

Manuela Zude, Christopher Hielscher-Tölzer und Bernd Herold, Potsdam-Bornim, sowie Renate Reisch und Horst Ahlers, Jena

Wie reif ist die Frucht?

Bestimmung des Fruchtzustandes im Lager mit Hilfe eines Multigas-Sensors

Die Qualitätsbestimmung von Obst in geschlossenen Räumen ist ökonomisch bedeutend, da die leichtverderblichen Produkte schnellen Veränderungen unterworfen sind. Verschiedene aufwändige Technologien können derzeit dazu eingesetzt werden, um stichprobenartig Informationen über den Fruchtreifeverlauf im Lager zu erhalten. Untersuchungen der Gaszusammensetzung während der Lagerung oder des Transportes sollen in Zukunft kontinuierlich Auskunft über den Reifeverlauf und Gesundheitszustand der Früchte liefern.

Dr. Manuela Zude, Christopher Hielscher-Tölzer und Dr. Bernd Herold sind Mitarbeiter der Abteilung „Technik im Gartenbau“ am Institut für Agrartechnik Bornim e.V., Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam (Wissenschaftlicher Direktor: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Zanke), e-mail: mzude@atb-potsdam.de
 Dr. Renate Reisch und Dr. Horst Ahlers sind Mitarbeiter des JENASENSORIC e.V. Jena. e-mail: Jenasensoric@t-online.de
 Die Projektarbeiten werden finanziell durch das BMBF unterstützt.

Schlüsselwörter

Lagerung, Transport, Lebensmittelsicherheit, Gasanalyse

Keywords

Storage, transport, food safety, gas analysis

Literatur

Literaturhinweise sind unter LT 03316 über Internet <http://www.landwirtschaftsverlag.com/landtech/localliteratur.htm> abrufbar.

Lagerungs- und transportbedingte Qualitätseinbußen bei Obst und Gemüse verursachen oft hohe Verluste und schmälern das Verbrauchervertrauen. Die empfindlichen Produkte sind, bedingt durch ihre fortschreitende Alterung, sehr schnellen physiologischen Veränderungen sowie der Infektion durch Mikroben unterworfen. Geeignete Qualitätssicherungsmethoden können einen durch Verderb und Mikrobenkontamination bedingten ökonomischen Schaden mindern.

Im vorliegenden Beitrag soll ein Verfahren vorgestellt werden, mit dessen Hilfe eine nicht destruktive Beschreibung des Produktes möglich sein wird. Hierbei werden Gasproben aus der Umgebungsatmosphäre der Produkte (Headspace) mit einem Multigas-Sensor analysiert. In aktuellen Laborversuchen werden die Proben manuell in die Messküvette mit dem Sensor injiziert (Bild 1). Für diesen Vorgang wird im Praxiseinsatz ein Sensorsystem eingesetzt werden, das die Konditionierung und Führung von Gasproben aus der Lageratmosphäre in die Messküvette ermöglicht.

Für diese Messungen wird ein elektrochemischer Sensor mit drei unterschiedlich sensitiven Teilflächen eingesetzt. An ihren Oberflächen finden stoffspezifische Redoxprozesse statt. Das hierdurch verschobene Fermi-Niveau im Halbleiter führt zu Veränderungen der elektrischen Widerstände.

Multigas-SENSORICCARD®

Der Sensor besteht aus einem Aluminiumoxidträger, auf welchen drei Zinnoxid-Halbleiterschichten aufgebracht sind. Jede dieser drei Schichten (S1, S2, S3) weist eine unterschiedliche Dotierung auf. Eine unter der Zinnoxidschicht befindliche Platinschicht (Heizspiralen) ermöglicht es, den Sensor zyklisch von Raumtemperatur auf 400 °C zu erhitzen. Nach Spülen mit synthetischer Luft wird die zu untersuchende Gasprobe des Headspace in die Messküvette gegeben. Die Messdaten werden nach einem stoffspezifischen Zeitintervall (bei Apfel 15 Minuten) erfasst. In diesem Zeitintervall

stellt sich ein spezifisches Gleichgewicht zwischen den vorhandenen flüchtigen Verbindungen und den Sensorschichten ein. Die Messwerte werden über den gesamten Heizzyklus erfasst und zur Auswertung an den PC weitergeleitet.

Ethylenbestimmung in Gasmischproben

In der Literatur dargestellte gängige Methoden der Datenverarbeitung von Multigas-Sensoren („elektronische Nasen“) sind Mustererkennungsverfahren, basierend auf Sensor-Widerstandswerten bei einer charakteristischen Temperatur oder der Differenz von Ausgangswert und Wert nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes am Sensor. Mit dieser Methode wurden die ermittelten Sensordaten mit einer einfachen Funktion auf das Produkt bezogen, wobei die Differenz aus Küvettenvolumen und Fruchtvolumen (VK-VA) das effektive Volumen des Headspace darstellt.

$$\text{Messdaten} \left[\frac{\text{r.u.}}{\text{g}} \right] = \frac{\text{Messsignal} [\text{r.u.}] \cdot (\text{VK} - \text{VA}) [\text{ml}]}{\text{VK} [\text{ml}] \cdot \text{Apfelmasse} [\text{g}]} \quad (1)$$

Nachteilig ist bei dieser Auswertung jedoch die Notwendigkeit quantitative Informationen über das Produkt für die Verwendung als Bezugsgröße zu erhalten, da diese in der Praxis meist unbekannt sind. Eine relative Messung der Veränderungen in der Gaszusammensetzung während der Lagerung oder des Transportes scheint daher eher realisierbar zu sein.

In der Testphase wurden Messungen mit unterschiedlichen Ethylenkonzentrationen durchgeführt, da die fruchteigene Ethylen-synthese bei Verderb exponentiell ansteigt. Es wurden Gasproben von Reinstsubstanzen sowie aus dem Headspace von Früchten nach Mikrobenkontamination gemessen, wobei Vergleichsmessungen hinsichtlich der Ethylenkonzentration gas-chromatographisch erfolgten. Ethylen konnte mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis im Konzentrationsbereich von 20 bis 100 ppm nachgewiesen werden. Dies entspricht der Ethylenabgabe eines reifen Apfels. Die Datenverarbeitung mit Hilfe des oben beschriebenen

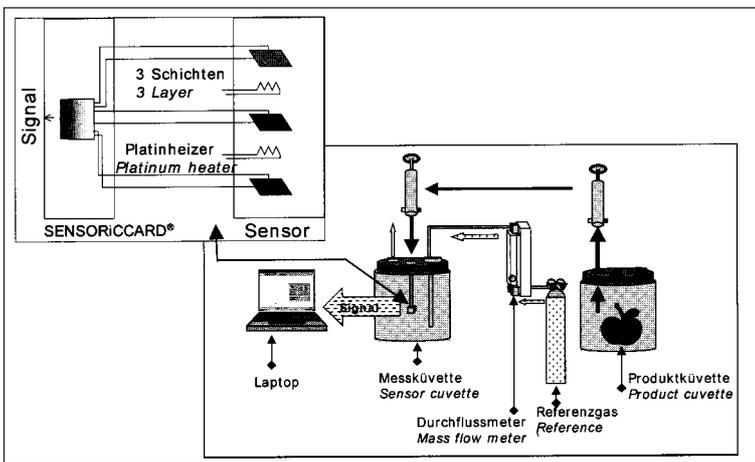


Bild 1: Sensoraufbau und Messanordnung zur Bestimmung von Reinstoffen sowie Gasproben aus dem Headspace von Früchten mit Hilfe des Multi-Gassensors
Fig. 1: Experiment

mental set-up for analysing pure substances as well as headspace gas samples of fruits with the multi-gas sensor

Mustererkennungsverfahren (Bild 2) zeigte jedoch lediglich tendenziell eine Sensitivität des Sensors für die Erkennung von Ethylen in Gasgemischen sowie für die Klassifizierung des Reifegrades in der Nachernteperiode von Früchten sowie die Unterscheidung von gesunden und verdorbenen Früchten.

Die Bestimmung von Veränderungen der Ethylenkonzentration in Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung sollte auf Grund von Querempfindlichkeiten gegenüber anderen fruchteigenen flüchtigen Substanzen mit nicht-linearen, multivariaten Erkennungsmethoden umgesetzt werden [1].

Als mögliche Referenzdaten wurden Reifeklassen sowie die Klassifizierung gesunder, kontaminierter, infizierter und verdorbener Produkte entwickelt. Die Erkennung einer Veränderung des Reifezustandes von Obst und Gemüse und die Entwicklung von gesunden zu verdorbenen Produkten wird mit Hilfe neuronaler Netze realisiert. Darü-

ber hinaus sollte es möglich sein, die entsprechenden gaschromatographisch bestimmten Ethylenkonzentrationen zur Kalibrierung zu verwenden. Eine SQL-Datenbank dient der strukturierten Datenerfassung und Datenabfrage zu Kalibrierungs- und Validierungszwecken. In der Datenverarbeitung werden die Sensordaten im Temperaturbereich von 250 bis 400 °C verwendet, da hier lediglich marginale Einflüsse durch Veränderungen der relativen Luftfeuchte festgestellt wurden.

Die Entwicklung der Datenbank und neuronaler Netze ist der erste Schritt, um die Sensordaten für eine Bewertung des Produktzustandes in der Lagerung oder während des Transportes in der Praxis zu nutzen.

Messungen verschiedener Ethylenkonzentrationen wurden in synthetischer Luft und in Gasgemischen durchgeführt. Die Messdaten wurden temperaturkorrigiert und mit Hilfe eines neuronalen Netzes (Bild 3)

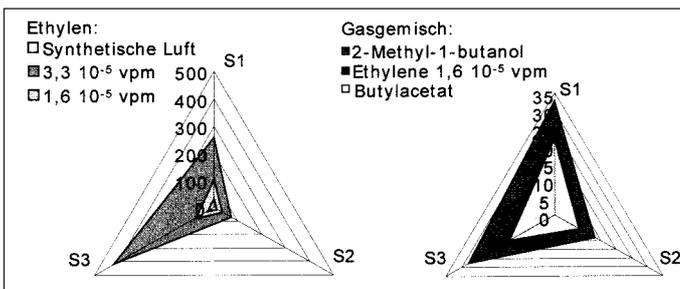


Bild 2: Erkennung unterschiedlicher Ethylenkonzentrationen als Reinstsubstanzen sowie in Mischproben mit Fruchtaromastoffen. Es wurden die Sensordaten der drei Schichten (S1, S2, S3) bei 350°C dargestellt, da hier die höchste Varianz bei

unterschiedlichen Konzentrationen von Ethylen festgestellt wurde.

Fig. 2: Recognition of ethylene concentrations, measured as pure volatiles and as gas mixture with aroma compounds. Data represent the sensor signals (S1, S2, S3) at 350°C, because here the highest variance with differently concentrations of ethylene and aroma compound was assessed.

Tab. 1: Bestimmtheitsmaß der Ethylenbestimmung in Gasgemischen bei unterschiedlichen Methoden der Datenvorverarbeitung

Datenvorverarbeitung	R ² der Sensordaten (S)	R ² der kalibrierten Sensordaten (Q)
none	0,36	0,34
autoscale ¹	0,88	0,98
derivative ²	0,01	0,45
sav-gol smoothing ³	0,41	0,69

Table 1: Coefficient of determination for ethylene in gas mixtures using different methods of data pre-processing

1 autoscale = (Daten-Mittelwert)/Standardabweichung

2 derivative = f'(x)

3 sav-gol = 70 % Glättung der Daten mit der Savitzky-Golay Funktion

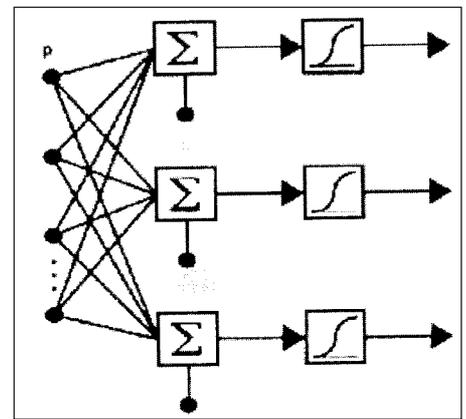


Bild 3: Struktur des Netzes mit sigmoiden Ausgabefunktionen und drei Neuronen (p=150 pro Sensorschicht)

Fig. 3: Neural network architecture using 3 sigmoid neurones (p = 150/layer)

verarbeitet. Die erzielte Genauigkeit hing deutlich von der Methode der Datenvorverarbeitung ab. In Tabelle 1 dargestellte Ergebnisse zeigen, dass eine Normierung der Sensorsignale das Bestimmtheitsmaß erhöhte. Darüber hinaus führte eine von JENASENSORIC angewandte Methode zur Verminderung des Einflusses einer Null drift. Dabei erzielte man deutlich erhöhte Bestimmtheitsmaße durch Verrechnung der einzelnen Messwerte der drei Schichten gegeneinander zu den in Gleichung 2 beschriebenen Q-Werten, wobei der relative Sensorwiderstand (Si mit i = 1, 2, 3) und ein systemabhängiger Kalibrierfaktor (ki) verrechnet werden.

$$Q_i = S_i - k_i \cdot S_{i-1} \quad (2)$$

Die Laborergebnisse zeigen, dass mit dieser Methode eine Kalibrierung auf unterschiedliche Ethylenkonzentrationen in Gasgemischen möglich ist.

Eine erhöhte Ethylensynthese bei Infektion von Erdbeeren mit Botrytis kann zukünftig mit Hilfe des Sensors erkannt werden. Dieses ermöglicht einen Einsatz des Multigas-Sensors zur Kontrolle in der Lagerung von Obst und Gemüse, wodurch die Früherkennung von verdorbenen Produkten möglich ist und somit Lagerverluste vermindert werden können.

Ausblick

Ein Sensorsystem für den Einsatz des Multi-gas-Sensors im geschlossenen Container wird vom ATB und JENASENSORIC derzeit konzipiert. Das Sensorsystem ermöglicht vom Produkt in die Lageratmosphäre abgegebene flüchtige Substanzen zu erfassen und diese zur Erkennung von Reifezustand und Mikrobendichte auszuwerten.

Der Einsatz der neuen Technik ermöglicht grundsätzlich zeitnahes Handeln zur Reduzierung von Verlusten durch Überreife und Fäulnis. Potenzielle Anwender sind Lagerbetriebe, der Groß- und Einzelhandel sowie Fruchthandelsbetriebe.