Application Note AN-RS-052

Bewertung von Schokolade mittels Raman-Spektroskopie

Schnelle Qualitätskontrolle verschiedener Schokoladensorten

Im Jahr 2024 wurde der weltweite Schokoladenmarkt auf etwa 131 Milliarden US-Dollar geschätzt. Bis 2030 soll er voraussichtlich etwa 173 Milliarden US-Dollar erreichen, was einer stetigen Wachstumsrate von etwa 4 % entspricht [1]. Dieses Wachstum wird durch die anhaltende Verbrauchernachfrage angetrieben und dürfte weiter zunehmen.

Die Spektroskopie wird zunehmend in der Schokoladenherstellung zur Qualitätskontrolle (QC) eingesetzt, da sie die Zusammensetzung von Schokolade beurteilen kann und ein „Fingerabdruck"-Spektrum liefert, das ihre chemischen Details offenbart. Insbesondere kann Raman in der Qualitätskontrolle eingesetzt werden, um zwischen verschiedenen Schokoladensorten zu unterscheiden, Verfälschungen aufzudecken, die Kristallisation und Textur zu messen und den Herstellungsprozess zu überwachen.

Diese Application Note beschreibt Techniken zur effektiven Erfassung von Raman-Spektren verschiedener Schokoladensorten und bildet damit eine Grundlage für die Qualitätsbewertung und die Erkennung von Verfälschungen.

Die Raman-Spektren von Schokoladentafeln mit unterschiedlichem Kakaoanteil, darunter auch weiße Schokolade (Lindt, Schweiz), wurden bei geringer Laserleistung (5 %) und langer Integrationszeit (120 s) gemessen (Abbildung 1).

Die in dieser Studie verwendeten spezifischen Schokoladenproben sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Laserleistung wurde entsprechend dem Kakaogehalt der Schokolade (von weiß bis 100 %) so eingestellt, dass sie 15 % nicht überschritt, es sei denn, es sollte geschmolzene Schokolade gemessen werden.

Tabelle 1. Proben und wichtige Raman-Peaks.

Probe	Kakaogehalt
Schokolade (verschiedene Sorten)	100%
	85%
	70%
	Milch (~30%)
	Weiß (20%)

EXPERIMENTELLER ÜBERBLICK

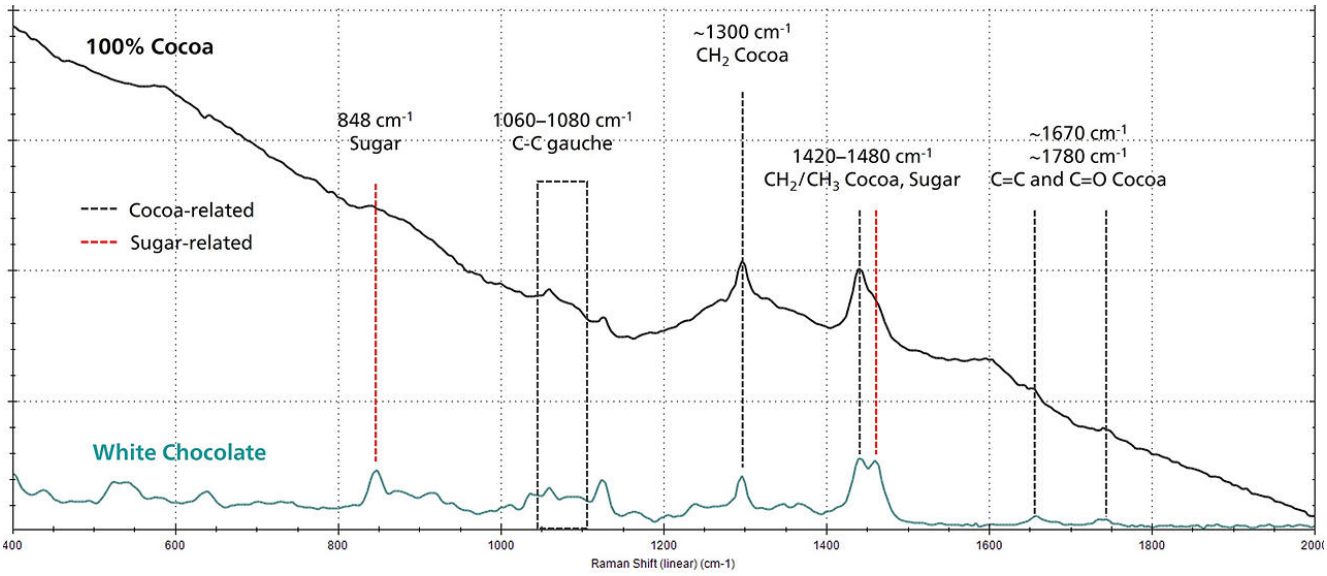

Abbildung 1 Repräsentative Raman-Spektren von 100 % Kakao und weißer Schokolade (ohne mathematische Bearbeitung).

Tabelle 2. Liste der wichtigen Peaks in Abbildung 1.*

Verbindung	Wellenzahl (cm^{-1})
Kakao-bezogen	1060–1080
	~1300
	1420–1480
	~1670, ~1780
Zucker-bezogen	<750, 848
	1460

METHODE

Die Raman-Datenerfassung mit einem i-Raman NxG 1064 Labor-Raman-System (Abbildung 2) wurde durch Anpassung der Integrationszeit und der Laserleistung (Tabelle 3) optimiert, um die besten Bedingungen zur Maximierung der Signalstärke und Minimierung des Risikos des Schmelzens der Probe zu ermitteln.

Abbildung 2 In dieser Studie wurden das i-Raman NxG 1064 und eine montierte Glasfasersonde von Metrohm verwendet.

Tabelle 3. Systemeinstellungen für die Analyse verschiedener Schokoladensorten mittels Raman-Spektroskopie.

Anregungswellenlänge	1064 nm
Laserleistung	5–15%
Integrationszeit	>60 s
Zubehör	Standard-Probenahmesonde Sondenhalter mit Abstandsregler
Software	SpecSuite

Alle Schokoladenproben wurden analysiert, indem ein Stück Schokolade auf den Tisch gelegt und eine Raman-Sonde sicher über der Probe fixiert wurde (Abbildung 3). Der optimale Arbeitsabstand wurde durch Einstellen der Z-Achsen-Position der Sonde unter kontinuierlicher Überwachung der Intensität des Raman-Signals bestimmt.
Sobald der optimale Fokusabstand gefunden ist, hilft ein Abstandsregler dem Bediener, die Sonde auf der Probe zu positionieren, um eine konsistente und zuverlässige Messung zu gewährleisten.

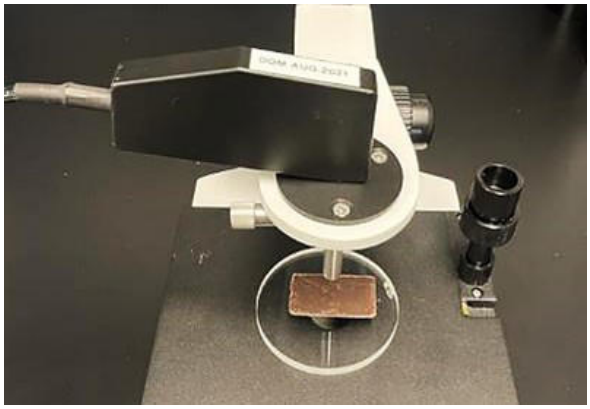

Abbildung 3. Eine Schokoladenprobe auf dem Probenhalter.

ERGEBNISSE

Laserintensität und Schmelzen

Schokolade schmilzt bei einer Temperatur zwischen 30 und 36 °C. Aufgrund ihrer dunkleren Farbe wurde 100 %ige Schokolade verwendet, um die laserinduzierte Schmelzschwelle zu bestimmen. Die dunklere Probe absorbiert mehr Laserlicht und schmilzt daher bei geringerer Leistung und kürzerer Belichtungszeit.
Die Optimierung der Laserleistung ist entscheidend, um thermische Schäden oder strukturelle Veränderungen während der Messung zu vermeiden. Die bei 5 %, 10 % und 15 % Laserleistung erfassten Raman-Spektren zeigten deutliche Verschiebungen der kakaobezogenen Peaks (Abbildung 4a), wobei bei 10 % ein Schmelzen sichtbar war. Hellere Schokoladen vertrugen höhere Leistungen, in der Regel bis zu 15 %.

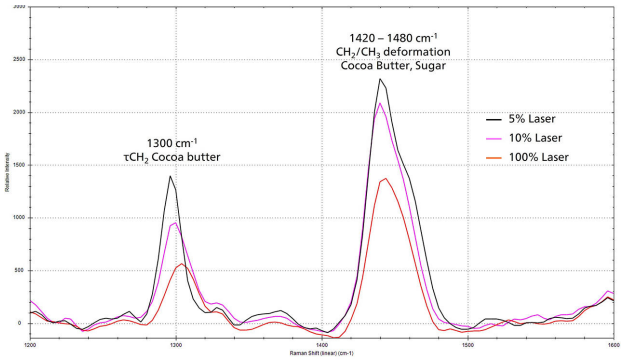

Abbildung 4a. Nahaufnahme der Raman-Peaks von 100 % Schokolade, gemessen mit einem 1064-nm-Laser bei 5 %, 10 % und 15 % Laserleistung.

Das Schmelzen ist jedoch nicht der einzige Indikator für hitzeinduzierte strukturelle Veränderungen. Selbst weiße Schokolade zeigte subtile Kristallinitätsverschiebungen im Bereich von 1060–1100 cm–1, wenn die Laserleistung 10 % überschritt (Abbildung 4b). Diese Ergebnisse unterstreichen, dass Schokolade bereits bei relativ geringen Laserleistungen thermische Veränderungen erfahren kann, was die Notwendigkeit einer sorgfältigen Leistungsauswahl während der Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle (QA/QC) hervorhebt. Fluoreszenzunterdrückungsmethoden in Kombination mit einer geringeren Anregungsleistung von 785 nm bieten mögliche Lösungen.

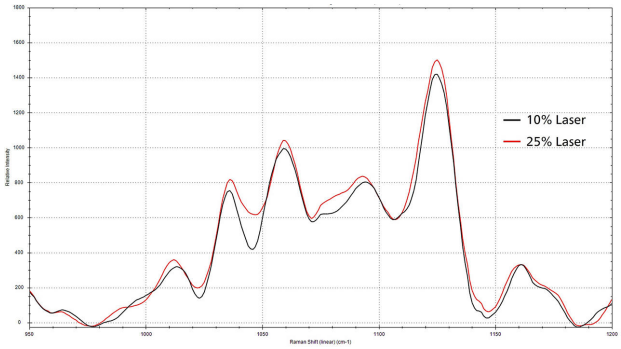

Abbildung 4b. Der mit 10 % und 25 % Laserleistung gemessene Bereich der Kettenverlängerung von weißer Schokolade, der den Unterschied zwischen den Laserleistungen verdeutlicht.

Schokolade besteht im Allgemeinen aus drei Hauptbestandteilen – Kakaomasse, Kakaobutter und Zucker – in je nach Schokoladensorte sehr unterschiedlichen Anteilen. So enthält beispielsweise 100 %ige Schokolade keinen zugesetzten Zucker, während weiße Schokolade keine Kakaomasse enthält, dafür aber Kakaobutter. Die anderen Sorten liegen zwischen diesen Extremen und weisen unterschiedliche Kakao- und Zuckergehalte auf (Tabelle 4).

Tabelle 4. Kakao- und Zuckergehalt verschiedener Schokoladensorten.

Schokoladensorte	Kakao (%)*	Zucker (g)**
Weiß	20	16
Milch	31	17
70%	70	9
85%	85	4
100%	100	0

Die wichtigsten Zucker-Peaks sind bei weißer Schokolade, Milchschokolade und 70 %iger Schokolade deutlich zu erkennen (Abbildung 5). Bei 85 %iger Schokolade tritt jedoch nur bei 1460 cm–1 eine auffällige zuckerbezogene Spektralcharakteristik auf. Dies deutet darauf hin, dass Raman für Qualitätskontrollmessungen zur Bestimmung des Zuckergehalts geeignet ist. Kakao-bezogene Inhaltsstoffe weisen charakteristische Raman-Banden um 1300 cm–1 und 1420–1480 cm–1 auf. Die Beschränkung eines Partial Least Squares (PLS)-Modells auf diese Spektralbereiche führte zu dem genauesten Vorhersagemodell für die Kakaogehaltsanalyse.

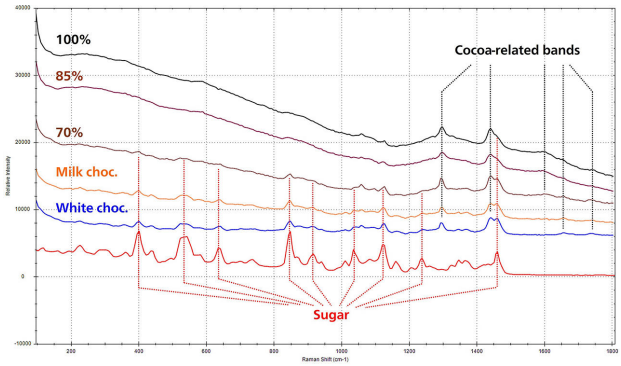

Abbildung 5. Raman-Spektren von 100 % Kakao, 85 % Kakao, 70 % Kakao, Milchschokolade, weißer Schokolade und Zucker. Datenerfassungsmethode: Laserleistung 5 %, Integrationszeit 120 s, Durchschnitt 3.

Leistung und Vorhersagegenauigkeit des PLS-Modells

PLS-Modelle, die aus Schlüsselpeaks zwischen 1200 und 1600 cm–1 in den Raman-Spektren verschiedener Schokoladensorten erstellt wurden, zeigen eine starke Übereinstimmung zwischen dem vorhergesagten und dem gemessenen Kakaogehalt mit einem geringen Standardfehler. Dies bestätigt die Wirksamkeit der Raman-Spektroskopie für die routinemäßige Analyse des Kakaogehalts (Abbildung 6a). Durch Hinzufügen weiterer Datenpunkte würde die Zuverlässigkeit der Vorhersagen bei höheren Kakaogehalten erhöht.

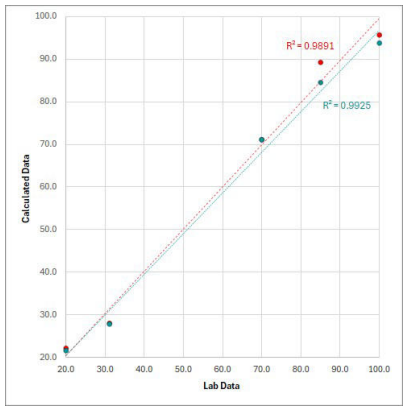

Abbildung 6a. PLS-Kalibrierungsmodell und Modellstatistik für Kakaofeststoffe und Kakaobutter.

Das Zuckergehaltsmodell weist eine noch höhere Vorhersagegenauigkeit auf, was auf deutliche Zucker-Peaks und das Fehlen temperaturbedingter Schwankungen bei den Zuckermessungen zurückzuführen ist. Zuckerdaten können auch die Vorhersagen zum Kakaogehalt verfeinern, da die Raman-Intensität von Zucker proportional zum Kakaogehalt variiert (Abbildung 6b). Sowohl der Zucker- als auch der Kakaogehalt sind wichtige Qualitätskontrollparameter, die mittels Ramanspektroskopie gemessen werden können.

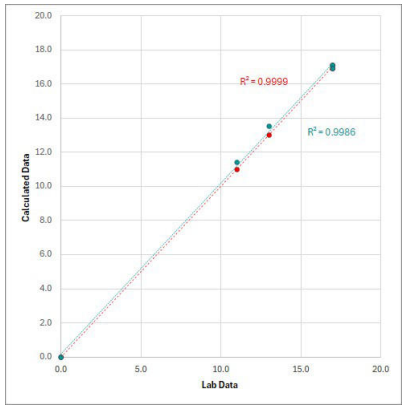

Abbildung 6b. PLS-Kalibrierungsmodell und Modellstatistik des Zuckergehalts in verschiedenen Proben.

FAZIT

Diese Studie unterstreicht die Eignung der Raman-Spektroskopie für schnelle, zerstörungsfreie Messungen von Qualitätsindikatoren für Schokolade. PLS-Modelle weisen eine hohe Vorhersagegenauigkeit sowohl für kakaobezogene Materialien als auch für den Zuckergehalt auf. Eine Erhöhung der Anzahl der Proben und die Untersuchung einer größeren Bandbreite an Schokoladensorten würde die Robustheit und Genauigkeit des Modells weiter verbessern.

Insgesamt bietet die Raman-Spektroskopie in Kombination mit chemometrischer Modellierung eine zuverlässige QC-Methode für die routinemäßige und Echtzeit-Analyse von Schokolade.

REFERENZEN

1. marknteladvisors. *Chocolate Market Size, Share, Analysis and Industry Trend to 2030*.
2. Esmonde-White, K.; Lewis, M.; Lewis, I. R. Direct Measurement of Chocolate Components Using Dispersive Raman Spectroscopy at 1000 Nm Excitation. *Appl Spectrosc* **2023**, *77* (3), 320–326. https://doi.org/10.1177/00037028221147941.
3. *Chocolates, Truffles, and Delicious Gifts: Buy Online | Lindt Shop Intl.* https://www.chocolate.lindt.com/ (accessed 2025-08-17).

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION

i-Raman NxG 1064

Das i-Raman NxG 1064 ist ein leistungsstarkes Raman-Spektrometer, das speziell für die anspruchsvollsten und komplexesten Probenarten entwickelt wurde. Mit einem 1064-nm-Laser und einem breiten Spektralbereich von 100 - 2500 cm-1 zeichnet es sich durch eine drastische Reduzierung von Fluoreszenz-Interferenzen aus und ist damit ideal für die Analyse stark fluoreszierender, bunter oder natürlicher Produkte, die für herkömmliche Raman-Systeme problematisch sind.

Diese fortschrittliche Funktion ermöglicht schnelle, genaue Messungen, selbst bei schwierigen Proben wie sie häufig in der Pharma-, Nahrungsergänzungsmittel- und Erdölbranche anzutreffen sind. Seine Vielseitigkeit – einschliesslich der Möglichkeit von Messungen durch undurchsichtige Behälter – liefert hervorragende Resultate bei strengen Qualitätskontrollprozessen, bei denen die Unterdrückung von Fluoreszenz unerlässlich ist.

Das i-Raman NxG 1064 ist die erste Wahl für Anwender, die eine zuverlässige, fluoreszenzfreie Raman-Analyse von anspruchsvollen Qualitätskontrollproben benötigen.

Erfahren Sie, wie dieser Nahinfrarotlaser Sie bei den anspruchsvollsten Qualitätskontrollmessungen unterstützt:

- Hochempfindliche Spektrometer liefern Resultate in Sekundenschnelle und können selbst die schwächsten Raman-Signale erfassen.
- Nah-IR-Laser misst bunte und dunkle Proben mit Leichtigkeit.
- Flexible Lichtleitersonde, die mit einer breiten Palette an Zubehör kompatibel ist, einschliesslich Vialhalter, Küvettenhalter, Transflexionssonde und See-Through-Adapter.
- Leistungsstarke SpecSuite Software für die einfache Erfassung von Raman-Daten sowie die quantitative Modellentwicklung, die Identifizierung mit Spektrenbibliotheken und die Routineanalytik.
- Kompakt und stapelbar für Platzersparnis auf der Arbeitsfläche.