliche Aussage zu Analytgehalten unter 1 % ermöglicht. Dabei liegen bei den Kräutern und Trockengemüsen zusätzlich nahezu durchgängig gute Korrelationen (0,85-0,99) bei diesen NIRS-Methoden-Entwicklungen vor.

Folgen der bisherigen Methoden-Entwicklung

Da die wichtigste Folge einer NIRS-Methoden-Entwicklung schließlich die Übernahme in die betriebliche Nutzung ist, wurden die meisten der hier entwickelten, quantitativen NIRS-Vorgersage-Modelle unter Beachtung der jeweiligen Methodenleistung für erste Testphasen betrieblich installiert. Das ist deshalb möglich, weil die zugehörigen Einzelergebnisse zu Korrelationen und Vorhersagegenauigkeiten (s.o.) bereits ausreichend sind, bzw. aussichtsreich für weitere Verbesserungen liegen.

Dies gilt in diesem Umfang insbesondere noch nicht für die ASTA-Farbeeinheiten (Schätzfehler SEP und systematischer Fehler bias zu groß) sowie auch nicht für Fett und Ballaststoffe für Pfeffer, bei denen neben den noch zu großen Ergebnisunsicherheiten (aus Schätzfehlern, bzw. bias-Werten) außerdem noch zu niedrige Korrelationen (z.T. < 0,8) verzeichnet wurden.

Für die hier dargestellten Methoden-Entwicklungen resultierten Material-bezogene SOP's, indem die Kalibrationsmodelle der relevanten Prüfparameter in eine NIRS-Anwendung eingebunden wurden. Diese SOP's zu Pfeffer, Paprika/Chillies, Kräutern und Trockengemüsen wurden zur Testphase standardisiert in zwei Gewürzwerken angewendet, wobei der externe, innovative Methodenentwickler zunächst noch als Projektleiter mit der Kernaufgabe der abschließenden Wissensvermittlung und Optimierung der neuen, betrieblichen Routineabläufe unterstützte. Auf diesem Weg wird das vom NIR-Fachlabor angesammelte Wissen über Material und Methodendetails mittelfristig in die eigenständige Arbeit der QS-Abteilung der Kunden-Werke einfließen, so dass dann die Bewertung der NIRS-Vorhersage-Ergebnisse aufgrund objektiv analytischer Leistungsdaten vor Ort selbständig erfolgt.

Gegenüber der dokumentierten Situation zu Projektbeginn wurde damit die neuartige NIRS-Messoption an Gewürzen nicht nur aufgezeigt, sondern faktisch mit objektiv belegbarer Verlässlichkeit umgesetzt, wie es vorher aus Sicht der traditionellen Qualitätssicherung der Gewürzbranche überhaupt nicht vorstellbar war. Erst durch die hier praktisch erarbeitete Machbarkeit und analytisch belegte Sicherheit der NIR-spektrometrischen Messung ergeben sich jetzt neue Planungsmöglichkeiten für wesentliche Abläufe in Labor- und Qualitäts-Management des Gewürzwerks. Es resultieren daraus direkte Änderungen wie etwa Optimierungen von Rohstoff-Analysen-Plänen (Erhöhung der Anzahl geprüfter Chargen über NIRS, Reduktion der nötigen Laboranalysen), die sich direkt auf Budgetierungen und Margen auswirken.

Beispiel Pfeffer:

Im Gewürzwerk ist für monatliche, große Chargen-Lieferungen die Prüfung wichtigster Qualitätsparameter mit definierter Anzahl von Teilchargen festgelegt, s.o.. Die externe Labor-Prüfung etwa von Wasser, Asche, „Sand“, Etherisches Öl und Piperin verursacht dabei bisher Kosten von etwa 120,- EUR, liefert dabei aber nur Informationen über die aus den Einzelproben erstellte Labor-Mischprobe.

Weiterhin werden in Abhängigkeit von Lieferanten und Risikoeinschätzungen zusätzliche Prüfungen wie Fett, Ballaststoffe nötig, für die realistisch weitere Laborkosten von etwa 130,- EUR anzusetzen sind; s.o..

Nach solchem aktuellen, bereits ausführlicher mit Referenzvorgaben beschriebenen Analyseszenario (s.o.) kann durch die nun ermöglichte Nutzung der NIRS für eine 10er-Serie Pfeffer- oder Paprikaanalysen im externen Fachlabor die Reduktion der nötigen Laboranten-Arbeitszeit um etwa 70-80 % geschätzt werden. Nach aktuell anzusetzenden Personalkosten einer Vollzeit-Laborkraft bedeutet dies eine mögliche Einsparung im Wert von etwa 700,- bis 1.000,- EUR.

Wenn nach Abschluss der Testphase nur noch etwa jeder 6. Wareneingang (2 x pro Jahr) referenzanalytisch gegengeprüft wird, werden bezogen auf ein Jahr mit monatlicher Lieferung die externen Laborkosten um einen wesentlichen Anteil, etwa 2.000,- EUR, reduziert.

Bei einer Verarbeitungsmenge von jährlich über 200 t Pfeffer bedeutet allein diese Maßnahme für das Gewürzwerk eine Minderbelastung von 1 Cent pro Kilo schwarzem Pfeffer, was angesichts der Vielzahl möglicher Rezepturen und Kombinationsmöglichkeiten einen relevanten Marktvorteil bedeutet. Angewendet auf die Gesamtmenge des von der deutschen Gewürzindustrie importierten Pfeffers, etwa 20.000 t/a, s.o., stellt dies bei umfassender NIR-Nutzung in der gesamten Branche eine wirtschaftliche Einsparungsmöglichkeit von rund 200 T.EUR dar.

Abschließend wären noch getätigte Investitionen/Abschreibungen und sonstige Aufwendungen des NIR-Projektes zu berücksichtigen. Weil aber gerade die Einführung eines NIRS-Kontroll-Systems wesentlich arbeitsintensiver ist als die Pflege, wird erwartungsgemäß in den Folgejahren immer weniger Belastung anfallen.

Wesentlichster betrieblicher Vorteil gegenüber der bisherigen Kontroll-Situation in den Werken ist nun, dass es mit der nicht-destruktiven NIRS-Messung viel schneller möglich ist, höhere Probenzahlen innerhalb einer gerade angelieferten Charge zu prüfen, und somit einen breiteren Einblick in die mittlere Qualität der Ware zu erhalten. Mit dem skizzierten Verfahren können also bei nennenswerter Einsparung wesentlich mehr Erkenntnisse den Anforderungswerten gegenübergestellt werden, so dass eine höhere Sicherheit resultiert.

Das war in dieser Form bisher rein finanziell und zeitlich nicht umsetzbar; wäre aber grundsätzlich nötig, weil in der Praxis immer wieder Betrugsfälle wie das Untermischen minderwertiger Teilpartien aufgedeckt werden (s.o. zu Verfälschungen).

Zu diesen bisherigen Projekt-Ergebnissen und vor Ort geprüften Anwendbarkeiten wird bemerkenswerter Weise eine grundsätzliche Zurückhaltung wenn nicht sogar Ablehnung der QS-Mitarbeiter im Gewürzwerk berichtet. Dabei handelt es sich meist um wenig Projekterfahrene Personen, die den Umgang mit neuen – insbesondere indirekten – Verfahren sowie deren Verwendung und Bewertung erst erlernen müssen.

Da für erfolgreiche NIRS-Implementierungen die effiziente Mitwirkung der vor Ort tätigen QS-Mitarbeiter eine zwingende Notwendigkeit ist, müssen solche langjährig bewährten Denk- und Arbeitsweisen mit intensiven Schulungen und Motivationen überwunden werden.

Ungünstig ist im hier berichteten Fall dann, dass im Projektverlauf der praktischen NIR-Testphase (Rohwareneingang, Probenziehung, NIR-Scan mit Ergebnis-Ausgabe vor Ort, Versendung zur Referenz ins Labor, Rückkopplung der Referenzdaten zu NIRS-Ergebnissen) noch vergleichsweise viele nicht direkt erklärbare Abweichungen auftreten. Die Ergebnis-Übersicht von bisher - mittels hier entwickelter NIRS-Modelle - in betrieblicher Routine erhaltenen Aussagen ergibt, dass:

- etwa 65 % aller vermessenen Proben unauffällig und wegen ausreichender Sicherheiten zum Anforderungswert (nach oben/unten) als zufriedenstellend und akzeptabel anzusehen sind;
- etwa weitere 25 % der Messproben zumindest Grenzwert-kritisch sind; vor allem bei Mehrfachmessungen, bei denen noch unzureichende Stabilitäten der Vorhersagen auftreten (starke Streuung um den Anforderungswert);
- schließlich noch etwa 10 % aller Probenmessungen solche NIRS-Ergebnisse liefern, die gar nicht verwertbar scheinen.

Eine abschließende (internationale) Validierung, um etwa im Handelsverkehr mit Dritten gesicherte Ergebnisse abgeben zu können, ist vor diesem Szenario zwar noch nicht direkt möglich, wird aber nach weiteren Verbesserungen erfolgen können. Dazu wurden die Ergebnisse bereits in verschiedenen wissenschaftlich Gremien vorgestellt (Jahrestagung Lebensmittelchemische Gesellschaft, Fachverband der Gewürzindustrie, NIR-Anwender-treffen).

Weitere sinnvolle Methoden-Entwicklungen

Aufgrund der hier erhaltenen, analytischen Indizien zu qualitativen Unterscheidungen anhand von vorhandenen spektralen Informationen (z.B. Herkunftsunterscheidung) werden für Kräuter und evtl. auch für Pfeffer Weiterentwicklungen möglich sein, wenn sie auch hier noch nicht gänzlich ausgeschöpft werden konnten, s.o.. Die Ergebnisse geben aber bereits einen Hinweis auf eventuell machbare, sichere Herkunftsanalysen; wie auch an anderer Stelle bereits aufgezeigt; u.a. [SCHULZ ET AL., 2003].

Vor dem bereits dargestellten Hintergrund von immer wieder auftretenden Warenvermischungen mit billiger Ware, ist dies ein absolut wichtiger Ansatz, der sich mittel- oder langfristig auch ökonomisch bewährt.

Weiterhin werden die hier erhaltenen Erkenntnisse zur sicheren Unterscheidbarkeit und auch eindeutigen Identifizierbarkeit verschiedener Probenmaterialien mittels NIRS-Messungen die NIRS-Methodenerstellung für Identitätsbestätigungen von Fertigwaren vorantreiben können. Entsprechende Aussichten wurden bereits dem Markt präsentiert und konnten im Wesentlichen hier bestätigt werden; u.a. [ISENGARD u. KÖSTLER, 2001; ZEISS, 2008; BAJOVIC, 2002].

Solche Bestätigungen werden bereits im Gewürzhandel gefordert, um für Gewürzmischungen oder Compounds zur Weiterverarbeitung über das NIRS-Protokoll z.B. die Zusammensetzung (Mischungsverhältnisse, teure Komponenten, etc.) entsprechend einer definierten, vertraglichen Vorgabe zu belegen („ja/nein“-Freigabe-Entscheidung).

Die Ausweitung der quantitativen NIRS-Anwendung zur Bestimmung des Piperins auf Pfeffermischungen (z.B. „Bunter Pfeffer“) und Pfefferprodukte (z.B. gefriergetrocknet, Saucen, etc.) erscheint aufgrund der hier dokumentierten hohen Verlässlichkeit der Methode aussichtsreich. Die weitere Optimierung und Verbreitung ist marktrelevant, da die Schärfe als wichtigster Faktor dieser Produkte gelten kann und solche schnellen und kostengünstigen

Bestätigungen am Markt (Zwischenhändler, Handelsketten) bereits für die Endprodukte abgefragt werden.

Als zukünftige Herausforderung ist nach den hier erreichten Leistungen die Nutzung der FT-NIR-Gerätetechnologie bei Paprikaprodukten für die sichere Bestimmung der Capsaicin-gehalte bis unter 0,05 % zu sehen. Solcher Erfolg sollte sich entsprechend der bisherigen erhaltenen Leistungen, s.o., dann einstellen, wenn Proben-Materialien definiert und standardisiert, bzw. etwa intensiv aufbereitet vorliegen. Die verschiedenen Ergebnisse zu Capsaicin und auch anderen Inhaltsstoffen (etwa Piperin, Allylsulfide) belegen, dass bei eng begrenztem Arbeitsbereich, bzw. geeigneter statistischer Verteilung der Gehaltsspannen sehr hohes Leistungsniveau möglich ist.

Begründet auf die hier im Detail bestätigten, schon vorliegenden Erkenntnisse zu pflanzlichen Materialien wird diese Gerätetechnologie viel breitflächiger auf den Bereich der für die Gewürzbranche noch wirtschaftlich relevanten Gewürze (wie Koriander, Kümmel, Muskat, Senf) und auch auf das Spektrum der weiteren Kräuter und würzigen Samen (u.a. Petersilie, Bärlauch, Salbei, Kümmel, Fenchel, Dill) anzuwenden sein, besonders weil eine grundsätzliche sichere Beherrschung abgefragter Qualitätsparameter ja bereits mehrfach dokumentiert wurde; u.a. [SCHULZ ET AL., 1996 u. 2004; ANTONI, 1998; FINK, 2003].

Schließlich sind aufgrund der hier aufgezeigten guten NIRS-Erfassung aroma-relevanter Substanzen (Piperin, Capsaicin, Allylsulfide) mit entsprechender analytisch belegter Methodenleistung NIRS-Methoden-Entwicklungen für risikobehaftete Aromastoffe (z.B. Cumarin) vorstellbar. Vor dem Hintergrund europaweiter Diskussion um deren Bedeutung und Begrenzung in Lebensmitteln und Verarbeitungsprodukten wäre dies hilfreich, denn für Cumarin in Zimt wurden Gehalte bis 10.000 ppm bekannt. Geeignete NIRS-Methoden mit valider Aussagefähigkeit bis unter 1 % können nach den hier erhaltenen Leistungsdaten, s.o., somit in der Erkennung hochgehaltiger Zimt-Warenbestände genutzt werden.

Für eine weitergehende Etablierung von NIR-Applikationen in der LM-Branche ist die Frage von Geräte-Standards und -Kompatibilitäten zu klären. Dabei ist es rein praktisch zunächst nötig, auf technischer Ebene einen gemeinsamen Standard zu finden (Wellenlängen, Auflösung, ...). Wie hier gezeigt wurde, sind Portabilitäten bei FT-NIR-Geräten mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen und Auflösungen möglich; diese sollten aber nicht die Regel sein, zumal die unproblematische Portabilität unter technisch differierenden Geräten (etwa FT-NIR zu Dioden-Array) erst belegt werden muss.

Dies ist für weitere Entwicklungen etwa von Netzwerken, s.o., eine absolut dringliche Frage, da bereits in der gesamten LM-Branche unterschiedliche Geräte vorhanden sind, die bisher, außer in einzelnen Sektoren (Milch, Getreide) als Insellösungen fungieren. Die verschiedenen Hersteller sollten dazu ein vorderstes Interesse haben, die Geräte kompatibel zu gestalten, um nicht am Markt von anderen Lösungen überholt zu werden.

Wie außerdem aus dieser Arbeit deutlich wurde, ist es dabei nötig, Voreinstellungen wie Datenvorbehandlungen oder Kollektivzusammensetzungen zu prüfen, bzw. abzugleichen, um darauf begründete Unterschiede in den NIRS-Methoden-Entwicklungen direkt erkennen zu können.

NIRS-Entwicklungen ohne Aussicht auf besondere Verbesserungen

Aktuell wird aus dem bearbeiteten Gesamtprojekt die Umsetzung von weiteren Herkunfts- oder Erntejahrgangs-Bestimmungen mittels NIRS nicht weiterverfolgt, weil außer bei Kräutern mit dem verfügbaren Probenmaterial schlicht keine sicheren Bewertungsdaten produziert werden konnten, s.o..

Ob dazu weitere Erfolge möglich sein werden, hängt wesentlich davon ab, ob zukünftig Probenmaterial aussagefähigere spektrale Informationen liefern kann. Für Pfeffer scheint das aufgrund der hier vorhandenen Detailkenntnisse eventuell möglich, s.o.; für Paprika scheidet diese weitere Entwicklung wohl vor allem aufgrund der Vermischungs-Problematik aber grundsätzlich aus.

Die Ermittlung von Farbeinheiten mittels NIRS-Technologie kann bis hierher noch nicht als ausreichend und somit noch nicht als betriebstauglich angesehen werden. Die anhand der vorliegenden Probenmuster erstellbaren NIRS-Vorhersage-Modelle ermöglichen zwar eine grundsätzliche Nutzung; jedoch liegen Leistungsdaten und rein praktischer Arbeitsbereich noch nicht im gewünschten, betrieblich geforderten Wertebereich: der relevante Wertebereich von unter 100 ASTA kann aktuell nicht verlässlich geprüft werden.

Da aber bereits hohe Korrelationen verzeichnet werden konnten, muss offen bleiben, ob in diesem Fall etwa durch Kollektiverweiterung überhaupt eine Verringerung der Fehler (SEP, bias) und auch eine Erweiterung des Arbeitsbereiches, bzw. der Anwendbarkeit erreicht werden kann.

Die Gewürzbranche sollte daher die Bestimmbarkeit der Paprika-Farbe mittels anderer Schnellverfahren prüfen, wie etwa der Computer-unterstützten L*a b-Farbmessung, die bereits als Referenzmethode für NIRS-Arbeiten an Paprikaprodukten genutzt wurde [BAE ET AL., 1998].

Implementierung der NIR-Werte in vertragliche Regelungen

Als wichtiges Verkaufsmerkmal in der Gewürzbranche gilt die Angabe von typischen Kennzahlen in Spezifikationen oder Verkaufsblättern. Solche Spezifikationen sind am Markt üblich und enthalten z.T. bereits aus verschiedenen Schnellmethoden erhaltene Ergebnisse.

In dieser Form sollen auch die mittels hier erarbeiteter NIRS-Messung erhaltenen Kennzahlen verwendet werden, wobei dem Kunden auch verdeutlicht wird, wie diese fortschrittliche Technologie im Werk und den zugehörigen Prozessen genutzt wird. Die Auseinandersetzung der QS-Mitarbeiter mit Sicherheit und Verlässlichkeit der NIRS-Messungen stützt dabei die Bedeutung solcher Angaben.

Wesentlich ist dabei die Betonung, dass es sich um eine zielgerichtete Schnellbestimmung der für die Warenqualität wichtigsten Parameter mit einer hohen Probenzahl, also hoher Punktdichte handelt. Ergänzt wird dies mit einem Auszug aus dem aktuellen Messprotokoll der betreffenden Ware, was in den erstellten SOP's über eine automatische Druckausgabe hinterlegt wurde, wobei auch die entsprechenden Toleranzbereiche (ermittelt aus den faktischen SEP-Schätzfehlern) angegeben werden.

Konsequenz dieses nun möglichen Vorgehens ist etwa, dass Lieferanten direkt über Auffälligkeiten informiert und sofort in die weiteren Folge-Handlungen (Rückkontrolle, Referenzanalyse, ...) mit einbezogen werden können.

Es wird sich dann ergeben, dass beteiligte Gewürz-Fachleute Ihre Wareneinschätzung über diese jetzt schnell erhältlichen NIRS-Erkenntnisse ergänzen, wobei die Qualitätseinschätzung dann auch nach aktuell plausiblen Verhältniszahlen und Abschätzung vorhersehbarer Verwendungen erfolgt. Denn aus der Kombination von solchen analytischen Ergebnissen und der Erfahrung des Gewürzfachmannes resultiert erst die eindeutige Bewertung der Ware, welche dann auch Handelspartnern gegenüber vertreten wird.

Aus diesen Vorgängen und Abwägungen kann dann jeweils für die einzelnen Rohstoff-Gewürze ein neues, allgemein akzeptiertes „Qualitäts“-Profil erwachsen, was wiederum verlässlich mittels NIRS abgeprüft werden kann.

Für Pfeffer kann ein solches neues Qualitäts-Profil, was also vorliegende NIRS-Analyse-Informationen sowie bekannte typische Gehaltsspannen und allgemeine Anforderungswerte vereint, dann wie folgt aussehen:

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gehaltsspanne [%]</u>	<u>ISO-Anforderung [% i.TM]</u>	<u>Qualitäts-Profil [%]</u>
Wasser	8-15	max. 13,0	10-14
Asche	1-10	max. 7,0	3-7
Sand *	0,1-1	max. 1,2	0,1-1
Etherisches Öl	0,5-5	min. 2,0	1-4
Rohfasern *	10-35	max. 17,5	15-25
Fett	3-9	min. 6,0	5-7
Piperin	3-6	min. 4,0	3-5

* Werte für Mahlware, nach Lit. [SIEWEK, 1990; GERHARDT, 1994; ISO 959, 1998]

Das Qualitäts-Profil bildet also für jeden Parameter eine Gehaltsspanne ab, die unter Beachtung der gestellten Anforderungen und typischer Wertschwankungen begründet aus der Warenkunde für den Großteil der Rohwaren anwendbar und praktikabel erscheint.

Bei der Anwendung eines solchen Qualitäts-Profiles wird also nicht bloß stur auf die nach Normen vorgegebenen Einzelwerte fokussiert, deren Nicht-Einhaltung nach hergebrachter Sichtweise zur sofortigen Ablehnung der Ware führen würde. Vielmehr wird das gesamte Zusammenspiel aller beurteilungsrelevanten Parameter bei möglichst hoher Adaption an die Normwerte bewertet. Dabei ergibt sich automatisch eine Ausklammerung der Extreme bei gleichzeitig hohem Prozentsatz an akzeptabler Ware.

5.2. Ergänzende Darstellungen zur betrieblichen NIR-Nutzung

Erfahrungen bei SOP-Einführungen für betriebliche NIR-Netzwerke

Standardisierte Anwendungen und auch Neueinführungen sollen so verständlich in SOP's beschrieben sein, dass ungelernte Kräfte diese selbständig durchführen können. Dabei hat sich in diesem Projekt und wiederholt auch bei Methodenentwicklungen im Nicht-Gewürz-Bereich gezeigt, dass dies bei NIRS-Anwendungen im Betrieb schwierig sein kann. Denn es ergibt sich bei diesen indirekten Messmethoden immer wieder, dass gerade erst die tiefere Kenntnis der Funktionsweise des NIR-Gerätes, bzw. der NIRS-Technologie insgesamt oder auch von Besonderheiten der einzelnen NIRS-Methoden-Entwicklung nötig sind, um das angezeigte NIRS-Ergebnis richtig deuten zu können.

Hier kam es also ganz entscheidend darauf an, solche Auffälligkeiten im Projekt-Verlauf zu erkennen und dann über verankerte Operations-Charakteristika (wer macht was wann) zuverlässig an die entsprechenden Fachleute weiterzuleiten.

Dies war nach den hier entwickelten Methoden aufwandsbezogen und praktisch gerade deshalb machbar, weil solche kritischen Auffälligkeiten nur bei maximal 10 % aller Messungen auftraten, s.o.. Der Fachmann entscheidet dann etwa anhand von Original-Spektren und Warensichtung, wie weiter vorzugehen ist.

Weiterhin ist für solch erfolgreiche Implementierung von entscheidender Bedeutung, dass in den SOP's genau beschrieben wurde, welche Unsicherheiten gelten, wie diese anzuwenden sind und wie die Unsicherheit überhaupt festgelegt wurde.

Diese Details waren hinsichtlich zukünftiger Audits (übliche Laborakkreditierung nach ISO 17025, bzw. Betriebszertifizierung nach IFS) sowieso nötig. Wird so etwas unterlassen, erfolgt durch die Mitarbeiter entweder eine gänzlich ungeprüfte Freigabe oder auch eine nicht zielführende Auseinandersetzung über die Anwendbarkeit der Schnellmethode. Dies war unbedingt zu vermeiden.

Für die bisher für die Gewürzbranche aufgestellten SOP's (Pfeffer, Paprika, Kräuter, Trockengemüse) wurden dementsprechend für jeden Prüfparameter vier Signalwerte aufgestellt.

- Jeweils ein unterer und ein oberer Aktionswert, der anzeigt, wenn zu tiefe oder zu hohe Werte gegenüber dem registrierten Kalibrierbereich vorliegen.
- Weiterhin ein unterer, bzw. oberer Warnwert, wenn der als allgemeiner Arbeitbereich definierte Bereich überschritten wird.

Bei der Festsetzung dieser Werte wurden auch die Vorgaben aus Normen berücksichtigt, so dass diese Vorgaben sicher im Kalibrationsbereich angesiedelt sind.

Eine optimale Weiterentwicklung wäre die Einbindung von genormten Anforderungswerten in die Auswerte-Software, so dass bei Über-/Unterschreitung solcher Anforderungswerte eine Signal-Anzeige erfolgt.

Aussichten für Delokalisierungen

Bei Delokalisierungen ist betrieblich interessant, dass alle gesammelten Informationen unabhängig vom Standort dem NIR-Anwender verfügbar gemacht werden können. Mehrere Standorte derart miteinander zu vernetzen ist heute grundsätzlich unproblematisch. Aktuelle Geräte sind bereits über die zwingend zur Auswertung benötigten PC's netzwerk- und weitgehend auch internetfähig, so dass ein Datenaustausch immer möglich ist.

Dazu konnte hier anhand der beiden geprüften FT-NIR-Geräte gezeigt werden, dass auch bei differierenden Wellenlängenbereichen und unterschiedlich hohen Auflösungen über Software-Optionen ältere Daten eines anderen Gerätes genutzt werden können. Dabei war grundsätzlich mittels des Sondengerätes im bewegten Material (NIRVIS) und auch mit den davon abgeleiteten, konvertierten Spektren auf neuer Auswertesoftware des NIRFlex N-500 ein ähnliches Niveau erreichbar, wie mit originären Messungen am neueren NIRFlex N-500-Gerät bei geschütteten, unbewegten Proben. Das heißt, dass für angestrebte Netzwerke unter Beachtung dieser Abweichungen prinzipiell auch verschiedene Geräte eingebunden werden können.

Diese Möglichkeit für unterschiedliche Gerätetypen ist bisher noch offen, bzw. ungeprüft, s.o..

Die weiteren Aufgaben liegen dann in der Definition des Netzwerkes (zentral/dezentral, s.u.) und der Arbeitsteilung. In einem zentral gesteuerten Netz werden die Anwender lediglich mit Methoden versorgt, die sie anwenden und die Ergebnisse selbst direkt verwerten, bzw. an die zentrale Stelle leiten. Die zentrale Stelle ist für Weiterentwicklungen der Methoden oder Fehlerbehebungen verantwortlich, ebenso für Datensicherungen oder technische Neuerungen. Als besondere Neuentwicklung eines zentralen Netzwerkes kann das in Nordamerika umgesetzte *RINA* (Remote Internet Analysis) gelten. Dabei werden die NIR-Geräte selbst am Internet über eine Server-Client-Steuerung angeschlossen, so dass keine separaten Import-, bzw. Export-Arbeitsschritte mehr nötig sind. In einer solchen vollkommen zentral gesteuerten Variante benötigen die lokalen Anwender praktisch überhaupt keine NIR-Fachkenntnisse mehr. Sie können aber dennoch auf höchstem Niveau agieren, weil die zentral positionierten Experten derart direkt auf die Geräte und die Applikationen zugreifen, dass stets die neuesten Kalibrationen und Applikationen verfügbar sind und Fehler schnell behoben werden können [FOSS, 2009].

Ein bedeutender Nachteil dabei ist, dass kein Wissenstransfer auf den lokalen Anwender erfolgt, d.h. die Mitarbeiter werden über die Jahre ihre Kenntnisse und Fähigkeiten hinsichtlich der Methodik nicht verbessern. Der lokale Posten erfährt also keine Kompetenzerweiterung.

Nach Ansicht der Netzwerkbetreiber liegt aber gerade darin ein Vorteil, weil der Mitarbeiter ohne aufwändige Auseinandersetzung mit dem Gerät, bzw. der zugrundeliegenden Gerätetechnologie stets die optimale Geräteperformance nutzen kann, und somit das Vertrauen in die NIRS-Technologie gesteigert wird.

Dezentrale Netzwerke haben dagegen den Vorteil, dass die o.g. Isolation der Anwender vermieden wird. Die Anwender arbeiten selbst an den Methoden, erkennen und bearbeiten Probleme und berichten auch an die zentrale Stelle. Es bildet sich ein firmen- oder gruppeninternes NIR-Kompetenz-Team, was verschiedenste Aspekte in die Entwicklungen einbringen kann.

Arbeitsintensiv ist dann, die gesammelten Erkenntnisse zu bündeln und resultierende Optimierungen für alle Netzwerkteilnehmer verfügbar zu machen. Dabei muss unbedingt verhindert werden, dass sich durch die Kompetenz einzelner Teilnehmer verschiedene Niveaus einstellen.

Nach aktueller Erfahrung aus dem hier beschriebenen Projekt ist für ein dezentrales Netzwerk mit mindestens zwei externen Messstellen ein Projektleiter mit Assistenz für administrative Arbeiten sowie in jedem Werk ein Hauptansprechpartner mit kundiger Vertretung notwendig. Etwa 2-3 % der Arbeitszeit dieser Mitarbeiter sollten für die nötigen Arbeiten (Pflege, Aktualisierungen, etc.) eingerechnet werden und dann in die entsprechenden Kalkulationen einfließen.

Prüfung der Anbindung an Prozess-Anlagen (Mühlen, Mischer o.Ä.)

Für Absicherungen von Produktionsabläufen über online-NIR-Messungen ist die Installation von Sonden an Mixchern, Verwirblern, Trocknern, etc. sinnvoll. Hier muss aber lokal zunächst die jeweilige technische Machbarkeit gelöst werden. Nach Berichten eines in diesem Sektor tätigen Unternehmens ist die Anbringung von Sonden an Anlagen zwar an sich unproblematisch: die Daten werden von der Sonde per Funk an einen Empfänger, bzw. an das eigentliche NIR-Gerät gesandt. An schnell bewegten Anlagen (z.B. Pendelmischer) ist dies aktuell aber noch nicht machbar, weil die Funk-Übertragung durch die ständige räumliche Veränderung des Senders (Sonde) nicht störungsfrei verläuft [BOLLMANN, 2006].

Man muss also die Nutzung an statischen Anlagen erproben. Hier gilt es, die physikalischen Unwägbarkeiten (z.B. Vibrationen, optische Weglängen, etc.) zu untersuchen und für weitere Nutzungen einzustellen.

Bei Vermahlprozessen in Mühlen als statische Anwendung können diese Unwägbarkeiten wohl vergleichsweise gut ausgeräumt werden. Ähnlich wie die Nutzung von NIR-Geräten auf Mähdreschern und der folgenden Getreideverarbeitung können in der Gewürz- und Trocken-nährmittel-Branche somit etwa im Bereich der Silo-Lagerung und der großtechnischen Bewegung von Bulk-Schüttgütern (z.B. Pfeffer, Zucker, Würzen) NIR-Geräte installiert werden, wobei durch stationäre Geräte der Leistungsnaheile der mobilen Variante entfällt, s.o..

Entwicklungen für mobile Geräte

Nach verschiedenen Berichten wird der Einsatz mobiler Geräte bereits als routinetauglich beschrieben; u.a. [SCHULZ ET AL., 2001-1 u. 2001-2]. Auch in der Getreideernte werden mobile Geräte zur schnellen Ermittlung der wichtigsten Inhaltsstoffe verwendet, s.o..

Für Gewürze muss dabei beachtet werden, da sich der in diesem Projekt dokumentierte Leistungsnaheile gegenüber Züchtungsprogrammen (s.o.) bei der Verwendung von mobilen Geräten im Feldeinsatz von Gewürzbauern noch verstärken würde (eingeschränktes Wellenlängenspektrum, optische Genauigkeit, etc.).

Es ist aber der Erfolg der mobilen NIR-Geräte für Getreide als solch überraschendes Beispiel zu sehen, dass zumindest für einen zugeschnittenen Warenbereich (Pfeffer-/Kräuterplantage: Analyse etherisches Öl, Piperin) der Einsatz mobiler Geräte denkbar ist.

Solche Fortschritte müssten in engem Verhältnis mit international oder vor Ort wichtigen Organisationen (z.B. International Pepper Community *IPC*) erfolgen. Über regional verantwortliche Stellen mit verlässlicher Organisationsstruktur (in Indien z.B. Indian Spice Board) kann dann der wirtschaftliche Nutzen über den Kontakt zum kleinen Anbauer optimal erwirkt werden. Wichtig kann dabei eine Unterstützung über staatliche Stellen zur Förderung der Landwirtschaft in den Ursprungsländern sein. Schließlich ist auch die Etablierung eines werbewirksamen NIR-Kontroll-Systems mit attraktivem Logo denkbar, ähnlich wie die *FairTrade*-Strategie beim Kaffee oder die *Q+S*-Systematik bei Fleisch.

Mobile Geräte sind weiterhin dann denkbar für den Einsatz bei Verschiffung, Umschlagplätzen, Gewürzbörsen oder auch für Zollabfertigungen. Hier werden solche Geräte aufgrund der vielseitigen Einsetzbarkeit für mehrere Materialien einsetzbar sein.

6. Zusammenfassung / Summary

6.1. Zusammenfassung

Aufgabenstellung war es, zu prüfen, inwiefern die konventionelle, aufwändige Gewürz-Analytik mit NIRS-Methoden ersetzt werden kann, bzw. welche Voraussetzungen für diese Methoden-Entwicklungen zugrunde gelegt werden müssen und welche analytischen Leistungen damit erreichbar sind. Dabei war Bezug zu nehmen auf bisher schon wissenschaftlich belegte (NIRS-)Erfahrungen bei Gewürzen oder auch vergleichbaren Probenmaterialien.

Der neu zu erreichende Wissenstand sollte insbesondere für die praktische Anwendung in Gewürzhandel und –verarbeitung nutzbar gemacht werden.

Mit den Messungen sollten nicht nur individuelle, wertgebende Inhaltsstoffe erfasst werden, sondern auch Parameter, die (wie z.B. Wasser oder „Sand“) eine Fehlqualität kennzeichnen können, damit anhand eines schnell erhaltenen umfassenden NIR-Datenprofils eine möglichst eindeutige Bewertung hinsichtlich der Verwendbarkeit der verschiedenen Gewürzqualitäten vor Ort geschehen kann.

Auch eine mögliche Unterscheidung nach Art (innerhalb einer Gewürz-Pflanzen-Familie) sowie nach Ernte (Jahrgang) und Herkunft (Anbauland) sollte geprüft werden, um mit solchen erhofften Hinweisen gegebenenfalls zusätzliche Angaben machen zu können, die für den Handel bedeutsam sein können.

Bei der Entwicklung dieser NIRS-Methoden sollte auch kontrolliert werden, ob die bei den bisherigen Messungen mittels Sonden (NIRVIS) ermittelten spektralen Daten, die sich unter Bewegung des Probenmaterials ergeben, denen gleichwertig sind, die mit einem modernen Spektrometertyp (NIRFlex N-500) an großflächig geschütteten Proben in statischer Messanordnung registriert werden.

Die angestrebte resultierenden Verhältnisse, die sich dann bei der Probenkontrolle (u.a. beim Hersteller, beim Handel und beim Verarbeiter) ergeben, sollten in Beziehung gesetzt werden zum bisher konventionellen Prüfaufwand. Das sollte geschehen, damit die über die NIRS-Methoden-Nutzung resultierende Entlastung veranschaulicht werden kann (auch anhand von exemplarischen Kosten-Rechnungen), die sich bei reduziertem, noch notwendigem Arbeitsaufwand und abweichendem Geräte- und Materialbedarf ergibt.

Dafür war es nötig, den bisherigen (konventionellen) Prüfaufwand, wie er bisher durch internationale Normen festgelegt ist, entsprechend zu erfassen, damit der o.a. angestrebte Vergleich sichere Entscheidungen darüber möglich macht, in welchen Bereichen und mit welchen Probengütern die NIRS-Kontrolle sicher eingeführt und empfohlen werden kann. Ebenso sollte es notwendig sein, die Prüf-Abläufe zu charakterisieren, die mit den bisherigen NIRS-Methoden nicht ersetzt werden können.

Die hier ausgeführten Methodenentwicklungen konnten an repräsentativen Probenserien aus dem weltweiten Gewürzhandel realisiert werden (wie das bisher noch nicht beschrieben wurde), so dass auch unterschiedlich vorbehandelte Chargen (u.a. zerkleinert und nicht zerkleinert) berücksichtigt werden konnten. Mit dem Schwerpunkt auf die Massengewürze Pfeffer und Paprika gelangen exemplarische Aussagen hinsichtlich der angestrebte-verbesserten Leistungsparameter, die teils die bisherigen Literaturwerte bestätigen, aber auch vielfach noch unterbieten.

Entsprechende Kontrollen mit den soweit skizzierten Zielsetzungen wurden ebenso auch erfolgreich für wichtige Gewürzkräuter (besonders Thymian, Majoran) ausgeführt.

Wie zu erwarten, wurde nach den theoretischen bekannten Begrenzungen der NIRS-Methodik u.a. bestätigt, dass z.B. die „Sand“-Kontrolle in Gewürzen mittels NIRS unsicher bleibt, und dass Spurenkonzentrationen von wertgebenden Inhaltsstoffen (wie Capsaicin) für die (NIRS-)Routine-Kontrolle in Handel und beim Verarbeiter noch nicht im vollem Umfang empfohlen werden können.

Außerdem sollte eine qualitative Zuordnung nach Ernte oder Herkunft einer Gewürzart (z.B. Pfeffervarietäten: Vietnam, Indien, Indonesien) mittels NIRS in der Regel nicht angestrebt werden, wohingegen die Erwartung auf Identitätsprüfung bei unterschiedlichen Pflanzenarten (Pfeffer, Paprika, Knoblauch) und auch innerhalb einer Pflanzenfamilie (Labiaceae: Majoran, Basilikum, Oregano, Rosmarin) voll bestätigt werden konnte.

Weiterhin wurde skizziert, welche Gewürzkontrollen (u.a. Wasser, Etherisches Öl, Piperin) nur noch mittels NIRS geschehen sollten - und welche nun abweichenden Arbeitsverläufe (bei entsprechend reduzierten Kosten) aus diesen wissenschaftlich geführten Methodenentwicklungen resultieren.

Dafür wurden die nun erreichten Leistungen eindeutig dargestellt (für Pfeffer schwarz, Paprika, Chillies, Thymian, Majoran, Knoblauch und Zwiebel), über die in der NIRS-Methodik üblichen Qualitätskennzahlen charakterisiert und gegenüber den bisherigen Lit.-Daten diskutiert.

Im Vergleich solcher Leistungszahlen wurde dabei aufgezeigt, dass die Übernahme spektraler Daten, die mittels Sonde im bewegten Material ermittelt wurden (NIRVIS), auf ein System mit großflächig erfassbarer Probenoberfläche (NIRFlex N-500) über einschlägige Software-Optionen problemlos möglich ist, wenn auch konstatiert wird, dass die daraus abgeleiteten Methodenleistungen denen aus originären NIRFlex N-500-Messungen eher nachstehen.

Die zugrunde liegenden Probenkollektive, die zur Kalibrierung und Validierung sehr aufwändig zusammengestellt wurden, wurden nach den üblichen wissenschaftlichen Kriterien charakterisiert und individuell nach ihren (handels-)typischen Merkmalen beschrieben.

Ergebnis-Lücken, die auch nach diesen umfassenden NIRS-Methoden-Entwicklungen geblieben sind (u.a. noch vereinzelt hohe Schätzfehler etwa für Fett in Paprika/Pfeffer; noch verbesserungswürdige Korrelationen etwa für Wasser/Ballaststoffe), wurden entsprechend benannt und im Detail beschrieben, damit künftig in dieser Richtung Ergänzungen noch geschehen können.

Eine aus den Erkenntnissen dieser Arbeit abgeleitete NIRS-Arbeitsanleitung (SOP) für Kräuter (Thymian, Majoran, Oregano, Basilikum) wurde beispielhaft in den Anhang dieser Arbeit übernommen.

6.2. Summary

Aims and objectives of this project were to find out, to what extend conventional spice analysis, which is time-consuming and expensive, can be replaced by NIRS-methods, and which conditions this method-development is based on and what analytical performance can be achieved. To do so reference to so far already scientifically documented (NIRS-)experience with spices or comparable sample material was necessary.

This newly-achieved knowledge should be made useful especially for practical application in spice trading and processing.

By these measurements not only individual, value adding ingredients should be determined but also parameters (like humidity or “sand“) that indicate faulty goods, so that with a fast on hand, widespread NIR-data-profile locally a preferably distinct assessment of useability of the different spice qualities can be carried out.

Also, possible differentiation of species (within botanical familiar spice plants) and of harvest (year) and origin (land of cultivation) should be proven, so that based on these expected information additional particulars possibly meaningful to the market can be given.

Within the development of these NIRS-methods it should also be controlled whether spectral data from former measurements (NIRVIS), using a sensor stirring in the sample material, are equivalent to those, that were done on a modern type of spectrometer (NIRFlex N-500) with a wide, flat cup, where sample materials are measured in a statical mode.

The resulting conditions for quality controls (e.g. for producers, traders or processors), which were aimed for, should be related to the current conventional quality control effort. This is to point up (even with exemplarily cost-accounting) the relief using NIRS-methods, resulting from reduced but still necessary working effort and different technical and material requirements.

To do so the present (conventional) quality control effort as it is determined actually by international norms had to be registered. Then the described aspired comparison will allow assured decisions in which areas and to which samples NIRS-controls can be implemented and recommended.

In addition it should be necessary to characterize those control operations which cannot be replaced by so far established NIRS-methods.

Method development as done in this study was realized with representative sample collections from worldwide spice trade (as it hasn't been described yet), so that even varying pretreated lots (e.g. ground or whole) could be taken into account.

With the emphasis on the bulk spices pepper and paprika exemplary conclusions succeeded concerning optimized performance data aimed for, which confirm previous literature values or may even improve on these values.

Corresponding controls for important herbs (esp. thyme, marjoram) including so far determined aims were done successfully.

As expected according to already known theoretical limits of the NIRS-methodology it was stated for example, that controls for “sand“ in spices by NIRS still remain vague, and that NIRS-applications for very low concentrations (like traces) of value adding ingredients (such as capsaicin) cannot be fully recommended to traders and processors.

Furthermore NIRS-techniques should not be recommended as the ideal way of checking for qualitative characterization of harvest or origin of a spice species (like pepper varieties: Vietnam, India, Indonesia); on the other hand expectations for identity controls of different spice species (pepper, paprika, garlic) and also of species in one botanical plant family (labiates: marjoram, basil, origan, rosemary) could be completely fulfilled.

Additionally, it was shown which spice controls (e.g. humidity, volatile oil, piperin) should be done exclusively by NIRS-applications – and which operations (with thereby reduced costs) will be different now as a result of this scientifically performed method development.

In this context the achieved performance was clearly described (for black pepper, paprika/chillies, thyme, marjoram, garlic and onions), was characterized by common quality indices for NIRS-methodology and discussed adverse to previous literature values.

During such comparison of performance data it was also shown, that on the one hand transportation of spectral data – gained by using a sensor in stirred material (NIRVIS) - to a system with largescale scanning, static surface (NIRFlex N-500) by common software options can be done without problems. But on the other hand it had to be stated, that performance results derived from these spectra tend to be inferior to those derived from original NIRFlex N-500 measurements.

Sample collectives (the basis for calibration and validation) that were set up with huge effort were characterized by common scientific criteria and individually described in their typical attributes relevant to the market.

Gaps in results that still remain even after this widespread NIRS-method-development (e.g. few high estimation errors, as for fat in pepper/paprika; still enhanceable correlations, as for humidity/total fibre) are named described in detail, so that in the future additional optimization can be done.

Exemplary directions for applying NIRS-techniques (standard operating procedure, SOP) for herbs (thyme, marjoram, origan, basil) as derived from this study can be found in the annex.

7. Literaturverzeichnis

AID-1372, 2008

aid-Heft Nr. 1372: Küchenkräuter und Gewürze, aid-Infodienst, Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft e.V. (Hrsg.), 3.überarbeitete Auflage, 4-6, 8-9, 12, 20, 27, 33-39, 47, 54

ANTONI, 1998

Antoni V: Nah-Infrarot-Spektroskopie als Methode zur Bestimmung von Ballaststoffgehalten in Roh- und Grundstoffen von Ballaststoffgetränken, Diplomarbeit Universität Hohenheim, Institut für Lebensmitteltechnologie

AULRICH, 2005

Aulrich K, Böhm H: Schätzung von Inhaltsstoffen einheimischer Leguminosen mit Hilfe der Fourier-Transform Nah-Infrarot-Reflektions-Spektroskopie (NIRS). In: Heß J, Rahmann G (Hrsg.): Ende der Nische: Beiträge zur 8. Wissenschaftstagung Ökologischer Landbau, Kassel 1.-4. März 2005, 377-378

AURICH, 2009

Aurich S: Schnelle NahInfraRot (NIRS-)Analytik für die effiziente Qualitäts-Kontrolle von Gewürzen bei Lieferanten, Händler und Verarbeiter, DLR, 105 (1), 27-34a

AURICH u. BÜNING-PFAUE, 2006

Aurich S, Büning-Pfaue H: NIRS-Qualitätssicherung bei Gewürzen; Fortschritte bei der Kontrolle von Wareneingängen und von verarbeiteten Qualitäten, Lebensmittelchemie 60, (5) 131-132

BAE ET AL., 1998

Bae M-J, Han E-S, Hong S-H, Use of near infrared spectroscopy in quality control of red pepper powder, J. Near Infrared Spectrosc. 6, A333-A335

BAJOVIC, 2002

Bajović B: Versuche zur Bestimmung von Ingredienzen in Gewürzmischungen mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie, Diplomarbeit Universität Hohenheim, Institut für Lebensmitteltechnologie

BERARDO, 1992

Berardo N: Measuring Italian ryegrass quality by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). In: Murray I, Cowe I A: Making Light Work: Advances in Near Infrared Spectroscopy, VCH, 272-276

BLIEKE, 2005

Blieke A: Weinanalyse auf Basis der Fourier Transform-Infrarot-Spektroskopie, Geisenheimer Berichte Bd.55, Gesellschaft zur Förderung der Forschungsanstalt Geisenheim, Geisenheim

BOLLMANN, 2006

Bollmann/Solvias AG: NIR-Fibre-Optics, Vortrag beim 14. BÜCHI-NIRS-Anwendertreffen, 25.10.2006, Oberhausen

BOSSHAMMER, 2008

Bosshammer U: Grüner Alarm, Lebensmittel Zeitung Spezial, Deutscher Fachverlag GmbH, Ausgabe I, 14-17

BOWN, 2005

Bown D: Die neue Kräuter-Enzyklopädie - Anbau und Verwendung, Dorling Kindersley Verlag, Starnberg, 10-39, 290-293, 295-297, 348-349, 387-391

BRANDT, 2007

Brandt P: Die wirtschaftliche Bedeutung von Kaffee, Tee und Kakao - eine Übersicht für Deutschland, J.Verbr.Lebensm. 2, 393-398

BRIEBER, 2007

Brieber C-M: Qualitätsmanagement und Qualitätskontrolle. In: Salzer U-J, Siewek F (Hrsg.): Handbuch Aromen und Gewürze, Behr's Verlag, Hamburg, 2008, Kap. 4.1, 1-49

BÜCHI, 1999

Kursunterlagen: Grundkurs NIR-Spektroskopie, Büchi Labortechnik AG, CH-Flawil, Kap.3: FT-NIR-Spektrometer NIRVIS

BÜCHI, 2003

Seminarunterlagen: NIR-Grundkurs, Büchi Labortechnik AG, CH-Flawil; Kap. 2.14 – 2.21, 5.4 – 5.5, 6.1 – 6.2, 6.8, 8.4 – 8.7

BÜCHI, 2008

Beschreibung des NIR-Flex N-500 unter: www.buechigmbh.de/Polarisationsinterferometer.4149.0.html (07.05.2008 - 11:32:00)

BÜNING-PFAUE U. DILLER, 2000

Büning-Pfaue H, Diller M: Schnelle Analyse von Lebensmitteln mittels Nahinfrarot-Spektrometrie (NIRS) - Fortschritt, Anspruch und neue Möglichkeiten, Ernährungs-Umschau Heft 47, 15-20

BÜNING-PFAUE U. KEHRAUS, 2001

Büning-Pfaue H, Kehraus S: Application of near infrared spectroscopy (NIRS) in the analysis of frying fats, Eur. J. Lipi Sci. Technol. 103, 793-797

BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-1

Büning-Pfaue H, Hartmann R, Kehraus S, Urban C: NIR-Spektrometrische Untersuchungen an Lebensmitteln. In: Günzler H, Bahadir A M, Danzer K, Fresenius W, Galensa R, Huber W, Linscheid M, Schwedt G, Tölg G (Hrsg.): Analytiker Taschenbuch, Bd. 18, Springer Verlag Berlin/Heidelberg, 181-222

BÜNING-PFAUE ET AL., 1998-2

Büning-Pfaue H, Hartmann R, Kehraus S, Urban C: Near infrared spectrometric analysis of food and its achievable performance, J. Near Infrared Spectrosc. 6, A27-A33

BÜNING-PFAUE ET AL., 1999

Büning-Pfaue H, Kehraus S, Harder J: Lichtleitergestützte NIR-spektrometrische Lebensmittelkontrolle: Untersuchungen an Speiseölen und Fritierfetten, Lebensmittelchemie 53: 9-11

BÜNING-PFAUE ET AL., 2001

Büning-Pfaue H, Wambold C, Mielke K: Schnelle, nahinfrarot-spektrometrische (NIRS) Untersuchung von Eiprodukten, Lebensmitteltechnik Heft 4, 82-83

BÜNING-PFAUE ET AL., 2002

Büning-Pfaue H, Blicke A, Dietrich H, Patz C-D, Leardi R: Schnelle Fruchtsaft-Analytik mittels FT-Infrarot-Spektroskopie am Beispiel von Apfelsäften, Poster Lebensmittelchemikertag, Frankfurt

CARLE ET AL., 2005

Carle R, Schweiggert U, Schieber A: Gewürze - traditionelle Produkte mit hohem Innovationspotenzial, aid - ernährung im fokus, 5-07/05, 215-219

CZARNIK-MATUSEWICZ, 1999

Czarnik-Matusewicz H W: Near Infrared reflectance spectroscopy determination of the basic nutrient components in the rapeseed oil meal, in: Davies A M C, Giangiacomo R (Hrsg.): Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference, NIR Publications, 6 Charlton Mill, Charlton, Chichester, West Sussex, PO 18 OHY, UK, 693-696

CZARNIK-MATUSEWICZ U. KORNIWICZ, 1998

Czarnik-Matusewicz H W, Korniewicz A: Determination of capsaicin in the antirheumal plasters by near infrared reflectance spectroscopy: a comparison of statistical methods, J. Near Infrared Spectrosc. 6, A181-A184

DANZER, 2001

Danzer K, Hobert H, Fischbacher C, Jagemann K-U: Chemometrik - Grundlagen und Anwendungen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-NewYork, 81-132

DILLER, 2001

Diller M: Untersuchungen zur NIRS-Methoden-Entwicklung für Kartoffeln aus dem organischen Landbau unter Berücksichtigung von Jahrgangs- und Sorteneinflüssen, Dissertation Universität Bonn, Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie

DIN ISO 5725-1, 1997

DIN ISO Norm 5725-1: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (1997). In: Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN) (Hrsg.): DIN-Taschenbuch 355: Statistik - Genauigkeit von Messungen - Ringversuche, 1.Auflage, Beuth-Verlag GmbH, Berlin, 2004, 1-45

DLMB, 1998

Deutsches Lebensmittelbuch: Leitsätze für Gewürze und andere würzende Zutaten (1998). In: Meyer A H (Hrsg.): Lebensmittelrecht, Textsammlung / Loseblattsammlung (Stand: 01.Dez. 2007), Verlag C.H.Beck, München

ESA-ADVICE, 2008

European Spice Association (ESA): ESA-Advice to members - Non-Permitted Colours in Spices, rev.3 version, www.esa-spices.org/content/pdfs/ESAAadvicerev3final.pdf (14.05.2008 - 15:05:09)

ESA-MQD, 2007

European Spice Association (ESA): QUALITY MINIMA DOCUMENT - Rev.1 - Adopted at the Business & Technical Meeting on 2nd November 2007, www.esa-spices.org/content/pdfs/ESAMQDrev1-2Nov07.pdf (14.05.2008 - 15:02:58)

EU-AUßENHANDELS-STATISTIK, 2006

Statistisches Amt der Europäischen Gemeinschaften (Eurostat), <http://fd.comext.eurostat.cec.eu.int/xtweb/submitresultsextraction.de> (02.10.2006 - 15:34:56)

F.-I. MTLG. AROTOP, 2006

Firmen-interne mündliche Mitteilungen (Persönlich: Hr. Dr. W. Vösgen, GF) zur Rentabilität von Labordienstleistungen, arotop food & environment GmbH, Dekan-Laist-Str.9, 55129 Mainz

F.-I. MTLG. HAYA, 2006

Firmen-interne Mitteilungen (Persönlich: Hr. E. Santer, GF), Haya Lebensmittelerzeugungs GmbH, Perlmooser Str. 19, A - Kirchbichl

F.-I. MTLG. INDASIA, 2006

Firmen-interne Mitteilungen (Persönlich: Herr H. Koch, GF), Indasia Gewürzwerk GmbH, Malberger Str. 19, 49124 Georgsmarienhütte

F.-I. MTLG. MOGUNTIA, 2006

Firmen-interne Mitteilungen (Persönlich: Herr R. Huber, GF), Moguntia-Werke Gewürzindustrie GmbH, Nikolaus-Koperikus-Str.1, 55129 Mainz

FACHVERBAND, 2005

Fachverband der Gewürzindustrie e.V.: Die Gewürze im Laufe der Zeit der Geschichte, Der Lebensmittelbrief 5/6, 90

FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / MARKTENTWICKLUNG, 1997-2006

Fachverband der Gewürzindustrie e.V. (Hrsg.): Tätigkeitsberichte, Broschüren-Sammlung zur jährlichen Mitgliederversammlung

FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / PROTOKOLL MITGLIEDERVERSAMMLUNG, 2004

Fachverband der Gewürzindustrie e.V.: Protokoll der Mitgliederversammlung 07.Mai 2004 in München, Anlage 2a: Marktentwicklung der Gewürze/Pfefferwirtschaft nach IPC

FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE / STATISTIKEN, 2008

Fachverband der Gewürzindustrie e.V.: Presse / Statistik, Marktentwicklung der Gewürzindustrie (Stand 2007), <http://www.gewuerzindustrie.de/presse/index.htm> (07.05.2008 - 11:29:22)

FACHVERBAND DER GEWÜRZINDUSTRIE E.V., BONN –ohne Jahresangabe

Fachverband der Gewürzindustrie e.V. (Hrsg.): Kleine Gewürzkunde – Wissenswertes von den wichtigsten Gewürzen der Welt, SZ Druck, St. Augustin, 4-10, 14, 19, 28-29, 45-47, 50-55, 60-61, 68-69, 77-91

FINK, 2003

Fink M: Einsatz der Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung ausgewählter pflanzlicher Inhaltsstoffe, Dissertation Technische Universität Braunschweig

FOSS, 2009

n n : Unterstützung bei NIR-Analysen in Nordamerika: Ein wachsendes Internetauge für NIR-Analysensysteme, in-focus, Kundenmagazin Fa. FOSS, Jhg.33, Nr.1, 17

FV-INTERNE MITTEILUNGEN, 2006

Fachverband der Gewürzindustrie e.V.: Interne Mitteilungen, jährliche Dokumentensammlung (Stand: 2006), <http://www.gewuerzindustrie.de> (10.09.2006 - 21:09.37)

GASSNER, 1973

Gassner G: Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel, 4. bearbeitete Auflage, Gustav Fischer Verlag, Jena, 246-260, 336-338, 341-349

GERHARDT, 1994

Gerhardt U: Gewürze in der Lebensmittelindustrie – Eigenschaften, Technologie, Verwendung, 2. Neubearb. u. erw. Auflage, Behr's Verlag, Hamburg, 17-19, 23-49, 53-104, 151-170

GEWÜRZINDUSTRIE E.V., 2005

Gewürzindustrie e.V.: Die Gewürze und ihre industrielle Veredlung, Der Lebensmittelbrief 3/4, 43-44

GÖÖCK, 1981

Gööck R: Das Buch der Gewürze, ungekürzte Taschenbuchausgabe, Wilhelm Heyne Verlag, München, 7-76, 84-86, 135-142, 143-154

GÜNZLER u. GREMLICH, 2003

Günzler H, Gremlich H-U: IR-Spektroskopie - Eine Einführung, vierte, vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1-71, 117-132, 265-295, 297-300

GUSSMANN, 2008

Gussmann K: Wissensfrage, Lebensmittel Zeitung Spezial, Deutscher Fachverlag GmbH, Ausgabe I, 48-49

HARTMANN, 1998

Hartmann R: Entwicklung und Anwendung einer NIR-Spektrometrischen Methode zur Differenzierung von Kartoffelqualitäten im organischen Landbau, Dissertation Universität Bonn, Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie

IFS, 2007

International Food Standard, Standard zur Beurteilung von Eigenmarkenlieferanten, HDE Trade Services (Hrsg.), Version 5, 37, 47-48. 63-65

ISENGARD u. KÖSTLER, 2001

Isengard H-D, Köstler M: Einsatzmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie in der Qualitätssicherung von Lebensmitteln im Wareneingang, GIT-Labor-Fachzeitschrift 45.Jahrgang, Heft 5, 520-523

ISENGARD ET AL., 1998

Isengard H-D, Rückold S, Supartono W: Wasserbestimmung in Gewürzen am Beispiel von weißem Pfeffer, CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 49.Jahrgang, Heft 4

ISENGARD u. RÜCKOLD, 1999

Isengard H-D, Rückold S: Wasserbestimmung in Gewürzen nach Karl Fischer am Beispiel von Ingwer, Z.Arzn.Gew.pfl. 1999;4: 79-83

ISO 10620, 1995

ISO Norm 10620:1995(E): Dried sweet Marjoram (*Origanum majorana* L.) - Specification, International Organization for Standardization (ISO)

ISO 5559, 1995

ISO Norm 5559:1995(E): Dehydrated onion (*Allium cepa* L.) - Specification, International Organization for Standardization (ISO)

ISO 5560, 1997

ISO Norm 5560:1997(E): Dehydrated garlic (*Allium sativum* L.) - Specification, International Organization for Standardization (ISO)

- ISO 5561, 1990
ISO-Norm 5561:1990(E): Black Caraway and blond caraway (*Carum carvi* L.), whole – Specification, International Organization for Standardization (ISO)
- ISO 6754, 1996
ISO 6754:1996(E): Dried Thyme (*Thymus vulgaris* L.) - Specifications, International Organization for Standardization (ISO)
- ISO 7540, 1984
ISO 7540:1984: Ground paprika (*Capsicum annum* L.) – Specification, International Organization for Standardization (ISO)
- ISO 7927-1, 1987
ISO 7927-1:1987(E): Fennel seed, whole or ground (powdered); Part 1: Bitter fennel seed (*Foeniculum vulgare* P. Miller var. *vulgare*); Specification, International Organization for Standardization (ISO)
- ISO 959-1/2, 1998
ISO Norm 959-1:1998(E): Pepper (*Piper nigrum* L.), whole or ground – Specification – Part 1: Black Pepper, International Organization for Standardization (ISO)
- ISO 972, 1997
ISO Norm 972:1997(E): Chillies and Capsicums, whole or ground (powdered) - Specification, International Organization for Standardization (ISO)
- KATZER, 2008
Katz G: Gernot Katzer's Gewürzseiten, auf dem Server der Universität Graz (A); http://www.uni-graz.at/~katzger/germ/spice_index.html (17.06.2008; 14:32:51)
- KAYS ET AL., 1996
Kays S E, Windham W R, Barton F E II.: The use of near infrared spectroscopy to measure total dietary fiber content of cereal products. In: Davies A M C, Williams P (Edt.): Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, NIR Publications, 6 Charlton Mill, Charlton, Chichester, West Sussex, PO 18 OHY, UK, 588-590
- KEHRAUS, 1999
Kehraus S: NIR-Spektrometrische Methodenentwicklungen zur Untersuchungen zubereiteten Malzeiten und anderen Lebensmittelgruppen, Kalibrationsübertragungen und lichtleitergestützte Analysen, Dissertation Universität Bonn, Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie
- KESSLER, 2004
Kessler W: Multivariate Datenanalyse I, Kursunterlagen CAMO-Kurs, Stuttgart, 21.-23. Juni
- KÜSTER, 2003
Küster H: Kleine Kulturgeschichte der Gewürze, 2.durchgesehene Auflage, Verlag C.H.Beck, München, 7-12, 27-31, 54-55, 105-109, 120, 139-141, 178-180, 181-183, 192-196, 218-222
- KWON ET AL., 2003
Kwon B K, Lee B J, Chang Y I, Han M (alle: R&D Center, Haechandle Foods Co. Ltd., 799 Jukbon-ri, Yeonmu-eup, Nonsan, Chungnam, 320-833, South-Korea): Quality evaluation of Gochujang and red pepper powder using the Near infrared spectroscopy for saving cost and time, 76D-13, IFT Annual Meeting, Chicago; http://ift.confex.com/ift/2003/techprogram/paper_18061.htm (18.12.2008 - 11.43:30)
- LAVES, 2001
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES): Jahresbericht, 83
- LUMPP, 1996
Lumpp B: Untersuchung von Gewürzen und Gewürzmischungen mit Hilfe der Nah-Infrarot-Spektroskopie, Diplomarbeit Universität Hohenheim, Institut für Lebensmitteltechnologie
- MATISSEK, 1987
Matissek R: Schnellmethoden in der Lebensmittelanalytik - Möglichkeiten und Grenzen, In: Baltes W (Hrsg.): Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und ihren Rohstoffen, Behr's Verlag, 25-47

MARTEN U NAES, 1989

Marten H, Naes T: Multivariate Calibration, John Wiley Sons, New York, 116–146, 274–294

MELCHIOR U. KASTNER, 1974

Melchior H, Kastner H: Gewürze – Botanische und chemische Untersuchung, Verlag Paul Parey, Berlin, 11-39, 39-69, 168-174, 191-224, 258-263

NORMAN, 2004

Norman J: Das große Buch der Gewürze, 8.Auflage, A.T.Verlag, CH-Aarau, 9-17, 26-28, 52-54, 152-153

OTTO, 2007

Otto M: Chemometrics - Statistical and Computer Application in Analytical Chemistry, Second, completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 121-166, 183-207

OVERDIECK, 2008

Overdieck R: Paprika und Chillies - Gewürze mit vielfältigen Eigenschaften, DLR, Jhg. 104, Heft 9, 428-436

PETERSEN, 2007

Petersen P E: Alles, was Sie schon immer über Chemometrie wissen wollten, in-focus, Kundenmagazin Fa. FOSS, Jhg.31, Nr.1, 22-23

PFEFFER, 2007

pfeffer - das gewürzmagazin, Fachverband der Gewürzindustrie e.V. (Hrsg.), Bonn, Ausgabe 1/2007, 4-6, 10-11, 14-15

PFEFFER, 2008

pfeffer - das gewürzmagazin, Fachverband der Gewürzindustrie e.V. (Hrsg.), Bonn, Ausgabe 1/2008, 10

PFEFFERWIRTSCHAFT HEUTE, 2006

Freie Wissensdatenbank (IntEntWiki): Gruppe2: Pfeffer - Pfefferwirtschaft heute, <http://gerda.univie.ac.at/ie/ws04/wiki/index.php/Gruppe2:Pfeffer> (10.09.2006; 19:44:37)

REINHARDT ET AL., 1992

Reinhardt T-C, Paul C, Röbbelen G: Quantitative analysis of fatty acids in intact rapeseed by NIRS. In: Murray I, Cowe I A: (Hrsg.): Making Light Work: Advances in Near Infrared Spectroscopy, VCH, 323-327

RUDZIK, 1987

Rudzik L: Anwendung infrarot-spektroskopischer Methode. In: Baltes W (Hrsg.): Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und ihren Rohstoffen, Behr's Verlag, Hamburg, 277-285

SCHULZ, 2004

Schulz H: Analysis of Coffee, Tea, Cocoa, Tobacco, Spices, Medicinal and Aromatic Plants, and Related Products, Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture, Agronomy, Monograph no. 44, 345-376

SCHULZ ET AL., 1996

Schulz H, Pank F, Fehrmann A: Non-destructive NIRS-Measurements in Caraway (*Carum Carvi* L.) and Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.), Beiträge zur Züchtungsforschung 2 (1), 418-421

SCHULZ ET AL., 1999-1

Schulz H, Krüger H, Steuer B, Pank F: Bestimmung von Inhaltsstoffen des Majorans (*Origanum majorana* L.) mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie, Z. Arzn. Gew. Pfl., 4.Jhg., 62-67

SCHULZ ET AL., 1999-2

Schulz H, Steuer B, Krüger H: Schnelle und zerstörungsfreie Bestimmung sekundärer Inhaltsstoffe in Teedrogen, Gewürzen und ätherischen Ölen mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIRS), XXXIV.Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) e.V., Freising-Weihenstephan

SCHULZ ET AL., 2001-1

Schulz H, Steuer B, Krüger H, Schütze W: Möglichkeiten und Grenzen NIR-spektroskopischer Qualitätsbestimmung pflanzlicher Drogen, Z. Arzn. Gew. Pfl., 6.Jhg., 138-142

SCHULZ ET AL., 2001-2

Schulz H, Steuer B, Krüger H, Schütze W, Junghanns W, Weinreich B: Schnelle Erfassung von Qualitätsparametern in Rosmarinblättern (*Rosmarinus officinalis* L.) mittels Nah-Infrarotspektroskopie, Z. Arzn. Gew. Pfl., 6.Jhg., 79-84

SCHULZ ET AL., 2003

Schulz H, Quilitzsch R, Krüger H: Rapid evaluation and quantitative analysis of thyme, origano and chamomile essential oils by ATR-IR and NIR spectroscopy, Journal of Molecular Structure, 661-662, 299-306

SCHULZ ET AL., 2005

Schulz H, Baranska M, Quilitzsch R, Schütze W, Lösing G: Characterization of Peppercorn, Pepper Oil, and Oleoresin by Vibrational Spectroscopy Methods, J. Agric. Food Chem. 53, 3358-3363

SEIDEMANN, 2001

Seidemann J: Verfälschung von Gewürzen, DLR 97/1, 28-30

SEQUA, 2008

PPP-Projekt: Erhöhung der Wertschöpfung bei der Zwiebel-, Karotten- und Knoblaucherzeugung, sowie Verarbeitung in ländlichen Gebieten Chinas durch verbesserte Maßnahmen der Qualitätssicherung und der Saatgutoptimierung, Sequa gGmbH, 53111 Bonn, in Vorbereitung

SHENK ET AL., 1992

Shenk J S, Workman J J Jr, Westerhaus M O: Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. In: Burns D A, Ciurczak E W: Handbook of near-infrared analysis", MarcelDekkerInc., New York, 383-431

SIEWEK, 1990

Siewek F: Exotische Gewürze - Herkunft, Verwendung, Inhaltsstoffe, Birkhäuser Verlag, Berlin, 13-16, 23-24, 32-41, 64-66, 81-82, 90-105, 121-122, 136-170

SKOOG u. LEARY, 1992

Skoog, D A, Leary J J: Instrumentelle Analytik, Grundlagen - Geräte - Anwendungen", Springer Verlag, 62-84, 86-132, 134-160, 274-316

STATISTISCHES BUNDESAMT, 2006

Statistisches Bundesamt: Statistisches Jahrbuch 2006 für die Bundesrepublik Deutschland, Wiesbaden, Kap.18: Außenhandel, 457-479

UNIVERSITY OF SEOUL, KOREA, 2007

University of Seoul, Korea: Measurement of Moisture and Fat Contents in (Red) Pepper-powder using Near -infrared-Spectroscopy, <http://beslab.snu.ac.kr/project/research.php?src=nirs> (02.10.2007 - 08:42)

VERMEULEN, -ohne Jahresangabe

Vermeulen N: Kräuter-Enzyklopädie, Edition Dörfler / Nebel Verlag, Eggolsheim, 7-17, 205-206, 210-214, 251-252, 290-292

WECK, 2006

Weck M: Gewürze -Produkthaftung. In: Salzer U-J, Siewek F (Hrsg.): Handbuch Aromen und Gewürze, Behr's Verlag, Hamburg, 2008, Kap. 5.2.2, 41-52

WEIß, 2005

Weiß W: Weit gereiste Gewürze: der Zimt und die Vanille, Der Lebensmittelbrief 1/2, 6-8

WORKMAN, 1992

Workman J J Jr: NIR Spectroscopy Calibration Basics. In: Burns D A, Ciurczak E W: Handbook of near-infrared analysis, MarcelDekkerInc., New York, 247-280

WORKMAN u. BURNS, 1992

Workman J J Jr, Burns D A: Commercial NIR Instrumentation. In: Burns D A, Ciurczak E W: Handbook of near-infrared analysis, MarcelDekkerInc., New York, 37-51

WÜST u. RUDZIK, 1994

Wüst E, Rudzik L: NIR-Spektroskopische Analytik. In: Günzler H, Borsdorf R, Danzer K, Fresenius W, Huber W, Lüderwald J, Tölg G, Wisser H (Hrsg.): Analytiker Taschenbuch, Bd. 12, Springer Verlag Berlin/Heidelberg, 241-247

ZAESCHMAR, 1987

Zaeschmar G: Einsatz von NIR bei der Untersuchung von Milchprodukten. In: Baltes W (Hrsg.): Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und ihren Rohstoffen, Behr's Verlag, 289-295

ZEISS, 2008

Fa. CARL ZEISS JENA: VDLUFA-Futtermittelanalytik mit CORONA - Applikationsinformation 5/03, Qualitätskontrolle in der Brauindustrie - Applikationsinformation 1/02, Schnelle Gewürzanalyse - Applikationsinformation 2/04, Anwendung von NIR Diodenarray Spektrometern zur on-line Produktkontrolle von Lebensmitteln - Applikationsinformation 2/03, Firmenbroschüren zu NIR-Applikationen, <http://www.zeiss.de/spektral> (07.05.2008 - 12:08:06)

8. Anhang

8.1. Analytische und allgemeine Probendaten

Tab. A-1: Analytische Probendaten von Pfeffer, Paprika, Chillies, Knoblauch, Zwiebel, Thymian, Majoran, Basilikum, Oregano, Rosmarin
(je nach Gewürz/Kraut: Wasser, Asche, Sand, Eth.Öl, Fett, Ballaststoffe, Piperin, Capsaicin, Capsanthin ASTA, Allylsulfide)

PFEFFER

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	EthÖl	Fett	Ballaststoffe	Piperin
PIP001	5.6	3.87	0.36	0.74	5.76	21.5	4.83
PIP002	8.5	4.38	0.26	1.31	5.58	26.0	4.09
PIP003	4.9	3.45	0.25	0.37	4.74	42.3	3.76
PIP004	8.9	5.18	0.40	0.79	5.27	25.9	4.51
PIP005	7.9	4.64	0.26	0.79	4.97	27.0	4.39
PIP006	7.9	4.50	0.31	0.53	5.10	25.7	4.66
PIP007	7.9	5.11	0.35	0.79	5.12	27.1	4.46
PIP008	8.0	7.31	0.78	0.87	5.82	32.3	4.03
PIP009	14.4	3.96	0.17	2.25	4.66	26.3	4.09
PIP010	8.4	4.21	0.11	2.95	5.50	24.6	3.66
PIP011	10.9	4.10	0.13	2.14	5.35	25.6	3.56
PIP012	13.6	5.22	0.36	1.00	5.54	23.4	4.32
PIP013	12.0	4.36	0.30	0.80	4.70	34.4	3.92
PIP014	14.5	4.91	0.35	0.96	5.48	22.0	4.33
PIP015	15.2	3.67	0.11	1.85	4.80	25.8	4.40
PIP016	16.0	3.97	0.15	4.30	2.03	27.9	4.31
PIP017	15.3	5.78	0.17	1.76	5.22	24.4	5.43
PIP018	18.0	3.00	0.08	1.93	5.04	17.2	5.17
PIP019	15.4	1.24	0.18	0.62	8.13	22.5	4.37
PIP020	13.5	4.74	0.16	0.73	5.23	39.9	4.55
PIP021	15.2	4.74	0.14	1.01	4.85	37.9	4.01
PIP022	14.9	4.55	0.14	1.48	5.23	33.6	4.27
PIP023	10.7	3.39	0.02	0.77	6.48	16.4	5.40
PIP024	17.1	3.55	0.07	3.45	5.12	23.2	5.08
PIP025	13.6	2.82	0.05	0.97	5.57	16.0	5.22
PIP026	12.5	1.04	0.22	1.31	4.85	24.6	4.14
PIP027	13.6	2.84	0.03	1.69	5.79	16.9	5.28
PIP028	17.1	3.55	0.07	3.45	5.12	23.2	5.08
PIP029	17.1	3.55	0.07	3.45	5.12	23.2	5.08
PIP030	13.3	2.49	0.03	1.99	5.31	14.7	5.24
PIP031	10.9	4.27	0.17	0.76	5.02	24.9	4.40
PIP032	11.9	2.80	0.06	1.60	5.51	14.5	5.16
PIP033	12.2	4.45	0.04	3.16	4.92	19.5	4.11
PIP034	11.4	3.04	0.02	2.51	4.97	13.1	5.13
PIP035	9.0	5.96	0.19	2.05	4.69	27.6	4.14
PIP036	13.3	4.33	0.08	2.94	4.85	23.5	5.13
PIP037	11.3	3.04	0.07	1.94	5.05	22.4	5.42
PIP038	11.7	2.95	0.10	2.35	5.30	19.0	4.80
PIP039	10.7	5.23	0.12	0.99	5.26	18.7	3.97
PIP040	9.9	5.26	0.12	0.75	4.99	22.1	4.22
PIP041	11.5	4.57	0.09	2.82	4.04	20.9	4.14
PIP042	11.5	4.57	0.09	2.82	4.04	20.9	4.14
PIP043	8.9	4.96	0.21	2.48	5.63	24.2	4.80
PIP044	8.9	4.96	0.21	2.48	5.63	24.2	4.80
PIP045	11.7	2.86	0.16	2.27	4.99	21.0	5.35
PIP046	10.2	4.39	0.19	3.18	7.21	33.5	5.04
PIP047	10.2	4.39	0.19	3.18	7.21	33.5	5.04
PIP048	10.9	3.66	0.29	2.82	5.14	19.1	4.47
PIP049	10.9	3.66	0.29	2.82	5.14	19.1	4.47

PIP050	4.9	4.33	0.07	3.22	6.21	20.5	5.73
PIP051	4.9	4.33	0.07	3.22	6.21	20.5	5.73
PIP052	11.9	3.15	0.06	1.68	7.11	36.0	5.42
PIP053	9.5	5.14	0.13	1.66	3.40	32.9	6.05
PIP054	10.2	5.36	0.19	1.71	4.45	23.8	4.27
PIP055	8.3	5.79	0.05	2.71	5.78	32.7	3.74
PIP056	10.6	3.53	0.04	2.86	2.72	32.7	4.40
PIP057	6.8	4.51	0.20	1.47	7.05	32.4	5.39
PIP058	11.6	4.49	0.08	1.83	6.18	23.3	4.29
PIP059	9.6	3.49	0.11	3.09	6.21	23.0	4.47
PIP060	6.8	3.91	0.30	2.79	6.22	22.9	4.10
PIP061	8.0	3.85	0.31	2.80	3.20	23.1	4.19
PIP062	8.5	4.48	0.09	3.61	7.79	29.4	6.08
PIP063	8.1	3.65	0.02	1.03	5.44	20.7	5.12
PIP064	9.9	2.24	0.11	1.72	5.27	20.7	5.80
PIP065	10.8	1.95	0.02	1.66	5.03	17.9	5.51
PIP066	8.7	3.82	0.19	2.31	7.90	26.9	6.70
PIP067	7.6	5.20	0.16	1.00	5.28	21.3	4.41
PIP068	11.1	5.37	0.26	1.24	5.35	33.0	5.03
PIP069	8.5	4.19	0.07	3.06	4.44	25.7	4.01
PIP070	8.4	4.16	0.01	3.25	4.49	24.8	4.08
PIP071	20.6	3.59	0.07	1.63	5.91	15.4	5.66
PIP072	18.3	3.11	0.12	0.95	6.16	17.1	5.71
PIP073	10.2	4.93	0.65	1.57	7.22	28.0	5.71
PIP074	10.5	3.49	0.05	2.32	8.69	27.3	6.12
PIP075	7.5	4.37	0.51	3.69	7.60	22.2	6.17
PIP076	11.6	5.23	0.23	1.37	5.80	30.7	5.59
PIP077	8.8	4.64	0.60	1.37	5.31	27.6	5.84
PIP078	11.9	4.25	0.08	1.90	5.64	22.1	4.55
PIP079	11.7	4.33	0.06	3.05	4.94	23.9	4.39
PIP080	13.7	4.02	0.08	2.26	5.27	21.9	4.53
PIP081	10.7	4.12	0.09	2.67	3.97	26.4	4.70
PIP082	14.1	3.72	0.06	4.11	6.98	26.5	4.59
PIP083	12.9	6.67	0.03	1.77	5.67	33.5	4.01
PIP084	12.9	4.89	0.12	0.85	4.97	24.6	4.10
PIP085	10.9	4.32	0.10	1.38	5.71	23.6	4.68
PIP086	6.9	4.06	0.11	3.76	6.3	21.40	4.37
PIP087	10.3	3.56	0.12	2.37	5.75	34.9	4.52
PIP088	6.3	3.76	0.14	2.69	4.44	21.7	3.86
PIP089	10.8	3.51	0.08	2.99	6.10	19.2	4.91
PIP090	13.5	4.03	0.09	2.06	6.30	22.5	4.86
PIP091	14.1	4.30	0.17	1.97	6.47	25.1	4.84
PIP092	15.0	4.47	0.18	2.44	6.62	22.8	5.07
PIP093	6.7	4.77	0.25	2.66	4.99	23.1	4.24
PIP094	12.8	3.62	0.11	2.06	5.39	30.8	4.44
PIP095	9.9	4.96	0.03	2.17	6.01	28.8	4.38
PIP096	8.4	5.39	0.05	1.14	3.77	26.5	3.30
PIP097	11.0	3.88	0.08	2.45	5.91	29.2	4.76
PIP098	14.3	3.81	0.21	2.96	5.64	38.1	4.70
PIP099	10.7	3.24	0.03	1.89	4.89	29.5	4.28
PIP100	13.4	5.14	0.10	1.25	6.43	32.7	4.16
PIP101	11.0	3.55	0.15	0.98	9.06	20.9	5.50
PIP102	14.4	3.16	0.07	1.64	5.83	33.9	4.88
PIP103	9.9	2.67	0.11	1.15	5.65	28.9	6.49
PIP104	18.1	3.62	0.05	3.36	5.13	28.4	4.06
PIP105	12.6	3.55	0.02	2.58	5.33	29.1	4.13
PIP106	10.3	4.20	0.10	1.13	6.77	22.1	4.84
PIP107	6.5	4.84	0.39	0.77	4.51	33.7	3.54
PIP108	8.4	4.70	0.22	0.76	4.48	39.4	3.67

PIP109	11.8	4.46	0.19	0.65	3.95	23.7	3.88
PIP110	12.5	4.99	0.12	1.77	7.34	38.7	5.57
PIP111	11.9	6.27	0.43	1.38	4.29	23.7	4.78
PIP112	12.0	5.85	0.24	1.39	5.04	32.8	4.01
PIP113	11.0	7.07	0.48	1.48	4.23	33.3	4.59
PIP114	11.5	4.40	0.16	0.98	3.86	21.5	3.96
PIP115	11.2	5.25	0.09	1.36	4.38	32.1	4.13
PIP116	11.6	5.09	0.26	1.05	4.39	30.4	4.15
PIP117	11.1	3.83	0.14	2.98	5.71	23.5	4.54
PIP118	18.9	3.85	0.15	2.79	5.64	22.0	4.46
PIP119	12.8	3.98	0.12	1.35	5.77	20.7	4.96
PIP120	11.8	4.85	0.17	1.48	4.15	18.3	3.97
PIP121	12.5	2.96	0.03	1.67	5.41	16.0	5.67
PIP122	9.3	4.03	0.20	0.92	3.54	20.4	3.84
PIP123	12.0	2.94	0.07	0.49	5.16	20.9	5.18
PIP124	12.4	4.19	0.10	1.57	6.78	22.7	4.60
PIP125	13.1	4.28	0.34	1.44	6.29	30.5	4.48
PIP126	9.4	4.72	0.24	1.64	5.50	28.3	4.56
PIP127	5.7	3.64	0.06	2.52	6.24	25.7	4.55
PIP128	14.9	3.59	0.09	3.35	6.43	24.9	4.48
PIP129	14.2	3.81	0.70	2.84	6.55	26.9	4.68
PIP130	16.0	4.83	0.18	2.70	6.14	30.3	6.46
PIP131	13.7	3.70	0.07	1.45	6.20	21.7	4.85
PIP132	12.6	3.70	0.07	0.49	6.23	23.7	5.23
PIP133	12.1	4.55	0.32	2.90	6.32	27.8	5.28
PIP134	8.3	3.67	0.06	0.80	6.93	27.5	5.00
PIP135	10.4	3.79	0.08	0.80	7.74	28.2	5.50
PIP136	5.8	5.19	0.14	0.30	3.60	23.7	2.65
PIP137	9.1	4.22	0.03	2.35	5.44	26.4	4.26
PIP138	6.2	6.54	0.13	0.45	3.90	35.8	2.69
PIP139	7.6	5.10	0.05	0.63	5.10	25.6	4.59
PIP140	10.5	4.48	0.06	1.45	4.31	37.4	4.34
PIP141	4.3	3.61	0.02	2.40	5.54	39.7	4.41
PIP142	10.8	5.83	0.29	1.07	4.97	35.7	4.22
PIP143	10.9	3.72	0.04	2.05	6.39	29.9	4.91
PIP144	7.1	5.35	0.13	0.40	3.91	33.1	2.61
PIP145	12.9	4.42	0.05	0.56	6.68	35.4	4.80
PIP146	14.8	4.08	0.05	2.55	5.55	23.9	4.77
PIP147	14.1	3.57	0.07	1.82	6.03	29.4	4.96
PIP148	11.6	4.55	0.11	3.11	5.85	30.7	4.62
PIP149	14.4	3.69	0.10	3.13	4.70	27.4	4.04
PIP150	10.8	5.42	0.12	0.76	5.30	27.2	3.76
PIP151	11.7	3.24	0.26	1.43	5.91	29.0	5.23
PIP152	16.5	3.56	0.03	1.59	5.53	23.9	4.59
PIP153	15.9	3.97	0.04	0.78	6.91	26.5	5.09
PIP154	5.4	5.95	0.30	2.78	7.45	50.3	0.73
PIP155	17.9	4.24	0.13	2.77	5.57		4.48
PIP156	9.5	4.43	0.08	2.98	5.97	31.5	3.73
PIP157	17.4	4.52	0.04	1.02	6.95	34.8	4.55
PIP158	6.9	4.46	0.30	1.20	7.62	36.9	5.77
PIP159	9.5	4.17	0.08	0.99	8.01	27.5	5.84
PIP160	10.2	3.68	0.05	1.10	5.99	22.3	4.73
PIP161	9.7	4.51	0.03	0.92	6.79	30.8	4.89
PIP162	10.3	4.12	0.14	2.67	5.86		4.83
PIP163	7.9	5.62	0.72	0.51	6.35	23.7	5.10
PIP164	8.9	6.26	0.75	0.51	5.80	25.1	4.69
PIP165	10.4	4.24	0.09	2.47	5.44		4.15
PIP166	10.4	6.12	0.15	0.74	5.18	25.0	3.59
PIP167	12.5	4.45	0.12	0.89	6.64	24.5	5.29
PIP168	9.6	5.20	0.03	1.06	7.65	23.6	5.71

PIP169	11.4	4.76	0.11	2.45	6.41	21.7	5.36
PIP170	11.8	4.56	0.17	2.57	5.51	27.3	4.82
PIP171	10.2	3.26	0.18	2.00	6.43	19.9	5.25
PIP172	12.4	3.44	0.15	2.00	6.02	23.1	4.95
PIP173	10.3	6.55	0.49	1.86	6.05	32.5	4.22
PIP174	11.9	4.49	0.15	1.99	5.44	29.1	4.74
PIP175	11.8	5.72	0.34	1.92	5.59	23.7	4.39
PIP176	12.4	4.09	0.01	1.72	6.90	22.3	5.51
PIP177	11.0	5.03	0.09	1.82	4.01	22.1	0.17
PIP178	14.4	5.83	0.11	2.44	3.99	21.8	0.16
PIP179	9.3	4.98	0.08	1.85	3.93	22.3	0.15
PIP180	9.6	6.03	0.18	2.07	3.86	53.7	0.19
PIP181	12.3	4.17	0.05	3.18	4.42		4.19
PIP182	6.6	4.23	0.18	3.45	5.11		4.58
PIP183	16.6	4.44	0.08	3.37	4.90	25.7	4.47
PIP184	12.4	4.08	0.20	0.39	5.50	20.9	3.57
PIP185	13.0	4.71	0.17	1.25	4.14		2.80
PIP186	13.4	4.32	0.10	2.48	4.98	34.0	4.43
PIP187	12.3	5.37	1.07	0.42	6.14	25.0	6.28
PIP188	11.8	4.97	0.29	1.98	6.28	19.9	5.01
PIP189	11.1	4.60	0.09	1.09	6.52	27.3	5.08
PIP190	12.2	3.55	0.07	2.33	4.51	24.9	4.58
PIP191	13.5	3.85	0.13	2.96	4.88	26.9	4.96
PIP192	13.4	4.40	0.07	2.40	4.42		4.16
PIP193	12.9	4.59	0.05	2.46	5.51	25.1	5.13
PIP194	13.7	4.59	0.06	2.97	5.69	25.3	5.34
PIP195	9.5	3.85	0.11	2.52	3.86	19.3	4.76
PIP196	10.3	4.30	0.17	2.26	7.51	20.7	5.48
PIP197	13.3	4.32	0.10	2.37	5.73		4.74
PIP198	11.1	4.95	0.02	2.41	7.80	23.0	5.22
PIP199	13.3	4.16	0.08	2.25	5.00		5.10
PIP200	11.2	3.94	0.13	2.33	4.30	23.1	4.21
PIP201	10.1	3.97	0.10	2.31	5.06		4.75
PIP202	8.7	4.64	0.12	1.56	7.00		5.45
PIP203	6.5	4.61	0.49	2.12	7.29		5.35
PIP204	9.3	4.70	0.12	1.38	3.15		4.74
PIP205	9.6	4.99	0.10	1.48	3.65		4.23
PIP206	8.2	3.57		0.89	8.17	33.8	6.39
PIP207	9.6	4.51	0.19	3.97	5.13	27.5	4.51
PIP208	9.6	3.73	0.57	3.65	5.21	27.1	4.68
PIP209	13.3	4.47	0.02	2.10	4.10	23.4	0.11
PIP210	9.3	4.38	0.05	2.49	6.89	29.0	6.24
PIP211	11.8	3.98	0.11	2.44	5.37		4.75
PIP212	11.7	3.76	0.05	1.98	5.54		5.61
PIP213	12.5	3.67	0.08	2.72	5.33	20.3	4.48
PIP214	12.5	3.67	0.09	2.72	5.33	20.3	4.48
PIP215	11.3	3.89	0.09	2.18	5.63	24.9	5.03
PIP216	11.3	3.89	0.10	2.18	5.63	27.3	5.03
PIP217	11.2	4.50	0.07	0.87	6.65		5.36
PIP218	9.8	4.17	0.08	1.11	6.24	21.3	5.16
PIP219	6.6	3.85	0.09	1.97	5.96	28.3	5.21
PIP220	6.6	3.85	0.10	1.97	5.96	28.3	5.21
PIP221	10.1	3.90	0.06	2.43	5.71	25.8	4.63
PIP222	10.1	3.90	0.07	2.43	5.71	25.8	4.63
PIP223	7.4	4.30	0.04	3.42	8.02	24.5	6.41
PIP224	7.4	4.36	0.04	3.42	8.02	24.5	6.41
PIP225	7.0	4.49	0.08	0.90	6.42	33.7	5.17
PIP226	10.5	3.77	0.07	3.16	4.91	19.3	4.30
PIP227	10.5	3.77	0.07	3.16	4.91	19.3	4.30
PIP228	10.5	3.36	0.09	3.09	5.61	26.9	4.41

PIP229	10.5	3.36	0.09	3.09	5.61	26.9	4.41
PIP230	10.5	3.36	0.09	3.09	5.61	26.9	4.41
PIP231	5.1	4.46	0.11	1.43	6.36	29.0	5.00
PIP232	12.9	3.22	0.11	1.51	6.28	24.7	5.27
PIP233	12.2	3.70	0.07	2.20	6.25	28.6	5.93
PIP234	12.2	3.70	0.15	2.20	6.25	28.6	5.93
PIP235	13.1	3.78	0.05	1.12	5.07	25.2	4.81
PIP236	12.6	3.83	0.09	1.29	5.34	22.5	4.68
PIP237	8.7	7.68	0.31	1.92	6.06	43.6	2.50
PIP238	15.2	3.94	0.07	2.14	4.83	19.6	4.71
PIP239	15.2	3.94	0.07	2.14	4.83	19.6	4.71
PIP240	13.9	4.07	0.13	1.14	5.00	28.7	4.65
PIP243	11.4	3.91	0.09	1.69	4.92	25.7	4.42
PIP244	11.4	3.91	0.09	1.69	4.92	25.7	4.42
PIP245	14.3	4.26	0.05	0.83	5.73	21.5	4.87
PIP246	12.6	4.37	0.19	0.73	5.96	27.4	4.74
PIP247	13.4	3.24	0.04	0.95	5.31	19.9	4.41
PIP248	11.3	4.08	0.03	2.12	6.62	24.1	5.83
PIP249	11.3	4.08	0.03	2.12	6.62	24.1	5.83
PIP250	11.0	4.12	0.05	2.34	5.17		4.89
PIP251	11.0	4.12	0.05	2.34	5.17		4.89
PIP252	13.2	4.77	0.12	1.39	5.86		5.04
PIP253	11.4	4.10	0.11	1.43	8.30	27.8	6.66
PIP254	10.8	3.98	0.13	2.23	5.56		4.84
PIP255	10.8	3.98	0.13	2.23	5.56		4.84
PIP256	11.8	4.09	0.08	1.09	3.89	33.4	4.22
PIP257	11.3	4.42	0.01	2.64	5.37	31.7	4.38
PIP258	11.3	4.42	0.01	2.64	5.37	31.7	4.38
PIP259	7.4	4.31	0.10	2.74	5.49	28.9	4.54
PIP260	7.4	4.31	0.10	2.74	5.49	30.3	4.54
PIP261	11.3	4.78	0.07	2.99	6.73		5.22
PIP262	11.3	4.78	0.07	2.99	6.73		5.22
PIP263	10.8	5.33	0.14	1.33	6.94	29.2	4.67
PIP264	12.5	4.72	0.15	2.48	6.19	24.5	5.57
PIP264	12.5	4.72	0.15	2.48	6.19	24.5	5.57
PIP265	13.3	4.56	0.03	2.76	6.13	28.3	4.63
PIP266	13.3	4.56	0.03	2.76	6.13	28.3	4.63
PIP267	11.1	4.50	0.05	2.42	4.77		4.33
PIP268	11.1	4.50	0.05	2.42	4.77		4.33
PIP269	15.2	4.74	0.09	1.78	6.29		4.46
PIP270	10.0	4.69	0.17	1.02	7.28		4.99
PIP271	13.7	4.73	0.11	1.05	7.34		4.44
PIP272	13.2	4.62	0.07	1.84	6.16		4.83
PIP273	15.0	4.69	0.12	2.93	6.68		4.20
PIP274	15.0	4.69	0.12	2.93	6.68		4.20
PIP275	16.2	4.58	0.11	2.16	5.97		4.24
PIP276	16.2	4.58	0.11	2.16	5.97		4.24
PIP277	12.8	4.00	0.09	3.47	6.60	28.7	5.78
PIP278	12.8	4.00	0.09	3.47	6.60	28.7	5.78
PIP279	15.1	4.33	0.07	1.01	5.75		4.34
PIP280	11.5	4.96	0.16	1.14	6.19		4.47
PIP281	7.5	3.95	0.17	0.76	7.78	43.6	5.61
PIP282	12.0	4.06	0.11	2.51	6.74	23.5	5.89
PIP283	12.0	4.06	0.11	2.51	6.74	23.5	5.89
PIP285	9.6	4.18	0.1	2.52	6.03	25.1	5.48
PIP286	9.6	4.18	0.1	2.52	6.03	25.1	5.45
PIP287	9.4	4.86	0.12	2.07	7.17		6.06
PIP288	9.4	4.86	0.12	2.07	7.17		6.06
PIP289	8.7	5.42	0.17	1.19	6.48	32.4	4.46
PIP290	5.9	4.8	0.21	1.12	4.21	30.7	4.56

PIP291	9.4	4.96	0.09	2.61	6.26	19.9	5.31
PIP292	9.4	4.96	0.15	2.61	6.26	19.9	5.31
PIP293	12.5	4.91	0.13	2.01	4.88	27.1	4.38
PIP294	12.5	4.91	0.09	2.01	4.88	26.8	4.38
PIP295	9.4	4.95	0.09	2.84	6.47	21.4	4.72
PIP296	9.4	4.95	0.09	2.84	6.47	21.4	4.72
PIP297	8.6	7.39	0.44	1.65	7.08	31.9	3.06
PIP298	10.8	4.03	0.09	2.50	6.62	7.5	5.61
PIP299	11.8	6.40	0.11	2.01	7.60	22.5	6.03
PIP300	11.2	4.22	0.10	1.48	7.71	24.7	6.63
PIP301	10.8	4.54	0.13	2.72	5.87	29.4	4.35
PIP302	11.7	3.57	0.07	1.29	4.34	16.5	4.89
PIP303	12.5	3.39	0.08	0.96	4.55	28.8	5.28
PIP304	9.9	5.44	0.06	1.05	6.82	30.8	5.37
PIP305	11.4	3.97	0.07	0.75	8.56	20.6	6.09
PIP306	12.5	4.21	0.07	1.26	8.23	19.8	6.63
PIP307	10.2	5.97	0.12	1.94	10.72	18.5	4.5
PIP308	12.9	4.42	0.13	2.02	7.41	17.3	3.99
PIP309	12.1	4.49	0.13	1.88	10.18	19.7	4.03
PIP310	12.4	4.78	0.1	1.96	10.22	28.4	6.63
PIP311	10.4	4.63	0.11	1.19	8.43	23.8	5.03
PIP312	12.8	3.58	0.1	1.91	11.15	28.4	6.63
PIP313	12.4	4.41	0.11	2.6	9.07	19.0	4.2
PIP314	12.4	4.41	0.09	2.6	9.07	19.0	4.2
PIP315	12.8	3.58	0.07	1.91	11.15	28.4	6.63
PIP316	8.3	3.79	0.09	2.87	5.43	26.4	4.54
PIP317	13.9	4.63	0.09	0.95	4.24	27.5	4.08
PIP318	10.2	5.6	0.14	1.94	10.72	16.9	4.17
PIP319	12.7	4.64	0.11	2.34	6.45	23.6	4.74
PIP320	12.7	4.64	0.11	2.34	6.45	23.6	4.74
PIP321	12.9	4.25	0.07	3.17	6.76	19.0	4.31
PIP322	12.9	4.25	0.07	3.17	6.76	19.0	4.31
PIP323	12.7	4.64	0.11	2.34	6.45	23.6	4.74
PIP324	7.6	4.88	0.08	1.19	7.49	25.8	5.35
PIP325	7.6	4.88	0.08	1.19	7.49	25.8	5.35
PIP326	8.9	4.63	0.09	0.95	6.4	27.3	4.08
PIP327	8.9	4.57	0.08	1.2	7.08	22.9	5.44
PIP328	9.1	4.83	0.11	1.19	4	17.3	4.81
PIP329	9.3	5.07	0.07	1.2	4.16	23.8	5.45
PIP330	8.9	3.73	0.11	3.2	6.11	20.7	4.53
PIP331	8.3	5.34	0.08	1.73	7.9	22.4	5.37
PIP332	12.1	4.48	0.09	1.75	4.31	23.8	4.97
PIP333	6.8	8.07	1.63	1.27	5.41	45	3.84
PIP334	12.2	4.83	0.12	1.19	3.81	16.9	4.79
PIP335	10.2	4.1	0.13	1.46	8.63	18.4	5.53
PIP336	10.6	4.45	0.11	1.77	4.3	18.1	5.35
PIP337	10.4	4.11	0.09	1.95	3.99	24.3	4.72
PIP338	10.6	4.06	0.1	2.56	6.72	24.7	4.85
PIP339	11.1	3.97	0.08	2.34	7.85	35.3	5.96
PIP340	11.1	3.97	0.08	2.34	7.85	34.7	5.56
PIP341	12.3	4.45	0.11	1.77	4.17	17.9	5.37
PIP342	12.1	3.89	0.09	2.05	5.55	23	5.03
PIP343	12.6	3.7	0.06	0.63	7.43	16.6	5.25
PIP344	12.5	4.2	0.07	2.85	14.03	22.5	5.31
PIP345	12.9	4.65	0.13	1.45	3.88	20.9	4.92
PIP346	11.6	2.81	0.06	1.05	3.01	16.4	5.2
PIP347	12.6	4.75	0.07	3.08	6.99	18.7	4.27
PIP348	8.9	5.49	0.21	0.98	6.75	20.9	5.21
PIP349	12.4	4.25	0.11	0.84	7.5	22.6	6.39
PIP350	11.1	3.95	0.08	8.91	7.92	25	5.64

PIP351	13	4.47	0.04	1.57	4.37	16.9	4.3
PIP352	11.4	4.19	0.05	2.86	6.13		4.21
PIP353	11.8	4.31	1.03	1.26	6.97	18.3	4.82
PIP354	11.6	3.82	0.08	0.76	7.04	17.8	4.33
PIP355	12.5	4.18	0.09	3.28	6.04	38.4	4.84
PIP356	14.2	4.52	0.1	0.9	3.83	18.9	3.67
PIP357	8.3	5.79	0.3	1.16	3.37	15.3	3.92
PIP358	11.9	5.25	0.10	1.04	5.9		4.58
PIP359	12.8	3.78	0.05	1.01	3.02		4.46
PIP360	12.8	4.08	0.08	0.97	3.95		5.31
PIP361	13.9	5.03	0.17	0.95	8.8		5.23
PIP362	12.4	3.91	0.11	2.82	5.62		4.67
PIP363	10.7	4.58	0.05	2.52	4.24		5.53
PIP364	13.3	4.98	0.1	2.87	6.42		5.31
PIP365	10.7	4.53	0.08	2.33	7.58		6.82
PIP366	8.3	5.55	0.22	1.86	5.49		5.3
PIP367	11.7	4.68	0.08	1.13	3.31		3.11
PIP370	9	4.16	0.11	3.99	6.24	25.8	5.09
PIP371	9	4.16	0.13	3.99	6.24	25.8	5.09
PIP372	12	4.31	0.16	2.51	5.35	31.7	4.61
PIP373	12	4.31	0.17	2.51	5.35	30.9	4.61
PIP374	10	4.33	0.21	0.99	6.54	33.9	4.79
PIP375	9.4	3.79	0.08	1.67	3.69	34.8	4.08
PIP376	12.5	4.03	0.11	3.18	6.18	45.1	5.15
PIP377	12.5	4.03	0.12	3.18	6.18	30.8	5.15
PIP378	11.9	4.02	0.09	2.25	6.72	22.5	5.11

PAPRIKA

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	Capsanthin ASTA	Fett	Ballaststoffe	Capsaicin
CAP001	7.4	6.28	0.65	159.0	16.07	39.0	
CAP002	4.0	7.46	0.62	131.4	10.86	34.0	
CAP003	7.0	8.22	0.63	74.0	15.83	45.1	0.101
CAP004	7.9	8.83	0.48	112.0	14.56	43.2	0.067
CAP005	7.3	8.54	0.57	116.0	11.50	38.8	0.064
CAP006	5.3	6.68	0.51	45.9	14.20	48.8	0.027
CAP007	8.9	7.79	0.46	127.2	10.20	34.3	
CAP008	12.5	7.90	0.54	109.1	9.11	21.5	
CAP009	9.9	9.76	0.57	105.5	9.70	33.7	0.068
CAP010	6.2	7.77	0.61	25.0	9.14	35.7	0.017
CAP011	6.0	7.41	0.58	26.0	9.94	28.8	0.020
CAP012	4.1	8.53	0.68	11.4	10.94	32.3	0.035
CAP013	6.1	6.95	0.67	49.7	13.01	48.2	0.023
CAP014	10.5	7.77	0.58	42.1	11.50	43.9	0.026
CAP015	8.8	7.03	0.40	124.3	15.96	38.5	0.027
CAP016	7.4	6.64	0.41	123.9	15.93	38.4	0.026
CAP017	5.5	5.44	0.19	103.3	21.86	40.6	0.051
CAP018	5.9	6.27	0.28	80.8	21.88	38.4	0.021
CAP019	3.9	7.08	0.30	79.9	21.83	38.4	0.021
CAP020	10.0	8.11	0.10	69.5	7.60	35.6	0.029
CAP021	4.5	8.76	0.30	81.5	7.61	35.5	0.083
CAP022	5.9	7.35		149.0	11.76		0.073
CAP023	6.2	7.22	0.48	100.5	15.52	36.9	0.043
CAP024	6.6	8.04	0.44	143.2	11.32	37.0	0.074
CAP025	6.7	6.50	1.41	127.7	14.27	34.5	0.080
CAP026	5.3	6.83	0.60				0.028
CAP027	4.9	7.01	0.52	77.0	14.94	39.5	0.251
CAP028	4.8	6.52	0.77	41.9	18.19	41.0	0.512
CAP029	6.5	6.34	0.50	127.0	14.27	34.5	0.075
CAP030	8.7	8.08	0.16	102.1	14.22		
CAP031	6.5	6.39	0.77	145.2	12.01		
CAP032	8.4	4.27	0.21	47.5	17.91	42.3	0.042

CAP033	11.5	6.76	1.07	51.4	11.57	34.7	0.024
CAP035	7.6	7.25	0.23	147.8	13.87	39.3	
CAP036	7.6	7.90	0.33	101.1	12.01	33.5	
CAP037	5.8	4.56	1.08	3.8	21.92	41.2	0.037
CAP038	6.0	4.32	1.01	4.5	20.72	39.5	0.033
CAP039	7.5	5.60	0.27	54.3	16.66	43.1	0.028
CAP040	8.0	6.69	0.55	90.9	18.82	38.0	
CAP041	9.8	10.64	0.25	163.0	9.40	31.2	0.077
CAP042	9.7	11.08	0.31	202.0	8.15	44.1	0.077
CAP043	4.1	6.60	0.24	103.0	15.07	36.5	0.058
CAP044	4.9	8.25	0.25	148.0	11.38	33.8	0.059
CAP045	6.2	6.92	0.15	162.5	10.20		0.088
CAP046	4.9	10.48	0.48	143.0	10.28	30.2	0.038
CAP047	10.8	7.42	0.36	99.3	13.50	34.2	0.033
CAP048	6.0	7.53	0.18	185.2	21.12	33.6	0.088
CAP049	5.3	7.36	0.48	31.6	22.38	40.4	0.020
CAP050	7.9	4.41	0.19	47.4	20.75	42.9	0.027
CAP051	7.1	6.86	0.35	58.2	12.42	43.2	0.032
CAP052	5.1	8.38	0.48	179.5	11.62	36.1	0.039
CAP053	7.1	6.48	0.31	112.0	17.66	26.5	0.069
CAP054	9.0	6.39	0.25	93.4	14.64	33.9	0.047
CAP055	8.3	7.12	0.47	130.2	13.47	34.7	0.059
CAP056	6.3	7.20		46.0	9.05		
CAP057	8.6	6.40	0.30	104.6	17.50	27.9	0.071
CAP058	9.0	6.39	0.25	93.4	14.64	36.7	0.047
CAP059	5.9	4.34	0.12	48.6	21.09	37.6	0.063
CAP060	6.7	5.87	0.42	58.3	11.12	44.5	0.024
CAP061	6.9	4.96	0.35	43.1	21.91	37.5	0.019
CAP062	10.0	8.88	0.36	10.9	12.75	39.3	
CAP063	6.9	8.19	0.80	149.6	14.44	37.1	0.437
CAP064	7.6	6.51	0.41	105.8	15.02	38.5	
CAP065	5.3	7.36	0.91	88.0	21.32	32.2	0.387
CAP066	6.0	8.09	0.80	93.3	22.17	33.7	0.355
CAP067	9.5	6.30	0.31	98.5	17.42	27.0	0.073
CAP068	3.9	6.41	0.66	141.5	16.18	37.5	0.053
CAP069	7.3	8.72	0.32	176.5	10.88		0.079
CAP070	7.3	6.43	0.44	51.7	10.97	41.8	0.025
CAP071	7.3	6.43	0.44	51.7	10.97	42.8	0.025
CAP072	6.7	9.48	0.55	61.9	17.53	36.6	0.030
CAP073	6.6	8.16	0.45	150.9	12.85	36.6	0.066
CAP074	6.5	6.26	0.40	100.6	15.21	33.4	0.062
CAP075	6.4	7.86	0.80	52.8	7.00	47.1	0.023
CAP076	6.1	6.48	0.58	82.8	9.50	47.1	0.028
CAP077	4.1	8.71	0.09	185.3	10.51		0.097
CAP078	7.0	7.06	0.56	69.7	12.93	39.6	0.042
CAP079	6.0	8.58	0.08	176.8	10.48		0.096
CAP080	4.9	8.68	0.10	183.5	10.49		0.097
CAP081	6.3	6.89	0.61	65.8	8.41	49.0	0.025
CAP082	5.6	5.99	0.47	121.4	15.72		0.050
CAP083	9.5	6.20	0.46	122.3	13.97		
CAP084	9.5	6.20	0.46	122.3	13.97		
CAP085	7.5	11.0	0.6		11.67		0.079
CAP086	8.1	6.4	0.5	55.5	8.52	45.7	0.027
CAP087	6.4	9.9	0.5		13.19		0.029
CAP088	5.3	7.21	0.49	48.7	7.93	44.1	0.026
CAP089	5.7	10.07	0.01	17.8	7.99		0.216
CAP090	9.0	7.81	0.47	42.7	14.26	36.1	0.057
CAP091	5.9	8.28	0.46	58.1	12.41	36.5	0.025
CAP092	6.9			121.3			0.070
CAP093	5.5	7.14	0.67	76.8	19.54		0.031

CAP094	6.2	7.36	0.85	138.5	15.41	42.2	0.047
CAP095	6.6	10.20	0.44	37.9	14.33		0.022
CAP096	4.9	7.28	0.41	55.8	12.56	34.7	0.029
CAP097	6.2	9.19		61.7	13.16	33.3	0.105
CAP098	5.3	7.21	0.54	40.3	11.51	51.4	0.023
CAP099	5.2	6.97	0.63	40.3	11.47		0.022
CAP100	5.7	6.64	0.89	48.9	15.76	39.3	0.031
CAP101	5.8	6.77	0.84	1		30.3	0.015
CAP102	5.2	6.83	0.77	2		30.1	0.018
CAP103	6.3	7.46	0.47	43.49	10.65	38.1	0.023
CAP104	6.2	7.42	0.49	43.78	10.69	38.5	0.027
CAP105	7.27	7.41	0.52	43.62	10.58	38.9	0.024
CAP106	6.2	7.39	0.48	42.7	10.57	38.9	0.022

CHILLIES

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	Capsaicin
CHI001	5.9	8.66	1.04	0.750
CHI002	4.7	6.55	0.23	0.183
CHI003	5.7	7.29	0.78	0.121
CHI004	9.1	6.72	0.79	0.109
CHI005	5.5	8.23	1.04	0.127
CHI006	4.3	7.52	0.80	0.176
CHI007	9.6	7.94	0.25	0.153
CHI008	4.1	7.77	0.82	0.117
CHI009	3.1	7.75	0.91	0.119
CHI010	7.9	7.40	0.35	0.759
CHI011	6.3	12.81	1.68	0.093
CHI012	9.5	6.49	0.66	0.676
CHI013	8.9	9.49	0.61	0.678
CHI014	4.8	7.56	0.76	0.161
CHI015	3.1	6.95	1.01	0.169
CHI016	4.5	7.06	0.68	0.117
CHI017	5.0	7.03	0.68	0.176
CHI018	8.3	5.27	0.16	0.515
CHI019	6.0	7.67	0.29	0.060
CHI020	8.4	3.34	0.09	0.033
CHI021	5.8	8.18	0.55	0.293
CHI022	6.5	9.97	1.39	0.094
CHI023	5.2	7.35	0.81	0.119
CHI024	7.6	7.90	0.48	0.242
CHI025	4.9	7.01	0.52	0.251
CHI026	4.8	6.52	0.77	0.512
CHI027	3.5	8.42	0.85	0.130
CHI028	3.9	7.77	0.73	0.104
CHI029	6.1	11.94	1.01	0.674
CHI030	6.1	7.67	0.23	0.246
CHI031	6.4	9.03	1.12	0.647
CHI032	4.8	7.54	0.80	0.125
CHI033	4.9	6.98	0.77	0.167
CHI034	6.1	6.84		0.319
CHI035	5.1	5.99	0.35	0.198
CHI036	5.1	7.30	0.69	0.230
CHI037	9.4	6.55	0.30	0.302
CHI038	6.4	10.06	1.34	0.099
CHI039	4.1	13.14	1.35	0.123
CHI040				0.072
CHI041				0.079
CHI042				0.074
CHI043	11.0	7.30	0.79	0.075
CHI044				0.075
CHI045				0.071

CHI046				0.070
CHI047				0.077
CHI048				0.080
CHI049				0.082
CHI050				0.069
CHI051	7.9	6.99	0.27	0.211
CHI052	5.7	8.47	0.21	0.178
CHI053	7.3	8.59	0.22	0.155
CHI054	5.7	11.26	1.64	0.116
CHI055	5.6	9.30	0.68	0.102
CHI056	5.3	9.74	1.35	0.324
CHI057	11.5	8.30	0.59	0.155
CHI058	8.2	6.95	0.40	0.213
CHI059	6.4	7.04	0.25	0.234
CHI060	5.1	7.60	0.71	0.090
CHI061	5.3	7.22	0.70	0.078
CHI062	4.9	8.66	0.41	0.613
CHI063	10.3	8.09	0.43	0.535
CHI064	4.4	6.98	0.58	0.077
CHI065	9.6	7.89	0.45	0.286
CHI066	7.1	7.84	0.65	0.307
CHI067	7.8	7.49	2.86	0.051
CHI068	9.2	9.41	0.71	0.198
CHI069	6.4	9.74	0.80	0.132
CHI070	4.9	8.89	0.49	0.34
CHI071	6.8	10.42	0.57	0.483
CHI072	5.4	7.46	0.93	0.067
CHI073	4.5	7.84	0.78	0.097
CHI074	7.8	9.21	0.65	0.121
CHI075	8.3	0.09	7.97	0.731
CHI076	5.8	9.01	0.88	0.098
CHI077	4.9	6.90	0.69	0.042
CHI078	8.4	8.00	0.07	0.733
CHI079	4.8	11.59	0.88	0.177
CHI080	10.7	9.71	1.15	0.142
CHI081	4.2	8.60	1.20	0.132
CHI082	6.1	9.64	1.28	0.128
CHI083	6.0	7.77	0.93	0.088
CHI084	10.7	9.71	1.15	0.140
CHI085	10.7	9.71	1.15	0.140
CHI086	8.3	6.34	0.37	0.199
CHI087	11.0	3.72	0.15	0.015
CHI088	7.8	8.97	0.49	0.312
CHI089	5.5	7.37	0.97	0.172
CHI090	5.8	8.07	0.50	0.137
CHI091	5.8	8.07	0.50	0.137
CHI092	7.6	12.61	1.28	0.159

KNOBLAUCH

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	Allylsulfide
Kno001	6.3	8.60	1.10	0.32
Kno002	6.4	3.52	0.02	0.49
Kno003	6.2	3.50	0.19	0.37
Kno004	7.4	3.84	0.37	0.26
Kno005	6.4	5.71	0.03	0.49
Kno006	5.7	5.32	0.44	0.41
Kno007	4.5	27.28	21.11	0.32
Kno008	6.5	6.05	2.35	0.50
Kno009	5.5	4.09	0.04	0.51
Kno010	6.6	3.04	0.02	0.37
Kno011	9.7	6.07	0.48	0.40

Kno012	8.1	2.57	0.03	0.38
Kno013	8.1	2.57	0.03	0.38
Kno014	3.8	3.88	0.18	0.42
Kno015	3.8	3.88	0.18	0.42
Kno016	2.5	3.72	0.22	0.36
Kno017	3.9	4.29	0.01	0.42
Kno018	3.9	4.29	0.01	0.42
Kno019	2.5	3.72	0.22	0.36
Kno020	5.9	4.40	0.90	0.35
Kno021	3.2	4.00	0.11	0.41
Kno022	3.1	3.90	0.12	0.40
Kno023	3.9	3.99	0.35	0.36
Kno024	3.8	3.98	0.37	0.37
Kno025	5.7	3.50	0.16	0.46
Kno026	5.8	3.47	0.15	0.48
Kno027	4.6	3.65	0.02	0.47
Kno028	4.7	3.69	0.03	0.48
Kno029	5.7	3.70	0.05	0.47
Kno030	5.7	3.60	0.06	0.48
Kno031	5.3	3.92	0.05	0.25
Kno032	5.5	3.71	0.07	0.35
Kno033	4.7	3.47	0.08	0.42
Kno034	5.7	3.75	0.10	0.35
Kno035	5.1	3.58	0.09	0.38
Kno036	4.9	3.26	0.08	0.41
Kno037	6.6	3.96	0.38	0.32
Kno038	5.1	4.01	0.08	0.49
Kno039	5.3	3.75	0.05	0.53
Kno040	6.0	3.67	0.09	0.48
Kno041	5.7	3.70	0.08	0.46
Kno042	10.1	4.05	0.04	0.48
Kno043	6.8	3.78	0.05	0.47
Kno044	5.7	3.84	0.15	0.47
Kno045	5.2	3.99	0.19	0.45
Kno046	3.3	3.94	0.08	0.42
Kno047	3.4	3.84	0.07	0.45
Kno048	2.6	4.37	0.25	0.11
Kno049	5.7	3.19	0.02	0.51
Kno050	6.0	2.93	0.02	0.57
Kno051	8.1	3.07	0.02	0.35
Kno052	4.7	4.07	0.53	0.29
Kno053	5.1	3.94	0.44	0.31
Kno054	5.1	3.94	0.31	0.44
Kno055	5.2	3.91	0.29	0.44
Kno056	7.4	2.80	0.03	0.52
Kno057	6.9	2.95	0.04	0.49
Kno058	7.9	4.94	0.96	0.33
Kno059	7.8	5.00	1.00	0.32
Kno060	6.2	4.46	0.40	0.36
Kno061	6.1	4.45	0.39	0.35
Kno062	6.5	3.30	0.08	0.21
Kno063	6.5	3.30	0.08	0.21
Kno064	5.5	2.93	0.01	0.48
Kno065	6.5	3.30	0.08	0.21
Kno066	5.3	3.22	0.04	0.47
Kno067	5.5	2.93	0.01	0.48
Kno068	7.5	4.10	0.15	0.50
Kno069	5.9	3.32	0.02	0.50
Kno070	9.4	2.95	0.01	0.52
Kno071	9.6	3.13	0.03	0.50

Kno072	5.4	10.25	2.50	0.48
Kno073	5.4	10.25	2.50	0.48
Kno074	7.3	3.61	0.01	0.09
Kno075	4.7	3.77	0.02	0.37
Kno076	8.1	6.33	1.28	0.36
Kno077	8.5	4.14	0.42	0.38
Kno078	6.0	7.65	0.47	0.46
Kno079	8.5	4.14	0.42	0.38
Kno080	6.0	7.65	0.47	0.46
Kno081	6.2	4.85	0.76	0.33
Kno082	6.2	4.85	0.76	0.33
Kno083	5.9	7.30	0.47	0.46
Kno084	5.9	3.41	0.11	0.36
Kno085	5.9	3.41	0.11	0.36
Kno086	6.0	2.85	0.07	0.58
Kno087	6.0	2.85	0.07	0.58
Kno088	7.7	3.79	0.11	0.42
Kno089	4.4	2.88	0.04	0.55

ZWIEBEL

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand
Zwi001	6.4	4.08	0.01
Zwi002	5.2	3.60	0.01
Zwi003	3.6	5.40	0.27
Zwi004	11.4	6.21	0.90
Zwi005	8.8	3.76	0.01
Zwi006	5.1	3.77	0.00
Zwi007	12.0	3.60	0.01
Zwi008	8.9	5.03	0.06
Zwi009	5.6	5.38	0.07
Zwi010	4.2	4.52	0.07
Zwi011	5.6	4.18	0.02
Zwi012	7.5	4.47	0.03
Zwi013	5.0	6.35	0.38
Zwi014	5.0	6.35	0.38
Zwi015	6.0	4.96	0.30
Zwi016	6.0	4.96	0.30
Zwi017	5.9	6.93	2.46
Zwi018	8.4	3.56	0.02
Zwi019	5.5	3.83	0.07
Zwi020	8.3	3.27	0.02
Zwi021	8.4	3.38	0.05
Zwi022	5.3	3.78	0.01
Zwi023	3.8	3.77	0.04
Zwi024	10.4	2.78	0.01
Zwi025	6.5	4.15	0.01
Zwi026	6.4	4.28	0.01
Zwi027	8.2	3.15	0.05
Zwi028	5.3	5.4	0.08
Zwi029	5.6	5.12	0.09
Zwi030	5.8	4.31	0.12
Zwi031	5.7	4.89	0.11
Zwi032	6.4	3.18	0.02
Zwi033	6.5	3.51	0.03
Zwi034	7.1	5.34	0.34
Zwi035	7.2	5.44	0.39
Zwi036	3.3	5.61	0.85
Zwi037	10.3	3.5	0.005
Zwi038	11.5	2.99	0.02
Zwi039	9.1	2.79	0.02
Zwi040	3.9	3.06	0.01

Zwi041	11.4	2.91	0.02
Zwi042	11.3	3.6	0.03
Zwi043	6.3	2.87	0.001
Zwi044	3.5	3.46	0.01
Zwi045	4.6	4.01	0.02
Zwi046	1.8	1.69	0.05
Zwi047	4.5	5.47	0.005
Zwi048	4.6	4.01	0.02
Zwi049	2.6	5.46	0.93
Zwi050	4.6	4.01	0.02
Zwi051	4.6	5.59	0.72
Zwi052	4.5	5.47	0.005
Zwi053	3.4	3.32	0.01
Zwi054	5.0	3.16	0.02
Zwi055	5.0	3.16	0.02
Zwi056	5.5	3.69	0.14
Zwi057	3.5	3.54	0.01
Zwi058	4.8	3.27	0.001
Zwi059	3.3	5.44	0.74
Zwi060	3.9	4.24	0.05
Zwi061	4.8	3.27	0.001
Zwi062	3.5	3.37	0.01
Zwi063	7.5	3.96	0.01
Zwi064	7.5	3.96	0.01
Zwi065	3.4	3.57	0.03
Zwi066	4.9	4.84	0.09
Zwi067	4.5	3.31	0.03
Zwi068	3.1	3.45	0.03
Zwi069	3.5	3.61	0.03
Zwi070	4.4	3.27	0.03
Zwi071	6.1	3.99	0.02
Zwi072	6.1	3.99	0.02
Zwi075	8.5	4.01	0.05
Zwi076	5.1	3.27	0.05
Zwi077	6.5	4.72	0.07
Zwi078	5.8	4.1	0.07
Zwi079	6.4	3.67	0.06
Zwi080	6.4	3.67	0.06
Zwi081	5.1	5.3	0.11

THYMIAN

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	EthÖl
SPT001	9.2	9.70	0.43	1.27
SPT002	7.6	9.94	3.90	1.58
SPT003	8.4	6.71	1.90	0.67
SPT004	11.3	10.77	4.33	1.12
SPT005	8.5	11.21	4.67	1.33
SPT006	4.6	8.73	1.62	1.18
SPT007	5.4	8.90	0.09	1.11
SPT008	9.0	8.93	0.97	1.94
SPT009	3.5	10.86	4.99	1.04
SPT010	21.5	3.27	0.82	0.31
SPT011	10.5	8.92	1.53	0.78
SPT012	7.0	8.86	1.38	0.74
SPT013	14.1	9.56	3.18	2.14
SPT014	10.1	9.46	2.02	2.66
SPT015	11.0	6.18	0.44	1.47
SPT016	6.8	11.08	3.47	1.09
SPT017	12.8	10.50	3.68	1.27
SPT018	5.5	11.08	3.20	0.87
SPT019	6.7	11.26	1.40	1.03

SPT020	7.4	11.29	4.59	0.97
SPT021	11.0	10.88	3.22	1.04
SPT022	12.9	10.12	3.43	1.20
SPT023	5.9	9.88	2.41	0.86
SPT024	5.5	10.05	2.37	0.61
SPT025	7.6	11.82	4.80	2.15
SPT026	9.6	10.95	2.12	0.86
SPT027	8.8	6.88	0.89	1.83
SPT028	9.2	12.00	5.10	0.80
SPT029	7.1	9.50	3.42	2.10
SPT030	13.0	10.88	3.49	0.86
SPT031	11.5	10.79	3.26	1.37
SPT032	9.7	11.88	4.76	1.56
SPT033	11.6	4.52	0.27	0.62
SPT034	10.2	11.36	3.73	1.75
SPT035	4.5	10.98	4.18	0.94
SPT036	9.7	11.14	3.86	1.18
SPT037	5.4	9.21	2.99	0.85
SPT038	5.6	10.11	2.56	0.78
SPT039	11.2	13.20	2.50	2.10
SPT040	6.9	12.71	2.46	0.74
SPT041	9.4	11.33	4.97	1.35
SPT042	5.5	11.75	4.66	1.77
SPT043	4.9	11.92	5.32	1.81
SPT044	4.3	12.17	5.23	0.83
SPT045	8.3	11.74	5.12	1.38
SPT046	10.1	12.34	5.24	2.34
SPT047	5.7	11.59	5.09	1.29
SPT048		12.34	3.92	2.43
SPT049	8.6	12.47	5.46	0.66
SPT050	8.0	6.77	0.64	0.91
SPT051	7.4	12.86	6.85	0.52
SPT052	7.9	9.56	2.67	1.70
SPT053	10.9	14.70	6.24	0.80
SPT054	10.8	11.57	5.07	1.65

MAJORAN

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	EthÖl
SPM001	7.1	12.45	2.38	1.54
SPM002	9.4	10.47	1.19	0.80
SPM003	7.1	11.87	1.16	0.67
SPM004	8.3	10.69	1.23	0.42
SPM005	5.6	15.07	5.68	0.24
SPM006	11.3	10.19	1.33	0.86
SPM007	12.7	10.37	1.09	0.36
SPM008	9.2	10.37	1.22	1.02
SPM009	9.4	10.33	1.14	0.43
SPM010	4.1	11.64	0.91	0.42
SPM011	8.1	11.84	1.62	0.66
SPM012	7.0	11.25	0.72	0.35
SPM013	10.2	13.89	3.78	1.12
SPM014	12.3	10.27	0.75	1.13
SPM015	16.0	11.02	1.43	1.01
SPM016	13.1	11.10	1.46	1.11
SPM017	10.4	11.15	1.30	0.82
SPM018	15.1	11.44	1.71	0.92
SPM019	12.7	10.68	1.41	0.92
SPM020	12.7	10.68	1.41	0.92
SPM021	7.4	11.65	1.72	0.58
SPM022	10.6	11.65	1.96	0.46
SPM023	14.3	11.00	1.22	0.81

SPM024	12.8	11.00	1.24	0.67
SPM025	9.9	11.94	3.63	0.74
SPM026	7.2	11.90	1.91	0.91
SPM027	7.6	10.56	1.22	0.71
SPM028	7.6	10.56	1.09	0.60
SPM029	4.5	12.13	1.10	0.88
SPM030	10.8	10.57	1.31	0.94
SPM031	9.4	12.19	2.17	1.05
SPM032	6.4	12.15	1.79	1.71
SPM033	12.0	10.22	1.36	0.68
SPM034	11.6	9.85	1.55	0.58
SPM035	9.5	10.16	0.97	0.99
SPM036	11.7	11.21	0.53	0.89
SPM037	6.3	11.36	1.10	0.61
SPM038	7.1	10.53	0.87	1.09
SPM039	10.3	12.04	1.98	0.51
SPM040	9.6	12.01	2.11	0.68
SPM041	9.8	10.22	1.05	0.85
SPM042	6.6	10.60	1.14	0.99
SPM043	3.9	11.30	0.97	0.17
SPM044	12.2	20.44	8.07	0.72
SPM045	6.1	10.72	1.59	1.10
SPM046	11.8	11.76	1.48	1.27
SPM047	5.9	11.95	1.52	0.35
SPM048	8.5	11.79	1.80	1.11

BASILIKUM

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	EthÖl
SPB001	9.8	15.43	0.79	0.45
SPB002	12.6	15.26	1.01	1.18
SPB003	8.5	16.43	0.86	0.46
SPB004	9.2	15.52	0.86	0.79
SPB005	9.5	15.24	0.64	0.69
SPB006	10.1	19.10	0.78	0.94
SPB007	7.6	15.30	0.69	1.11
SPB008	10.4	15.87	0.78	0.75
SPB009	8.5	16.84	2.04	0.54
SPB010	7.2	16.10	0.64	0.13
SPB011	9.0	15.53	1.00	0.80
SPB012	10.1	12.19	0.04	0.18
SPB013	8.7	15.34	0.65	1.26
SPB014	11.8	14.87	0.53	1.49
SPB015	4.1	7.81	0.30	0.38
SPB016	9.6	13.75	0.95	0.53
SPB017	10.5	14.59	0.52	0.82
SPB018	8.7	5.90	1.69	0.40
SPB019	6.7	17.47	2.10	0.42
SPB020	12.1	17.53	3.03	0.65
SPB021	9.8	14.44	0.53	0.85
SPB022	9.5	14.41	0.50	0.52
SPB023	9.7	16.50	0.12	0.26
SPB024	12.0	14.70	0.40	0.76

OREGANO

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	EthÖl
SPO001	11.5	8.32	0.53	2.06
SPO002	7.8	7.71	0.54	1.08
SPO003	9.5	8.82	1.06	2.42
SPO004	11.0	7.67	0.54	1.41
SPO005	10.2	11.35	2.45	1.38
SPO006	13.8	16.52	0.52	1.73
SPO007	15.1	8.16	0.70	1.66

SPO008	8.9	8.10	0.70	1.26
SPO009	11.0	7.81	0.59	1.22
SPO010	8.5	8.02	0.72	0.99
SPO011	9.0	8.53	0.85	1.23
SPO012	6.4	8.22	0.60	1.06
SPO013	7.4	7.73	0.58	0.97
SPO014	10.1	8.22	0.68	1.52
SPO015	10.2	8.09	0.75	1.57
SPO016	4.4	8.25	0.58	0.97
SPO017	11.7	8.80	1.10	2.23

ROSMARIN

Proben-ID	Wasser	Asche	Sand	EthÖl
SPR001	10.5	5.94	0.61	1.38
SPR002	7.2	6.62	0.59	1.71
SPR003	6.8	6.99	0.51	0.38
SPR004	7.9	9.88	0.92	0.98
SPR005	7.3	5.94	0.58	1.44
SPR006	9.1	5.87	0.23	1.95
SPR007	9.0	5.52	0.20	1.61
SPR008	8.6	5.75	0.24	1.46
SPR009	8.4	6.34	0.40	0.79
SPR010	6.0	6.75	0.42	0.84

Tab. A-2: Allgemeine Probanddaten von Pfeffer, Paprika, Chillies, Knoblauch, Zwiebel, Thymian, Majoran, Basilikum, Oregano, Rosmarin
(je nach Gewürz/Kraut: Proben-ID, Wareneingang Labor, Form, Herkunft und Erntezeit)

Proben-ID	Datum	Form	Herkunft	Erntezeit
PFEFFER				
PIP001	AUG 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP002	AUG 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP003	AUG 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP004	JUL 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP005	JUL 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP006	JUL 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP007	JUL 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP008	JUL 05	GESCHROTEN	Vietnam	2004
PIP009	AUG 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP010	SEPT 05	GANZ	Vietnam	2004
PIP011	SEPT 05	GANZ	Vietnam	2004
PIP012	SEPT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP013	SEPT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP014	SEPT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP015	SEPT 05	GESCHROTEN	Vietnam	2004
PIP016	SEPT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP017	SEPT 05	GESCHROTEN	Vietnam	2004
PIP018	SEPT 05	GESCHROTEN	Vietnam	2004
PIP019	OKT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP020	OKT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP021	OKT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP022	OKT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP023	OKT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP024	SEPT 05	GANZ	Vietnam	2004
PIP025	Okt 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP026	Okt 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP027	OKT 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP028	SEPT 05	GEMAHLEN	Vietnam	2004
PIP029	SEPT 05	GESCHROTEN	Vietnam	2004
PIP030	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP031	NOV 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP032	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP033	NOV 05	GANZ	Vietnam	2005
PIP034	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP035	NOV 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP036	NOV 05	GANZ	Vietnam	2005
PIP037	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP038	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP039	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP040	NOV 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP041	NOV 05	GANZ	Vietnam	2005
PIP042	NOV 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP043	NOV 05	GANZ	Vietnam	2005
PIP044	NOV 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP045	NOV 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP046	DEZ 05	GANZ	Vietnam	2005
PIP047	DEZ 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP048	DEZ 05	GANZ	Vietnam	2005
PIP049	DEZ 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP050	DEZ 05	GANZ	Indonesien	2005
PIP051	DEZ 05	GEMAHLEN	Indonesien	2005
PIP052	DEZ 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP053	DEZ 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP054	DEZ 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005

PIP055	DEZ 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP056	DEZ 05	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP057	NOV 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP058	OKT 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
PIP059	Nov 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP060	Nov 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP061	Nov 05	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP062	JAN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP063	JAN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP064	JAN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP065	JAN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP066	JAN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP067	JAN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP068	JAN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP069	JAN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP070	JAN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP071	JAN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP072	JAN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP073	JAN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP074	JAN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP075	JAN 06	GANZ	Indonesien	2005
PIP076	JAN 06	GEMAHLEN	Indonesien	2005
PIP077	JAN 06	GEMAHLEN	Indonesien	2005
PIP078	JAN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP079	JAN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP080	FEB 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP081	JAN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP082	JAN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP083	FEB 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP084	FEB 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP085	FEB 06	GANZ	unbekannt	unbekannt
PIP086	APR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP087	APR 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP088	APR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP089	APR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP090	MAI 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP091	MAI 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP092	MAI 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP093	MAI 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP094	MÄR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP095	MÄR 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP096	MÄR 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP097	MÄR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP098	MÄR 06	GANZ	Vietnam	unbekannt
PIP099	MÄR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP100	MÄR 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP101	MÄR 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP102	MÄR 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP103	MÄR 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP104	MÄR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP105	MÄR 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP106	APR 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP107	APR 06	GESCHROTEN	Vietnam	unbekannt
PIP108	APR 06	GESCHROTEN	Vietnam	unbekannt
PIP109	APR 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP110	MAI 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP111	MAI 06	GESCHROTEN	Indonesien	2005
PIP112	MAI 06	GESCHROTEN	Vietnam	unbekannt
PIP113	MAI 06	GESCHROTEN	Indonesien	2005
PIP114	MAI 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005

PIP115	MAI 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP116	MAI 06	GESCHROTEN	Vietnam	unbekannt
PIP117	MAI 06	GANZ	unbekannt	unbekannt
PIP118	MAI 06	GANZ	unbekannt	unbekannt
PIP119	MAI 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP120	MAI 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP121	MAI 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP122	MAI 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP123	MAI 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP124	JUN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP125	JUN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP126	JUN 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP127	JUN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP128	JUN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP129	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP130	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP131	JUL 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP132	JUN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP133	JUN 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP134	JUN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP135	JUN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP136	JUN 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP137	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP138	JUL 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP139	JUL 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP140	JUL 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP141	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP142	JUL 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP143	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP144	JUL 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP145	JUL 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP146	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP147	JUL 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP148	JUL 06	GANZ	unbekannt	unbekannt
PIP149	JUL 06	GANZ	unbekannt	unbekannt
PIP150	AUG 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP151	AUG 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP152	AUG 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP153	AUG 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP154	AUG 06	GANZ	Nelkenpfeffer	unbekannt
PIP155	AUG 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP156	AUG 06	GANZ	Brasilien	2005
PIP157	AUG 06	GEMAHLEN	Indien	2005
PIP158	AUG 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP159	AUG 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP160	AUG 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP161	AUG 06	GEMAHLEN	Indien	2005
PIP162	AUG 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP163	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP164	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP165	SEPT 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP166	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP167	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP168	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP169	SEPT 06	GEMAHLEN	Brasilien	2005
PIP170	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP171	SEPT 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP172	SEPT 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP173	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP174	SEPT 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005

PIP175	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP176	SEPT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2005
PIP177	SEPT 06	GANZ	Nelkenpfeffer	unbekannt
PIP178	SEPT 06	GANZ	Nelkenpfeffer	unbekannt
PIP179	SEPT 06	GEMAHLEN	Nelkenpfeffer	unbekannt
PIP180	SEPT 06	GEMAHLEN	Nelkenpfeffer	unbekannt
PIP181	SEPT 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP182	SEPT 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP183	SEPT 06	GANZ	Vietnam	2005
PIP184	SEPT 06	GEMAHLEN	Brasilien	2005
PIP185	OKT 06	GESCHROTEN	Vietnam	2005
PIP186	OKT 06	GANZ	Brasilien	2005
PIP187	OKT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP188	OKT 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP189	OKT 06	GEMAHLEN	Brasilien	2005
PIP190	OKT 06	GESCHROTEN	Brasilien	2005
PIP191	OKT 06	GANZ	Brasilien	2005
PIP192	OKT 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP193	OKT 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP194	OKT 06	GANZ	Brasilien	2006
PIP195	OKT 06	GESCHROTEN	Brasilien	2006
PIP196	OKT 06	GEMAHLEN	Brasilien	2006
PIP197	OKT 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP198	OKT 06	GEMAHLEN	Brasilien	2006
PIP199	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP200	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP201	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP202	NOV 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP203	NOV 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP204	NOV 06	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP205	NOV 06	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP206	NOV 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP207	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP208	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP209	NOV 06	GANZ	Nelkenpfeffer	unbekannt
PIP210	NOV 06	GANZ	Indonesien	2006
PIP211	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP212	NOV 06	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP213	DEZ 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP214	DEZ 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP215	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP216	NOV 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP217	NOV 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP218	DEZ 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP219	DEZ 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP220	DEZ 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP221	DEZ 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP222	DEZ 06	GANZ	Vietnam	2006
PIP223	DEZ 06	GANZ	Indonesien	2006
PIP224	DEZ 06	GANZ	Indonesien	2006
PIP225	DEZ 06	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP226	JAN 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP227	JAN 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP228	JAN 07	GANZ		unbekannt
PIP229	JAN 07	GANZ		unbekannt
PIP230	JAN 07	GANZ		unbekannt
PIP231	JAN 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP232	JAN 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP233	JAN 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP234	JAN 07	GANZ	Vietnam	2006

PIP235	JAN 07	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP236	JAN 07	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP237	JAN 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP238	JAN 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP239	JAN 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP240	JAN 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP241	FEB 07	GANZ	Piment	unbekannt
PIP242	FEB 07	GANZ	Piment	unbekannt
PIP243	FEB 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP244	FEB 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP245	FEB 07	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP246	FEB 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP247	FEB 07	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP248	März 07	GANZ	Indonesien	2006
PIP249	März 07	GANZ	Indonesien	2006
PIP250	März 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP251	März 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP252	März 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP253	März 07	GEMAHLEN	Indonesien	2006
PIP254	FEB 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP255	FEB 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP256	März 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP257	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP258	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP259	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP260	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP261	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP262	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP263	März 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP264	Mrz 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP264	März 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP265	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP266	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP267	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP268	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP269	März 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP270	März 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP271	März 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP272	März 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP273	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP274	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP275	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP276	März 07	GANZ	Indien	2006
PIP277	Apr 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP278	Apr 07	GANZ	Vietnam	2006
PIP279	Apr 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP280	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP281	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP282	Apr 07	GANZ	Indonesien	2006
PIP283	Apr 07	GANZ	Indonesien	2006
PIP284	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP285	Apr 07	GEMAHLEN	Indonesien	2006
PIP286	Apr 07	GANZ	Indonesien	2006
PIP287	Apil 07	GANZ	Indien	2006
PIP288	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP289	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP290	Apr 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP291	Apr 07	GANZ	Indien	2006
PIP292	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP293	Apr 07	GANZ	Indien	2006

PIP294	Apr 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP295	Apr 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP296	Apr 07	GANZ	Indien	2006
PIP297	Mai 07	GEMAHLEN	Vietnam	unbekannt
PIP298	Mai 07	GANZ		unbekannt
PIP299	Mai 07	GANZ	Indien	unbekannt
PIP300	Mai 07	GANZ	Indonesien	unbekannt
PIP301	Mai 07	GANZ	Indien	unbekannt
PIP302	Mai 07	GESCHROTEN	Indonesien	unbekannt
PIP303	Mai 07	GESCHROTEN	Indonesien	unbekannt
PIP304	Mai 07	GESCHROTEN	Indien	unbekannt
PIP305	Mai 07	GEMAHLEN	Indonesien	unbekannt
PIP306	Mai 07	GEMAHLEN	Indonesien	unbekannt
PIP307	Mai 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP308	Jun 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP309	Jun 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP310	Mai 07	GESCHROTEN	Indonesien	2006
PIP311	Mai 07	GESCHROTEN	Indonesien	2006
PIP312	Mai 07	GESCHROTEN	Indonesien	2006
PIP313	Mai 07	GANZ	Indien	2006
PIP314	Mai 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP315	Mai 07	GEMAHLEN	Indonesien	2006
PIP316	Jun 07	GANZ	Vietnam	unbekannt
PIP317	Jan 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP318	Mai 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP319	Jun 07	GANZ	Indien	2006
PIP320	Jun 07	GANZ	Indien	2006
PIP321	Jun 07	GANZ	Indien	2006
PIP322	Jun 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP323	Jun 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP324	Jun 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP325	Jun 07	GANZ	Indien	2006
PIP326	Jun 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP327	Jul 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP328	Jun 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP329	Jul 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP330	Jul 07	GANZ	Vietnam	unbekannt
PIP331	Jul 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP332	Jul 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP333	Jul 07	GANZ	Brasilien	unbekannt
PIP334	Jun 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP335	Jul 07	GEMAHLEN	Indonesien	2006
PIP336	Jul 07	GESCHROTEN	Indonesien	2006
PIP337	Jul 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP338	Jul 07	GANZ	Indien	2006
PIP339	Jul 07	GANZ	Indonesien	2006
PIP340	Jul 07	GEMAHLEN	Indonesien	2006
PIP341	Jul 07	GESCHROTEN	Indonesien	2006
PIP342	Jul 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP343	Jul 07	GEMAHLEN	Vietnam	2006
PIP344	Aug 07	GANZ	Indien	2006
PIP345	Aug 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP346	Jul 07	GESCHROTEN	Vietnam	2006
PIP347	Aug 07	GANZ	Indien	2006
PIP348	Aug 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP349	Aug 07	GEMAHLEN		2006
PIP350	Aug 07	GESCHROTEN		2006
PIP351	Sep 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP352	Aug 07	GANZ	Indien	2006
PIP353	Aug 07	GEMAHLEN	Indien	2006

PIP354	Aug 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP355	Aug 07	GANZ		2006
PIP356	Aug 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP357	Aug 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP358	Sep 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP359	Sep 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP360	Sep 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP361	Sep 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP362	Okt 07	GANZ	Indien	2006
PIP363	Okt 07	GANZ	Indien	2006
PIP364	Sep 07	GANZ	Indien	2006
PIP365	Okt 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP366	Okt 07	GEMAHLEN	Indien	2006
PIP367	Okt 07	GESCHROTEN	Indien	2006
PIP368	Okt 07	GANZ	Vietnam	unbekannt
PIP369	Nov 07	GANZ	Vietnam	unbekannt
PIP370	Nov 07	GANZ		2006
PIP371	Nov 07	GEMAHLEN		2006
PIP372	Nov 07	GANZ	Indien	2007
PIP373	Nov 07	GESCHROTEN	Indien	2007
PIP374	Nov 07	GEMAHLEN	Indien	2007
PIP375	Nov 07	GESCHROTEN		2006
PIP376	Nov 07	GANZ		2006
PIP377	Nov 07	GEMAHLEN		2006
PIP378	Nov 07	GEMAHLEN		2006

PAPRIKA

CAP001	AUG 05	GEMAHLEN	Südafrika	2005
CAP002	AUG 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP003	AUG 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP004	AUG 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP005	SEP 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP006	AUG 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP007	OKT 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP008	OKT 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP009	SEP 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP010	SEP 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP011	OKT 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP012	OKT 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP013	SEP 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP014	FEB 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP015	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP016	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP017	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP018	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP019	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP020	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP021	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP022	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP023	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP024	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP025	DEZ 05	GEMAHLEN	Südafrika	2005
CAP026	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP027	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP028	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP029	JAN 06	GEMAHLEN	Südafrika	2005
CAP030	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP031	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP032	JAN 06	GESCHROTEN	spanien	2005
CAP033	FEB 06	GEMAHLEN	Südafrika	2005
CAP034	FEB 06	GESCHROTEN	unbekannt	unbekannt

CAP035	FEB 06	GEMAHLEN	spanien	frühjahr 2006
CAP036	FEB 06	GEMAHLEN	spanien	frühjahr 2006
CAP037	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP038	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP039	MAI 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP040	MÄR 06	GEMAHLEN	Südafrika	2005
CAP041	MÄR 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP042	MÄR 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP043	MÄR 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP044	MÄR 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP045	MAI 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP046	JUN 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP047	JUN 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP048	MAI 06	GEMAHLEN	spanien	unbekannt
CAP049	MAI 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP050	JUN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP051	JUN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP052	JUL 06	GEMAHLEN	china	unbekannt
CAP053	JUL 06	GEMAHLEN	Südafrika	2005
CAP054	JUL 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP055	JUL 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP056	AUG 06	GEMAHLEN	Südafrika	unbekannt
CAP057	SEP 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP058	SEP 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP059	AUG 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP060	SEP 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP061	SEP 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP062	OKT 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP063	OKT 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP064	OKT 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP065	OKT 06	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP066	OKT 06	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP067	OKT 06	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP068	NOV 06	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP069	NOV 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP070	DEZ 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP071	DEZ 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP072	DEZ 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP073	JAN 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP074	JAN 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP075	FEB 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP076	FEB 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP077	März 07	GEMAHLEN	china	2006
CAP078	März 07	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP079	FEB 07	GEMAHLEN	china	2006
CAP080	März 07	GEMAHLEN	china	2006
CAP081	APR 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP082	APR 07	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP083	APR 07	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP084	APR 07	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP085	Mai 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP086	April 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP087	Mai 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP088	Juni 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP089	Juni 07	GEMAHLEN		2006
CAP090	Jun 07	GEMAHLEN		2006
CAP091	Juni 07	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP092	Juni 07	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP093	Juli 07	GEMAHLEN		2006
CAP094	April 07	GEMAHLEN	Südafrika	2006

CAP095	JUL 07	GEMAHLEN	Spanien	2006
CAP096	JUN 07	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CAP097	August 07	GEMAHLEN		2006
CAP098	August 07	GEMAHLEN	spanien	2007
CAP099	August 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP100	SEP 07	GEMAHLEN		2007
CAP101	Sep 07	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP102	Sep 07	GEMAHLEN	Südafrika	2006
CAP103	Okt 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP104	Okt 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CAP105	Okt 07	GEMAHLEN	spanien	2005
CAP106	Okt 07	GEMAHLEN	spanien	2006

CHILLIES

CHI001	SEP 05	GESCHROTEN	Malawi	2005
CHI002	SEP 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI003	OKT 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI004	OKT 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI005	OKT 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI006	OKT 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI007	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI008	NOV 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI009	DEZ 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI010	DEZ 05	GANZ	unbekannt	unbekannt
CHI011	DEZ 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI012	DEZ 05	GEMAHLEN	Malawi	2005
CHI013	DEZ 05	GEMAHLEN	Malawi	2005
CHI014	DEZ 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI015	DEZ 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI016	DEZ 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI017	DEZ 05	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI018	DEZ 05	GEMAHLEN	Malawi	2005
CHI019	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI020	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI021	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI022	DEZ 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI023	DEZ 05	GEMAHLEN	China	2005
CHI024	NOV 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI025	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI026	DEZ 05	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI027	JAN 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI028	JAN 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI029	JAN 06	GESCHROTEN	Malawi	unbekannt
CHI030	JAN 06	GEMAHLEN	INDIEN	2005
CHI031	JAN 06	GANZ	Malawi	unbekannt
CHI032	JAN 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI033	JAN 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI034	FEB 06	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI035	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI036	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI037	JAN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI038	APR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI039	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI040	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI041	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI042	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI043	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI044	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI045	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI046	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI047	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005

CHI048	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI049	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI050	MÄR 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI051	JUN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
CHI052	JUL 06	GEMAHLEN	China	unbekannt
CHI053	JUL 06	GEMAHLEN	China	unbekannt
CHI054	JUL 06	GEMAHLEN	China	2005
CHI055	JUL 06	GEMAHLEN	China	unbekannt
CHI056	AUG 06	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI057	AUG 06	GEMAHLEN	Indien	2006
CHI058	AUG 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CHI059	SEP 06	GEMAHLEN	spanien	2006
CHI060	OKT 06	GEMAHLEN	China	2006
CHI061	OKT 06	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI062	OKT 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI063	NOV 06	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI064	NOV 06	GEMAHLEN	China	2006
CHI065	NOV 06	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI066	DEZ 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI067	DEZ 06	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI068	FEB 07	GEMAHLEN	spanien	2006
CHI069	FEB 07	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI070	Mär 07	GEMAHLEN	Indien	2006
CHI071	Mar 07	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI072	Mar 07	GEMAHLEN	China	2006
CHI073	April 07	GEMAHLEN		2006
CHI074	Apr 07	GEMAHLEN	China	2006
CHI075	Apr 07	GEMAHLEN	Malawi	unbekannt
CHI076	Apr 07	GEMAHLEN		unbekannt
CHI077	Juni 07	GEMAHLEN		unbekannt
CHI078	Juni 07	GEMAHLEN	Malawi	unbekannt
CHI079	Juni 07	GEMAHLEN	spanien	unbekannt
CHI080	Juni 07	GEMAHLEN		2006
CHI081	Juni 07	GEMAHLEN		2006
CHI082	Juni 07	GEMAHLEN		2006
CHI083	März 07	GEMAHLEN	China	2006
CHI084	Juni 07	GEMAHLEN		2006
CHI085	Juni 07	GEMAHLEN		2006
CHI086	August 07	GEMAHLEN	spanien	2007
CHI087	SEP 07	GEMAHLEN	unbekannt	unbekannt
CHI088	SEP 07	GEMAHLEN	Indien	2007
CHI089	Okt 07	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI090	Okt 07	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI091	Sep 07	GEMAHLEN	mischung	unbekannt
CHI092	Nov 07	GEMAHLEN	spanien	2007

THYMIAN

SPT001	JUL 05	GANZ	polen	2005
SPT002	JUL 05	GANZ	polen	2005
SPT003	AUG 05	GEMAHLEN	albanien	2005
SPT004	SEP 05	GEMAHLEN	frankreich	2005
SPT005	DEZ 05	GEMAHLEN	polen	2005
SPT006	NOV 05	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPT007	DEZ 05	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPT008	OKT 05	GEREBELT	ägypten	2005
SPT009	FEB 06	GEREBELT	polen	2005
SPT010	FEB 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPT011	FEB 06	GEREBELT	spanien	2005
SPT012	FEB 06	GEREBELT	spanien	2005
SPT013	MÄR 06	GEREBELT	polen	2005
SPT014	MÄR 06	GEREBELT	polen	2006

SPT015	APR 06	GEREBELT	marokko	2005
SPT016	APR 06	GEREBELT	polen	2005
SPT017	JUN 06	GEREBELT	polen	2005
SPT018	JUN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
SPT019	JUN 06	GEMAHLEN	spanien	2005
SPT020	JUN 06	GEREBELT	polen	2005
SPT021	JUL 06	GEREBELT	polen	2005
SPT022	AUG 06	GEMAHLEN	polen	2005
SPT023	SEP 06	GEMAHLEN	polen	2006
SPT024	SEP 06	GEMAHLEN	polen	2006
SPT025	AUG 06	GEREBELT	polen	2005
SPT026	SEP 06	GEREBELT	polen	2005
SPT027	SEP 06	GEREBELT	marokko	2005
SPT028	SEP 06	GEREBELT	polen	2005
SPT029	OKT 06	GEREBELT	polen	2006
SPT030	OKT 06	GEREBELT	polen	2006
SPT031	OKT 06	GEMAHLEN	polen	2006
SPT032	OKT 06	GEMAHLEN	polen	2006
SPT033	NOV 06	GEREBELT	ägypten	2006
SPT034	NOV 06	GEREBELT	polen	2006
SPT035	NOV 06	GEMAHLEN	polen	2006
SPT036	JAN 07	GEREBELT	polen	2006
SPT037	JAN 07	GEMAHLEN	polen	2006
SPT038	JAN 07	GEMAHLEN	polen	2006
SPT039	FEB 07	GEREBELT	polen	2006
SPT040	FEB 07	GEREBELT	polen	2006
SPT041		GEMAHLEN	polen	2006
SPT042	Mai 07	GEREBELT		2006
SPT043	Mai 07	GEMAHLEN	polen	2006
SPT044	Mai 07	GEMAHLEN	polen	2006
SPT045		GEREBELT		2006
SPT046		GEREBELT		unbekannt
SPT047		GEMAHLEN		2006
SPT048	August 07	GEREBELT		2006
SPT049	August 07	GEREBELT		2006
SPT050	August 07	GEREBELT		2006
SPT051	August 07	GEMAHLEN		2006
SPT052	SEP 07	GEREBELT	ägypten	2007
SPT053	SEP 07	GEMAHLEN		2006
SPT054	Okt 07	GEREBELT	ägypten	2007

MAJORAN

SPM001	AUG 05	GANZ	Ägypten	2005
SPM002	JUL 05	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM003	AUG 05	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM004	OKT 05	GANZ	Ägypten	2005
SPM005	OKT 05	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM006	NOV 05	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM007	DEZ 05	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM008	OKT 05	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM009	JAN 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM010	JAN 06	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM011	Feb 06	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM012	Feb 06	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM013	Feb 06	GEREBELT	osteuropa	unbekannt
SPM014	NOV 06	GEREBELT	unbekannt	2005
SPM015	Feb 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM016	Feb 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM017	Feb 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM018	Feb 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM019	MÄR 06	GEREBELT	Ägypten	2005

SPM020	MÄR 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM021	APR 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM022	Mai 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM023	JUN 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM024	JUN 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM025	MAI 06	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM026	MAI 06	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM027	MAI 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM028	MAI 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM029	JUN 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM030	JUN 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM031	AUG 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM032	AUG 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM033	AUG 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM034	AUG 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM035	NOV 06	GEREBELT	unbekannt	2005
SPM036	DEZ 06	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM037	DEZ 06	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM038	JAN 07	GEREBELT	unbekannt	2005
SPM039	JAN 07	GEMAHLEN	Ägypten	2006
SPM040	JAN 07	GEMAHLEN	Ägypten	2006
SPM041	MÄR 07	GEREBELT	Ägypten	2006
SPM042	MÄR 07	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM043	MÄR 07	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM044	Mai 07	GEMAHLEN	Ägypten	2005
SPM045	Juni 07	GEREBELT	unbekannt	2006
SPM046	AUG 07	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM047	August 07	GEREBELT	Ägypten	2005
SPM048	August 07	GEREBELT	unbekannt	2006

BASILIKUM

SPB001	APR 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB002	MAI 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB003	JUN 06	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPB004	JUN 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB005	AUG 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB006	AUG 06	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPB007	AUG 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB008	SEP 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB009	OKT 06	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPB010	OKT 06	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPB011	OKT 06	GEMAHLEN	ägypten	2005
SPB012	OKT 06	GEREBELT	Italien	2005
SPB013	OKT 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB014	OKT 06	GEREBELT	ägypten	2005
SPB015	NOV 06	GEREBELT	Italien	2005
SPB016	JAN 07	GEREBELT	ägypten	2005
SPB017		GEREBELT	unbekannt	2006
SPB018		GEREBELT	unbekannt	2006
SPB019	Mai 07	GEMAHLEN	ägypten	2006
SPB020	Mai 07	GEMAHLEN	ägypten	2006
SPB021	AUG 07	GEREBELT	unbekannt	2006
SPB022	AUG 07	GEREBELT	unbekannt	2006
SPB023	AUG 07	GEMAHLEN	ägypten	2006
SPB024	Sep 07	GEREBELT	unbekannt	unbekannt

OREGANO

SPO001	JUL 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO002	JUN 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO003	JUL 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO004	JUL 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO005	AUG 06	GEMAHLEN	türkei	2005

SPO006	AUG 06	GEMAHLEN	türkei	2005
SPO007	AUG 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO008	OKT 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO009	OKT 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO010	JAN 06	GEREBELT	türkei	2005
SPO011	FEB 07	GEREBELT	türkei	2006
SPO012		GEMAHLEN	türkei	2006
SPO013	März 07	GEMAHLEN	türkei	2006
SPO014	Mai 07	GEMAHLEN	türkei	2006
SPO015	Mai 07	GEMAHLEN	türkei	2006
SPO016	Mai 07	GEMAHLEN	türkei	2006
SPO017	Sep 07	GEREBELT	unbekannt	unbekannt

ROSMARIN

SPR001	JUN 06	GEREBELT	marokko	2005
SPR002	SEP 06	GEREBELT	marokko	2005
SPR003	OKT 06	GEMAHLEN	marokko	2005
SPR004	OKT 06	GEMAHLEN	marokko	2005
SPR005	NOV 06	GEMAHLEN	marokko	2005
SPR006	OKT 06	GEREBELT	marokko	2005
SPR007	JAN 07	GEREBELT	marokko	2006
SPR008	FEB 07	GEREBELT	marokko	2006
SPR009	Juni 07	GEREBELT	marokko	2006
SPR010	AUG 07	GEREBELT	unbekannt	2006

KNOBLAUCH

Kno001	Jun. 06	Pulver
Kno002	Aug. 06	Scheiben
Kno003	Jul. 06	feiner Griefß
Kno004	Jul. 06	Pulver
Kno005	Aug. 06	Scheiben
Kno006	Sep. 06	Pulver
Kno007	Aug. 06	Pulver
Kno008	Sep. 06	Pulver
Kno009	Sep. 06	Griefß
Kno010	Okt. 06	feiner Griefß
Kno011	Okt. 06	Scheiben
Kno012	Okt. 06	Scheiben
Kno013	Okt. 06	Scheiben
Kno014	Okt. 06	Pulver
Kno015	Okt. 06	Pulver
Kno016	Okt. 06	Pulver
Kno017	Okt. 06	Pulver
Kno018	Okt. 06	Pulver
Kno019	Okt. 06	Pulver
Kno020	Nov 06	Pulver
Kno021	Nov 06	Pulver
Kno022	Nov 06	Pulver
Kno023	Nov 06	Pulver
Kno024	Nov 06	Pulver
Kno025	Nov 06	feiner Griefß
Kno026	Nov 06	feiner Griefß
Kno027	Nov 06	Griefß
Kno028	Nov 06	Griefß
Kno029	Dez 06	feiner Griefß
Kno030	Dez 06	feiner Griefß
Kno031	Dez 06	Pulver
Kno032	Dez 06	Pulver
Kno033	Jan 07	feiner Griefß
Kno034	Jan 07	Griefß
Kno035	Jan 07	Griefß
Kno036	Jan 07	feiner Griefß

Kno037	Jan 07	Pulver
Kno038	Jan 07	feiner Grieß
Kno039	Jan 07	feiner Grieß
Kno040	Jan 07	Grieß
Kno041	Jan 07	Grieß
Kno042	Jan 07	feiner Grieß
Kno043	Jan 07	feiner Grieß
Kno044	Jan 07	Pulver
Kno045	Jan 07	Pulver
Kno046	Jan 07	feiner Grieß
Kno047	Jan 07	feiner Grieß
Kno048	Feb 07	Pulver
Kno049	Feb 07	feiner Grieß
Kno050	Feb 07	Schnitzel 2-3 mm
Kno051	Feb 07	Scheiben 10 mm
Kno052	Feb 07	Pulver
Kno053	Feb 07	Pulver
Kno054	Feb 07	Pulver
Kno055	Feb 07	Pulver
Kno056	Feb 07	Scheiben
Kno057	Feb 07	Scheiben
Kno058	Mrz 07	Pulver
Kno059	Mrz 07	Pulver
Kno060	Apr 07	Pulver
Kno061	Apr 07	Pulver
Kno062	Apr 07	Flocken
Kno063	Apr 07	Flocken
Kno064	Apr 07	Pulver
Kno065	Apr 07	Pulver
Kno066	Apr 07	Pulver
Kno067	Apr 07	Pulver
Kno068	Mai 07	Pulver
Kno069	Mai 07	Schnitzel
Kno070	Mai 07	granuliert
Kno071	Mai 07	Streifen
Kno072	Jun 07	Pulver
Kno073	Jun 07	Pulver
Kno074	Jun 07	Schnitzel
Kno075	Jun 07	Schnitzel
Kno076	Jun 07	Pulver
Kno077	Jun 07	Pulver
Kno078	Jun 07	Pulver
Kno079	Jun 07	Pulver
Kno080	Jun 07	Pulver
Kno081	Jul 07	Pulver
Kno082	Jul 07	Pulver
Kno083	Jun 07	Pulver
Kno084	Jul 07	Flocken
Kno085	Jul 07	Flocken
Kno086	Jul 07	Pulver
Kno087	Jul 07	Pulver
Kno088	Sep 07	Flocken
Kno089	Sep 07	Schnitzel

ZWIEBEL

Zwi001	Aug. 06	Streifen
Zwi002	Jun. 06	Streifen
Zwi003	Jun. 06	Pulver
Zwi004	Aug. 06	Pulver
Zwi005	Jul. 06	Streifen
Zwi006	Aug. 06	Grieß

Zwi007	Aug. 06	Streifen
Zwi008	Aug. 06	Pulver
Zwi009	Aug. 06	Pulver
Zwi010	Aug. 06	Pulver grillé
Zwi011	Okt. 06	Streifen
Zwi012	Okt. 06	feiner Grieß
Zwi013	Okt. 06	Pulver
Zwi014	Okt. 06	Pulver
Zwi015	Okt. 06	Pulver
Zwi016	Okt. 06	Pulver
Zwi017	Feb 07	Pulver
Zwi018	Feb 07	Streifen
Zwi019	Feb 07	Schnitzel 2-5 mm
Zwi020	Feb 07	Grieß
Zwi021	Feb 07	Bio-Streifen
Zwi022	Feb 07	Toastzwiebeln
Zwi023	Feb 07	Toastzwiebeln
Zwi024	Feb 07	Toastzwiebeln
Zwi025	Feb 07	Streifen
Zwi026	Mrz 07	Streifen
Zwi027	Mrz 07	Schnitzel
Zwi028	Feb 07	Pulver
Zwi029	Feb 07	Pulver
Zwi030	Feb 07	Pulver toasted
Zwi031	Feb 07	Pulver toasted
Zwi032	Mrz 07	Streifen
Zwi033	Mrz 07	Streifen
Zwi034	Apr 07	Pulver
Zwi035	Apr 07	Pulver
Zwi036	Apr 07	Pulver
Zwi037	Mai 07	Streifen
Zwi038	Apr 07	Streifen
Zwi039	Jun 07	Schnitzel
Zwi040	Jun 07	Streifen
Zwi041	Jun 07	Stücke
Zwi042	Mai 07	Streifen
Zwi043	Mai 07	Schnitzel
Zwi044	Jun 07	Streifen
Zwi045	Mai 07	geschroten
Zwi046	Mai 07	frittiert
Zwi047	Jun 07	Pulver
Zwi048	Mai 07	Schnitzel
Zwi049	Apr 07	gem
Zwi050	Mai 07	Pulver
Zwi051	Apr 07	Pulver
Zwi052	Jun 07	Pulver
Zwi053	Jun 07	Streifen
Zwi054	Jun 07	Schnitzel
Zwi055	Jun 07	Schnitzel
Zwi056	Jul 07	Schnitzel
Zwi057	Jul 07	Streifen
Zwi058	Jun 07	Schnitzel
Zwi059	Apr 07	Pulver
Zwi060	Jul 07	Pulver
Zwi061	Jul 07	Schnitzel
Zwi062	Jul 07	Streifen
Zwi063	Jul 07	Schnitzel
Zwi064	Jul 07	Schnitzel
Zwi065	Aug 07	Streifen
Zwi066	Aug 07	Pulver

Zwi067	Aug 07	Schnitzel
Zwi068	Aug 07	Streifen
Zwi069	Sep 07	Streifen
Zwi070	Sep 07	Schnitzel
Zwi071	Aug 07	Schnitzel
Zwi072	Aug 07	Schnitzel
Zwi075	Sep 07	Streifen
Zwi076	Sep 07	Schnitzel
Zwi077	Sep 07	Schnitzel
Zwi078	Okt 07	Schnitzel
Zwi079	Nov 07	Schnitzel
Zwi080	Nov 07	Schnitzel
Zwi081	Nov 07	Pulver

8.2. Übersicht Kalibrationsdaten der Identitäts-, bzw. Unterschiedsprüfungen

Tab: A.-3: Proben-Kollektive, Kalibrationsbedingungen und Kennzahlen qualitativer Prüfungen

Kalibrationstyp: Unterscheidung Gewürzarten

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRVIS	Pfeffer – Paprika – Knoblauch	Cluster	4008-9996	2	dg1, SNV, dg2	3
NIRFlex N-500	Pfeffer – Paprika – Knoblauch	Cluster	4000-10000	2	Sa3, SNV, dg2	3
Mess-, Auswertesystem: NIRVIS						
Gewürz-Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-Sdev	Cluster
Pfeffer	33 / 16	0,040	0,117	2,967	0,008	1
Paprika	33 / 14	0,068	0,156	2,277	0,011	1
Knoblauch	38 / 11	0,040	0,257	6,504	0,039	1
Gewürz-Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			Sdev
Pfeffer			min	max	Mean	
			0.0058	0.0245	0.0126	0.0049
Paprika			0.0056	0.0230	0.0104	0.0035
Knoblauch			0.0098	0.0409	0.0164	0.0065
Mess-, Auswertesystem: NIRFlex N-500						
Gewürz-Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-Sdev	Cluster
Pfeffer	33 / 16	0,109	0,137	1,252	0,154	1
Paprika	33 / 14	0,121	0,115	0,951	0,009	1
Knoblauch	38 / 11	0,109	0,162	1,489	0,016	1
Gewürz-Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			Sdev
Pfeffer	0 / 0	0 / 0	min	max	Mean	
			<0.0001	0.0003	0.0001	<0.0001
Paprika	0 / 0	0 / 0	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001
Knoblauch	0 / 0	0 / 0	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Kräuterarten

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	Majoran – Oregano – Basilikum – Rosmarin	Cluster	4000-10000	3	Sa3, SNV, dg2	5
Gewürz-Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
Majoran	31 / 16	0,065	0,399	6,122	0,028	1
Oregano	12 / 4	0,065	0,333	5,101	0,018	2
Basilikum	16 / 7	0,134	0,251	1,876	0,010	1
Rosmarin	6 / 4	0,324	0,230	0,709	0,008	1
Gewürz-Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			Sdev
Majoran	0 / 0	0 / 0	min	max	Mean	
			<0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001
Oregano	0 / 0	0 / 0	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Basilikum	0 / 0	0 / 0	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Rosmarin	0 / 0	0 / 0	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Herkünfte, Pfeffer

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	Indien – Vietnam – Indonesien – Brasilien	Cluster	4000-10000	3	Sa3, SNV, dg2	87
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
Indien	28 / 19	0,0097	0,3240	34,149	0,008	25
Vietnam	60 / 31	0,0097	0,4953	51,204	0,012	36
Indonesien	24 / 5	0,0097	0,4466	46,217	0,017	17
Brasilien	9 / 2	0,0154	0,2883	18,728	0,006	9
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			Sdev
Indien	0 / 17	0 / 0	Min	max	Mean	
			<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Vietnam	0 / 22	0 / 1	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Indonesien	0 / 5	0 / 3	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Brasilien	0 / 2	0 / 0	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Herkünfte, Paprika

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	Spanien – Südafrika – China – Unbekannt	Cluster	4000-10000	2	Sa3, SNV, dt1	35
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
Spanien	41 / 18	0,0020	0,6719	334,351	0,029	15
Südafrika	11 / 4	0,0020	0,3329	165,649	0,007	9
China	4 / 0	0,0140	0,4624	33,020	0,002	2
Unbekannt	12 / 11	0,0092	0,4268	46,350	0,028	9
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			
			Min	max	Mean	Sdev
Spanien	0 / 9	0 / 4	0,0002	0,0006	0,0003	0,0001
Südafrika	0 / 3	0 / 2	0,0002	0,0005	0,0003	<0,0001
China	0 / 0	0 / 0	0,0002	0,0003	0,0003	<0,0001
Unbekannt	0 / 10	0 / 0	0,0002	0,0010	0,0004	0,0002

Kalibrationstyp: Unterscheidung Herkünfte, Paprika, reduziertes Kollektiv

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	Spanien – Südafrika	Cluster	4000-10000	2	Sa3, SNV, dt1	24
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
Spanien	41 / 18	0,0042	0,7796	187,041	0,043	14
Südafrika	11 / 4	0,0042	0,4272	102,489	0,015	10
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			
			Min	max	Mean	Sdev
Spanien	0 / 0	0 / 2	0,0002	0,0005	0,0003	0,0001
Südafrika	0 / 2	0 / 0	0,0002	0,0005	0,0003	<0,0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Herkünfte, Kräuter

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	Ägypten – Türkei – Polen	Cluster	4000-10000	3	Sa3, SNV, dg2	9
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
Ägypten	44 / 19	0,0098	0,4484	45,745	0,0447	3
Türkei	11 / 4	0,0792	0,3277	4,138	0,0198	2
Polen	19 / 13	0,0098	0,4835	49,330	0,0243	4
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			
			Min	max	Mean	Sdev
Ägypten	0 / 2	0 / 6	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001
Türkei	0 / 0	0 / 0	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Polen	0 / 4	0 / 4	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Erntejahrgänge, Pfeffer

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	2004 – 2005 – 2006	Cluster	4000-10000	4	Sa3, SNV, dg2	85
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
2004	13 / 5	0,0073	0,5735	78,888	0,0187	12
2005	104 / 52	0,0073	0,4340	59,732	0,0176	42
2006	111 / 53	0,0076	0,2287	29,974	0,0068	31
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			
			Min	max	Mean	Sdev
2004	0 / 5	0 / 0	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001
2005	0 / 39	0 / 0	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001
2006	0 / 41	0 / 4	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Erntejahrgänge, Paprika

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	2005 – 2006 - 2007	Cluster	4000-10000	6	Sa3, SNV, dg2	26
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
2005	25 / 12	0,1057	0,7521	7,112	0,0368	13
2006	30 / 12	0,1057	1,0705	10,123	0,0713	12
2007	1 / 1	0,1230	0	0	0	1
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			
			Min	max	Mean	Sdev
2005	0 / 10	0 / 1	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
2006	0 / 11	0 / 3	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
2007	0 / 1	0 / 0	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Kalibrationstyp: Unterscheidung Erntejahrgänge, Majoran

Mess-, Auswertesystem	Gewürz-Identitäten	Methode	WZ	F	ST	Cluster
NIRFlex N-500	2005 – 2006	Cluster	4000-10000	2	Sa3, SNV, dt1	6
Identität	Probenzahl C-Set / V-Set	Distanz nächster Fremdcluster	Ausdehnung	Interferenz	Radii-sdev	Cluster
2005	30 / 13	0,0324	1,1028	34,031	0,0681	4
2006	2 / 3	0,0324	0,3869	11,938	0,0102	2
Identität	Proben außerhalb C- / V-Cluster	Proben im falschen C- / V-Cluster	Residualwerte C-Set			
			Min	max	Mean	Sdev
2005	0 / 2	0 / 2	0,0002	0,0007	0,0004	0,0001
2006	0 / 2	0 / 0	0,0003	0,0004	0,0004	<0,0001

8.3. Übersicht Kalibrationsdaten der quantitativen Vorhersagemodelle

Tab: A.-4: Proben-Kollektive, Kalibrationsbedingungen und Leistungsdaten quantitativer Prüfungen

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Wasser

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	WZ	Kalibrationsdatensatz				Validationsdatensatz			
		n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	198	4,3 – 18,3	2,55	11,2	103	4,9 – 17,9	2,32	10,8
Pfeffer NIRFLEX	4000-5332, 5352-7228, 7244-10000	244	4,9 – 20,6	2,63	11,17	104	6,5 – 18,3	2,01	11,75
Paprika/Chillies NIRVIS	4008-9996	115	3,1 – 12,5	1,43	6,60	45	3,5 – 10,0	1,45	6,70
Paprika/Chillies NIRFLEX	4000-10000	126	3,1 – 12,6	2,03	6,87	60	3,9 – 11,0	1,64	6,44
Thymian NIRVIS	4008-9996	39	3,5 – 21,5	8,65	3,49	14	4,6 – 11,5	1,85	8,72
Thymian NIRFLEX	4000-10000	39	3,5 – 21,5	3,33	8,73	17	4,3 – 12,8	2,28	8,64
Majoran NIRVIS	4008-9996	38	3,9 – 16,0	3,00	9,07	10	7,1 – 13,1	1,98	10,85
Majoran NIRFLEX	4000-10000	31	3,9 – 16,0	2,99	9,41	17	4,1 – 14,3	2,79	9,49
TMOB NIRVIS	4008-9996	93	3,5 – 21,5	3,07	9,41	59	4,4 – 12,7	2,08	8,65
TMOB NIRFLEX	4000-10000	105	3,5 – 21,5	2,94	9,15	50	4,3 – 13,8	2,21	9,06
Knoblauch NIRVIS	4008-9996	63	2,5 – 10,1	1,86	5,92	23	2,5 – 9,7	1,36	5,82
Knoblauch NIRFLEX	4000-10000	58	2,5 – 10,1	1,72	6,00	30	2,5 – 8,1	1,30	5,63
Zwiebel NIRVIS	4008-9996	51	1,8 – 12,0	2,46	6,17	25	2,6 – 11,5	1,87	5,59
Zwiebel NIRFLEX	4000-10000	51	2,6 – 12,0	2,44	6,06	21	3,1 – 11,5	1,80	5,89

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	F	Alg.	ST	Kalibration			Validation		
				SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	15	PLS	MSC, dg2	1,72	< 0,001	0,74	1,40	0,144	0,81
Pfeffer NIRFLEX	12	PLS	MSC, SNV, dg2	1,49	< 0,001	0,82	1,37	0,205	0,74
Paprika/Chillies NIRVIS	12	PLS	Sa3, N01, SNV, dt1	1,21	< 0,001	0,76	1,20	0,007	0,71
Paprika/Chillies NIRFLEX	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	1,06	< 0,001	0,86	1,19	0,069	0,70
Thymian NIRVIS	11	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,93	< 0,001	0,96	0,99	0,940	0,88
Thymian NIRFLEX	6	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,93	< 0,001	0,96	1,06	0,214	0,90
Majoran NIRVIS	14	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,52	< 0,001	0,99	1,16	0,590	0,84
Majoran NIRFLEX	6	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,73	< 0,001	0,97	1,84	0,735	0,81
TMOB NIRVIS	15	PLS	Sa3, SNV, dg2	1,52	< 0,001	0,87	1,18	0,351	0,82
TMOB NIRFLEX	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,96	< 0,001	0,95	0,78	0,215	0,94
Knoblauch NIRVIS	11	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,91	< 0,001	0,87	0,75	0,542	0,84
Knoblauch NIRFLEX	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,50	< 0,001	0,96	0,62	0,050	0,91
Zwiebel NIRVIS	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	1,57	< 0,001	0,77	1,16	0,513	0,80
Zwiebel NIRFLEX	7	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,99	< 0,001	0,92	0,95	0,027	0,85

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Asche

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	WZ	Kalibrationsdatensatz				Validationsdatensatz			
		N	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	234	1,95 – 8,07	0,85	4,36	111	2,24 – 7,07	0,79	4,37
Pfeffer NIRFLEX	4000-10000	239	1,95 – 8,07	0,84	4,37	132	2,67 – 7,39	0,73	4,32
Paprika/Chillies NIRVIS	4008-9996	111	3,34 – 13,14	1,66	7,75	46	4,27 – 11,59	1,55	7,70
Paprika/Chillies NIRFLEX	4000-10000	118	3,34 – 13,14	1,73	7,85	68	4,41 – 11,60	1,32	7,55
Thymian NIRVIS	4008-9996	40	3,27 – 14,70	2,22	10,36	14	6,71 – 12,34	1,83	10,35
Thymian NIRFLEX	4000-10000	37	3,27 – 14,70	2,22	10,48	19	6,18 – 12,86	1,85	10,19
Majoran NIRVIS	4008-9996	37	9,85 – 20,44	1,82	11,56	11	10,22 – 12,19	0,76	11,13
Majoran NIRFLEX	4000-10000	33	9,85 – 20,44	1,93	11,53	15	10,16 – 12,19	0,69	11,33
TMOB NIRVIS	4008-9996	96	3,27 – 20,44	3,01	10,89	55	5,75 – 17,53	2,65	11,16
TMOB NIRFLEX	4000-10000	104	3,27 – 20,44	2,91	11,11	50	5,52 – 16,50	2,85	10,85
Knoblauch NIRVIS	4008-9996	63	2,57 – 10,25	1,46	4,20	23	2,93 – 10,25	1,47	3,96
Knoblauch NIRFLEX	4000-10000	61	2,57 – 27,28	3,30	4,63	28	2,80 – 10,25	1,35	3,94
Zwiebel NIRVIS	4008-9996	57	1,69 – 6,93	1,01	4,10	20	2,87 – 6,35	1,01	4,29
Zwiebel NIRFLEX	4000-10000	53	1,69 – 6,93	1,05	4,23	24	2,91 – 6,35	0,92	3,94

Probenart / Mess-, Auswertungssystem				Kalibration			Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,48	< 0,001	0,82	0,43	0,065	0,84
Pfeffer NIRFLEX	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,34	< 0,001	0,92	0,38	0,004	0,86
Paprika/Chillies NIRVIS	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,88	< 0,001	0,85	0,89	0,041	0,82
Paprika/Chillies NIRFLEX	10	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,75	< 0,001	0,90	0,82	0,083	0,79
Thymian NIRVIS	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,28	< 0,001	0,99	0,70	0,027	0,93
Thymian NIRFLEX	5	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,57	< 0,001	0,97	0,59	0,039	0,95
Majoran NIRVIS	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,25	< 0,001	0,99	0,31	0,096	0,98
Majoran NIRFLEX	7	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,13	< 0,001	0,99	0,30	0,011	0,91
TMOB NIRVIS	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	1,05	< 0,001	0,94	0,96	0,174	0,94
TMOB NIRFLEX	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,71	< 0,001	0,97	0,87	0,170	0,95
Knoblauch NIRVIS	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,55	< 0,001	0,93	0,55	0,033	0,93
Knoblauch NIRFLEX	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,40	< 0,001	0,99	0,46	0,012	0,95
Zwiebel NIRVIS	14	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,33	< 0,001	0,95	0,41	0,002	0,93
Zwiebel NIRFLEX	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,05	< 0,001	0,99	0,17	0,027	0,98

Analyst, bzw. Inhaltsstoff: Sand

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	233	0,01 – 1,63	0,17	0,15	105	0,02 – 0,75	0,12	0,14
Pfeffer NIRFLEX	4000-10000	219	0,01 – 1,63	0,17	0,15	91	0,02 – 0,75	0,09	0,11
Paprika/Chillies NIRVIS	4008-9996	110	0,01 – 1,68	0,35	0,59	43	0,08 – 1,39	0,32	0,55
Paprika/Chillies NIRFLEX	4000-10000	124	0,01 – 2,86	0,40	0,60	57	0,05 – 1,68	0,29	0,61
Thymian NIRVIS	4008-9996	40	0,04 – 3,03	0,53	0,77	14	0,30 – 2,45	0,70	1,00
Thymian NIRFLEX	4000-10000	40	0,09 – 6,85	1,76	3,25	16	0,44 – 5,32	1,63	3,19
Majoran NIRVIS	4008-9996	32	0,27 – 6,85	1,90	3,31	14	0,72 – 5,32	1,58	2,83
Majoran NIRFLEX	4000-10000	30	0,53 – 8,07	1,57	1,85	18	0,75 – 2,38	0,42	1,44
TMOB NIRVIS	4008-9996	103	0,04 – 6,85	1,65	1,96	41	0,20 – 5,32	1,44	1,79
TMOB NIRFLEX	4000-10000	105	0,04 – 8,07	1,69	1,97	49	0,20 – 5,32	1,50	1,83
Knoblauch NIRVIS	4008-9996	63	0,01 – 2,50	0,52	0,32	19	0,01 – 2,50	0,65	0,43
Knoblauch NIRFLEX	4000-10000	57	0,01 – 21,11	2,80	0,72	34	0,02 – 2,50	0,54	0,38
Zwiebel NIRVIS	4008-9996	46	0,01 – 0,93	0,23	0,14	20	0,01 – 0,85	0,21	0,12
Zwiebel NIRFLEX	4000-10000	57	0,001 – 2,46	0,49	0,26	23	0,005 – 0,90	0,29	0,15

Probenart / Mess-, Auswertungssystem				Kalibration			Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	15	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,11	< 0,001	0,79	0,08	0,005	0,74
Pfeffer NIRFLEX	14	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,07	< 0,001	0,92	0,06	0,009	0,75
Paprika/Chillies NIRVIS	7	PLS	SNV, dg2	0,24	< 0,001	0,72	0,21	0,023	0,74
Paprika/Chillies NIRFLEX	15	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,14	< 0,001	0,94	0,19	0,039	0,81
Thymian NIRVIS	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,17	< 0,001	0,95	0,25	0,083	0,93
Thymian NIRFLEX	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,27	< 0,001	0,99	0,59	0,008	0,94
Majoran NIRVIS	6	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,77	< 0,001	0,92	0,51	0,045	0,95
Majoran NIRFLEX	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,04	< 0,001	0,99	0,37	0,045	0,66
TMOB NIRVIS	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,81	< 0,001	0,87	0,72	0,239	0,89
TMOB NIRFLEX	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,62	< 0,001	0,93	0,61	0,064	0,92
Knoblauch NIRVIS	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,20	< 0,001	0,92	0,36	0,038	0,83
Knoblauch NIRFLEX	7	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,19	< 0,001	0,99	0,23	0,001	0,91
Zwiebel NIRVIS	7	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,14	< 0,001	0,80	0,11	0,011	0,87
Zwiebel NIRFLEX	8	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,14	< 0,001	0,96	0,13	0,021	0,92

Analyst, bzw. Inhaltsstoff: Eth. Öl (Pfeffer, Kräuter)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	N	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	229	0,30 – 4,30	0,84	1,95	120	0,37 – 3,99	0,90	1,96
Pfeffer NIRFLEX	4000-10000	232	0,39 – 4,11	0,83	1,99	122	0,49 – 3,99	0,82	1,89
Thymian NIRVIS	4008-9996	41	0,13 – 2,42	0,56	1,03	12	0,42 – 1,66	0,47	1,09
Thymian NIRFLEX	4000-10000	37	0,31 – 2,66	0,56	1,27	18	0,61 – 2,34	0,52	1,29
Majoran NIRVIS	4008-9996	29	0,24 – 2,43	0,36	1,09	13	0,35 – 1,75	0,42	1,02
Majoran NIRFLEX	4000-10000	29	0,17 – 1,71	0,36	0,78	19	0,35 – 1,13	0,25	0,83
TMOB NIRVIS	4008-9996	102	0,13 – 2,66	0,48	1,04	40	0,24 – 2,10	0,45	1,02
TMOB NIRFLEX	4000-10000	102	0,13 – 2,66	0,53	1,05	53	0,26 – 2,23	0,50	1,05

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibration						Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,49	< 0,001	0,82	0,49	0,052	0,85
Pfeffer NIRFLEX	10	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,46	< 0,001	0,84	0,48	0,017	0,81
Thymian NIRVIS	11	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,28	< 0,001	0,86	0,32	0,079	0,79
Thymian NIRFLEX	5	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,21	< 0,001	0,92	0,15	0,023	0,96
Majoran NIRVIS	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,09	< 0,001	0,99	0,44	0,112	0,50
Majoran NIRFLEX	4	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,13	< 0,001	0,93	0,13	0,033	0,88
TMOB NIRVIS	10	PLS	SNV, dg1	0,26	< 0,001	0,84	0,25	0,018	0,85
TMOB NIRFLEX	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,16	< 0,001	0,95	0,22	0,014	0,91

Analyst, bzw. Inhaltsstoff: Fett (Pfeffer, Paprika)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	230	2,72 – 11,15	1,27	5,87	105	3,65 – 10,72	1,36	5,74
Pfeffer NIRFLEX	4000-10000	233	2,03 – 14,03	1,53	5,81	133	3,37 – 11,15	1,15	5,88
Paprika NIRVIS	4008-9996	56	7,00 – 22,38	4,46	14,12	28	7,93 – 21,91	3,69	13,81
Paprika NIRFLEX	4000-10000	72	7,00 – 22,38	4,19	14,47	28	8,15 – 21,92	3,17	12,35

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibration						Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,89	< 0,001	0,72	0,91	0,150	0,75
Pfeffer NIRFLEX	14	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,71	< 0,001	0,89	0,58	0,165	0,86
Paprika NIRVIS	10	PLS	SNV, dg2	1,41	< 0,001	0,95	1,59	0,286	0,91
Paprika NIRFLEX	12	PLS	Sa3, NCI, dt1	0,96	< 0,001	0,97	0,90	0,040	0,97

Analyst, bzw. Inhaltsstoff: Farbwert [ASTA] (Paprika)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Paprika NIRVIS	4008-9996	51	3,8 – 202,0	50,8	92,2	26	31,6 – 185,3	44,6	105,7
Paprika NIRFLEX	4000-10000	61	10,9 – 202,0	49,9	91,0	28	37,9 – 183,5	41,7	92,2

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibration						Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Paprika NIRVIS	10	PLS	Sa3, MSC, dg1	21,9	< 0,001	0,90	23,5	10,2	0,85
Paprika NIRFLEX	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	16,0	< 0,001	0,95	16,6	5,99	0,93

Analyst, bzw. Inhaltsstoff: Piperin (Pfeffer inkl. Piment)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	239	0,11 – 6,82	0,89	4,79	113	0,16 – 6,63	0,99	4,62
Pfeffer NIRFLEX	4000-10000	243	0,11 – 6,82	0,97	4,74	132	0,15 – 6,63	0,83	4,72

Probenart / Mess-, Auswertungssystem				Kalibration			Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	10	PLS	NCI	0,52	< 0,001	0,81	0,52	0,068	0,86
Pfeffer NIRFLEX	11	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,38	< 0,001	0,92	0,37	0,024	0,90

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Capsaicin (Paprika/Chillies)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	N	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Paprika/Chillies NIRVIS	4008-9996	107	0,015 – 0,759	0,159	0,136	51	0,019 – 0,750	0,191	0,160
Paprika/Chillies NIRFLEX	4000-10000	124	0,015 – 0,759	0,173	0,148	59	0,020 – 0,731	0,176	0,147

Probenart / Mess-, Auswertungssystem				Kalibration			Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Paprika/Chillies NIRVIS	11	PLS	SNV, dg2	0,061	< 0,001	0,92	0,064	< 0,001	0,94
Paprika/Chillies NIRFLEX	13	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,039	< 0,001	0,98	0,039	< 0,001	0,97

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Allylsulfide (Knoblauch)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	N	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Knoblauch NIRVIS	4008-9996	63	0,11 – 0,58	0,09	0,41	22	0,25 – 0,57	0,09	0,44
Knoblauch NIRFLEX	4000-10000	66	0,08 – 0,58	0,10	0,40	23	0,26 – 0,57	0,07	0,44

Probenart / Mess-, Auswertungssystem				Kalibration			Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Knoblauch NIRVIS	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,03	< 0,001	0,92	0,05	0,005	0,84
Knoblauch NIRFLEX	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	0,03	< 0,001	0,96	0,04	0,011	0,85

Analyt, bzw. Inhaltsstoff: Ballaststoffe (Pfeffer, Paprika)

Probenart / Mess-, Auswertungssystem	Kalibrationsdatensatz					Validationsdatensatz			
	WZ	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]	n	Gehalt [%]	s [%]	Mw [%]
Pfeffer NIRVIS	4008-9996	188	13,1 – 42,3	5,58	25,70	84	14,5 – 38,4	5,44	25,07
Pfeffer NIRFLEX	4000-10000	216	13,1 – 53,7	6,67	26,11	108	16,0 – 38,7	4,76	28,15
Paprika NIRVIS	4008-9996	41	17,9 – 48,8	6,82	36,50	21	21,5 – 48,2	5,45	36,3
Paprika NIRFLEX	4000-10000	57	21,5 – 51,4	5,78	37,40	25	29,9 – 48,8	4,91	38,2

Probenart / Mess-, Auswertungssystem				Kalibration			Validation		
	F	Alg.	ST	SEC	BIAS	RSQ	SEP	BIAS	RSQ
Pfeffer NIRVIS	12	PLS	Sa3, SNV, dg2	4,0	< 0,001	0,70	3,9	0,52	0,70
Pfeffer NIRFLEX	14	PLS	Sa3, SNV, dg2	3,6	< 0,001	0,85	3,4	0,70	0,73
Paprika NIRVIS	13	PLS	SNV, dg22	1,2	< 0,001	0,99	2,4	0,07	0,90
Paprika NIRFLEX	9	PLS	Sa3, SNV, dg2	1,3	< 0,001	0,97	1,9	0,17	0,93

8.4. Übersicht Prüfproben

Abb. A-1: Mess-Protokoll Pfeffer, schwarz gemahlen

NIRWare version:	1.2	Date and time:	03.04.2008 15:29:38
Instrument:	NIRFlex N500	Operator:	labor
Instrument serial No.:	0600000261	Workstation:	NIRFLEX500
No. of scans:	64	Measurement cell:	Solids
Application:	Messung Pfeffer, schwarz NEU2	Cell serial No.:	0600000224
	Version: 4 GUID: {5CA6E92B-412B-43DA-8643-CB63EE3AC56D}	State:	not approved
Batch	prüf-au-pip-2.0		
Produktname	pfeffer schwarz gemahlen		
Los	2008-353-01		

1	pfeffer schwarz gemahlen_2008-353-01	Value	Residual
---	--------------------------------------	-------	----------

Wasser	11.2 g/10l ok	0.000075 ok
Asche	3.81 g/10l ok	0.000071 ok
Sand	0.34 g/10l ok	0.000066 ok
Etherisches Öl	0.64 ml/1l ok	0.000071 ok
Fett	6.89 g/10l ok	0.000065 ok
Ballaststoffe	27.90 g/10l ok	0.000063 ok
Piperin	5.17 g/10l ok	0.000066 ok

Labor:

11,6
4,13
0,93
1,08
6,89
21,0
4,92

2SEP

Calibration			
Wasser	Calibration name: Wasser4 PC1-15 mf.SNV,dg2 0.8_0.7_1.4x Calibration range: 4.9 - 20.5 g/100g Action range: 4.9 - 20.5 g/100g Warning range: 4.9 - 20.5 g/100g Max. Residual: 0.000283 GUID: {D21546F7-B25A-4E3B-B84C-D47B4C8B054D}	Version: 2 Method: PLS SEP: 1.369457 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	2,74
Asche	Calibration name: Asche4 PC1-12 sa3.SNV,dg2 0.9_0.8_0.3x Calibration range: 1.95 - 8.07 g/100g Action range: 1.95 - 8.07 g/100g Warning range: 1.95 - 8.07 g/100g Max. Residual: 0.000182 GUID: {C8CB95AA-EDB5-421F-643F-1FEB790D1335}	Version: 3 Method: PLS SEP: 0.381564 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,70
Sand	Calibration name: Sand4 PC1-14 sa3.SNV,dg2 0.9_0.7_0.06x Calibration range: 0.01 - 1.63 g/100g Action range: 0.01 - 1.63 g/100g Warning range: 0.01 - 1.63 g/100g Max. Residual: 0.000159 GUID: {84B24D02-0017-42FF-98A0-2A3E0E742C74}	Version: 2 Method: PLS SEP: 0.064215 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,13
Etherisches Öl	Calibration name: EO4 PC1-10, sa3.SNV,dg2, 0.8x, 0.4x Calibration range: 0.39 - 4.11 ml/100g Action range: 0.39 - 4.11 ml/100g Warning range: 0.39 - 4.11 ml/100g Max. Residual: 0.000234 GUID: {58427913-9973-4A53-36EB-2868B0CB3EF1E}	Version: 2 Method: PLS SEP: 0.470257 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,96
Fett	Calibration name: Fett4 PC1-14, sa3.SNV,dg2 0.8x, 0.6x Calibration range: 2.03 - 14.03 g/100g Action range: 2.03 - 14.03 g/100g Warning range: 2.03 - 14.03 g/100g Max. Residual: 0.000214 GUID: {73659BB2-EB46-4C69-8017-4EFA74C9CCF7}	Version: 2 Method: PLS SEP: 0.583006 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	1,17
Ballaststoffe	Calibration name: Ballast4 PC1-14 sa3.SNV,dg2 0.8_0.7_3.x Calibration range: 13.10 - 53.70 g/100g Action range: 13.10 - 53.70 g/100g Warning range: 13.10 - 53.70 g/100g Max. Residual: 0.000167 GUID: {0129EC9C-420C-42F9-808B-7C5F57736BFF}	Version: 2 Method: PLS SEP: 3.363750 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,7
Piperin	Calibration name: Piperin4 PC1-11 sa3.SNV,dg2 0.9x, 0.4x Calibration range: 0.11 - 6.82 g/100g Action range: 0.11 - 6.82 g/100g Warning range: 0.11 - 6.82 g/100g Max. Residual: 0.000185 GUID: {149AD274-EBE4-4F56-899E-B2EE47F2A317}	Version: 2 Method: PLS SEP: 0.362746 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,73

Abb. A-2: Mess-Protokoll Paprikapulver

Date and time:	10.03.2008 14:47:20
Operator:	labor
Workstation:	NIRFLEX500
NIRWare version:	1.2
Instrument:	NIRFlex N500
Instrument serial No.:	0600000261
No. of scans:	64
Application:	Messung Paprika+Chillies NEU
	Version: 1 GUID: (A5AFD095-7106-4F6B-B679-E1E73E87FB96) State: not approved
Batch	prüf-au-cap-03
Batch	cap
Charge	560-01

1 paprika pulver 560-01		Value	Residual	
1.1		3.9 g/100	0.000048	ok
1.2		5.2 g/100	0.000045	ok
Wasser		4.55 g/100	ok	ok
			n	2
			StdDev	0.52
1.1		7.32 g/100	0.000247	x
1.2		7.30 g/100	0.000248	x
Asche		x	x	x
1.1		0.29 g/100	0.000043	ok
1.2		0.07 g/100	0.000042	ok
Sand		0.18 g/100	ok	ok
			n	2
			StdDev	0.18
1.1		85.7 AST	0.000048	ok
1.2		125.4 AST	0.000045	ok
Farbwert		110.55 AST	ok	ok
			n	2
			StdDev	21.00
1.1		19.17 g/100	0.000065	ok
1.2		19.73 g/100	0.000066	ok
Fett		19.45 g/100	ok	ok
			n	2
			StdDev	0.49
1.1		39.0 g/100	0.000044	ok
1.2		37.8 g/100	0.000044	ok
Ballaststoffe		38.40 g/100	ok	ok
			n	2
			StdDev	0.93
1.1		0.023 g/100	0.000048	ok
1.2		0.035 g/100	0.000046	ok
Capsaicin		0.029 g/100	ok	ok
			n	2
			StdDev	0.003

Labor:

5,1

7,30

0,73

9,2

20,45

33,6

90,38
2,50

Calibration			
Wasser	Calibration name: Wasser4 PC1-12, sa3,SNV,dg2 0.8x, 1.x Calibration range: 3.1 - 12.6 g/100g Action range: 3.1 - 13.0 g/100g Warning range: 4.0 - 11.0 g/100g Max. Residual: 0.000157 GUID: (CC9D8D13-2E7C-4683-89C9-4B7CD7EFAFEF)	Version: 0 Method: PLS SEP: 1.189521 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	2,37
Asche	Calibration name: Asche4 PC1-12, sa3,SNV,dg2 0.9_0.8, 0.3x Calibration range: 1.95 - 8.07 g/100g Action range: 1.89 - 10.00 g/100g Warning range: 1.86 - 8.00 g/100g Max. Residual: 0.000204 GUID: (CBCB95AA-EDB5-421F-943F-1FE6790D1335)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.378387 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,76
Sand	Calibration name: Sand4 PC1-15, sa3,SNV,dg2 0.9_0.8, 0.1x Calibration range: 0.01 - 2.88 g/100g Action range: 0.01 - 3.00 g/100g Warning range: 0.01 - 2.50 g/100g Max. Residual: 0.000118 GUID: (117DD833-DCF7-4FD4-BB38-B085DFDEBA36)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.185466 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,37
Farbwert	Calibration name: ASTA4 PC1-9, sa3,SNV,dg2 0.9x, 15x Calibration range: 10.9 - 202.0 ASTA Action range: 10.9 - 240.0 ASTA Warning range: 20.0 - 202.0 ASTA Max. Residual: 0.000155 GUID: (97BAE9C8-9F23-4FB3-862A-1264FF2C0126)	Version: 0 Method: PLS SEP: 16.576761 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	33,2
Fett	Calibration name: Fett4 PC1-12, sa3,SNV,dg2 0.9x, 0.9x Calibration range: 7.00 - 22.38 g/100g Action range: 5.00 - 22.38 g/100g Warning range: 8.00 - 20.00 g/100g Max. Residual: 0.000175 GUID: (E260DA01-2DFB-4297-E28F-FDD558621F27)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.903582 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	1,81
Ballaststoffe	Calibration name: Ballast4 PC1-9, sa3,SNV,dg2 0.9x, 1.x Calibration range: 21.5 - 51.4 g/100g Action range: 15.0 - 60.0 g/100g Warning range: 21.5 - 50.0 g/100g Max. Residual: 0.000117 GUID: (AA7DD9C8-4212-4F3D-BD82-ECB9C2FDD8B97)	Version: 0 Method: PLS SEP: 1.933738 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	3,81
Capsaicin	Calibration name: Caps4 PC1-13, sa3,SNV,dg2 0.97_0.97, 0.3x Calibration range: 0.015 - 0.799 g/100g Action range: 0.005 - 0.800 g/100g Warning range: 0.015 - 0.799 g/100g Max. Residual: 0.000138 GUID: (55AD303A-6285-4084-AD77-8989FA37D167)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.039979 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	90,8 2,50

Abb. A-3: Mess-Protokoll Majoran gerebelt

NIRWare version:	1.2	Date and time:	10.03.2008 14:21:35
Instrument:	NIRFlex N500	Operator:	labor
Instrument serial No.:	0600000261	Workstation:	NIRFLEX500
No. of scans:	32	Measurement cell:	Solids
Application:	Messung Kräuter TMOB NEU	Cell serial No.:	0600000224
Batch	prüf-au-spm-01	Version: 0	GUID: {5BF85EA3-3127-46D9-BCFF-854967B1221C} State: not approved
AnalysisID	740		

1 majoran gerebelt 740-01		Value	Residual	
1.1		8.24 g/100 ok	0.000125 ok	
1.2		5.55 g/100 ok	0.000137 ok	
Wasser		6.90 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 1.00 <i>5,5</i>
1.1		11.17 g/100 ok	0.000125 ok	
1.2		11.79 g/100 ok	0.000143 ok	
Asche		11.48 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 0.4394 <i>11,7</i>
1.1		2.22 g/100 ok	0.000129 ok	
1.2		2.82 g/100 ok	0.000145 ok	
Sand		2.52 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 0.42 <i>2,58</i>
1.1		-0.81 ml/100 x	0.000125 ok	
1.2		0.18 ml/100 v	0.000141 ok	
Etherisches Öl		0.06 ml/1 x	ok	n: 2 StdDev: 0.10 <i>0,19</i>

Calibration			
Wasser	Calibration name:	Wasser PC1-12, sa3,SNV,dg2, 0.6x, 0.9x	Version: 0
	Calibration range:	3.50 - 21.50 g/100g	Method: PLS
	Action range:	3.50 - 21.50 g/100g	SEP: 0.775845
	Warning range:	3.50 - 15.00 g/100g	Bias: 0.000000
	Max. Residual:	0.000260	Slope: 1.000000
	GUID:	{B9C8651E-E6E5-4771-8EAB-61A6E9CD1771}	
Asche	Calibration name:	Asche PC1-8 sa3,SNV,dg2 0.9x, 0.7x	Version: 0
	Calibration range:	3.27 - 20.44 g/100g	Method: PLS
	Action range:	3.27 - 22.00 g/100g	SEP: 0.865220
	Warning range:	3.27 - 20.00 g/100g	Bias: 0.000000
	Max. Residual:	0.000290	Slope: 1.000000
	GUID:	{5140EFD2-98F5-4C81-A873-6882135B9552}	
Sand	Calibration name:	Sand PC1-8, sa3,SNV,dg2, 0.6x, 0.6x	Version: 0
	Calibration range:	0.04 - 8.07 g/100g	Method: PLS
	Action range:	0.01 - 8.07 g/100g	SEP: 0.603639
	Warning range:	0.05 - 6.00 g/100g	Bias: 0.000000
	Max. Residual:	0.000285	Slope: 1.000000
	GUID:	{9C9DACC82-BB74-413D-BB7E-CEC278CCF922}	
Etherisches Öl	Calibration name:	EO PC1-12, sa3,SNV,dg2, 0.9x, 0.2x	Version: 0
	Calibration range:	0.13 - 2.66 ml/100g	Method: PLS
	Action range:	0.10 - 3.00 ml/100g	SEP: 0.218508
	Warning range:	0.30 - 2.50 ml/100g	Bias: 0.000000
	Max. Residual:	0.000259	Slope: 1.000000
	GUID:	{3AB934F4-FA9F-4CF1-A037-BA5717B2D9F9}	

Abb. A-4: Mess-Protokoll Thymian gerebelt

NIRWare version:	1.2	Date and time:	10.03.2008 14:17:42
Instrument:	NIRFlex N500	Operator:	labor
Instrument serial No.:	0600000261	Workstation:	NIRFLEX500
No. of scans:	32	Measurement cell:	Solids
Application:	Messung Kräuter TMOB NEU	Cell serial No.:	0600000224
Batch	prüf-au-spt-01	Version: 0	GUID: {58FB5EAS-3127-46D9-BCFE-654557B1221C} State: not approved
AnalysisID	450		

1	thymian gerebelt 450-01	Value	Residual
	Wasser	7.85 g/100 ok	0.000089 ok
	Asche	11.71 g/100 ok	0.000104 ok
	Sand	3.62 g/100 ok	0.000098 ok
	Etherisches Öl	1.59 ml/100 ok	0.000093 ok

Labor:
8,1
10,98
4,35
1,78

Calibration			
Wasser	Calibration name: Calibration range: Action range: Warning range: Max. Residual: GUID:	Wasser PC1-12, sa3,SNV,dg2, 0.8x, 0.9x 3.50 - 21.50 g/100g 3.50 - 21.50 g/100g 3.50 - 15.00 g/100g 0.000260 {B3C8651E-E6E5-4771-8EAB-61A6E9CD1771}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.775645 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000
Asche	Calibration name: Calibration range: Action range: Warning range: Max. Residual: GUID:	Asche PC1-8 sa3,SNV,dg2 0.96, 0.7x 3.27 - 20.44 g/100g 3.27 - 22.00 g/100g 3.27 - 20.00 g/100g 0.000290 {5140EFD2-96F5-4C61-A673-898213589562}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.866220 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000
Sand	Calibration name: Calibration range: Action range: Warning range: Max. Residual: GUID:	Sand PC1-8, sa3,SNV,dg2, 0.9x, 0.5x 0.04 - 8.07 g/100g 0.01 - 8.07 g/100g 0.05 - 6.00 g/100g 0.000285 {9C9DAC82-BB74-413D-BB7E-CEC278CCF922}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.603639 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000
Etherisches Öl	Calibration name: Calibration range: Action range: Warning range: Max. Residual: GUID:	EÖ PC1-12, sa3,SNV,dg2, 0.9x, 0.2x 0.13 - 2.66 ml/100g 0.10 - 3.00 ml/100g 0.30 - 2.50 ml/100g 0.000259 {3ABB34F4-FA9F-4CF1-A037-BA5717B2B9F9}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.219508 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000

Abb. A-5: Mess-Protokoll Basilikum gemahlen

NIRWare version:	1.2	Date and time:	10.03.2008 14:29:36
Instrument:	NIRFlex N500	Operator:	labor
Instrument serial No.:	0600000261	Workstation:	NIRFLEX500
No. of scans:	32	Measurement cell:	Solids
Application:	Messung Kräuter TMOB NEU	Cell serial No.:	0600000224
Batch	prüf-au-spb-01	Version: 0 GUID: (5BFB5EAS-3127-46D9-BCFE-854057B1221C) State: not approved	
AnalysisID	320		

1 basilikum gemahlen 320-02		Value	Residual	
1.1		3.10 g/100 x	0.000122 ok	
1.2		9.66 g/100 ok	0.000102 ok	
	Wasser	6.38 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 4.64 9,5
1.1		16.18 g/100 ok	0.000122 ok	
1.2		16.40 g/100 ok	0.000102 ok	
	Asche	16.29 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 0.1556 16,75
1.1		1.26 g/100 ok	0.000138 ok	
1.2		0.76 g/100 ok	0.000123 ok	
	Sand	1.01 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 0.35 0,19
1.1		0.08 ml/100 x	0.000122 ok	
1.2		0.17 ml/100 v	0.000101 ok	
	Etherisches Öl	0.13 ml/1 v	ok	n: 2 StdDev: 0.06 0,21

Calibration			
Wasser	Calibration name: Wasser PC1-12, sa3,SNV,dg2, 0.6x, 0.9x Calibration range: 3.50 - 21.50 g/100g Action range: 3.50 - 21.50 g/100g Warning range: 3.50 - 15.00 g/100g Max. Residual: 0.000260 GUID: (B3CB651E-E6E5-4771-8EAB-61A6E9CD1771)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.775645 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	
Asche	Calibration name: Asche PC1-8 sa3,SNV,dg2 0.95, 0.7x Calibration range: 3.27 - 20.44 g/100g Action range: 3.27 - 22.00 g/100g Warning range: 3.27 - 20.00 g/100g Max. Residual: 0.000290 GUID: (5140EFD2-96F5-4C61-A873-6882135B9562)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.866220 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	
Sand	Calibration name: Sand PC1-8, sa3,SNV,dg2, 0.9x, 0.6x Calibration range: 0.04 - 8.07 g/100g Action range: 0.01 - 8.07 g/100g Warning range: 0.05 - 6.00 g/100g Max. Residual: 0.000205 GUID: (9C9DACC82-BB74-413D-BB7E-CEC279CCF922)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.603639 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	
Etherisches Öl	Calibration name: EO PC1-12, sa3,SNV dg2, 0.9x, 0.2x Calibration range: 0.13 - 2.66 ml/100g Action range: 0.10 - 3.00 ml/100g Warning range: 0.30 - 2.50 ml/100g Max. Residual: 0.000259 GUID: (3ABB34F4-FA9F-4CF1-AC37-BA5717B2B9F9)	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.219508 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	

Abb. A-6: Mess-Protokoll Knoblauchpulver

NIRWare version:	1.2	Date and time:	17.06.2008 08:04:03
Instrument:	NIRFlex N500	Operator:	labor
Instrument serial No.:	0600000261	Workstation:	NIRFLEX500
No. of scans:	64	Measurement cell:	Solids
Application:	Messung Knoblauch NEU	Cell serial No.:	0600000224
Batch	prüf-au-kno-03	Version: 1 GUID: {9074B267-6BD9-46D7-8DAB-01E00310A299} State: not approved	
Produktname	knoblauchpulver		
Charge	2008-090-001		

1	knoblauchpulver_2008-090-001	Value	Residual	
	1.1	6.4 g/100 ok	0.000086 ok	
	1.2	4.4 g/100 ok	0.000084 ok	
	Wasser	5.40 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 1.41
	1.1	5.19 g/100 ok	0.000085 ok	
	1.2	5.61 g/100 ok	0.000084 ok	
	Asche	5.40 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 0.33
	1.1	0.55 g/100 ok	0.000089 ok	
	1.2	0.69 g/100 ok	0.000094 ok	
	Sand	0.62 g/100 ok	ok	n: 2 StdDev: 0.10
	1.1	0.52 g/100 ^	0.000081 ok	
	1.2	0.51 g/100 ^	0.000082 ok	
	Allylöl	0.52 g/100 ^	ok	n: 2 StdDev: 0.01

Labor
66
4,20
0,28
0,55
2 SEP

Calibration			
Wasser	Calibration name: Wasser4 PC1-9 sa3.SNV,dg2 0.9x, 0.5x Calibration range: 2.5 - 10.1 g/100g Action range: 2.5 - 10.1 g/100g Warning range: 2.5 - 10.1 g/100g Max. Residual: 0.000136 GUID: {AD5F0D02-5CAB-46F6-AB5C-43BAFF73D95A}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.615572 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	<i>1,23</i>
Asche	Calibration name: Asche4 PC1-8 sa3.SNV,dg2 0.9x, 0.4x Calibration range: 2.57 - 27.28 g/100g Action range: 2.00 - 27.28 g/100g Warning range: 2.57 - 20.00 g/100g Max. Residual: 0.000156 GUID: {FDC89A2F-F8D6-4F75-A3EC-A8FE9EDCB616}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.463198 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	<i>0,93</i>
Sand	Calibration name: Sand4 PC1-7 sa3.SNV,dg2 0.9x, 0.2x Calibration range: 0.01 - 21.11 g/100g Action range: 0.01 - 21.11 g/100g Warning range: 0.01 - 15.00 g/100g Max. Residual: 0.000181 GUID: {5F36F6A-7BEE-4E9C-B89A-187C7689F280}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.228059 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	<i>0,46</i>
Allylöl	Calibration name: Allyl4 PC1-9 sa3.SNV,dg2 0.6x, 0.3x Calibration range: 0.08 - 0.58 g/100g Action range: 0.05 - 0.60 g/100g Warning range: 0.10 - 0.50 g/100g Max. Residual: 0.000141 GUID: {75080154-D5AB-4F8A-8F5F-7599AF3D91E0}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.042078 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	<i>0,08</i>

Abb. A-7: Mess-Protokoll Zwiebelpulver

NIRWare version:	1.2	Date and time:	10.03.2008 15:13:54
Instrument:	NIRFlex N500	Operator:	labor
Instrument serial No.:	0600000261	Workstation:	NIRFLEX500
No. of scans:	64	Measurement cell:	Solids
Application:	Messung Zwiebel NEU	Cell serial No.:	0600000224
Batch	prüf-au-zwi-02	Version: 1 GUID: {D6C97569-9AF3-4828-83D2-47F0BD435D8A} State: not approved	
Produktname	zwiebel gemahlen		
Charge	180-01		

Labor:

1	zwiebel gemahlen_180-01	Value	Residual
	Wasser	7.9 g/100 ok	0.000061 ok
	Asche	4.29 g/100 ok	0.000059 ok
	Sand	0.23 g/100 ok	0.000065 ok

5,1
5,31
0,19

2SEP

Calibration			
Wasser	Calibration name: Wasser4 PC1-7 sa3,SNV,dg2 0.9x, 0.8x Calibration range: 2.6 - 12.0 g/100g Action range: 2.6 - 12.0 g/100g Warning range: 2.6 - 11.0 g/100g Max. Residual: 0.000177 GUID: {842AA97C-5B0F-490D-A3FD-F7838B4B9A84}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.950300 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	1,9
Asche	Calibration name: Asche4 PC1-11 sa3,SNV,dg2 0.9x, 0.1x Calibration range: 1.69 - 6.93 g/100g Action range: 1.69 - 7.00 g/100g Warning range: 1.69 - 6.00 g/100g Max. Residual: 0.000117 GUID: {6795338F-BC5D-4B04-8165-236AEDAD8737}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.173283 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,35
Sand	Calibration name: Sand4 PC1-8 sa3,SNV,dg2 0.9x, 0.1x Calibration range: 0.00 - 2.46 g/100g Action range: 0.00 - 3.00 g/100g Warning range: 0.01 - 2.46 g/100g Max. Residual: 0.000126 GUID: {BED71295-73D7-49A6-BD9F-687375A19F85}	Version: 0 Method: PLS SEP: 0.126973 Bias: 0.000000 Slope: 1.000000	0,25

8.5. SOP NIRS-Messung Kräuter

QUALITÄTSMANAGEMENTHANDBUCH der *arotop food & environment GmbH*

Version : 1.0 Datum : 01.09.2008 Seite : 1 von 3
Titel : AHM N-01 – Bestimmung der Qualitätsparameter Wasser, Asche, Sand und
Etherisches Öl in Kräutern mittels nahinfrarot-spektroskopischer Messung (NIRS)

Gültig ab : 01.09.2008

Geprüft :

Freigegeben :

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Wasser, Asche, salzsäureunlöslicher Asche (Sand) und etherisches Öl in den Kräutern Majoran, Thymian, Oregano und Basilikum.

2 Begriff

Unter den Gehalten der unter 1 genannten Parameter werden die mittels nahinfrarot-spektroskopischer Messung (NIRS) in diffuser Reflexion ermittelten Anteile an Wasser, Asche, Sand und Etherischem Öl verstanden. Die Gehalte werden in g/100g (Wasser, Asche, Sand), bzw. in ml/100g (Etherisches Öl) der Probe angegeben.

3 Kurzbeschreibung

Die Probe wird möglichst ohne Vorbehandlung in eine passende Glas-Petrischale gefüllt und am NIR-Gerät vermessen.

4 Chemikalien

keine; außer laborübliches deionisiertes Wasser und/oder Alkohol zur Reinigung der Glas-Petrischalen

5 Geräte und Hilfsmittel

- 5.1 Glas-Petrischalen, passend zum NIRFlex N-500 (BÜCHI)
- 5.2 Plastiktrichter
- 5.3 BÜCHI NIRFlex N-500 (Geräte-Daten vgl. Anhang)
- 5.4 Software: NirWare Version 1.2; NirCal Version 5.2

6 Probenahme

Es ist von einer repräsentativen, gut durchmischten Probe auszugehen.

7 Durchführung

WICHTIG: Vor Beginn muss sichergestellt sein, dass das NIR-Gerät mindestens 20 min. eingeschaltet ist, um stabile Temperaturen von Lampe und Laser zu gewährleisten

7.1 Vorbereitung der Probe

Die Gewürze können in allen Handelsformen (gerebelt, gemahlen) zur Messung eingesetzt werden, sofern eine verlässliche Messung gewährleistet ist. Die Gewürze werden nur sofern erforderlich vorher in einer Labormühle zerkleinert. Dabei soll sich das Mahlgut praktisch nicht erwärmen.

7.2 Einwaagen

In die Glas-Petrischalen können etwa 80 ml eingefüllt werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die verwendeten Glas-Petrischalen nicht verkratzt oder verschmutzt sind. Auch fettige Fingerabdrücke stören. Gegebenenfalls mit Wasser und/oder Alkohol reinigen.

7.3 Bestimmung der Gehalte

Die eingefüllte Probe wird nach Anweisung der BÜCHI-NirWare-Applikation (erfolgt am Bildschirm automatisch) auf das NirFlex N-500 aufgesetzt. Nach Eingabe der Proben Daten (Name, Artikel, Lot, Wareneingangsdatum) und Messung der Referenzen wird die Messung durch Drücken START gestartet.

Werden die in der jeweiligen Kalibration festgelegten Arbeitsbereiche unter- / überschritten, erfolgt eine Warnmeldung. Die Probenmessung muss wiederholt werden. Dazu ist die Probe vor dem erneuten Messen neu einzufüllen.

Das Ergebnis wird automatisch angezeigt und es erfolgt ein pdf-print zur Sicherungsablage.

7.4 Eichung / Referenz

Zur Gewährleistung einwandfreier 100% Reflexionen zum Vergleich wird stets bei Applikationsstart sowie nach einem Zeitfenster von 180 min. eine externe Referenz (Weißstandard, Teflon mit SiO₂) vermessen.

Zur Vermeidung von Drift-Effekten (durch Umgebungseinflüsse, z.B. Temperaturschwankungen) wird zusätzlich in einem Zeitfenster von 60 min. eine interne Referenz vermessen.

Die Referenzmessungen erfolgen automatisch; es muss lediglich den Anweisungen der NirWare am Bildschirm gefolgt werden.

Auf die Anleitungen und Einweisungen zur Bedienung der BÜCHI-Software wird verwiesen.

8 Auswertung

8.1. Berechnung der Gehalte

Die Berechnung der Gehalte erfolgt nach den in der Applikation implementierten Kalibrationen für Wasser, Asche, Sand in g/100 Probe, bzw. für etherisches Öl in ml/100g Probe.

Zum Abgleich gegenüber Spezifikationen oder Normen muss der Asche-, Sand- oder Eth.-Ölgehalt evtl. auf Trockenmasse umgerechnet werden:

$$\text{Wert in TM} = [\text{Angezeigter Wert} * 100 / (100 - \text{Wassergehalt})]$$

Die Ergebnisse werden auf eine Stelle nach dem Komma gerundet angegeben.

8.2 Zuverlässigkeit der Methode

Wasser:	SEP=0,78; RSQ=0,94	Asche:	SEP=0,87; RSQ=0,95
Sand:	SEP=0,61; RSQ=0,92	Etherisches Öl:	SEP=0,22; RSQ=0,91

Zur Ermittlung der Unsicherheit des Ergebniswertes, etwa zwecks Abprüfung gg. Norm-Anforderungen oder sonstige geregelte Höchst- / Mindestwerte, sind die genannten SEP-Werte mit dem Faktor 2 zu multiplizieren. Die resultierenden Unsicherheiten sind so mit einer üblichen, laborseits ermittelten Wiederhol-Standardabweichung vergleichbar (Lit. Büning-Pfaue et al. 1998).

Anhang:

Technische Daten BÜCHI NirFlex N-500:

Typ:	FT-Polarisationsinterferometer
Interferogramm-Erzeugung:	Telluroxid-Keile
Messoption:	Option <i>NIRFlex Solids</i> , Petrischalen-Add-on
Probenhandling:	Drehteller; D ca. 9 cm
Spektralbereich:	4.000 – 10.000 cm ⁻¹
spektrale Auflösung:	8 cm ⁻¹
Datenpunkte:	1.501
Detektor:	InGaAs
Lampe:	Wolframhalogenlampe
Wellenlängenkontrolle:	HeNe-Laser

Literaturbezug:

Büning-Pfaue, H., Hartmann, R., Kehraus, S., Urban, C. „NIR-Spektrometrische Untersuchungen an Lebensmitteln“, Analytiker Taschenbuch, Bd. 18, Springer Verlag Berlin/Heidelberg (1998)