



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 10 2004 014 338 B4 2010.04.29**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 014 338.2**  
 (22) Anmeldetag: **22.03.2004**  
 (43) Offenlegungstag: **21.10.2004**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **29.04.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G01N 22/00 (2006.01)**  
**G01N 33/02 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:  
**103 12 838.7 21.03.2003**

(73) Patentinhaber:  
**Sequid GmbH, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:  
**BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen**

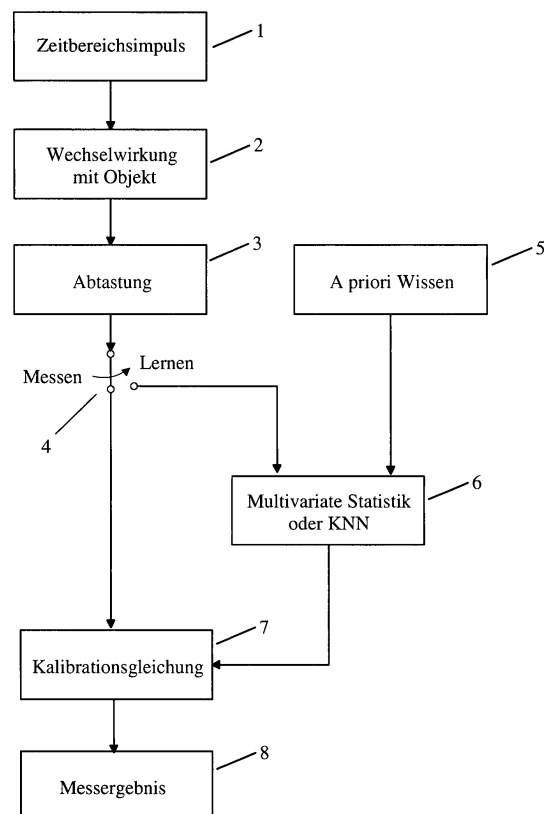
(72) Erfinder:  
**Knöchel, Reinhard, Prof. Dr.-Ing., 25336 Elmshorn, DE;**  
**Kent, Mike, Dr., Carmyllie by Arbroath, GB;**  
**Daschner, Frank, Dr.-Ing., 24326 Kalübbe, DE;**  
**Schimmer, Ove, 24116 Kiel, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:

<b>DE</b>	<b>199 53 387</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>100 54 476</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>62 75 045</b>	<b>B1</b>
<b>WO</b>	<b>98/39 639</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>97/40 361</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Bestimmen der Eigenschaften einer Stoffprobe**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Bestimmen von Eigenschaften einer Stoffprobe (2), insbesondere der Art und Frische eines Lebensmittels, unter Einbringen der zu untersuchenden Stoffprobe (2) in ein über eine oder mehrere Zuführleitungen aufgebautes elektromagnetisches Feld (1), Detektieren eines transmittierten und/oder reflektierten Signals (3) nach Wechselwirkung (10) mit der Stoffprobe (2) und Vergleichen des detektierten Signals (3) mit vorbestimmten transmittierten und/oder reflektierten Signalen einer Vielzahl von Stoffproben mit bekannten Eigenschaften, gekennzeichnet durch  
 Ermitteln von diskreten Abtastwerten des transienten Verlaufs (3) in allen Zuführleitungen als Referenzgrößen, Aufbringen eines Zeitbereichsimpulses (1) schnellen und langsamen Anstiegs auf die Stoffprobe (2), wobei der Bereich des schnellsten Anstiegs des Zeitbereichsimpulses zwischen 10 und 100 ps und der Bereich des langsamsten Anstiegs des Zeitbereichsimpulses im 0,8 µs-Bereich liegt, Ermitteln von diskreten Abtastwerten des transienten Verlaufs (3) in den Zuführleitungen in Gegenwart der Stoffprobe (2), und Vergleichen des detektierten Signals mit den vorbestimmten Signalen im...



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Frische einer Stoffprobe, insbesondere eines Lebensmittels.

**[0002]** Der Qualitätsparameter Frische ist besonders für Lebensmittel verarbeitende Industrien ein wichtiger Faktor für die Qualität der Endprodukte. Die Kühlung und Einlagerung von z. B. fangfrischem Fisch auf dem Weg zum Ort der Verarbeitung ist gerade unter Zeitgesichtspunkten ein kritischer Punkt. Der Prozess des Einfrierens, Auftauens und erneuten Einfrierens beeinflusst die Frischequalität maßgeblich. Die Einschätzung der Frische von angelieferten Fischen entscheidet dabei letztendlich über die Verwendung und den Preis, was für andere gefrorene oder normal gelagerte Lebensmittel ebenfalls gilt.

**[0003]** Es sind aus offenkundiger Vorbenutzung bereits Verfahren bekannt, die mit Hilfe von biochemischen, mikrobiologischen, sensorischen und physikalisch/mechanischen Methoden die Qualitätseigenschaften von Nahrungsmitteln, insbesondere von Fischen, näher zu charakterisieren versuchen. Die biochemische Bestimmung der Protein- und Lipidzusammensetzung sowie der Zusammensetzung von ATP-Metaboliten ist ein zeitaufwändiges, für dieses Aufgabengebiet weitgehend unerforschtes Verfahren, das bislang keine zuverlässigen Aussagen erlaubt. So haben auch mikrobiologische Verfahren den Nachteil, dass Methoden zur Bestimmung der Keimzahl und zur Identifizierung der Mikroorganismen oftmals Tage in Anspruch nehmen und daher zu keiner schnellen Überprüfung der Frischequalität herangezogen werden können. Weiterhin sind biochemische und mikrobiologische Verfahren nur unter speziellen Laborbedingungen durchzuführen, die einen erheblichen Aufwand an Materialien und fachlich qualifiziertem Personal erfordern.

**[0004]** Sensorische Methoden, die bislang hauptsächlich zur Frischebestimmung herangezogen werden, haben trotz des Versuchs einer Standardisierung den Nachteil, nur eine subjektive Beurteilung der Qualitätsparameter vornehmen zu können. Die derzeit bekannten physikalischen Verfahren beziehen sich ausschließlich auf die mechanischen und elektrischen sowie Absorptionseigenschaften im nahen Infrarotbereich. Sie haben den Nachteil, dass unsachgemäße Handhabung der Ware die zu messenden Eigenschaften verändert und die Interpretation der erhobenen Daten beeinflusst.

**[0005]** Zum aktuellen Stand der Technik zählt die Mikrowellenbereichs-Methode. Sie arbeitet mit elektromagnetischen Wellen im Frequenzbereich bis zu einigen Megahertz. Für diese Untersuchungsmethode wird das Material, das vorzugsweise biologischen Ursprungs ist und als Feststoff vorliegt, einer elektro-

magnetischen Strahlung ausgesetzt. Dann werden das Emissionsspektrum-Primärspektrum – und das durch die Interaktion mit dem Material erzeugte Spektrum-Sekundärspektrum, nahezu immer ein Transmissionsspektrum – miteinander verglichen. Für diese Vergleiche sind verschiedene Verfahren mit verschiedenen Leistungsniveaus bekannt [von einfachsten Amplitudenvergleichen über Leistungsdichtespektren, Fast-Fourier-Transformation bis hin zu multivarianter Datenanalyse oder mittels Neuraler Netzwerke]. Der Stand der Technik wird besonders deutlich an den Druckschriften WO 98/39639 A1 und EP 0 971 227 A1. In weiteren Druckschriften findet man einfachere, aber dem technischen Stand dazugehörige Mess- und Auswertemethoden. Gemeinsam ist allen Verfahren, dass sie mit den transmittierten/reflektierten Signalen arbeiten und diese im Frequenz- oder Bildbereich bearbeiten, indem aus den Vergleichswerten/-mustern bestimmte Variablen isolieren und/oder abgeleitet werden, um sie für zielgerichtete Aussagen aufzubereiten.

**[0006]** In der einschlägigen Fachliteratur z. B. Kammerer, K. D.: Nachrichtenübertragung, B. G. Teubner Stuttgart 1992; Lange, F. H.: Signale und Systeme, Bd. 3, Verlag Technik Berlin 1973 werden Mess- und Auswerteverfahren im Zeitbereich mathematisch behandelt, aber ohne praktische Realisierungsmöglichkeiten aufzuzeigen. Der Erfindung am nächsten liegt die Veröffentlichung Anderson, D., Kent, M.: Dielectric Studies of Added Water in Poultry Meat and Scalops, Journal of Food Engineering 28 (1996).

**[0007]** Aus der DE 100 54 476 A1 ist ein Verfahren zum Bestimmen von Eigenschaften einer Stoffprobe bekannt, bei dem die Stoffprobe einer gepulsten elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt wird, die mit der Stoffprobe in Wechselwirkung getretene elektromagnetische Strahlung analysiert wird, indem der zeitliche Verlauf der elektromagnetischen Strahlung zeitaufgelöst erfaßt und mit dem zeitlichen Verlauf von elektromagnetischer Strahlung verglichen wird, die nicht mit der Stoffprobe in Wechselwirkung gekommen ist.

**[0008]** US 6,275,045 B1 beschreibt einen Mikrowellen-Transmitter/Empfänger und die zeitaufgelöste Messung von dadurch erzeugter elektromagnetischer Strahlung.

**[0009]** DE 199 53 387 A1 sowie WO 97/40361 A1 beschreiben die Auswertung von zeitaufgelösten Messungen elektromagnetischer Strahlung und auch die Anwendung darauf basierender Messverfahren für die Bestimmung von Qualitätsparametern von Lebensmitteln.

**[0010]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren bereit zu stellen, das auf einfache Weise eine zuverlässige Untersuchung der Stoffprobe

zulässt.

**[0011]** Diese Aufgabe wird durch die Lehre des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung an.

**[0012]** Die Basis bildet ein Mikrowellen-Messgerät. Mit diesem Messgerät werden nicht-elektrische Eigenschaften von Stoffproben, insbesondere der Art und Frische von Lebensmitteln, bestimmt, indem mit einer Quelle für elektromagnetische Energie und einer oder mehreren Zuführungsleitung(en) für elektromagnetischer Energie zur Stoffprobe, sowie Detektoren für den transienten Verlauf von elektromagnetischer Energie in jeder Zuführungsleitung, ein elektrisches, magnetisches oder elektromagnetisches Feld in Vakuum oder in einem Referenzmedium aufgebaut wird. Von diesem Feld werden diskrete Abtastwerte des transienten Verlaufs in allen Zuführungsleitungen als Referenzgrößen ermittelt, dann die zu untersuchende Stoffprobe in das Feld eingebracht und wiederum werden diskrete Abtastwerte des transienten Verlaufs in den Zuführungsleitungen in Gegenwart der Stoffprobe gebildet, welche dann einem direkten Vergleich – mit und ohne Stoffprobe – mittels multivarianter statistischer Verfahren oder neuronaler Netzwerke unterzogen werden. Es wird gewissermaßen die durch die Probe verformte Wellenform für die Messwertfindung im Zeitbereich ermittelt.

**[0013]** Mit der Erfindung ist es möglich, in einem Schnellverfahren bei Messzeiten  $\leq$  einer Sekunde qualitätsrelevante Größen, wie beispielsweise die bisherige Lagerzeit von Lebensmitteln, die Häufigkeit des Einfrierens und des Auftauvorganges u. a. frischebestimmende Parameter zu bestimmen (z. B. von Fisch auf Eis Lagerzeiten von bis zu 24 Tagen auf  $\pm$  einen Tag genau oder im gefrorenen Zustand von bis zu 300 Tagen auf  $\pm$  fünf Tage genau). Weiterhin ist mit dem Verfahren feststellbar, ob ein Lebensmittel nur einmal oder mehrfach eingefroren und wieder aufgetaut worden ist.

**[0014]** Das Sensorpanel eines Mikrowellen-Messgerät wird auf die Lebensmittelprobe aufgedrückt oder das Messgerät verfügt über eine kleine Probenkammer, in die die zu untersuchenden Proben eingeführt werden.

**[0015]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer einzigen Figur erläutert, in der die Messmethode des Vorgangs Messen-Lernen zur vergleichenden Parametergewinnung, die Datenreduktion sowie der Signalfloss des Verfahrens blockbildhaft dargestellt sind.

Der Lernvorgang:

1) Eine einfallende Zeitfunktion 1 im Bereich schnellen und langsamen Anstiegs, jedoch sonst

mit beliebigem Verlauf, bildet die Grundlage des Messverfahrens.

2) Das Signal tritt in Wechselwirkung mit einem dielektrischen und/oder magnetischen Medium 2, wobei die Wellenform verformt wird. Die Wechselwirkung kann durch eine Transmission und/oder als Reflexion bestehen.

3) Die Zeitfunktion wird gemäß Abtasttheorem mit einem Abtastglied 3 abgetastet; die abgetastete Wellenform mit und ohne Messprobe wird gespeichert.

4) Lernen 4 (Messen-Lernen) mit dem Medium, wobei ein oder mehrere Parameter, die bekannt sind – beispielsweise Lagerdauer, Lagertemperatur u. a. – variiert werden.

5) Die aufgenommenen Abtastwerte des Mediums mit bekannter Variablen werden einem multivarianten statistischen Verfahren zur Datenreduktion 5, 6 unterzogen [z. B. Hauptkomponentenanalyse, Partial Best Squares Regression (PLSR)].

6) Das Lernverfahren bildet die Parametervariation auf einen reduzierten Datensatz ab, der, obwohl wesentlich kleiner, die wichtigsten Änderungen und Korrelationen wiedergibt. Wegen der Korrelation des reduzierten Datensatzes mit den Parametervariationen kann jede einzelne Parametervariation per Regression mit Hilfe des reduzierten Datensatzes modelliert werden. Da der reduzierte Datensatz keine nennenswerten Informationsverluste aufweist, erfolgt die Bestimmung der Koeffizienten für die Kalibrationsgleichung mit hoher Genauigkeit.

Der Messvorgang:

7) Ein unbekanntes Medium (z. B. Lagerzeit einer Lebensmittelprobe) wird mit einem Mikrowellenimpuls beaufschlagt. Der verformte Impuls wird abgetastet.

8) Die gewonnenen Abtastwerte werden dem gleichen multivarianten statistischen Verfahren unterzogen. Die nun gewonnenen reduzierten Daten werden mit den Gewichten der Regression bewertet und liefert dann den Vorhersagewert 8 des unbekanntes Parameters.

**[0016]** Statt der Verwendung in einer Regression kann der reduzierte Datensatz der bekannten Parametervarianten auch eingesetzt werden, um einen n-dimensionalen Parameterraum aufzuspannen. Der Datensatz des unbekanntes Mediums wird mit dem Datensatz der bekannten Parametervariation verglichen und daraus ein „Abstand“ bestimmt. Dies kann ein euklidischer Abstand, aber auch ein Mahalanobis-Abstand sein. Mittels des Abstandes kann eine Klassifizierung des unbekanntes Mediums vorgenommen werden, d. h. die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe mit charakteristischen Parametern festgelegt werden.

**[0017]** Die Bereiche des langsamsten Anstiegs der Zeitfunktion ändern sich mit einer Zeitskala typisch im 0.8  $\mu\text{s}$ -Bereich, während die schnellsten Änderungen typisch im Bereich von 10 bis 100 ps stattfinden.

**[0018]** Die Zeitfunktion wird nach einigen  $\mu\text{s}$  abgebrochen und dann periodisch wiederholt und mittels einer Hochfrequenzleitung auf das Medium gebracht. Das Zusammenwirken Medium-Hochfrequenzleitung kann als Reflexion am offenen Ende einer Hochfrequenzleitung entstehen, die das zu testende Medium berührt. Die Hochfrequenzleitung ist vorzugsweise ein Koaxialkabel. Alternativ kann die Hochfrequenzleitung teilweise offen sein, so dass die hinlaufende Zeitfunktion an den zu untersuchenden Medien vorbeiläuft, wodurch der Originalimpuls verformt wird und dann als Messgröße dient.

**[0019]** Es wird also die Überlagerung von hinlaufender und reflektierter Zeitfunktion abgetastet, wobei Reflexion und Transmission kombinierbar/austauschbar sind.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen von Eigenschaften einer Stoffprobe (2), insbesondere der Art und Frische eines Lebensmittels, unter Einbringen der zu untersuchenden Stoffprobe (2) in ein über eine oder mehrere Zuführleitungen aufgebautes elektromagnetisches Feld (1), Detektieren eines transmittierten und/oder reflektierten Signals (3) nach Wechselwirkung (10) mit der Stoffprobe (2) und Vergleichen des detektierten Signals (3) mit vorbestimmten transmittierten und/oder reflektierten Signalen einer Vielzahl von Stoffproben mit bekannten Eigenschaften, gekennzeichnet durch  
Ermitteln von diskreten Abtastwerten des transienten Verlaufs (3) in allen Zuführungsleitungen als Referenzgrößen,  
Aufbringen eines Zeitbereichsimpulses (1) schnellen und langsamen Anstiegs auf die Stoffprobe (2), wobei der Bereich des schnellsten Anstiegs des Zeitbereichsimpulses zwischen 10 und 100 ps und der Bereich des langsamsten Anstiegs des Zeitbereichsimpulses im 0,8  $\mu\text{s}$ -Bereich liegt,  
Ermitteln von diskreten Abtastwerten des transienten Verlaufs (3) in den Zuführungsleitungen in Gegenwart der Stoffprobe (2), und  
Vergleichen des detektierten Signals mit den vorbestimmten Signalen im Zeitbereich.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formänderungen des Zeitbereichsimpulses (1), der mit der der Stoffprobe (2) in Wechselwirkung (10) getreten ist, direkt ausgewertet werden.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zu-

führungsleitung am Ende offen ist und die zu bestimmende Stoffprobe (2) berührt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführleitung teilweise offen ist und der hinlaufende Energiezeitimpuls an der zu untersuchenden Stoffprobe (2) vorbeiläuft.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen des Zeitbereichsimpulses (1) nach einigen  $\mu\text{s}$  abgebrochen und periodisch wiederholt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die detektierten Signale mittels multivarianter statistischer Verfahren oder neuronaler Netze verglichen werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Stoffproben mit bekannten Eigenschaften in wenigstens einem Parameter voneinander unterscheiden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

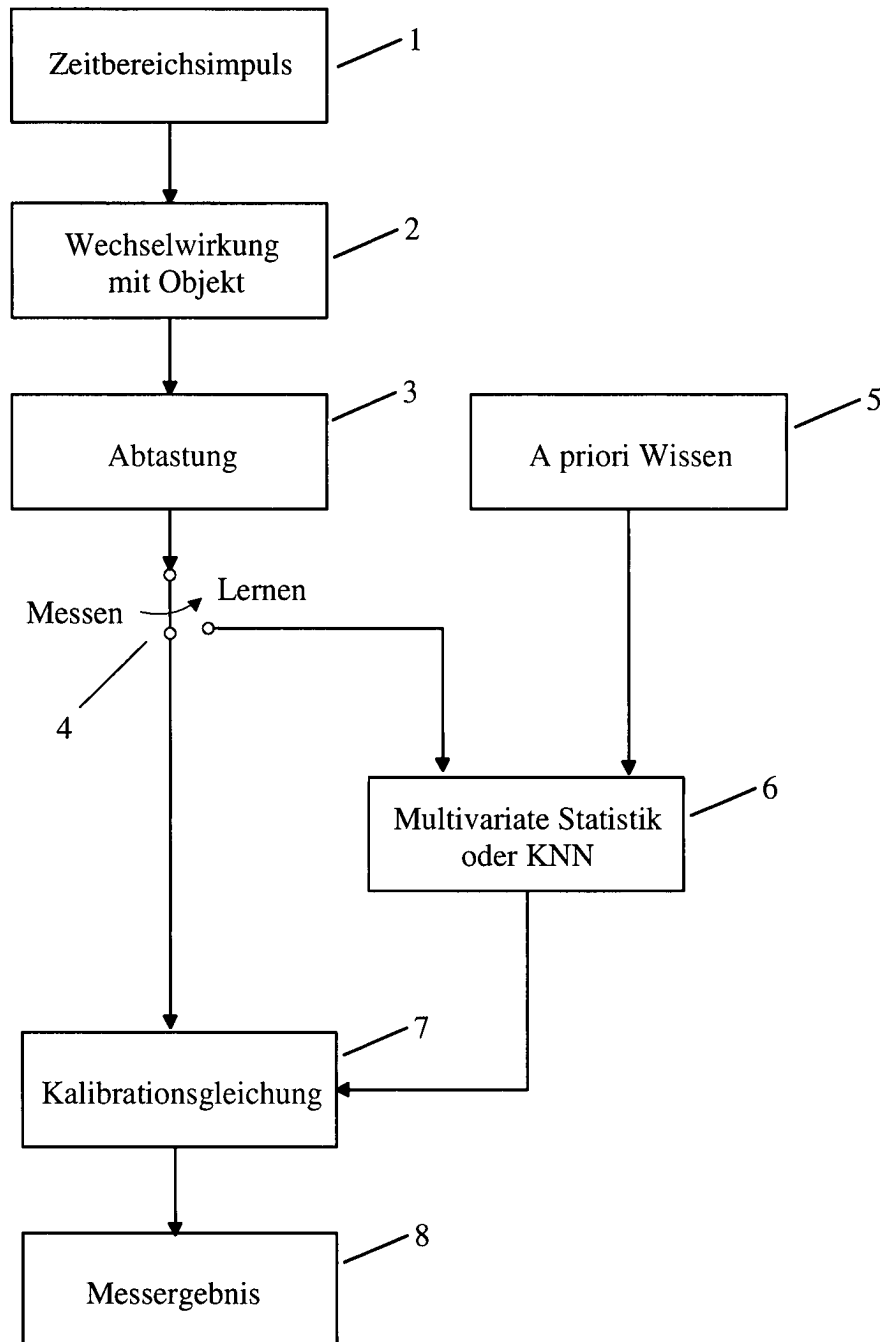


Fig. 1