

Janina S. Wulf und Manuela Zude, Potsdam-Bornim

Druckstellen an Äpfeln und Verbräunung von Obstsalaten

Analyse durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrometrie

Druckstellen an Äpfeln und Verfärbungen der Schnittflächen von Obstsalaten werden vom Konsumenten visuell wahrgenommen und als negatives Merkmal abgelehnt. Mit Hilfe der laser-induzierten Fluoreszenzspektrometrie (LIFS) können diese Verbräunungen frühzeitig erkannt werden. Anwendungen der Methode sind beispielsweise die Entwicklung neuer anti-oxidativer Fruchtsalat-Additive, die einer fortschreitenden Qualitätsminderung entgegen wirken. Erste Ergebnisse mit Hilfe der Derivativ-Spektrometrie zeitaufgelöster Fluoreszenzspektren zeigten ein hohes Diskriminanzpotenzial.

Dipl.-Ing. Janina S. Wulf und Dr. Manuela Zude sind Mitarbeiter der Abteilung „Technik im Gartenbau“ am Institut für Agrartechnik Bornim e.V. (Wissenschaftlicher Direktor: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Zasko), Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam; e-mail: jwulf@atb-potsdam.de

Schlüsselwörter

Druckstelle, Verbräunung, Obstsalat, zeitaufgelöste Fluoreszenz, zerstörungsfrei

Keywords

Mechanical damage, tissue browning, fruit salad, time resolved fluorescence, non-destructive

Mechanische Belastungen an Äpfeln können während der Ernte, des Transportes und der Lagerung auftreten. Durch den Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks in den Apoplasten und die teilweise Zerstörung der Vakuolen kommt es zur oxidativen Polymerisierung von Phenolen und somit zur dafür charakteristischen bräunlichen Verfärbung des Fruchtgewebes. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektrometrie können diese Veränderungen, die oftmals zu Beginn von außen nicht sichtbar sind, erkannt werden. Zu wirtschaftlichen Einbußen kommt es durch das Erscheinen von Druckstellen, da diese vom Verbraucher als negatives Qualitätsmerkmal wahrgenommen werden.

In jüngster Zeit werden zunehmend Fruchtsalate in den Kühltheken des Lebensmittel Einzelhandels angeboten. Auch hier stellen neben den besonderen Verbraucheransprüchen im Hinblick auf Qualität und Hygiene in erster Linie die sichtbaren Verbräunungen des Fruchtgewebes an den Schnittstellen das wichtigste Kriterium für die Kaufentscheidung dar. Die bislang eingesetzten Zusatzstoffe, um dieser Qualitätsminderung entgegenzuwirken, basieren auf ascorbin- und benzoessäurehaltigen Mitteln, die wiederum das Produkt vor allem erheblich geschmacklich beeinträchtigen und derzeit vom Verbraucher kritisch wahrgenommen werden. Der Einsatz der laser-induzierten Fluoreszenzspektrometrie (LIFS) zur Anpassung der Zusammensetzung und Konzentration anti-oxidativer Additive in der Produktion von Schnittsalaten könnte hier Abhilfe schaffen.

Im vorliegenden Beitrag soll das Verfahren der laser-induzierten Fluoreszenzspektrometrie anhand erster Ergebnisse experimenteller Untersuchungen vorgestellt werden. In den Laborversuchen wurden hierfür zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren zerstörungsfrei an ganzen, homogenisierten und geschnittenen Früchten gemessen. Die Entwicklung adäquater Messroutinen und der eingesetzten Technik soll dazu beitragen, Druckstellen frühzeitig zu erkennen und geeignete Zusätze für Fruchtsalate zu ermit-

teln, um Verbräunungen entgegenwirken zu können.

Experimenteller Aufbau

Das Laserfluoroskop LF 401 Lambda (Fa. IOM GmbH, Berlin) ist mit einer faseroptischen Sonde ausgestattet, die es ermöglicht, die Fluoreszenzspektren direkt an der Probenoberfläche zu detektieren. Ein gepulster Stickstofflaser mit einer Emissionswellenlänge von 337 nm wird als Lichtquelle verwendet (*Bild 1*). Zudem kann der Laserstrahl optional durch eine auswechselbare Farbstoffküvette geführt werden, wodurch eine Anregung mit einer anderen Wellenlänge (im Bereich von 380 bis 620 nm) ermöglicht wird. Die faseroptische Sonde dient sowohl der Anregung mittels des Laserlichtes als auch der Erfassung der von der Probe emittierten Fluoreszenz. Sie hat eine Länge von 3 m mit einem Faserkerndurchmesser von 600 µm und ist an einen 0,5 m langen Y-Koppler angeschlossen. Das probenseitige Ende der Sonde ist in eine polierte Edelstahlkanüle eingefasst und wurde in einem 8° Winkel angeschragt, um die nicht erwünschte Messung diffuser Reflektion auszuschließen. Der akusto-optisch durchstimmbare Filter (AOTF) ermöglicht es, die detektierte Wellenlänge in Intervallen von bis zu 1 nm zu variieren. Das optische Fluoreszenzsignal wird mit Hilfe des Photomultiplier (PMT) und Zeittorschaltung zeitaufgelöst in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Ergebnisse und Datenverarbeitung zeitaufgelöster Fluoreszenzspektrometrie

Die Frucht enthält verschiedene fluoreszierende Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Phenole, deren oxidative Polymerisierung für die Verbräunung des Fruchtgewebes verantwortlich ist. Neben einer spezifischen Absorptions- und Emissionswellenlänge zeichnet sich jedes fluoreszierende Molekül durch eine bestimmte Lebensdauer aus [1]. Mit Hilfe von Abklingkurven und λ_r -Mes-

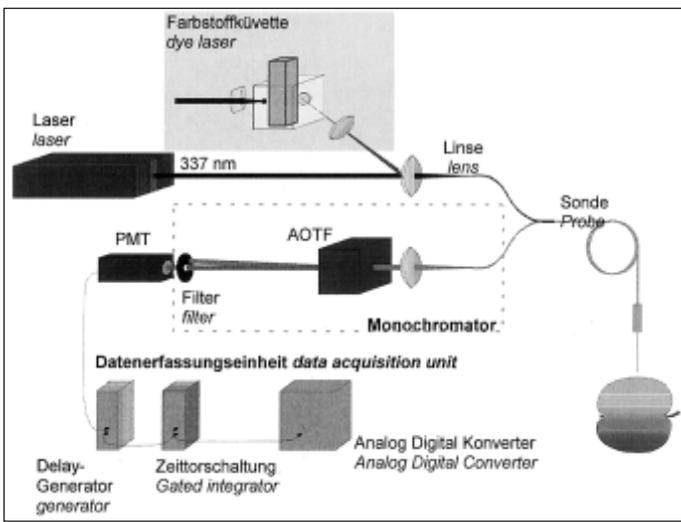


Bild 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

Fig. 1: Schematic view of the experimental set-up

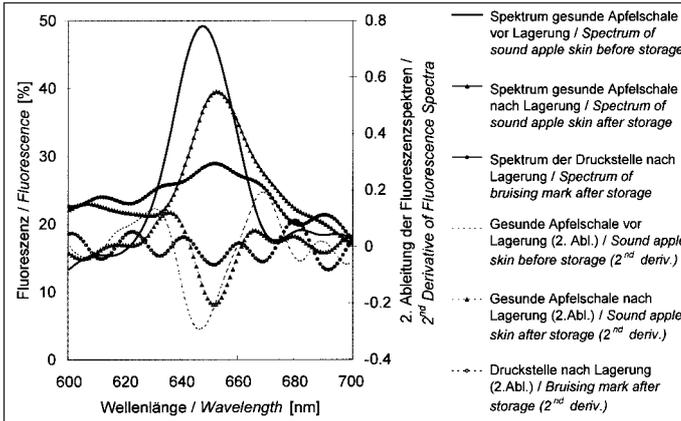


Bild 2: Fluoreszenzspektren von einwandfrei erscheinender Schale sowie Druckstelle am Apfel

Fig. 2: Fluorescence spectra of visually sound and of bruised apple skin

sungen wird das optimale Zeittor für die jeweilige Probe bestimmt. Bei den Apfelproben wurden Farbstoffküvetten eingesetzt, um die Fluoreszenz bei 337 nm und 488 nm anzuregen. Die entsprechend verwendeten Zeittoreinstellungen lagen bei 6,5 ns und 4,5 ns. Die Bananenscheiben wurden direkt mit 337 nm angeregt und das optimale Zeittor dieser Messreihe bei 7,5 ns festgelegt.

Für eine verbesserte Auflösung der Ergebnisse wurden die Messdaten schrittweise anhand mathematischer Methoden [2] und Programme (Table Curve 2D, SPSS Science, USA) bearbeitet und mittels der Derivativ-Spektrometrie ausgewertet. Um das Geräuschen aus den Messdaten zu filtern, wurden die Fluoreszenzspektren geglättet. Das aufgezeichnete Spektrum einer Probe setzt sich aus den Einzelspektren der in der Probe fluoreszierenden Elemente zusammen, die charakteristische Intensitätsmaxima in bestimmten Wellenlängenbereichen aufweisen. Mit Hilfe der Extremwerte der zweiten Ableitung können charakteristische Wellenlängenbereiche in den zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren ermittelt werden. So können breite Fluoreszenzbanden auf einzelne Fruchtkomponenten zurückgeführt werden.

Im Verlauf der Lagerung von Äpfeln sind die im roten Wellenlängenbereich auftretenden Verschiebungen und Intensitätsverluste auf physikalisch-chemische Veränderungen im Fruchtwesen und den physiologisch bedingten Chlorophyllabbau zurückzuführen (Bild 2). Darüber hinaus deuten die Fluores-

zenzspektren von einwandfreiem Fruchtmaterial im Vergleich zu Spektren von im Lager sichtbar werdenden Druckstellen auf Veränderungen in der Zusammensetzung der Fruchtkomponenten hin. Der durch die mechanische Belastung bedingte Abbau von Chlorophyll resultiert hierbei in abnehmender Fluoreszenzintensität bei einer Wellenlänge von ungefähr 650 nm im roten Wellenlängenbereich sowie Veränderungen in der blau-grün Fluoreszenz, verursacht durch die Reaktion von Phenolen [3].

Bei Bananenscheiben tritt die Verbräunung an der Oberfläche visuell innerhalb von zwei Stunden auf. Das Besprühen der Schnittstelle mit destilliertem Wasser, Zitronensaft (460 mg/l Vitamin C) und Vitamin-

C-Lösungen niedriger (460 mg/l Vitamin C) und hoher Konzentration (330g/l Vitamin C), Vitamin C jeweils gemessen als Ascorbinsäure, hat eine unterschiedliche antioxidative Wirkung im Fruchtwesen. Diese physiologischen Veränderungen führen zu charakteristischen Ausprägungen der Fluoreszenzspektren. Die Integrale, die an den zweiten Ableitungen nach 70%er Glättung der Fluoreszenzspektren berechnet wurden, machen deutlich, dass der Zusatz von Vitamin C in hochkonzentrierter Lösung die geringsten Intensitätseinbrüche im Fluoreszenzspektrum im Vergleich zur Startmessung auslöst (Bild 3) und sich am besten als Zusatzstoff gegen oxidative Polymerisierung der Phenole im Fruchtwesen eignet.

Ausblick

Die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrometrie bietet die Möglichkeit, zerstörungsfrei Druckstellen und Verbräunungen an Früchten zu messen. Die Derivativ-Spektrometrie erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen als Datenverarbeitungsmethode geeignet für die Erkennung von Gewebeverbräunungen bei Früchten. Diese neue Technik kann somit z.B. zur Optimierung von Schneidvorgängen oder zur Anpassung der Zusammensetzung und Konzentration anti-oxidativer Additive in der Produktion von Schnittsalaten beitragen.

Literatur

- [1] Zude, M.: Laser-induced fluorescence spectrometry (LIFS) - Applications in horticulture. Acta Horticulturae, 2003, in press
- [2] Savitzky, A. and M. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures. Anal. Chem. 36 (1964), pp.1627-1639
- [3] Buschmann, C., G. Langsdorf and H.K. Lichtenthaler. Imaging of the blue, green and red fluorescence emission of plants: An overview. Photosynthetica 38 (2000), no.4, pp. 483-491

Bild 3: Zweite Ableitung (70% Glättung) und Integralberechnung (Min-Max, Savitzky-Golay), angewendet auf die Fluoreszenzspektren von Bananenscheiben, die mit verschiedenen Additiven behandelt wurden

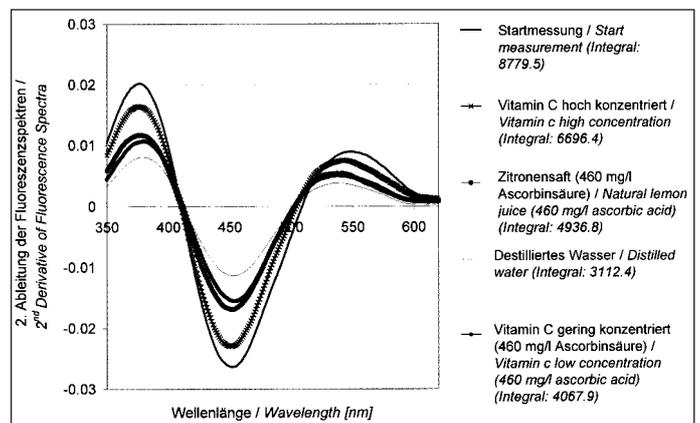


Fig. 3: 2nd derivative (Savitzky-Golay, 70% smoothing) and integral min-max of fluorescence spectra, recorded at banana slices, treated with different additives