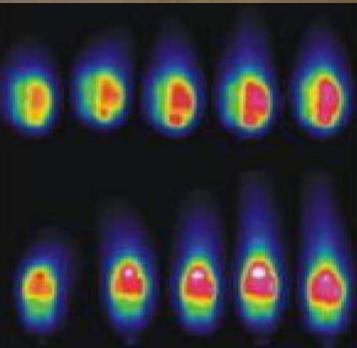


Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multigas-Sensors

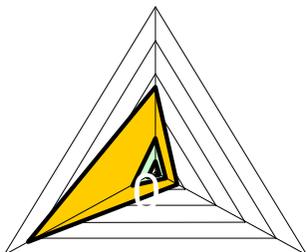
Process Control
in Fresh Fruit and Vegetable
by Means of Multigas Analysis



Gefördert vom:



Mit Unterstützung durch:



Bornimer Agrartechnische Berichte

Heft 50

Potsdam-Bornim 2005

Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multigas-Sensors

Process Control in Fresh Fruit and
Vegetable by Means of
Multigas Analysis

Gefördert vom:



Mit Unterstützung durch:



Bornimer Agrartechnische Berichte

Heft 50

Potsdam-Bornim 2005

Herausgeber:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam

 0331 5699-0
Fax 0331 5699-849
E-Mail atb@atb-potsdam.de
Internet www.atb-potsdam.de

Bearbeiter des ATB:

Dr. habil. Manuela Zude (Projektleitung)
Dipl.-Ing. Christopher Hielscher-Tölzer
Dipl.-Ing. Janina Wulf

Projektpartner:

ahlers-sensors GbR mbH, Jena

Die Bearbeitung erfolgte im Rahmen des BMBF-Förderprogramms "Forschung für die Umwelt" zum Thema

Agrartechnik - Integrierter Umweltschutz in der Landwirtschaft

„Verbesserung der Umweltverträglichkeit landwirtschaftlicher Produktionsverfahren durch Entwicklung innovativer Sensorik und Gestaltung der Produktionsprozesse im Sinne eines integrierten Umweltschutzes“

Typographische Gestaltung:

Andrea Gabbert

November 2005

Herausgegeben vom Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) mit Förderung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) und Unterstützung des Projektträgers des BMBF, Forschungszentrum Jülich GmbH (PTJ).
BMBF-FKZ: 0339992 Teilprojekt 11 (5574)

Für den Inhalt der Beiträge zeichnen die Autoren verantwortlich.

Eine Weiterveröffentlichung von Teilen ist unter Quellenangabe und mit Zustimmung des Leibniz-Instituts für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. möglich.

ISSN 0947-7314

© Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Potsdam-Bornim 2005

Inhaltsverzeichnis

I	Kurze Darstellung der Ausgangssituation.....	5
1	Aufgabenstellung.....	5
2	Ressourcen.....	5
3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	8
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	12
II	Eingehende Darstellung der Projektarbeiten	13
1	Ergebnisse	13
1.1	Laboraufbau, Funktionsmusterentwicklung.....	13
1.2	Korrekturalgorithmen, Anpassung der Messprotokolle	22
1.3	Datenverarbeitung.....	30
1.4	Messungen an Reinstoffen	32
1.4.1	Aromastoffe	32
1.4.2	C ₂ H ₄ , CO ₂	34
1.5	Online Messungen an frischen gartenbaulichen Produkten	39
1.5.1	Temperatureinfluss auf die Gaswechselraten bei Apfel.....	39
1.5.2	Apfelreifeanalyse in der Produktion und Lagerung	44
1.5.3	Bananenreifebestimmung in der Reifekammer	51
1.5.4	Erkennung von Mikrobenbelastung.....	55
2	Zusammenfassung und voraussichtliche Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	61
3	Publikation der Ergebnisse	63
4	Abstract.....	65
5	Literaturverzeichnis	67
	Bildverzeichnis	70
	Tabellenverzeichnis	72
	Reihe Bornimer Agrartechnische Berichte	73

Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multigas-Sensors

I Kurze Darstellung der Ausgangssituation

1 Aufgabenstellung

Zur Messung und Kontrolle der Qualität von Obst und Gemüse wurde ein portables einsetzbares zerstörungsfreies Messverfahren auf der Basis der Multigas-Analyse entwickelt und hinsichtlich seiner Eignung untersucht, die qualitätsrelevanten Gaswechselprozesse zwischen Produkt und umgebender Atmosphäre zu erfassen.

Ziel war es eine online-fähige Methode zur Produktzustandsanalyse in den Vor- und Nachernteprozessen der Versorgungskette gartenbaulicher Kulturen zu erhalten.

2 Ressourcen

Der ZE erhielt vorwiegend Personalmittel aus denen eine Wissenschaftlerstelle (Projektleitung) sowie einige Monate Ingenieurstätigkeit realisiert wurden.

Die Adaption der kommerziell verfügbaren Multigas-SENSORiCCARD® an die Messaufgabe der Frischeuntersuchung von Lebensmitteln erforderte die Untersuchung der optimalen Messbedingungen (Sensordotierung, Temperatureinfluss, Gasprobenaufnahme und –beschickung) für aussagefähige und reproduzierbare Messungen.

Möglichkeiten zur strukturierten Datenerfassung und –auswertung mussten geschaffen werden. Kalibriermodelle wurden erarbeitet und mit Hilfe mathematischer Validierung sowie in Testmessungen auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Die grundlegenden Untersuchungen benötigten umfangreiche Messreihen über den Reifungs- und Lagerzeitraum der frischen Produkte sowie, als Voraussetzung sowie zur Interpretation der Ergebnisse, an Reinstoffen, so dass sich eine vorgesehene Laufzeit von 36 Monate ergab.

Darüber hinaus wurden in Zusammenarbeit mit dem Institute Nationale de la Recherche Agronomique (INRA), Frankreich Methoden zur Verbesserung der Datenverarbeitung evaluiert und erste Versuchsreihen zur Erprobung einer Sensorfusion des Multigas-Sensors mit optischen Sensoren durchgeführt. Diese neuen, innovativen Projektinhalte konnten durch Verlängerung des Projektes für das ATB bei unverändertem Ressourcenumfang ermöglicht werden. Personalkosten für eine Wissenschaftlerstelle (Projektleitung) wurden für den Verlängerungszeitraum vom INRA getragen.

Tätigkeitsbereiche des Wissenschaftlers waren wie folgt:

- Konzept und Fertigungsanleitung eines Laborprüfplatzes zur Messung an Reinstsubstanzen und frischen Produkten
- Entwicklung von Korrekturfunktionen hinsichtlich der Temperaturempfindlichkeit des Sensors
- Durchführung und Auswertung von Versuchsreihen zur Beschreibung der Sensorreaktion auf Reinststoffe physiologischer Stoffwechselprodukte von frischem Obst und Gemüse
- Anforderungsprofil und Erprobung einer Datenbank zur strukturierten Datenerfassung
- Erprobung verschiedener Methoden der Datenauswertung (Datenvorverarbeitung, Filter, Neuronale Netze, PLS) und Einbindung der Methoden in eine Datenbankabfrage
- Erarbeitung von Protokollen für Referenzanalysen zur Charakterisierung des physiologischen Produktzustandes
- Planung von Messreihen an frischen Produkten für eine Grundkalibrierung und deren mathematische Validierung
- Durchführung von Messreihen in kommerziellen Anlagen
- Datenanalyse
- Erarbeitung angepasster Validierungsmethoden
- Erste Versuche zur Sensorfusion
- Publikation der Ergebnisse in Fachzeitschriften und in wissenschaftlichen Vorträgen
- Konzepte für die Präsentation des innovativen Sensorsystems vor einer breiten Öffentlichkeit

Ingenieure übernahmen die umfangreichen Messungen an Fruchtprodukten mit dem Multigas-Sensor sowie die aufwändigen Referenzanalysen.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten wurden in zwei miteinander verflochtenen Arbeitsprogrammen (gesonderte Projekte) zur Entwicklung und Anpassung der mikroelektronischen Sensorik und zur Erprobung und Bewertung dieser Sensorik für die Qualitätsbestimmung an frischem Obst und Gemüse ausgeführt. Im Rahmen des Gesamtprojektes (**Bild 1**) wurden die Teilaufgaben in Arbeitspaketen (**Tabelle 1**) realisiert.

Nr.	Vorgangsname	Jahr 1			Jahr 2				Jahr 3				Jahr 4				Jahr 5	
		Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2
1	AP1: Grundlagen																	
2	AP2: Referenzmethoden																	
3	AP3: Meßbedingungen und Modell																	
4	AP4: Test Meßköpfe inkl. Elektronik																	
5	AP5: Meßreihen und Sensorkritik																	
6	AP6: Auswerte- und Kalibrierverfahren																	
7	AP7: Anpassung Funktionsmuster																	
8	AP8: Validierung																	
9	AP9: Abschließende Auswertung																	
10	AP10: Anforderungen an Geräteentwicklung																	
11	AP11: Qualitätssicherung und Normung																	

Bild 1: Zeitliche Projektplanung

Tabelle 1: Arbeitspakete der Projektpartner im Projektzeitrahmen

Arbeitspaket (AP)	Partner	Zeitraum
AP1: Grundlagen zur Multigas-Analyse bei Gemüse und Obst	ATB, ahlers sensors	09/2001 – 01/2002
AP2: Referenzmethoden zur Produktkennzeichnung	ATB	09/2001 – 07/2002
AP3: Definition der Messbedingungen und Modellentwicklung (Auswertealgorithmus)	ATB, ahlers sensors	10/2001 – 08/2002
AP4: Entwicklung, Aufbau und Test verschiedener Messköpfe incl. Elektronik für die Frische- und Qualitätsbestimmung bei aus- gewähltem frischem Obst und Gemüse	ahlers sensors, JENASENSORIC	05/2002 – 07/2002
AP5: Durchführung und Auswertung von Messreihen (Anforderungen an den Sensor)	ATB	05/2002 – 03/2003
AP6: Weiterentwicklung der Verfahren zur Auswertung und Kalibrierung (Aussagesicherheit)	ahlers sensors, ATB, JENASENSORIC	01/2003 – 06/2004
AP7: Entwicklung angepasster Varianten für Funktionsmuster und Testung	ahlers sensors, JENASENSORIC	02/2003 – 11/2003
AP8: Fortsetzung der Messreihen und Validierung (Wiederholbarkeit)	ATB	08/2003 – 07/2004
AP9: Abschließende Auswertung und Optimierung	ATB, ahlers sensors	09/2003 – 01/2005
AP10: Festlegung der Anforderungen für die Entwicklung eines Gerätes, Entwicklung von Testverfahren	ATB	07/2004 – 08/2004
AP11: Untersuchung von Problemen der Qualitätssicherung und Normung	ATB	05/2004 – 03/2005

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

In der Versorgungskette gartenbaulicher Produkte werden in bestimmten Zeitabständen Informationen zum physiologischen Produktzustand für die Prozessoptimierung benötigt, da die hohe Variabilität biologischer Produkte eine statische Behandlung kaum zulässt. Anforderungen an Methoden zum Monitoring physiologischer Produkteigenschaften entlang der Versorgungskette sind die Bereitstellung von aussagekräftigen und reproduzierbaren Daten. Darüber hinaus muss eine prozessbegleitende Datenerhebung naturgemäß zerstörungsfrei erfolgen.

Um qualitativ hochwertige Produkte für den Verbraucher bereitzustellen, ist der optimale Reifegrad bei der Ernte und nachfolgend die angepasste Behandlung der Produkte in den Nachernteverfahren bedeutsam. Ausgehend von einer bestmöglichen Produktion und einer an das Produkt angepassten Ernte sind dessen Stoffwechselprodukte und der Gesundheitszustand als limitierende Faktoren für die Lagerung zu betrachten. Für die Aufzeichnung und Bewertung der physiologischen Produkteigenschaften gibt es bislang keine praxistauglichen, zerstörungsfreien Methoden (GEYER *et al.* 1999).

Lösungsansätze bietet die Analyse sowohl der stofflichen Eigenschaften als auch der Stoffwechselprozesse. Insbesondere zur Charakterisierung der Stoffwechselprozesse können Verfahren zur Kontrolle der Umgebungsatmosphäre geeignet sein. In den letzten Jahren wurde eine Reihe unterschiedlicher Messverfahren für die Analyse komplizierter Gaszusammensetzungen für industrielle Zwecke entwickelt, die als "elektronische Nase" auch für die Qualitätsbestimmung an biologischem Material zunehmende Bedeutung erlangen (RUTLEDGE 1999, EHRMANN 1997, AHLERS *et al.* 1998).

Bisherige Untersuchungen im gartenbaulichen Bereich mit der elektronischen Nase zeigten, dass anhand von Molekulanreicherungen im Headspace einer elektronischen Nase, unreife und reife Zuckermelonen in zwei Reifeklassen unterschieden werden konnten, wobei eine Genauigkeit von 90.2 % im Vergleich mit anderen traditionellen destruktiven und nicht-destruktiven Analysemethoden erreicht wurde (BENADY *et al.* 1995). Die Ergebnisse zur schnellen Unterscheidung von Erdbeersorten (HIRSCHFELDER *et al.* 1998) und Möhrensorten (BRODA *et al.* 1998) durch ein Gassensor-Array lassen eine neue Methode für die Qualitätsselektion in der Züchtung erwarten, da die Konzentration der einzelnen Aromastoffkomponenten bei Erdbeeren vorrangig sortenabhängig ist.

Aromaprofile von reifen Tomaten und Äpfeln werden neben der genetischen Disposition vor allem durch die physiologische Reife zum Erntezeitpunkt beeinflusst. Die elektronische Nase (e-Nose-4000, Neotronics Scientific Inc.) konnte erfolgreich zur Reifebestimmung von Tomaten (MAUL *et al.* 1998) und zur Evaluierung der Aromaqualität bei Birne und Apfel eingesetzt werden (CORREA *et al.* 2002).

In einer Versuchsreihe zur Evaluierung des Erntezeitpunktes von Apfel (SAEVELS *et al.* 2001) korrelierten die Ergebnisse der physiologischen Messungen und Streifindex mit den Messsignalen der elektronischen Nase (Libra Nose1.2, Technobiochip, Elba Island, Italy). Weitere Studien untersuchten das Verhältnis zwischen elektronischer Nase und menschl-

cher Wahrnehmung bei der Qualitätsbestimmung an Tomate (SINESIO *et al.* 2000). Mit einer speziellen Laboranfertigung einer aus 2 MOS-Sensoren bestehenden elektronischen Nase konnten erstmals in Verpackungscontainern von Blaubeeren weiche und beschädigte Früchte diagnostiziert werden. Mit steigendem Beschädigungsgrad erhöhte sich die Reaktion des Sensorsystems signifikant (SIMON *et al.* 1996). Bislang weitgehend eingesetzte einzelne Messmethoden zur Beschreibung von Fruchtreife und Entwicklung sind nicht hinreichend wirksam. Eine zusammenfassende Betrachtungsweise der Messdaten aus Spektralanalyse und Signalen der elektronischen Nase (Tor Vergata Libra Nose) an Pfirsich zeigte positive Ergebnisse bei der Auswertung von grundlegenden Fruchtparametern und Sortenunterscheidung (DI NATALE *et al.* 2002 c).

Alle Versuchsreihen und deren erste Ergebnisse sind bislang noch unter Vorbehalt zusehen, aufgrund ihrer meist einmaligen Durchführung unter kontrollierten Bedingungen ohne entsprechende Validierung im Labor oder unter Feldbedingungen.

Im vorliegenden Projekt sollte der physiologische Zustand von frischem Obst und Gemüse durch Messung der Stoffwechselaktivität in der Umgebungsatmosphäre der frischen Produkte bestimmt werden. Zur Erreichung dieses Zieles wurde ein innovativer Multigas-Sensor unter Laborbedingungen erprobt, wobei seine Eignung zur Charakterisierung der Stoffwechselprozesse gartenbaulicher Produkte mit Hilfe von Untersuchungen an Reinstsubstanzen und frischen Produkten untersucht wurden. Darüber hinaus wurden mögliche Anwendungen des Messsystems für die Qualitätsbestimmung von Obst und Gemüse unter den Bedingungen im praktischen Gartenbau geprüft.

Die Verfahrensweise der Multigas-Sensorik beruht auf einer Kombination aus elektrochemischen Sensoren und Steuerungselektronik, welche die Messdaten an einen Computer zur Auswertung weiter gibt. Die Methoden, um Multigaskomponenten-Messungen vorzunehmen, basieren auf unterschiedlichen Prinzipien, wie z.B.:

- Adsorption auf Quarzresonatoren [IEEE Spectrum (Sept. 1998), S. 35-38]
- Adsorption der Gasmoleküle auf geheizten Halbleitern wie SnO₂, ZnO, Ga₂O₃, WO₃ [Sensors and Actuators B9 (1992): 177-182]
- CHEMFET [H. AHLERS, J. WALDMANN: Mikroelektronische Sensoren. Verlag Technik Berlin 1989: 118 ff.]
- Leitende dotierte Polymere [www.chemsens.eth.ch]
- Ionenleiter [Appl. Phys. A57 (1993): 37-43]
- Oberflächenwellenleiter [Nachw. Chem. Techn. Lab. 44 (1996) 11: 1-5]

Die Antwort des Sensors ist bei jeder Technik abhängig von einer Vielzahl von Einflussfaktoren (SCHALLER *et al.* 1998):

- Oberfläche des Produktes (Austauschfläche) und der Diffusionsgeschwindigkeit der flüchtigen Substanzen
- Luftvolumen der Messküvette,
- Konzentration der flüchtigen Substanz,
- Reinheit des Referenzgases (Trägergas),
- Wasserdampfgehalt der Atmosphäre, 'Blinds' (flüchtige Substanzen, die verschmutzend auf die elektronische Nase wirken, z.B. Ethanol, schwache Säuren und Schwefel)
- Sensor-Temperatur
- Sensordesorptionszeit
- Sensorauswahl
- Headspace-Temperatur

Alle verwendeten Systeme (**Tabelle 2**) sind auf wenige Stoffgemische oder Reinstoffe in speziellen Applikationen/Umgebungsbedingungen kalibriert (SCHIERBAUM & GÖPEL 1991). Die „elektronische Nase Moses 2“ kann z.B. unterschiedliche „Geruchsmuster“ von Stoffen darstellen, was es ermöglicht ein Produkt von einem anderem zu unterscheiden oder sogar Qualitätsunterschiede nachzuweisen. Vorteile des Verfahrens sind seine instrumentelle Objektivität im Verhältnis zur menschlichen Olfaktometrie (WEIMAR 1998).

Der Preis der kommerziell verfügbaren Systeme liegt zwischen 5.000 und 60.000 € und ist damit für einen Einsatz in der gartenbaulichen Praxis nicht brauchbar. Diese Geräte benutzen fast ausnahmslos eine Clusterung zur Feststellung von Objektklassen (MÜLLER & HORNER 1986, GOSCHNICK & EHRMANN 1998).

Tabelle 2: Kommerzielle Lösungen

Hersteller	Gerät	Anwendung
Achoma, Schweiz	Smartnose	MS für GC
Alpha-M.O.S., France	FOX 4000/3000	Lebensmittel (Kaffee, Mineralwasser, Schokoladenverpackung, Käse)
Crewe Cheshire, U.K.	AromaScan	Aroma von Lebensmitteln (Fleisch, Käse, Bier, Orangensaft)
Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, Markranstädt	OMD 1.10	Emissionsmessungen in der Umwelt
EnviroNics Industry Ltd. Kuopio, Finnland	MGD-1	Ozonanalyse
Forschungszentrum Karlsruhe	KAMINA	Medizinische Diagnostik, Geruchsüberwachung
HKR Sensorsysteme, München	QMB6, Sensi-TOF	Gasanalyse, MS für GC
Lennartz electronic GmbH, Tübingen	MOSES II	Lebensmittel (Kaffee, Öle)
Neotronics Scientific Ltd., U.K.	e-Nose 4000	Umweltmessungen
Nordic Sensor Technology, Sweden	NST 3210	Aroma von Lebensmitteln (Fisch, Fleisch, Käse, Getreide)
RST Rostock	SAM Select	Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie
UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda	Sniffer	Gaslecksuche
WMA Airsense Analytics GmbH, Schwerin	PEN	Umweltmessungen, Prozesskontrolle
Electronic Sensor Technology, USA	zNose	Lebensmittel, Mykotoxine

Für das vorliegende Projekt wurde als Basis das System Multigas-SENSORiCCARD® von JENASENSORIC e.V. genutzt. JENASENSORIC hat in Zusammenarbeit mit der Firma Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda ein robustes, 3-Kanal-Sensorsystem auf Keramiksubstrat geschaffen, mit dessen Heizsystem eine verringerte Energiemenge verbraucht wird und erheblich preiswerter ist [BMW-Forschungsprojekt Nr. 592/97 der JENASENSORIC, Kurzbezeichnung: Multigas-SENSORiCCARD®, Realisierungszeitraum: 1997-1998].

In diesem Sensor wird die Veränderung von drei SnO₂-Halbleiterwiderständen ausgewertet, die in 7 unterschiedlichen Dotierungen verfügbar waren. Eine unter der Zinnoxid-schicht 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 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.

Das Sensorsystem muss an die spezifischen Messanforderungen im Vorhaben angepasst und optimiert werden. Zur Auswertung der Messergebnisse wurden zu Projektbeginn noch hauptsächlich einfache Mustererkennungsverfahren auf Basis von Differenzbildung eingesetzt, während für die Projektlaufzeit ein Trend zu chemometrischen Methoden der Datenanalyse zunächst prognostiziert (WEIMAR 1998) und folgend in einigen internationalen Arbeitsgruppen wie auch im vorliegenden Projekt umgesetzt wurde. Speziell der im vorliegenden Projekt verwendete Sensor eignet sich aufgrund der Messwertgewinnung pro Grad Temperaturerhöhung des Sensormesskopfes bei 3 x 300 Messpunkten für aufwändigere Analysen des charakteristischen Fingerprints eines physiologischen Produktzustandes.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Projektrahmen wurde die Mitgliedschaft im europäischen Thematischen Netzwerk „Second Network on Artificial Olfaction (NOSE II)“ (Vertragsnummer: IST-2001-32494-37) erworben. Im Rahmen des Netzwerkes erfolgte der Wissensaustausch hinsichtlich geeigneter Messanordnungen, Datenanalysemethoden sowie zur Diskussion und Veröffentlichung eigener Ergebnisse. An einem Workshop zu den Grundlagen der Multigas-Sensorik nahm ein im Projekt beschäftigter Ingenieur teil, während die aus den Projektzuwendungen finanzierte Wissenschaftlerin Ergebnisse auf der vom Netzwerk veranstalteten Tagung präsentierte. Vor allem der Kontakt zur Arbeitsgruppe „Data Processing and Standardisation“ des Netzwerkes wurde gepflegt (Prof. C. Di Natale, Dr. P. Mielle).

Die gaschromatographischen Aromastoffanalysen wurden am Fachgebiet Obstbau der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Hierzu erfolgte die Kontaktaufnahme zu Instituten, die über langjährige Erfahrungen in der Aromaanalyse frischer Früchte verfügen (z.B. das Leibniz-Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau e.V. Großbeeren, Dr. A. Krumbein). Die Etablierung gaschromatographischer Referenzanalysen in den Laboren der Abteilung Technik im Gartenbau, ATB, und des Fachgebiets Obstbau der Humboldt-Universität zu Berlin wurde in Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen (BAZ) Institut für Pflanzenanalytik Quedlinburg, Dr. U. Ulrich, abgeschlossen.

Am Institute Nationale de la Recherche Agronomique (INRA), Frankreich, wurden Methoden zur Verbesserung der Datenverarbeitung evaluiert. Es erfolgten bilaterale erste Versuche zur Erprobung einer Sensorfusion des Multigas-Sensors mit optischen Sensoren.

Möglichkeiten und Grenzen der Standardisierung und Zertifizierung neuer Sensoren, speziell der Multigas-Sensorik wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin (BAM) mit der Arbeitsgruppe VIII.2 „Oberflächentechnologien“, die sich mit der Erforschung und Prüfung von Gassensoren beschäftigt (Dr. habil. Th. Hübert), und der Zertifizierungsstelle (Dr. R. Schmidt) mehrfach diskutiert.

II Eingehende Darstellung der Projektarbeiten

1 Ergebnisse

1.1 Laboraufbau, Funktionsmusterentwicklung

Im vorliegenden Projekt wurde als Basis das System Multigas-SENSORiCCARD® von JENASENSORIC e.V. genutzt. In diesem Sensorsystem (**Bild 2**) wird die Veränderung von drei SnO₂-Halbleiterwiderständen während eines Heizzyklus (**Bild 3**) ausgewertet.

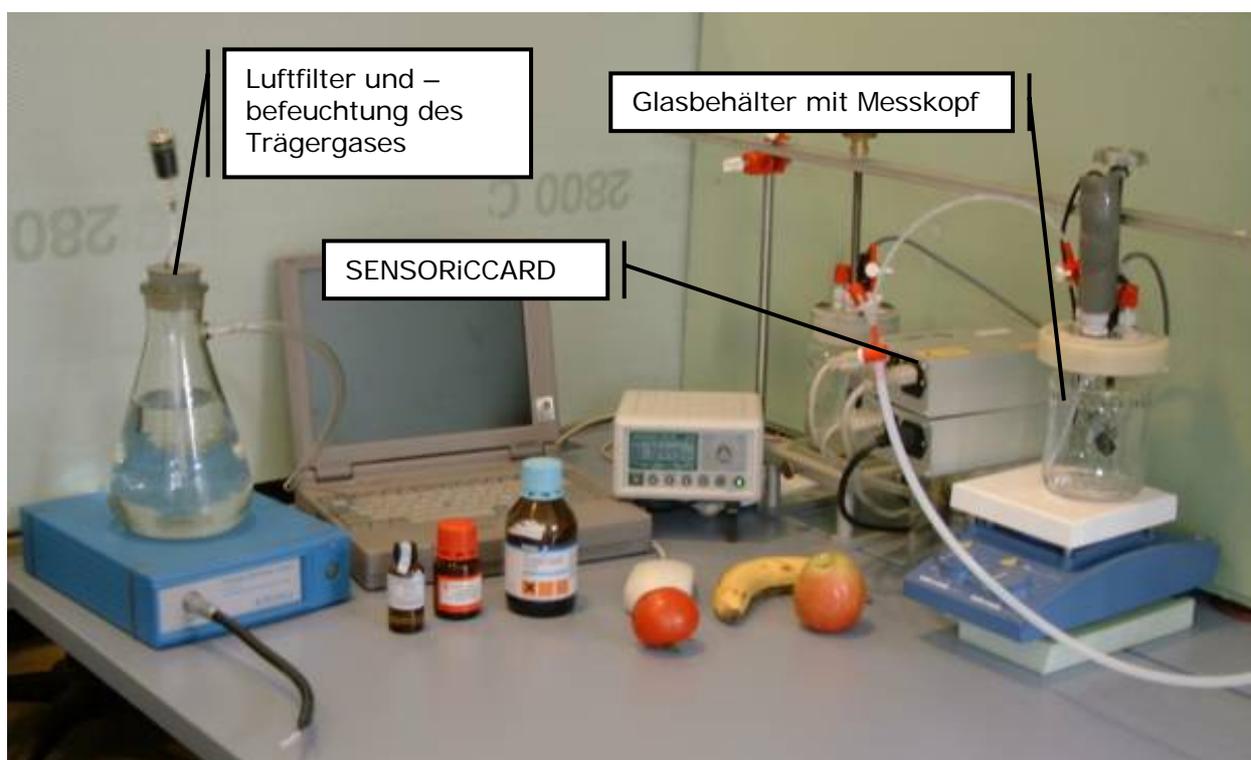


Bild 2a: Ausgangskomponenten zu Projektbeginn

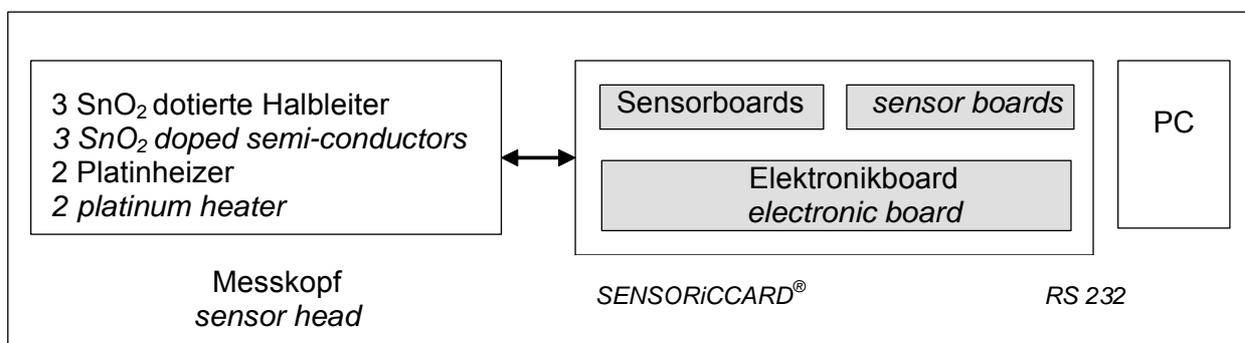


Bild 2b: Aufbau der Multigas-SENSORiCCARD®

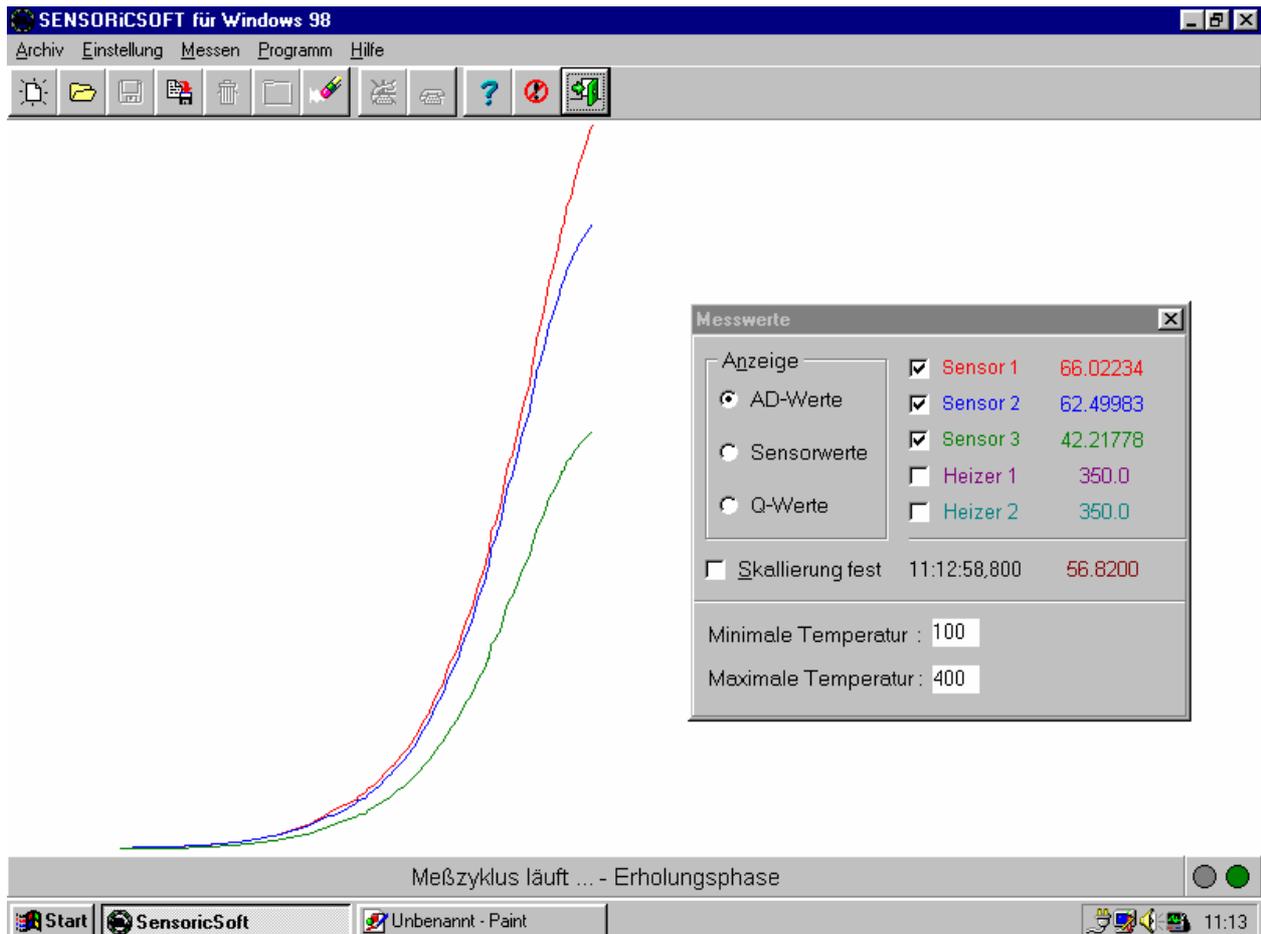


Bild 3: Messsignale von 3 Sensoren während eines Heizzyklus (100-400°C)

Messreihen zu Gehäusevarianten und der Luftführung in der Messküvette erfolgten mit Hilfe von Thermographie-Aufzeichnungen (**Bild 4**) sowie vergleichenden Messungen bei unterschiedlichen Versuchsanordnungen. Hierbei wurde der angestrebte portable Einsatz des Sensors berücksichtigt. Es sollte gezeigt werden, wie die Kerntemperatur von der Ausrichtung (0°, 90° und 180° zur Beobachtungsebene) und der Kapselung des Sensors beeinflusst wird. Die Ergebnisse (**Bild 5**) zeigten, dass während des Messvorgangs ein weitgehend geöffnetes Gehäuse notwendig ist, um bei Lageveränderungen einen thermischen Stau in kontinuierlichen Messungen zu vermeiden und reproduzierbare Daten zu erhalten.

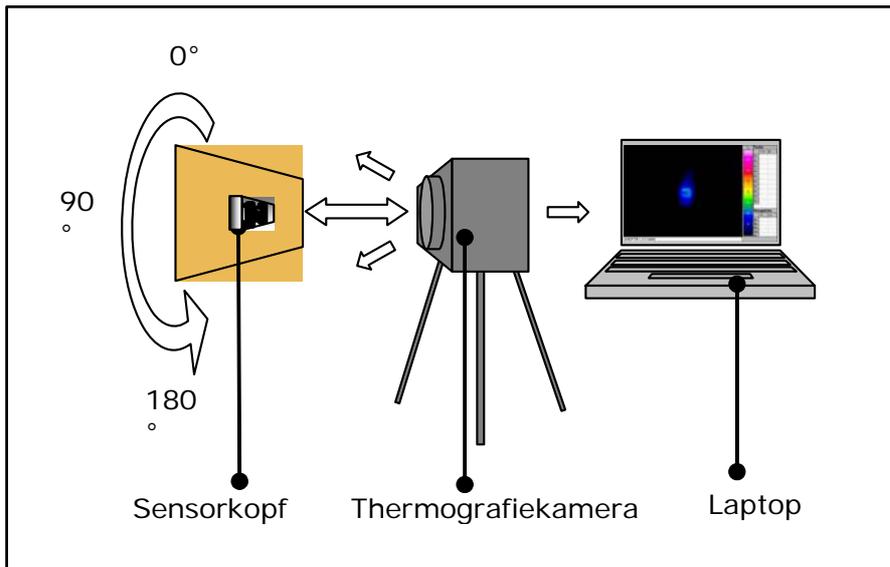


Bild 4: Darstellung des Versuchsaufbaus Thermografiekamera

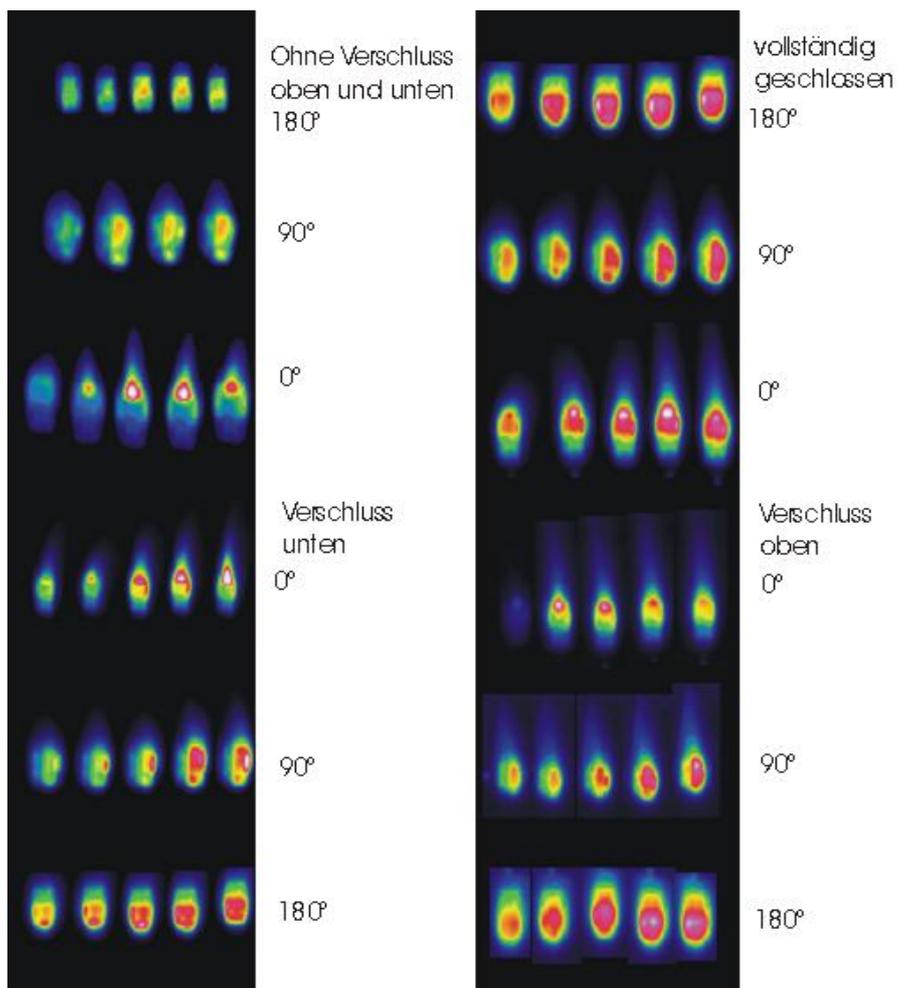


Bild 5: Thermografiebilder (Falschfarbendarstellung) des Sensorkopfes im Verlauf des Heizzyklus, Dreifach GGS +1 (Sensortyp 20223)

Versuchsarrangierungen mit Gasführung als geschlossenes oder offenes System (statische Messung oder Datenaufzeichnung bei kontinuierlichem Gasstrom) wurden getestet, wobei sich ein geschlossenes System mit einer Küvette zur Produktaufnahme und separater Messküvette als günstig erwies. Thermographie-Aufzeichnungen machten deutlich, dass während der Messung keine Luftströmung stattfinden darf, die den Aufheizzyklus stark beeinflussen würde (**Bild 6**).

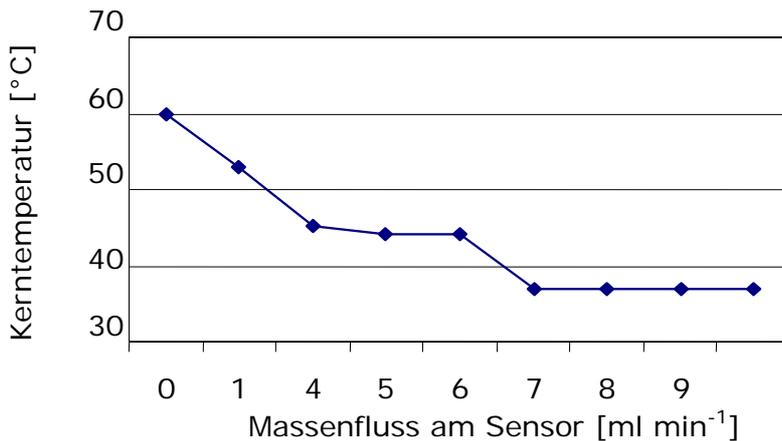


Bild 6: Veränderung der Kerntemperatur am Sensor in Abhängigkeit von der laminaren Anströmgeschwindigkeit

Unter Berücksichtigung der erarbeiteten Anforderungen an die Messanordnung fertigte Jenasensorik einen neuen Sensorkopf mit der Möglichkeit die Halbleiter zu wechseln und deren automatische Registrierung zu ermöglichen. Eine angepasste, weniger stör anfällige Elektronik und Software wurde von Jenasensorik ausgehend von dem ersten Versuchssystem entwickelt (siehe Abschlussbericht ahlers sensors).

Als Messaufbau für spezielle Fragestellungen zum Temperatureinfluss diente eine mit Sensoren (der elektronischen Nase, einem Temperatur- und Feuchtefühler sowie einem Sensor zur Messung von Kohlendioxid) ausgestattete Küvette (**Bild 7**), die mit einem Peltierelement zur Temperaturregelung ausgestattet wurde. Die Messungen erfolgten in einer Klimakammer, in der das System unter stabil einstellbaren Bedingungen betrieben werden konnte. Die Messdaten aus der Temperatur- und Luftfeuchtemessung wurden mittels Dataloggern gespeichert (Almemo 3296 und Fluke Hydra Data Bucket).



Bild 7a: Erster Messaufbau mit der Möglichkeit parallele Referenzdaten zum Fruchtgaswechsel durchzuführen

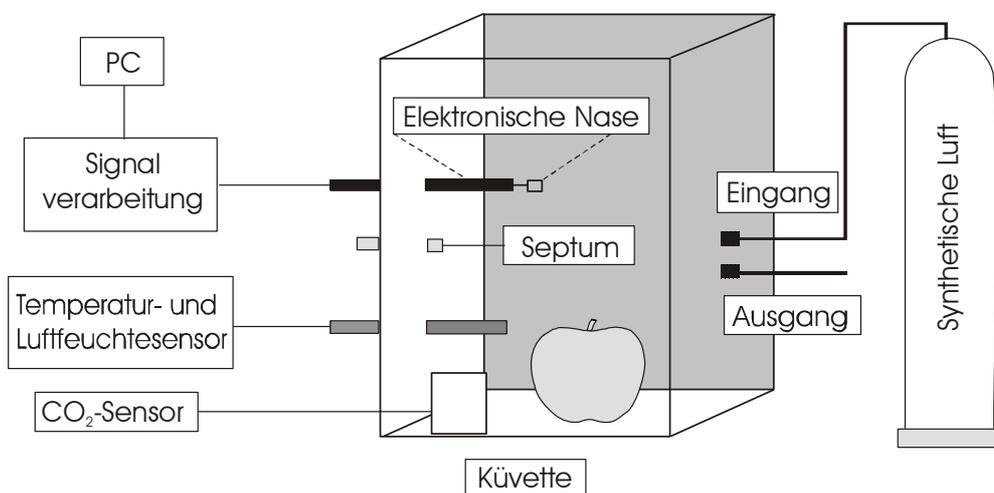


Bild 7b: Schematische Ansicht eines Messaufbaus mit der Möglichkeit parallele Referenzdaten zum Fruchtgaswechsel durchzuführen

Am ATB wurde der oben beschriebene verbesserte Sensorkopf und folgend die angepasste Elektronik in einen Laborprüfplatz (**Bild 8**) integriert.

Mit diesem System werden bis zum Projektabschluss die Laboruntersuchungen durchgeführt.

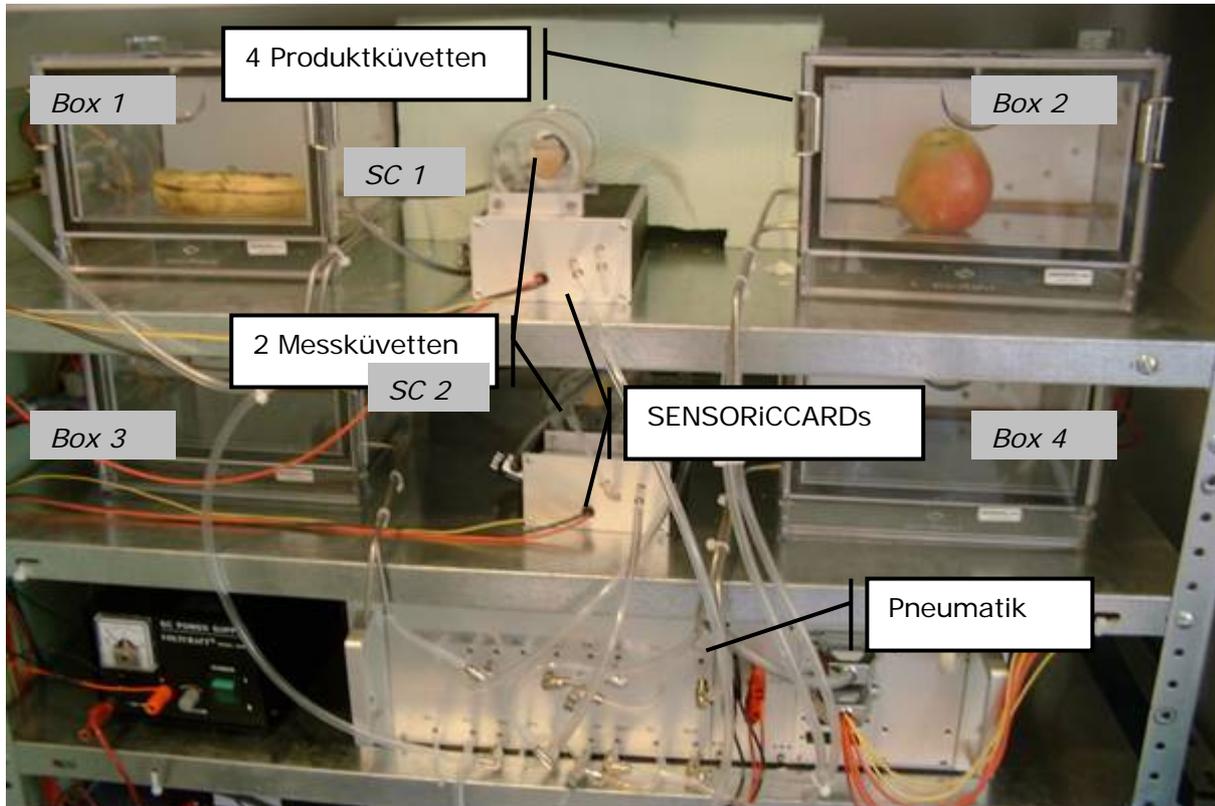


Bild 8a: Klimatisiertes Küvettensystem mit zwei integrierten Multigas-Sensoren

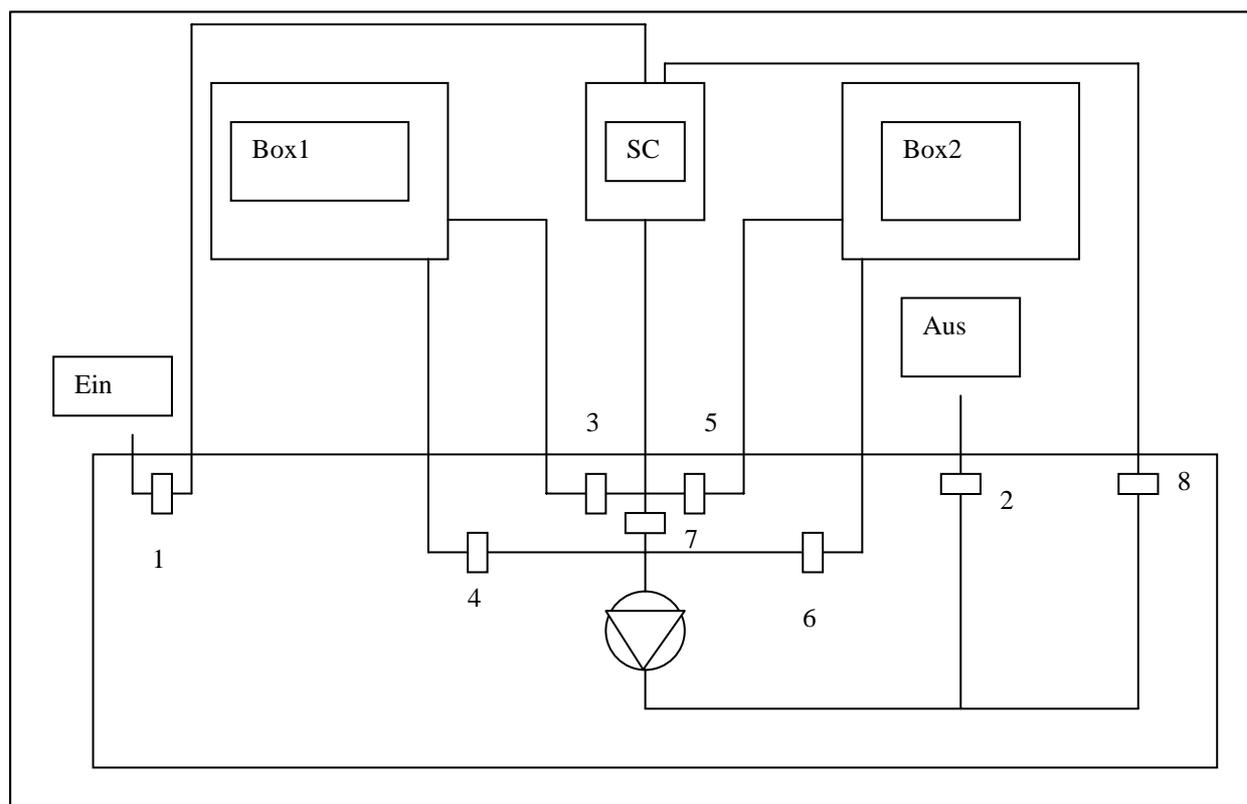


Bild 8b: Gasführung im Küvettensystem

Der Laboraufbau besteht aus 4 Küvetten zur Aufnahme von Probenmaterial und 2 Sensor-Compartments (SC 1 und 2), die mit einer „Nase“ bestückt sind. Je 2 Küvetten sind mit einem Sensor-Compartment verbunden, d.h. Box 1 und Box 2 und SC1 bilden eine Einheit, sowie Box 3 und Box 4 und SC2.

Jede Box verfügt über einen Lufttemperatur-, einen Taupunkttemperatur- und einen Luftfeuchtesensor.

4 Netzteile sind für die Stromversorgung der Temperatur- und Luftfeuchtesensoren (6,5 V), der PE-Elemente (0-15 V), der Magnetventile der Pneumatik (24 V) und der CO₂-Sensoren (24 V) vorhanden.

Die Messwerte der Sensoren gehen über eine Multi-IO-Karte in den Steuer-PC und werden dort ausgewertet. Dieser PC ist verantwortlich für die Regelung der Temperaturen und für die Ansteuerung der Pneumatik.

In jeder Box sind die Lufttemperatur und die Taupunkttemperatur separat einstellbar. Die Luft im Inneren der Box wird über einen Kühlkörper geleitet und dort auf Taupunkttemperatur abgekühlt, dabei kondensiert Wasser an dem Kühlkörper. Anschließend wird die Luft wieder auf die gewünschte Lufttemperatur aufgeheizt. Aus der Differenz zwischen Taupunkt- und Lufttemperatur ergibt sich die relative Feuchte der Luft.

Das System ermöglicht folgende pneumatische Einstellungen:

1. Spülen des SC1 mit Außenluft, Abgabe der Luft wieder nach außen
2. Spülen von Box 1 oder Box 2 und des SC mit Außenluft, Abgabe der Luft wieder nach außen
3. Spülen des SC1 mit Luft aus Box 1 oder Box 2 im Kurzschluss

Für SC2 und Boxen 3+4 ist dies analog möglich.

Die PC-Software bietet die Möglichkeit, die Parameter für das Küvettenklima einzustellen und die Messdaten der Sensoren zu speichern. Folgende Gaswege können eingestellt werden:

- Sensor-Compartment mit Außenluft spülen: Geöffnet: Ventile 1,2,7
- Sensor-Compartment und Box1 mit Außenluft spülen: Geöffnet: Ventile 1, 2, 3, 4
- Sensor-Compartment und Box2 mit Außenluft spülen: Geöffnet: Ventile 1, 2, 5, 6
- Umluftbetrieb Sensor-Compartment und Box1: Geöffnet: Ventile 3, 4, 8
- Umluftbetrieb Sensor-Compartment und Box2: Geöffnet: Ventile 5, 6,8

Analoges gilt für das System SC2 mit den Boxen 3 und 4.

Vom Projektpartner wurde im zweiten Projektjahr ein portables Funktionsmuster für die Erprobung des Sensorsystems im Feldversuch konstruiert. Eine Messanordnung mit separater Messküvette und angepasster Luftführung sowie Möglichkeit zur Verdünnung bei Vermeidung von ungerichteten Luftströmungen am Sensor während der Messung wurden basierend auf den in vorangegangenen Arbeitspaketen erarbeiteten Anforderungen realisiert.

Feuchte- und Temperatursensoren sind im Sensorkopf implementiert, um Messungen innerhalb der, als Ergebnis aus Laboruntersuchungen, empfohlenen Arbeitsbereiche zu gewährleisten.

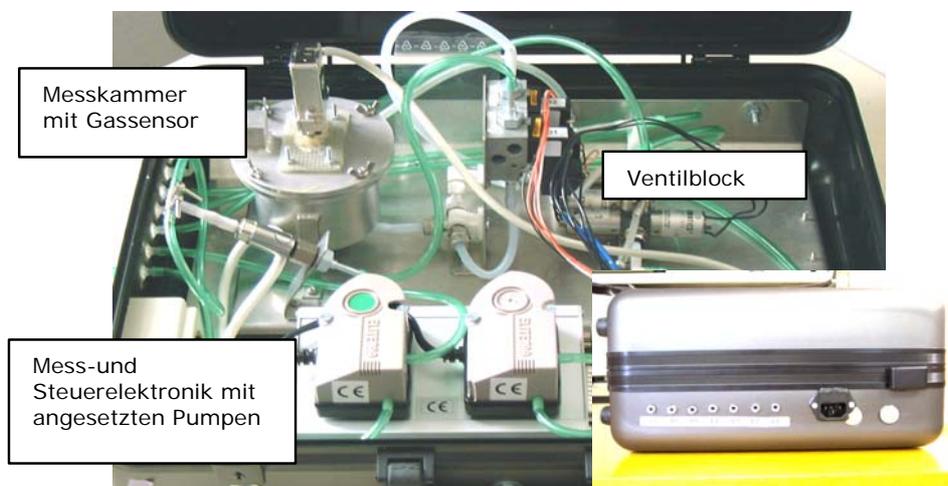


Bild 9a: Funktionsmuster des Multigas-Sensorsystems mit Möglichkeit zur Luftführung von Referenz- und Messgas; Seitenansicht mit Schnellverschlüssen in der kleineren Darstellung rechts unten

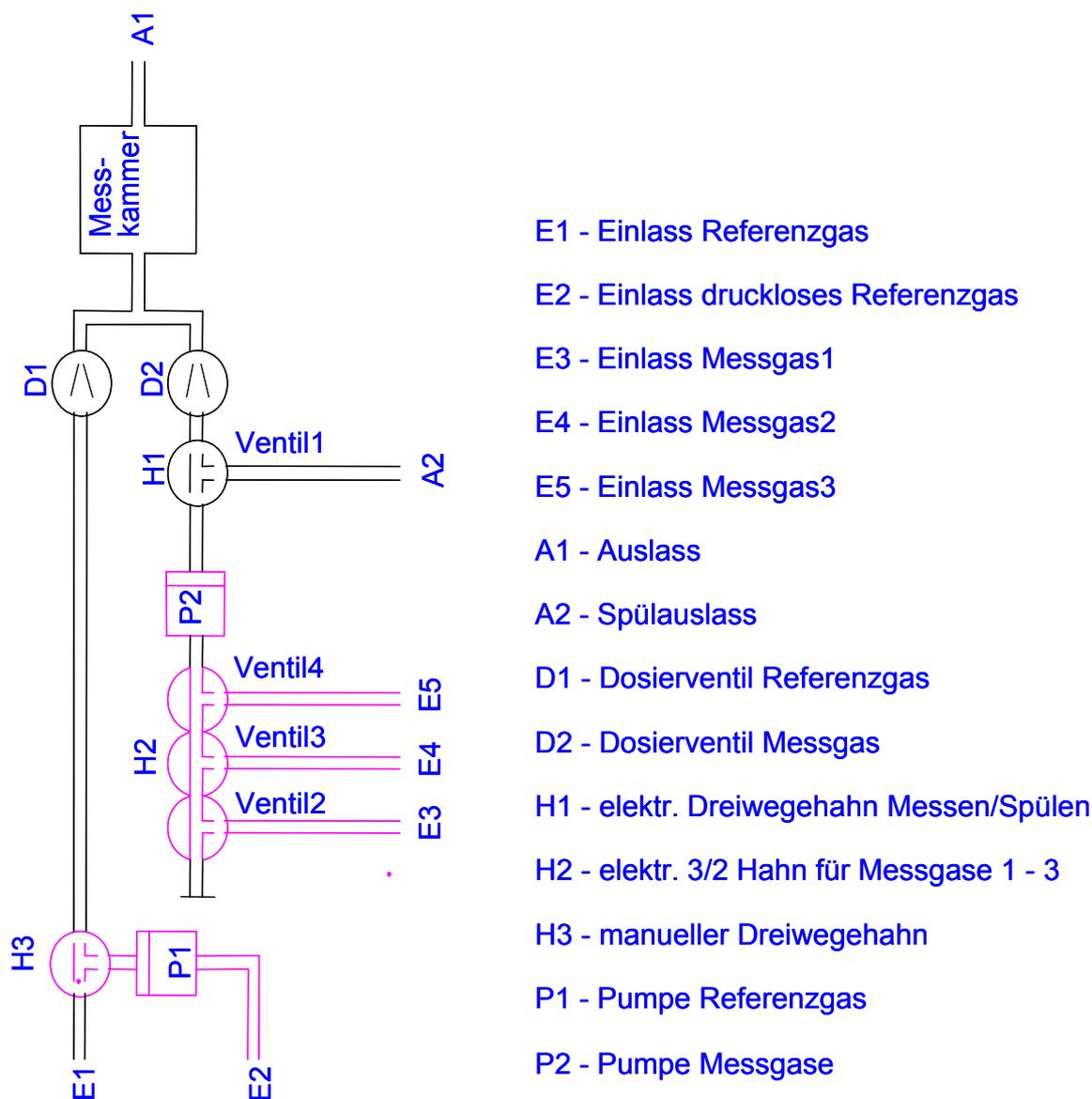


Bild 9b: Gasführung im Funktionsmuster

Details zum Funktionsmuster (**Bild 9**) siehe Abschlussbericht ahlers sensors.

Die wesentlichen Vorteile der neuen Elektronischen Nase sind:

- weitere Miniaturisierung des Elektronikboardes
- Messung der Temperatur und Feuchte am Sensor
- Modularität zur Anpassung an verschiedene applikative Anforderungen
- Anbindung der Software an das Internet für den online Fernbetrieb des Systems

Die Gasführung im Funktionsmuster ermöglicht die Gaszuführung über verschiedene Quellen (3 Messgaszuleitungen und 1 Trägergaseinlass) und deren Mischung. Der Gassensor ist in einer Steckfassung in der Messkammer befestigt, so dass verschiedene Sensoren nacheinander betrieben werden können.

Um reproduzierbare Messungen zu erzielen, wird der Gassensor einem regelbaren, kontinuierlichen geringen Gasstrom ausgesetzt. Die Gaskonzentration kann dabei durch Verdünnung an die Messaufgabe angepasst werden.

1.2 Korrekturalgorithmen, Anpassung der Messprotokolle

Korrekturen

Funktionstests mit Hilfe eines ersten Messaufbaus unter verschiedenen Umgebungs- und Betriebsbedingungen ergaben, dass für den robusten Langzeitbetrieb des Sensorsystems mit reproduzierbaren Ergebnissen zunächst der Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Messsignal korrigiert werden musste.

Hierzu wurde die gesamte Messanordnung zur Akklimatisierung in einer Kühlkammer (8 m^3) schrittweise in Intervallen von 4° auf $0,5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Vor Beginn der jeweiligen Messungen wurde die elektronische Nase beim Durchlaufen eines Entgiftungszyklusses unter Raumtemperatur entgiftet (Dauer: 90 Minuten). In der Kühlkammer erfolgte nach der Anwärmphase (Wp) des Sensorsystems 5 Minuten Spülung mit synthetischer Luft (SL). Pro Temperaturbereich werden über eine Zeitspanne von 180 Minuten in einem geschlossenen System in ruhender Luft die Signale der elektronischen Nase aufgezeichnet (**Bild 10**).



Bild 10: Zeitschiene des Messprotokolls bei unterschiedlichen Temperaturen

Tabelle 3: Exemplarischer Temperaturverlauf in der Kühlkammer und Messküvette.

Solltemperatur [°C]	Küvetteninnentemperatur [°C]	Temperatur am Sensor [°C]
0,5	0,4	1,5
4	-0,5	1,0
8	2,8	3,6
12	5,8	7,5
16	9,3	11,5
20	15,7	15,3
24	20,5	23,5

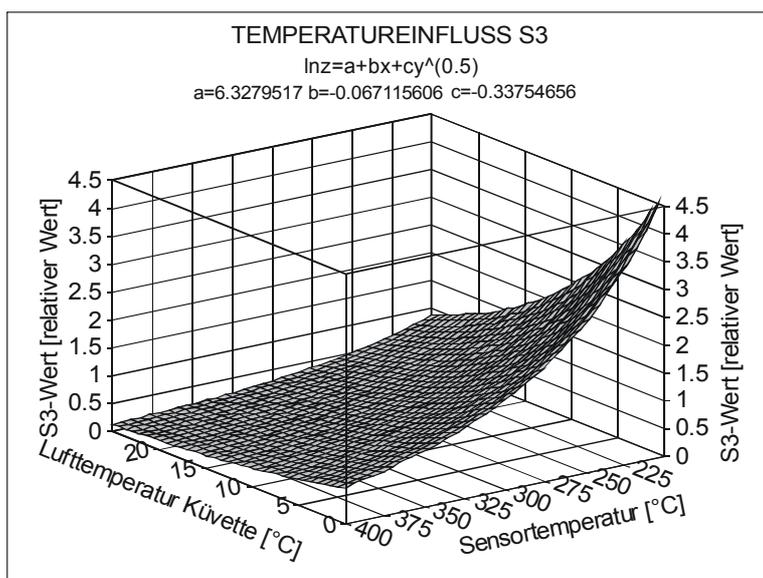
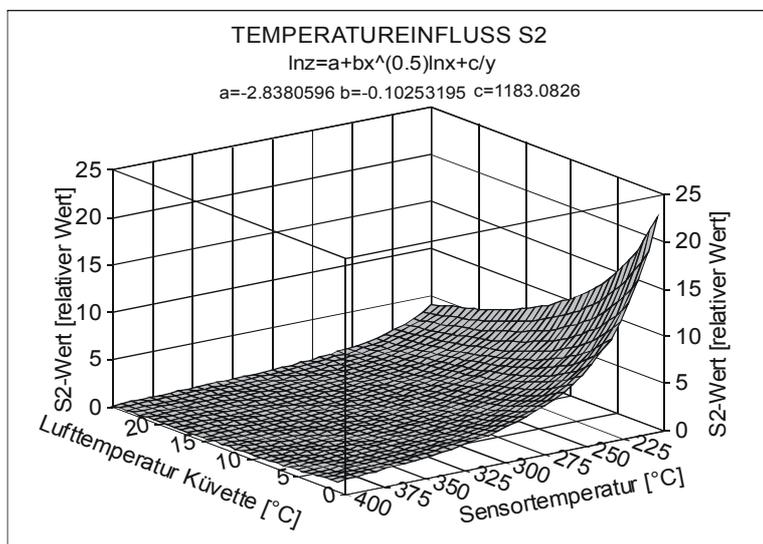
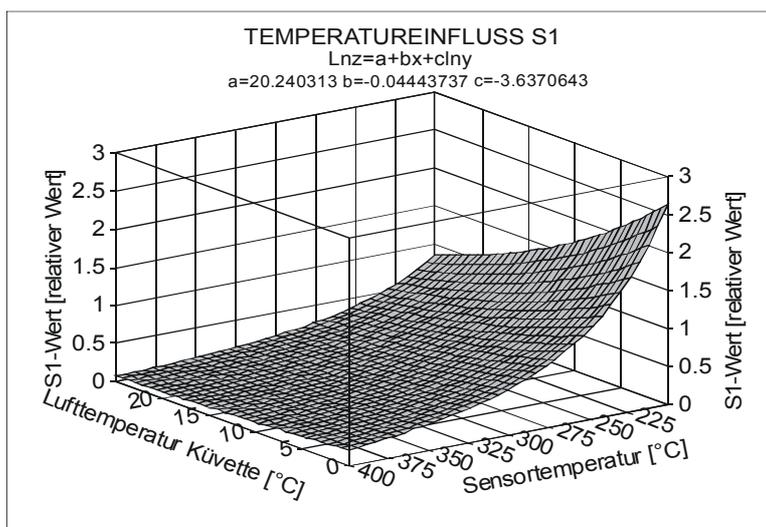


Bild 11: Einfluss unterschiedlicher *Headspace*-Temperaturen auf das Messsignal

Die Solltemperatur entsprach mit relativ geringer Toleranz der Küvettentemperatur. Die Bearbeitung der Messergebnisse erfolgte über die Einzelwerte der 3 Sensoren und deren Arbeitstemperatur von 200-400°C. Veränderungen der Umgebungstemperatur wirkten sich unterschiedlich auf die Sensortemperatur aus. Im unteren Sensortemperaturbereich von 200°C ist die gegebene Temperaturabhängigkeit der elektronischen Nase sehr hoch, im oberen Sensortemperaturbereich von 400°C minimal.

Der Messfehler (Gleichung 1), der sich ohne die Eliminierung der Temperatur aus den Messdaten ergibt, ist somit im unterem Lufttemperaturbereich der Küvette sehr hoch und verringert sich mit steigender Lufttemperatur der Küvette (**Bild 11**). Weiterhin ist die Empfindlichkeit der drei Layer auf die Umgebungstemperatur unterschiedlich (**Bild 12**).

$$Fehler(\%) = \left(\frac{S}{S_{[20^{\circ}C]}} \cdot 100 \right) - 100 \quad (1)$$

S=Messsignal (200-400°C); $S_{[20^{\circ}C]}$ =Normalisiertes Messsignal

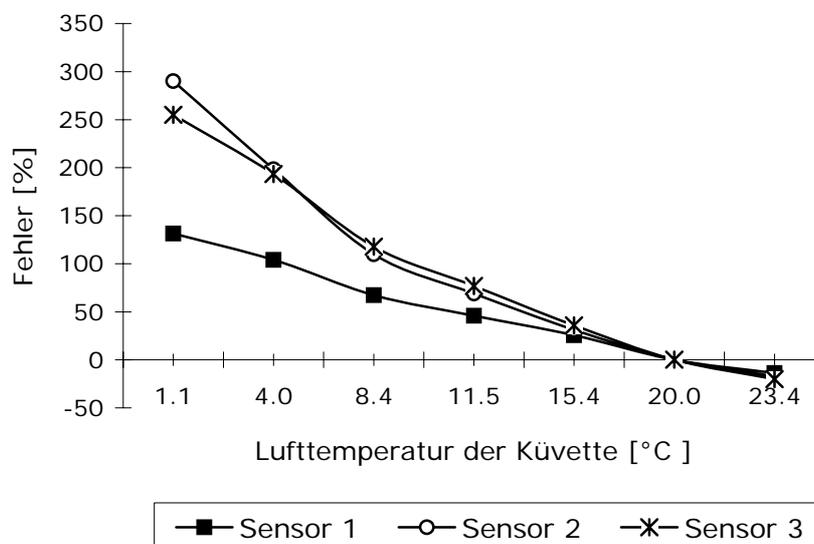


Bild 12: Abweichung des Messsignals bei unterschiedlichen Temperaturen

Mit ansteigender Lufttemperatur in der Küvette verringerten sich die Fehler mit einem Minimalwert bei einer Temperatur von 20°C. Aus den Zusammenhängen zwischen Sensorsignal, Lufttemperatur der Küvette und Sensortemperatur wurden die Korrekturalgorithmen zur Normierung auf 20°C exemplarisch für Layer 1 (Gleichungen 2-4), Layer 2 (Gleichungen 5-7) und Layer 3 (Gleichungen 8-10) ermittelt. Nach erfolgter Kalibrierung der Messsignale (S) erhält man die standardisierten Messdaten ($S_{[20^{\circ}C]}$), mit einem linearen Zusammenhang (Gleichung 11).

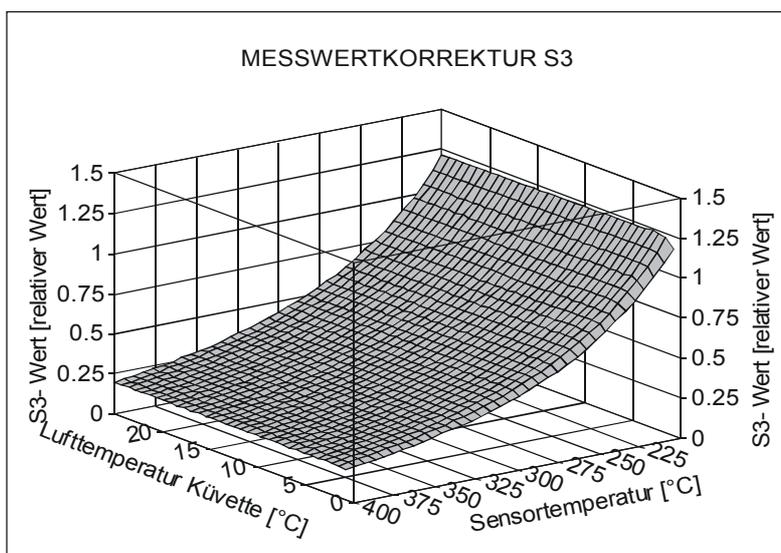
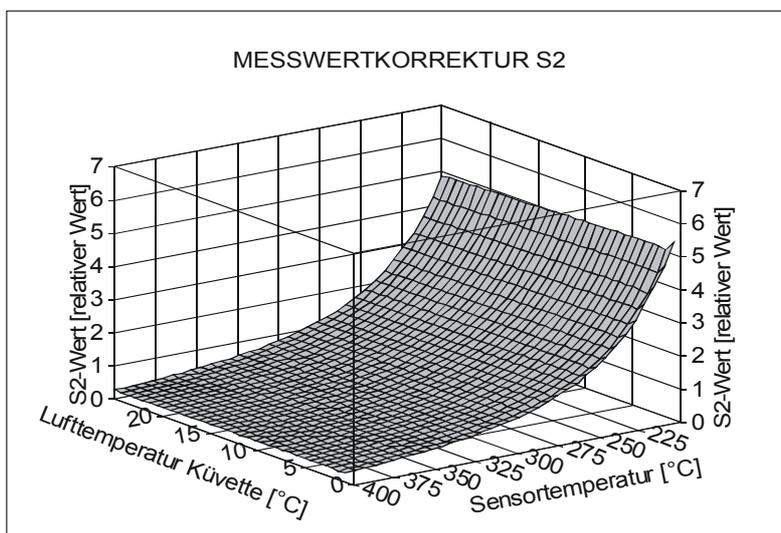
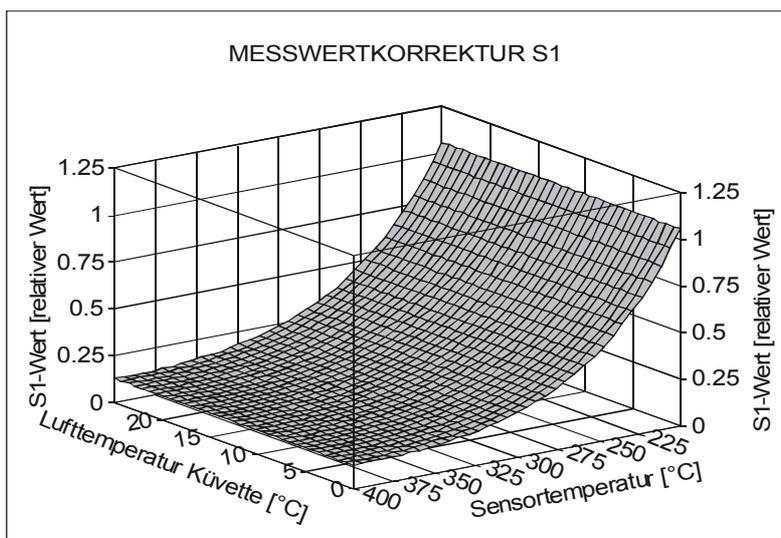


Bild 13: Darstellung der normierten Messdaten nach der Temperaturkorrektur (Sensortyp 20223)

Korrekturfunktion Layer 1 (S1000, UST):

$$\ln z = a + bx + c \ln y \quad (2)$$

$$z = e^{(a + bx + c \ln y)} \quad (3)$$

$$z_{[20]} = e^{(a + b \cdot 20 + c \ln y)} \quad (4)$$

a=5,1481204; b=0,61419135; c=98,296153

Korrekturfunktion Layer 2 (S2000, UST):

$$\ln z = a + bx^{0.5} \ln x + c/y \quad (5)$$

$$z = e^{(a + bx^{0.5} \ln x + c/y)} \quad (6)$$

$$z_{[20]} = e^{(a + b \cdot (20)^{0.5} \ln x + c/y)} \quad (7)$$

a=5,7981586; b=0,58818853; c=445,1968

Korrekturfunktion Layer 3 (S6000, UST):

$$\ln z = a + bx + cy^{0.5} \quad (8)$$

$$z = e^{(a + bx + cy^{0.5})} \quad (9)$$

$$z_{[20^\circ C]} = e^{(a + b \cdot 20 + cy^{0.5})} \quad (10)$$

a=10,262598; b=0,41800733; c=1063,1447

$$S_{[20^\circ C]} = S \cdot \frac{z_{[20]}}{z} \quad (11)$$

z=Kalibrierdatensatz; $z_{[20]}$ =Normierungsfaktor; x=Lufttemperatur der Küvette; y=Sensortemperatur; S=Messsignale (200-400°C); $S_{[20^\circ C]}$ =Normierte Messsignale

Es konnte ein Korrelationskoeffizient von $R^2=0,996$ % für den Layer 1, $R^2=0,985$ % für den Layer 2 und $R^2=0,991$ % für den Layer 3 erzielt werden. In allen folgenden Experimenten wurden die Sensorwerte mittels Korrekturfunktion der Sensoren (**Bild 13**) bearbeitet.

Es wurde gezeigt, dass durch die Normierung auf 20°C Messfehler vermieden werden können. Weiterhin wurden für die Datenauswertung ausschließlich Sensordaten im Temperaturbereich von 250 – 400°C verwendet, da hier ein verringerter Einfluss durch Veränderungen der relativen Luftfeuchte festgestellt wurde. Die Luftfeuchte als Störungsparameter ist somit zu vernachlässigen, wenn man Extrema vermeidet. Vergleichbare Ergebnisse wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen, die im europäischen Netzwerk NOSE II aktiv sind, festgestellt.

Messprotokoll

Zu Beginn jeder Messreihe muss der Sensor gereinigt werden. Der Reinigungszyklus besteht aus einem Spülen der Messküvette mit dem Trägergas und bei starker Passivierung der sensitiven Bereiche zusätzlich einem Brennzyklus. Ein Brennvorgang des Sensorkopfes ist laut Vorversuchen von Jenasensorik notwendig, wenn die Werte bei einer Temperatur von 350°C um mehr als 3 % von den Ausgangswerten abweichen. Bei einem Brennvorgang wird der Sensor in spezifischen Heizintervallen erhitzt.

Die Entgiftung/Rückstellung des Sensors soll auch im Langzeitbetrieb effektiv möglich sein. Hierzu wurden bestehende Entgiftungszyklen in Zusammenarbeit mit ahlers.sensors und Jenasensorik optimiert (Daten hier nicht dargestellt).

Bei den durchgeführten Messungen mit Reinststoffen und frischem Obst und Gemüse waren jeweils spezifische Versuchsabläufe notwendig. Vor jeder Messreihe wurde ein definierter Ausgangszustand durch einen Reinigungszyklus hergestellt. Die Reinigungszeit der Halbleitersensoren lag laut Herstellerangaben bei ungefähr 180 Minuten. Um diesen Zeitraum, in dem keine Messungen möglich sind, für die Labor- und vor allem Feldversuch zu optimieren wurde die notwendige Reinigungsdauer probenspezifisch ermittelt und in folgenden Versuchen in die Messprotokolle aufgenommen.

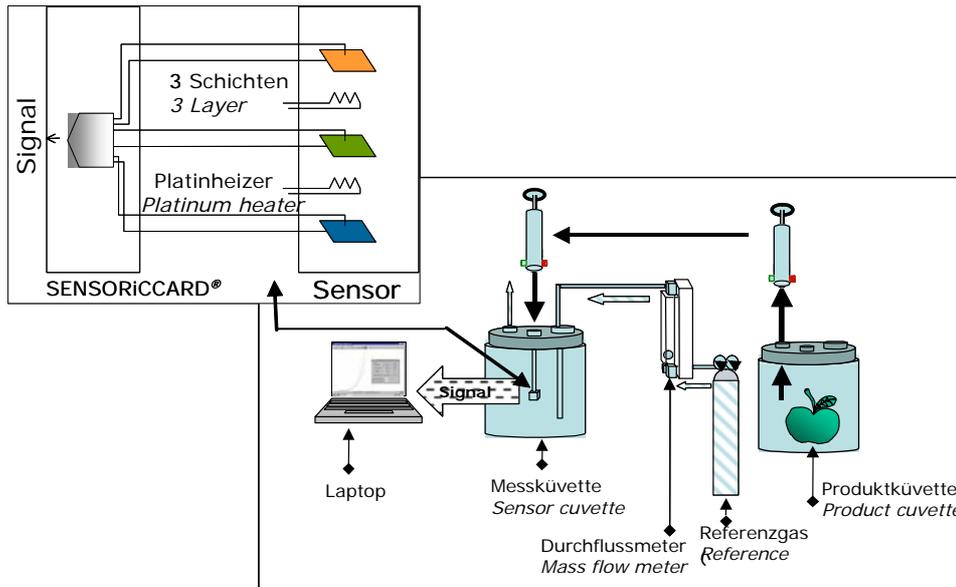


Bild 14: Messanordnung zur manuellen Probenzuführung, z.B. bei Verwendung von Anreicherungsverfahren sowie Messung von Reinstsubstanzen

Im Zuge des Spülvorganges wird der Luftraum in der Küvette ausgetauscht. Dann wird die zu messende Gasprobe der Messküvette zugeführt. Während des Einschwingens des Sensors wird die Messung fortgesetzt bis sich ein *steady state* der Redoxprozesse an den Layern einstellt. Mit Hilfe der PC-Software werden die Widerstandswerte der Sensoren bei einer ausgewählten Temperatur oder während des zyklischen Heizprozesses (**Bild 3**) dargestellt und gespeichert.

Erste Messungen mit dem elektrochemischen Sensor, bei denen das Produkt direkt in die Messküvette mit dem Sensor gelegt wurde, ergaben günstige Signale bei einigen Produkten wie beispielsweise Sellerie und Lauch. Bei wiederholten Messungen trat jedoch bereits nach wenigen Messzyklen eine Passivierung der Sensoren ein. Geschnittene Proben gartenbaulicher Produkte wie verschiedene Kohlarten und Möhren führten bereits bei geringen Mengen zu einer Übersteuerung des Sensors. Für jeden zu untersuchenden Reinstoff bzw. jedes Produkt muss folglich im Vorfeld eine optimale Probenmenge bestimmt werden, was durch die Nutzung separater Probenküvetten mit der Möglichkeit geregelter Gasführung (siehe Laborprüfplatz und Funktionsmuster) und/oder manueller Probenahme (**Bild 14**) über ein Septum erreicht wurde.

Die Messungen der Gasproben erfolgt jeweils nach Spülen mit synthetischer Luft, die gleichzeitig als Referenzgas und Trägergas dient. Direkt nach dem Spülvorgang wird eine definierte Gasprobe aus dem *Headspace* in die Messküvette gegeben. Nach Einschwingen des Redoxgleichgewichtes an den Sensoroberflächen und dementsprechend des Fermi-Niveaus im Halbleiter werden die Messdaten z.B. bei Apfelfrüchten nach 15 Minuten aufgezeichnet.

Für die Vorbereitung praxisrelevanter kontinuierlicher Messungen des Headspace von Obst und Gemüse wurden Langzeitversuche durchgeführt, um den Grad der Passivierung der Sensoroberflächen festzustellen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Überwachung von z.B. Äpfeln in Transportcontainern über einen Zeitraum von mehreren Tagen realisierbar sein sollte.

In der Literatur wurde bereits die Anwendung von synthetischer Luft zur Kalibrierung von Sensorsystemen vorgestellt. Durch die Verwendung von synthetischer Luft (Zusammensetzung: 20,5 % O₂ in Stickstoff) des Herstellers Messer Griesheim Industriegase Deutschland als Trägergas wurde in den vorliegenden Versuchsreihen der Einfluss von Fremdkomponenten ausgeschlossen.

Beim Spülen der Küvette mit synthetischer Luft wurden unterschiedliche Durchflussmengen und Zeitintervalle getestet. Als optimale Menge bei höchster Durchflussrate und niedrigstem Verbrauch bei vollständiger Reinigung hat sich eine Durchflussrate von 400m³/min mit einer Dauer von vier Minuten ergeben. Eine Erhöhung der Durchflussrate führte zu einer Veränderung der Temperatur, was die Leitfähigkeit des Sensors veränderte und damit die Ergebnisse verfälschte. Die Spüldauer von vier Minuten hatte bei den verwendeten Reinstsubstanzen sowie gartenbaulichen Produkten einen ausreichenden Reinigungseffekt der Küvette, so dass eine Verlängerung der Spüldauer zu keiner Veränderung der Ausgangswert des Sensors führte.

Betrachtet man die Variation der Messsignale der Elektronischen Nase in synthetischer Luft (**Bild 15**) so deuten die Standardabweichungen (SD) aller Layer auf eine geringe durchschnittliche Abweichung von Mittelwert hin. (**Tabelle 4**).

Die Reproduzierbarkeit, ausgedrückt durch den Variationskoeffizient (S %, Gleichung 12) lag zwischen 3,41 % für den Layer 4 und 5,15 % für den Layer 2.

$$S \% = SD/Mittelwert * 100 \quad (12)$$

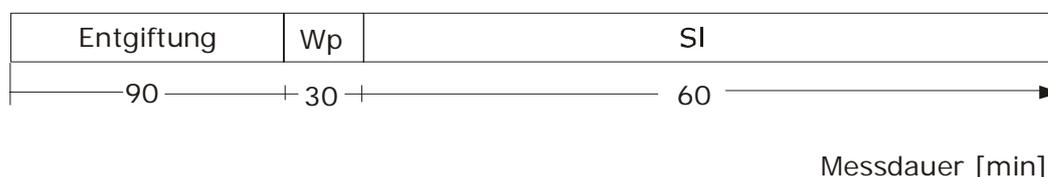


Bild 15: Graphische Darstellung der Messroutine

Tabelle 4: Messsignal in mV bei 300°C exemplarisch von drei Layern bei Messung (n=30) in synthetischer Luft.

	Layer 1	Layer 2	Layer 4
<i>Min</i>	0,129	0,402	0,169
<i>Max</i>	0,145	0,467	0,185
<i>Mittelwert</i>	0,136	0,427	0,176
<i>SD</i>	0,006	0,022	0,006
<i>S %</i>	4,41	5,15	3,41

Die 7 verfügbaren Layer wurden einem Screening hinsichtlich ihrer Sensitivität gegenüber der flüchtigen organischen Stoffwechselprodukte von frischem Obst und Gemüse unterzogen (**Bild 15** und **16**). Die hier jeweils beispielhaft dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Sensortypen S1000, S2000 und S6000 der Firma UST, die in den folgend dargestellten Versuchsreihen vorrangig verwendet wurden.

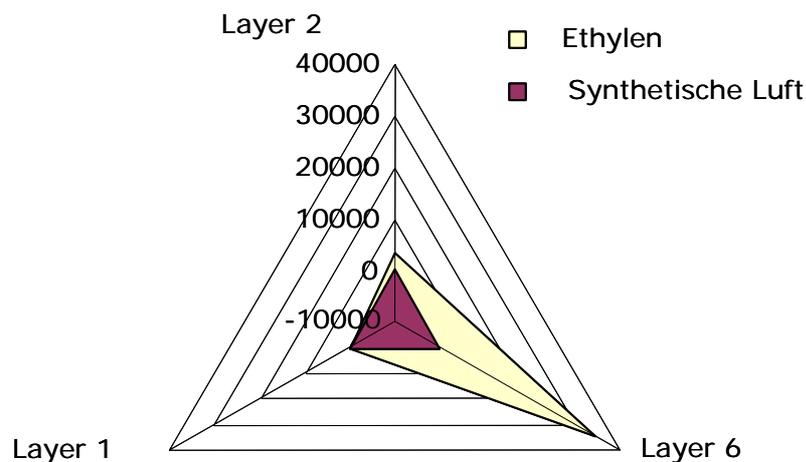


Bild 16: Reaktion von drei Layern auf das Trägergas sowie das Fruchtreifehormon Ethylen

1.3 Datenverarbeitung

In der Literatur dargestellte gängige Methoden der Datenverarbeitung von Multigas-Sensoren („elektronische Nasen“) sind Mustererkennungsverfahren, basierend auf Sensor-Widerstandswerten bei einer charakteristischen Temperatur bzw. 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 (Gleichung 13), wobei die Differenz aus Küvettenvolumen und Fruchtvolumen (VK-VA) das effektive Volumen des *Headspace* darstellt.

$$\text{Messdaten} \left[\frac{r.u.}{g} \right] = \frac{\text{Messsignal} [r.u.] \cdot (V_K - V_A) [ml]}{V_K [ml] \cdot \text{Apfelmasse} [g]} \quad (13)$$

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 bzw. des Transportes scheint daher eher realisierbar zu sein.

Die Messdaten mussten beim Projektstart mit zeitaufwändigen Arbeitsschritten für die weitere Datenverarbeitung vorbereitet werden. Abhilfe schafft nun eine im Projektrahmen entwickelte Datenbank, die das halb-automatische Einlesen der Sensordaten ermöglicht. Die Datenbank dient der strukturierten Datenerfassung und Datenabfrage zu Kalibrierungs- und Validierungszwecken. Die Architektur der SQL-Datenbank erlaubt die gezielte Erfassung der Daten nach den jeweiligen Layern, des relevanten Messintervalls nach Einstellung des Gleichgewichtes am Sensor sowie Referenzdaten (**Bild 17**).

Bild 17: Beispiel einer Maske zum Einlesen der Messsignale und Q-Werte

Als mögliche Referenzdaten wurden Reifeklassen sowie die Klassifizierung gesunder, kontaminierter, infizierter und verdorbener Produkte entwickelt. Darüber hinaus können die entsprechenden, gaschromatographisch bestimmten Ethylen- sowie weitere Gaskonzentrationen eingegeben werden. Zur Kalibrierung können Daten selektiert nach spezifischen

Kriterien gefiltert und in Matlab 7.2 (MathWorks inc., U.S.A.) eingelesen werden. In der Kalibrierung auf die genannten Klassen wurden multivariate Regressionsanalysen und Neuronale Netze eingesetzt. Hierzu können eine erarbeitete Routine zum Aufbau von Neuronalen Netzen sowie ergänzende Matlab-Skripte zur multivariaten Datenanalyse eingesetzt werden. Die Datenstruktur und Anordnung zur Messwertaufnahme wurde in Labormessreihen an Ethylen sowie in Messungen zur Fruchtreifebestimmung erfolgreich erprobt.

1.4 Messungen an Reinstoffen

Die Sensitivität der verwendeten elektronischen Nase gegenüber Aromastoffen, Ethylen und Kohlendioxid war bislang nicht bekannt und sollte speziell für fruchteigene Substanzen von Äpfeln untersucht werden.

1.4.1 Aromastoffe

Die Aromastoffe zählen zur Gruppe der flüchtigen Stoffwechselprodukte von Obst und Gemüse und stellen im Allgemeinen komplizierte Gemische aus verschiedenen Vertretern der organischen Chemie dar (z.B. Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Propansäure, Buttersäure), auf die die verwendeten Halbleitersensoren nach Herstellerangaben reagieren könnten. Sie entstehen in den meisten Früchten erst während des Reifeprozesses (HOLZER 1976), wobei in reifen Früchten die Größenordnung der Konzentration aller flüchtigen Inhaltsstoffe etwa 10 bis 100 mg je kg Frischgewicht, zum Teil deutlich weniger, beträgt. Einzelne Hauptaromastoffe kommen im Konzentrationsbereich von etwa 5 bis 10 mg je kg Frischgewicht vor.

Messungen erfolgten an den Reinsubstanzen 2-Methyl-1-butanol ($C_5H_{12}O$) mit einer Reinheit von 98 % der Firma Fluka Chemie GmbH/Schweiz und Butylacetat (Essigsäurebutylester) mit einer Reinheit von 99,7 % der Firma Sigma-Aldrich/Deutschland. Zu Beginn der Messungen wird die Küvette mit synthetischer Luft (SL) ca. 2 Minuten gereinigt. Die elektronische Nase wird einem Entgiftungszyklus unterzogen, Dauer des Entgiftungszyklus 90 Minuten. Eine Warmphase (ca. 30 min) des Sensors bei SL erfolgt mit anschließendem Spülen von synthetischer Luft 600 ml/min bis zur vollständigen Verdrängung der Küvettenluft.

5,0 μ l der Aromastoffe wurden in ein 7,0 ml Reagenzglas gefüllt und nach Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte die Gasprobenentnahme von 3,0 ml des Gasgemisches mit einer Gasspritze zur Injektion über ein Septum in die Messküvette (**Bild 14**).

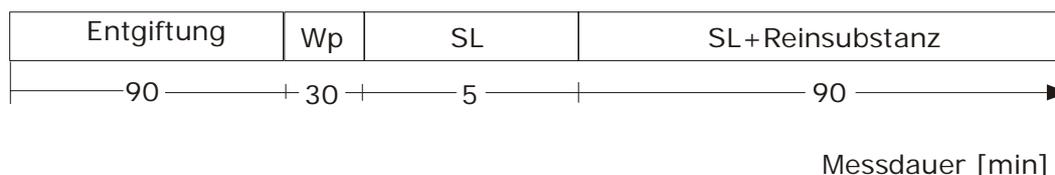


Bild 18: Graphische Darstellung der Messroutine

Bei den Messungen an den ausgewählten Aromastoffen musste verdünnt werden, um ein Übersteuern und schnelle Passivierung der Layer zu vermeiden. Maximal 20 ppm Butylacetat und 4 ppm 2-Methyl-1-Butanol konnten wiederholt ohne Eintreten einer Passivierung der Sensoren gemessen werden. Layer 1 (S1000, UST) wies hierbei die höchste Empfindlichkeit auf (**Bild 19**).

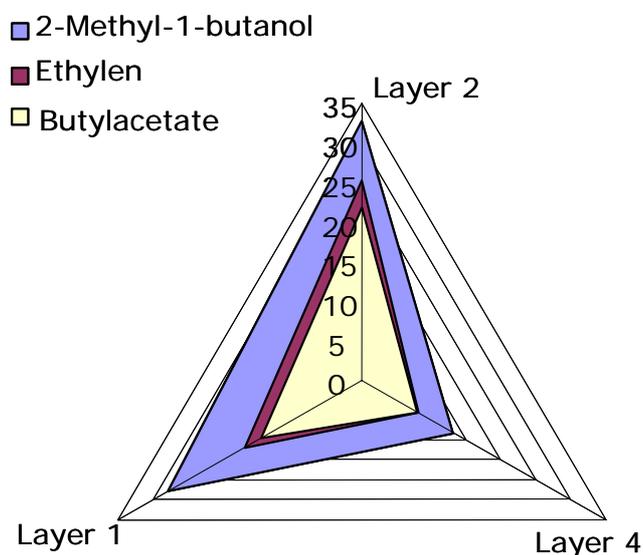


Bild 19: Reaktion unterschiedlicher Layer gegenüber Butylacetate, 2-Methyl-1-butanol und Ethylen, gemessen bei 350°C

Die Messsignale dreier Layer über den gesamten Heizzyklus wurden verwendet, um spezifische Fingerprints der Aromakomponenten aufzuzeichnen. Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse weisen auf ein gutes Unterscheidungsvermögen der elektronischen Nase für diese Moleküle hin (**Bild 20**).

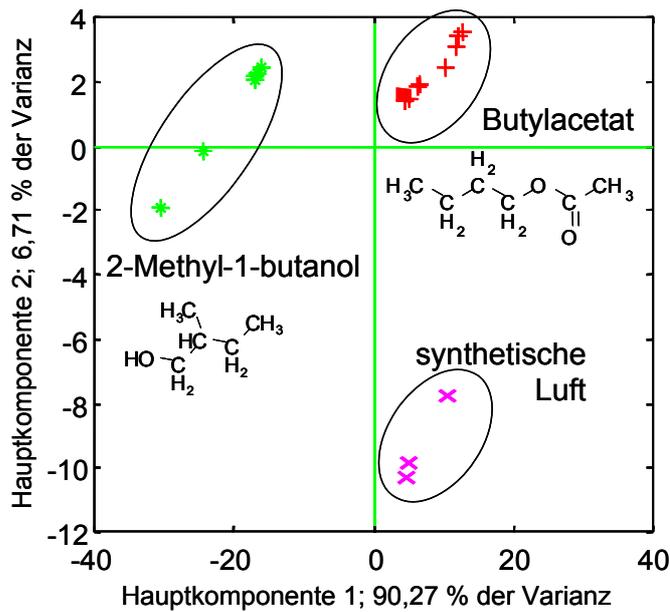


Bild 20: Erkennung von unterschiedlichen Fruchtaromastoffen nach 20 min Messdauer, dargestellt mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse

1.4.2 C₂H₄, CO₂

Ethylenanalyse als Reinstsubstantz und in Gasgemischen

Die Bestimmung von Ethylen (C₂H₄) ist neben den Aromastoffanalysen ein wesentlicher Ansatz im Projekt, da die fruchteigene Ethylensynthese bei Erreichen der Genussreife vieler gartenbaulicher Produkte sowie Verderb exponentiell ansteigt und somit einen charakteristischen Marker für den Produktzustand darstellt.

Messungen verschiedener Ethylenkonzentrationen (Ethylen 3,5, Reinheit von 99,55 Vol. %, Messer Griesheim Industriegase) wurden in synthetischer Luft und in Gasgemischen durchgeführt. In der Datenverarbeitung werden umgebungstemperaturkorrigierte Sensordaten im Temperaturbereich von 250 – 400°C verwendet. Zur Überprüfung der tatsächlichen Ethylenkonzentration erfolgten Analysen des applizierten Ethylens am Gaschromatografen (GC). Problematisch zeigte sich hier zunächst die Bestimmung der vorgegebenen Ethylenkonzentrationen. Die absoluten GC-Ergebnisse differierten deutlich von der injizierten Gasmenge in die Glasküvette, zeigten aber einen linear korrelierten Zusammenhang.

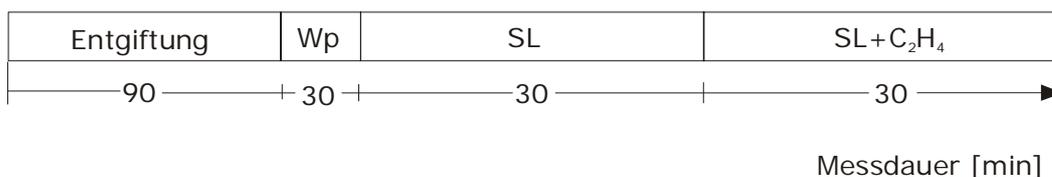


Bild 21: Graphische Darstellung der Messroutine

Tabelle 5: Einfluss von unterschiedlichen C₂H₄-Konzentrationen auf die Messsignale der elektronischen Nase in mV (n=30).

Varianten	MIN	MAX	Mittelwert	SD	S%
Layer 1					
Referenzgas	0,045	0,095	0,073	0,021	28,63
50 ppm C ₂ H ₄	0,042	0,104	0,067	0,029	43,15a
250 ppm C ₂ H ₄	0,043	0,112	0,072	0,033	45,34a
500 ppm C ₂ H ₄	0,043	0,150	0,084	0,047	55,49b
1000 ppm C ₂ H ₄	0,044	0,150	0,087	0,046	52,86b
Layer 2					
Referenzgas	0,095	1,551	0,980	0,583	59,54
50 ppm C ₂ H ₄	0,104	1,112	0,828	0,433	52,34a
250 ppm C ₂ H ₄	0,112	1,031	0,776	0,387	49,91b
500 ppm C ₂ H ₄	0,150	0,985	0,760	0,351	46,17b
1000 ppm C ₂ H ₄	0,150	0,951	0,745	0,340	45,66b
Layer 6					
Referenzgas	0,073	0,375	0,203	0,130	64,21
50 ppm C ₂ H ₄	0,052	0,294	0,131	0,096	73,67a
250 ppm C ₂ H ₄	0,048	0,295	0,131	0,098	74,74a
500 ppm C ₂ H ₄	0,047	0,294	0,139	0,097	69,47a
1000 ppm C ₂ H ₄	0,047	0,290	0,141	0,095	67,25a

Die einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) mit anschliessendem F-Test zeigte signifikante Unterschiede bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von maximal $\alpha=5\%$. Welche der unterschiedlichen Ethylen-Konzentrationen sich gegenüber der Standardvariante (Referenzgas) unterscheiden, wurde mittels LSD-Test (**Tabelle 5**) geprüft, wobei die drei Layer für alle applizierten Ethylen-Konzentrationen signifikant verschiedene Messsignale bei $LSD_{\alpha=5\%}$ zur Kontrolle (Trägergas) zeigten.

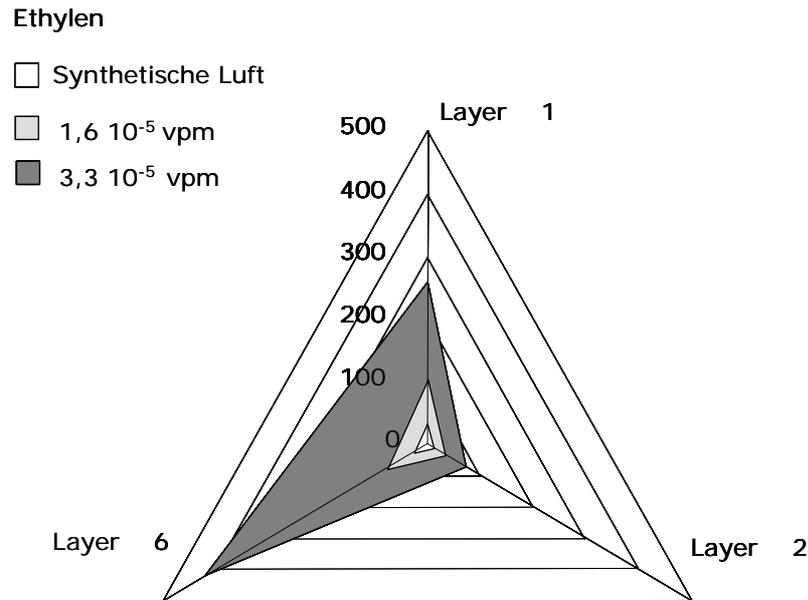


Bild 22: Erkennung unterschiedlicher Ethylenkonzentrationen als Reinstsubstanz

In **Bild 22** dargestellt sind die Messdaten der dreier Layer bei 350°C, da bei dieser Temperatur die höchste Variation bei unterschiedlichen Konzentrationen von Ethylen festgestellt wurde. Die Ergebnisse weisen auf das Unterscheidungspotential der elektronischen Nase für unterschiedliche Ethylenkonzentrationen und somit der Möglichkeit einer quantitativen Ethylenanalyse hin. Ethylen konnte in Laboruntersuchungen mit Hilfe multivariater PLS Regressionsanalyse bei gutem Signal/Rausch-Verhältnis bis in den Konzentrationsbereich um 50 ppm nachgewiesen werden. Dies entspricht der Ethylenabgabe eines reifen Apfels. Die Datenverarbeitung mit Hilfe linearer Mustererkennungsverfahren zeigte jedoch lediglich tendenziell eine Sensitivität des Sensors für die Erkennung von Ethylen in Gasgemischen mit Fruchtaromen.

Die Bestimmung von Veränderungen der Ethylenkonzentration in Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung sollte aufgrund von Querempfindlichkeiten gegenüber anderen fruchteigenen, flüchtigen Substanzen unter Nutzung von nicht-linearen Funktionen mit Hilfe von neuronalen Netzen umgesetzt werden.

Die Messsignale wurden hierzu wiederum zunächst temperaturkorrigiert und folgend mit Hilfe eines Neuronalen Netzes verarbeitet. Die erzielte Genauigkeit hing deutlich von der Methode der Datenvorverarbeitung ab, wobei eine Normierung der Sensorsignale das Bestimmtheitsmaß erhöhte. Darüber hinaus führte eine von JENASENSORIC angewandte Methode zur Verminderung des Einflusses einer Nulldrift. Dabei erzielte man deutlich erhöhte Bestimmtheitsmaße durch Verrechnung der einzelnen Messwerte der drei Schichten gegeneinander zu den in Gleichungen 14-16 beschriebenen Q-Werten, wobei der Sensorwiderstand (S_i mit $i = 1,2,3$) und ein systemabhängiger Kalibrierfaktor (k_i) verrechnet werden. Durch das Messregime wird die Heizung als ein thermischer Aktuator kontinu-

ierlich verändert (z.B. mit Dreiecksfunktion). Damit erhält man $S_i(T)$. Diese $S_i(T)$ werden in virtuelle Messkanäle transformiert mittels

$$Q_1 = S_1 - k_1 S_2 \quad (14)$$

$$Q_2 = S_1 - k_2 S_3 \quad (15)$$

$$Q_3 = S_2 - k_3 S_3 \quad (16)$$

Durch geeignete Wahl der k_i -Faktoren lassen sich Kompensationen realisieren, die vorteilhaft für stabile Messungen eingesetzt werden können. Die Laborergebnisse zeigten, dass mit dieser Methode auch eine Kalibrierung auf unterschiedliche Ethylenkonzentrationen in Gasgemischen weniger fehlerbehaftet ist (**Tabelle 6**).

Tabelle 6: Bestimmtheitsmaß der Ethylenbestimmung in Gasgemischen mit Hilfe von Neuronalem Netz bei unterschiedlichen Methoden der Datenvorverarbeitung.

Datenvorverarbeitung	R ² der Sensordaten (S)	R ² der abgeglichenen Sensordaten (Q)
Originaldaten	0,36	0,34
SNV ¹	0,88	0,98
erste Ableitung ²	0,01	0,45
sav-gol ³	0,41	0,69

¹SNV = (Daten-Mittelwert)/Standardabweichung

²erste Ableitung = $f'(x)$

³sav-gol = Glättung der Daten mit korrigierten Savitzky-Golay Koeffizienten (Polynom zweiten Grades, Spannweite = 7)

Ethylenanalyse bei frischen Früchten

Neben den Untersuchungen an Reinstsubstanzen wurden Messungen mit verschiedenen Ethylenkonzentrationen direkt durch die Probennahme an frischen und gelagerten Äpfeln durchgeführt. Hierzu wurden Gasproben aus dem *Headspace* von Früchten unterschiedlichen Reifegrades und nach Mikrobenkontamination gemessen. Vergleichsmessungen hinsichtlich der Ethylenkonzentration wurden gaschromatographisch durchgeführt, während die Klassifizierung der Früchte durch Bonitur erfolgte. 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 ggf. die Entwicklung von gesunden zu verdorbenen Produkten wird mit Hilfe Neuronaler Netze realisiert. Darüber hinaus sollte es möglich sein, die entsprechenden gaschromatographisch bestimmten Ethylenkonzentrationen zur Kalibrierung zu verwenden. Die Entwicklung einer Datenbank und Neuronaler Netze war der erste Schritt, um die Sensordaten für eine Bewertung des Produktzustandes in der Lagerung oder während des Transportes in der Praxis zu nutzen. Eine Kalibrierung zur quantitativen Bestimmung von Ethylen im *Headspace* von Früchten war auch bei verschiedenen Ansätzen der Datenauswertung nicht erfolgreich. Ebenfalls konnte keine wiederholbare Klassifi-

zierung der Früchte hinsichtlich ihres Reife- und Verderbszustandes auf der Basis von Fingerprints erreicht werden.

Kohlendioxid

Die Wirkung unterschiedlicher CO₂-Konzentrationen (UN 1013, Messer Griesheim Industriegase) auf die Sensorreaktion war zu prüfen, da die CO₂-Gaswechselrate speziell klimakterischer Früchte charakteristische Veränderungen während der Fruchtentwicklung an der Pflanze und ggf. im Nacherntebereich aufweist. Hierzu erfolgten Mehrfachbestimmungen über eine Messdauer von 30 Minuten mit n=45. **Tabelle 6** zeigt den Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient der Differenzen zwischen maximalen und minimalen Messwerten der einzelnen Sensoren bei der jeweiligen CO₂-Konzentration und dem Referenzgas.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen (Referenzgas, 600 ppm CO₂, 800 ppm CO₂, 1000 ppm CO₂, 1200 ppm CO₂) wurden keine Unterschiede im Kurvenverlauf der Heizzyklen der elektronischen Nase zwischen Referenzgas und den verschiedenen CO₂-Konzentrationen beobachtet (**Bild 23**). Im vorliegenden Versuch zeigten die Standardabweichungen aller Sensoren bei 350°C eine geringe Streuung vom Mittelwert. Die relative Standardabweichung (Variationskoeffizient S %) bei 350°C lag für Layer 1 (S1000) bei 2,44 % (**Tabelle 7**), für Layer 2 (S2000, UST) bei 2,1 % und für Layer 3 (S6000) bei 3,32 % und somit innerhalb der Spannweite des Rauschens der elektronischen Nase bei Messungen in synthetischer Luft.

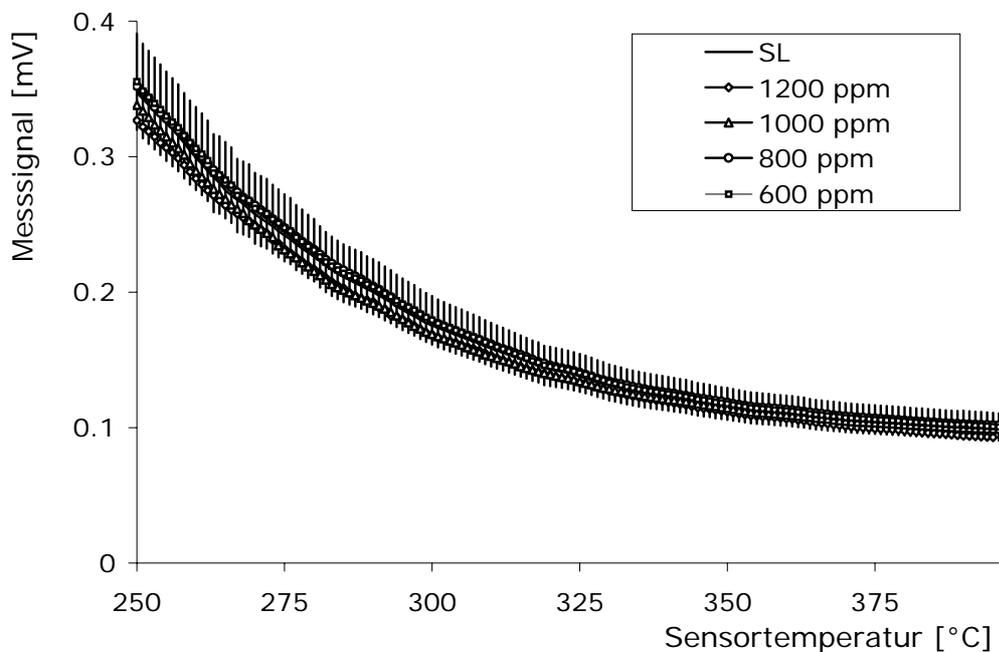


Bild 23: Veränderungen des Messsignals (exemplarisch für Layer 2 (S2000, UST) angegeben) bei Zugabe von synthetischem CO₂, wobei die Fehlerbalken die normale Variation des Sensorsignals von 3 % zeigen

Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass keine Sensitivität der einzelnen Sensoren gegenüber CO₂ unter den gegebenen Laborbedingungen und praxisrelevanten Konzentrationen vorliegt. Die elektronische Nase verfügt folglich nicht über die Kapazität, Daten über die Fruchtrespirationsrate zu liefern. Einen zusätzlichen Nachweis erbrachte der Vergleich von Fruchtrespirationsrate und Daten der elektronischen Nase an Apfelfrüchten der Sorte 'Elstar' (siehe Abschnitt 1.5.2 „Apfelreifeanalyse in der Produktion und Lagerung“).

Tabelle 7: Reaktion der elektronischen Nase (S1000 [mV]) auf unterschiedliche CO₂-Konzentrationen bei 350°C

Gaszugabe	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>SD*</i>	<i>S%**</i>
Referenzgas	0,160	0,170	0,164	0,004	2,44
600 ppm CO ₂	0,755	0,801	0,771	0,017	2,21
800 ppm CO ₂	0,287	0,305	0,294	0,006	2,04
1000 ppm CO ₂	0,160	0,170	0,164	0,004	2,44
1200 ppm CO ₂	0,755	0,801	0,771	0,017	2,21

*Standardabweichung; **Variationskoeffizient

1.5 Online Messungen an frischen gartenbaulichen Produkten

Als Ergebnis eines Screenings verschiedener gartenbaulicher Produkte wurden im Konsens mit Jenasensorik und der ahlers sensor GbR mbH umfangreiche Versuchsreihen exemplarisch an Apfel, Erdbeere, Orange und Bananen durchgeführt. Der Schwerpunkt der Messreihen lag auf der heimischen Apfelsorte 'Elstar' sowie 'Golden Delicians', da hier das höchste Anwendungspotential durch Nachfragen aus der Praxis in den gasdicht geschlossenen Lagereinrichtungen für die Langzeitlagerung von Äpfeln festgestellt wurde. Im dritten Versuchsjahr wurden auch umfangreiche Feldversuche in kommerziellen Bananenreifekammern durchgeführt, da hier eine Einbindung der innovativen Sensortechnik in die online-Regelung der technisch aufwändigen Reifungsprozesse wirtschaftlich sinnvoll scheint.

1.5.1 Temperatureinfluss auf die Gaswechselraten bei Apfel

Neben dem Einfluss der Umgebungsbedingungen auf die Sensorreaktion ist auch der Gaswechsel des lebenden Produktes physiologisch bedingt abhängig von der Temperatur. Der Aromastoffgaswechsel, als eines der wichtigsten sensorischen Qualitätsmerkmale einer Frucht zur Bewertung des Reifestadiums, der Wirkung von Lagerungsfaktoren auf den Reifeverlauf und die innere Qualität von Früchten steht in einem charakteristischen jedoch nicht-linearen Verhältnis zu Veränderungen der Temperatur in der Umgebungsumgebung. Bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K wird die enzymatische Umsetzung von eingelagerten organischen Stoffen, um das 2- bis 3-fache gesteigert und infolgedessen grundsätzlich auch die Synthese von Aromakomponenten und deren Abgabe

aus den Früchten (OSTERLOH *et al.* 1996) verändert. Als Folge ist bei Gaswechselformen eine Normierung der Produkttemperatur notwendig, die die Umrechnung der Messergebnisse auf eine Standardtemperatur erlauben und somit die Messungen am lebenden Produkt vergleichbar machen. Ziel war es, entsprechende Korrekturfaktoren zu erarbeiten.

Hierzu erfolgten Messungen in einem klimatisierten Küvetten-System mit integrierten Sensoren (der elektronischen Nase, einem Temperatur- und Feuchtefühler sowie einem Sensor zur Messung von Kohlendioxid) zu erarbeiten. Zur Entnahme von Gasproben für die gaschromatographische Aromaanalyse bzw. zur Messung mit der elektronischen Nase nach Anreicherung wurde ein Septum in der Küvettenwand eingelassen (**Bild 7**).

Für die *Headspace*-Analyse wurde eine neuartige Probenvorbereitungsmethode, die Festphasen-Mikroextraktion (SPME - *solid phase micro extraction*) am ATB etabliert. Der SPME-Technik liegt die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts der gasförmigen Phase (Headspace über dem Produkt) und Extraktionsphase zugrunde. Eine SPME-Einheit besteht aus einer 1 cm langen Adsorptionsfaser, die auf der Außenseite mit einer stationären Phase belegt ist. Nach Durchstechen des in der Messküvette integrierten Septums mit der SPME-Faser erfolgt die Probenentnahme (Extraktionsprozess) im Headspace des Produktes. Die Faser befindet sich zum Schutz in einer Kanüle der SPME-Einheit, diese wird durch Herunterdrücken des Stempels bis zur Arretierung vollständig exponiert. In den Versuchsreihen an Apfel erwies sich eine Anreicherungs-dauer von 60 Minuten, während derer die Analyten an der Faser absorbiert werden, als günstig. Als letzter Schritt der Extraktion erfolgt die Zurückführung der Faser in die Kanüle und Herausziehen der Kanüle aus dem Probengefäß.

Abschließend wird durch Einführen und Exponieren der Faser im Injektorblock des Gaschromatographen (Hewlett Packard 5890 Series II, Software HP, ChemStation Version 6.1) die Thermodesorption eingeleitet. Die SPME-Faser verblieb in den vorliegenden Versuchsreihen während der Desorptionsphase für 25 Minuten im GC. Sie ist nach vollständiger Konditionierung der Faser wieder verwendbar. Die eingestellte Starttemperatur des Temperaturprogramms am GC beginnt bei 90°C für 5 Minuten und wird schrittweise um 10°C/min auf 230°C erhöht, wobei jede Temperaturerhöhung für 5 Minuten gehalten wird. Die mobile Phase, das Trägergas Stickstoff (22 cm/s), transportiert die gasförmige Probe durch die Trennsäule (HP INNOWax, 30 m; Innendurchmesser: 0,32 mm) bis zum Detektor, wo das Analyt im Flammenionisationsdetektor (FID) bei 250°C verbrennt. Solchermaßen gewonnene Chromatogramme wurden verwendet, um Q10-Werte für einzelne Aromakomponenten zu bestimmen.

Vorversuche zeigten, dass zur Gewährleistung einer ausreichenden Genauigkeit der Methode die Einhaltung der Probennahmezeit, laminare Anströmung und Eintauchtiefe der Faser) wesentlich sind. Als problematisch wird die Temperaturabhängigkeit der Glasfaser angesehen, diese führt zur Veränderung der Selektivität des Systems. Für eine zukünftige Anwendung der SPME-Methode, bedarf es einer Quantifizierung des Einflusses der Headspace-Temperatur. Insgesamt, ist die Methode ein schnelles, einfaches Verfahren

zur Probenextraktion von flüchtigen Verbindungen (z.B. Aromaprofile) aus dem Headspace. Nachteile ergeben sich in der hohen Anfälligkeit der Glasfaser und ihrer eher geringen Haltbarkeit von 50 bis max. 100 Messungen. Jede Faser hat eine andere Aufnahmefähigkeit, Proben sind deshalb nur innerhalb derselben Faser vergleichbar, was einen kontinuierlichen Messablauf erschwert. Die Reproduzierbarkeit bei einer Mehrfachbestimmung einer Faser ist noch nicht genau quantifiziert. Der in den vorliegenden Messreihen durchgängig applizierte interne Standard (2-Methyl-1-butanol) zeigte nicht-lineare Veränderungen über den gesamten eingestellten Temperaturbereich. Dies beweist die genannte Temperaturabhängigkeit des Systems zur Probennahme, da jeweils dieselbe Substanzkonzentration injiziert wurde.

Bei fünf Temperaturen (0,5°C, 4°C, 8°C, 16°C und 22°C) wurden Variationen in den spezifischen Gaswechselraten durch Konzentrationsänderungen von flüchtigen Substanzen im *Headspace* der Apfelsorte 'Golden Delicious' gemessen. Die Messapparaturen wurden hierzu in einer Kühlkammer aufgebaut. Die Einstellung der zu untersuchenden Temperaturbereiche erfolgte jeweils über Nacht zur Temperaturanpassung des messtechnischen Aufbaus und Produkt in der Glasküvette. Vor Beginn der jeweiligen Messungen unter verschiedenen *Headspace*-Temperaturen wurde die elektronische Nase beim Durchlaufen eines Entgiftungszyklusses mit synthetischer Luft entgiftet (Dauer: 90 Minuten) und anschließend einer 30-Minuten Warmphase unterzogen (**Bild 24**). Nach dem Warmlaufen wurde die Apfelprobe eingelegt, mit synthetische Luft gespült und die Küvette luftdicht verschlossen. Zusätzlich erfolgte die Zugabe des internen Standards 2-Methyl-1-butanol. Nach 5 Minuten Wartezeit erfolgte das Durchstechen des Septums mit der SPME-Faser für die Analyse des Headspace und Exponierung der Faser für eine Extraktionsdauer von 60 Minuten je eingestellter Temperatur. Für den eigentlichen Messvorgang wird je Probe 60 Minuten benötigt.

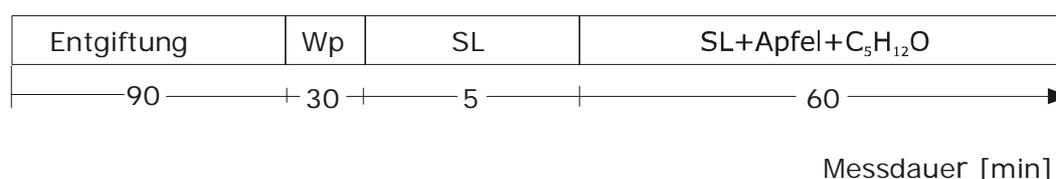


Bild 24: Messprotokoll bei unterschiedlichen Temperaturen und SPME-Anwendung

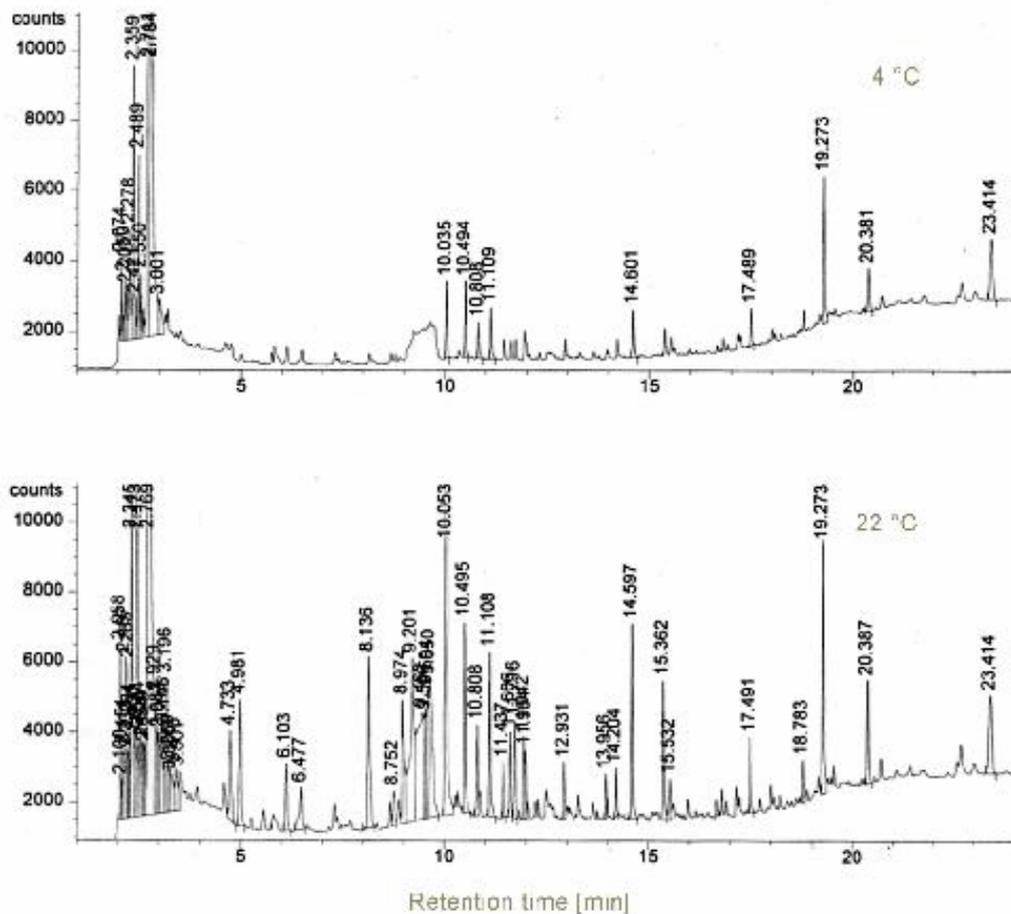


Bild 25: Gaschromatographische Trennung von Apfelaromastoffe der Sorte 'Golden Delicious' nach Extraktion mit der Headspace-SPME von Äpfeln in der Lagerung, gemessen bei 4°C (oben) und 22°C (unten)

Die Auswertung der *Headspace*-Analyse mittels GC erfolgte über die Peakflächen. Die Veränderungen der spezifischen Gaswechselraten der Aromastoffe zeigten keinen linearen Zusammenhang. In der vorliegenden Arbeit reagiert das Produkt hinsichtlich der verschiedenen Gaswechselprodukte sehr unterschiedlich bei Temperaturerhöhung. Im Projektrahmen konnten für einzelne Substanzen entsprechende Q_{10} -Werte ermittelt werden. In **Bild 25** ist die gaschromatographische Trennung von Apfelaromastoffen der Sorte 'Golden Delicious' für eine Produkttemperatur von 4°C und 22°C dargestellt. Ein Vergleich der Chromatogramme zeigt, dass mit steigender Produkttemperatur eine deutliche Veränderung in der Aromastoffzusammensetzung stattfindet.

Die Fruchttemperatur variierte in den Untersuchungen zwischen 0,5°C und 22°C. Mittels Q_{10} -Wert konnte die Temperaturabhängigkeit des Aromastoffgaswechsels, einiger in diesem Temperaturbereich ansteigenden flüchtigen Substanzen ermittelt werden. Für die Substanz mit einer Retentionszeit von 10,495 Minuten wurde bei einer Temperaturerhöhung von 0,5°C auf 4°C ein Q_{10} -Wert von 0.79 festgestellt, dies bedeutet eine Tempera-

turerhöhung zeigte keine bzw. leicht verminderte Wirkung auf den Aromastoffgaswechsel. Erst bei einem Temperaturanstieg von 8°C auf 16°C erhöhte sich die Aromastoffgaswechselrate merklich (**Bild 26**). In folgenden Versuchsreihen müssen diese Faktoren für den adressierten Aromastoff sowie den physiologischen Fruchtzustand angepasst werden. Sie stellen jedoch Grundbestandteile eines Modells zur Reife- bzw. Frischeüberwachung eines gartenbaulichen Produktes dar.

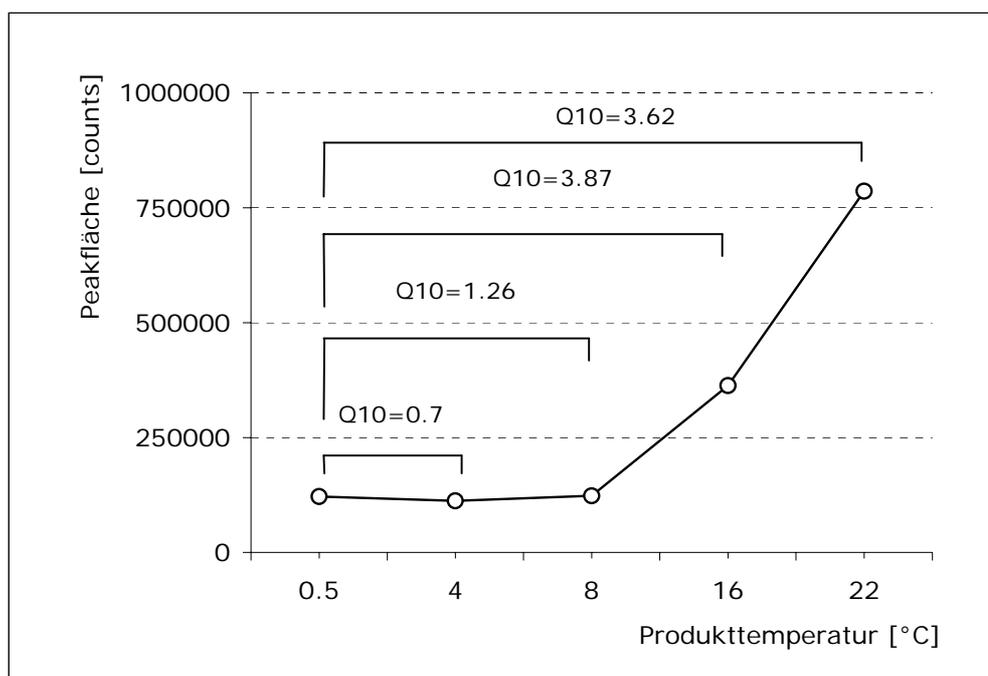


Bild 26: Einfluss der Produkttemperatur, exemplarisch auf die Gaswechselrate einer flüchtigen Substanz mit Retentionszeit=10,495 Minuten

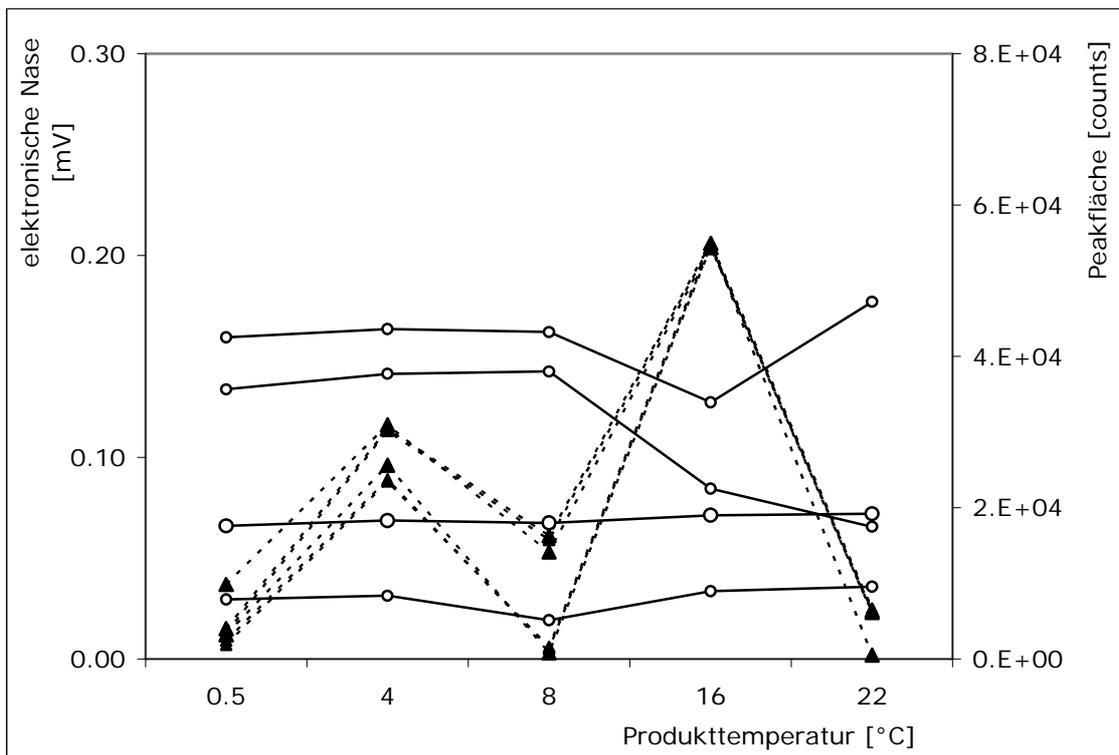


Bild 27: Exemplarische Messsignale (Layer 2) bei 4 Temperaturen zwischen 0,5 und 22°C der elektronischen Nase (--▲--) und Headspace-Gaschromatographie (—○—).

Die Messwerte der elektronischen Nase wiesen keine Korrelation mit den chromatographisch ermittelten Aromakonzentrationen auf (**Bild 27**). Diese Ergebnisse zeigen grundsätzlich, dass eine quantitative Bestimmung von spezifischen Aromastoffen aufgrund der komplexen Einflussparameter bei gleichzeitig geringer Selektivität der Layer auch zukünftig kaum möglich sein wird. Eine qualitative Bewertung gartenbaulicher Produkte mit Hilfe von Fingerprints wird in den folgenden Kapiteln weiter verfolgt.

1.5.2 Apfelreifeanalyse in der Produktion und Lagerung

Speziell klimakterische Früchte wie Äpfel und Bananen weisen einen charakteristischen Verlauf in der Synthese flüchtiger organischer Stoffwechselprodukte auf (**Bild 28**): In sehr jungen Früchten, im Stadium der Zellteilung, ist die Atmungsrate sehr hoch und nimmt in der Phase der Zellstreckung bis kurz vor dem Eintritt der Pflückreife ab. Das Absinken der Atmungsintensität bis zum Minimum signalisiert in der Praxis den optimalen Erntezeitpunkt (Pflückreife) und ist ein Parameter für die Einlagerung von Früchten. Die genussreifen Früchte weisen wiederum einen deutlichen Anstieg der Atmungsrate auf. Zeitgleich steigt die Aromastoffsynthese und das fruchteigene Reifehormon „Ethylen“ wird gebildet. Nach der Ernte steigen die Aromastoff- und Ethylenproduktion weiter an. Diese typischen Veränderungen im Gaswechsel der Früchte machen den Ansatz des online-Monitorings der Früchte in den Vor- und Nachernteprozessen auf der Basis der Multigas-Sensorik aussichtsreich.

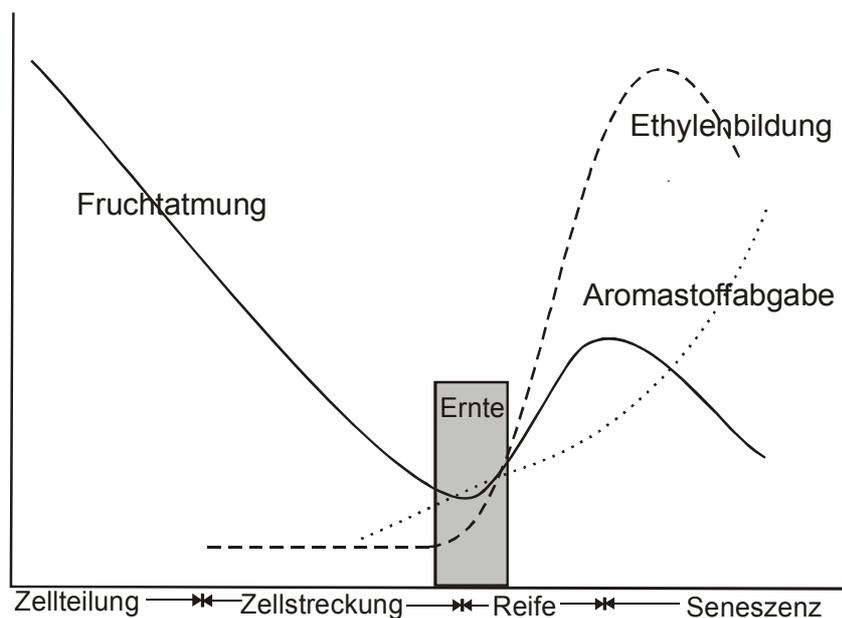


Bild 28: Schematische Darstellung des Fruchtgaswechsels von Äpfeln mit klimakterischem Frucht-reifeverlauf

Für die Bewertung des physiologischen Produktzustandes wurden parallele Messungen der Fruchtatmung durchgeführt.

Die Bestimmung der Fruchtatmungsrate erfolgte über den CO_2 -Gaswechsel mit Hilfe eines CO_2 -Sensors. Das Signal des CO_2 -Sensors [mV] wurde über die sensorspezifische Kalibrierung in ppm [$\mu\text{mol}/\text{mol CO}_2$] umgerechnet. Um zu wissen welche Anzahl von CO_2 Molekülen tatsächlich von den Früchten abgegeben wurde, muss die Konzentration des CO_2 auf das effektive Küvettenvolumen bezogen werden. Die Fruchtatmungsrate, gemessen in einem geschlossenen System, berechnet sich aus der Gleichung:

$$R \left[\frac{\mu\text{mol} \cdot \text{CO}_2}{\text{g} \cdot \text{h}} \right] = \frac{(CO_{2,2} - CO_{2,1}) \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}} \right] \cdot (V_k - V_a) [\text{L}] \cdot 60}{(t_2 - t_1) [\text{min}] \cdot 22,41 \left[\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right] \cdot FM [\text{g}]} \quad (17)$$

R=Respirationsrate; V_k =Volumen der Küvette; V_a =Fruchtvolumen der Mischprobe; FM=Frischmasse der Mischprobe; (t_2-t_1) =Anreicherungsdauer.

Die gaschromatographische Bestimmung von Aromastoffen wurde für Apfel am Fachbereich Obstbau der Humboldt-Universität zu Berlin etabliert, während die Bestimmung von Ethylen nun routinemäßig am ATB durchgeführt wird. Die genannten, sehr exakten Analysen des Reifezustandes der Früchte mit Hilfe von Gaswechsellmessungen wurden durch

in der Praxis angewandte Methoden zur Reifebestimmung ergänzt. Hier sind Messungen der Fruchtfleischfestigkeit, des Brixwertes, des Säuregehaltes und des Stärkeindex zu nennen. Diese wurden teilweise in Vorversuchen an das Probenmaterial angepasst. So wurde speziell für die in den Versuchen überwiegend verwendete Apfelsorte 'Elstar' ein Stärkeindex, angepasst an den typischen Verlauf der Fruchtentwicklung in der Werderaner Anbauregion entwickelt. Darüber hinaus wurden in der letzten Versuchsphase zerstörungsfreie spektral-optische Messungen im sichtbaren Wellenlängenbereich durchgeführt. Diese in der gartenbaulichen Praxis neue Technologie wurde in verschiedenen EU-Projekten bei Mitwirkung der Arbeitsgruppe am ATB entwickelt. Auf diese Weise wurden Referenzdaten erzeugt, die zur Zustandsbeschreibung des Produktes dienen und für die Kalibrierung des Multigas-Sensors unerlässlich sind.

Aufgrund eines charakteristisch hohen Stoffwechsels mit entsprechend hohen Fruchtrepirationsraten und starker Reaktion auf unterschiedliche Fruchtttemperaturen war die Apfelsorte 'Elstar' eine geeignete Sorte für die vorliegenden Versuchsreihen. Zur Erprobung der elektronischen Nase für die Reifeanalyse wurden Äpfel vor dem optimalen Erntetermin ab Mitte August, jeweils aus der gleichen Anlage geerntet. Im weiteren Verlauf der Fruchtentwicklung erfolgten zwei Messungen pro Woche über einen Zeitraum von 45 Tagen. Es wurden jeweils am gleichen Tag geerntete Früchte in der Versuchsreihe verwendet.

Die zu messenden Äpfel befanden sich während der Messung in einer separaten Küvette. Aus dem Headspace dieser Produktküvette wurde eine Gasprobe mit einer Gasspritze gezogen und in die Messküvette mit dem elektrochemischen Sensors injiziert.

Die Fruchtentwicklung zeigte für die Apfelsorte 'Elstar' in der Saison 2001 den zu erwartenden, typischen Verlauf. Die Fruchtparameter Frischmasse, Fruchtvolumen und lösliche Trockensubstanz erhöhten sich kontinuierlich bis Ende September. Der gewünschte Gehalt an löslicher Trockensubstanz von 12 % der Apfelsorte 'Elstar' wurde Mitte September erreicht. Mit zunehmender Reife verringerte sich die Fruchtfleischfestigkeit der Apfelfrüchte. Der optimale Einlagerungstermin für die Langzeitlagerung (Stärkeindex 3) wurde zwischen dem 04. September und 10. September erreicht.

Die Atmungsintensität der Früchte (**Bild 28**) war zu Beginn der Messungen sehr hoch bedingt durch die noch andauernde Zellteilungsaktivität (Erntetermin: 14.08.01) und verringerte sich bis zum Eintritt in das Baumreifestadium (Pflückreife), wo ihr Minimum erreicht wurde (Erntetermin: 24.09). Im weiteren Verlauf der Fruchtentwicklung stieg die Atmungsintensität nach Eintritt der Baumreife wieder an (spätes Klimakterium für die Saison 2001), um nach Erreichen eines Maximums (Erntetermin: 01.10.01) erneut abzusinken. Aufgrund der selektiven Ernte bei 'Elstar' konnten zwei optimale Erntetermine empfohlen werden (04. und 24. September). Die Ursache für das Auftreten zweier Peaks (10.09.01 und 01.10.01) ist bedingt durch die biologische Variabilität der Apfelsorte 'Elstar' innerhalb der Anlage.

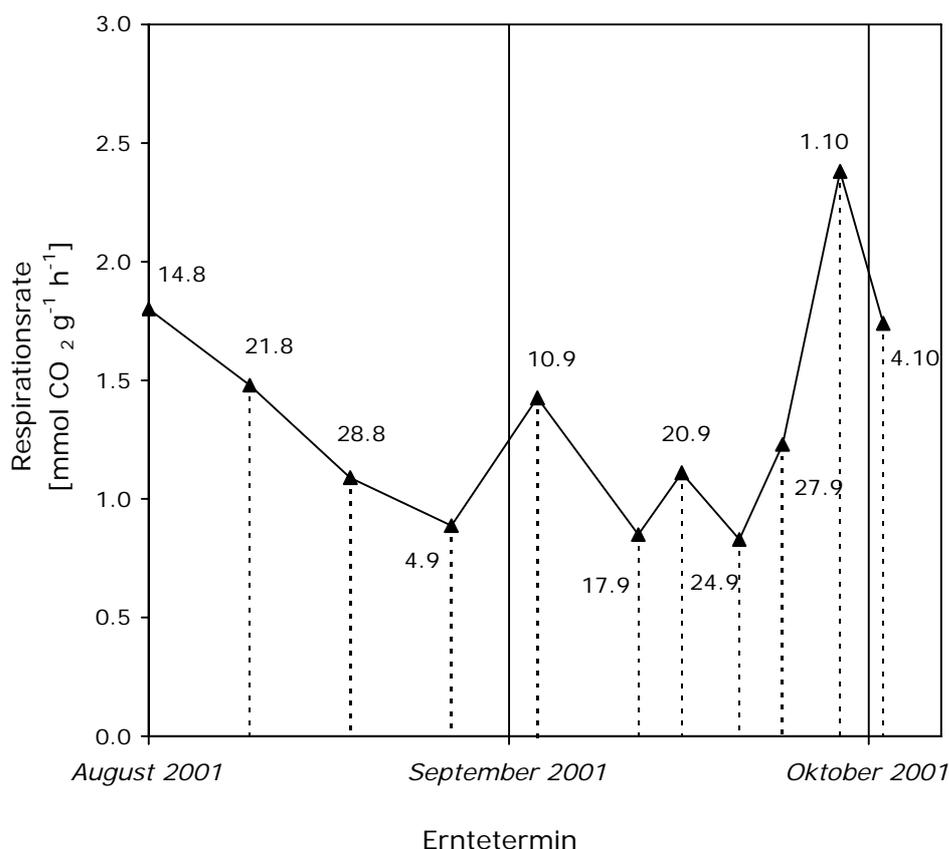


Bild 29: Fruchtrespirationsrate im Verlauf der Fruchtentwicklung bei der Sorte 'Elstar'

Eine Übereinstimmung im Kurvenverlauf zwischen der Fruchtrespirationsrate und den Messwertkurven der elektronischen Nase, war über den gesamten Messzeitraum nicht erkennbar (**Bild 29** und **30a,b,c**). Wie schon in Messreihen mit Reinstsubstanzen gezeigt ist hinsichtlich der CO₂-Analyse keine sinnvolle Auswertung auf der Basis der Multigas-Analyse mit den verwendeten Layern möglich. Bei einer auf der ISOEN'02 gezeigten Posterpräsentation (Katholische Universität Leuven, Belgien) wurden ähnliche Resultate vorgestellt.

Neben der CO₂-Abgabe ist die Ethylensynthese ein charakteristisches Merkmal für Fruchtarten, die einen klimakterischen Atmungsverlauf wie Apfel aufweisen. Ethylen ist ein gasförmiges autokatalytisches Reifungshormon, das im Stadium der Genussreife eine exponentielle Konzentrationszunahme (**Bild 28**) aufweist.

Die Daten der elektronischen Nase weisen zwei Peaks, die bei allen Sensoren jeweils an gleichen Ernteterminen auftraten (20.09 und 27.09) auf. Die Änderungen sind aufgrund der hohen Streuung nicht signifikant, weisen jedoch tendenziell auf ein deutlich erhöhtes Reifestadium der Früchte hin. Ein solcher Zusammenhang kann durch die erhöhte Ethylensynthese bei bereits zuvor gezeigter Ethylensensitivität der verwendeten Layer erklärt werden. Darüber hinaus können Veränderungen im Aromaprofil sowie der grundsätzlichen

Zunahme an Aromastoffen zur festgestellten Sensorreaktion beigetragen haben. Die in Äpfeln bisher aufgefundenen Aromastoffe umfassen zahlreiche Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Propansäure, Buttersäure, Hexansäure und zum Teil der Pentansäure, Oktansäure, Dekansäure sowie der Methylpropansäure und 2- bzw. 3-Methylbutansäuren mit den C-1- bis C-n-Alkoholen, 2-Methylpropanol sowie 2- bzw. 3-Methylbutanol, weiterhin einige Ester aus ungesättigten Säuren oder ungesättigten Alkoholen. Nach den Estern kommen als Aromastoffe vor allem n-Alkohole mit 1-12 C-Atomen, Propan-2-ol bis Hexan-2-ol, Methylpropan- und Methylbutan-1-ole und -2-ole und einige weitere meist ungesättigte Alkohole vor (HERRMANN, 1992). Messungen an Reinstsubstanzen hatten im Projektrahmen die Sensitivität einzelner Layer gegenüber ähnlichen Aromastoffen gezeigt. Die elektronische Nase könnte somit eine Konzentrationszunahme im Gesamtspektrum der flüchtigen Fruchtaromastoffe in überreifen Früchten erkennen, ohne allerdings dabei in einzelne Stoffe aufzutrennen. Eine solche unspezifische Klassifizierung ist jedoch bei gartenbaulichen Produkten mit hoher biologischer Variabilität problematisch. Es sollte geprüft werden, ob die durch Sensorkalibrierung erhaltenen Summenparameter (Fingerprints) es ermöglichen, im Folgejahr bei der gleichen Apfelsorte aus der selben Anlage die reifenden Früchte einem definierten Reifegrad zu zuordnen. Die Verwendung eines charakteristischen Fingerprints auf der Basis der in 2001 erhobenen Daten zeigte jedoch im Folgejahr kein Potential, Früchte unterschiedlicher Reifestufen zu unterscheiden.

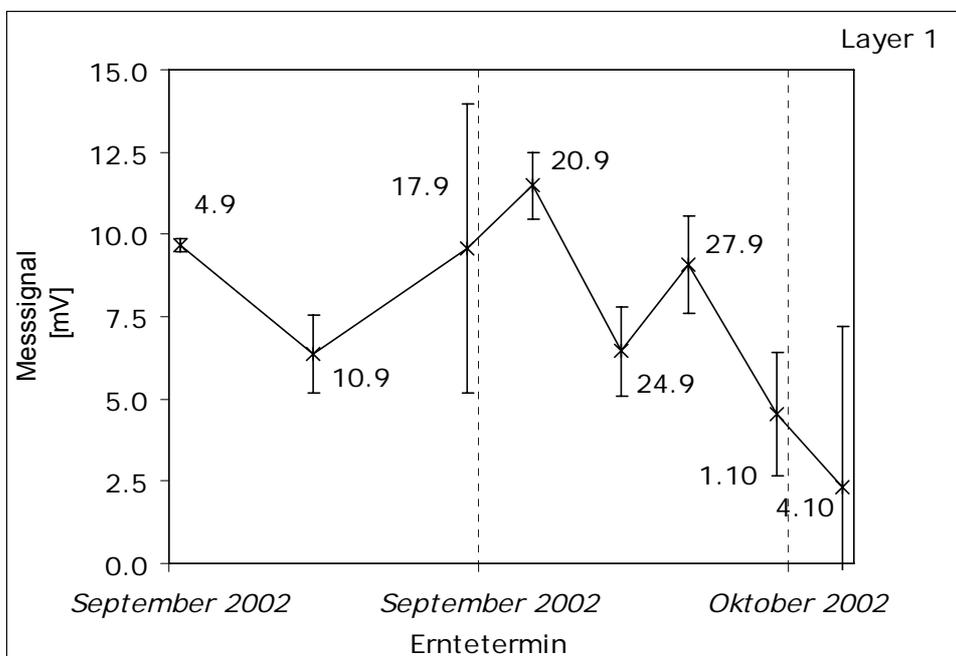


Bild 30a: Veränderung der Sensorreaktion während des Reifeverlaufs bei der Apfelsorte 'Elstar'

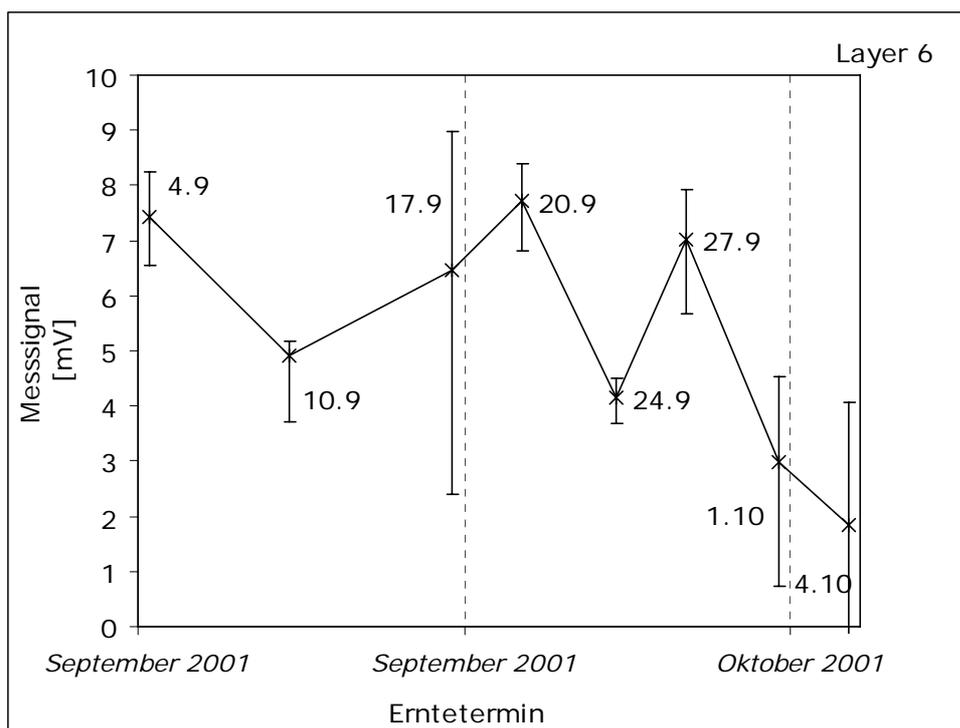
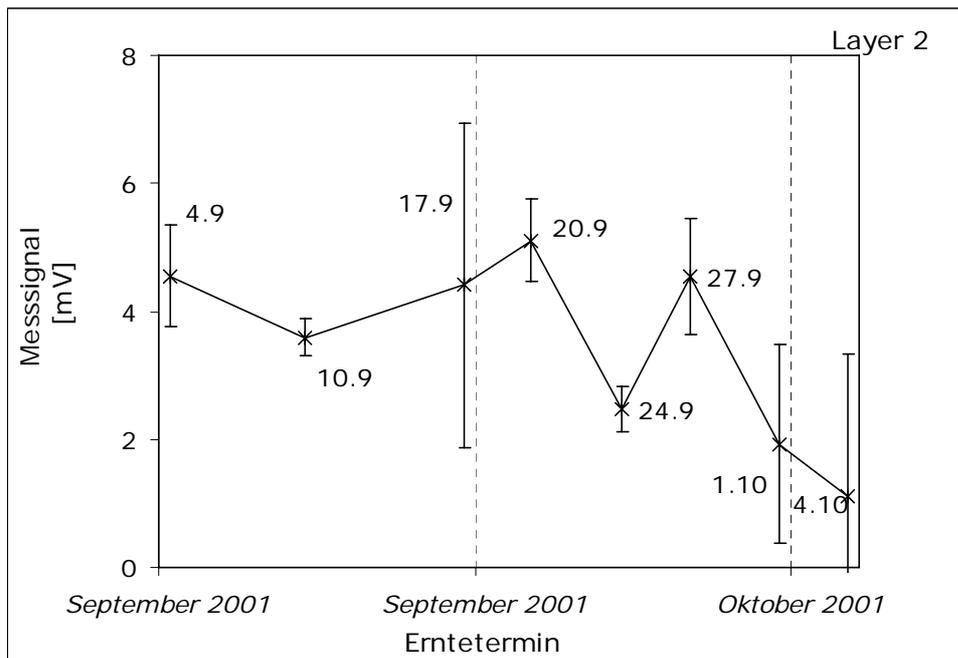


Bild 30b,c: Veränderung der Sensorreaktion während des Reifeverlaufs bei der Apfelsorte 'Elstar'

Ergebnisse erster Labormessreihen an der Modellfrucht *Malus x domestica* 'Elstar' zeigten ebenfalls ein tendenzielles Potenzial für die Anwendung des entwickelten portablen Funktionsmusters in der Überwachung des relativen Fruchtzustandes in CA- und Kühllagerung. Notwendige Anpassungen der Software zur Erprobung des Funktionsmusters in einer kommerziellen Anlage erfolgten durch den Verbundpartner.

Darüber hinaus wurde ein verbessertes Diskriminierungspotential des Sensors durch parallele Messungen mit zusätzlichen zerstörungsfrei arbeitenden Sensoren und angepasster Datenanalysemethoden angestrebt. Hierzu erfolgte die Datenerfassung mit Hilfe eines spektral-optischen Sensors (**Bild 31**) sowie die Datenfusion mit neueren Algorithmen (PARAFAC) zur Auswertung multidimensionaler Daten, wie sie durch die verschiedenen Sensoren über den Heizzyklus gegeben ist.

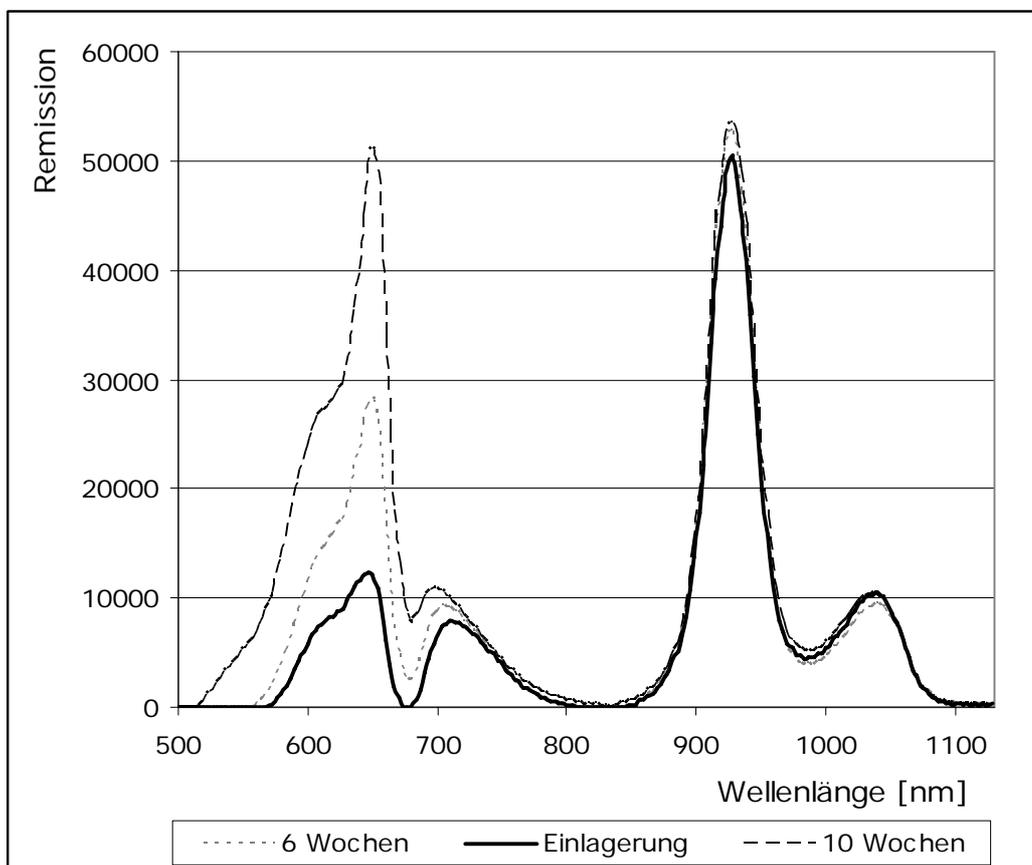


Bild 31: Typische Apfelspektren vor und nach der Lagerung im Kühllager

Die Erkennung des Apfelreifezustandes bei unterschiedlichen Lagervarianten war mit Hilfe bestehender Kalibrieralgorithmen auf der Basis der Multigas-Analyse nicht möglich. Für das vorliegende Probenmaterial neu erstellte Algorithmen wiesen hohe Fehler auf, die auf das heterogene Probenmaterial und demzufolge geringe Wiedererkennungspotenzial von Mustern zurückgeführt wird. Die Daten des verwendeten spektral-optischen Sensors (PA1101, CP, Falkensee) stellten orthogonale Informationen zur Multigas-Analyse in der

Kalibrierung bereit, so dass ein erhöhter Prozentsatz von gelagerten Äpfeln bezogen auf deren Verweildauer im Lager korrekt klassifiziert wurden (**Tabelle 8**). Besonders die im Wellenlängenbereich von 500 – 750 absorbierenden bzw. emittierenden Pigmente zeigten deutliche Gehaltsveränderungen während der Lagerung. Im nahinfraroten Wellenlängenbereich von 800 – 1130 nm sind Variationen bedingt durch absorbierende Zucker- und Wassermoleküle festzustellen. Die Klassifizierung auf Basis der Veränderungen in der spektralen Signatur im NIR wies deutlich geringeres Unterscheidungspotential auf, verglichen mit den durch Pigmente verursachten Variationen im Fruchtspektrum.

In der Multigasanalyse wurden Veränderungen in der Gaszusammensetzung besonders im Temperaturbereich um 350 °C sichtbar. Die Validierung der erarbeiteten Algorithmen zeigte jedoch, dass erhöhte Regressionskoeffizienten für die Variablen der spektral-optisch erhobenen Daten im Vergleich zu den Variablen aus der Multigas-Analyse vorliegen. Eine Sensorfusion mit ebenfalls zerstörungsfrei erhobenen Daten zum Produkt auf der Basis von spektrometrischen Messungen (DI NATALE *et al.* 2002) ist daher für weitergehende Produktentwicklungen als nützlich anzusehen.

Tabelle 8: Klassifizierung von Lageräpfeln mit Hilfe von Sensorfusion

Verwendete Sensoren	korrekte Klassifizierung
Tage in der Lagerung	100 %
Multigas-Sensor	13,0 %
Spektralphotometer (500-800nm)	84,2 %
Spektralphotometer (800-1130nm)	55,1 %
Multigas ⊗ Spektrum (400-800nm)	86,7 %
Multigas ⊗ Spektrum (800-1100nm)	63,4 %

1.5.3 Bananenreifebestimmung in der Reifekammer

Bananen werden bis zum Eintreffen im Handel über große Strecken transportiert. Um eine gute Fruchtqualität für den Konsumenten zu erreichen werden die unreifen Früchte in Containern mit kontrollierter Atmosphäre verschifft. Während des Transportes wird ihre Atmungsrate durch Kühlung niedrig gehalten und die Ethylensynthese wird durch kontrollierte Atmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck gehemmt. Erst im Zielhafen erreicht die Frucht in speziellen Reifekammern durch die Zugabe von Ethylen die Genussreife. Das im Projekt entwickelte Funktionsmuster wurde während eines solchen Reifeprozesses eingesetzt, mit dem Ziel, diesen stark technologisierten Prozess zu überwachen. Hierzu wurden zunächst Daten mit Hilfe der elektronischen Nase während mehrerer Reifeprozesse in einer kommerziellen Reifekammer aufgezeichnet.

Die Bananen wurden im unreifen Zustand via LKW in Kühlcontainern geliefert und nach der Einlagerung in die Reifungskammer auf 14°C heruntergekühlt. Die Kühlung erfolgt um einen einheitlichen Ausgangszustand der einzulagernden Bananen zu erreichen. In den

folgenden Tagen wurden vom Reifemeister zweimal am Tag einzelne Bananen auf Festigkeit und Farbveränderungen untersucht. Diesen subjektiven Vorgang durch objektive Verfahren zu ersetzen wurde durch die kooperierenden Firmen aus wirtschaftlichen Gründen sowie zur Qualitätssicherung dringend nachgefragt.

Im weiteren Verlauf wird je nach Bestelltermin der Bananen die Begasung mit Ethylen nach zwei bis drei Tagen eingeleitet. Einmal am Tag wird die Kammer im Zeitraum von einer Stunde mit Außenluft gespült. Je nach Reifezustand der Frucht bei der Anlieferung und anvisierten Auslieferzeitpunkt wird die Ethylenkonzentration (ca. 800 ppm), Dauer der Begasung und die Kammertemperatur eingestellt. Maximal erfolgt die Begasung mit Ethylen über einen Zeitraum von 24 Stunden. Je nach Ausgangszustand des Produktes ist entweder nach der ersten Begasung der optimale Reifezustand erreicht oder es muss eine zweite Begasung angesetzt werden.

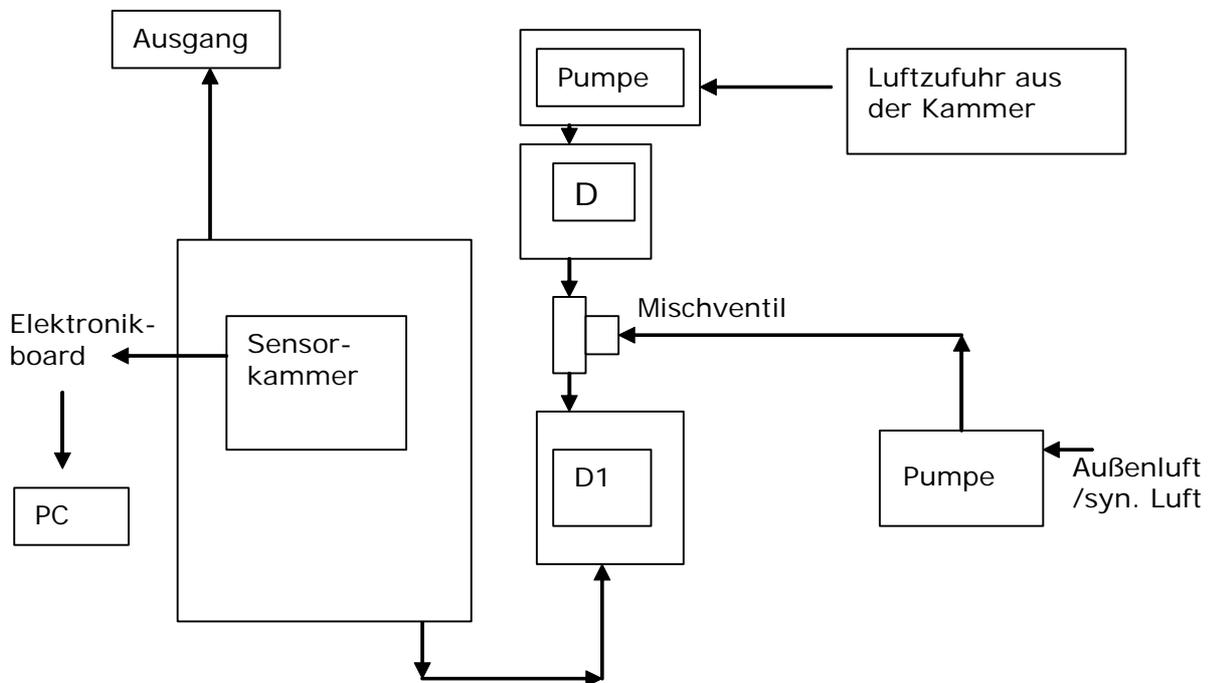


Bild 32: Messanordnung während der Messung in der Reifungskammer mit Hilfe des Funktionsmusters (siehe **Bild 8**)

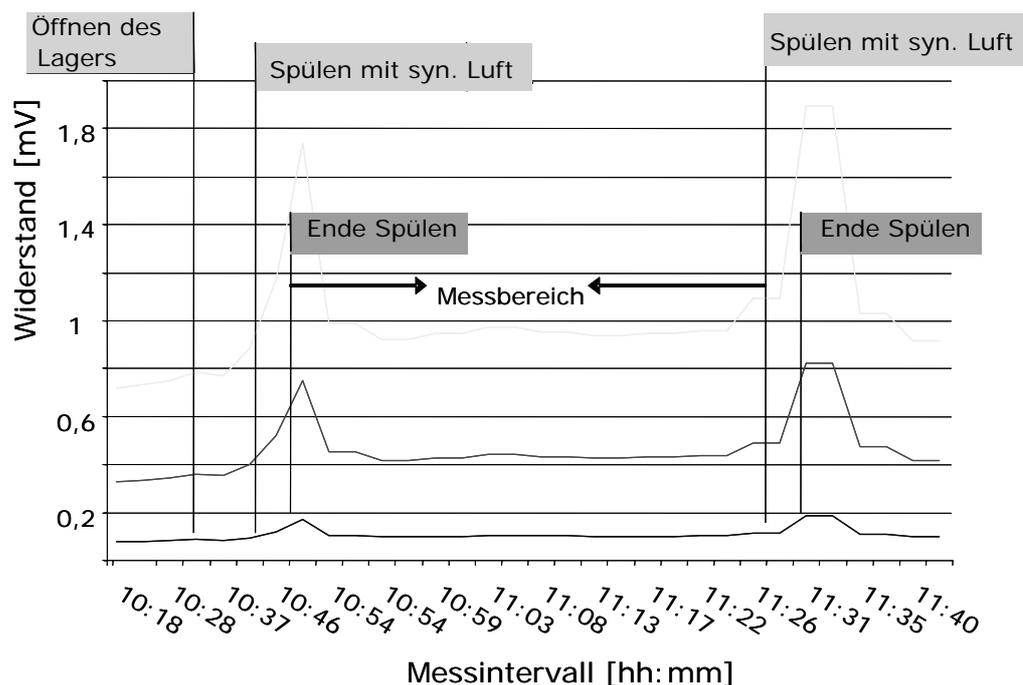


Bild 33: Messprotokoll eines halben Tages in der Reifungskammer.

Mit Hilfe des Funktionsmusters und dem skizzierten Aufbau (**Bild 32**) wurden wiederholt kontinuierliche Messungen der Kammeratmosphäre während mehrtägiger Reifungsprozesse durchgeführt. Nach Ventilation der Kammer wurden die Messungen gestartet, wobei zunächst mit synthetischer Luft gespült wurde. Folgend wurde die Kammerluft direkt in die Messküvette mit dem Sensor geleitet und etwa 25 Messzyklen wurden aufgezeichnet (**Bild 33**). Im Verlauf der Bananenreife wurden nicht charakteristische Änderungen der Sensorsignale festgestellt (**Bild 34**).

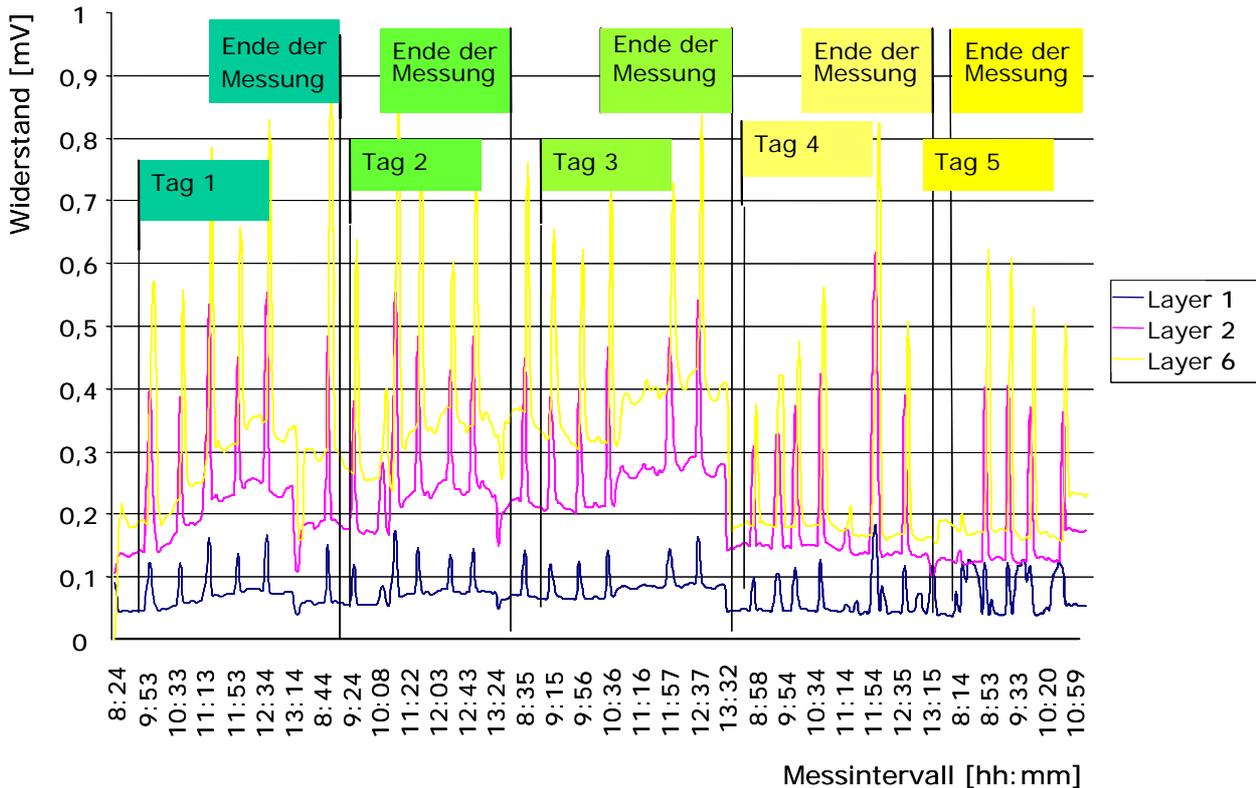


Bild 34: Gesamtverlauf einer Reifung, 15-21.8.2004, aufgezeichnet mit dem Funktionsmuster

Als Referenzdaten wurden in der Praxis übliche Reifeklassen verwendet. Messungen erfolgten im Verlauf der zunehmenden Bananenreife während des geregelten Reifungsprozesses in einer kommerziellen Anlage, wobei 4- bis 6-tägige Reifezyklen mit unterschiedlichen Umgebungsparametern (applizierte Ethylenkonzentration, Temperatur, Belüftungsintervall) beprobt wurden. Ein Tagesgang ist in **Bild 35** dargestellt, wobei die Temperaturkorrektur mit Hilfe des neuen Temperatursensors am Sensorkopf erfolgten und ein Datenbankfilter durch Spülen der Kammer bedingte Fehlmessungen eliminierte.

Auf der Basis der kontinuierlichen Analysen der Kammeratmosphäre während des induzierten Fruchtreifungsprozesses konnten Kalibrierungen auf den Bananenreifezustand erstellt werden, die jedoch einer Validierung nicht standhielten. In der Testset-Validierung (mit einem neuen Messdatensatz) wurde keine Korrelation mit dem tatsächlichen Frucht-reifestadium der Früchte festgestellt.

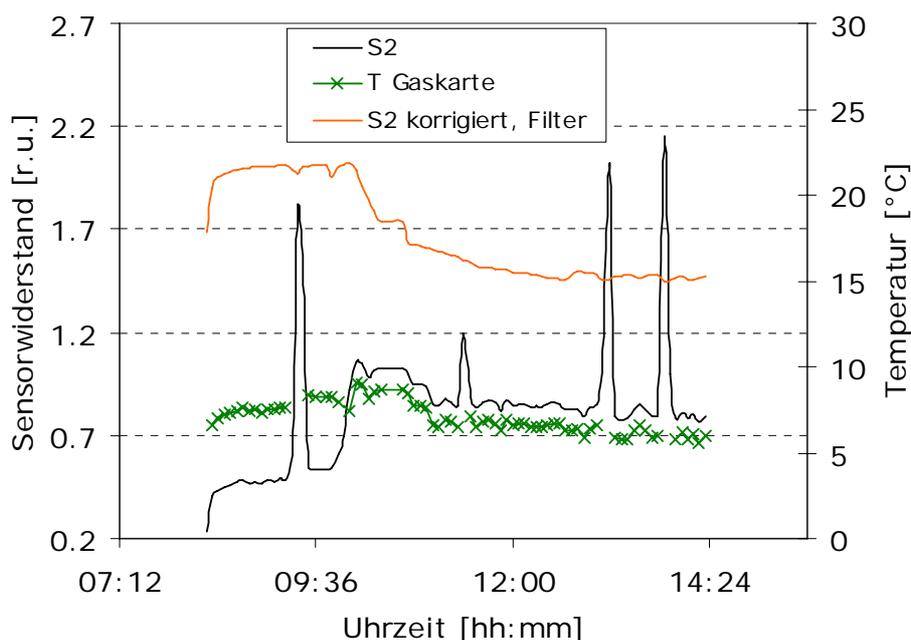


Bild 35: Ausschnitt aus einem Tagesgang der Messdaten mit Sensor 2 (S2000, UST).

1.5.4 Erkennung von Mikrobenbelastung

Die empfindlichen Produkte gartenbaulicher Kulturen sind leicht verderblich, bedingt durch ihre fortschreitende Reifeentwicklung, sehr schnellen physiologischen Veränderungen sowie der Infektion durch Mikroben. Geeignete Qualitätssicherungsmethoden könnten einen durch Verderb bedingten ökonomischen Schaden mindern. Eine mögliche Sensitivität von Multigas-Sensoren zur Mikrobendetektion bei pharmazeutischen Industrieprodukten wurde bei der ISOEN'02 präsentiert.

Versuchsreihen zur Produktsicherheit erfolgten an mit *Botrytis* kontaminierten Erdbeeren sowie an mit Ozon vorbehandelten Erdbeeren, um eine Infektion zu vermeiden. In eigenen ersten Versuchsreihen konnte die Kalibrierung auf *Botrytis* bei Erdbeeren mit Hilfe der elektronischen Nase durchgeführt werden, wobei eine Bonitur der Symptome als Referenz diente. Anhand der Versuchsergebnisse ist erkennbar, dass sich die Erdbeeren während einer jeweils drei Tage dauernden Lagerung verändert hatten. Nicht erkennbar war jedoch, ob die Veränderung auf einem veränderten Gaswechsel der Erdbeere (z.B. Bildung von Phytohormonen C_2H_4 , Methylgasmonat o.a.) bestand oder ob Stoffwechselprodukte der Mikroben nachgewiesen wurden. Es wird angenommen, dass die gemessene Sensorreaktion durch eine vermehrte Ethylenproduktion der Früchte provoziert wurde. Aufbauend auf den tendenziellen Resultaten erfolgten Multigas-Analysen sowie Bestimmungen der aeroben mesophilen Gesamtkeimzahl an Möhren vor und nach Hygienisierungsmaßnahmen.

Hierzu wurde die aerobe mesophile Gesamtkeimzahl auf Möhren aus konventionellem sowie ökologischem Anbau bestimmt. Die Möhren wurden mit ozoniertem Wasser oder Leitungswasser gewaschen. Weiterhin erfolgten Begasungen mit 5 %iger Essigsäure, so-

wie 5 %iger Milchsäure und Stickstoff, wobei Stickstoff in den Versuchsreihen zur zerstörungsfreien Bestimmung der Mikrobenbelastung auch für die Multigas-Analyse als Trägergas genutzt wurde. Die Messungen erfolgten im Durchfluss über 2 Tage. Nach 24 Stunden erfolgte wiederum die Bestimmung der Keimzahl. Die Ergebnisse dienen als Referenz für die Kalibrierung der elektronischen Nase.

Es wurden wie in allen Versuchsreihen zunächst die empfindlichsten Layer und in diesem Fall 2 Temperaturen mit Hilfe multivariater linearer Regressionsanalyse selektiert. Die Daten der zwei ausgewählten Kennwerte wurden mit den gemessenen Keimgehalten verglichen (**Tabelle 9**).

Tabelle 9: Aerobe mesophile Gesamtkeimzahl auf den Möhren nach dem Waschen

Varianten	Keimgehalt vor dem Waschen in KbE/g FM	Keimgehalt nach der Behandlung in KbE/g FM	Keimgehalt nach 24h Lagerung bei 19°C
Unbehandelte Kontrolle	8,80E+05	-	-
Wäsche mit Leitungswasser	-	3,2E+04	1,40E+05
Wäsche mit ozontem Wasser, (1,35 ppm)	-	2,4E+05	2,7E+05

Im vorliegenden Versuch ist durch den Waschprozess eine Keimreduktion um 1,5 Zehnerpotenzen erreicht worden, nach 24h-iger Lagerung kommt es jedoch zu einem erneuten Keimwachstum. Der Einsatz von Ozon erbrachte gegenüber der Kontrolle keine Verbesserung.

Bei den Begasungsvarianten Stickstoff bzw. Essigsäure/Stickstoff wurde eine Verminderung der Keimgehaltes nach der Lagerung um ca. $\frac{1}{2}$ Zehnerpotenz festgestellt. Bei der Begasungsvariante Milchsäure/Stickstoff wurde ein Anstieg des Keimgehaltes festgestellt. Die nur geringfügige Verschiebung des pH-Wertes bei Anwendung der schwächeren Säure könnte hier ein verstärktes Keimwachstum bewirkt haben. Auf den Platten konnte jedoch ein morphologisch anderes Keimspektrum beobachtet werden.

Tabelle 10: Keimgehalt in KbE/g FM vor und nach Hygienebehandlung auf der Basis von Begasung mit Stickstoff, Essigsäure mit Stickstoff als Trägergas bzw. Milchsäure mit Stickstoff als Trägergas sowie Ergebnisse der Multigas-Analyse.

	Varianten			
	Kontrolle	nach Begasung: N ₂	nach Begasung: Essigsäure/ N ₂	nach Begasung: Milchsäure/ N ₂
Aerobe mesophile Keimzahl auf Nähragar in KbE/g FM				
nach der Behandlung	8,9·10 ⁵	5,7·10 ⁶	3,4·10 ⁶	1,7·10 ⁶
nach 24 h (22°C)	2,0·10 ⁶	7,9·10 ⁵	6,8·10 ⁵	5,8·10 ⁶
Ergebnis der Multigas-Analyse				
nach der Behandlung				
210°C	9,19	8,17	8,78	9,37
376°C	0,39	0,38	0,41	0,43
nach 24 h (22°C)				
210°C	4,39	5,70	6,22	9,22
376°C	0,28	0,31	0,33	0,42

Betrachtet man die Mittelwerte (**Tabelle 10**) scheint eine Korrelation zwischen gemessener Keimzahl und vereinfachter Auswertung der Multigasanalyse an 2 Temperaturen, die eine hohe Variation aufwiesen, zu bestehen. Das multivariate Bestimmtheitsmaß von Multigasanalyse (Temperaturbereich 200-400°C, #Variablen=200) mit Hilfe einer PLS Regressionsanalyse und Keimgehalt liegt bei $R^2=0,39$. Der rms Fehler der Kalibrierung lag bei 65 % (**Bild 36**).

Diese Korrelation lässt sich jedoch vermutlich auf den Einfluss von Rest-Essigsäure zurückführen, die zu einer Unterscheidung dieser Proben von den übrigen führte.

Zur Untersuchung dieser Vermutung wurden Messungen mit 5 % iger Essigsäure bzw. N₂ ohne Probenmaterial durchgeführt.

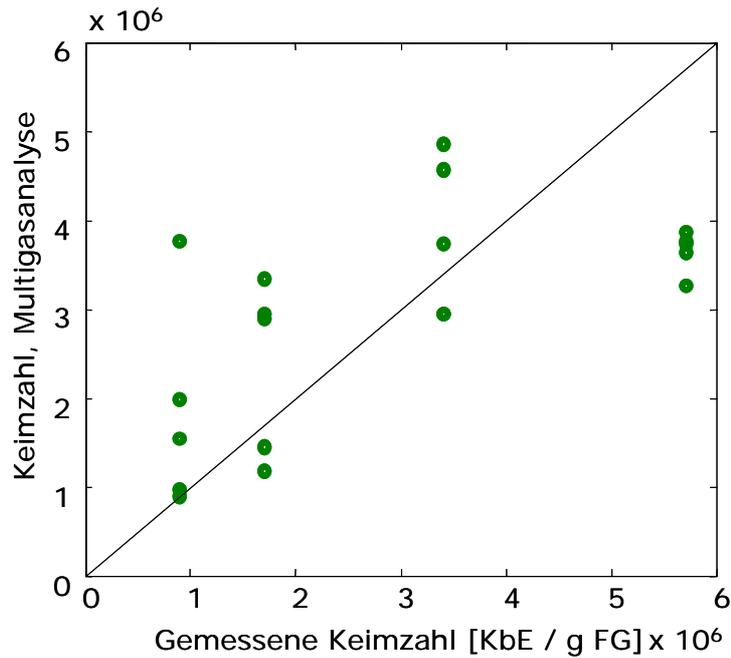


Bild 36: Gemessene und mit Hilfe der Multigasanalyse ermittelte Werte.

Ein Scoreplot der Hauptkomponentenanalyse zeigt, dass Gasproben mit Essigsäure von den Stickstoffproben unterschieden werden können (**Bild 37**). Die Regressionsanalyse für die verwendeten Variablen im gesamten Temperaturbereich und (**Bild 38**) zeigen, dass die Sensoren vor allem im Bereich 200-250°C sowie um 300°C sensitiv gegenüber Essigsäure erscheinen. Die ähnliche Signatur der Loadings des Tests mit Reinstsubstanzen und der Tests an unterschiedlich behandelten Möhren stützen die Annahme, dass die Korrelation in der Kalibrierung durch verbliebene Essigsäure bedingt ist.

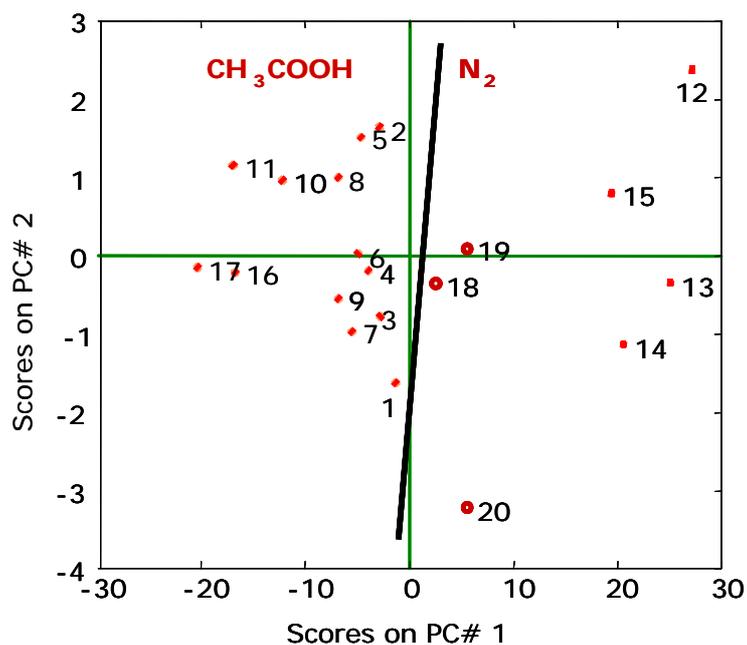


Bild 37: Scoreplot ermittelt mit Hilfe der Multigasanalyse im Headspace über reiner Essigsäurelösung (5 %) und nach Stickstoffflutung

Eine Validierung der zuvor aufgestellten Kalibrierung bestätigt dies dementsprechend: Wird die Messung nach 24 Stunden Lagerung als Test-set verwendet, liegt der Fehler der Validierung bei 147 %.

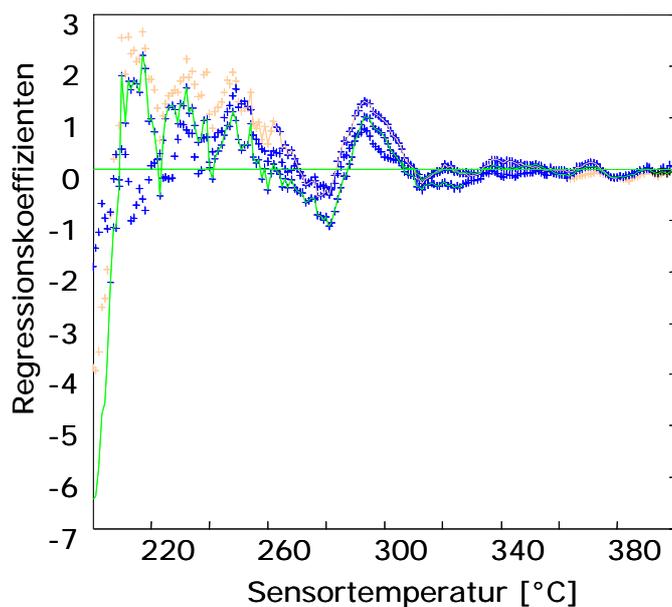
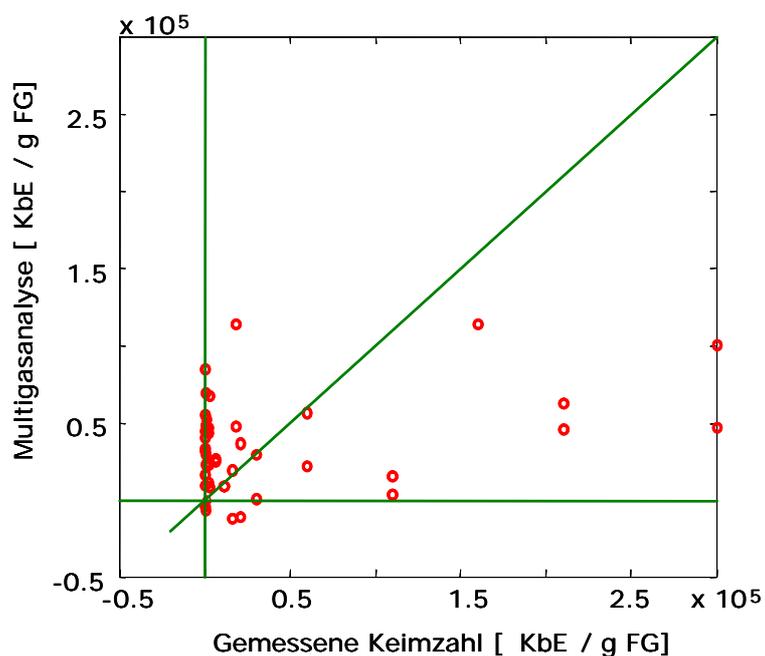
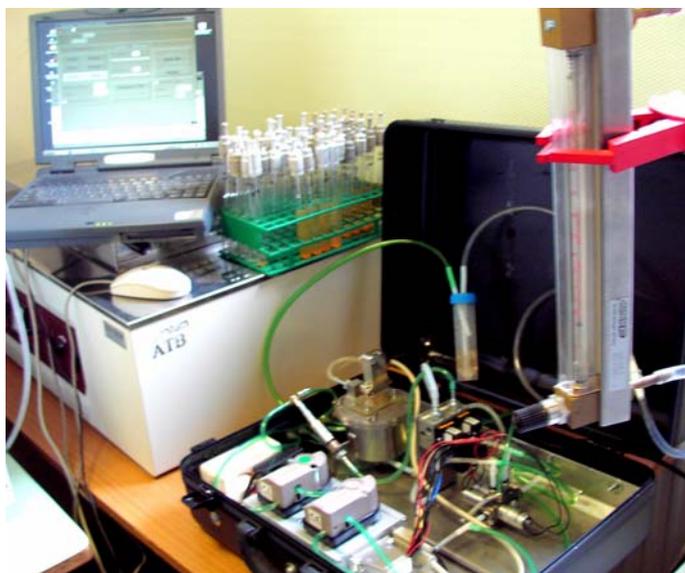


Bild 38: Regressionskoeffizienten von Sensorwiderstand als Funktion der Sensortemperatur bei Kalibrierung auf reine Essigsäure (orange) sowie die gemessene Keimzahl (blau).

Tests an den Verdünnungsreihen der Kontrolle vor Behandlung und der Essigsäurevariante direkt nach der Begasung weisen ebenfalls auf keine Reaktion des Sensors auf ein mögliches Stoffwechselprodukt in der Lösung in Abhängigkeit der Keimzahlkonzentration hin (**Bild 39**).



2 Zusammenfassung und voraussichtliche Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Zur Messung und Kontrolle der Qualität von Obst und Gemüse wurde ein portabler Multi-gas-Sensor entwickelt und hinsichtlich seiner Eignung untersucht, die qualitätsrelevanten Gaswechselprozesse zwischen Produkt und umgebender Atmosphäre zu erfassen. Ziel war es eine online-fähige Methode zur Produktzustandsanalyse in den Vor- und Nachertprozessen der Versorgungskette gartenbaulicher Kulturen zu erhalten.

Die Arbeiten wurden in zwei miteinander verflochtenen Arbeitsprogrammen (gesonderte Projekte) zur Entwicklung und Anpassung der mikroelektronischen Sensorik und zur Erprobung und Bewertung dieser Sensorik für die Qualitätsbestimmung an frischem Obst und Gemüse ausgeführt.

Zur Schaffung eines portablen Sensorsystems für den Praxiseinsatz wurden Voruntersuchungen zur Anordnung und Datenauswertung durchgeführt und ein geeignetes Laborgehärt mit der Möglichkeit geregelter Gasführung in einem klimatisierten Kuvettensystem aufgebaut.

Es wurden 7 verschiedene Halbleiterdotierungen an relevanten Reinstsubstanzen sowie an frischen Produkten erprobt und hinsichtlich ihrer Sensitivität selektiert. Korrekturalgorithmen wurden hinsichtlich des Temperatureinflusses auf den Sensor erarbeitet.

Erste Messreihen erfolgten an Reinstsubstanzen (verschiedene Aromastoffe sowie CO_2 und C_2H_4) und frischen Früchten. Im Verlauf der Laboruntersuchungen konnten Anforderungen an den Sensor für den Praxiseinsatz erarbeitet werden. Diese wurden zur Konstruktion eines portablen Funktionsmusters des Sensorsystems durch Jenasensoric e.V. genutzt.

Eine Datenbank wurde am ATB entwickelt, um die strukturierte Datenerfassung und Datenabfrage für die Systemkalibrierung und deren Validierung zu ermöglichen. Das Einlesen der Messdaten kann nun halb-automatisch erfolgen, wobei spezifische Datenbereiche selektiert und in eine Statistik-Software eingelesen werden. Für die Kalibrierung auf die Konzentration einer Reinstsubstanz oder einen charakteristischen Produktzustand sind Routinen für multivariate Methoden der Datenanalyse sowie zum Aufbau von Neuronalen Netzen verfügbar gemacht worden.

In umfangreichen Untersuchungen wurden Messungen mit verschiedenen Ethylenkonzentrationen durchgeführt, da die fruchteigene Ethylensynthese bei Verderb exponentiell ansteigt und somit einen charakteristischen Marker für den Produktzustand darstellt. Es wurden Gasproben von Reinstsubstanzen sowie aus dem Headspace von Früchten unterschiedlichen Reifegrades und nach Mikrobenkontamination gemessen, wobei gaschromatographische Vergleichsmessungen hinsichtlich der Ethylenkonzentration sowie teilweise der Aromakonzentration mittels solid phase microextraction (SPME, Supelco) erfolgten.

Ethylen konnte als Reinstsubstanz 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 von Mustererkennungsverfahren zeigte jedoch lediglich tendenziell eine Sensitivität des Sensors für die Erkennung von Ethylen in Gasgemischen mit Fruchtaromen sowie für die Klassifizierung des Reifegrades im Verlauf der Apfelfruchtentwicklung am Baum sowie Nachernteperiode verschiedener Früchte.

Umfangreiche Messreihen erfolgten vorrangig an frischen Äpfeln, Bananen und Möhren. Angepasste Routinen für Referenzanalysen zur Analyse des Fruchtgaswechsels (Fruchtatmungsrate, Transpirationsrate, chromatographische Bestimmung der C_2H_4 und Aromastoffentwicklung) sowie weiterer Analysen zur Charakterisierung des physiologischen Produktzustandes wurden hierzu aufgebaut.

Kalibriermodelle für die Überwachung der frischen Äpfel in kontinuierlichen Messungen im Verlauf der Fruchtentwicklung am Baum sowie der Apfel- und Bananenreifeentwicklung in institutseigenen Lagerzellen und kommerziellem Obstlager bzw. Fruchtreifekammer wurden entwickelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung der Multigas-Analyse als eine Methode zur Erkennung von Fingerprints bei heterogenen gartenbaulichen Produkten gegenüber Analyse von Reinststoffen erschwert ist und einer kontinuierlichen Anpassung der Kalibrieralgorithmen auf das Probenmaterial bedarf.

In Versuchsreihen zur Produktsicherheit wurde die mesophile anaerobe Gesamtkeimzahl bei Möhren nach Hygienisierungsmaßnahmen durch direkte Messungen des Headspace der Möhren sowie an Verdünnungsreihen bestimmt. Das Bestimmtheitsmaß von Multigas-Analyse und Keimgehalt lag bei $R^2=0,39$.

Ein verbessertes Diskriminierungspotential für verschiedene Fruchtreifestufen wurde angestrebt durch die komplementäre Datenerfassung mit Hilfe eines optischen Sensors sowie die Anwendung neuerer Algorithmen zur Auswertung multidimensionaler Daten, wie sie durch die Querempfindlichkeiten des Sensors gegeben sind.

Parallele Messungen mit dem Ziel der Sensorfusion erfolgten mit spektral-optischen, ebenfalls zerstörungsfreien Sensoren. Die Daten des spektral-optischen Sensors stellten orthogonale Informationen zur Multigas-Analyse in der Kalibrierung bereit, so dass eine Verbesserung der Kalibrierung zur Klassifizierung von gelagerten Äpfeln bezogen auf deren Verweildauer im Lager erzielt wurde. Die Validierung der erarbeiteten Algorithmen zeigte jedoch, dass etwa 10 % der Varianzen durch die Multigas-Analyse und der überwiegende Anteil durch die spektral-optisch erhobenen Daten erklärt wurden.

Wertvolle Informationen über aktuelle Fragestellungen in der Entwicklung der Multigas-Sensorik konnten vor allem durch die Partnerschaft im Europäischen Netzwerk NOSE II erhalten werden. Die erarbeiteten Ergebnisse zur Multigas-Analyse wurden im Rahmen von NOSE II sowie in deutschsprachigen Fachzeitschriften publiziert. Ein englischsprachiger referierter Artikel zu angepassten Validierungsmethoden ist in Vorbereitung.

3 Publikationen der Ergebnisse

Publikationen im Rahmen des Vorhabens

- WIESNER K., HEROLD B., EBERT G., LINKE M., ZUDE M. (2002):** Elektronische Nase für die Reifebestimmung bei Obst. Jahrestagung der Deutschen Gartenbauwissenschaftlichen Gesellschaft, 27.02.-01.03.2002, Braunschweig
- ZUDE M., HIELSCHER-TÖLZER CH., LINKE M., HEROLD B. (2002):** Fruit quality monitoring using a multi-gas sensor. XXVIth International Horticultural Congress & Exhibition (IHC2002), 11.-17. August, Toronto, Canada
- ZUDE M., HEROLD B., REISCH R., AHLERS H., KEIL T. (2002):** Innovationen für die Landwirtschaft. Poster, 2. Statusseminar IHK Potsdam, Sept. 2002
- ZUDE M., HIELSCHER-TÖLZER CH., DE MERLO B., AHLERS H. (2002):** Apple fruit quality monitoring by means of a multi gas sensor. Proceedings ISOEN02, ISBN 88-7999-450-6: 249-252
- ZUDE M., WIESNER K., LINKE M., HIELSCHER-TÖLZER CH., HEROLD B., REISCH R., AHLERS H., KEIL T. (2003):** Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multi-gas-Sensors. 3. Statusseminar IHK Potsdam, Sept. 2003
- ZUDE M., LINKE M., AHLERS H., REISCH R., HEROLD B. (2002):** Qualitätsmonitoring im Fruchtcontainer. Landtechnik 57: 218-219
- HIELSCHER-TÖLZER CH., HEROLD B., ZUDE M. (2003):** Einsatz eines elektrochemischen Sensors in der Obstlagerung. Jahrestagung der Deutschen Gartenbauwissenschaftlichen Gesellschaft, 26.-28.02.2003, Weihenstephan
- ZUDE M., HIELSCHER-TÖLZER CH., HEROLD B., REISCH R., AHLERS H. (2003):** Bestimmung des Fruchtzustandes im Lager mit Hilfe von Multigas-Sensoren / Determination of the state of fruit during storage by means of electrochemical sensors. Landtechnik 58: 100-101.
- ZUDE M., BIRLOUEZ-ARAGON I., GEYER M., RUTLEDGE D.N. (2004):** Fruit quality monitoring by with rapid, diagnostic methods. Engineering the Future - Proceedings AgEng: 1124-1125
- ZUDE M., IDLER CH., SCHLÜTER O., BIRLOUEZ-ARAGON I. (2005):** Qualitätsveränderungen von geschnittenen Möhren bei mehrtägiger Frischhaltung. Jahrestagung der Deutschen Gartenbauwissenschaftlichen Gesellschaft, 23.-26.02.2004, Geisenheim
- ZUDE M., JOUAN-RIMBAUD BOUVERESSE D. (2005):** Comparison of chemometric validation methods regarding the dimensionality, fitting statistics and test set evaluation. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (in preparation)

Diplomarbeiten

- WIESNER K. (2002):** Messung von flüchtigen Substanzen an Apfelfrüchten mit Hilfe einer elektronischen Nase. Diplomarbeit, Fachgebiet Obstbau, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Humboldt-Universität zu Berlin
- HIELSCHER-TÖLZER C. (2003):** Einsatzmöglichkeiten eines elektrochemischen Sensors im Obstlager. Diplomarbeit, Fachgebiet Gartenbautechnik, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Humboldt-Universität zu Berlin

Öffentlichkeitsarbeit

11/2002 Fernsehbeitrag im SFB; Sendung: Einsteins Erben

06-09/2003 Teilnahme am Programm „Wissenschaft im Dialog“ mit einem Exponat auf dem „Chemieschiff“, das im Rahmen des Jahres der Chemie 2003 mit einer Ausstellung auf Deutschlands Wasserstrassen unterwegs war.

10/2004 Messung der Reifeentwicklung bei Äpfeln" für die Fernsehsendung "Modern Times" im ORF (Aufnahme 16./17.09.2004, Erstsendung 08.10.2004)

4 Abstract

Process Control in Fresh Fruit and Vegetable by Means of Multigas Analysis

In the frame of this project a portable multigas sensor for monitoring the quality of fresh fruit and vegetable was developed and tested regarding the sensor's sensitivity for recording quality-relevant changes in gas exchange rates of the product. The aim was to obtain an innovative tool for online analysis of the physiological stage of horticultural products feasible for pre- and post-harvest applications. The working tasks were performed in two interlaced working programmes (separate projects) for (i) the development and construction of the microelectronic sensor technology and (ii) the testing and evaluation of this sensor technology for the quality assessment in fresh fruit and vegetable.

At the ATB, preliminary investigations in the development of a multigas sensor system were accomplished regarding the data organisation and analysis. In parallel a suitable laboratory set-up with the possibility of regulated gas conductance in an air-conditioned cuvette system was set-up. The response of 7 differently doped semiconductors was tested at relevant concentrations of pure substances of native fruit compounds as well as on fresh products. Four layers were selected with respects to its sensitivity. Correction algorithms were compiled regarding the temperature influence on the specific layers.

In the laboratory, experimental series were carried out on different aromas as well as CO₂ and C₂H₄ with such adapted system. In the process of the laboratory tests, sensor and application requirements were pointed out for the practical application. These were used for the construction of a portable operating model of the sensor system by the industrial partner ahler sensors. A SQL data base was developed at the ATB, in order to make the structured data acquisition and data inquiry possible for the system calibration and its validation. Recorded data can be saved and pre-processed with semi-automatically routines, whereby characteristic data areas are selected and loaded into Matlab. Routines for multivariate data analysis as well as for the setting up neural nets have been enabled for the calibration on the concentration of a pure substance or a specific product maturity stage.

Particularly, extensive investigations were accomplished on different ethylene concentrations, since the ethylene production in climacteric fruit rises exponentially after decay as well as in advanced maturity stages, thus representing a characteristic marker for the product condition. Pure ethylene subjected to the sensor was detected with high signal to noise ratio in the concentration range from 20 to 100 ppm. This range corresponds to the ethylene delivery of one mature apple.

In further experiments gas samples were taken from the headspace of horticultural products as apples, strawberries, and carrots at different degrees of maturity and after microbe contamination, whereby comparative measurements by gas chromatography took place regarding the actual ethylene and aroma concentration. The data processing by pattern recognition procedures showed only a very weak sensitivity of the sensor for the recognition of ethylene in gas mixtures with native and artificial fruit volatiles.

Extensive experimental series were carried out with priority on fresh apples, bananas and carrots to find characteristic finger prints of different maturity stages. Measuring protocols were adapted on the fruit and vegetable properties for the acquisition of reference data regarding the product gas exchange as the fruit respiration rate, transpiration rate, chromatographic analysis of the C_2H_4 and aroma evolution by means of solid phase micro-extraction (SPME, Supelco). Further characterisation of the physiological product stage was carried out by analysis of starch hydrolysis and texture properties.

Calibration models were developed for monitoring fresh apples in the process of fruit development on tree as well as during apple and banana ripening in storage cells on a laboratory scale and in commercial fruit storage and ripening chambers. The calibration error and validation results show that the application of multigas analysis as a method for the recognition of finger prints from heterogeneous horticultural products appears not reproducible. In test series aiming the product safety the mesophile anaerobic number of microbes was determined on carrots after sanitizing measures by direct measurements of the carrot headspace as well as on dilution series. The coefficient of determination of multigas headspace analysis and microbe content was $R^2=0.39$. An improved discrimination potential for different fruit maturity stages was approached by parallel data acquisition using the multigas sensor and an optical sensor as well as the application of algorithms for the evaluation of multi-dimensional data (ParaFac). Parallel measurements with the goal of sensor fusion took place with a spectrophotometer measuring likewise non-destructively. The data of the spectral-optical sensor gave orthogonal information to the multigas analysis, so that an improvement of the calibration was obtained for the classification of stored apples related to the storage duration. Validating the compiled algorithms showed however that approximately 10 % of the variances were explained by the multigas analysis, while the predominant portion was captured by the spectral-optically raised data.

In the present project, valuable information about current questions in the development of the multi-gas sensor technology was received particularly by the partnership in the European network NOSE II. The project results to the multigas analysis were published in the framework of NOSE II as well as in technical periodicals. A paper in English language on the adaptation of validation methods on multidimensional data is in preparation.

5 Literaturverzeichnis

Für die Literaturrecherche wurde vorrangig das ISI WEB of KNOWLEDGE sowie die Recherchemöglichkeiten der Deutschen Staatsbibliothek Berlin genutzt. Für die Patentrecherche wurde die Europäische Datenbank http://ep.espacenet.com/search97cgi/s97_cgi.exe?Ation=FormGen&Template=ep/EN/home.hts) verwendet.

- AHLERS H. et al. (1998):** Multigas-SENSORiCCARD® für eine Reihe von Applikationen in der Umwelt-, Medizin- und Lebensmitteltechnik. 10. Workshop "Mikrotechniken und Mikrosensoren für Umwelt, Biologie und Medizin" Jena, Oktober 1998
- BALTERS W. (1989):** Lebensmittelchemie. Springer - Lehrbuch. 2.Auflage
- BENADY M., SIMON J.E., CHARLES D.J., MILES, G.E. (1995):** Fruit ripeness determination by electronic sensing of aromatic volatiles. American Society of Agricultural Engineers 38: 251-257
- BOHNENSTENGEL F. (1993):** Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die gaschromatographische Spurenanalyse von flüchtigen Verbindungen am Beispiel von Modellsystemen und industriell produzierten Fleischaromen. Dissertation Technische Universität Berlin. Institut für Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie
- BREZNES J., LLOBET E., VILANOVA G., SAIZ X., CORREIG E. (2000):** Fruit ripeness monitoring using an electronic nose. Sensors and Actuators B69: 223-229
- BRODA S., ZELLNER S., HANKE A., SCHALLER R., HABEGGER R., SCHNITZLER W.H. (1998):** Einsatz einer 'elektronischen Nase' zur schnellen Charakterisierung der flüchtigen Aromastoffe von Möhrensorten. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 94: 77-80
- BÜCKING H. (2000):** Künstliche Nase; Entwicklung eines on-line Diagnosesystems für mikrobiologische Kontaminationen. Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT). <http://www.uft.uni-bremen.de/pflanzenanatomie/nase>, Stand: 02/2002
- CORREA E.C., BARREIRO P., RUIZ-ALTISENT M., MIRO R., ECHEVERRIA G., GRAELL J., LÒPEZ M.L. (2002):** Use of a QCM electronic nose to evaluate the aromatic quality in apples. In: Zude *et al.*, Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering, Proceedings of the 6th Int. Symposium, Institut für Agrartechnik Bornim: 531-536
- DI NATALE C., MAGAGNANO A., ZUDE M., HEROLD B., D'AMICO A. (2002a):** Naso elettronico e spettroscopia-VIS: tecniche ifenate per la predizione delle caratteristiche della frutta. Postraccolta die prodotti ortoflorofruccicoli. III. Workshop nazionale der Gruppo di Lavoro Postraccolta della SOI (Società Orticola Italiana, Pisa, Italien, 24.-25. März 2001: 153-156
- DI NATALE C., ZUDE M., MAGAGNANO A., HEROLD B., D'AMICO A. (2002b):** Electronic nose and VIS-spectral data fusion for the predicton of fruits characteristics. In: Zude *et al.* (eds). Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering, Proceedings on the 6th International Symposium (11.-14.September 2001): 543-548
- DI NATALE C., ZUDE M., MAGAGNANO A., PAOLESE R., HEROLD B., D'AMICO A. (2002c):** Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: application to the measurement of peach fruit characteristics. Analytica Chimica Acta 459: 107-117
- DIEPENBROCK W., FISCHBECK G., HEYLAND K.U. (1999):** Spezieller Pflanzenbau, 3., neubearbeitete und ergänzte Auflage, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart
- EHRMANN (1997):** Gassensormikrosystem auf der Basis SiO₂-beschichteter Leitfähigkeitsdetektoren. Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6012, Oktober 1997
- EUROSTAAT- DATENBANK (2000):** „Cronos“, C.L.A.M.,Eurofruit, ZMP

- GARDNER J., BARTLETT P. (1994):** A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B* 18-19: 211-220
- GARDNER J., BARTLETT P. (1996):** Electronical noses development and future prospects *Trends in Analytical Chemistry*: 486 - 493
- GEYER M., HERPPICH W.B., LINKE M. (1999):** Nicht-destruktive Verfahren zur Bestimmung des Wasserzustandes als Ausdruck der Frische von Gemüse. XXXIV. Vortragstagung Zerstörungsfreie Qualitätsanalyse. DGQ Freising-Weihenstephan, 22-23. März 1999
- GOSCHNICK, EHRMANN (1998):** KAMINA (Karlsruher Mikronase), Mitteilung des FZ Karlsruhe
- HANRIEDER D. (1997):** Elektronische Nase - Einsatz für Qualitätsuntersuchungen von Lebensmittel. Schlussbericht zur Forschungsprojektförderung des BMBF. Fachhochschule Anhalt. Hochschule für Technik. Wirtschaft und Gestaltung. Fachbereich Landwirtschaft. Ökotrophologie und Landespflege
- HERRMANN K. (1991):** Die Aromastoffe des Obstes. Teil 1: Allgemeine Angaben zu den Aromastoffen, ihren Schwellenwerten und ihrer Zusammensetzung. *Erwerbsobstbau* 33: 4-7
- HERRMANN K. (1992):** Vorkommen, Gehalte und Bedeutung von Inhaltsstoffen des Obstes und Gemüses, *Die Industrielle Obst und Gemüseverwertung*
- HERRMANN K. (2001):** Inhaltsstoffe von Obst und Gemüse. Stuttgart (Hohenheim). Ulmer Verlag.
- HERRMANN K. (2002):** Vorkommen, Gehalte und Bedeutung von Inhaltsstoffen des Obstes und Gemüses, *Die Industrielle Obst und Gemüseverwertung*
- HIRSCHFRLDER M., ULRICH D., HOBERG E., HANRIEDER D. (1998):** Schnelle Unterscheidung von Erdbeersorten durch einen Gassensor-Array. *Gartenbauwissenschaft* 63: 185-190
- HOLZER M. (1976):** Schwefelhaltige Aromastoffe- in Bier Rettich und Spargel- und deren Genese, Dissertation In Com Sonderband 1997 *Chromatography*: 153- 166
- HYUNG G.B., PERSAUD K.C., KHAFFAF S.M., HOBBS P.J., MISSELBROOK T.H. (1997):** Application of unsupervised clustering methods to the assessment of malodour in agriculture using an array of conducting polymer odour sensors. *Computers and Electronics in Agriculture*. 17: 233-247
- KADEN T. (1993):** Entwicklung einer Ansteuerung für einen Multi Gassensor. Diplomarbeit TU Dresden
- KADER A. (1992):** Postharvest Technology of Horticultural Crops. University of California, Division of Agriculture and Natural Resources, Second Edition
- KELLER P.E. (2002):** Electronic/Artificial Noses. <http://www.dsclab.ece.ntua.gr/~kblekas/nose;> Stand:01/2002
- KRAUß H., NÖTZEL A., WEIMAR U., GÖPEL W. (1997):** Odours and avours identified with a Modular Sensor System. *Sensors and Actuators* 43B: 24-33
- MAUL F., SARGENT S.A., BALADA M.O., BALDWIN E.A., HUBER D.J., SIMS C.A. (1998):** Aroma volatile profiles from ripe tomatoes are influenced by physiological maturity at harvest: an application for electronic nose technology. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 123: 1094-1101
- MIELLE P. (1996):** 'Electronic noses': Towards the objective instrumental characterization of food aroma. *Trends in Food Science & Technology* 7:
- MINDRUP R.F. (1998):** Analyses of flavour and aroma volatiles in whole fruits using SPME/GC. Sample Handling. Supelco. Bellefonte PA. USA, Vol 17. No.3
- MOLTÓ E., SELFA E., FERRIZ J., CONESA E., GUTIERREZ A. (1999):** An aroma sensor for assessing peach quality. *Journal Agricultural Engineering Research* 72: 311-316
- MÜLLER, HORNER (1986):** Chemosensors with pattern recognition. *Siemens-FuE-Berichte* Bd. 15: 3

- NÖTZEL H., WEIMAR U., GÖPEL W. (1997):** Hybrid modular sensor systems: a new generation of electronic noses. Conf. Proc. Sensor 97, Vol. 1, Nürnberg: 95-100
- RUTLRDGE D.N. (1999):** ASTEQ 1st Collaborative Test Meeting, Report on EU Concerted Action FAIR5-CT97-3516 Meeting, 22-26 Februar 1999, IFR Norwich/UK
- SAEVELS S., DI NATALE C., NICOLAÏ B. (2001):** Electronic nose technology to evaluate picking date of apples. In: Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering, Proceedings on the 6th International Symposium (11.-14.September 2001): 537-541
- SCHALLER E., BOSSET J.O., ESCHER F. (1998):** Electronic Noses and their application to food. Review article. Lebensm.-Wiss. u. Technol. 31: 305-316
- SCHIERBAUM K.D., WEIMAR U., GÖPEL W. (1991):** Technologies of SnO₂-based Chemical Sensors: Comparison between Polycrystalline, Thin Film, and Thick Film Structures, Conf. Proc. Sensor 91, Nürnberg (FRG), 123-138
- SCHNITZLER W.H., BRODA S., SCHALLEER R., ZELLNER S. (2000):** Characterization of internal quality of vegetables by headspace gaschromatography and "electronic nose". Proc.XXV IHC -Part 7, Ed. M Herregods, Acta Hort 517
- SCHREIBER F., FITZNER K. (2000):** Wissenschaftsdienst der Technischen Universität Berlin. Ausgabe Jahrgang 1 (Nr.2). September 2000
- SIMON J.E., HETZRONI A., BORDELON B., MILES G.E., CHARLES D.J. (1996):** Electronic sensing of aromatic volatiles for quality sorting of blueberries. Journal of Food Science 61: 967-969
- SINESIO F., DI NATALE C., QUAGLIA G.B., BUCARELLI F.M., MONETA E., MACAGNANO A., PAOLESSE R., D'AMICO A. (2000):** Use of electronic nose and trained sensory panel in the evaluation of tomato quality. Journal Science Food Agriculture 80: 63-71
- ULRICH D., KRUMBEIN A., RAPP A. (1997):** Gaschromatographische Analyse der Aromastoffe von Erdbeere. Kirsche und Tomate nach Festphasen-Mikroextraktion. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 93: 311-31
- WEIMAR U, (1998):** Elektronische Nasen: Gestern, Heute, Morgen, 3. ITG/GMA Fachtagung Sensoren & Meßsysteme, Bad Nauheim
- WMA AIRSENSE ANALYSETECHNIK GMBH, (2000): Anleitung zur elektronischen Nase
- YOUNG H., ROSSITER K., WANG M., MILLEER M. (1999):** Charaterization of Royal Gala apple aroma using electronic nose technology - potential maturity indicator. Journal of Agricultural and Food Chemistry 47: 5173-5177

Bildverzeichnis

Bild 1: Zeitliche Projektplanung	7
Bild 2a: Ausgangskomponenten zu Projektbeginn	13
Bild 2b: Aufbau der Multigas-SENSORiCCARD®	13
Bild 3: Messsignale von 3 Sensoren während eines Heizzyklus (100-400°C)	14
Bild 4: Darstellung des Versuchsaufbaus Thermografiekamera	15
Bild 5: Thermografiebilder (Falschfarbendarstellung) des Sensorkopfes im Verlauf des Heizzyklus, Dreifach GGS +1 (Sensortyp 20223)	15
Bild 6: Veränderung der Kerntemperatur am Sensor in Abhängigkeit von der laminaren Anströmgeschwindigkeit.....	16
Bild 7a: Erster Messaufbau mit der Möglichkeit parallele Referenzdaten zum Fruchtgaswechsel durchzuführen	17
Bild 7b: Schematische Ansicht eines Messaufbaus mit der Möglichkeit parallele Referenzdaten zum Fruchtgaswechsel durchzuführen	17
Bild 8a: Klimatisiertes Küvettensystem mit zwei integrierten Multigas-Sensoren.....	18
Bild 8b: Gasführung im Küvettensystem	19
Bild 9a: Funktionsmuster des Multigas-Sensorsystems mit Möglichkeit zur Luftführung von Referenz- und Messgas; Seitenansicht mit Schnellverschlüssen in der kleineren Darstellung rechts unten.....	20
Bild 9b: Gasführung im Funktionsmuster	21
Bild 10: Zeitschiene des Messprotokolls bei unterschiedlichen Temperaturen	22
Bild 11: Einfluss unterschiedlicher <i>Headspace</i> -Temperaturen auf das Messsignal	23
Bild 12: Abweichung des Messsignals bei unterschiedlichen Temperaturen	24
Bild 13: Darstellung der normierten Messdaten nach der Temperaturkorrektur (Sensortyp 20223)	25
Bild 14: Messanordnung zur manuellen Probenzuführung, z.B. bei Verwendung von Anreicherungsverfahren sowie Messung von Reinstsubstanzen.....	26
Bild 15: Graphische Darstellung der Messroutine	27
Bild 16: Reaktion von drei Layern auf das Trägergas sowie das Fruchtreifehormon Ethylen.....	28
Bild 17: Beispiel einer Maske zum Einlesen der Messsignale und Q-Werte	29
Bild 18: Graphische Darstellung der Messroutine	33
Bild 19: Reaktion unterschiedlicher Layer gegenüber Butylacetate, 2-Methyl-1-butanol und Ethylen, gemessen bei 350°C.....	33
Bild 20: Erkennung von unterschiedlichen Fruchtaromastoffen nach 20 min Messdauer, dargestellt mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse	34
Bild 21: Graphische Darstellung der Messroutine	34
Bild 22: Erkennung unterschiedlicher Ethylenkonzentrationen als Reinstsubstanzen	36

Bild 23: Veränderungen des Messsignals (exemplarisch für Layer 2 (S2000, UST) angegeben) bei Zugabe von synthetischem CO ₂ , wobei die Fehlerbalken die normale Variation des Sensorsignals von 3 % zeigen.....	38
Bild 24: Messprotokoll bei unterschiedlichen Temperaturen und SPME-Anwendung.....	41
Bild 25: Gaschromatographische Trennung von Apfelaromastoffe der Sorte 'Golden Delicious' nach Extraktion mit der Headspace-SPME von Äpfeln in der Lagerung, gemessen bei 4°C (oben) und 22°C (unten)	42
Bild 26: Einfluss der Produkttemperatur, exemplarisch auf die Gaswechselrate einer flüchtigen Substanz mit Retentionszeit=10,495 Minuten.....	43
Bild 27: Exemplarische Messsignale (Layer 2) bei 4 Temperaturen zwischen 0,5 und 22°C der elektronischen Nase (--▲--) und Headspace-Gaschromatographie (—○—).....	44
Bild 28: Schematische Darstellung des Fruchtgaswechsels von Äpfeln mit klimakterischem Fruchtreifeverlauf	45
Bild 29: Fruchtrespirationsrate im Verlauf der Fruchtentwicklung bei der Sorte 'Elstar'	47
Bild 30a: Veränderung der Sensorreaktion während des Reifeverlaufs bei der Apfelsorte 'Elstar'	48
Bild 30b,c: Veränderung der Sensorreaktion während des Reifeverlaufs bei der Apfelsorte 'Elstar'	49
Bild 31: Typische Apfelspektren vor und nach der Lagerung im Kühllager	50
Bild 32: Messanordnung während der Messung in der Reifungskammer mit Hilfe des Funktionsmusters (siehe Bild 8)	52
Bild 33: Messprotokoll eines halben Tages in der Reifungskammer	53
Bild 34: Gesamtverlauf einer Reifung, 15-21.8.2004, aufgezeichnet mit dem Funktionsmuster	54
Bild 35: Ausschnitt aus einem Tagesgang der Messdaten mit Sensor 2 (S2000, UST).....	55
Bild 36: Gemessene und mit Hilfe der Multigasanalyse ermittelte Werte.	58
Bild 37: Scoreplot ermittelt mit Hilfe der Multigasanalyse im Headspace über reiner Essigsäurelösung (5 %) und nach Stickstoffflutung	59
Bild 38: Regressionskoeffizienten von Sensorwiderstand als Funktion der Sensortemperatur bei Kalibrierung auf reine Essigsäure (orange) sowie die gemessene Keimzahl (blau).....	59
Bild 39: Links: Versuchsanordnung zur Messung der Gaszusammensetzung in den Lösungen (Verdünnungsreihen) durch Einleiten des Trägergases in die wässrige Verdünnung; Rechts: Gemessene und mit Hilfe der Multigasanalyse ermittelte Werte in den Verdünnungsreihen.....	60

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitspakete der Projektpartner im Projektzeitrahmen	7
Tabelle 2: Kommerzielle Lösungen	11
Tabelle 3: Exemplarischer Temperaturverlauf in der Kühlkammer und Messküvette	22
Tabelle 4: Messsignal in mV bei 300°C exemplarisch von drei Layern bei Messung (n=30) in synthetischer Luft	28
Tabelle 5: Einfluss von unterschiedlichen C ₂ H ₄ -Konzentrationen auf die Messsignale der elektronischen Nase in mV (n=30)	35
Tabelle 6: Bestimmtheitsmaß der Ethylenbestimmung in Gasgemischen mit Hilfe von Neuronalem Netz bei unterschiedlichen Methoden der Datenvorverarbeitung	37
Tabelle 7: Reaktion der elektronischen Nase (S1000 [mV]) auf unterschiedliche CO ₂ -Konzentrationen bei 350°C	39
Tabelle 8: Klassifizierung von Lageräpfeln mit Hilfe von Sensorfusion.....	51
Tabelle 9: Aerobe mesophile Gesamtkeimzahl auf den Möhren nach dem Waschen.....	56
Tabelle 10: Keimgehalt in KbE/g FM vor und nach Hygienebehandlung auf der Basis von Begasung mit Stickstoff, Essigsäure mit Stickstoff als Trägergas bzw. Milchsäure mit Stickstoff als Trägergas sowie Ergebnisse der Multigas-Analyse	57

**In der Reihe
Bornimer Agrartechnische Berichte**

sind bisher erschienen:

Heft 1	Technik und Verfahren der Landschaftspflege	1992
Heft 2	Beiträge zur Lagerung und Verarbeitung pflanzenbaulicher Produkte	1993
Heft 3	Technik und Verfahren in der Tierhaltung	1993
Heft 4	Technik und Verfahren der Landschaftspflege und für die Verwendung der anfallenden Materialien	1994
Heft 5	Verfahrenstechnik der Aufbereitung, Lagerung und Qualitätserhaltung pflanzlicher Produkte	1994
Heft 6	Biokonversion nachwachsender Rohstoffe und Verfahren für Reststoffbehandlung	1994
Heft 7	Preußische Versuchs- und Forschungsanstalt für Landarbeit und Schlepperprüffeld in Bornim 1927 bis 1945	1995
Heft 8	Qualitätssicherung und Direktvermarktung	1996
Heft 9	Konservierende Bodenbearbeitung auf Sandböden	1996
Heft 10	Anwendung wärme- und strömungstechnischer Grundlagen in der Landwirtschaft	1996
Heft 11	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1996	1996
Heft 12	Aufbereitung und Verwertung organischer Reststoffe im ländlichen Raum	1996
Heft 13	Wege zur Verbesserung der Kartoffelqualität durch Verminderung der mechanischen Beanspruchung	1997
Heft 14	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1997	1997
Heft 15	Technische und ökonomische Aspekte der Nutztierhaltung in großen Beständen	1997
Heft 16	11. Arbeitswissenschaftliches Seminar	1997
Heft 17	Nachwachsende Rohstoffe im Land Brandenburg Stand Aktivitäten und Perspektiven einer zukunftsfähigen und umweltgerechten Entwicklung	1998
Heft 18	Qualität von Agrarprodukten	1998
Heft 19	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1998	1998
Heft 20	Beiträge zur teilflächenspezifischen Bewirtschaftung	1998
Heft 21	Landnutzung im Spiegel der Technikbewertung – Methoden Indikatoren, Fallbeispiele	1998

Heft 22	Kriterien der Nachhaltigkeit in der Verfahrensentwicklung für die Nutztierhaltung	1999
Heft 23	Situation und Trends in der Landtechnik / Erneuerbare Energien in der Landwirtschaft	1999
Heft 24	Institut für Landtechnik der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin 1951 bis 1965	1999
Heft 25	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1999 / 2000	2000
Heft 26	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2001	2001
Heft 27	Approaching Agricultural technology and Economic Development of Central and Eastern Europe	2001
Heft 28	6 th International Symposium on Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering	2001
Heft 29	Measurement Systems for Animal Data and their Importance for Herd Management on Dairy Cow Farms	2002
Heft 30	Produktion, Verarbeitung und Anwendung von Naturfasern	2002
Heft 31	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2002	2002
Heft 32	Biogas und Energielandwirtschaft - Potenzial, Nutzung, Grünes Gas TM , Ökologie und Ökonomie	2003
Heft 33	Sozioökonomische Aspekte zu Perspektiven des Offenlandmanagements	2003
Heft 34	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2003	2003
Heft 35	Energieholzproduktion in der Landwirtschaft Potenzial, Anbau, Technologie, Ökologie und Ökonomie	2004
Heft 36	High-Tech Innovationen für Verfahrensketten der Agrarproduktion. Statusseminar 2003	2004
Heft 37	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2004	2004
Heft 38	Die Landmaschinenprüfung in der DDR 1951-1991 und ihre Vorgeschichte	2004
Heft 39	Energieverlust und Schimmelpilzentwicklung bei der Lagerung von Feldholz-Hackgut	2005
Heft 40	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2005	2005
Heft 41	Demonstration der Langzeitwirkung bedarfsorientierter Fungizidbehandlung mit dem CROP-Meter	2005

Heft 42	Biochemicals and Energy from Sustainable Utilization of herbaceous Biomass (BESUB)	2005
Heft 43	Ozontes Waschwasser zur Qualitätssicherung leichtverderblicher Produkte - Entwicklung einer <i>Fuzzy-Logic</i> -Steuerung des Waschprozesses	2005
Heft 44	Messsystem zur Bewertung des Unkrautvorkommens	2005
Heft 45	Anwendung der Thermographie zur Optimierung der Belüftungssteuerung bei der Lagerhaltung landwirtschaftlicher Produkte	2005
Heft 46	Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern	
	Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation	2005
Heft 47	Verschleißeinfluss auf das Förderverhalten von Drehkolbenpumpen	2005
Heft 48	Qualitätserhaltung und Qualitätssicherung von Bioobst und Biogemüse in der Nachernte	2005
Heft 49	Miniaturisiertes Datenerfassungs-System zum Implantieren in Früchte und zur Messung ihrer mechanischen Belastung durch Ernte- und Nachernteverfahren	2005
Heft 50	Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multigas-Sensors	2005

Interessenten wenden sich an:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam

Tel.: (0331) 5699-820
Fax.: (0331) 5699-849
E-Mail: atb@atb-potsdam.de

Schutzgebühr: 13,- €

