

BAM-Dissertationsreihe, Band 73

Dipl.-LM-Chem. Cindy Lang

Sensoren zum Monitoring des Nachernteverhaltens von klimakterischen Früchten

2011, ISBN 978-3-9814281-1-7

Die Produktqualität, Produktsicherheit und Rückverfolgbarkeit von pflanzlichen Lebensmitteln sind integrierte Aspekte in der nachhaltigen Landwirtschaft. Die in den letzten Jahren zunehmenden Anforderungen an die Lebensmittelprozessketten werden nach internationalen Standards und durch Verordnungen weiter ansteigen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Beitrag zur Entwicklung eines modularen intelligenten Sensorsystems zur durchgängigen Qualitätskontrolle in der Logistikkette von pflanzlichen Frischeprodukten erbracht. Dazu werden innovative Sensoren zum *in-situ* Monitoring des Nachernteverhaltens von klimakterischen Früchten entwickelt und validiert.

Als Referenzmethode zur Detektion des Reifegas Ethylen wurde ein gaschromatographisches System (GC-FID) adaptiert. Die zeitabhängige Ethylenbildung und -emission ist während des Reifeprozesses klimakterischer Früchte anhand von Äpfeln mittels Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID) untersucht und dokumentiert worden. Zur Charakterisierung der Referenzmethode ist aus den Daten der Kalibriergerade die Bestimmungsgrenze berechnet worden. Dabei ergibt sich für die Ethylen-detektion mit dem GC-FID-System eine Bestimmungsgrenze von $x_{BG} = 0,07 \text{ ppm}_V$ bzw. $x_{BG} = 0,08 \text{ } \mu\text{g/L}$. Aus den direkt aus dem Kerngehäuse ermittelten Ethylengehalten lassen sich die idealen Erntezeitpunkte für die Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova' bestimmen. Für die Genussreife des Apfels 'Elstar' ist der optimale Erntezeitraum im Bereich Anfang bis Mitte September festzulegen. Die Apfelsorte 'Pinova' sollte erst ab Anfang Oktober geerntet werden. Die durchgeführten Untersuchungen in dem simulierten Lagerungssystem geben einen Hinweis auf das Nachreifeverhalten der beiden Apfelsorten. Hierbei sind Ethylenemissionsraten bis $ER_{max} = 51,5 \text{ } \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nachgewiesen worden. Im Vergleich dazu werden in der Literatur für die Ethylenemission bei diversen Apfelsorten während des Nachernteprozesses Gehalte von $ER_{Lit} > 100 \text{ } \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ angegeben. Diese gaschromatographische Methode ist für eine online Überwachung und Protokollierung von Transport- und Lagerungsprozessen Vorort weniger geeignet.

Die Ethylenemission von klimakterischen Früchten wird in Korrelation zu den Transport- und Lagerungsbedingungen nicht nur mittels Gaschromatographie sondern auch unter Verwendung innovativer Reifeindikatoren als Sensoren analysiert. Zur *in-situ* Analyse des Nachernteverhaltens von klimakterischen Früchten ist ein opto-chemischer Reifeindikator, basierend auf den chemischen Eigenschaften des Reifegas Ethylen, entwickelt worden. Aufgrund der Reduktionswirkung des Ethylens entstehen Farbänderungen durch den Wechsel der Oxidationsstufen von ausgewählten Metallionen. Die verwendeten Molybdänchromophore verändern sich unter der Einwirkung von Ethylen in einem Farbspektrum von weiß oder hellgelb zu blau. Die Oxidationsstufen des Molybdäns in dem dabei entstandenen Molybdänblau Mo_3O_8 wurden mittels ESCA untersucht. Die ESCA-Spektren stellen bei der blau gefärbten Molybdänverbindung zwei Bindungszustände mit zwei verschiedenen Bindungsenergien (Mo 3d_{5/2} - Orbital, Intensitätsverhältnis 4:1) dar. Mit der NIST-Datenbank lassen sich die nachgewiesenen Bindungszustände der Molybdänoxide mit den Oxidationsstufen Mo(VI) und Mo(V) interpretieren. Die Reaktionszeit und die Sensitivität des Molybdänfarbwechsels werden in Abhängigkeit der zu detektierenden Ethylenemissionen durch die Modifikation der pH-Werte (pH 1,4 - pH 1,5) einer Ammoniummolybdatlösung variiert. Das außerdem verwendete Reagenz Wasserstoffperoxid dient der Stabilität der Ammoniummolybdatlösung und das eingesetzte Palladiumsulfat wirkt katalytisch auf die Molybdänfarbwechselreaktionen.

Die visuelle Auswertung der opto-chemischen Reifeindikatoren mittels eines Farberkennungssensors ($L^*a^*b^*$ -Farbraum-Modell) erfolgt am Beispiel von Äpfeln unter simulierten Lagerungsbedingungen. Bei steigender Ethylenemission sinken die b^* - (in Richtung blau) und die Luminanzkomponente, d. h. der Blauton des Reifeindikators wird in Abhängigkeit der akkumulierten Ethylenmenge intensiver. Die variablen Ethylenindikatoren werden weiterführend zur deskriptiven Lebensmittelsensorik korreliert, um das Reifeverhalten von Äpfeln ganzheitlich charakterisieren zu können. Für die deskriptive Lebensmittelprüfung wurden die äußere Beschaffenheit, der Geruch, der Geschmack und der Reifezustand sensorisch beschrieben und beurteilt. Während des Nachreifevorganges der Äpfel

verändern sich die Farbe der Schale und des Fruchtfleisches sowie der Geruch und der Geschmack. Der sensorische Reifezustand der Äpfel steigt in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung proportional zur gaschromatographisch ermittelten Ethylenemission an. Parallel dazu verändern die an den Äpfeln haftenden opto-chemischen Reifeindikatoren ihre Koloratur mit zunehmender Ethylenemission. Nach einem definierten Lagerungszeitraum ist eine intensive Blaufärbung detektierbar.

Des Weiteren wurden spezielle „funkgekoppelte Miniatur-Datalogger“ als mobile Temperatur- und Feuchtesensoren zur Erfassung der fruchtnahen klimatischen Bedingungen von Obst und Gemüse in der Nachernteperiode während des Transport- und Lagerungsprozesses untersucht und weiterentwickelt. Diese portablen, kostengünstigen und energiearmen Sensoren ermöglichen eine drahtlose Messdatenübertragung zur Langzeitprotokollierung und -überwachung der Distributionskette von klimakterischen Früchten. Die Validierung der miniaturisierten kapazitiven Polymersensoren ergibt in einem Bereich der relativen Feuchte von 20 bis 85 % Abweichungen von bis zu 4 % vom Referenzwert. Bei zunehmender relativer Feuchte zeigt der Miniatursensor eine geringe Hysterese (1 %). Eine Betauung wird nicht detektiert. Ein Luftstromeinfluss konnte nicht nachgewiesen werden. Das zeitliche Ansprechverhalten liegt bei $t_{90} = 50$ s und das Abklingverhalten bei $t_{10} = 212$ s. Die klimatischen Bedingungen während des Transports und der Lagerung der klimakterischen Früchte können mit den validierten Temperatur- und Feuchtesensoren *in-situ* und online überwacht und dokumentiert werden. Um das Nachernteverhalten pflanzlicher Frischeprodukte hinsichtlich der fruchtspezifischen Transpiration detailliert charakterisieren zu können, ist ein Modell einer speziellen Verdunstungsmesskugel mit elektronischem Signal und Datenfernübertragung entwickelt worden. Durch das Modell zur Simulation des Nachernteverhaltens von Tomaten lässt sich dabei eine Korrelation zwischen den relativen Masseverlusten (Wasserdampfabgabe) und der ermittelten relativen Feuchte durch die Sensoren im Inneren der Kugel beschreiben. Mit der Korrelation der relativen Wasserverluste wird ein Monitoring des Transpirationsverhaltens von Tomaten bei Normalbedingungen, bei niedrigen Temperaturen ($T = 8$ °C) und bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten im verpackten Zustand (Kartonage) online möglich.