

obstbau weinbau

I-39011 Lana
Andreas-Hofer-Str. 9

Versand im Postabonnement - 70% -
Filiale Bozen

FACHBLATT DES SÜDTIROLER BERATUNGSRINGES



Zerstörungsfreie Analysenmethoden zur Bestimmung der Inhaltsstoffe beim Obst

Thomas SCHMID, Technische Universität München

Im März 1999 fand an der TU München eine Tagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung (DGQ) zu dem Thema "Zerstörungsfreie Qualitätsanalyse" statt.

Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse im Zusammenhang mit der zerstörungsfreien Bestimmung des Zucker- und Säuregehaltes, sowie der Druckfestigkeit verschiedener Obstsorten zusammengefasst und diese auch für Nicht-Naturwissenschaftler verständlich gemacht werden.

Bestimmung des Zucker- bzw. Säuregehaltes mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie

Unter dem Begriff Spektroskopie versteht man die Untersuchung von Materie aufgrund ihrer Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, die in folgende Bereiche unterteilt werden kann (vom langwelligeren zum kurzwelligeren Bereich):

- Radiowellen
- Mikrowellen
- Infrarot-Strahlung (IR)
- sichtbares Licht (VIS)
- Ultraviolette Strahlung (UV)
- Röntgenstrahlen (X)
- Gamma-Strahlen (γ)

Der für das menschliche Auge sichtbare Bereich umfasst beispielsweise Wellenlängen von etwa 400 (Blau) bis 800 nm (Rot), wobei in diesem Fall die Wellenlängen den unterschiedlichen Farben entsprechen.

Die Arbeitsweise vieler spektroskopischer Methoden lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Bestrahlung der Probe. Im vorliegenden Fall handelt es sich dabei um die zu untersuchende Frucht. Eine entsprechende Probenvorbereitung ist meist nicht von Nöten.
- Trifft die Strahlung auf die Frucht, so kann sie im wesentlichen aufgenommen (absorbiert), gespiegelt (reflektiert) oder durchgelassen (transmittiert)

werden. Bei der Absorption wird die Strahlungsenergie in andere Energieformen – meist letztendlich in Wärme – umgewandelt.

- Die von der Probe durchgelassene oder die gespiegelte Strahlung wird mittels eines sogenannten Monochromators in die Einzelkomponenten unterschiedlicher Wellenlänge aufgeteilt. In diesem Zusammenhang ist wohl jedem das Beispiel des optischen Prismas bekannt, das weißes Licht durch Lichtbrechung in die Farben des Regenbogens zerlegen kann. Auf ähnliche Weise arbeiten auch Monochromatoren. Das physikalische Grundprinzip der heute eingesetzten Bauarten ist jedoch meist die Lichtbeugung an einem Gitter.
- Die Intensität der einzelnen Strahlungskomponenten wird durch einen Detektor bestimmt und von einem Computer aufgezeichnet.

Die Wellenlängen lassen in diesem Zusammenhang Rückschlüsse auf die Inhaltsstoffe zu (um welchen Stoff handelt es sich? = qualitative Analyse). Aus den Intensitäten lassen sich Konzentrationen bestimmen (in welcher Menge kommt der Stoff vor? = quantitative Analyse). Die Zuordnung einer Wellenlänge zu einem bestimmten Stoff bzw. einer Stoffklasse ist gerade im Infrarotbereich mit relativ hoher Sicherheit möglich. Die Genauigkeit des Ergebnisses wird oft dadurch gesteigert, dass der Analyse meh-

rere für den Stoff charakteristische Wellenlängen zugrunde gelegt werden. Da die Auswertung meist durch die entsprechende Software automatisch erfolgt, soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden.

Der Nah-Infrarot-Bereich schließt sich im elektromagnetischen Spektrum direkt an das sichtbare Licht (rotes Ende) an. Die Spektroskopie in diesem Bereich gewinnt derzeit vor allem in der Lebensmittelanalytik zunehmend an Bedeutung. Da sowohl die Untersuchung der reflektierten als auch der durchgelassenen Strahlung möglich ist, unterscheidet man zwischen NIR (Reflexions-) und NIT (Transmissionsspektroskopie). Bei der Bestimmung von Inhaltsstoffen in dünn-schaligen Obstsorten wie Apfel und Birne wird die NIR-Spektroskopie angewandt. Das beschriebene Verfahren bietet gegenüber klassischen nasschemischen Laborverfahren einige Vorteile:

- Der Einsatz von Chemikalien kann auf ein Minimum reduziert werden bzw. entfällt vollkommen.
- Kommerziell erhältliche, spektroskopisch arbeitende Analysengeräte (z.B. Geräte der Fa. Perten Instruments), übernehmen die Auswertung vollautomatisch. Das Ergebnis liegt damit bereits Sekundenbruchteile nach der Messung vor. Darüber hinaus ist das Verfahren einfach anwendbar und lässt sich daher auch von ungeschultem Personal nach einer sehr kurzen Einarbeitungszeit durchführen.

- Die Probe wird nicht zerstört.
- Mittels zerstörungsfrei arbeitender Sensoren ist eine kontinuierliche Prozeßkontrolle möglich (z.B. Einsatz in Sortieranlagen).

Folgende Nachteile zeigen, dass nur eine Kombination aus zerstörungsfrei arbeitenden und klassischen nasschemischen Methoden sinnvoll ist:

- Um die gemessenen Strahlungsintensitäten in Konzentrationen (z.B. % Gesamtsäure) umrechnen zu können, muss eine vergleichende Meßreihe im Labor durchgeführt werden (Kalibration; manchmal auch fälschlicherweise als "Eichung" bezeichnet).
- Zum Zwecke der Absicherung des Verfahrens sind in regelmäßigen Abständen Vergleichsanalysen im Labor von Nöten (Validierung).
- Die erzielten Nachweisgrenzen liegen über 0,1 %. Mit den zerstörungsfreien Methoden ist also keine Spurenanalytik möglich (Empfindlichkeit der Methode).
- Klassische Laborverfahren stellen meist Kombinationen aus einem chromatographischen Trennverfahren und dem eigentlichen Analysenverfahren dar. Die Analyse erfolgt also erst nach der Auftrennung der Probe in die einzelnen Inhaltsstoffe. Da mit zerstörungsfreien Methoden die Probe ohne eine vorherige Auftrennung analysiert wird, ist der Einfluss anderer Inhaltsstoffe auf die Bestimmung eines bestimmten Stoffes nie ganz auszuschließen (Matrixeffekte; Selektivität bzw. Genauigkeit der Analyse).

Die Gesamtzuckerbestimmung in Äpfeln mittels NIR-Spektroskopie wurde von S. KAWANO sowie von B. TAUSCHER näher untersucht. Sie erhielten lineare Kalibrationszusammenhänge, die unabhängig von der Sorte eine Zuckerbestimmung mit hoher statistischer Sicherheit ermöglichen. Für den Bereich ab 8° Brix läßt sich der Gesamtzuckergehalt mit einem statistischen Fehler (Standardabweichung) von $\pm 0.5^\circ$ Brix bestimmen. Die Bestimmung der Gesamtsäure mittels NIR-Spektroskopie erfolgt ebenfalls nach dem beschriebenen Prinzip. Sie wurde in den Vorträgen aber nicht näher behandelt.

Der Nachweis einzelner Säuren (z.B. Zitronensäure, Apfelsäure) ist bereits möglich. Nach einer Möglichkeit der Dif-

ferenzierung verschiedener Zucker (z.B. Glucose, Fructose) wird noch geforscht.

Bestimmung der Fruchtfleischfestigkeit

Die Fruchtfleischfestigkeit wird derzeit fast ausschließlich mit Hilfe von Penetrationsmessgeräten bestimmt. Ihr Hauptnachteil liegt in der Zerstörung der Frucht. Darüber hinaus ist die Reproduzierbarkeit der Messungen teilweise eingeschränkt, da eine Abhängigkeit des Ergebnisses von der Geschwindigkeit, mit welcher der Kolben auf die Schale gedrückt wird, nicht ausgeschlossen werden kann. Außerdem können falsche Messergebnisse durch Verkanten oder die schräge Auflage des Messstempels erzielt werden.

Aus diesen Gründen wurde nach neuen zerstörungsfrei arbeitenden Systemen gesucht. In diesem Zusammenhang gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Methoden:

Dynamometer

Geräte, wie sie beispielsweise von der Fa. Barreis (z.B. Typ HHP-2001) hergestellt werden, sind den "klassischen" Penetrometern sehr ähnlich. Ein Prüfstempel mit bekannter Auflagefläche wird langsam mit einer definierten Kraft gegen einen Federwiderstand auf die Frucht gedrückt. Dabei wird die Schale nicht zerstört. Aus dem Nachgeben der Schale nach einer bestimmten Messstrecke kann auf die Festigkeit geschlossen werden. Werden Dynamometerwerte grafisch gegen Penetrometerwerte aufgetragen, so erhält man eine statistisch höchst signifikante Korrelation zwischen den Messwerten. Es ergibt sich jedoch kein linearer Zusammenhang. Vielmehr flacht die Kurve bei hohen Penetrometerwerten ab. Im Bereich hoher Druckfestigkeiten kann das Penetrometer also besser zwischen zwei Werten differenzieren als das Dynamometer.

Akustische Verfahren

Die Probe wird mit Schallwellen zur Schwingung angeregt. In Abhängigkeit einiger Probeneigenschaften werden nur bestimmte Resonanzfrequenzen verstärkt. An der Schallquelle gegenüberliegenden Seite wird der Schall mittels eines Mi-

krophons aufgezeichnet. Das gemessene Signal stellt eine abklingende akustische Welle dar, die sich aus Schallwellen unterschiedlicher Frequenzen zusammensetzt.

Die Abhängigkeit von Masse und Form läßt sich jedoch auf einfache Weise durch vorheriges Wiegen der Probe, sowie Drehen der Probe und Messen an zwei oder mehreren Stellen eliminieren.

Es hat sich gezeigt, dass unter diesen Voraussetzungen eine hohe Resonanzfrequenz einer hohen Fruchtfleischfestigkeit entspricht.

Schlussfolgerung

Zerstörungsfrei arbeitende Analysemethoden werden von klassischen nasschemischen Labormethoden in Hinblick auf Empfindlichkeit und Genauigkeit übertroffen und werden diese in Zukunft wohl auch nicht erreichen. Ihr Vorteil liegt – wegen des schnellen Ergebnisses und der einfachen Anwendbarkeit – im Einsatz als Sensoren zur kontinuierlichen Prozesskontrolle.

Nah-Infrarot-Spektroskopie liefert Gehalte von Inhaltsstoffen bzw. Stoffklassen mit hoher Genauigkeit. Matrixeffekte lassen sich innerhalb bestimmter Grenzen ausschließen; so sind die Ergebnisse der Zuckerbestimmung beispielsweise unabhängig von der Apfelsorte. Die erzielten Empfindlichkeiten reichen zur Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen (z.B. Zucker und organische Säuren) vollkommen aus.

Eine Erweiterung von Sortieranlagen in Richtung Überwachung innerer Qualitätsmerkmale erscheint in diesem Zusammenhang sinnvoll. Für dieses Einsatzgebiet sind bereits Systeme käuflich zu haben (z.B. Fa. Perten Instruments), welche den Zucker-, Säuregehalt und die Fruchtfleischfestigkeit kontinuierlich überwachen. Die Auswertung erfolgt vollautomatisch. Das Ergebnis liegt bereits Sekundenbruchteile nach der Messung vor.

Die vorgestellten Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der Fruchtfleischfestigkeit können zur qualitativen Verfolgung der Reifevorgänge während der Lagerung herangezogen werden.