



Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung  
(Pflanzliche Nahrungsmittel)  
DGQ e.V.

**XXXIV. Vortragstagung**

**Zerstörungsfreie  
Qualitätsanalyse**

22. - 23. März 1999  
in Freising-Weihenstephan

XXXIV. Vortragstagung,  
Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung,  
Pflanzliche Nahrungsmittel e.V.

ISBN 3-9805230-3-9

ISSN 1431-3596

**Wissenschaftliche Leitung:**

PD Dr. D. Treutter, Freising-Weihenstephan, Präsident

Prof. Dr. H. Bergmann, Jena

Prof. Dr. W. Feldheim, Kiel

Dr. J. Habben, Hannover

Prof. Dr. T. Nilsson, Alnarp

Prof. Dr. B. Tauscher, Karlsruhe

Dr. U. Tietz, Potsdam

Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung e.V.

Geschäftsstelle c/o Lehrstuhl für Obstbau

Technische Universität München

85350 Freising-Weihenstephan

Tel. 08161/713753 Fax: 08161/715385

## Inhaltsverzeichnis

Vorwort, <i>D. Treutter</i>	1
Grußworte, <i>F. Donauer</i>	2
Non-destructive methods for quality analysis, <i>S. Kawano</i>	5
Advantages of non-destructive measurements for understanding biological variance and for modelling of the quality of perishable products, <i>L.M.M. Tijssens, M.L.A.T.M. Hertog, O. van Kooten, M. Simcic</i>	13
Analyse der Getreide- und Stärkequalität mittels NIR- und Farbmessung, <i>W. Flamme, G. Jansen, A. H. Schulz</i>	25
Schnelle und zerstörungsfreie Bestimmung sekundärer Inhaltsstoffe in Teedrogen, Gewürzen und ätherischen Ölen mittels Nah-Infrarotspektroskopie, <i>H. Schulz</i>	43
Online Qualitätskontrolle flüssiger Pflanzenextrakte in der Phytopharmaka- produktion mittels NIR-Spektroskopie, <i>C.W. Huck</i>	55
Kartoffelerzeugnisse und Kartoffelstärke - Qualitätsbewertung mittels Nahinfrarot-Spektroskopie, <i>N.U. Haase, L. Weber, B. Putz</i>	67
Schnelle Bestimmung von Inhaltsstoffen in Minzölen mittels Raman- und IR- Spektroskopie, <i>B. Steuer, H. Schulz, R. Quilitzsch, H. Krüger</i>	73
Qualitätsanalytik in Netzwerken von NIRS-/NIT-Geräten - Erfahrungen mit Raps, Möglichkeiten, Ziele, <i>P. Tillmann</i>	79
Acoustic impulse-response technique for evaluation and modelling of the firmness evolution of tomatoes, <i>S. Schotte, N. De Belie, P. Coucke, J. De Baerdemaeker</i>	85
Nicht-destruktive Qualitätsbestimmung von verschiedenen Obst- und Gemüsearten, <i>S. Huyskens-Keil, M. Schreiner, P. Peters, Ch. Ulrichs, B. Röger</i>	97
Nicht-destruktive Bestimmung des Gasstoffwechsels zum Erfassen des Seneszenzverlaufes während der Nacherntezeit von Arznei- und Gewürzpflanzen, <i>H. Böttcher, I. Günther, K. Warnstorff</i>	107
Unterscheidung der Stressempfindlichkeit von Einlegegurkensorten mittels Atmungs- und Ethenmessung, <i>U. Praeger, T.M. Onggo, J. Weichmann</i>	119
Nicht-destruktive Verfahren zur Bestimmung des Wasserzustandes als Ausdruck der Frische von Gemüse, <i>M. Geyer, M. Linke, W. Herppich</i>	131
Wasserzustand und mechanische Eigenschaften von Möhren; Einfluss der Lagerung bei unterschiedlichen Luftfeuchten, <i>W.B. Herppich, H. Mempel</i>	143
Chlorophyllfluoreszenzmessung zur Bewertung von Kälteschäden nach der Ernte, <i>A. Magnussen, J. Weichmann</i>	149
Kontrolle des Reifegrades und der äußeren Qualität von Früchten mit Hilfe optischer Messverfahren, <i>M. Zude, B. Herold, I. Truppel, M. Geyer, P. Lüdders</i>	159
Lichtreflexion von Schorf- und Druckstellen bei Apfel, <i>M. Blanke</i>	171

Chlorophyllfluoreszenzmessung als nicht-destruktive Qualitätsschnellbestimmung von Spinat während der Lagerung, <i>A. Mierowska, F. Lippert</i>	181
Farbmetrik bei Obst und Gemüse - Interpretationsmöglichkeiten und Grenzen, <i>R. Quilitzsch</i>	187
Fruchtfarbe - ein Maß für die Qualität bei Sauerkirschen? <i>H. Köhler, P. Lüdders, S. Bauer</i>	193
Korrelation zwischen Schalenfarbe und geschmacksgebenden Eigenschaften in <i>Physalis peruviana</i> L., <i>C. Scheer, M. Schreiner, S. Huyskens-Keil, P. Lüdders</i>	195
Zerstörungsfreie Messung der Wirkung fluktuierender Temperatur auf gelagertes Gemüse, <i>C. Willging, J. Weichmann</i>	199
Einsatz des ART-Systems zur Reifebestimmung bei Kernobst, <i>H. Köhler, S. Schweighöfer</i>	207
Zerstörungsfreie Fruchtfestigkeitsmessung bei Tomaten mittels Härteprüfgerät - Praxistauglichkeit versus Präzision? <i>W. Palme</i>	211
Zerstörungsfreie Messung der Fruchtfleischfestigkeit bei Steinobst, <i>H. Köhler</i>	217
Belastungstests mit Hilfe einer Universalprüfmaschine zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften an Möhren, <i>H. Mempel, M. Geyer</i>	219
Feststellen von Inhaltsstoffen über physikalische Summenparameter, <i>A. Kraus</i>	223
“Biophotonik” als nicht-invasive “ganzheitliche” Methode zur Qualitätsanalytik, <i>F.-A. Popp</i>	237
Zerstörungsfreie Lebensmitteluntersuchung an Ganzproben mittels Biophotonen-Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie, <i>J. Strube, P. Stolz</i>	249
Anwendung der <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie in der Wein- und Fruchtsaftanalytik, <i>A. Rapp</i>	255
Headspace-Analysen von intakten Früchten mit einem massenspektrometrischen Sensor, <i>D. Ulrich, E. Hoberg</i>	281
Methoden zur Qualitätsbewertung von Erdbeierzuchtmaterial, <i>E. Hoberg, D. Ulrich, M. Hirschfelder, D. Hanrieder</i>	287
Information über die gemeinsame Aktion ASTEQ, <i>B. Herold, H.J. Hellebrand, M. Geyer</i>	299
Instrumentelle Analyse von Glucosinolaten in Rapssaat, <i>E. Schnug, S. Haneklaus, C. Sator</i>	305
Schnellmethode zum Nachweis von Chlorophyll in Ölen, <i>I. Irfan, E. Pawelzik</i>	311
Zur individuellen Schwermetallaufnahme von Spargelpflanzen, <i>D. Möke</i>	317
Kadmium in Schwedischen Möhren, <i>K. Olsson, R. Svensson</i>	323
Wirkungen hoher Schwefelgaben auf Mineralstoffgehalte, Proteinfractionen und Kleberqualität von Weizen aus biologisch-dynamischem Anbau, <i>I. Hagel, H. Wieser, E. Schnug</i>	329

Proteinfraktionen und Schwefelgehalte von Winterweizen aus konventionellem und biologisch-dynamischem Anbau, <i>I. Hagel, E. Schnug</i>	335
Ernährungsphysiologische Qualität von ökologisch und konventionell angebauten Kartoffeln - Ernte 1997, <i>J. Prugar, J. Turnerová, J. Zrust, V. Pňchystalová</i>	341
Wachstum und Qualität (Nährstoffgehalte) von koreanischem und amerikanischem Ginseng nach Mykorrhizainokulation, <i>S. Domey, H. Bergmann</i>	345
Lagerungsverhalten resistenter Pillnitzer Apfelsorten, <i>G. Wustmann</i>	351
Volumenelastizitätsmodulus unversehrter Apfelfrüchte während der Kaltlagerung, <i>J. Goliáš</i>	357
Erfassung von Stressreaktionen nach Blattapplikation von Paraquat an <i>Phaseolus vulgaris</i> -Primärblättern, <i>M. Schmitz, D. Wölfel, R. Gäbler, F. Kühnemann, G. Noga</i>	363
Die Nutzung von Indikatoren zur Qualitätsbeurteilung von Gemüse durch Verbraucher, <i>B. Brückner, I. Schonhof</i>	369
Der Einsatz zerstörungsfreier Analysemethoden zur raschen Bestimmung von Inhaltsstoffen in der Pflanzenzüchtung, <i>K. Pichlmaier, D. Nast</i>	373
Zerstörungsfreie Analyse von Lebensmitteln mit NIR und Diode Array, <i>W. Muscheler</i>	379
Nichtinvasive Qualitätsbestimmungsmethoden pflanzlicher Nahrungsmittel - Stand und Perspektiven, <i>B. Tauscher</i>	385

## Vorwort des Präsidenten

Die Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) DGQ e.V. hatte gemeinsam mit der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Universität München im März 1999 nach Freising -Weihenstephan eingeladen zu einer Vortragstagung, die den aktuellen Stand der Einsatzmöglichkeiten zerstörungsfreier Analysemethoden für die Qualitätsbeurteilung pflanzlicher Nahrungsmittel abbilden sollte. Zahlreiche Teilnehmer aus dem In- und Ausland fanden sich auf dem Campus der Technischen Universität München in Weihenstephan, dem Center of Life Sciences, ein, um die verschiedensten Aspekte der neuesten Techniken zu diskutieren und sich über ihre praktische Anwendung auszutauschen.

In mehr als 40 Beiträgen wird über die unterschiedlichsten Methoden berichtet, so dass ein Band entstanden ist, in dem ein breites Spektrum an Verfahren nebst deren kritischer Bewertung dargestellt ist. Daneben finden sich wie gewohnt auch Publikationen aus anderen Bereichen der Qualitätsforschung.

An dieser Stelle sei dem Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten für die großzügige finanzielle Unterstützung der Tagung herzlich gedankt. Auch das zeigt, wie hoch die Bedeutung des Tagungsthemas für die Zukunft eingeschätzt wird.

Freising-Weihenstephan, im Mai 1999

Priv.-Doz. Dr. Dieter Treutter  
Präsident der DGQ

Grußwort anlässlich der Tagung der Deutschen Gesellschaft für  
Qualitätsforschung in Freising Weihenstephan am 22. 03. 99

Sehr geehrter Herr Präsident, sehr geehrte Herren Professoren,  
meine Damen und Herren

Lassen Sie mich zunächst die Grüße von Herrn Staatsminister Josef Miller und  
von Frau Staatssekretärin Marianne Deml überbringen. Beide können wegen  
anderer terminlicher Verpflichtungen heute nicht bei ihnen sein. In ihrer  
Vertretung darf ich Sie in Bayern ganz herzlich begrüßen und Ihrem Symposium  
einen guten Verlauf wünschen.

Mit dem heuer gewählten Thema „Zerstörungsfreie Qualitätsanalyse“ beweisen  
Sie erneut den Tiefgang und die Praxisnähe Ihrer Arbeit. Es gilt, die  
Grundlagenforschung möglichst schnell und effektiv in die praktische  
Anwendung zu übertragen. Gerade aus diesem Grund hat Staatsminister Miller  
einen namhaften Betrag zur Unterstützung Ihrer Vortragstagung bewilligt. Der  
Betrag wird der Geschäftsstelle in den nächsten Tagen zur Verfügung stehen.

Ein Blick in Ihre Mitgliederliste und ins Tagungsprogramm zeigt eine große  
Breite an beteiligten Institutionen aus Europa und darüber hinaus. Wissenschaft  
und Praxis, Grundlagenforschung und Beratung ergänzen sich in hervorragender  
Weise. Hier können Synergieeffekte in hohem Ausmaß zur Wirkung kommen  
und Ergebnisse zeitigen. Ganz sicher trifft Sie der gelegentlich zu hörende  
Vorwurf von der „Wissenschaft im Elfenbeinturm“ nicht. So ist vor wenigen  
Wochen bei der Geisenheimer Tagung für Qualitätskontrolle der Problemkreis  
„nichtinvasive Qualitätsbestimmung“ auf großes Interesse der  
Tagungsteilnehmer gestoßen. Diese Verfahren machen es möglich, einen  
lebenden pflanzlichen Organismus in seiner physiologischen Entwicklung zu

verfolgen und seine Behandlung bis zum Zeitpunkt des Verbrauches zu optimieren und so seine Qualität bestmöglich zu erhalten.

Sehr geehrte Damen und Herren,

das heutige Thema ist gerade in einer Zeit der zunehmenden Globalisierung, bei weltweiten Handelsverbindungen, bei entstehenden virtuellen Kaufhäusern von herausragender und noch wachsender Bedeutung.

Und es ist wichtig, daß Sie über ihre Erfahrungen miteinander sprechen, daß sie sich austauschen. Es ist eine große Chance, daß die Möglichkeiten modernster Technik genutzt werden. Aber, und das sage ich mit großem Ernst, es ist dringend erforderlich, daß die Meßwerte ernsthaft interpretiert und ebenso kritisch wie verständlich erläutert werden. Die jüngste Diskussion um Mykotoxine macht das deutlich. Der fachliche Disput und die kritische Betrachtung über Institutionen hinweg ist dringend erforderlich. Aber so entstehen dann Meß- und Analyseverfahren, die anerkannt und stabil sind. Verfahren, die in der täglichen Arbeit für Handel und Verarbeiter zu unerlässlichen Hilfsmitteln werden und die Grundlage für Qualitätserzeugung, sachgerechte Preisfindung und letztlich zufriedene Kunden sind.

Das Landwirtschaftsministerium in Bayern hat in erheblichem Ausmaß Forschungsmittel aufgewendet, um eine einfache, wenig störungsanfällige und schnelle Qualitätsbestimmung an Braugerste zu ermöglichen. Die Kollegen von der Landesanstalt für Pflanzenbau und Bodenkultur werden über das zugrundeliegende NIT-Verfahren berichten. Mir erscheint besonders wichtig, daß die Ergebnisse dieser Arbeiten in eine flächendeckende Anwendung beim Erfassungs- und Großhandel ebenso wie in der Mälzerei und Brauerei eingeflossen sind. Das inzwischen bestehende Netzwerk erweist sich jetzt als stabil. Es muß von der Ausdehnung her noch ausgeweitet, und soweit noch nicht geschehen, mit benachbarten Netzwerken abgestimmt und kompatibel gemacht



werden. Und es müssen weitere Fruchtarten in die Kalibrierung aufgenommen werden. Die vorhandenen Geräte werden sich dann umso schneller amortisieren und ihren breiten Nutzen für alle Beteiligten beweisen.

Ich will zum Schluß kommen und wünsche Ihnen eine erfolgreiche Tagung, einen offenen Erfahrungs- und Meinungsaustausch und neue Erkenntnisse aus den Vorträgen, Gesprächen und Diskussionen.



## Non-destructive Methods for Quality Analysis -especially for fruits and vegetables-

*Sumio Kawano*

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries,  
2-1-2 Kannondai, Tsukuba 305-8642, Japan

### **Introduction**

Studies on non-destructive methods for fruits and vegetables started in the early 1970s in Japan. The main goal of the studies was measurement of surface color of the products using visible light. After that, many studies using delayed light emission (DLE), infrared (IR), fluorescence, sound response, and impact force response have been carried out to develop ways of detecting maturity, firmness, surface defects and other properties. Since the late 1980s, near infrared (NIR) spectroscopy has been studied for determining the chemical compositions of many kinds of products such as peaches, Japanese pears, apples, Satsuma oranges and other products.

In my presentation, non-destructive methods for quality analysis of fruits and vegetables will be explained.

### **Concept of non-destructive methods**

In recent years, non-destructive quality inspection techniques are attracting attention as the methods that meet the needs. As shown in Figure 1, non-destructive methods are methods for getting the quality-related characteristics of products nondestructively. In the methods, some energy is applied to a product, and the relationship between the input energy and the output energy affected by the product is examined. Compared with methods of traditional chemical analysis, they have the following characteristics:

- (1) There is no need of using a large amount of chemicals.
- (2) Quick measurement is possible.
- (3) If a complete system is established, there is no need of skilled persons for analysis.
- (4) The same sample can be used repeatedly.
- (5) The methods are suited to process control.
- (6) There is no need to weigh samples.
- (7) Some of the methods can produce data of many analyzing items at the same time.

### **What can be done by non-destructive methods ?**

#### ***Hardness (firmness) meter for Kiwi fruit using force-deformation response***

Hardness (Firmness) is an important quality factor of fruits and vegetables. To measure hardness, a compression test using an Instron-type testing machine is a common method in a laboratory. However, this is not practical because it is needed to compress the products in order to apply force beyond a bioyield point.

Takao et al. (1988) have developed a fruit hardness tester which can measure hardness of kiwi fruit nondestructively by applying compression force below the bioyield point. The tester is named "HIT counter" after the test terms of hardness, immaturity and texture. By just setting the product in the tester, the amount of change in shape is measured and indicated as a digital reading within a few seconds.

A hand-held type of "HIT counter" has also been developed. Being different from existing testers, this tester is helpful in deciding the appropriate time for shipment and readiness for eating. By just touching the product and applying a pressure with a spring, the change in shape is measured on the dial gauge.

A prototype on-line fruit hardness sorting machine has also been developed based on the "HIT counter". Using this sorter, kiwi fruits can be sorted into three grades such as "overripe", "ripe" or "immature". The sorting rate is 3 fruits /sec.

#### ***Detection of Invisible surface bruise and freshness***

Uozumi et al. (1987) used a fluorescence technique to detect invisible surface bruises on Satsuma oranges. This method is based on the fact that the peel oil emerging from broken oil cells emits strong fluorescence under ultra violet

radiation, but the peel oil in the cell does not have such a phenomenon. Satsuma oranges have many oil cells over the peel. If the damage on the peel has broken some oil cells it is possible to detect the peel oil by measuring the intensity of fluorescence at 565 nm, which is a peak in the fluorescence spectrum. Since bruised fruits easily decay during the storage period, it is important to eliminate the bruised fruits before storage. When this method is applied to a sorting machine for the purpose of detecting the bruised fruits, it might be possible to reduce the occurrence of decayed fruits during the storage period.

Mr. Andou has taken many interesting pictures of fluorescence emitted from agricultural products. Fresh cucumbers have very strong red fluorescence, and fresh eggs have also a same phenomenon. This technique is useful for detecting freshness of agricultural products.

#### ***Maturity detection of pineapple using visible light***

Pineapple is one fruit of which the internal quality is hard to evaluate using the external appearance because the surface color is not directly correlated to the internal quality. Takao et al. (1991) are working on a visible transmittance method to detect maturity of pineapples. A 100 W halogen tungsten lamp is used as the light source. The light transmitted through the product is detected by a photo multiplier, and the image of the product is taken by a sensitive CCD camera.

When the transmitted light intensity is very low the fruit has internal browning or is immature. When the intensity is very high the fruit has water core or is overripe. When the intensity is moderate the fruit is mature one. Using these images, maturity of pineapples can be detected.

#### ***Astringency detection of persimmons using visible light***

Persimmons taste astringent because they contain soluble tannin. However, if the astringent persimmon is treated with carbon dioxide to change the tannin from soluble to insoluble, the persimmon become sweet. The flesh of the sweet persimmon changes its color with black specks of insoluble tannin. The black specks reduce the transmitted light. Therefore, it is possible to detect astringent fruits by examining the light transmitted through the fruit.

Akimoto (1996) has developed a portable persimmon astringency detector as shown in Figure 2. The detector is simple and consists only of a halogen tungsten

lamp. By placing the fruit on the top of the light source, the light transmitted through the fruit can be visually observed. When the fruit is astringent, the transmitted light is strong and bright. When the fruit is not astringent, the transmitted light is weak and dark.

### ***Detection of sugar content in fruits by NIR spectroscopy***

Studies on the first NIR application to fruits and vegetables were performed in the USA, dealing with the determination of dry matter in onion and of soluble solids in cantaloupe. In Japan, this kind of research has been conducted mainly in the National Food Research Institute (NFRI) or in some local agricultural experimental stations. In the NFRI, commercially available NIR instruments have been modified geometrically for adaptation to the measurement of NIR spectra of intact fruits and vegetables.

Kawano et al. (1992) used an NIR instrument with fiber optics in the interactance mode for determining sugar content in intact peaches. A schematic of sample presentation for NIR interactance measurements using fiber optics is shown in Figure 3. A commercially available "Interactance Probe" with a concentric outer ring of illuminator and an inner portion of receptor, was used as the fiber optics. A cushion made of urethane foam was pasted on the end of the probe to hold a sample. The NIR measurement was performed by placing a sample on the end of the probe. As a result of multiple linear regression (MLR) based on NIR spectral data and chemical data of Brix value, high correlations between NIR Brix value and actual Brix value were obtained. The highest multiple correlation coefficient (R) was 0.97 with a standard error of calibration (SEC) of 0.48 Brix. The standard error of prediction (SEP) and bias were 0.50 Brix and 0.01 Brix, respectively. It is concluded that this method has an acceptable accuracy for nondestructive measurement of sugar content of peaches.

Using the interactance method, it was hard to determine the composition in fruits such as Satsuma oranges, which have a thick peel. Therefore, an NIR transmittance method was used. A schematic for sample presentation is shown in Figure 4. The top of the sample was illuminated by monochromatic light through fiber optics, and the amount of light transmitted through the sample was measured by a silicon detector located just below the sample. As a result of multiple linear regression based on normalized NIR spectral data and chemical data of Brix value,

high correlations between NIR values and actual values could be obtained. The highest multiple correlation coefficient was 0.99 with a SEC of 0.28 Brix. The actual Brix value and NIR Brix value calculated with the best calibration equation using a prediction sample set are extremely close. It is concluded that the NIR transmittance method yields an accurate estimate of Brix value in intact Satsuma oranges (Kawano et al., 1993).

## **Practical sorting machine**

### ***Internal void sorting machine***

In 1986, Maki Manufacturing Co., Ltd. developed and introduced the first internal void sorting machine for watermelon. Watermelons selected by this machine are differentiated as "quality guaranteed". In the packing house each watermelon is placed on a tray by hand. The tray moves into the detector unit. The sorting machine gives an impact to the fruit with a small hammer and then detects the impulse sound by using three microphones arranged around the equator of the fruit as shown in Figure 5. The sound signals from the microphones are compared with each other by a computer program based on statistical calculations. If significant differences in shape and phase of the signals exist, the fruit is graded as "an internal void fruit". Inspection of each fruit is made automatically in about 3 sec. The sorting machine which has 3 of these units installed has a sorting rate of 1 fruits/sec.

### ***Fruit grading machine***

The fruit grading machine, which enables to detect color, defect, shape and size of products, was designed and developed in 1985. The grading machine consists of a vibrator, a line-up brush, a sensor unit, a conveyor, and a data processing unit, etc.. A schematic of the sensor unit is shown in Figure 6. The sensor unit consists of one CCD color camera and paired mirrors which enable one to observe a near-total view of each product. The product is illuminated by several tungsten halogen lamps arranged around the product. The reflected images from the product are detected by the CCD camera. In the camera, each image is split into two component beams by a semi-transparent mirror. Each component is detected by a linear line-scan CCD sensor through a red filter, or through a blue filter. Each

image taken by the CCD camera is divided into 8192 (64 x 128) small square pixels. The color of each pixel is classified into 64 color levels from green to red. The color of product is decided as averaged color of color histogram for all pixels. The area of surface defects is calculated from the number of pixels which have a lower intensity of reflected light than a threshold. It is possible to detect defects as small as is about 0.3 mm diameter. Fruit size is determined as diameter or height of the product. The sorting rate is 5 fruits/sec/lane. This kind of sorting machine has been installed in many packing houses for sorting Satsuma oranges, tomatoes or persimmons, for example. The machine enables the products to be sorted automatically and simultaneously in terms of surface color, defects, and shape or size (Maeda, 1987).

### *Sweetness sorting machine*

In 1989, Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. developed and introduced the first operational non-destructive automatic peach sweetness sorting machine. Peaches sorted by this machine were differentiated as "sweetness guaranteed". The company has now developed the multi-purpose sensor (MPS) for grading apples and Japanese pears in addition to peaches with a single unit.

When fruits on a line-up conveyor are illuminated by two focused tungsten halogen lamps, the scattered reflected radiation is measured by the MPS unit. The reflected radiation is converged by a lens and projected on a spectroscope to extract required wavelength and intensity data. The intensity of the radiation at respective wavelengths is measured by the line sensor (Figure 7). The sugar content of a peach is calculated from the measured reflection intensity of NIR radiation by using a statistically developed calibration equation. The sorting rate is 3 fruits/sec/lane.

If the MPS system is introduced to a packing houses, taste-oriented grading will become possible. If the quality data from the MPS system are correlated with data corresponding to the producing conditions (such as soil conditions, and climate condition), guidance for producing high-quality products will be possible.

At present, some types of sweetness sorting machines are commercially available for peaches, apples and Japanese pears which have a thin peel, or for Satuma oranges which are fruits having relatively thicker peel, but relatively small in size. However, in the near future, a sweetness sorting machine for other

products will become popular. And use of handy-type one will also be possible.

## Conclusion

Non-destructive and precise evaluation of the grade-related quality of products, such as internal defects, internal injuries, and constituents will have very great ripple effects in marketing and farming.

## Reference

- Akimoto, K.: Internal quality evaluation of fruits by visible light, *Nondestructive Quality Evaluation of Horticultural Crops*, Ed by G.G.Dull, M.Iwamoto and S.Kawano, SAIWAI SHOBO, Tokyo, p.52-59 (1996)
- Kawano, S., H.Watanabe and M.Iwamoto: Determination of sugar contents in intact peaches by near infrared spectroscopy with fiber optics in intertactance mode, *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 61, 445-451 (1992)
- Kawano, S., T.Fujiwara, M.Iwamoto: Nondestructive determination of sugar content in satsuma mandarin using near infrared (NIR) transmittance, *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 62, 465-470 (1993)
- Maeda, H. : Grade and color sorter through image processing, *Proceedings of international symposium on agricultural mechanization and international cooperation in high technology era*, 350-356 (1987)
- Takao, H.: HIT counter (in Japanese), *Noryu Giken Kaihou*, 108, 7-9 (1988)
- Takeo, H. and S.Omori: Quality evaluation for fruits and vegetables using light transmittance (in Japanese), *Noryu Giken Kaihou*, 145, 14-16 (1991)
- Uozumi, J., S.Kawano, M.Iwamoto and K.Nishinari: Spectrophotometric system for the quality evaluation of unevenly colored food (in Japanese), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 34(3):163-170 (1987)

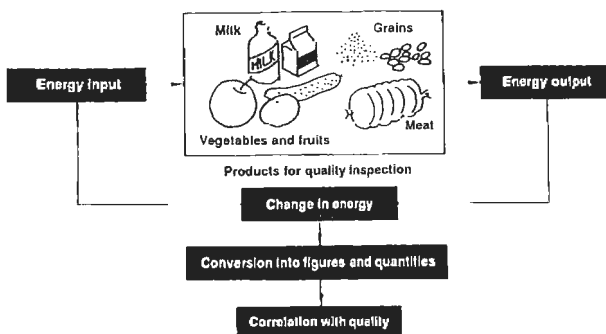
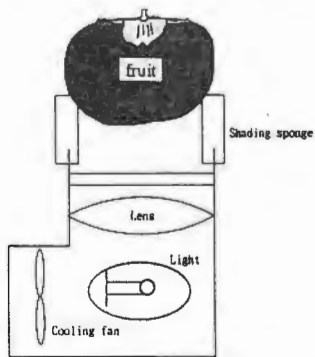
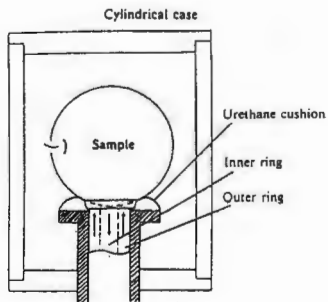


Figure 1. Concept of non-destructive methods.

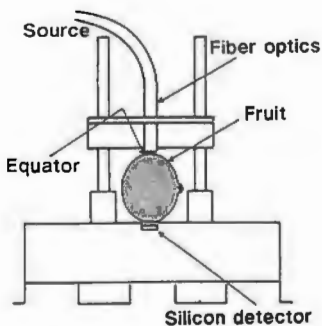




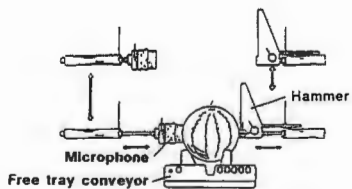
**Figure 2. Persimmon astringency detector (Akimoto,1996)**



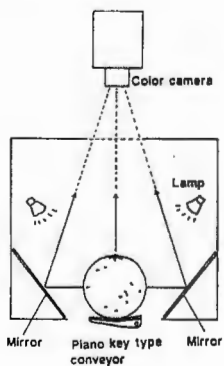
**Figure 3. Sample presentation of peach for NIR measurement**



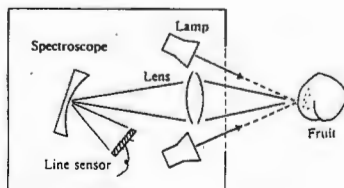
**Figure 4. Sample presentation for making NIR transmittance measurements of of satuma orange.**



**Figure 5. Internal void detector consisting of a hammer and three microphones.**



**Figure 6. Sensor unit for detecting color, defect and shape of fruit.**



**Figure 7. Multi-purpose sensor (MPS) for determining sweetness of peaches, apples, and Japanese pears.**



## Advantages of non-destructive Measurements for Understanding Biological Variance and For Modelling the Quality of Perishable Products

L.M.M. Tijskens<sup>1</sup>, M.L.A.T.M. Hertog<sup>2</sup>, O. van Kooten<sup>1</sup>, M. Simčič<sup>3</sup>

1 ATO-DLO, POBox 17, 6700 AA Wageningen, the Netherlands

E-mail: L.M.M.Tijskens@ato.dlo.nl

2 Food Technology Research Centre, Massey University, Palmerston North, New Zealand

3 Dept. of Food Science & Technology, University of Ljubljana, Slovenia

### **Abstract**

*The fundamental rule in our scientific thinking, that rate constants of occurring processes are the same in any situation, seems to be forgotten when developing models and analysing data. Based on data obtained by non-destructive measuring techniques, a method is presented to understand and describe the behaviour of biological variance, to reduce the so-called measuring error, and to increase the reliability of data analysis and of simulation models.*

### **Introduction**

The variation in properties of batches of agricultural products can be quite large depending on the origin of the batches (e.g. season, growing conditions). Up to now, products have been sorted invariably based on externally visible or detectable properties. In that way the effects of biological variance have been reduced to an extent that could be handled well, without too much problems. However, with the internal quality of our food becoming increasingly important, this line of action is no longer sufficient. So, we have to move to a better understanding of the effects of batch variability, see what this understanding comes up with and develop new ways of action accordingly.

To characterise products traditionally, a quality attribute or a product property is

measured for each individual in a batch and the mean value is taken for the behaviour of the product in general. Although this works apparently quite nice for homogeneous batches, it can be detrimental for heterogeneous batches, as it masks exactly what we really want to know: the different behaviour of batches with various and varying properties. The situation becomes even worse, if we want to follow a product property changing over time at different conditions of storage and distribution. The 'measuring' error of batch measurements comprises not only the error caused by the measuring system itself, but the variance in product property as well. In other words, we have to change the paradigm or framework of our knowledge. As the individuals in a batch may have quite different properties, e.g. the amount of an enzyme present, the individuals in a batch have to be monitored individually to avoid very erratic data. The interpretation and the analysis of the so obtained data would greatly be enhanced excluding the biological variance from the 'measuring' error.

With destructive measuring methods, this is impossible, and we have to look for non-destructive techniques and to apply these over and over again to the same individuals. Although non-destructive methods are up to now, most of the time less accurate than destructive methods, models build upon data obtained by non-destructive methods are usually far more reliable and much more generic than models based on mean data.

Based on theoretical considerations and practical measurements on batches of potatoes over different growing seasons, individual cucumbers and cherries, the behaviour (individual and batch) of sugar accumulation (potatoes), colour (cherries) and the chlorophyll related electron transport (cucumbers) is modelled and the effects of biological variance elucidated. The application of these types of models includes almost automatically the biological variance. In this way we can begin to look for practical solutions for a very old and indestructible problem.

### **Theoretical considerations**

### ***Model construction***

The basis of our scientific thinking, upon which all our experiments, deduced knowledge and formulated laws are based, is the assumption that processes occurring in nature will have the same specific and fundamental rate, irrespective of the random circumstances (Tijskens et al. 1996).

When we translate this statement to the problem at hand: the understanding and description of biological variation, into a number of simple examples we come up with the following.

Suppose a first order exponential decay process is active in some produce, catalysed by some unnamed enzyme. A simple mechanism could be described by eq. 1:



The analytical solution at constant external conditions (temperature) is then:

$$S = S_0 \cdot e^{-k \cdot \text{En}_0 \cdot t} \quad (\text{eq. 2})$$

In this analytical equation, S represents the substrate being converted, En is the catalysing enzyme, t is the time and k is the reaction rate constant. The reaction rate constant depends on temperature according to Arrhenius law:

$$k_i = k_{i,\text{ref}} e^{\frac{E_i}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T_{\text{abs}}} \right)} \quad (\text{eq. 3})$$

### ***Simple examples of biological variance***

The reaction rate constant is in our scientific philosophy supposed to be the same for all kinds of conditions. That means that the energy of activation (E) and the reaction rate constant at reference temperature ( $k_{\text{ref}}$ ) are considered constant for all batches of the same cultivar. The initial levels of substrate and enzyme ( $S_0$  and  $\text{En}_0$ ) may vary from batch to batch. When we are using non-destructive analysis systems AND we are monitoring individual specimen, all these initial conditions are the same for the subsequent measurements and the plot of measured data is smooth and clear (see Figure 1 as an example).

This changes drastically when we are using destructive techniques, or carry on measuring different specimen (see Figure 1, symbols and shaggy lines). In this

case, each time samples are taken from another species out of the same batch. As the batch will have a certain distribution of the initial conditions each specimen will have a different initial condition in  $S_0$ . As a consequence, the 'measured' data (see shaggy line in Figure 1 with 10% variance in  $S_0$ ) become scattered and some irregularities appear, especially at high levels of substrate (in the beginning of the experiment).

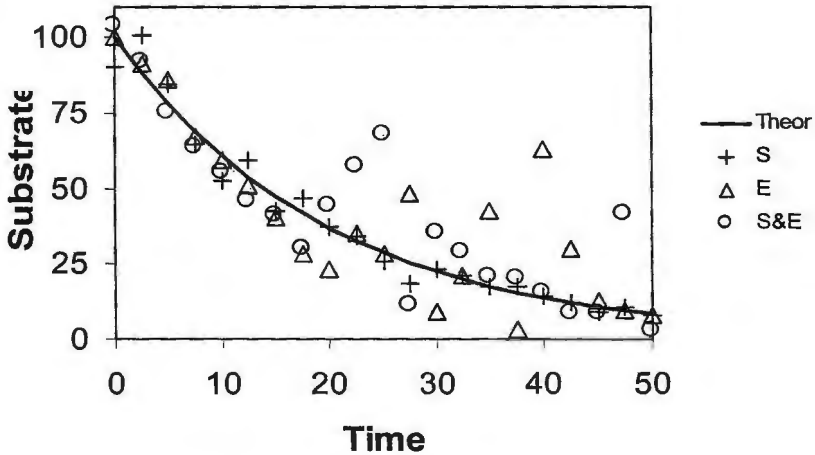


Figure 1 Example of exponential decay without biological variation and with biological variation in level of substrate (10%), enzyme (40%) and both.

The same phenomenon occurs when we assume / apply a random level of enzyme activity (see Figure 1 with 40% variance in  $E_{n_0}$ ). Now the major irregularities appear more at low levels of substrate (in the end of the experiment).

The picture becomes even more complicated, when both initial substrate  $S_0$  and enzyme activity ( $E_{n_0}$ ) change from batch to batch. Now the major irregularities appear over the complete range of the experiment. All these irregularities are commonly included in the measuring error.

Usually information concerning the magnitude of differences and statistical

distribution of the initial conditions in a batch is not available: it is never measured as such. For external properties like texture and colour, sorting systems are used to avoid too large variations in the product behaviour. The statistical variation in sorted batches will therefore be small e.g. up to 10 to 20%. Internal properties (like taste, sugar content, and enzyme levels) can not be used as a sorting criterion. The statistical variation in these sorted batches will therefore still be large e.g. 50 to 100%.

For a simple single process occurring in the product, as described by the simple exponential model, the resulting behaviour can already be very dramatic. This will become increasingly worse with more complex behaviour of product properties, e.g. where the product formed (see eq. 1) is further converted with a first order reaction (consecutive reaction mechanism). An example is shown in Figure 2.

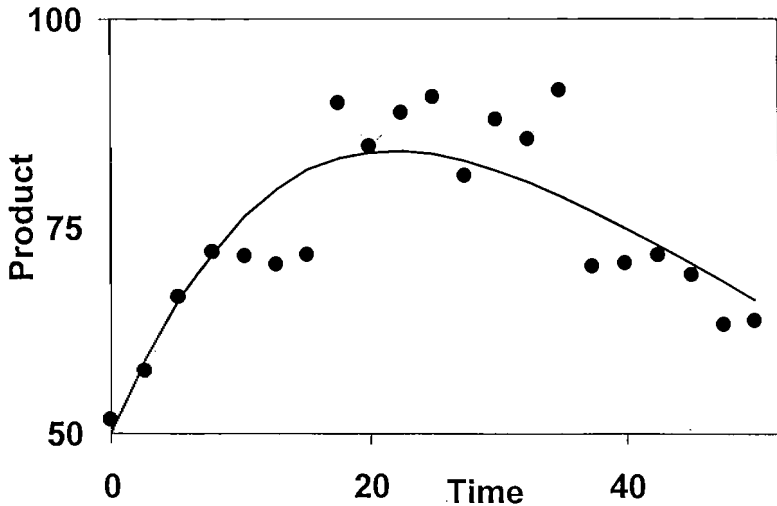


Figure 2 Example of consecutive decay without biological variation and with biological variation in level of substrate (10%), product (10%) and enzyme (20%).

#### *Statistical analysis with biological variance*

In practical testing of products, experiments are frequently conducted repeatedly

Table 1 Results of statistical analysis of repeated experiments

Name	Input		Output			
	Initial	%Stdev	max	min	%range	%Stdev
Substrate	200.000	10.000	210.840	191.612	9.668	2.774
Enzyme	.500	0.000	.549	.466	16.549	3.411
Corr.coeff			-.952	-.974	2.180	.619
Substrate	200.000	0.000	231.444	182.653	24.314	6.462
Enzyme	.500	50.000	.635	.378	52.242	17.117
Corr.coeff			-.519	-.837	31.839	9.474
Substrate	200.000	10.000	224.551	162.003	31.342	7.445
Enzyme	.500	50.000	.612	.284	66.956	16.820
Corr.coeff			-.493	-.818	32.481	7.830
N <sub>iter</sub>	20					

(repetitions & duplications). When we simulate, based on the developed simple exponential model and on estimated values for the variance in a batch of 10% for external properties and 50% of internal properties, we can now study the effect on the so-called 'observed' properties of the batch. In Table 1 the results of some analyses are shown. These results are only indications, as the specimens are drawn at random from the distribution present.

From these results, some remarkable conclusions can be drawn:

- Even when there was no variation applied to the amount of enzyme present or to the initial level of substrate (first two blocks in Table 1), some variation still appears to be present in the observations. This means, that with only a variation in initial condition, different rates of reaction can be found, with only a variation in initial enzyme level, different values for initial substrate can be found. This is probably the reason why stochastic behaviour encountered in experimental research is (almost) exclusively modelled as a stochastic behaviour of the rate of the process (Nicolai et al. 1995).
- In the examples chosen, the variation found in estimated parameters seems to be less than the variation induced. This means that the principle applied during many decades, give results that seem reliable. Of course these results may or will change for different situations and with the complexity of the models applied and processes occurring in the product.
- The correlation coefficients can vary from very acceptable (> .9) to utterly

unacceptable ( $< .7$ ).

### *Integrating biological variance in statistical analysis*

Non-destructive measuring techniques allow the measured product to be put back in storage and to be measured again some time later. If we make sure that each product item (each fruit) is individually labelled, we obtain a series of data where initial conditions are by definition the same throughout the time series. This is the major advantage of non-destructive measurements for data analysis. It allows estimation of the typical variability parameters thereby evading and elucidating the problem of biological variance.

In the developed example model (eq.2) the rate constant  $k$  is common for all individual items, the parameters  $S_0$  and  $En_0$  are parameters that describe the variability between batches of the same product. This concept has been developed and applied during several studies concerning a wide range of products, conditions and situations. (Hertog et al. 1996-1998, Schouten et al. 1997 & 1998, Tijskens et al. 1996-1999). The practical applications will shortly be demonstrated in three examples.

### **Examples and Possibilities**

#### *Potato maturity and sweetening*

In a study on reducing sugars in potatoes during storage at different constant temperatures, it was found (Hertog et al. 1997a) that one model formulation could account for quite different apparent behaviour of cold induced and senescence induced sweetening. The kinetic parameters of

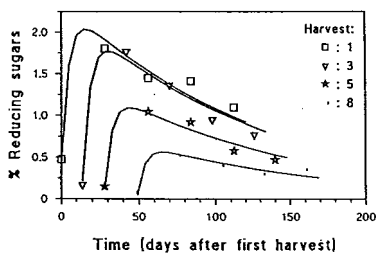


Figure 3 Sugar accumulation in potatoes at successive harvest maturities.

the model could be estimated as specific for each cultivar (4 different cultivars) but in common over a number of seasons and origins (maximum number of three) for each of the cultivars.



In the combined analysis, all seasonal effects observed in individual batches of potatoes were attributed to one unnamed enzyme. It was observed that the level of that enzyme had a striking relation with the maturity at harvest, roughly estimated as the time after planting. These results were further validated based on an independent set of data on batches of potatoes, where in one season, the effect of maturity on the sweetening of potatoes during subsequent storage was monitored (Hertog et al. 1997b).

The same model formulation could be applied to this independent data set (see Figure 3). The effect of maturity, which was much better defined due to the more or less invariable seasonal influence, was again very well described by assuming that single unnamed enzyme to be the cause of different behaviour (see Figure 4).

As a result, research is now directed to quantify the relationship between tuber maturity and the unnamed model enzyme. Once this is established, one is able to realise an optimal warehouse climate for a specific batch in storage.

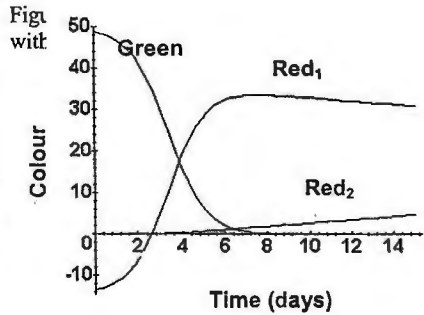
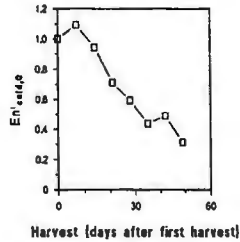


Figure 5 Colour development of individual cherries (cultivar Francoska)

**Colour of cherries**

In a study on cherries, the colour of individual cherries of four different cultivars was monitored in the orchard during the ripening period up to the harvest. Analysing the data, it was found that the colour development could be described by an autocatalytic conversion of the green compound into two red colour compounds, where one of the red compounds deteriorates in time. The

Table 2 Results of the statistical analysis for the four cultivars

	Francoska	Popovka	Nortwunder	Stark Hardy Giant
$k_r$	0.02415	0.02422	0.06008	0.03305
$k_c$	0.00837	0.00834	0.00462	0.08894
$Red_{1,0}$	0.86496	0.87141	2.54150	4.42416
$Red_{2,0}$	0 (fixed)	0 (fixed)	0 (fixed)	0 (fixed)
$Red_{min}$	14.22143	14.22666	12.90702	3.80000
$Gr_0$	48.88495	48.96074	77.81474	45.69029

behaviour of the deteriorating colour has some resemblance with the consecutive model used in Figure 2.

The results of the statistical analyses are shown in Table 2. As can be seen, the kinetic reaction rate constants ( $k_r$  and  $k_c$ ) are of the same order of magnitude, considering the standard error of estimates (not shown) except for  $k_c$  for Stark Hardy Giant and  $k_r$  for Nortwunder. The major difference between cultivars can be attributed to the levels of constituting components initially present ( $Red_{1,0}$ ,  $Red_{min}$  and  $Gr_0$ ). The cultivars Francoska and Popovka behave quite similar, while the initial conditions for cultivars Nortwunder and Stark Hardy Giant are quite different. An example for the simulated behaviour of cultivar Francoska is shown in Figure 5.

### *Electron transport in cucumbers*

The rate of electron transport in cucumbers, measured as the so-called PSI activity, as a function of measuring temperature was modelled based on a steady state between two species of an enzyme, one completely active, one partially active (Tijssens et al. 1998b). The enzyme system involved may be connected to the rubisco enzyme system. The equilibrium constant and both specific conversion constants depend on temperature according the Arrhenius law. Statistical analysis of over 3000 measuring points, measured in about 400 individual cucumbers, allowed to estimate the kinetic constants with a variance accounted for of 85 to 90%, and allowed to estimate the total present enzyme pool in batches and individual cucumbers. Due to biological variations in development stage and maturity between the individual cucumbers different levels of enzyme were assumed to be present in the individual cucumbers. In

Figure 6 the simulated results for 24 individual cucumbers are shown. Clearly can be seen how the range (and distribution) and the enzyme changes and broadens over the range in temperatures applied.

Based on this model, measuring method and method of statistical analysis, a method for online determination of keeping quality and internal quality could be designed. It is currently under development. So the model not only accounts for the differences between individual cucumbers, it makes it possible to estimate the variation, assess its statistical distribution and direct research to practical applications by understanding the occurring processes and phenomena.

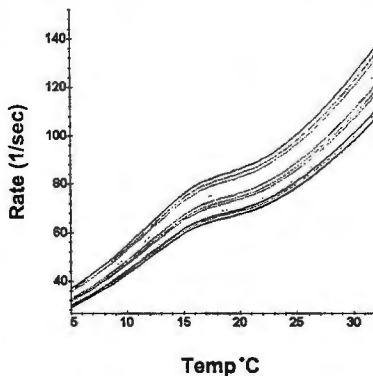


Figure 6 Simulation of rate of electron transport for the 24 individuals of cultivar 1, based on the combined analysis.

## Conclusions

In the practical examples a logical increase in complexity and application of the non-destructiveness of the measuring method is applied:

- In the potato study, the measurements were destructive, but due to the large number of series over growing years and cultivars, the overall effect of biological age (and variance) could be analysed and indicated.
- In the study on cherry colour, the colour of individual cherries was analysed. The initial conditions were estimated for whole batches of product. This results in not only the development of an interesting model, but also in an estimation and characterisation of different cultivars.
- Of all the examples shown, the study on the electron transport in cucumbers the most exhaustive approach with respect to biological variance is applied:

the initial conditions of the (unnamed) enzyme is estimated for each individual cucumber. This results in an estimation of the vitality and keeping quality of each cucumber individually.

The theoretical considerations, developed for very simplistic models, could be applied to much more complex models as shown. The theory is applied to many more models, products and situations (not shown), and in our opinion the theory has proven to be to be very practical and applicable.

Applying this very fundamental approach to stochastic behaviour in perishable products, opens new alleys to understand biological variance, its occurrence and its pitfalls, and allows future research to deal at last with this indestructible problem.

## References

- Hertog, M.L.A.T.M., L.M.M. Tijskens, P.S. Hak (1997a): The effects of temperature and senescence on the accumulation of reducing sugars during storage of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers: A mathematical model. *Posth. Biol. & Techn.* **10**, 67-79
- Hertog, M.L.A.T.M., B. Putz, L.M.M. Tijskens (1997b): The effect of harvest time on the accumulation of reducing sugars during storage of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers: Experimental data described, using a physiological based, mathematical model. *Potato Research* **40**, 69-78.
- Hertog, M.L.A.T.M., H.A.M. Boerrigter, G.J.P.M. van den Boogaard, L.M.M. Tijskens, A.C.R. van Schaik (1998): Predicting keeping quality of Elsanta strawberries (cv. Elsanta) packed under modified atmospheres: an integrated model approach. *Posth. Biol. & Techn.* (in press).
- Nicolaï B.M., van Impe J.F., Martens T., de Baerdemaeker J. (1995): A probabilistic model for microbial growth during cold storage of foods. Proceedings 19<sup>th</sup> International Congress of Refrigeration, Vol I, p. 232-239, August, The Hague, the Netherlands.
- Schouten R.E., Otma E.C., van Kooten O., Tijskens L.M.M. (1997): Keeping Quality of cucumber fruits predicted by biological age. *Posth. Biol. & Techn.* **12**, 175-181
- Schouten R.E., van Kooten O. (1998): Keeping Quality of cucumber batches: is it predictable? Proceedings International Symposium Model-IT, Acta Horticulturae, number 476, p 349-355.
- Tijskens L.M.M., Wilkinson E.C. (1996): Behaviour of biological variability in batches during post-harvest storage. AAB Modelling "Confer"ence: Modelling in Applied Biology - Spatial Aspects. p. 267-268, 24-27 June, Brunel University, Uxbridge, UK.
- Tijskens L.M.M., Rodis P.S. (1997a): Kinetics of enzyme activity in peaches during storage and processing. *Food Technol. & Biotechnol.* **35**, 45-50.
- Tijskens L.M.M., Rodis P.S., Hertog, M.L.A.T.M., Waldron K.W., Ingham L., Proxenia N.,

- Van Dijk C. (1997b): Activity of peroxidase during blanching of peaches, carrots and potatoes. *J. Food Eng.* 34, 355-370.
- Tijskens L.M.M., Waldron K.W., Ng A., Ingham L., Van Dijk C. (1997c): The kinetics of pectin methyl esterase in potatoes and carrots during blanching. *J. Food Eng.* 34, 371-385.
- Tijskens L.M.M., Hertog, M.L.A.T.M., van Dijk C. (1998a): Generic modelling and practical applications. Proceedings COST 915 & COPERNICUS/CIPA workshop B.M. Nicolai, J. de Baerdemaeker (eds.): *Food Quality Modelling*, p. 145-151, June, Leuven, B.
- Tijskens L.M.M., Otma E.C., Van Kooten O. (1998b): Temperature Effects in the Rate Constant of Photosynthetic Electron Transport of Cucumbers. COST915 Workshop *Physiological and Technological aspects of gaseous and thermal treatments of fresh fruit and vegetables*. Madrid, 15-16 October 1998 (in press).
- Tijskens L.M.M., Rodis P.S., Hertog, M.L.A.T.M., Kalantzi U., Van Dijk C. (1998c): Kinetics of polygalacturonase activity and firmness of peaches during storage. *J. Food Eng.* 35, 111-126
- Tijskens L.M.M., Rodis P.S., Hertog M.L.A.T.M., and Proxenia N., Van Dijk C. (1999): Activity of pectin methyl esterase during blanching of peaches. Accepted *J. Food Eng.*



DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR QUALITÄTSFORSCHUNG  
(PFLANZLICHE NÄHRUNGSMITTEL) E. V.  
c/o Lehrstuhl für Obstbau TUM 85350 Freising

XXXIV. VORTRAGSTAGUNG, FREISING-WEIHENSTEPHAN, 1999

## Analyse der Getreide- und Stärkequalität mittels NIRS<sup>1)</sup>- und Farbmessung

*W. Flamme; G. Jansen; M. Jugert*

Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen, Institut für Streßphysiologie und  
Rohstoffqualität,  
Rudolf-Schick-Platz 3, 18190 Groß Lüsewitz, Germany

### *NIRS and colour measurement for analysis of cereal and starch quality*

*At the beginning of our analytical work to evaluate breeding material of native cereals for starch production, time and material consuming conventional methods were used for isolation of starches and determination of contents and properties of cereal wholemeal, flour for starch production (ash content: 0,55 %) and isolated starches.*

*Besides the elaboration of breeding relevant wet analytical procedures, NIR- (reflectans) and NIT- (transmittance)-calibrations for analysis of kernels, wholemeal, flour of sedimentmill (=endosperm), and isolated starches were developed and used for a composition as well as a colour analyses.*

*Prof. W. Flamme*

*Federal Centre for Breeding Research on Cultivated Plants, Institute for Stress Physiology and Quality of Raw Materials, Rudolf-Schick-Platz 3, 18190 Groß Lüsewitz, Germany*

Komplexe Qualitätsgrößen im Nahrungssektor, wie z.B. die Backqualität oder die Brauqualität, erfordern einen hohen analytischen Aufwand zur Beschreibung

<sup>1)</sup>NahInfrarot Spektroskopie

der Teilkomponenten. Die Charakteristik heimischer landwirtschaftlicher Nutzpflanzen zur Gewinnung von Stärke stellt sich für die Qualitätsforschung und -züchtung bis hin zur Stärkeindustrie als eine ähnliche komplexe Größe dar. Bearbeitet werden im Institut für Streßphysiologie und Rohstoffqualität solche Stärkepflanzen, die sich durch hohe Stärkeausbeuten oder durch besondere Stärkequalitäten, hervorgerufen durch ein verändertes Amylose/ Amylopektinverhältnis, auszeichnen. Dazu gehören Weizen, Gerste, Roggen, Erbsen und Kartoffeln (FLAMME u.a., 1995). Dabei stellt der Weizen den Schwerpunkt dar, da er als leistungstragende Getreideart in immer stärkerem Maße zur Stärke- und Klebergewinnung eingesetzt wird. Nach wie vor ist die Gewinnung von hochreiner Stärke und Vitalkleber aus Weizenkörnern, wie das beim Mais praktiziert wird, nicht möglich. Der energie- und arbeitsintensive Weg über die Ermahlung heller, ascheärmer und stärkereicher Mehle zur Stärkegewinnung stellt auch laborseitig einen hohen Aufwand dar.

In Abbildung 1 sind die Qualitätskriterien für Weizen dargestellt (JACOBI und FLAMME, 1993). Die aufgezeigten Parameter wurden von insgesamt 334 Weizenstämmen der Ernten 1989 bis 1993 bestimmt und die selektierten Formen gemeinsam mit ausgewählten Weizensorten verschiedener Qualitätsklassen in einer sechsortigen Stärkeleistungsprüfung über drei Jahre geprüft. Dabei wurden 815 Proben geerntet und analysiert. Die Arbeiten wurden so angelegt, daß neben einer Rationalisierung der "nassen" Laborarbeit die Reflexions- und Transmissionsspektroskopie (NIR und NIT) zukünftig verstärkt zur Selektion genutzt werden können.

Schwerpunkte der Vereinfachung des bisherigen Analytikprogramms, das auf Standardmethoden fußt, waren:

1. Die Nutzung von Vollschrot (Fallzählmühle) zur Rohstoffcharakteristik und zur Gewinnung von Stärke, Kleber, Fasern und Zement

2. Die Herstellung von Sedimatmehl ( $\hat{=}$  Mehlkörper  $\hat{=}$  Endosperm) mit Ausbeutermittlung zur Bestimmung des Sedimentationswertes, des Proteingehaltes, der Helligkeit und des Gelbwertes, um Kleber und Endosperm besser beschreiben zu können.
3. Ausweitung der Analytik der isolierten Stärken auf Amylose- und Proteingehalt, Verkleisterungsmaximum und Stärkekorngrößenverteilung.

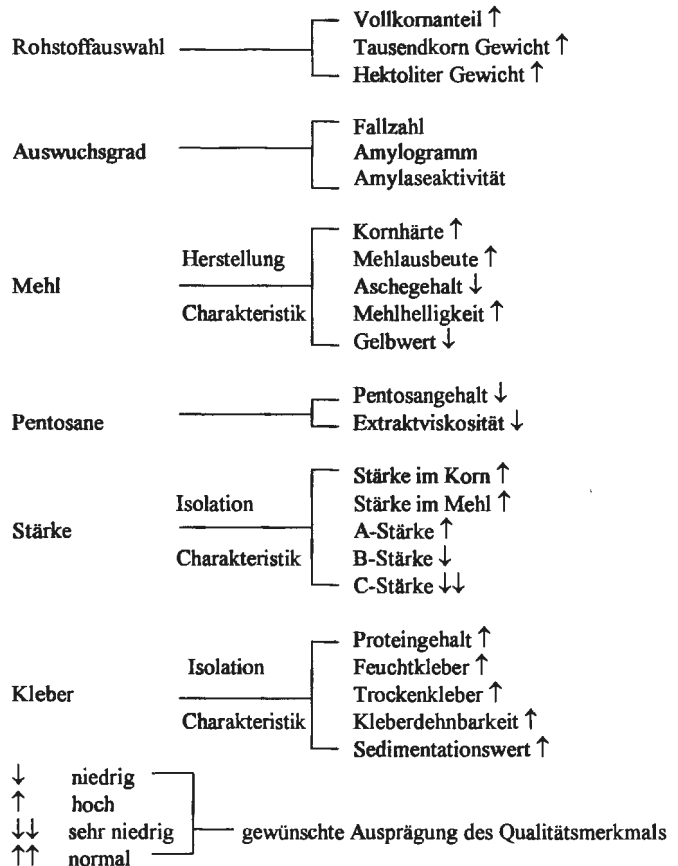


Abb. 1: Qualitätskriterien für die Mehl-, Stärke- und Klebergewinnung aus Winterweizen



Von ganzen Körnern, Vollschat, Sedimatmehl und isolierten Stärken wurden NIRS-Spektren aufgenommen. Die Reflexionsspektren zwischen 1100 nm und 2500 nm wurden mit dem NIRS 5000 und die Transmissionsspektren im energiereichen Teil zwischen 850 nm und 1050 nm mit dem Infratec 1255 Feed and Food Analyzer aufgenommen. Für die Spektrenaufnahme wurden für beide Geräte die Standardküvetten genutzt. Die NIT- und NIR-Messungen an ganzen Körnern im batch-Verfahren sind von Vorteil, da die intakten Karyopsen für weitere Züchtungsarbeiten zur Verfügung stehen.

An Software zur Kalibrationsentwicklung wurden die ISI-NIRS 2-Software für die Reflexionsspektren und die ISI Infratec 2-Software für die NIT-Spektren verwendet. Für die Berechnungen an Originalspektren wurden als Regressionsverfahren STEP WISE, PLS und MPLS verwendet und zur mathematischen Behandlung die erste oder zweite Ableitung gewählt. Für NIT-Spektren ganzer Körner wurde die PLS Regression eingesetzt. Wahlweise wurde mit Streulichtkorrektur "SNV and detrend" / "MSC" bzw. ohne Streulichtkorrektur gearbeitet.

#### TausendKornGewicht (TKG), HektoLiterGewicht (HLG) und Feuchte

Im Rahmen der Probenaufbereitung wurde der Vollkornanteil der Getreidemuster nach entsprechenden Reinigungsschritten ermittelt und nur die Vollkornfraktion für die Qualitätsanalysen verwendet. Die in der Züchtung wertvollen Parameter TKG und HLG lassen sich mittels NIR-Messungen an ganzen Körnern bewerten (Tab. 5). Der Standard Error of Prediction (SEP) betrug für Weizen beim TKG 4,2 g bei einem Mittelwert von 23,2 g (31,9 g - 55,1 g) und 2,7 kg beim HLG bei einem Mittelwert von 25,4 kg (69,8 kg - 85,2 kg). Für exakte Messungen dieser Größen stehen auch für Züchtungsdimensionen entsprechende Gerätesysteme zur Verfügung, wie z.B. Grain-Check (Fa. Foss) und Single Seed

Analyzer (Fa. Perten), die einen Image-Analyzer als zentrales Meßgerät enthalten (CONRADS, 1995).

NIR-Feuchtekalibrationen mit Mustern aus mehrortigen Prüfungen sind meist unbefriedigend, da die Parzellen zum optimalen Zeitpunkt gedroschen und die Proben gereinigt und für den Probentransport zum Labor schonend getrocknet wurden, um Qualitätsschäden zu vermeiden. Für die NIR-Analyse der Inhaltsstoffe und Eigenschaften von Getreide ist es vorteilhaft, wenn alle Proben den gleichen Feuchtegehalt besitzen (FLAMME und NEUMANN, 1984). Robuste Feuchtekalibrationen können erhalten werden, wenn aus einem speziellen Versuch über den Erntezeitraum Proben gezogen werden. Damit kann das oft nicht zufriedenstellende Auftreten umgangen werden. Aus der Ernte 1998 konnte für Weizen eine Feuchtekalibration für den Bereich 12,4 % - 21,7 % mit  $r = 0,93$  und  $SEP = 0,89$  erstellt werden.

### Kornhärte und Pentosane

Der Begriff der Kornhärte hat, auch wenn man ihn auf den Weizen begrenzt, eine der Verarbeitung angepaßte Definition. Die Kornhärte, gemessen mit dem Strukturographen der Fa. Brabender, mißt die Zerkleinerungsarbeit, eine wichtige Größe für die Vermahlung. Bei Weizenbackmehlen hat sich die Griffigkeit wieder durchgesetzt. Neben der sensorischen Ermittlung dient der Rückhalt auf einem 75  $\mu\text{m}$  Sieb zur Bestimmung des Feinheitsgrades des Mehles (ZWINGELBERG, 1983).

Sowohl für die Zerkleinerungsarbeit als auch für die Griffigkeit lassen sich leistungsfähige NIR-Kalibrationen erstellen (Abb. 2 und 3). Eine weiterführende Aufgabe wird es sein, die Belange der Stärkeindustrie hinsichtlich Beschaffenheit des Kornes und der Ausbeute und Zusammensetzung der Mehle zu definieren.

Der negative Einfluß der Pentosane auf die Kornhärte, den Mahlwert und Kleber- und Stärkeausbeute läßt sich im Vergleich Roggen-Weizen erkennen. Eine exakte "nasse" Bestimmung dieser Substanzklasse wird nur in wenigen (Roggen-) Laboratorien vorgenommen. Die Erhöhung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Pentosangehalte (löslich und unlöslich in Wasser) wurde durch die Übertragung der Hydrolyse mit Salzsäure und der Orcinolreaktion in ein Flow System entscheidend verbessert (STÖLKEN und FLAMME, 1987). Neben dem Gehalt an Gesamtpentosanen wurde für die wasserlöslichen Pentosane (Schleimstoffe) auch die Viskosität und das die Viskosität prägende Verhältnis von Arabinose/Xylose bestimmt (FLAMME u.a., 1997) und zur Erstellung von NIR-Kalibrationen auf der Basis von Spektren von Vollschrot (Tab. 1) und ganzer Körner genutzt. Die Ergebnisse der Kalibrierungen lassen trotz enger Wertebereiche beim Weizen, z.B. im Vergleich zum Roggen, gute Selektionsmöglichkeiten erkennen.

Tab. 1: Charakteristik der MPLSR-Kalibrationen von NIR-Spektren, gemessen an Vollschrotproben, Winterweizen  
Spektrometer: NIRS 5000 (Reflexion)

	N	Mittelwert	Bereich	Std. Dev.	Ableitung Spektren None SNV a. detrend	SEC	r	SECV	r
<u>Gesamtpentosane</u>									
Gehalt %	109	5,53	4,51-6,94	0,54	1	0,26	0,87	0,36	0,74
<u>lösliche Pentosane</u>									
Gehalt %	40	0,61	0,41-1,17	0,17	1	0,04	0,97	0,09	0,86
Viskosität s	40	10,69	9,41-12,82	0,71	2	0,24	0,94	0,51	0,68
Arabinose/ Xylose	40	0,88	0,70-1,04	0,10	1	0,02	0,94	0,04	0,88

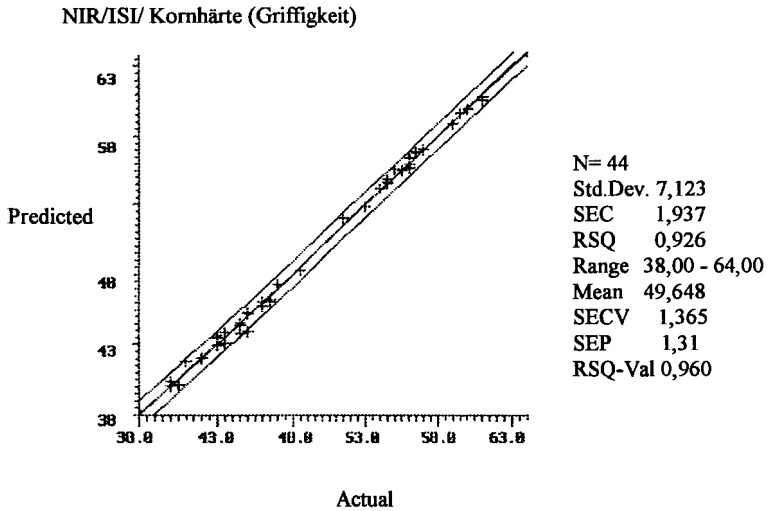


Abb. 2: Stärkeleistungsprüfung (1995) Weizenvollschrot

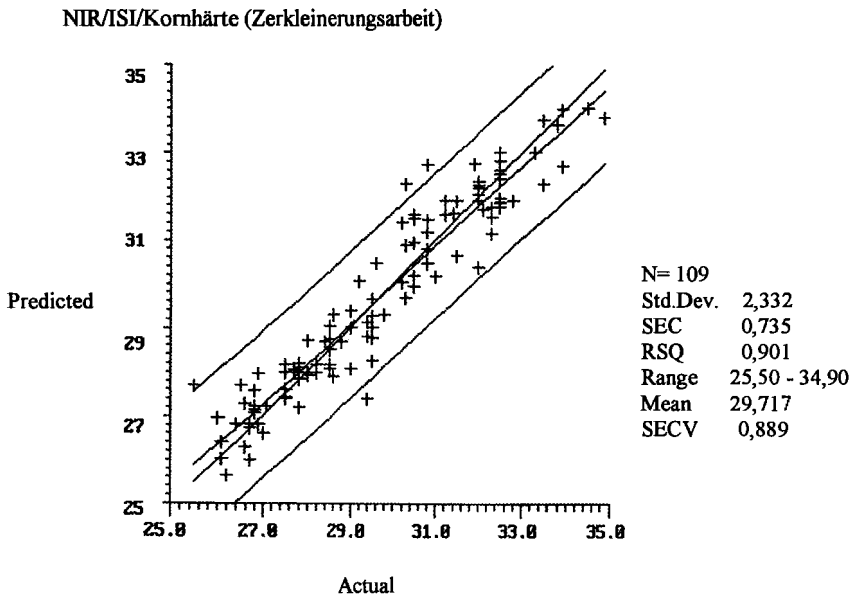


Abb. 3: Stärkeleistungsprüfung (1990) Niendorf, Weizenvollschrot

### Auswuchs

Ähnlich wie Backweizen, verliert sich mit steigendem Auswuchs die Eignung zur Gewinnung von Stärke und Kleber in guten Ausbeuten und Qualitäten. Trotz Sortenunterschieden im Auswuchsverhalten gibt es in den meisten Jahren charakteristische Erntequalitäten beim Weizen (SHASHIKUMAR u.a., 1993; CZUCHAJOWSKA und POMERANZ, 1989). Da die Fallzahl auch in der Praxis eines der prioritären Qualitätskriterien darstellt, wurde die indirekte Bestimmung mittels NIR- und NIT-Spektroskopie an ganzen Körnern und am Vollschrot erprobt. Kalibrationen für Fallzahl und Rheogramm (Verkleisterungsmaximum) wurden an den Mustern der Stärkeleistungsprüfung erstellt (Tab. 2-5). Die Proben zeichnen sich durch hohe bis extrem hohe Fallzahlen aus (Mittelwert: 450 s) und sind für eine praxisrelevante Erfassung des Gesamtbereiches von Erntegut (60 s - 500 s) ungeeignet.

Durch die Nutzung von Proben aus einem Versuch mit gestaffelten Ernteterminen konnte der Wertebereich für die Fallzahl zwischen 62 s und 526 s gleichmäßig abgedeckt werden und Kalibrationen mit hoher Korrelation und geringem SEC zwischen Labor- und NIR-Spektren (ganze Körner, Vollschrot) erstellt werden, ohne daß sich daraus eine Reduzierung des Meßfehlers (SEC: 20 s; SECV: 82 s) erreichen läßt (Tab. 5).

### Stärkegehalt und Stärkeausbeute

Gegenwärtig wird die polarimetrische Bestimmung der Stärke nach EWERS in Forschung, Handel und Industrie verwendet, obwohl die Unzulänglichkeiten hinreichend bekannt sind. Die auf Basis der polarimetrischen Methode erstellten Kalibrationen an Weizenschrot (Reflexionsspektren) liegen mit einem SEP von 1,20 bis 1,30 % erwartungsgemäß höher als der Fehler der Labormethode (0,5 - 0,7 %) (Tab. 2). An ganzen Körnern wurden für die Reflexionsspektren ein SEP

von 1,43 % und für die Transmissionsspektren ein SEP von 1,93 % aus den Kalibrationen ermittelt (Tab. 2, 5).

Die Bestimmung der Ausbeuten der Fraktionen, die bei der nassen Trennung von Vollschrot anfallen, liefern über die Reflexionsspektren von Vollschrot Kalibrationen, die zur Klassifizierung der Ausbeuten an Stärke, Fasern und Zement verwendet werden können (Tab. 2).

### Inhaltsstoffe und Eigenschaften der isolierten Stärken

Die vielseitige Verwendung der Maisstärke, fußend auf den unterschiedlichen nativen Stärkequalitäten, ist vielfach belegt. In den letzten Jahren wurden besonders bei Kartoffeln, Erbsen, Gerste und Weizen (IRIKI und KUWABARA, 1994) Veränderungen im Verhältnis Amylose/Amylopektin angestrebt. Gekoppelt an die Erhöhung des Amylose- bzw. Amylopektin gehaltes sind Veränderungen in den Verkleisterungsdaten, der Korngrößenverteilung der Stärkekörner und des Proteingehaltes der isolierten Stärken zu erwarten. Eine Analyse dieser stärkeinternen Qualitätsparameter an aktuellen Sorten ist wenig erfolgversprechend auch in Hinblick auf die Entwicklung von NIR- und NIT-Kalibrationen, da für die genannten Parameter nur eine geringe Variationsbreite vorhanden ist (Tab. 2, 3).

Hingegen wurden an einem umfangreichen Sortiment von waxy-, amylosereichen- und Normalformen der Winter- und Sommergerste (FLAMME u.a., 1997) von isolierten Stärken und Vollschroten Kalibrationen erstellt, die für den Amylosegehalt, den mittleren Durchmesser der Stärkekörner und das Verkleisterungsmaximum der Stärken gute bis sehr gute Vorhersagen ermöglichen (Tab.6) (FLAMME u.a., 1999).

Tabelle 2: Charakteristik der MPLSR-Kalibrationen von NIR-Spektren, gemessen an **Vollschrotproben** der Stärkeleistungsprüfungen 1995, 1996, 1997, Winterweizen  
 Spektrometer: NIRS 5000 (Reflexion)  
 Selektion von Ausreißern, Erstellung eines Validierungssatzes und eines Kalibrierungssatzes

	N	Mittelwert	Bereich	Ableitung Spektren None SNV a. detrend	SEC	r	SECv	r	SEP	r
<b><u>Korn-Morphologie, -Dichte und -Härte</u></b>										
Feuchte Korn %	144	10,89	7,70-13,10	1	0,78	0,59	0,84	0,51	1,01	0,54
Feuchte Schrot %	147	10,46	8,00-12,00	1	0,25	0,95	0,34	0,91	0,41	0,82
TKG Korn g	138	44,06	30,70-56,60	2	4,11	0,65	4,52	0,55	4,83	0,62
HLG Korn kg	136	78,73	66,60-87,80	2	3,64	0,58	3,83	0,51	5,42	0,52
Kornhärte	44	49,65	38,00-64,00	2	0,41	1,00	1,36	0,98	1,31	0,98
Griffigkeit %										
<b><u>Auswuchsgrad / Vollschrot</u></b>										
Faltzahl s	139	462,57	62,00-826,0	2	57,67	0,85	68,54	0,79	96,01	0,53
Rheogramm mm	141	152,21	84,00-192,0	1	10,77	0,79	13,61	0,63	15,85	0,60
<b><u>Fraktionierung Vollschrot</u></b>										
Stärkegehalt %	143	67,94	58,10-74,36	1	0,87	0,95	1,05	0,92	1,30	0,90
Stärkeausbeute %	131	48,03	36,21-54,46	1	2,49	0,69	3,09	0,45	2,56	0,67
Fasern %	132	11,12	8,10-14,29	2	0,89	0,75	1,03	0,66	1,13	0,74
Zement %	131	10,84	3,65-18,72	2	2,49	0,62	2,76	0,50	2,59	0,41
<b><u>Stärkezusammensetzung und -eigenschaften</u></b>										
mittl. Durchm. µm	141	20,87	18,12-23,41	2	0,69	0,81	1,05	0,48	1,09	0,37
spez. Oberfl. m <sup>2</sup> /cc	141	0,67	0,57-0,79	2	0,02	0,87	0,04	0,63	0,04	0,52
Amylose %	98	22,78	20,03-25,19	1	0,93	0,56	0,98	0,50	1,04	0,20
Rheogramm mm	102	94,48	79,00-110,0	2	6,22	0,38	6,63	0,17	7,02	0,22
Protein %	93	0,23	0,19-0,27	2	0,01	0,89	0,01	0,76	0,02	0,59
<b><u>Proteingehalt und -qualität / Schrot</u></b>										
Protein %	137	12,93	8,29-17,07	1	0,14	0,99	0,18	0,99	0,20	0,99
Feuchtkleber %	145	21,14	3,47-34,91	1	2,42	0,95	2,97	0,92	3,26	0,91
Trockenkleber %	145	7,90	1,57-12,98	1	0,79	0,95	0,96	0,93	1,06	0,92
<b><u>Sedimat-Mehl</u></b>										
Sedi-Wert	142	36,60	7,00-74,00	1	5,82	0,92	9,15	0,79	7,44	0,85
Mehiausbeute %	117	27,32	12,95-39,40	2	1,82	0,94	3,00	0,84	2,85	0,85
Protein %	44	11,83	8,14-15,90	2	0,24	0,99	0,30	0,99	0,50	0,97
Rheogramm mm	44	60,34	41,00-72,00	2	1,39	0,98	5,89	0,62	6,72	0,60

Tabelle 3 : Charakteristik der PLSR-Kalibration von NIT-Spektren, gemessen an **Vollschrotproben**, der Stärkeleistungsprüfung 1995, 1996, 1997, **Winterweizen** Spektrometer: Infracore 1255 (Transmission)

	N	Mittelwert	Bereich	Ableitung Spektren		SEC r		SECv r		SEP r	
				None	Inverse MSC						
<b>Korn-Morphologie, -Dichte und -Härte</b>											
Feuchte Korn %	33	10,98	8,50-13,30		0	0,83	0,58	0,87	0,56	1,00	0,40
Feuchte Schrot %	31	10,32	8,40-12,10		0	0,42	0,88	0,48	0,85	0,45	0,82
TKG Korn g	33	43,25	31,37-54,20		2	2,93	0,87	4,40	0,66	5,29	0,46
HLG Korn kg	31	77,17	64,00-87,40	2		3,58	0,79	4,53	0,65	5,47	0,28
Kornhärte/ Griffigkeit %	9	49,22	41,50-59,50	0		3,51	0,84	3,89	0,82	4,53	0,75
<b>Auswuchsgrad / Vollschrot</b>											
Fallzahl s	30	462,10	163,0-635,0	0		77,72	0,65	89,16	0,53	99,16	0,63
Rheogramm mm	33	153,03	121,0-183,0	0		12,58	0,53	14,18	0,39	16,72	0,57
<b>Fraktionierung Vollschrot</b>											
Stärkegehalt %	34	67,53	62,81-73,75	1		0,95	0,95	1,43	0,88	1,74	0,81
Stärkeausbeute %	34	48,10	42,03-55,59		2	3,22	0,37	3,32	0,36	3,61	0,32
Fasern %	34	11,37	8,70-16,05	2		0,36	0,98	1,51	0,64	1,48	0,59
Zement %	31	9,65	4,51-15,33	1		1,95	0,66	2,00	0,63	3,08	0,33
<b>Stärkezusammensetzung und -eigenschaften</b>											
mittl. Durchm. µm	28	20,74	19,16-22,65		0	0,71	0,66	0,83	0,5	1,10	0,37
spez. Oberfl. m²/cc	31	0,67	0,58-0,74		1	0,04	0,33	0,04	0,14	0,05	0,45
Amylose %	24	22,87	21,10-25,18		0	1,05	0,35	1,18	0	1,03	0,36
Rheogramm mm	25	92,80	82,00-104,0		0	4,37	0,51	4,64	0,46	8,45	0,1
Protein %	25	0,23	0,20-0,28	1		0,01	0,82	0,02	0,56	0,02	0,55
<b>Proteingehalt und -qualität / Schrot</b>											
Protein %	34	13,25	9,18-17,12		2	0,15	0,99	0,31	0,98	0,27	0,99
Feuchtkleber %	34	21,76	3,18-38,74	2		0,98	0,99	5,26	0,83	4,90	0,78
Trockenkleber %	34	7,97	1,26-14,10	2		0,37	0,99	1,95	0,79	1,62	0,79
<b>Sedimat-Mehl</b>											
Sedi-Wert	32	38,50	15,00-74,00	2		1,15	0,99	8,95	0,83	14,46	0,42
Mehlausbeute %	34	25,60	18,25-36,65	0		2,66	0,82	3,19	0,74	3,77	0,56
Protein %	9	12,25	8,64-14,47		2	0,18	0,99	1,37	0,80	0,75	0,91
Rheogramm mm	9	60,22	51,00-74,00	1		7,04	0,39	9,11	0	7,27	0,32



Tabelle 4 : Charakteristik der PLSR-Kalibrationen von NIT-Spektren, gemessen an Körnerproben der Stärkeleistungsprüfung 1995-1997, Winterweizen  
Spektrometer: Infracore 1255 (Transmission)

	N	Mittelwert	Bereich	Ableitung Spektren		SEC r		SECV r		SEP r	
				None	Inverse MSC						
<b>Korn-Morphologie, -Dichte und -Härte</b>											
Feuchte Korn %	46	10,91	8,10-13,60	2		0,53	0,93	0,96	0,75	0,98	0,68
Feuchte Schrot %	46	10,26	8,20-12,40		2	0,62	0,82	0,79	0,68	0,57	0,76
TKG g	41	45,79	30,70-57,60	2		3,42	0,75	3,91	0,66	5,00	0,52
HLG kg	33	78,85	69,00-85,20	0		2,77	0,57	2,99	0,48	6,29	0,46
Kornhärte	7	43,36	38,00-46,50	0		1,88	0,77	1,96	0,79	6,14	0,66
Griffigkeit %											
<b>Auswuchsgrad / Stärke / Vollschrot</b>											
Fallzahl s	46	412,70	206,0-599,0	2		82,54	0,58	100,54	0,17	107,29	0,58
Rheogramm mm	44	142,34	90,0-184,0	0		17,99	0,61	20,42	0,45	20,79	0,48
Stärkegehalt %	44	67,65	58,61-73,71	2		0,64	0,98	1,59	0,87	1,93	0,78
Stärkeausbeute %	33	47,42	41,00-54,46	1		2,64	0,52	2,81	0,47	3,87	0,33
<b>Proteingehalt und -qualität / Schrot</b>											
Protein %	46	13,11	8,10-17,92	2		0,13	1,00	0,39	0,98	0,51	0,97
Feuchtkleber %	44	22,50	3,95-34,19		2	3,41	0,87	3,81	0,84	4,13	0,89
Trockenkleber %	43	8,52	1,82-12,98		2	0,77	0,94	1,02	0,89	1,47	0,88
<b>Sedimat-Mehl</b>											
Sedi-Wert	46	36,37	10,00-67,00		0	9,99	0,76	13,92	0,44	12,71	0,56
Protein %	8	11,54	8,14-15,72		2	0,14	1,00	0,72	0,96	0,99	0,94

Tabelle 5 : Charakteristik der MPLSR-Kalibrationen von NIR-Spektren, gemessen an Körnerproben der Stärkeleistungsprüfung 1997, Winterweizen  
Spektrometer: NIRS 5000 (Reflexion)

	N	Mittelwert	Bereich	Ableitung Spektren		SEC r		SECV r		SEP r	
				None	SNV a. detrend						
<b>Korn-Morphologie</b>											
Feuchte Korn %	96	11,36	9,50-13,60		2	0,33	0,94	0,41	0,91	0,40	0,89
Feuchte Schrot %	98	11,35	10,50-12,50		1	0,19	0,93	0,31	0,80	0,35	0,70
TKG g	98	44,21	31,87-55,14	1		2,09	0,87	3,44	0,62	4,17	0,61
HLG kg	95	79,35	69,80-85,20		1	2,56	0,70	4,11	0,44	2,68	0,73
<b>Auswuchsgrad / Stärke / Vollschrot</b>											
Fallzahl s	97	399,06	62,00-642,0		2	64,67	0,83	96,07	0,56	79,24	0,51
Rheogramm mm	96	149,46	43,00-186,0		2	13,47	0,81	22,46	0,55	18,74	0,40
Stärkegehalt %	98	68,75	63,66-74,36		2	1,42	0,77	1,60	0,71	1,46	0,73
Stärkeausbeute %	97	48,80	40,66-55,81		2	2,86	0,53	3,21	0,40	4,07	0
<b>Proteingehalt und -qualität / Schrot</b>											
Protein %	98	12,46	8,29-15,02		2	0,28	0,97	0,38	0,95	0,45	0,93
Feuchtkleber %	97	21,12	3,18-32,44		1	2,41	0,92	3,91	0,80	3,37	0,75
Trockenkleber %	97	7,68	1,26-12,02		1	0,77	0,93	1,25	0,83	1,09	0,78
<b>Sedimat-Mehl</b>											
Sedi-Wert	95	36,59	7,00-66,00		1	7,59	0,84	10,16	0,68	11,07	0,62

Tabelle 6: Gerstenstärke 1997 Charakteristik der MPLSR-Kalibrationen von NIR-Spektren, gemessen an isolierten Stärken  
Gerät: NIRS 5000 (Reflexion)

	N	Mittelwert	Bereich	Ableitung Spektren None SNV a. detrend	SEC	r	SECv	r	SEP	r
Basis für die Kalibrationen: isolierte Stärken										
Amylosegehalt	224	24,09	0,22-33,69	1	1,33	0,98	1,57	0,98	1,63	0,98
Rheogramm	229	76,69	14,00-174,0	1	7,99	0,98	9,72	0,98	9,73	0,98
mittl. Durchm.	220	15,67	11,17-21,29	0	0,87	0,95	0,93	0,94	1,00	0,94
Basis für die Kalibrationen: Vollschrote										
<u>Stärke</u>										
Amylosegehalt	94	21,45	0,32-33,20	2	1,50	0,99	2,44	0,97	2,42	0,96
Rheogramm	93	82,54	14,00-174,0	1	6,53	0,99	10,21	0,98	13,17	0,95
mittl. Durchmesser	91	15,86	11,17-21,55	1	0,68	0,97	1,01	0,93	1,10	0,92
Stärkekörner										

### Protein- und Klebergehalt bzw. -qualität

Von den Backweizen ist die enge Verknüpfung des Rohproteingehaltes mit den Qualitätsparametern Klebergehalt und Sedimentationswert bekannt. Zur Verbesserung der Backweizenqualität wird in der Züchtung der Sedimentationswert bevorzugt, da er weniger von agroklmatischen Faktoren abhängig ist. Feuchtkleber- und Trockenklebergehalt und die Kleberdehnbarkeit eignen sich besser zur Charakterisierung des Gebrauchswertes (LEITHOLD, 1993). In dem gewählten System zur Charakterisierung von Stärkeweizen wird die Stärkeisolation auf Vollschrotbasis durchgeführt. Der anfallende Schrotkleber läßt keine Qualitätseinschätzung (Dehnbarkeit, Klebrigkeit etc.) zu. Dafür werden die Ausbeute, der Proteingehalt und der Sedimentationswert von Sedimatmehl bestimmt. Der Ermittlung dieser Qualitätsparameter mittels NIR-Spektroskopie an Sedimatmehl liefert besonders für den Sedimentationswert eine gute Korrelation mit niedrigem SEP-Wert im Vergleich zu Vollschrot- und Ganzkornspektren (Abb. 4). Rohprotein- und Klebergehalt können mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden (Tab. 2-5).

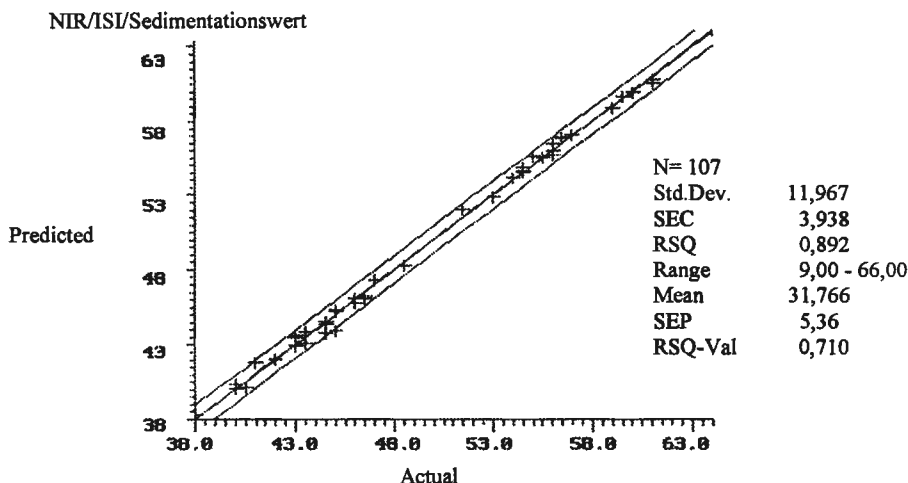


Abb. 4: Stärkeleistungsprüfung (1995) Weizensedimatmehl

### Farbmessungen in der Züchtung von Stärkeweizen

Weizen zeichnet sich mit steigender Tendenz durch seine vielseitige Verwendbarkeit im Nahrungs- und Industriebereich aus. Während zur Herstellung von Teigwaren häufig Hartweizen mit gelbem Endosperm bevorzugt werden (KLING, 1990), sind Sorten mit hellen Randschichten und Mehlkörper zur Produktion von Weizengebäcken und Stärke erwünscht (McCAIG u.a., 1993). Im analysierten Zuchtmaterial wurden, bedingt durch die Einkreuzung positiver Merkmalsträger (Ertrag, Resistenz, Qualität), starke Unterschiede in der Farbigkeit und Helligkeit beobachtet. Die Farbmessungen lassen sich, wenn ein leistungsfähiges spektrales Farbmeßgerät zur Verfügung steht, mit den für ein NIR-Meßgerät gepackten Standardküvetten realisieren. Mit dem spektralen Farbmeßgerät LUCI 100 / Fa. Lange wurden für die Normlichtarten A und D 65 für den 2° und 10° Normalbeobachter die HUNTER L, -a und b-Werte, der

Farbabstandswert  $\Delta E$  und der Gelbwert  $G_{DIN}$  an Vollschröten, Sedimatmehlen und isolierten Stärken ermittelt. Über Korrelationsberechnungen ist ein guter Einblick in die Veränderung der Farbigkeit und Helligkeit bei der Verarbeitung von Weizenvollschrot zu Stärke möglich (Abb. 5).

Folgende Zusammenhänge wurden abgeleitet:

- Die Farbwerte von ganzen Körnern und Vollschröt korrelieren eng miteinander.
- Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Helligkeit und Farbigkeit von Vollschröten und Sedimatmehlen.
- Die Helligkeit der isolierten Weizenstärken wird nur gering von der Helligkeit ( $H : r = 0,037$ ) der Vollschröte beeinflusst.
- Die gelben Farbpigmente, die bei einigen Sorten deutlich im Vollschröt bzw. Sedimatmehl hervortraten, haben keinen Einfluß auf den Gelbwert der Stärke ( $G_{DIN} : r = -0,035$  bzw.  $r = 0,049$ ).
- Zwischen den Merkmalen Griffigkeit und Gelbwert wurde eine enge positive ( $r=0,813$ ) und dem Helligkeitswert  $L_{HUNTER}$  eine enge negative Korrelation ( $r = -0,889$ ) gefunden.
- Ein Zusammenhang zwischen dem Proteingehalt und der Helligkeit der isolierten Weizenstärken wurde nicht beobachtet ( $r=0,124$ ). Die isolierten Stärken zeichnen sich durch niedrige Proteingehalte aus (Mittelwert = 0,23%).

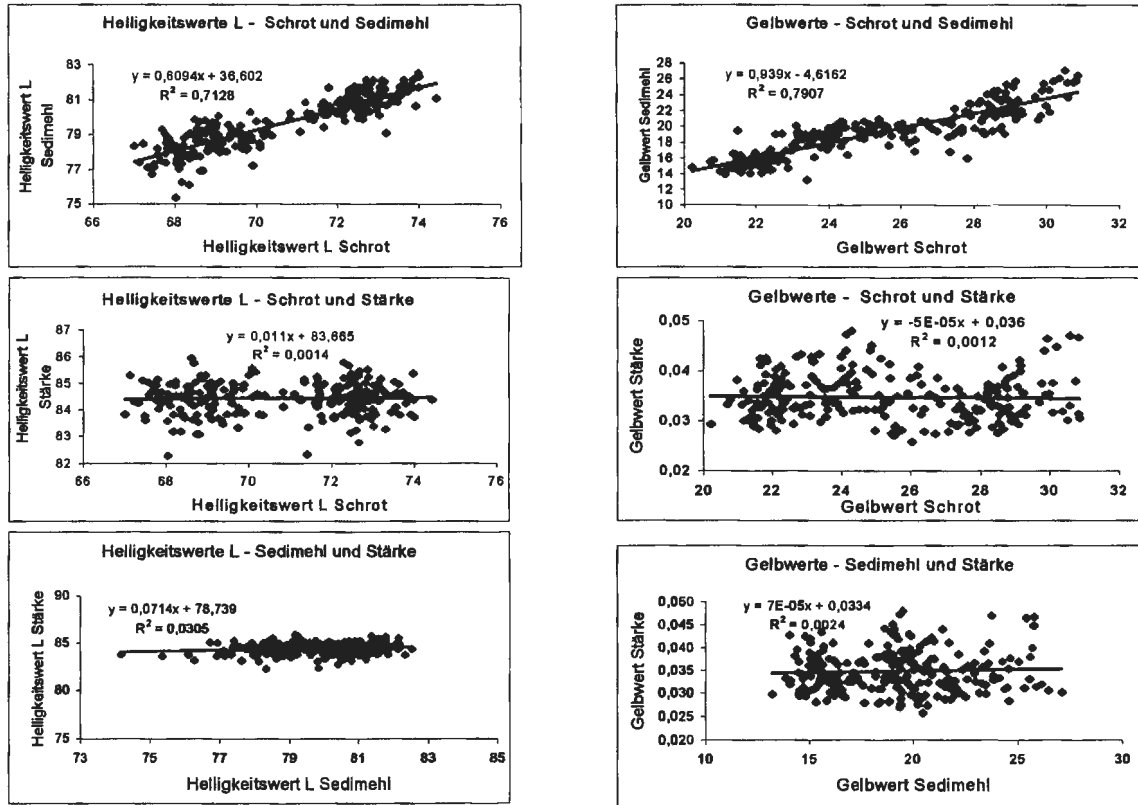


Abb. 5: Korrelation der Helligkeit/Farbigkeit von Weizen -Vollschrot und Sedimatmehl/Vollschrot und Stärke/Sedimatmehl und Stärke

## Literatur

- CONRAD, K.H., 1995: Foto-Analyse von Getreide. Mühle + Mischfüttertechnik 132 (45), S. 754-757
- CZUCHAJOWSKA, Z.; POMERANZ, Y., 1989: Changes in Maturing Wheat as Determined by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. Cereal Chemistry 66 (5), S. 432-435
- FLAMME, W.; DILL, P.; JANSEN, G.; ROUX, S., 1997: Developing rye germplasm for alternative uses: Quality assessment methods and progress from selection. Beiträge zur Züchtungsforschung, 3 (1), S. 26-40
- FLAMME, W.; ANDRÉE, S.; JANSEN, G., 1999: Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Züchtung von low input-Getreide für die Stärkeproduktion. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben FKZ 95 NR 009-F
- FLAMME, W.; NEUMANN, U., 1984: Spektroskopie im nahen Infrarot (NIR) - Proteinbestimmung mit dem Infrapid 31. - Getreidewirtschaft (Berlin) 18, 8, S. 186-188
- FLAMME, W.; WEGENER, C.; JANSEN, G.; JÜRGENS, H.-U.; ANDRÉE, S.; DILL, P.; TÄUFEL, A.; JACOBI, A.; WORTMANN, H., 1995: Methoden und Ergebnisse der Qualitätsforschung an Stärkepflanzen. Beiträge zur Züchtungsforschung, S. 46-61
- IRIKI, N.; KUWABARA, T., 1994: Heritability of amylose content in wheat and its selection effectiveness by near-infrared reflectance analysis with Inframatic 8120. Research Bulletin of the Hokkaido National Agricultural Experiment Station 159, S. 39-47
- JACOBI, A.; FLAMME, W., 1993: Abschlußbericht zum Projekt (G 48/90-88NR005): „Quantitative und qualitative Verbesserung der Stärke für den non-food-Bereich in Weizen und Gerste durch züchterische Maßnahmen.“
- KLING, C.I., 1990: Beeinflussung des Gelbpigmentgehaltes bei Durumweizen durch Sorte und Umwelt sowie dessen Ermittlung. Getreide, Mehl und Brot 44 (11), S. 334-339
- LEITHOLD, B., 1993: Die Selektion zwischen und innerhalb von Kreuzungskombinationen des Weizens hinsichtlich der Qualität auf der Basis von NIT-Untersuchungen für den Rohproteingehalt. Bericht über die Arbeitstagung der 'Arbeitsgemeinschaft der Saatzuchtleiter' im Rahmen der 'Vereinigung Österreichischer Pflanzenzüchter' 44, S. 145-152
- McCAIG, T.N.; DePAUW, R.M.; WILLIAMS, P.C., 1993: Assessing seed-coat color in a wheat breeding program with a NIR/VIS instrument. Canadian Journal of Plant Science 73 (2), S. 535-539
- SHASHIKUMAR, K.; HAZELTON, J.R.; RYU, G.H.; WALKER, C.E., 1993: Predicting wheat sprout damage by near-infrared reflectance analysis. Cereal Foods World 38 (5), S. 364-366
- STÖLKEN, B.; FLAMME, W., 1987: Methode zur quantitativen Bestimmung des Pentosan-gehaltes im flow-stream-System. Nahrung, Berlin 31, 2, S. 189-192
- ZWINGELBERG, H., 1983: Infrarotspektroskopie - Bedeutung und Messung der Kornhärte. Getreide, Mehl und Brot 37 (1) S. 25-28

Das Forschungsvorhaben (G64/94 - AiF-Nr. 10028B) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen 'Otto-von-Guericke' e.V. (AiF), aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FKZ 95 NR 009-F) sowie der Gemeinschaft zur Förderung der privaten deutschen Pflanzenzüchtung e.V. gefördert.

Wir danken der Pflanzenzüchtung Dr. h.c. Carsten Bad Schwartau für die Bereitstellung des Materials und die gute Zusammenarbeit.





## Schnelle und zerstörungsfreie Bestimmung sekundärer Inhaltsstoffe in Teedrogen, Gewürzen und ätherischen Ölen mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIRS)

*H. Schulz, B. Steuer, H. Krüger*

Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen,  
Institut für Qualitätsanalytik, Neuer Weg 22-23, D-06484 Quedlinburg, E-Mail: H.Schulz@bafz.de

*Fast and nondestructive Determination of Secondary Metabolites in Tea Drugs, Spices, and  
Essential Oils by Near Infrared-Spectroscopy (NIRS)*

*Several new applications of near infrared spectroscopy for the rapid and mostly nondestructive determination of valuable minor substances in various tea drugs, spices and steam-distilled essential oils are demonstrated. The presented data indicate that in most cases the NIRS technique and the applied sophisticated statistical procedures give very good estimates of the individual phytochemicals. It is shown that the developed NIRS calibrations can be used not only in breeding research and for the evaluation of gene bank material, but it can be successfully introduced also into quality control as well as in-process analysis of numerous plant extracts.*

### **Zielsetzung der Studie**

Innerhalb der letzten 15 Jahre hat sich die Nah-Infrarot-Spektroskopie zu einer anerkannten Analysetechnik entwickelt, die sich sehr erfolgreich am Markt behauptet und deren vielfältige Einsatzbereiche in unterschiedlichen Disziplinen nicht zuletzt im Rahmen der regelmäßig stattfindenden internationalen NIRS-Symposien anschaulich demonstriert werden [1]. Entscheidende Impulse, dieser Technik Anfang der 80er Jahre aus dem Schattendasein innerhalb der analytischen Methoden zu verhelfen, wurden maßgeblich durch die Anwendung multivariater, statistischer Methoden bei der Auswertung der komplexen, kaum interpretierbaren NIR-Spektren durch K. NORRIS gesetzt [2, 3]. Seitdem wurden auch für den Agrar- und



Lebensmittelsektor zahlreiche Applikationen dieser innovativen Analystechnik erstellt, die dort hauptsächlich im Bereich der Qualitätskontrolle aber auch bei der on-line-Steuerung von Prozessen Einzug gehalten haben. Während lange Zeit lediglich Hauptinhaltsstoffe, wie Fett, Protein, Kohlenhydrate und Wasser in Pflanzen und Lebensmitteln zuverlässig bestimmt werden konnten, konzentrieren sich einige Arbeitsgruppen während der letzten Jahre in zunehmendem Maße darauf, auch Minorkomponenten, wie sekundäre Inhaltsstoffe in pflanzlichen Matrices NIR-spektroskopisch zu erfassen [4, 5, 6].

Bei der hier vorgestellten Studie besteht die Zielsetzung ebenfalls darin, neue NIRS-Methoden zur Bestimmung wertgebender Inhaltsstoffe in ausgewählten Teedrogen, Gewürzen und isolierten ätherischen Ölen zu entwickeln; gleichzeitig sollen aber auch die Leistungsgrenzen dieser Analystechnik anhand ausgewählter Beispiele aufgezeigt werden.

### **Kalibrationsentwicklung**

Im ersten Schritt werden zunächst die Referenzdaten der zu analysierenden Pflanzenbestandteile (Früchte, Blätter, Blüten und daraus hergestellte Extrakte) bestimmt und möglichst zeitgleich an demselben Material die spektralen Daten aufgezeichnet (Abbildung. 1). Zur Bestimmung des ätherischen Ölgehaltes wird als Referenz die Hydrodestillation entsprechend der DAB-Methode angewandt und der Anteil des überdestillierten Öls volumetrisch bestimmt. Das auf diese Weise erhaltene ätherische Öl wird dann mittels GC entsprechend der „100%-Methode“ analysiert. Alternativ hierzu können die referenzanalytischen GC-Bestimmungen auch an Lösungsmittelextrakten ausreichend homogenisierter Pflanzenproben vorgenommen werden. Pflanzliche Inhaltsstoffe, die nicht wasserdampflich sind (z.B. Alkaloide, phenolische Verbindungen) werden üblicherweise mittels HPLC bestimmt.

Der gemeinsame Datensatz, bestehend aus spektralen Informationen und Referenzwerten, wird anschließend im Hinblick auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung der zu ermittelnden Komponenten strukturiert. Sofern eine ausreichende

Probenanzahl mit großer Variabilität bzgl. der Analytzusammensetzung zur Verfügung steht, erfolgt eine Aufteilung des Datensatzes in zwei Gruppen: Der größere Teil des Probenkollektivs wird zur Kalibrationsentwicklung herangezogen und mit Hilfe des verbleibenden Probensatzes wird schließlich die aus der Kalibrationsentwicklung resultierende Schätzfunktion validiert.

### **Aufnahme der NIR-Spektren**

Für die Aufnahme der Nah-Infrarotspektren stehen heute, den jeweiligen Anforderungen entsprechend, zahlreiche Spektrometersysteme zur Verfügung, die teilweise auf unterschiedlichen Prinzipien aufbauen. Die in dieser Studie vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf Messungen an einem energiedispersiven NIR-Gerät.

Vergleichende Untersuchungen an einem, mit Lichtleiter ausgestatteten Fourier-Transform-Gerät führen nicht immer zu den gewünschten Erfolgen, da die Reproduzierbarkeit der Messungen teilweise aufgrund des kleineren Meßflecks und den damit stärker in Erscheinung tretenden Inhomogenitäten der Probe deutlich geringer ist. Für den Feldeinsatz sind darüber hinaus miniaturisierte, transportable Gerätesysteme in Erprobung, die mit Hilfe ihrer InGaAs-Diodenzeile z.Z. allerdings nur im Bereich von 900 bis 1700 nm spektrale Signale aufnehmen können. Es ist jedoch davon auszugehen, daß in naher Zukunft über zusätzliche Diodenarrays ein erweiterter Meßbereich bis 2400 nm zugänglich sein wird, so daß diese Geräte dann den etablierten Spektrometersystemen bzgl. ihrer Leistungsfähigkeit kaum nachstehen dürften.

Bei den im folgenden vorgestellten NIRS-Kalibrationen erfolgt die Spektrenaufnahme im Wellenlängenbereich zwischen 1100 und 2500 nm bei einer optischen Auflösung von 2 nm entweder in Reflektion (bei Drogen) oder in Transflektion (bei ätherischen Ölen). Um die bei dem Drogenmaterial teilweise bestehenden Inhomogenitäten zu minimieren, werden bei jeder Probe 32 Spektren an unterschiedlichen Stellen aufgenommen und aus den dabei erhaltenen Daten das jeweilige Mittelwertspektrum berechnet. Um unerwünschte, wellenlängenabhängige

Einflüsse in den Spektren zu reduzieren und gleichzeitig substanzspezifische Informationen zu verstärken, kann es mitunter vorteilhaft sein, vor der Kalibrationsentwicklung zunächst eine Datentrans-

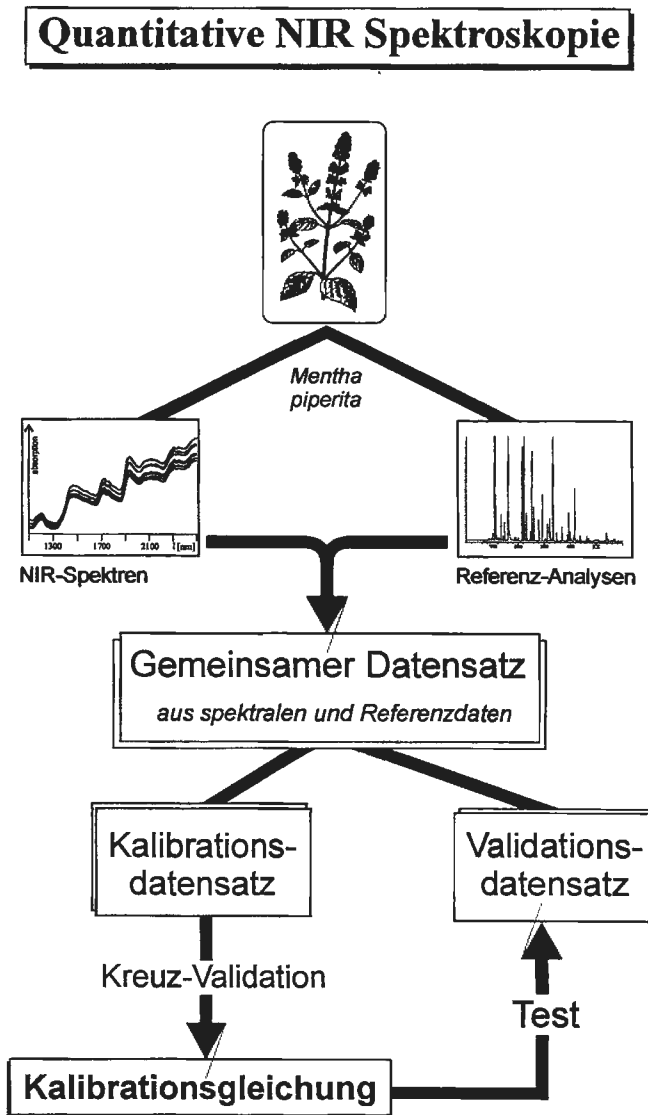


Abb. 1: Prinzipielle Vorgehensweise bei der Entwicklung einer neuen NIRS-Methode

formation vorzunehmen. Ein derartiger Prozeß kann z. B. in der Bildung von Derivativ-Spektren erster oder höherer Ordnung oder aber in einer sogenannten „Spektren-Normierung“ bestehen. Auf diese Weise können geringe Absorptionsunterschiede in den einzelnen Spektren hervorgehoben werden, so daß sich in der Regel hierdurch günstigere Voraussetzungen für die sich anschließende chemometrische Auswertung ergeben.

Bei der Erarbeitung einer neuen NIR-Analysenmethode wird prinzipiell von einer umfangreichen Probenserie ausgegangen (mind. 50 Proben). Die Güte der entwickelten chemometrischen Verfahren (PLS bzw. MPLS) wird anhand der statistischen Leistungsparameter, wie dem Standardfehler der Kreuzvalidation (SECV) und dem Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) beschrieben. Wird eine externe Validation der Kalibrations-Schätzfunktion durchgeführt, so werden zur Charakterisierung der analytischen Sicherheit zusätzlich noch der „Standardfehler der Vorhersage (SEP)“ und der „systematische Fehler (BIAS)“ angegeben.

### **Gehalt und Zusammensetzung ätherischer Öle in Pflanzenbestandteilen**

Die für unterschiedliche Umbelliferen-Früchte (Kümmel, Fenchel, Dill, Koriander) entwickelten Kalibrationsmodelle liefern insgesamt sehr zuverlässige Vorhersagen für den jeweiligen Gehalt an ätherischem Öl. Teilweise ist darüber hinaus auch eine simultane Bestimmung einzelner Ölkompenten, wie z. B. Carvon, Limonen, Anethol, Fenchon und Estragol in der unzerstörten Frucht möglich. Die Standardfehler der Kreuzvalidation liegen teilweise im Bereich des Analysenfehlers der Referenzmethode; zwischen den spektralen und referenzanalytischen Daten besteht in den meisten Fällen eine hohe Korrelation (Tabelle 1) [7]. Aus den bisher betrachteten drei Ernten der Jahre 1996 bis 1998 werden bei Kümmel- und Fenchelfrüchten geringfügige Unterschiede bzgl. der jeweils berechneten Kalibrationsgleichungen festgestellt. Durch die Bildung eines gemeinsamen Datensatzes gelingt es allerdings, die Kalibrationen weiter zu stabilisieren und auf diese Weise gegebenenfalls auftretende klimatische Einflüsse auf die Güte der NIRS-Vorhersagen deutlich zu reduzieren.

Tabelle 1: Referenzdaten und NIRS-Leistungsparameter für die Bestimmung des Ätherisch-Ölgehaltes (ml/100g Droge) sowie der Ölzusammensetzung (%) von intakten Fenchel- und Kümmelfrüchten.

Inhaltsstoffe	Referenz-Messungen		NIRS-Vorhersage			
	Bereich	Mittelwert	SECV	R <sup>2</sup>	SEP	BIAS
<b><i>Fenchel</i></b>						
Ölgehalt	3,19 - 8,22	5,35	0,47	0,83	0,55	- 0,11
Anethol	50,80 - 83,40	64,95	1,94	0,91	1,82	0,52
Fenchon	0,69 - 33,60	18,05	1,51	0,94	1,62	- 0,10
Estragol	1,87 - 3,17	2,45	0,09	0,87	0,09	0,00
<b><i>Kümmel</i></b>						
Ölgehalt	3,36 - 8,37	5,83	0,29	0,93	0,27	- 0,10
Limonen	38,60 - 60,37	47,06	1,31	0,91	1,69	0,13
Carvon	39,63 - 61,40	52,94	1,31	0,91	1,69	- 0,13

Auch für die Bestimmung terpenoider Inhaltsstoffe in Blattdrogen kann die NIRS erfolgreich eingesetzt werden. So konnte z. B. gezeigt werden, daß der ätherische Ölgehalt sowie die Anteile von Menthol, Menthon, Limonen und 1,8-Cineol in getrockneten Blättern der Pfefferminze (*Mentha piperita*) zuverlässig vorhergesagt werden können [8]. Die zu geringen Gehalten im ätherischen Öl verkommenden Inhaltsstoffe, wie Menthofuran, Isomenthon, Menthylacetat, Pulegon und Piperiton können zumindest halbquantitativ in der Pfefferminzdroge ermittelt werden. Über die Anwendungsbereiche im Rahmen der Züchtungsforschung hinaus bietet daher die neue NIRS-Methode die Möglichkeit, die aktuelle inhaltsstoffliche Zusammensetzung in den Pfefferminzblättern zur Ermittlung des optimalen Erntetermins schnell und sicher vorhersagen zu können. Auf diese Weise ist es möglich, neben der Zunahme des Ätherisch-Ölgehaltes auch den kurz vor der Blüte einsetzenden Anstieg des qualitätsmindernden Menthofurans zu kontrollieren [9]. Auch bei der NIRS-Vorhersage des Ölgehaltes sowie der Komponenten Menthol, Menthon, Isomenthon und 1,8-Cineol in frischen („lebenden“) Pfefferminzblättern wird eine sehr hohe Methodenleistung erreicht. Die Leistungsfähigkeit der NIRS

zeigt sich darüber hinaus bei der Differenzierung handelsüblicher *Mentha*-Öle mittels Hauptkomponenten-analyse (Abbildung. 2).

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, lassen sich die Anteile der einzelnen Pfefferminzöl-Inhaltsstoffe innerhalb von 30 Sekunden mit hoher Präzision vorhersagen; gegenüber der üblicherweise angewandten, etwa eine Stunde dauernden GC-Trennung ergibt sich dementsprechend ein bedeutender Zeit- und Kostenvorteil.

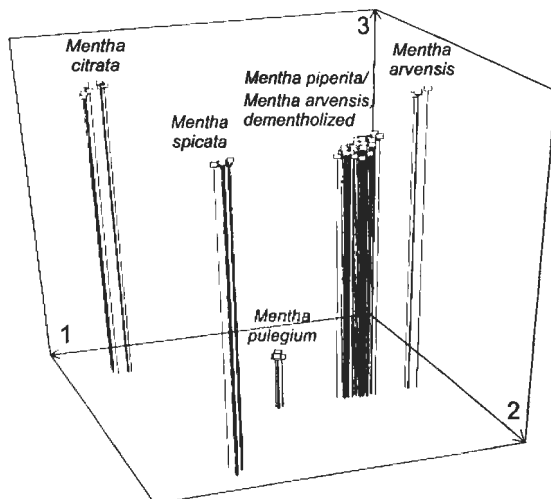


Abb. 2: Hauptkomponentenanalyse (Scores 1-3) der NIRS-Daten unterschiedlicher ätherischer Ölproben von Pfefferminze (*M. piperita*), Ackerminze, roh und dementholisiert (*M. arvensis*), Krauseminze (*M. spicata*), Poleyminze (*M. pulegium*) und Citronenminze (*M. citrata*).

In entsprechender Weise gelingt es, bei Salbei (*Salvia officinalis*) mittels NIRS die jeweiligen Öl- und Thujongehalte nicht nur in der Salbeidroge, sondern auch in den frisch geernteten Blättern innerhalb weniger Sekunden zuverlässig zu analysieren (Ätherisch-Ölgehalt in der Droge:  $SECV=0,17$ ;  $R^2=0,92$ ; Thujongehalt im Öl:  $SECV=1,27$ ;  $R^2=0,89$ ).

Bei Majorankraut (*Origanum majorana*) läßt sich ebenfalls der Ätherisch-Ölgehalt in den Blättern ohne weitere Probenvorbehandlung auf Basis der erstellten NIR-Kalibrationen sicher vorhersagen; sofern eine ausreichende Homogenität des pflanzlichen Materials vorliegt, reichen für die Analyse etwa 500 mg Droge aus. Auch die Gehalte der einzelnen terpenoiden Verbindungen lassen sich trotz der bei

der Referenzanalytik zu beobachtenden Artefaktbildung (*cis*-Sabinenhydratacetat und *cis*-Sabinenhydrat werden insbesondere während der Hydrodestillation infolge sauer katalysierter Umlagerungen und Eliminierungen zu  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen sowie Terpinen-4-ol umgesetzt) in der Droge noch zuverlässig bestimmen. Um die inhaltsstoffliche Zusammensetzung des ätherischen Öls im Majorankraut möglichst authentisch mittels NIRS zu erfassen, empfiehlt es sich daher, für die entsprechenden Kalibrationen referenzanalytische GC-Daten der Extrakte zu verwenden [10].

Tabelle 2: Bestimmung der inhaltsstofflichen Zusammensetzung (%) von Pfefferminz- und Majoranöl mittels NIRS

Inhaltsstoffe	Referenzanalytik		NIRS-Vorhersage	
	Bereich	Mittelwert	SECV	R <sup>2</sup>
<b><i>Pfefferminzöl</i></b>				
Limonen	0,00 - 5,86	2,39	0,25	0,96
1,8-Cineol	0,00 - 6,92	2,65	0,21	0,99
Menthofuran	0,00 - 7,69	1,80	0,16	0,99
Menthon	13,80 - 30,10	21,99	0,46	0,98
Isomenthon	3,15 - 12,90	6,81	0,41	0,98
Menthol	33,10 - 55,40	40,33	0,65	0,98
Menthylacetat	0,99 - 10,10	4,55	0,35	0,94
Pulegon	0,25 - 3,82	1,79	0,36	0,84
Piperiton	0,36 - 3,09	1,04	0,24	0,87
<b><i>Majoranöl</i></b>				
$\alpha$ -Pinen	0,59 - 4,00	1,35	0,09	0,99
Sabinen	0,89 - 8,32	4,92	0,42	0,97
$\alpha$ -Terpinen	1,75 - 10,70	5,90	0,47	0,97
$\gamma$ -Terpinen	0,30 - 18,40	9,68	0,49	0,99
<i>trans</i> -Sabinenhydrat	0,27 - 7,01	3,68	0,31	0,98
<i>cis</i> -Sabinenhydrat	1,12 - 32,90	14,26	0,68	0,99
Terpinen-4-ol	0,77 - 29,70	16,70	0,52	0,99
<i>cis</i> -Sabinenhydratacetat	0,25 - 3,30	1,79	0,62	0,73

Erwartungsgemäß läßt sich die Zusammensetzung der aus der Droge isolierten Majoranöle mit hoher Präzision ermitteln, da hierbei die GC-Analysendaten sehr reproduzierbar durchgeführt werden können und die beim Majorankraut zu beobachtenden spektroskopischen Störeinflüsse der pflanzlichen Matrix entfallen (Tabelle 2).

### Bestimmung nichtflüchtiger, wertgebender Pflanzeninhaltsstoffe

Eine weitere Zielsetzung der durchgeführten Arbeiten bestand darin, eine geeignete NIRS-Schnellmethode zur Bestimmung des Carnosolsäuregehaltes in den Blättern des Rosmarinstrauches (*Rosmarinus officinalis*) zu entwickeln. Wie man heute weiß,

ist diese Diterpenverbindung hauptsächlich für das hohe antioxidative Potential in dem Blattmaterial verantwortlich. Bei der Herstellung von Lösungsmittelextrakten bilden sich aus Carnosolsäure durch Oxidation sehr schnell Artefakte mit  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactonstruktur (Carnosol, Rosmanol, Epirosmanol, 7-Methylepirosmanol) [11]. Lediglich durch Extraktion mit flüssigem  $\text{CO}_2$  lassen sich Produkte erhalten, die kaum oxidierte Diterpenanteile aufweisen. Da der Carnosolsäuregehalt in Rosmarin-Wildpflanzen eine erhebliche Variabilität aufweist (0,1 - 8 %), ist es für die industrielle Nutzung zunächst vorteilhaft, geeignete Genotypen aus Wildsammlungen mit einem möglichst hohen Gehalt dieses Diterpens zu selektieren. Im nächsten Schritt müssen dann bei den entsprechend selektierten Typen über einen längeren Zeitraum neben der Anbaueignung (Winterhärte, Wüchsigkeit, Resistenz etc.) die Carnosolsäuregehalte, insbesondere zur Ermittlung der geeigneten Erntezeitpunkte, ermittelt werden.

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, kann mit Hilfe der neu entwickelten NIRS-Methode nicht nur der Carnolsäuregehalt in unzerstörten Rosmarinblättern ohne jegliche Probenvorbereitung sehr zuverlässig vorhergesagt werden, sondern es ist auch möglich, den ätherischen Ölgehalt sowie die Hauptkomponenten des Öls, wie z. B. 1,8-Cineol, Campher, Myrcen, Limonen und Camphen simultan zu bestimmen. Die resultierenden  $R^2$ -Werte liegen dabei generell  $> 0,9$ ; die SECV-Daten entsprechen meist den Standardfehlern der angewandten Referenzmethode.

Während grüner Tee vor einigen Jahren in Europa noch nahezu unbekannt war, werden die unfermentierten Blätter des Teestrauches (*Camellia sinensis*) heute nicht nur in jedem Teeladen, sondern auch in den meisten Supermärkten, insbesondere in Form von unterschiedlich aromatisierten Teebeutel-Abpackungen angeboten. Mit einem Anteil von insgesamt etwa 30 % in der Trockenmasse stellen die Polyphenole einen Hauptbestandteil in den Teeblättern dar. Innerhalb der Gruppe der Catechine kommt dabei dem Epigallocatechingallat im Rahmen der menschlichen Ernährung eine besondere Bedeutung zu, da diese Substanz offensichtlich in der Lage ist, das Enzym Urokinase im menschlichen Gewebe zu hemmen und auf diese Weise einer Tumorbildung entgegenzuwirken. Insgesamt werden den im grünen Tee



vorkommenden Catechinen gesundheitsfördernde Wirkungen, wie z. B. Schutz vor Arteriosklerose, Karies-Prophylaxe und verbesserter Zellschutz gegenüber freien Radikalen, zugeschrieben.

Tabelle 3: Referenzdaten und NIRS-Leistungsparameter für die Bestimmung des Ölgehaltes (ml/100g Droge), der terpenoiden Ölinhaltsstoffe (% im Öl) und Carnosolsäure (% i.d. Droge) in Rosmarinblättern

Inhaltsstoffe	Referenz-Messungen		NIRS-Vorhersage	
	Bereich	Mittelwert	SECV	R <sup>2</sup>
<i>Ätherisch-Ölgehalt</i>	0,2 - 4,1	1,6	0,20	0,97
Carnosolsäure	0,05 - 7,8	3,2	0,43	0,96
1,8-Cineol	3,1 - 58,8	21,3	6,7	0,99
Myrcen	0,4 - 7,3	3,3	0,91	0,98
Limonen	1,8 - 5,9	3,7	0,44	0,94
Campher	3,7 - 40,8	15,3	6,4	0,91
Camphen	0,9 - 8,0	5,9	0,84	0,88
Borneol	1,0 - 9,9	4,3	1,5	0,72

Zur schnellen und zerstörungsfreien Erfassung der wertgebenden Polyphenole im grünen Tee (Epicatechin, Epicatechingallat, Epigallocatechin, Epigallocatechingallat, Theogallin, Gallussäure) gelang es, eine zuverlässige NIRS-Methode zu etablieren, die es auch gestattet, simultan die jeweiligen Gehalte für Coffein, Theobromin sowie den Trockenverlust in der zu untersuchenden Teedroge zu bestimmen [12].

Anhand der in Tabelle 4 wiedergegebenen statistischen Leistungsparameter ist erkennbar, daß sowohl für die Hauptcatechine als auch für Coffein sehr gute NIRS-Vorhersagen möglich sind. Darüber hinaus gelingt es, auf Basis der erhaltenen spektralen Daten eine Zuordnung unterschiedlicher Tee-Qualitäten („two leaves and the bud“ versus „ältere Teeblätter“) mittels Hauptkomponentenanalyse vorzunehmen.

## Fazit

Die vorgestellten Kalibrationsentwicklungen zeigen, daß mittels NIRS prinzipiell auch Minorkomponenten in pflanzlichen Proben zuverlässig bestimmt werden können. Da die Erarbeitung stabiler NIRS-Methoden teilweise sehr aufwendig ist und meist eine kontinuierliche Pflege der Kalibrationsgleichungen über mehrere Jahre durchgeführt werden muß, empfiehlt es sich, die entsprechenden Datensätze

mehreren Nutzern über ein Netzwerk zur Verfügung zu stellen. Außer dem kostengünstigen Routineeinsatz im Labor und in der industriellen Prozeßsteuerung bietet die NIRS darüber hinaus den Vorteil, daß Direktmessungen an der „lebenden Pflanze“ auf dem Feld durchgeführt werden können.

Tabelle 4: Kalibration und NIRS-Vorhersagen für 95 Grüntee-Proben. SECV: Standardfehler der Kalibration, SD: Standardabweichung, DL:Trockenverlust, TPP: Gesamtphenole, TG: Theogallin, GA: Gallussäure, CAF: Coffein, TB: Theobromin, ECG: Epigallocatechin, EC: Epicatechin, EGCG: Epigallocatechingallat, ECG: Epicatechingallat

Parameter	Einheit	Referenzanalytik			NIRS-Vorhersage	
		Bereich	Mittelwert	SD	SECV	R <sup>2</sup>
DL	%	4,5 - 7,8	6,1	0,7	0,2	0,94
TPP	g kg <sup>-1</sup>	60,8 - 199,8	151,0	33,6	19,3	0,67
CAF	g kg <sup>-1</sup>	3,3 - 50,5	34,9	9,1	1,7	0,97
TB	g kg <sup>-1</sup>	0,2 - 4,0	1,4	1,1	0,4	0,86
TG	g kg <sup>-1</sup>	0,5 - 23,2	8,2	5,1	1,3	0,94
GA	g kg <sup>-1</sup>	0,1 - 1,8	0,6	0,4	0,2	0,89
EC	g kg <sup>-1</sup>	4,3 - 59,6	21,0	16,3	2,6	0,97
EGC	g kg <sup>-1</sup>	10,9 - 45,1	28,7	8,0	3,1	0,85
EGCG	g kg <sup>-1</sup>	10,2 - 122,1	68,1	26,0	6,9	0,93
ECCG	g kg <sup>-1</sup>	7,8 - 64,8	32,5	18,9	4,1	0,95

## Literatur

- [1] McClure, W. F.: Near-Infrared Spectroscopy. The Giant is running strong. Analytical Chemistry **66** (1994), 43A - 53A
- [2] Davies, A.M.C.; Grant, A.: Review: Near infra-red analysis of food. Int. J. Food Sci. Tech. **22** (1987), 191-207
- [3] Kaffka, K. J.; Norris, K. H.; Kulcsar, F.; Draskovits, I.: Attempts to determine fat and ---- carbohydrate content in cocoa powder by the NIR technique Acta Alimentaria **11** (1982), 271 - 288
- [4] Downey, G.; Boussion, J.: Authentication of Coffee Bean Variety by Near-infrared Reflectance Spectroscopy of Dried Extract. J. Sci. Food Agric. **71** (1996), 41 - 49
- [5] Pudelko-Körner, C.; Fischer, A.; Lentzen, H.; Glombitza, K.-W.: Qualitative fourier transform near-infrared reflectance spectroscopy of sennosides in *Senna* pods. Pharm. Pharmacol. Lett. **6** (1996), 34 - 36

- [6] Axell, B.; Boessenkool, I.; Murray, J. P.: Hop analysis by near-infrared reflectance spectroscopy: a rapid and comprehensive technique. *Proc. Conv.-Inst. Brew.* **17** (1982), 113 - 116
- [7] Schulz, H.; Drews, H.-H.; Quilitzsch, R.; Krüger, H.: Application of near infrared spectroscopy for the quantification of quality parameters in selected vegetables and essential oil plants. *J. Near Infrared Spectrosc.* **6** (1998), A125 - A130
- [8] Schulz, H.; Drews, H.-H.; Krüger, H.: Rapid NIRS Determination of Quality Parameters in Leaves and Isolated Essential Oils of *Mentha* Species. *J. Essent. Oil Research* (im Druck)
- [9] Schulz, H.: Bestimmung wertgebender Minorbestandteile in Aromapflanzen mittels Nah-Infrarotspektroskopie (NIRS). *SÖFW-Journal* **124** (1998), 554-550
- [10] Schulz, H.; Engelhardt, U.E.; Wegent, A.; Drews, H.-H.; Lapczynski, S.: Application of near-infrared reflectance spectroscopy to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substances in green tea leaves. *J. Agric. Food Chem.* (im Druck)
- [11] Brieskorn, C. H.; Dömling, H.-J.: Carnosolsäure, der wichtigste antioxidativ wirksame Inhaltsstoff des Rosmarin- und Salbeiblattes. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **141** (1969), 10 - 16
- [12] Schulz, H.; Krüger, H.; Steuer, B.; Pank, F.: Bestimmung von Inhaltsstoffen des Majorans (*Origanum majorana* L.) mittels Nahinfrarot-Spektroskopie. *Z. Arzn. Gew. pfl.* (im Druck)



## Online Qualitätskontrolle flüssiger Pflanzenextrakte in der Phytopharmakaproduktion mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie

*C.W. Huck*

Institut für Analytische Chemie und Radiochemie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck,  
Innrain 52a, 6020-Innsbruck, Österreich

*Phytochemistry and phytopharmaceutical applications have developed rapidly in recent years. Quality control of organic plant constituents is mainly carried out using one or other, a combination of chromatographic separation techniques, which can be used as reference methods in near-infrared-reflectance-spectroscopy (NIRS). In this work the quality control of Flos Primulae extractives, which are widely used due to their secretolytic, antiviral and anti-inflammatory activities in order to prevent consequences of a cold, is described. A method for the determination of the water and ethanol content was developed. Gas chromatography (GC) and Karl-Fischer titration were used as reference methods. The main part of this work is concerned with the quantitative determination of the leading compound 3',4',5'-trimethoxyflavone by NIRS to control the content of Flos Primulae veris, for which as reference method reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) was used.*

*Address correspondence to:*

*Dr. Christian Huck, Institute of Analytical Chemistry and Radiochemistry, Leopold-Franzens University of Innsbruck, Innrain 52a, 6020-Innsbruck, Austria*

*Tel.: 0043 512 507 5195, Fax: 0043 512 507 2965, E-Mail: christian.w.huck@uibk.ac.at.*

### Übersicht

*Flos Primulae veris* Extrakte (1) werden aufgrund ihrer sekretolytischen, expektorierenden, antiviralen und entzündungshemmenden Wirkung dem Patienten präventiv gegen Symptome bei Erkältungskrankheiten verabreicht. Durch die quantitative Bestimmung der Leitsubstanz 3',4',5'-Trimethoxyflavon (2) mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIRS) wird der Gehalt an *Flos Primulae veris* kontrolliert. Als Referenzmethode diente dabei die Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie (RP-HPLC). Weiters wird eine Methode zur Kontrolle der Lösungsmittelzusammensetzung mittels NIRS vorge-

stellt, wobei als Referenzmethoden die Karl-Fischer Titration und die Gaschromatographie dienen. Die zeitraubende Kalibration wird dabei durch sehr kurze Analysenzeiten kompensiert, da keine Probenvorbereitung bei erhöhtem Probendurchsatz erforderlich ist. Die Ergebnisse zeigen, daß es sich bei der NIRS um eine verlässliche und zeitsparende Alternativmethode für die Routineanalyse von 3',4',5'-Trimethoxyflavon, sowie für die Bestimmung des Wasser- und Ethanolgehaltes in flüssigen Pflanzenextrakten in der phytopharmazeutischen Industrie handelt.

## **Einleitung**

Durch die ständig steigende Nachfrage an phytopharmazeutischen Präparaten in der Medizin werden ständig neue Wege in der Qualitätskontrolle vom Pflanzenrohstoff bis zum Fertigprodukt gefordert. Die Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIRS) spielt dabei eine immer bedeutender werdende Rolle, um die Qualität der Produkte und die Leistung bestimmter Prozesse zu steigern. Bei der NIRS handelt es sich um eine anwenderfreundliche Methode, die robust genug für die Qualitätskontrolle von Charge zu Charge ist (3,4). Unterstützt wird diese von hochentwickelten statistischen Softwareprogrammen (5). NIRS bietet die Vorteile des verbesserten Probenhandlings, reduzierte Kosten, kurze Analysenzeiten und gleichzeitige Bestimmbarkeit von physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ein Problem, das bei der Validierung immer wieder auftritt ist, daß die Realproben nur eine Kalibrierung in einem engen Bereich zulassen. In diesem Fall empfiehlt es sich, auch Laborproben mit in die Kalibrierung zu nehmen.

Flavone sind im allgemeinen Antioxidantien, Enzyminhibitoren, Marker für toxische Substanzen und besitzen entzündungshemmende, antivirale und anticancerogene Eigenschaften (6). In dieser Arbeit wird eine NIR-Methode zur schnellen quantitativen Bestimmung von 3',4',5'-Trimethoxyflavon vorgestellt, welches als Leitsubstanz (2) zur Bestimmung des Gehaltes an *Flos Primulae veris* verwendet wird. Weiters wird die Möglichkeit, den Wasser- und Ethanolgehalt mittels NIRS in flüssigen Pflanzenextrakten zu kontrollieren, vorgestellt.

## Materialien und Methoden

34 Chargen an *Flos Primulae veris* Extrakten wurden untersucht.

*RP-HPLC*: Alle Chargen wurden dreifach und kreuzweise mittels einem LCM 1 Module (Waters, Millford, MA, USA) bestimmt. Die Aufzeichnung der Chromatogramme erfolgte durch eine computerunterstützte Software (Millenium, Version 32, Waters). Säule: Inosil 100 RP<sub>18</sub> (5µm 100 Å, 250 × 4 mm I.D.; Innovex, Wien, Österreich); Gradient, 0-38% Acetonitril in Wasser in 10 Minuten, 38% Acetonitril für 45 Minuten, 38-100% Acetonitril in 5 Minuten; Flußrate, 1 ml/min; Temperatur: 21 °C; Detektion, UV, 216 nm; Probengröße, 100 µl. Die Reinheit und Homogenität wurde durch Peakreinheitstests mit einem Diodenarraydetektor durchgeführt.

*GC-FID*: HP 5890 mit Kaltaufgabesystem (Hewlett Packard, Waldbronn, Deutschland); Säule, HP1 Fused-Silica Kapillare 50 m Länge, Durchmesser 0.32 mm, Filmdicke 1.03 µm; Trägergas, Wasserstoff 0.7 bar; Kaltaufgabesystem, Start 30 °C, 10 °C/sec auf 150 °C, Haltezeit 0,40 min, 10 °C/sec auf 260 °C, Haltezeit 4 min; GC-Programmierung, Start, 50 °C; Haltezeit 4 min, dann 8 °C/min auf 220 °C, dann 20 °C/min auf 300 °C; Haltezeit 15 min; FID-Temperatur: 300 °C; Split, 35 ml/min 1:120.

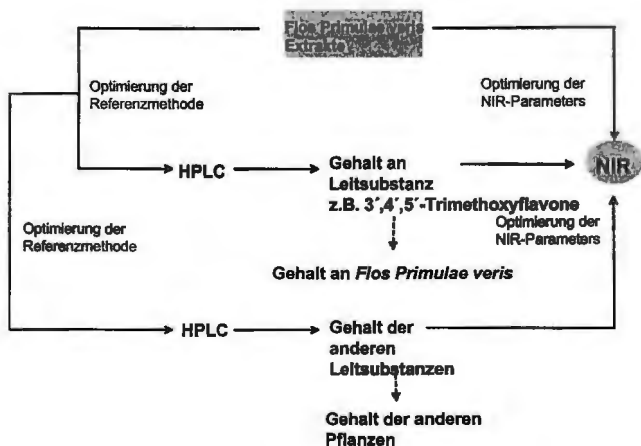
*Karl-Fischer Titration*: Die Titration der 34 Chargen erfolgte mit einem 684 KF Coulometer (Metrohm, Filderstadt, Deutschland) durch Injektion von jeweils 20 µl.

*NIRS*: 170 Spektren von 34 Chargen wurden mit einem NIRVIS-Gerät, einem FT-NIR-Spektrometer (Bühler, Uzwil, Schweiz) über einem Wellenlängenbereich von 4008 bis 9996 cm<sup>-1</sup>, bei einer Auflösung von 12 cm<sup>-1</sup>, im Transflectionsmodus aufgenommen. Aus je 10 Spektren wurde jeweils ein Mittelwertspektrum berechnet, um Inhomogenitäten möglichst zu eliminieren. BCAP 6.00 (Bühler) wurde als chemometrische Software zur Berechnung der aufgenommenen Spektren verwendet. Die Proben wurden in ein Lern- und ein Test-Set zerteilt. Die Auswahl des besten Regressionsmodells basiert auf der Berechnung

der folgenden Größen: 1) Standard error of estimation (SEE; Abweichung der NIR-Werte von den HPLC-Werten); 2) Standard error of prediction (SEP; Abweichung unter den NIR-Werten); 3) BIAS (SEE-SEP); 4) Korrelationskoeffizient ( $R^2$ )

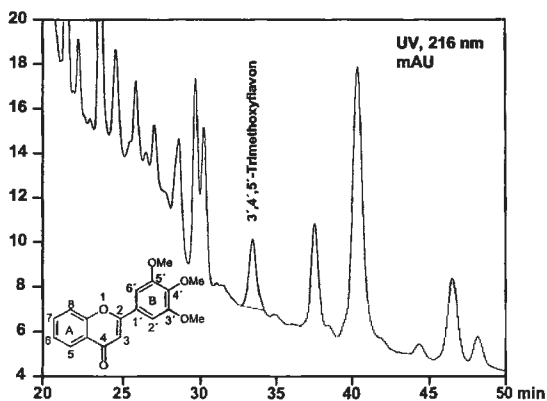
## Ergebnisse und Diskussion

**Abbildung 1** zeigt die Analysenstrategie für die quantitative Bestimmung von Minorkomponenten in *Flos Primulae veris* Extrakten. Um den Gehalt an *Flos Primulae veris* kontrollieren zu können, mußte die Leitsubstanz 3',4',5'-Trimethoxyflavon zunächst quantitativ mittels RP-HPLC, welches als Referenzmethode verwendet wurde, bestimmt werden. Nach erfolgter Optimierung der Temperatur und der optischen Schichtdicke wurden 170 Spektren von 34 Chargen im Transflexionsmodus mit dem NIRVIS-Gerät aufgenommen. Die mathematische Datenberechnung und statistische Auswertung erfolgte mittels Partial least square regression (PLS). **Abb. 1** zeigt die Möglichkeit, den Gehalt weiterer Pflanzen auf dieselbe Art und Weise zu bestimmen.



**Abbildung 1** Analysenstrategie

Zur Aufnahme der Referenzwerte wurde der Gehalt an 3',4',5'-Trimethoxyflavon in 34 Chargen dreifach und kreuzweise mittels Umkehrphasen-HPLC bestimmt (**Abbildung 2a**), was mehrere Tage in Anspruch nahm. Für die Trennung wurde ein wässriger Gradient von 0 % zu 100 % Acetonitril in 50 Minuten verwendet. Kalibrierung auf dem Umkehrphasen-HPLC-System ( $y=434289x - 5950.5$ ;  $R^2=0.9999$ ) (**Abbildung 2b**) ermöglichte die Berechnung des Leitsubstanzgehaltes in den Primelblütenextrakten.



**Abbildung 2a** Referenzmethode: Bestimmung von 3',4',5'-Trimethoxyflavon im Primelblütenextrakt

Die Aufnahme des NIR-Spektrums (**Abbildung 3a**) und die Berechnung der ersten Ableitung (**Abbildung 3b**) erlaubte die Zuordnung charakteristischer Banden. Die intensivste Bande entspricht der Schwingung des zweiten Obertons der Carbonylgruppe ( $5352\text{ cm}^{-1}$ ), gefolgt von der C-H Streck- und der C-H Deformationsschwingung von Ethanol ( $7212\text{ cm}^{-1}$ ), der -OH Schwingung von Wasser und Ethanol ( $4440\text{ cm}^{-1}$ ), dem -CH<sub>2</sub> Oberton ( $5742\text{ cm}^{-1}$ ) und dem -CH<sub>2</sub>/-CH<sub>3</sub> Oberton ( $5808\text{ cm}^{-1}$ ). Alle aufgenommenen Spektren wurden



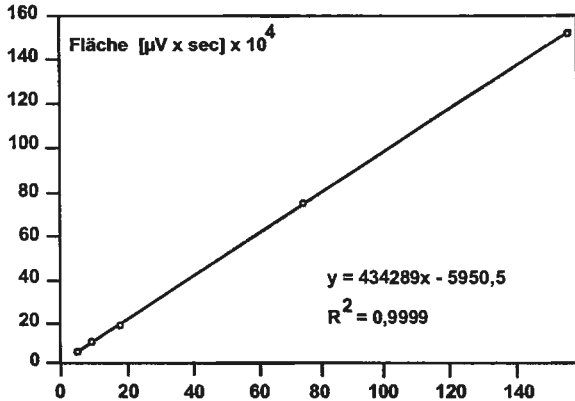


Abbildung 2b Kalibriergerade für 3',4',5'-Trimethoxyflavon (RP-HPLC)

normalisiert und in deren erste Ableitung transformiert, um Matrixeffekte zu eliminieren. Die besten statistischen Ergebnisse wurden aus dem Spektralbereich 4200 bis 9996  $\text{cm}^{-1}$  erhalten. Die wichtigsten Absorptionsbanden befinden sich innerhalb dieses Bereiches. Die Robustheit dieses NIR-Modells ist hoch, was durch die Vergleichbarkeit der Werte SEE (0.0057) und SEP (0.0099) demonstriert wird. Die Präzision der Methode wird durch den Bias-Wert von  $-3.89\%$  angegeben. Das bedeutet, daß die Werte von der Umkehrphasen-HPLC mit jenen von der NIRS im Durchschnitt übereinstimmen.

Im weiteren wurde der Einfluß der Temperatur untersucht (Abbildung 4a). Es ist bereits bekannt, daß im nahen Infrarotbereich eine Temperaturerhöhung zu einer Bandenverbreiterung führt (7). Die durchgeführte Studie zeigt, daß die erste Ableitung der Reflexion von  $9\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $16\text{ }^\circ\text{C}$  zunimmt und bei weiterem Erwärmen abnimmt. Zur Aufnahme der NIR-Spektren wurden die Proben in einem gerührten Wasserbad auf  $23\text{ }^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Den Einfluß der optischen Schichtdicke auf die erste Ableitung der Reflexion kann man aus Abbildung 4b entnehmen. Eine Vergrößerung der optischen Weglänge von 0.5 auf 3 mm resultiert in weniger Durchlässigkeit. Die besten Ergebnisse wurden mit 0.5 mm erhalten.

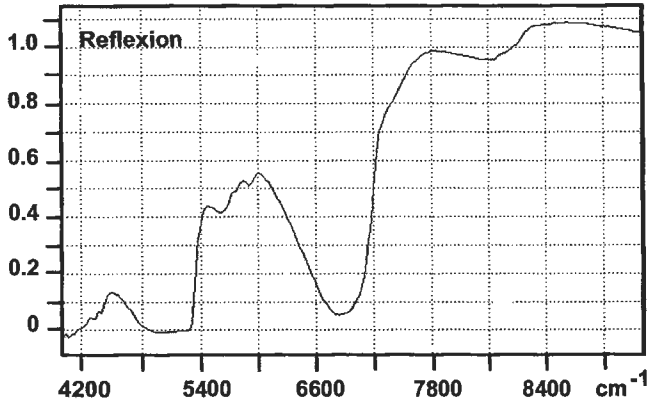


Abbildung 3a NIR-Spektrum des Primelblütenextrakts

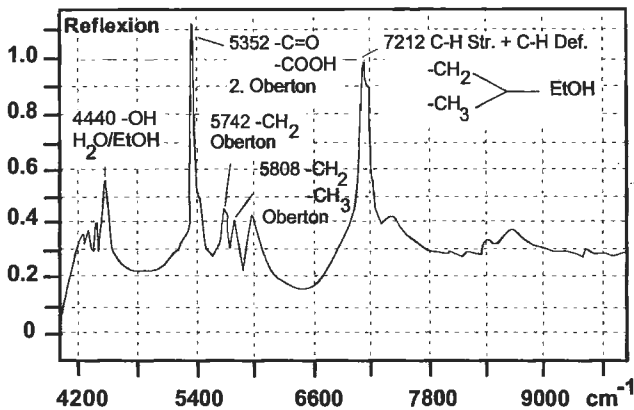


Abbildung 3b 1. Ableitung des NIR-Spektrums vom Primelblütenextrakt mit charakteristischen Schwingungen

Schließlich wurde ein Korrelationskoeffizient von 0.95421 für die Kalibration der NIR-Werte gegen die HPLC-Werte erhalten, wodurch die Linearität des Modells bestätigt wurde (Abbildung 5). Das bedeutet, daß 3',4',5'-Trimethoxyflavon in einem ppm-Bereich von 0.14 bis 0.32 ppm mittels NIRS bestimmt werden kann.

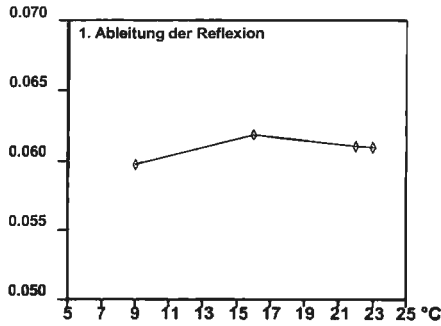


Abbildung 4a Einfluß der Temperatur auf die erste Ableitung der Reflexion

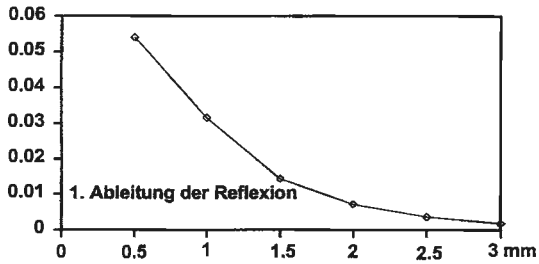


Abbildung 4b Einfluß der optischen Schichtdicke auf die erste Ableitung der Reflexion

Um die Lösungsmittelzusammensetzung kontrollieren zu können wurde eine Korrelation mit einem Koeffizienten von 0.99530 für die Bestimmung des Wassergehaltes aufgestellt (Abbildung 6a).

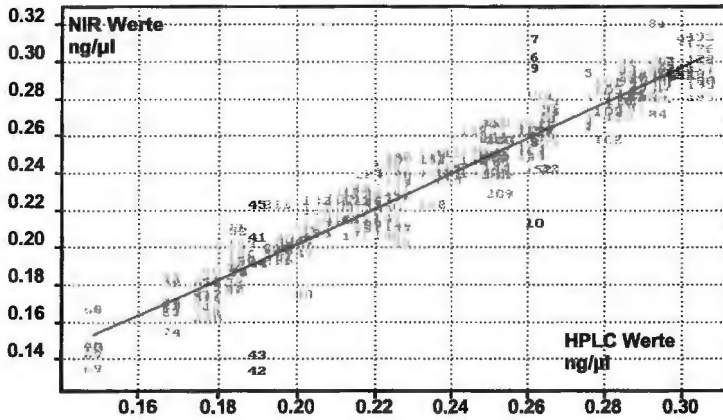


Abbildung 5 Kalibriergerade für die Bestimmung des 3',4',5'-Trimethoxyflavongehaltes.

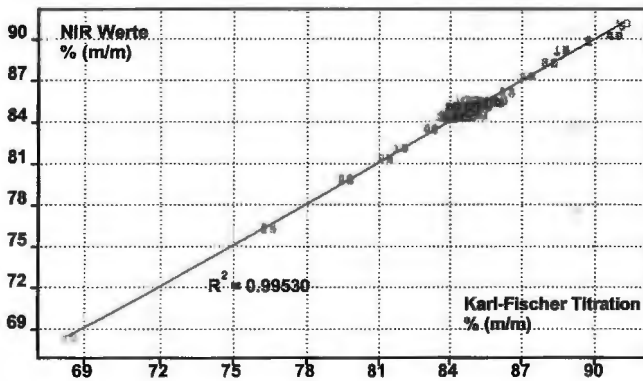
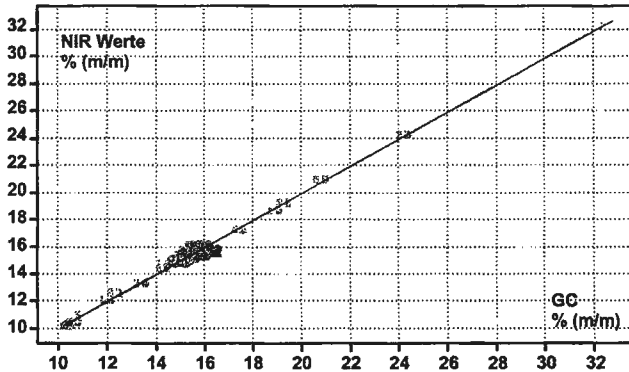


Abbildung 6a Kalibrationsgerade für die Bestimmung des Wassergehaltes. Korrelation zwischen Karl-Fischer Titration und NIRS Korrelation zwischen Umkehrphasen-HPLC und NIRS

Die Referenzwerte dafür wurden durch Karl-Fischer Titration erhalten. Auf dieselbe Art wurde eine Korrelation für die Bestimmung des Ethanolgehaltes mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.99701 aufgestellt (**Abbildung 6b**), wobei die Gaschromatographie die Referenzwerte lieferte.



**Abbildung 6b** Kalibriergerade für die Bestimmung des Ethanolgehaltes. Korrelation zwischen Gaschromatographie und NIR

Um einen möglichst breiten Wertebereich zu gewährleisten wurden in die Kalibrierung Laborproben miteinbezogen.

Nach erfolgter Validierung der Methode konnte durch Messung von Realproben die Robustheit des NIR-Modells für die Bestimmung des 3',4',5'-Trimethoxyflavongehaltes, des Wasser- bzw. Ethanolgehaltes bestätigt werden (**Tabelle 1**). Dieses Modell kann somit zur Bestimmung des 3',4',5'-Trimethoxyflavongehaltes in Primelblütenextrakten mit variierender Matrixzusammensetzung, z.B. Veränderungen in der Lösungsmittelzusammensetzung, bestimmt werden. Weiters muß darauf hingewiesen werden, daß ein NIR-Modell nie hundertprozentig vollständig nach der ersten Kalibrierung sein kann, auch wenn das Modell hervorragend funktioniert. Es ist vielmehr notwendig, weitere Proben zu sammeln, wenn ihre Matrixeigenschaften in der Kalibrierung noch nicht mitenthalten sind.

**Tabelle 1** Validierung und Bestimmung von Realproben

Charge	HPLC-Werte: 3',4',5'- Trimethoxyflavon (ng/ $\mu$ l)	NIR-Werte: 3',4',5'- Trimethoxyflavon (ng/ $\mu$ l)	% H <sub>2</sub> O (m/m)	% EtOH (m/m)
34	0.219	0.219	80.38	15.7
22	0.222	0.210	80.83	15.2
11	0.197	0.230	80.25	15.7
2	0.210	0.186	81.33	14.5
42	0.245	0.193	79.69	15.7

Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit für die phytopharmazeutische Industrie, die HPLC-Methode zur Bestimmung des 3',4',5'-Trimethoxyflavongehaltes in Primelblütenextrakten durch die NIRS in der Routineanalyse zu ersetzen. Auch wenn die Anschaffungskosten relativ hoch sind und die Kalibrierung sehr zeitaufwendig ist, so besitzt die NIRS den Vorteil der verkürzten Meßzeiten von ca. einer Minute verglichen mit einer Laufzeit von fünfzig Minuten bei der Bestimmung mittels Umkehrphasen-HPLC. Somit ist ein erhöhter Probendurchsatz garantiert. Im weiteren können auch andere Parameter wie der Wasser- und Ethanolgehalt mitbestimmt werden.

### Literaturverzeichnis

- 1 M. Wichtl, in: Teedrogen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart (1989) 380-381
- 2 C.W. Huck, C.G. Huber, I.M. Lagoja, K.-H. Ongania, H. Scherz, G.K. Bonn, M. Popp, *Planta Med.*, 1999, in press
- 3 U. Grummisch, *Pharm. Ind.*, 60 (1998) 1002-1006
- 4 I. Lüderwald, M. Müller, in: H. Günzler, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser, *Analytiker Taschenbuch 11*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest (1993) 135-141
- 5 H. Martens, T. Naes, In: *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons Inc., Chicester (1989)
- 6 M. Gabor, in: *The Pharmacology of Benzopyrone Derivatives and Related Compounds*, Akademiai Kiado, Budapest (1986)
- 7 E. Peuchant, C. Salles, R. Jensen, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1816-1819





## **Kartoffelerzeugnisse und Kartoffelstärke - Qualitätsbewertung mittels Nah-Infrarotspektroskopie**

*Dr. N.U. Haase, L. Weber und Dr. B. Putz*  
Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung

### **Potato Products and Potato Starch - Quality Assessment with Near-Infrared-Spectroscopy**

The German Potato Industry needs more than 5 mio. t of potatoes each year. Several quality criteria rule the acceptance of each lot. Therefore a first quality assessment takes place at the entrance to the plants. For that purposes rapid test procedures are required. Today several determinations of raw tubers are carried out, but till now no direct reflection to the processed potatoes is known. Attempts were made to introduce the Near-Infrared-Spectroscopy (reflection and transmission mode both) as a rapid tool in estimating the final product quality by measuring the raw material (fresh or dried). First results are presented.

Schützenberg 12, D-32756 Detmold, Tel.: 05231-741 453, e-mail: potato.bagkf@t-online.de

### **1 Einleitung**

In der Bundesrepublik werden jährlich knapp 2 Mio. t Kartoffeln zu den verschiedensten Veredlungserzeugnissen verarbeitet. Darüber hinaus werden ca. 3,5 Mio. t Kartoffeln in der Stärkeindustrie genutzt.

Im Vorfeld der Verarbeitung wird jede angelieferte Kartoffelpartie auf ihre jeweilige Eignung hin untersucht. Es handelt sich hierbei i.d.R. um einfache Testverfahren. Oftmals ist die Bezahlung direkt mit dieser Eingangskontrolle gekoppelt. Geprüft werden heute folgende Aspekte:

1. Äußere Qualität: Schmutz, Beschädigungen, phytosanitäre Aspekte
2. Innere Qualität: Stärkegehalt, Verfärbungen

Sollte es möglich sein, bereits im Rahmen dieser Qualitätserfassung konkrete Rückschlüsse auf den jeweiligen Verarbeitungswert vornehmen zu können, würde



der Verarbeitungsbetrieb in erheblichem Maße davon profitieren. Vorstellbar ist zum einen der Versuch einer Korrelationsfindung mit den etablierten Schnelltests. Auf der anderen Seite könnte eine gänzlich neue Technik die angestrebten Informationen liefern.

Bei Kartoffeln existieren bislang keine praktischen Anwendungsbeispiele für die Nah-Infrarotspektroskopie. Doch haben bereits mehrere Arbeitsgruppen den Nachweis von Hauptinhaltsstoffen erfolgreich dokumentieren können (Büning-Pfaue et al., 1998; Weber et al., 1996; Young et al., 1997).

Mit den hier vorzustellenden Ergebnisse ist der Versuch unternommen worden, Modelle nicht mehr mit konkreten Inhaltsstoffen und bekannten Resonanzwellenlängen sondern vielmehr mit abstrakten Qualitätsbegriffen zu erstellen.

## **2 Material und Methoden**

Eine Sammlung von Kartoffelproben, bestehend aus verschiedenen Sorten und verschiedenen Herkünften war Grundlage der Modellberechnung. Die einzelnen Proben wurden entsprechend dem angestrebten Qualitätsmerkmal im institutseigenen Technikum aufgearbeitet (Pommes frites; Kartoffelchips; Kartoffelstärke). Die Qualitätsbewertung erfolgte anhand standardisierter Bewertungsprozeduren: Die Pommes frites - Stäbchen wurden bei 170°C endfritiert und von einem Sensorik-Panel (5 Personen) sensorisch nach dem sog. „Karlsruher Schema“ bewertet. Die Kartoffelchips-Bonitur erfolgte mittels instrumenteller Farbmessung. Die Klasseneinteilung basierte auf der Wageninger Farbtabelle für Kartoffelchips. Die isolierte Kartoffelstärke schließlich wurde auf P-Gehalt (anonym, 1988) und Viskositätsverhalten (Haase et al., 1995) hin untersucht.

Die Nah-Infrarot-Messungen erfolgten mit den Geräten Food and Feed Analyzer 1225 (FFA) (Foss Deutschland) und Multi-Mode-Analyzer (Foss NIRSystems Inc.). Dabei wurde mit dem FFA-Gerät frisch hergestellter Rohbrei

(Transmissions-Modus) und mit dem NIRS-Gerät gefriergetrocknetes und zerkleinertes Kartoffelmehl (Reflektions-Modus) gemessen. Mittels der Softwarepakete „Unscrambler-ICM 5.5“ und „ISI 3.0“ wurden die spektralen Informationen den Qualitäts- bzw. analytischen Daten in Form einer multivariaten Regressionsrechnung zugeordnet.

### **3 Ergebnisse**

#### **3.1 Eigene Vorarbeiten**

Kartoffeln können im Gegensatz zu Getreide und anderen Trockengütern nicht direkt zur Messung eingesetzt werden. Im AIF-Vorhaben Nr. 9713 (Möglichkeiten des Einsatzes von NIR-Methoden zur Bestimmung von Inhaltsstoffen der Kartoffel für die Züchtung im Hinblick auf die industrielle Verwertung) sind entsprechende grundlegende Arbeiten durchgeführt worden:

Probenaufarbeitung: Aus einem repräsentativen aliquot wird ein Homogenisat hergestellt, das sodann in einem geeigneten Meßgerät im Transmissions-Modus bei 850 - 1050 nm gemessen wird (Weber et al., 1996).

Messung, Auswertung: Trotz des Wasser-dominierenden Scans im Rohbrei (breiter Peak im Bereich der Segmente 50 - 80) kann mittels multivariater Statistik (PCA, PLS) eine Korrelation zu verschiedensten Parametern hergestellt werden.

#### **3.2 Qualität von Kartoffelchips**

In Abb. 1 sind die Ergebnisse der Crossvalidation nach entsprechender Modellerstellung (NIT) zusammengefasst. Der Vergleich von gemessenem Wert mit der jeweiligen Vorhersage resultierte in einem Korrelationswert von  $r = 0,90$ . Der Vorhersagefehler ( $SEP = 0,99$ ) und die mittlere Abweichung des Messwertes

vom Mittelwert (Bias = 0,23) wiesen auf die grundsätzliche Eignung dieser Vorgehensweise hin.

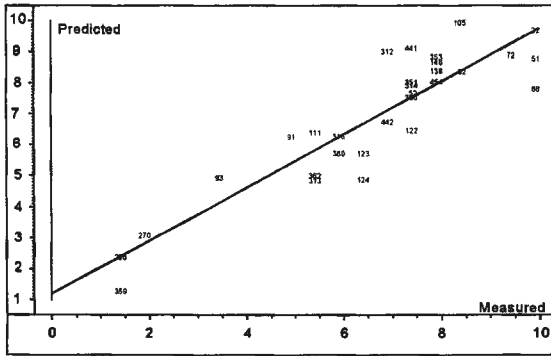


Abb. 1: Ergebnis der Crossvalidation mit dem Merkmal “Chipsqualität” (Chipsnote). [Die Zahlen weisen auf interne Probencodierungen hin].

### 3.3 Qualität von Pommes frites

In Abb. 2 sind die Ergebnisse der entsprechenden Crossvalidation (NIT) dargestellt. Auch hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Messung ( $r = 0,90$ ;  $SEP = 0,47$ ;  $Bias=0,16$ ).

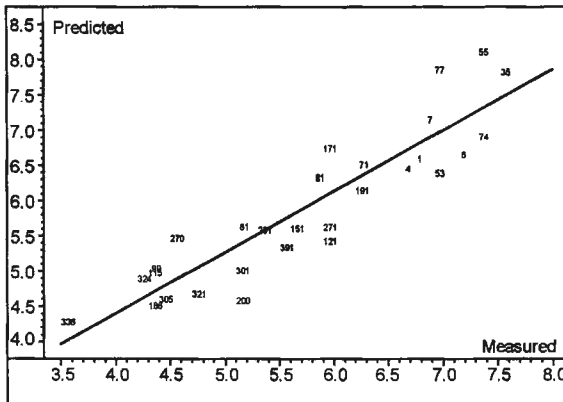
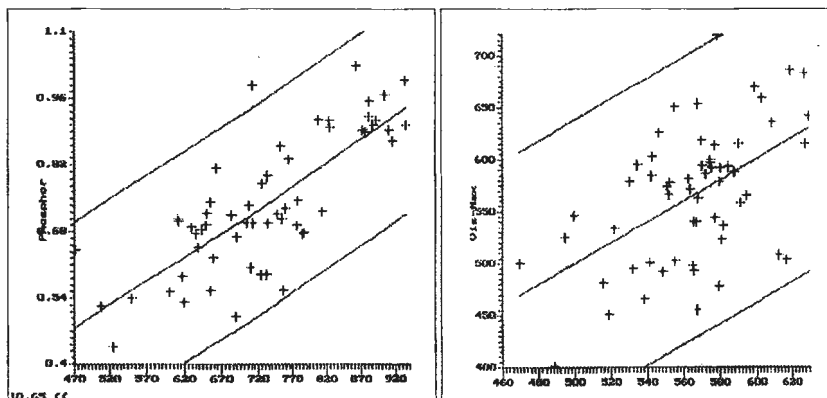


Abb. 2: Ergebnis der Crossvalidation mit dem Merkmal “Pommes frites Qualität” (Gesamtnote Sensorik). [Die Zahlen weisen auf interne Probencodierungen hin].

### 3.4 Stärkequalität

Die Qualitätsbeschreibung der isolierten Kartoffelstärke ließ erkennen, daß die sehr große Variabilität im Analysenergebnis zwar mit der NIRS-Technik (Messung im gefriergetrockneten und zerkleinerten Kartoffelmehl!) erkannt werden konnte, doch ist die Übereinstimmung weniger gut als mit den Qualitätswerten der Kartoffelerzeugnisse (Abb. 3).



**Abb. 3:** NIRS-Abgleich des Merkmales „Phosphorgehalt in der Stärke“ (links) und „Viskosität der Stärke, Peakviskosität“ (rechts) mit einer Messung im gefriergetrockneten Kartoffelmehl, Analysenwert im Vergleich zum Vorhersagewert; Korrelation von  $r=0,79$ ; SEP = 86,17 (Phosphorgehalt) und  $r = 0,51$ ; SEP = 56 (Peakviskosität).

## 4 Diskussion

Die spektroskopische Bestimmung von Inhaltsstoffen im Nah-Infrarotbereich basiert auf einer Resonanz bestimmter Atombindungen (C-N, C-O, C-H). Wenn nun versucht wird, komplexe Qualitätsdaten mit dieser Meßtechnik zu erfassen, kann zwar eine multivariate Verrechnung erfolgreich sein, doch ist zunächst kein direkter Zusammenhang zwischen Absorptionswerten und dem Ergebnis gegeben. Deshalb ist eine umfangreiche Erprobung notwendig, die zudem einer fundierten

Überprüfung bedarf. Beispiele aus der Getreidewirtschaft und der Molkereiwirtschaft belegen dieses augenfällig. Wenn nun die Qualitätszahl eines Kartoffelerzeugnisses über die spektrale Information des Rohstoffes erfaßt werden kann, deuten sich mit den hier vorgestellten ersten Ergebnissen neue Wege der Qualitätssicherung in diesem Wirtschaftszweig an.

## 5 Ausblick

Die vorgestellten ersten Ergebnisse einer Kalibration hinsichtlich einer Verarbeitungsqualität bedürfen einer intensiven Überprüfung, ehe diese Meßtechnik in der Praxis eingesetzt werden kann. Insbesondere sind zu prüfen:

- Stabilität der Kalibration
  - Produktspezifitäten, Produktionsstätte, Sortenspektrum
- Validierung der Kalibration mit Fremdproben

## 6 Literatur

- anonym: Bestimmung von Gesamtphosphor. Firmenvorschrift Crespel & Deiters, Ibbenbüren.
- Haase, N.U., Th. Mintus and D. Weipert: Viscosity measurements of potato starch paste with the Rapid Visco Analyzer. *Starch/Stärke* 47 (1995), 123-126.
- Büning-Pfaue, H., R. Hartmann, J. Halder and C. Urban: NIR-spectrometric analysis of food, methodical development and the achievable performance values. *Fresenius J Analytical Chemistry* 360 (1998), 832-835.
- Weber, L., N.U. Haase und B. Putz: Rohstoffbewertung von Kartoffeln mittels NIT. *Kartoffelbau* 47 (1996), 343-344.
- Young, M.W., D.K.L. MacKerron and H.V. Davies: Calibration of near infrared reflectance spectroscopy to estimate nitrogen concentration in potato tissues. *Potato Res.* 40 (1997), 215-220.



## Schnelle Bestimmung von Inhaltsstoffen in Minzölen mittels Raman- und MIR-Spektroskopie

*B. Steuer, H. Schulz, R. Quilitzsch, H. Krüger*

Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen, Institut für Qualitätsanalytik,  
Neuer Weg 22/23, 06484 Quedlinburg.

*Abstract: Fast Determination of exemplary Components in Mentha Oils by Application of Raman and MIR Spectroscopy*

*A new fast and reliable method for the determination of exemplary components in Mentha oils by NIR excited Raman (excitation wavelength 1064 nm) and ATR MIR spectroscopy is presented. The spectra have been processed with a modified PLS algorithm and the accuracy of both methods is characterized by the statistical parameters  $R^2$  and SECV. It is shown that even main and minor components can be determined in a sophisticated manner. Since only small volumes (1 ml) are necessary both methods can be applied for quality control purposes as well as in-process measurements.*

### **Einleitung:**

Zur quantitativen Bestimmung von Einzelkomponenten in Stoffgemischen hat sich in den letzten Jahren die Spektroskopie im Nahen Infrarot (NIR) etabliert [1, 2]. Raman- und MIR(Mittleres Infrarot)-Spektroskopie werden hingegen im Wesentlichen in der Forschung zur Charakterisierung von organischen Einzelsubstanzen herangezogen [3 - 5]. Die Spektren beider Methoden weisen starke Frequenzsignale auf, so daß man die Konzentrationen der Inhaltsstoffe im Gemisch anhand der Bandenintensität halbquantitativ abschätzen kann.

Gemisch anhand der Bandenintensität halbquantitativ abschätzen kann. Apparativ erweist sich der Einsatz von Fourier-Transform-Geräten durch die damit verbundene Wellenzahlgenauigkeit und schnelle Scangeschwindigkeit als Vorteil. Weiterhin werden bei der Raman-Spektroskopie durch die Anregung im Nah-Infrarot-Bereich die sonst zu beobachtenden unerwünschten Fluoreszenzerscheinungen deutlich minimiert.

Ziel der vorgestellten Untersuchungen ist es, aus der Kombination von Spektroskopie und statistischen Verfahren (z.B. PLS) Schnellmethoden zu entwickeln, die im Vergleich mit den entsprechenden Referenzmethoden (GC) vergleichbare Genauigkeiten aufweisen.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um industriell durch Wasserdampf-Destillation aus der Droge gewonnene Minzöle, die eine weite Verbreitung in der Mundhygiene, bei der Aromatisierung von Lebensmitteln und im Pharmabereich finden.

### **Experimentelles:**

#### *GC-Daten:*

Die GC-Trennungen wurden an einer HP -Innowax-Säule mit 0,5  $\mu\text{m}$  bonded PEG-Phase, 60 m x 0,25 mm i.D., einem Temperaturprogramm von 80 - 220°C mit 4°C/min und einer H<sub>2</sub>-Flußrate von 1 ml/min durchgeführt.

#### *Spektrale Daten:*

Die MIR-Spektren wurden an einem Equinox 55-Spektrometer der Fa. Bruker in Kombination mit einem ATR-Modul gewonnen (Abb. 1a). Es werden ca. 0,5 ml Probenvolumen und eine Meßzeit von ca. 30 s benötigt. Die Raman-Messungen erfolgten an einem IFS 66 der Fa. Bruker mit einer Anregungswellenlänge bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  in einer einseitig verspiegelten Küvette mit  $d = 10 \text{ mm}$ , einem

Probenvolumen von 1 ml und ca. 60 s Meßzeit (Abb 1b).

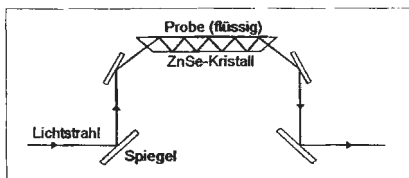


Abb 1a: ATR-Meßanordnung zur Registrierung von MIR-Spektren

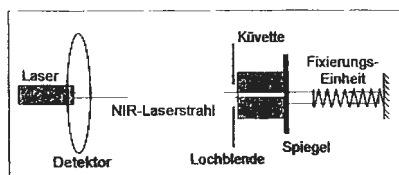


Abb 1b: Versuchsanordnung zur Aufnahme von Raman-Spektren

Die Spektren wurden mit der Quant 2-Software der Fa. Bruker quantitativ unter Verwendung der GC-Referenzdaten ausgewertet. Zur Vorbehandlung der Spektren wurde bei einigen Komponenten die erste Ableitung gebildet. Die statistische Auswertung erfolgte mit einem modifizierten PLS-Algorithmus, wobei die Parameter  $R^2$  (Bestimmtheitsmaß) und SECV (Standardfehler der Kreuzvalidation) die Leistungsfähigkeit der Methode beschreiben. Spektrale Ausreißer wurden im Lauf der Kalibration eliminiert.

Zur Untersuchung kamen ätherische Öle der Arten *Mentha arvensis*, *Mentha piperita* und *Mentha spicata*.

## Ergebnisse

Die für die Qualitätsbeurteilung der *Mentha*-Öle wichtigen Komponenten lassen sich durchweg sehr gut bestimmen. Mit  $R^2$ -Werten oberhalb von 0,9 und SECV-Werten, die im Bereich des Analysenfehlers der Referenzmethoden liegen (Tab. 1), kann sowohl die MIR- als auch die Raman-Spektroskopie als zuverlässige Methode zur Bestimmung von Inhaltsstoffen in Minzölen eingesetzt werden, wobei eine noch höhere Genauigkeit durch die Kombination beider



Methoden erzielt wird. Mit  $R^2$ -Werten  $< 0,8$  lassen sich für 1,8-Cineol (MIR),  $\beta$ -Caryophyllen (MIR, Ra), Germacren (MIR, Ra) und Piperiton (Ra) nur weniger zufriedenstellende Kalibrationen durchführen, was vermutlich auf spektrale Interferenzen mit den Hauptkomponenten zurückzuführen ist.

Tab. 1: Kalibrationsergebnisse (PLS) für die Bestimmung von Ölinhaltsstoffen in *Mentha*-Ölen

MIR				Raman			
Komponente	Bereich	$R^2$	SECV	Komponente	Bereich	$R^2$	SECV
Menthol	0 - 75,5	0,99	0,75	Menthol	0 - 76,1	0,97	2,09
Menthon	0 - 62,5	0,99	0,73	Menthon	0,4 - 62,5	0,99	0,95
Isomenthon	0 - 17,5	0,98	0,61	Isomenthon	3,1 - 12,8	0,92	0,77
Menthylacetat	0 - 10,1	0,98	0,30	Menthylacetat	0 - 7,6	0,96	0,43
Menthofuran	0 - 5,2	0,95	0,36	Menthofuran	0 - 5,5	0,98	0,24
Limonen	0 - 15,6	0,96	0,75	Limonen	0 - 15,9	0,96	0,68
Pulegon	0 - 5,6	0,99	0,76	1,8-Cineol	0 - 5,7	0,93	0,52
Carvon	0 - 72,5	0,99	0,43	Carvon	0 - 72,5	0,98	3,8

Wie am Beispiel der dargestellten Spektren zu erkennen ist, gelingt es, anhand charakteristischer Bandenlagen die einzelnen *Mentha*-Arten eindeutig zu differenzieren (Abb. 2).

Aufgrund der guten Auflösung der IR- und Ramansignale wird ein hohes Maß substanzspezifischer, spektraler Information erhalten, so daß prinzipiell auch eventuell vorliegende Verfälschungen bei genauer Kenntnis der spektralen Daten erkannt werden.

## Fazit

Sowohl MIR- als auch Ramanmessungen liefern ein sehr hohes Potential zur Bestimmung von Inhaltsstoffen ätherischer Öle, wie am Beispiel der in dieser

Studie betrachteten *Mentha*-Öle demonstriert wird. Der Analytiker hat hierbei zwei Methoden zur Hand, die sehr schnell zuverlässige Ergebnisse bei geringem Probeneinsatz liefern. Sie sind damit sehr gut für die Routineanalytik und durch den Einsatz neuer Raman-Spektrometersysteme mit Lichtleiterkopplung auch für die In-Prozess-Kontrolle geeignet.

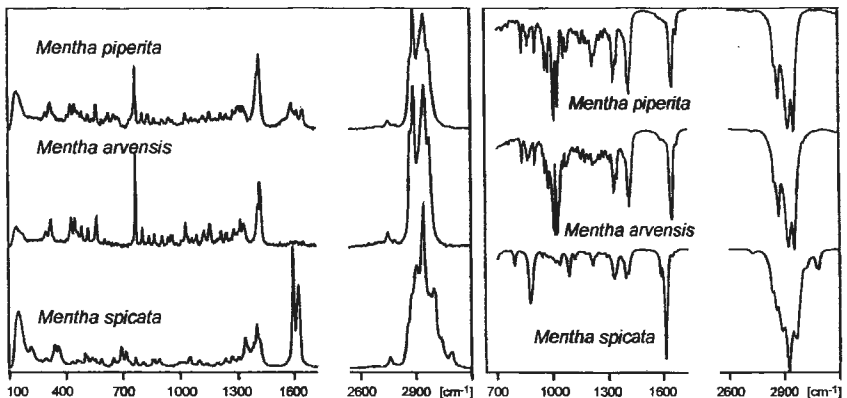


Abb. 2 Raman- (links) und MIR-Spektren (rechts) verschiedener *Mentha*-Öle

#### Literatur:

- [1] H. Schulz, G. Lösing: Anwendung der Nah-Infrarotspektroskopie bei der Qualitätskontrolle etherischer Öle. *Lebensmittel-Rundschau* **91** (1995), 239 - 242.
- [2] H. Schulz, H.-H. Drews, H. Krüger: Rapid determination of Quality Parameters in Leaves and Isolated Essential Oils of *Mentha* Species. *J. Essent. Oil Research* (im Druck).
- [3] B. Schrader: Die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie im Nah-Infrarot-Bereich, Teil I. *Chemie in unserer Zeit* **31** (1997), 229 - 234.
- [4] G. Lösing, M. Degener, G. Matheis: Untersuchung von Citrusölen mit Hilfe der IR-Spektroskopie. *DRAGOCO-Bericht* **45** (1998), 180 - 187.
- [5] P. L. Mahia, J. S. Gandara, P. P. Losada: Infrared spectrophotometric determination of citral corrected for limonene interference in lemon and orange essential oils. *Food Chem.* **46** (1993), 193 - 197.





## Qualitätsanalytik in Netzwerken von NIRS-/NIT-Geräten - Erfahrungen mit Raps, Möglichkeiten, Ziele

*Peter Tillmann*

Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Kassel

*Quality analysis in networks of NIRS-/NIT instruments – Experiences with rapeseed, possibilities and future use*

*The objective of the presented study was to find the best solution to create networks of NIRS instruments for the analysis of important quality parameters of rapeseed. Several methods proposed in the literature were compared. The appropriate method for rapeseed was to standardise the instruments with a single rapeseed sample and using a repeatability file according to WESTERHAUS. A network of 13 instruments was set up using this results and a ring test run to determine the repeatability and reproducibility of analysis in the network.*

*VDLUFA Qualitätssicherung NIRS/NIT, Am Versuchsfeld 13, D-34292 Kassel*

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS bzw. NIT) hat in den letzten Jahren für die Untersuchung von landwirtschaftlichen Produkten kräftig an Bedeutung gewonnen. Dies verdankt sie den markanten Vorteilen dieser Technik:

- kostengünstig
- schnell
- präzise

Daneben ist die zerstörungsfreie Analyse ohne Chemikalieneinsatz möglich. Diesen bekannten Vorteilen stehen zwei Probleme dieser Technik gegenüber, die für einen erfolgreichen Einsatz berücksichtigt werden müssen:

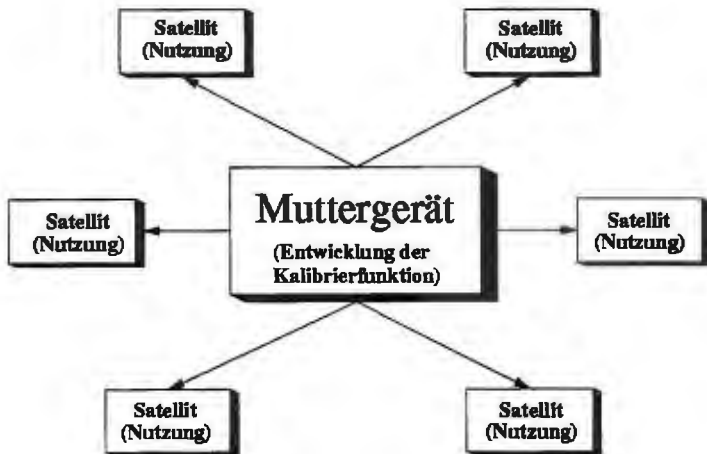
- Um gute Analysenergebnisse zu erhalten, ist es notwendig eine umfassende und robuste Kalibriergleichung zu erstellen, die auf Kalibrierproben aufbaut, die für den Anwendungszweck repräsentativ sind.
- Die Kalibrierfunktion ist regelmäßig zu validieren.

Mitte der 80er Jahre wurde der Netzwerkgedanke von Nahinfrarotspektrometern gefaßt, um geprüfte Kalibriergleichungen auf mehreren Geräten nutzen zu können (Shenk et al. 1985, Abb. 1). Ein direkter Transfer zwischen Geräten ist in der Regel mit zusätzlichen Fehlern behaftet.

### Ziel der Arbeit

In der hier vorgestellten Arbeit wurde der Aufbau eines solchen Netzwerkes von NIRS-Geräten (NIRSystems 4500, 5000 und 6500 der Firma Foss,

**Abbildung 1:** Vernetzung von NIRS-/NIT-Geräten



Hamburg) mit der Anwendung im Bereich der Ganzkorn Rapsuntersuchung untersucht. Das Ziel hierbei war, die besten Wege zur Erstellung und die analytischen Möglichkeiten eines solchen Netzwerkes zu bestimmen.

### **Methoden der Netzwerkbildung**

Mit 5 Geräten wurden verschiedene Methoden der Vernetzung vergleichend für die Bestimmung von Feuchte (Trockenschrank), Protein- (Dumas), Öl- (NMR), Glucosinolat- (GSL, HPLC), Ölsäuregehalt (C18:1, GC) untersucht. Die untersuchten Methoden waren der direkte Transfer ohne (dir) und mit Korrektur des systematischen Fehlers (bias, Osborne und Fearn 1983), die Standardisierung mit verschiedenen Probensätzen und Anzahl Proben (ISI, 10R, 1R, Shenk et al. 1985, Shenk und Westerhaus 1991), der Einsatz einer R-Datei während der Kalibrationsentwicklung (1I-R, Westerhaus 1990) und die Kalibrationsentwicklung mit Spektren mehrerer Geräte (3I, Shenk 1992). Die beiden zuletzt genannten Methoden der Kalibrationsentwicklung lassen sich mit den zuvor genannten Methoden des Transfers kombinieren.

Nach der Aufbauphase mit einem Transferprobensatz (n=10) wurden in der Überprüfung mit einem weiteren Testprobensatz (n=42) die in Tabelle 1 angegebenen Streuung der Analyseergebnisse auf den Geräten im Netzwerk (SED, standard error of differences) bestimmt. Der Grenzwert für einen erfolgreichen Kalibrationstransfer wurde mit 50% vom typischen SEP (standard error of prediction) der zu übertragenden Kalibriergleichung festgelegt (SEP: 0,5% Feuchte, 0,6% TM Protein, 0,8% TM Öl, 2,0 µmol je g TM GSL, 1,4% FS C18:1, Reinhardt 1992).

**Tabelle 1:** Streuung der Analysenergebnisse im Netzwerk von NIRS-Geräten (SED) bei unterschiedlichen Methoden der Vernetzung

Transfer- version	Kalibrier- version	Feuchte %	Protein % TM	Öl % TM	GSL μmol je g TM	Ölsäure % FS
dir	1I	0,21	0,19	0,62*	2,18*	1,24*
dir	3I	.	0,26	0,94*	3,65*	.
dir	1I-R	.	0,18	0,21	0,66	2,12*
bias	1I	0,06	0,17	0,21	0,59	0,89
ISI	1I	0,07	0,50*	0,27	0,75	2,02*
10R	1I	0,04	0,14	0,23	0,90	0,73*
1R	1I	0,07	0,21	0,21	0,60	0,79*
10R	1I-R	.	0,14	0,23	0,93	0,60
1R	1I-R	.	0,21	0,20	0,50	0,64

\* SED überschreitet den Grenzwert, FS: Fettsäuren

## Ergebnisse

Die Feuchte- und Proteingleichung ließen sich direkt ohne Korrekturen auf die Satellitengeräte übertragen (dir 1I, Tab. 1). Die Öl- und GSL-Gleichung ließen sich nach der Nutzung einer beliebigen Transfermethode erfolgreich auf den Satelliten nutzen (1I), während die Fettsäurekalibrierung entweder eine Kombination von Standardisierung mit Rapsproben und Einsatz einer R-Datei (10R 1I-R oder 1R 1I-R) oder den direkten Transfer mit bias Korrektur bedarf, um erfolgreich auf den Satelliten genutzt werden zu können.

Die Vernetzung durch Standardisierung mit einer Rapsprobe und Nutzung einer R-Datei während der Kalibrationsentwicklung erwies sich als optimale Strategie. Die Nutzung einer bias-Korrektur ist für das Netzwerkmanagement suboptimal, da die H-Werte im Netzwerk nicht richtig bestimmt werden (Tillmann 1997).

Die Kalibrationsentwicklung unter Nutzung Spektren mehrerer Geräte (3I) brachte im vorliegenden Fall nur schlechtere Ergebnisse als die Standardkalibrierungen (1I). Die Kalibrationsentwicklung mit Hilfe einer R-Datei alleine (dir 1I-R) brachte für alle Merkmale außer C18:1 akzeptable Ergebnisse.

### Präzision im Netzwerk

Mit den Ergebnissen zur Vernetzung von NIRS-Geräten wurde im folgenden ein Netzwerk unter Praxisbedingungen aufgebaut (p=13, 10 Proben, 4 Wiederholungen je Labor), das in einem Ringversuch getestet wurde. Die über 10 Proben gepoolten Ergebnisse des Ringversuchs (Wiederhol- und Vergleichbarkeit) werden in Tabelle 2 wiedergegeben (ISO 5725).

### Ergebnisse

Die Ergebnisse des Ringversuchs zeigen die Präzision der NIRS-Analyse im Netzwerk. Die Vergleichbarkeit der Ölbestimmung war der der NMR überlegen

**Tabelle 2:** Wiederhol- ( $\sigma_r$ ) und Vergleichstandardabweichung ( $\sigma_R$ ) der Analysen im NIRS-Netzwerk (gepoolte Ergebnisse aus 10 Proben)

Merkmal	in	Bereich	Methode	N	p	$\sigma_r$	$\sigma_R$
Protein	% TM	18,3-22,9	NIRS	51-52	13	0,28	0,40
Öl	% TM	45,4-50,4	NMR	35-40	9-10	0,19	0,91
			NIRS	51-52	13	0,36	0,66
GSL	$\mu\text{mol je g TM}$	7,9-16,7	HPLC	15-20	4-5	0,86	1,09
			NIRS	50-52	13	0,83	1,96

N: Anzahl Messung je Probe, p: Anzahl Labore



(0,66 % TM vs. 0,91 % TM), die Wiederholbarkeit der GSL-Bestimmung der HPLC ebenbürtig (je 0,8 µmol je g TM). Unbefriedigend ist die Wiederholbarkeit der Ölbestimmung mit NIRS. Die Vergleichbarkeit der GSL-Bestimmung ist akzeptabel.

Die Nahinfrarotspektroskopie im Netzwerk stellt nach den vorliegenden Ergebnissen eine ideale Methode zur schnellen, präzisen und kostengünstigen Analytik von Körnerraps dar. Im dezentraler Anwendung (z.B. in Züchtungsbetrieben) erlaubt sie die Wiederaussaat der Prüfmuster.

### **Ziele des VDLUFA**

Der VDLUFA betreibt verschiedene Netzwerke für die Qualitätsanalytik mit NIRS- bzw. NIT-Geräten. Dabei werden die Produkte Silomais, Körnerraps, Erbsen und die verschiedenen Getreidearten bearbeitet. Das Ziel ist es, die Akzeptanz der NIRS- bzw. NIT-Analysenergebnisse durch Aufbau eines unabhängigen Qualitätssicherungssystem für die NIRS-/NIT-Analytik zu stärken, damit die Vorteile dieser Technik voll ausgeschöpft werden können.

### **Literatur**

- ISO 5725 (1994): Accuracy of Measurement Methods and Results. Genf, CH.  
Osborne und Fearn (1983): J Food Techn, 18:453-460.  
Reinhardt (1992): Diss. Inst. Pflanzenbau und -züchtung, Uni Göttingen. Cuvillier Verlag, Göttingen.  
Shenk (1992): in: Murray and Cowe, VCH, Weinheim.  
Shenk und Westerhaus (1991): Crop Sci, 31:1694-1696.  
Shenk et al. (1985): Crop Sci, 25:159-161.  
Tillmann (1997): Diss. Inst. Pflanzenbau und -züchtung, Uni Göttingen. Cuvillier Verlag, Göttingen.  
Westerhaus (1990): Proc Third Int Conf NIRS, Gembloux, B.



## **Acoustic impulse-response technique for evaluation and modelling of the firmness evolution of tomatoes**

*Sarah Schotte, Nele De Belie\*, Peter Coucke, Josse De Baerdemaeker*

Laboratory for Agricultural Machinery and Processing, Department of Agro-engineering and -economics, Katholieke Universiteit Leuven, Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee, Belgium

- Corresponding author : Laboratory for Agricultural Machinery and Processing, Department of Agro-engineering and -economics, Katholieke Universiteit Leuven, Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee, Belgium.
- Tel.: + 32 16 32 14 46; Fax: + 32 16 32 19 94; e-mail: nele.debelic@agr.kuleuven.ac.be

### *Abstract*

*The firmness evolution of tomatoes was monitored with the acoustic impulse-response technique. This technique provides a firmness measure  $S$ , based on the first resonance frequency and the mass of the intact fruit. A logarithmic relation was found between firmness measurements on tomatoes by the acoustic impulse-response technique and measurements by auction experts. Accuracy and repeatability of the acoustic impulse-response technique and of the expert scores were equally high.*

*The acoustic impulse-response technique was also used to study the firmness evolution of tomatoes during storage and the influence of tomato variety, producer, season, production method, colour at the moment of picking and storage conditions. The evolution of firmness as a function of time could be expressed as a decreasing exponential function.*

*Storage tests at different temperatures allowed to validate the experimentally measured deterioration constants.*

### **Introduction**

One of the major factors contributing to tomato quality is the texture, which determines the firmness. Texture of fruit and vegetables can be judged by a sensory panel or by auction experts, who squeeze the fruit with their thumb to determine the acceptability of the firmness. More objectively the firmness can be determined with a range of different destructive or non-destructive measuring devices. Devices often used on vegetable auctions in Belgium are the hand-operated penetrometer (known as Magness-Taylor or Effegi), the Durofel (Ctifl, Saint-Etienne Du Grès, France) and the Zwick densimeter (Zwick, 3003, Pulm, Germany). Disadvantages of those hand-operated devices are that they are often user-dependent (Schotanus, 1994; Salada, 1996) and that they measure locally,

whereas fruit firmness may vary from one location on the same fruit to another. The first disadvantage is overcome by using a controlled speed to carry out the penetrometer tests. However, these universal tensile test machines are less handy for use at auctions.

All these methods (and several others) are based on force-deformation characteristics of the fruit.

Another way to measure firmness is based on the correlation with the natural frequencies of the fruit (Clark & Mikelson, 1942). From 1968 onwards different techniques were developed for fruit excitation and signal analysis. The natural frequencies of the intact fruit are obtained by recording the sound which is produced by hitting the fruit and then performing a Fourier transformation on the signal. To indicate firmness for spherical fruit a stiffness factor  $S$  can be calculated as follows (Cooke and Rand, 1973):

$$S = f^2 \cdot m^{2/3} \quad \text{with } f = \text{the first resonance frequency (Hz)} \quad (1)$$
$$m = \text{the fruit mass (g)}$$

This stiffness factor is significantly correlated with fruit firmness and sensory measurements (Abbott et al., 1996; Galili & De Baerdemaeker, 1996). To decrease errors caused by the variance in shape inherent in horticultural products, it is advisable to take the average of three measurements equally spaced on the fruit equator (Chen, 1993). Modal analysis on spherical products (apples) showed that the best signal is produced when the response is recorded  $0^\circ$  or  $180^\circ$  from the place of impact (Huang et al., 1993). Research of Vandewalle et al. (1994) showed that the first resonance frequency for tomatoes corresponds with the oblate-prolate spherical mode, which appears not to be influenced by the internal compartment structure of the tomato. This oblate-prolate mode is characterized by two nodal lines at  $54.7^\circ$  from the equator at both sides. Also our own previous research (unpublished data) showed that the resonance frequency is not significantly influenced by the place of measurement (flesh or wall of the fruit), which was confirmed by Langenakens et al. (1997).

Chen (1993) showed that for Jonagold apples the error on the resonance frequency (average of three measurements on the fruit equator) introduced by a non-spherical shape amounted to 2%. The uncontrolled amplitude of the impact force can cause an error of about 1.4 %.

A first aim of this investigation was to evaluate the correlation between objective firmness measurements on tomatoes by the acoustic impulse-response technique and subjective measurements by auction experts. A second aim (experiments 2 and 3) was to use this technique to study the firmness evolution of tomatoes during storage and the influence of tomato variety, producer, season, production method, colour at the moment of picking and storage conditions.

## Method for firmness measurement

The firmness of the tomatoes was monitored with the acoustic impulse-response method. The tomato was placed with the stalk sideways on a support covered with foam rubber. In this support at a few mm from the fruit surface an upward directed MC101 microphone was mounted. The tomato was excited by gently impacting it on the equator at the opposite side of the microphone with a full plastic rod. After filtering the signal with a force and exponential window a Fast Fourier Transformation was performed by a Hewlett Packard signal analyzer HP35665A. In the resulting frequency spectrum, the first resonance frequency was selected (De Baerdemaeker, 1988; Chen et al., 1992). Only frequencies of which the peak amplitude was larger than 50% of the overall peak amplitude were considered in this selection. Figure 1 shows a typical frequency spectrum for a tomato and the selected peak. The measurement was performed at 3 locations on the fruit equator and the average was used for further processing. The mass of the tomato was measured with a precision balance. The firmness  $S$  was calculated from equation (1) and expressed in firmness units with dimension  $10^6 \text{ Hz}^2 * \text{g}^{2/3}$ .

In experiment 2 the firmness of the tomatoes was also tested by parallel plate compression in a Universal Testing Machine (UTS Testsysteme GmbH, Germany). The fruits, positioned with their stem horizontally, were compressed between two parallel plates at a speed of 40 mm/min until a force of 3 N was reached. The displacement (mm) was recorded. When all fifty fruits in the group had a compression of more than 1.1 mm, the test period was ended. This was usually after more than 14 days of storage.

## Materials

### *Experiment 1: Acoustic impulse-response method vs. expert judgement*

To establish the relation between objective and subjective firmness measurements, 100 tomatoes of different variety and of different firmness were measured by four experts and with the automatic impulse-response device. The tomatoes were presented to the experts in groups of 5, which allowed them to use the other tomatoes in the group as a reference. They attributed a firmness score to the tomatoes between 1 (very soft) and 10 (very firm). The repeatability of both methods was tested by repeating the measurements three times on a group of 20 tomatoes.

### *Experiment 2: Firmness evolution of tomatoes during storage*

The aim of this experiment was to use the acoustic impulse-response technique to study the firmness evolution of tomatoes during storage. A first order

deterioration model was suggested for the firmness decrease and the influence of different variables on the deterioration rate was examined. Variables included tomato segment, producer, season, colour at the moment of picking and storage conditions.

Three important segments for tomatoes in Belgium are Baron, Prince and Excellent. Each segment can include different varieties. In this experiment the varieties Blitz for Baron, Tradiro for Prince and Recento (winter) or DRW 3450 (spring, summer, autumn) for Excellent were used.

In auctions the colour at the blossom end of the tomato at harvest is expressed as a value from one (green) to twelve (very red). During the period from 5 October until the beginning of May, fruits are normally harvested when they reach a colour of 8. In summer they are picked at a colour of 5. The experiment started at the end of November (winter) and for the three mentioned segments fruit of colour 9 was obtained from the auction. In spring tomatoes of colour 6 (orange) and of colour 9 (red) at harvest were examined, while in summer fruit with colour 8 was obtained. In winter fruit of the same variety was obtained from two different growers.

The tomatoes were stored at 95% relative humidity (R.H.) and in spring, summer and autumn different storage temperatures were compared: 12°C and 20°C. In spring red fruits were also stored at 2°C (Prince and Excellent) and in autumn at 2°C and at 8°C (Excellent).

For each combination of variables 50 fruits were tested. During a period of at least 14 days, every 2 or 3 days the firmness of the tomatoes was measured with the acoustic impulse-response technique. The test period was ended when all fifty fruits in the group showed a parallel plate compression in a Universal Testing Machine of more than 1.1 mm.

### *Experiment 3: Fluctuating temperature regime*

The model was validated for tomatoes subjected to fluctuating temperatures. The temperature fluctuations simulate an actual situation. The tomatoes are, after a possible period of storage at the growers' (cooled or not cooled), transported to the auction. There they can be stored again before they are transported to a supermarket and exposed for sale.

In autumn 150 tomatoes (Excellent) of colour 7 were measured for their firmness with the acoustic impulse-response technique. They were divided into three groups of 50 and submitted to the following temperature regimes:

- Batch 1: 3 days at 12°C/95% R.H.  
7 days at 20°C/95% R.H.
- Batch 2: 6 days at 12°C/95% R.H.  
7 days at 20°C/95% R.H.
- Batch 3: 3 days at 20°C/95% R.H.  
3 days at 12°C/95% R.H.  
7 days at 20°C/95% R.H.

At least two firmness measurements were taken per temperature period. The measured data were compared with the calculated firmness evolution based on the deterioration constants developed in experiment 2 for tomatoes harvested in autumn.

## Results and discussion

### *Experiment 1: Acoustic impulse-response method vs. expert judgement*

When the expert scores for the same tomatoes were compared, a discrepancy between the different experts could be established. It appeared that some experts never gave a firmness score below 5, even for very soft tomatoes that would receive a 2 or less from other experts. This implies that comparison of tomato scores between experts necessitates rescaling.

Figure 2 shows that there exists a logarithmic relationship between the firmness  $S$  and the average score after rescaling given by the three most consistent experts. The overall  $R^2$ -value amounts to 0.79. The shape of the curve indicates that experts hardly notice firmness differences in firm tomatoes. To express the measured firmness  $S$  as an expert score, the following relationship can be used:

$$\begin{aligned} \text{for } 0 \leq S \leq 0.7 : & \text{expert score} = 0 \\ \text{for } S > 0.7 : & \text{expert score} = 9.2 (1 - e^{(-0.84 (S-0.7))}) \end{aligned}$$

When the three repetitions of each measurement are considered as randomly chosen samples out of a normal distribution, the variance within a measurement or the variance of the error  $s_e^2$  can be estimated by the pooled variance:  $s_{eS}^2 = 0.429 (10^6 \text{ Hz}^2 \cdot g^{2/3})^2$  for the firmness  $S$  and  $s_{eE}^2 = 0.724$  for the rescaled expert scores. To obtain an estimate,  $s_b^2$ , of the variance between measurements  $s_b$ , we can assume that the difference between a measurement and the mean of the distribution of all measurements is no more than 2 or 3 times  $s_b$ . Knowing the range  $G$  ( $6.3 \cdot 10^6 \text{ Hz}^2 \cdot g^{2/3}$  for the firmness  $S$  and 10 for the expert scores), this assumption provides us with a high ( $s_{bh} = G/4$ ) and a low ( $s_{bl} = G/6$ ) estimate of  $s_b$ . A high and a low estimate of the repeatability  $t$  and the accuracy  $R$  of the measurements may thus be calculated from (Torrelee, 1991; De Belie, 1995):

$$\begin{aligned} t &= s_b^2 / (s_b^2 + s_e^2) \\ R &= [n \cdot t / (1 + (n-1) \cdot t)]^{1/2} \\ \text{With } n &= \text{the number of repetitions per measurement} = 3 \end{aligned}$$

The results are presented in Table 2. Accuracy and repeatability of the firmness measurements  $S$  and of the expert scores are about the same. However, the advantage of the firmness  $S$  is that it is obtained objectively and no rescaling problems occur.

*Experiment 2: Firmness evolution of tomatoes during storage*

Mathematical description of the firmness evolution of tomatoes allows establishing of a prediction model. The hypothesis is that for a given storage temperature, the change of the firmness  $S$  as a function of time, can be expressed as a first order degradation model. This assumption was also made by Thai et al. (1990).

$$\frac{dS}{dt} = -\alpha S$$

$$\text{or } S = S_0 e^{-(\alpha \cdot t)} \quad (2)$$

With  $S$  : firmness at time  $t$  ( $10^6 \text{ Hz}^2 \cdot \text{g}^{2/3}$ )

$S_0$  : firmness at the initial time 0 ( $10^6 \text{ Hz}^2 \cdot \text{g}^{2/3}$ )

$\alpha$  : deterioration constant, temperature dependent (1/day)

$t$  : time (days)

This model assumes that all individual fruits travel the same hypothetical path of maturity change although they may not be at the same stage simultaneously. In the current work was checked if the above mentioned model can be used for a group of tomatoes from the same segment, grower and season, with the same colour at harvest and stored under the same conditions. The use of an iterative procedure to find the best non-linear least squares fit, resulted in exponential models. The model parameters (initial firmness and deterioration rate) of the different experimental groups were estimated. Comparison of the deterioration rates of different tomatoes within each group confirmed that the firmness at picking time did not influence the deterioration rate significantly ( $p=0.95$ ).

The model (2) was also compared with an exponential model with constant term  $S$ . This second model was introduced in order to take into account that the firmness at  $t =$  cannot equal zero.

$$S = S_0 e^{-(\alpha \cdot t)} + S \quad (3)$$

However, comparison of the two models showed that for the test period concerned addition of the term  $S$  did not give a significant improvement of the correlation coefficient between experimental and calculated data. The deterioration constants  $\alpha$  of model (2) for the different tomato groups are presented in Table 2.

When deterioration constant and initial firmness are known, the model can be used to calculate the remaining time until the firmness reaches the limit of acceptability.

### *2.1. Influence of grower*

From the first experiments on tomatoes harvested in winter it appeared that segments bought from different growers and stored at the same temperature have comparable  $\alpha$  values ( $p=0.95$ ) (data not shown). Therefore for the following seasons only fruits from one grower were used.

### *2.2. Influence of segment*

Tomatoes stored at 12° and at 20°C show only small differences between the studied segments, except for Excellent in winter. The faster decay of this group may have been caused by the presence of some soft spots in the fruits due to handling. If this group is not included and normal temperatures of 12°C and 20°C are considered, the segments have no distinct softening speed measured with the acoustic impulse-response method. This implies that a longer shelf life of a certain segment can only be guaranteed if the initial firmness of that particular segment is higher.

### *2.3. Influence of colour at harvest*

The influence of colour at harvest was only examined in spring time. The results show that tomatoes stored at 20°C had the same deterioration constant, regardless of the colour at harvest. However, when stored at 12°C the deterioration constant was larger for the red picked than for the orange picked tomatoes. Previous experiments on tomato variety Grace had revealed that the deterioration constant did not differ significantly between green (colour 3), orange (colour 6) or red (colour 9) picked fruit, stored at 12°C and 95% R.H. (own unpublished data). Also for Blitz tomatoes there appeared to be no difference in deterioration constant between green and orange picked tomatoes, stored at 2°C/95% R.H or at room temperature.

### *2.4. Influence of season*

For tomatoes stored at 20°C/95% R.H. the deterioration constant was much higher for fruit harvested in spring than in the other seasons. Also for fruit stored at 12°C/95% R.H. the spring deterioration constant was higher than the summer and autumn one (no data for winter). A possible explanation is that during the springtime the fresh tomato-plants produce faster-growing tomatoes, which are less stress-resistant (Baets et al., 1997). Furthermore the strong solar radiation on the fruits may induce soft spots in the flesh, which make the tomatoes more sensitive to decay.

### *2.5. Influence of temperature*

Because high temperatures enhance ripening, it can be expected that for the same season and the same segment, the firmness will decrease less at lower temperatures. However, care must be taken to avoid chilling injury at



temperatures below 6°C, inducing a soft and watery structure. The damage caused is worse for green than for red picked tomatoes (Barret et al.,1998). The influence of temperature is often expressed in the form of an Arrhenius equation:

$$\alpha = \alpha^{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (4)$$

with  $\alpha^{\infty}$  : deterioration constant at infinite temperature (1/day)  
 $E_a$  : activation energy (kJ / kmol)  
 $R_g$  : universal gas constant (= 8.314 kJ /kmol\*K)  
 $T$  : absolute temperature (K)

This equation is often used in another form:

$$\alpha = \alpha^{ref} \exp\left(-\frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (5)$$

With  $\alpha^{ref}$ : deterioration constant at  $T_{ref}$  (1/day)  
 $T_{ref}$ : reference temperature (K)

In spring and autumn red picked tomatoes were stored at 2°C. Only in autumn chilling injury could be observed, resulting in a deterioration rate which was situated between the rates at 12°C and 20°C. Deterioration rates at 8°C, 12°C and 20°C were used to calculate the values of  $\alpha^{ref}$  and  $E_a$ .

For red picked tomatoes in autumn and with a reference temperature of 15°C the values of  $\alpha^{ref}$  and  $E_a$  are given by:

$$\alpha^{ref} = 0.032 \cdot 10^6 \text{ Hz}^2 \cdot \text{g}^{2/3} / \text{day}$$

$$E_a = 82.36 \pm 33.24 \text{ kJ / mol}$$

This activation energy can be considered as a normal value for temperature dependent processes in fruit and vegetables, e.g. growth of the floral stalk in chicory, texture change in potatoes and celery, ... (Verlinden, 1996).

### *Experiment 3 : Fluctuating temperature regime*

In figure 3 the measured and calculated temperature evolutions of the tomatoes are presented. The Arrhenius constants mentioned above were used. The figure shows that the firmness model is in most of the cases also valid for fluctuating temperatures. Only for batch 3 the measured firmness at the end of the storage period is somewhat lower than the calculated firmness.

## Conclusion

The firmness evolution of tomatoes can be monitored with the acoustic impulse-response technique. The natural frequencies of the intact fruit are obtained by recording the sound which is produced by hitting the fruit and then performing a Fourier transformation on the signal. Fruit firmness is correlated with the first resonance frequency and the fruit mass.

A logarithmic relation exists between objective firmness measurements on tomatoes by the acoustic impulse-response technique and subjective measurements by auction experts. This indicates that it is easier for experts to distinguish firmness differences in soft than in firm tomatoes. Accuracy and repeatability of firmness measurement with the acoustic impulse-response technique is about the same as experts can reach. However, the advantage of the firmness  $S$  is that it is obtained objectively and no rescaling problems occur.

The acoustic impulse-response technique was used to study the firmness evolution of tomatoes during storage and the influence of tomato variety, producer, season, production method, colour at the moment of picking and storage conditions. The evolution of firmness as a function of time could be expressed as a decreasing exponential function. The three studied segments Prince, Baron and Excellent had comparable deterioration constants. Tomatoes stored at 20°C had the same deterioration constant, regardless of the colour at harvest. However, when stored at 12°C the deterioration constant was larger for the red picked than for the orange picked tomatoes. The deterioration constant was much higher for fruit harvested in spring than in the other seasons. The influence of temperature could be expressed in the form of an Arrhenius equation. Storage tests at different temperatures allowed calculating the Arrhenius constants. The model was validated for tomatoes subjected to fluctuating temperatures.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the IWONL (Ministerie van Middenstand en Landbouw), which made this research possible. Dr. ir. Nele De Belie is a postdoctoral fellow of the Fund for Scientific Research – Flanders (FWO) and wishes to thank the FWO for the support. Dr. ir. Peter Coucke is a postdoctoral researcher

## References

- Abbott, J.A. & Lu, R., 1996. Anisotropic mechanical properties of apples. *Trans. ASAE*, 39(4): 1451-1459.
- Baets, W., Lieten, F., Matheussen, L., Vanderbruggen, R., Lavrijsen, K., 1997. Tomaat, teeltechniek. *Proeftuinnieuws*, 9: 37.

- Barret, M. D., Garcia, E. & Wayne, J. E., 1998. 'Textural Modification of Processing Tomatoes', *Food Science and Nutrition*, 38(3), 173-258.
- Chen, H., 1993. Analysis on the acoustic impulse resonance of apples for nondestructive estimation of fruit quality. Ph.D. thesis, KULeuven, Belgium.
- Chen, H., De Baerdemaeker, J. & Vervaeke, F., 1992. Acoustic impulse response of apples for monitoring texture changes after harvest. Proc. of the International Conference on Agricultural Engineering, October 1992, Beijing, China.
- Clark, H.L. & Mikelson, 1942. Fruit ripeness tester. U.S. Patent 2, 227, 037.
- Cooke, J.R. & Rand, R.H., 1973. A mathematical study of resonance in intact fruits and vegetables using a 3-media elastic sphere model'. *J. Ag. Eng.*, 18: 141-157.
- De Baerdemaeker, J., 1988. The use of mechanical resonance measurements to determine fruit texture. *Acta Hort.*: 258.
- De Belie, N. (1995). Measurement of surface erosion of concrete slats. *J. Ag. Eng. Res.*, 61: 63-66.
- Galili, N. & De Baerdemaeker, J., 1996. Performance of acoustic test methods for quality evolution of agricultural products. ISMA Conf., September 1996, Leuven, Belgium.
- Huang, L., Chen, P. & Upadhyaya, S., 1993. Determination of acoustic vibration modes in apples', *Trans. ASAE*, 36(5): 1423-1429.
- Langenakens, J., Vandewalle, X. & De Baerdemaeker, J., 1997. Influence of global shape and internal structure of tomatoes on the resonant frequency. *J. Ag. Eng. Res.*, 66: 41-49.
- Salada, L.L., 1996. Instrument and operator effects on apple firmness readings. *HortScience*, 31(6): 994-997.
- Schotanus, L., 1994. Onderzoek naar non-destructieve alternatieven voor de penetrometer bij hardfruit. Internal CBT Report., Centraal Bureau Tuinbouwveilingen, Wilhelminadorp, The Netherlands.
- Thai, C.N., Shewfelt, R.L. & Garner, J.C., 1990. Tomato color changes under constant and variable storage temperatures: empirical models. *Trans. ASAE*, 33(2): 607-614.
- Torrele, G., 1991. Basisbeginselen van de proeftechniek. Course, Gent, Seminarie voor toegepaste wiskunde en biometrie.
- Vandewalle, X., Saelens, D., Jacobs, P., Varlan, A., De Baerdemaeker, J. & Sansen, W., 1994. Centrum voor Kwaliteitsbepaling van Landbouwproducten met Fysische Meetmethodes - Tussentijds Activiteitenverslag Eerste Biënnale (1993 - 1994). Internal Report, KULeuven, Belgium.
- Verlinden, B., 1996. Modelling of texture kinetics during thermal processing of vegetable tissue. Ph.D. thesis, K.U.Leuven, Belgium.

Table 1 : Repeatability t and accuracy R of firmness S and expert scores

	High estimate: $s_b = G/4$		Low estimate: $s_b = G/6$	
	t	R	t	R
Firmness S	0.779	0.956	0.701	0.936
Expert scores E	0.776	0.955	0.697	0.935

Table 2 : Influence of the season, storage temperature, colour at harvest and tomato segment on the deterioration constant and initial firmness  $S_0$  of tomatoes stored at 95% RH

Season	Temp. of storage (°C)	Colour	Segment	(1/day)	$S_0$ ( $10^6 \text{ Hz}^2 \cdot \text{g}^{2/3}/\text{day}$ )
winter	20	9	Baron	$0.036 \pm 0.004$	$4.71 \pm 0.13$
			Prince	$0.035 \pm 0.005$	$4.66 \pm 0.18$
			Excellent	<b><math>0.068 \pm 0.010</math></b>	$4.89 \pm 0.30$
spring	2	9	Prince	$0.049 \pm 0.006$	$5.63 \pm 0.32$
			Excellent	$0.030 \pm 0.013$	$5.52 \pm 0.16$
			Baron	$0.051 \pm 0.004$	$8.11 \pm 0.31$
	12	6	Prince	$0.054 \pm 0.004$	$7.08 \pm 0.22$
			Excellent	$0.053 \pm 0.004$	$6.51 \pm 0.16$
			Baron	$0.074 \pm 0.007$	$5.97 \pm 0.21$
	12	9	Prince	$0.078 \pm 0.006$	$6.20 \pm 0.18$
			Excellent	$0.074 \pm 0.003$	$5.55 \pm 0.17$
			Baron	$0.14 \pm 0.01$	$7.00 \pm 0.26$
	20	6	Prince	$0.13 \pm 0.01$	$6.62 \pm 0.15$
			Excellent	$0.14 \pm 0.01$	$7.48 \pm 0.21$
			Baron	$0.13 \pm 0.01$	$6.18 \pm 0.24$
20	9	Prince	$0.13 \pm 0.01$	$5.94 \pm 0.12$	
		Excellent	$0.13 \pm 0.00$	$6.43 \pm 0.20$	
		Baron	$0.029 \pm 0.004$	$4.18 \pm 0.15$	
summer	12	8	Prince	$0.028 \pm 0.002$	$4.48 \pm 0.12$
			Excellent	$0.028 \pm 0.004$	$5.48 \pm 0.12$
			Excellent	$0.061 \pm 0.014$	$4.29 \pm 0.13$
autumn	2	9	Excellent	$0.041 \pm 0.004$	$6.20 \pm 0.20$
			Excellent	$0.007 \pm 0.002$	$5.23 \pm 0.25$
			Excellent	$0.026 \pm 0.002$	$5.70 \pm 0.12$
			Excellent	$0.069 \pm 0.006$	$5.92 \pm 0.17$

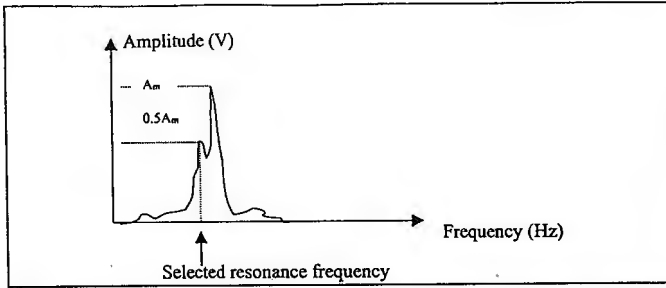


Figure 1. Frequency spectrum of a tomato with more than one resonance frequency;  $A_m$ : maximum amplitude

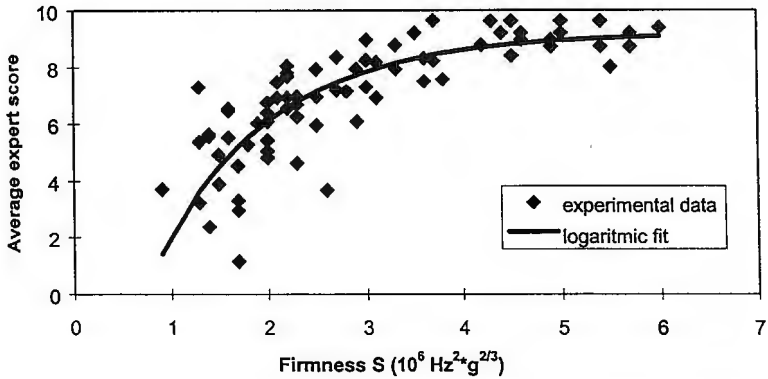


Figure 2. Relation between the firmness  $S$  measured with the acoustic impulse-response technique and the average expert scores

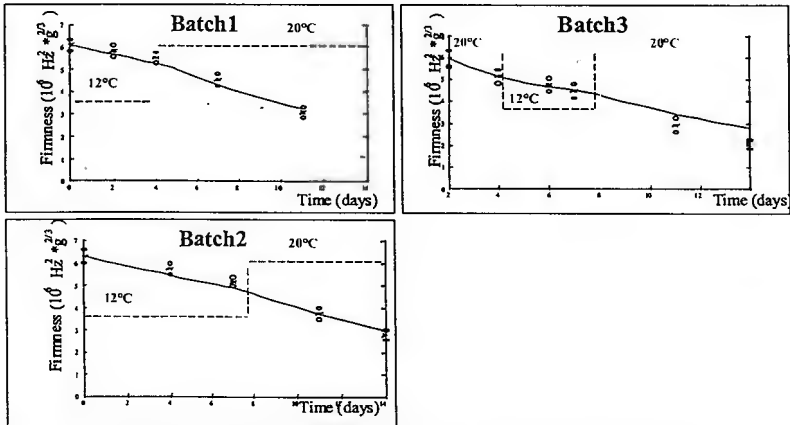


Figure 3. Calculated (line) and measured (average (\*) and 95 % confidence interval (o)) firmness evolution of tomatoes subjected to fluctuating temperature.



## Nicht-destruktive Qualitätsbestimmung von verschiedenen Obst- und Gemüsearten

*S. Huyskens-Keil\**, *M. Schreiner\*\**, *P. Peters\*\**, *Ch. Ulrichs\*<sup>1</sup>* und *B. Röger\*\**

\* Institut für Gartenbauwissenschaften der Humboldt-Universität Berlin,  
Erg. Fachgebiet Produktqualität/Qualitätssicherung, <sup>1</sup>Central Luzon State University, Nueva  
Ecija, Philippinen; \*\* Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau Grossbeeren/Erfurt e.V.

### *Non destructive quality determination of perishable fruits and vegetables*

*Correlation studies between external and internal quality attributes of several perishable horticultural products were conducted and non destructive methods (gas exchange, ethylene production, chromameter and chlorophyll-fluorescence) examined for their suitability to entirely describe the quality dynamics in postharvest. The aim of the present investigation was to find an objective, the internal and external product quality comprising control instrument being part of quality management systems (DIN ISO 9000ff./EN 23000ff).*

Dr. Susanne Huyskens-Keil, Humboldt-Universität Berlin, Institut für Gartenbauwissenschaften, Königin-Luise-Str. 22, 14195 Berlin, Tel.: + 49 - 30- 314712 59, Fax: + 49 - 30- 314712 69, e-mail: [susanne.huyskens@agrar.hu-berlin.de](mailto:susanne.huyskens@agrar.hu-berlin.de)

### Einleitung

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes zwischen der Humboldt-Universität Berlin und dem Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau Grossbeeren/Erfurt e.V. wurden verschiedenen Verfahren der nicht destruktiven Qualitätsbestimmung bei leicht verderblichen Obst- und Gemüsearten eingesetzt, um die Qualitätsdynamik - verknüpft mit der sensorischen Beurteilung - in der Nachernte indirekt zu bestimmen. Ansatzpunkte finden sich in den nicht destruktiven Verfahren zur Bestimmung des Gaswechsels (Respiration, Ethylenproduktion), der Bestimmung der Chlorophyll-Fluoreszenz und der instrumentellen Farbmessung. Ziel der Arbeit ist es, leicht messbare äussere Produkteigenschaften mit inneren Qualitätseigenschaften zu verknüpfen, diese unter Berücksichtigung von Vor-

und Nacherntefaktoren als Qualitätsindex zu formulieren, der im weiteren über einfache, zerstörungsfreie Meßverfahren erfassbar und überprüfbar sein soll. Dies ist Voraussetzung für eine kontinuierliche, äußere und innere Qualitätseigenschaften umfassende Qualitätskontrolle, wie sie zunehmend von Erzeuger, Handel und Verbraucherorganisationen, auch im Hinblick auf die Einführung von Qualitätsmanagementsystemen nach DIN ISO 9000 ff. gefordert werden.

### Qualitätsbewertung von Obst und Gemüse

Derzeit beruht die Qualitätsbewertung gartenbaulicher Produkte in den gesetzlichen Qualitätsnormen fast ausschliesslich auf der subjektiven Einschätzung von einzelnen und zumeist äusseren Produkteigenschaften. Ein makelloses Aussehen von Obst und Gemüse ist jedoch kein Indiz für ein ernährungsphysiologisch wertvolles, aromareiches und rückstandsfreies Produkt. Bei der Bewertung der Produktqualität sind daher ausschließlich äussere Qualitätsmerkmale nicht mehr ausreichend (Huyskens 1996, Schreiner et al. 1998). Darüberhinaus fordern Produzenten, Handel und Verbraucher zunehmend leicht messbare und reproduzierbare Qualitätskriterien, die über die äussere, rein visuelle und subjektive Qualitätseinschätzung hinaus eine komplexe Aussage über innere Produktqualitätseigenschaften, wie der undefinierte Begriff der Frische, Geschmack, wertgebende Inhaltsstoffe, aber auch Aussagen über wertmindernde, negative Qualitätsattribute ermöglichen sollen. Die Ursache, daß bislang innere Qualitätseigenschaften bei der Qualitätsbewertung kaum berücksichtigt werden, liegt zum einen im Fehlen geeigneter Qualitätsindices sowie zum anderen auch im Fehlen von Schnellbestimmungsmethoden. Die Voraussetzung für die Praxisanwendung solcher Meßmethoden ist zunächst das Auffinden von Zusammenhängen zwischen den erfassten Meßgrößen und inneren Produkteigenschaften.

Es gibt eine Vielzahl einzelner Kriterien, die zur Qualitätsbewertung zum Zeitpunkt der Ernte bzw. während der Vermarktung in der Praxis herangezogen werden. Es werden jedoch nur einige wenige zusammengefasst und zueinander

in Beziehung gesetzt, wie z.B. im Streif-Index (Penetrometer, Stärke, Brix), im Thiault-Index (Zucker, Säure) etc. Erstaunlicherweise sind solche Erntezeitpunkindizes vorwiegend bei Obstprodukten und nicht bei Gemüse zu finden.

Die Erfassung einzelner Parameter reicht jedoch nicht mehr aus, um einer umfassenden Qualitätsbewertung gerecht zu werden. Es stellt sich somit zunehmend die Frage, welche Eigenschaften des Produktes bzw. welchen der zahlreichen Indikatoren man heranziehen sollte, um umfassende Aussagen über den produktphysiologischen Zustand und somit die Dynamik der Qualitätsveränderungen in der Vor- und Nachernte treffen zu können. Daraus resultiert die Forderung mehrere Qualitätsmerkmale bei der Qualitätsbestimmung und Qualitätsbewertung zu berücksichtigen. Dabei gilt es eine Qualitätskenngröße zu entwickeln, die sowohl äußere als auch innere Qualitätsmerkmale wichtet und miteinander verknüpft.

### **Material und Methoden**

In einem ersten Ansatz wurde ein Qualitätsindex entwickelt, der sowohl der produktphysiologischen Dynamik Rechnung trägt als auch zeitlich flexibel und kundenorientiert ausgerichtet ist (Abb. 1).

In diesen Qualitätsindex sollen sowohl intrinsische Faktoren, d.h. Produkteigenschaften, die vom Produkt selbst bestimmt werden als auch extrinsische Faktoren (Aufmachung, Markenname, Herkunft, Anbauverfahren etc.) und Kundenvorstellungen (Abb. 2) mit einbezogen, gewichtet und miteinander verknüpft werden.

Als Untersuchungsmaterial dienen leicht verderbliche gartenbauliche Produkte, wie Kopfsalat, Sorte 'Libusa', der im Frühherbst geerntet wurde, Radies der Sorte 'Nevadar' sowie Bundmöhren der Sorte 'Nanthia' aus einem Sommeranbau. Es wurden zunächst geeignete produktspezifische Merkmale zur Beschreibung des produktphysiologischen Zustandes ermittelt und zueinander in Beziehung gesetzt. Diese Korrelationen wurden mit nicht-destruktiven Qualitätsbe-



stimmungsmethoden überprüft (Tab. 1). Das Untersuchungsmaterial wurde nach der Ernte in Klimakammern über einen Zeitraum von 4 Tagen unter simulierten vermarktungsüblichen Bedingungen (18°C, >95% rel. Luftfeuchtigkeit) aufbewahrt und die Qualitätseigenschaften (biochemische, physikalische und sensorische (Radies)) untersucht.

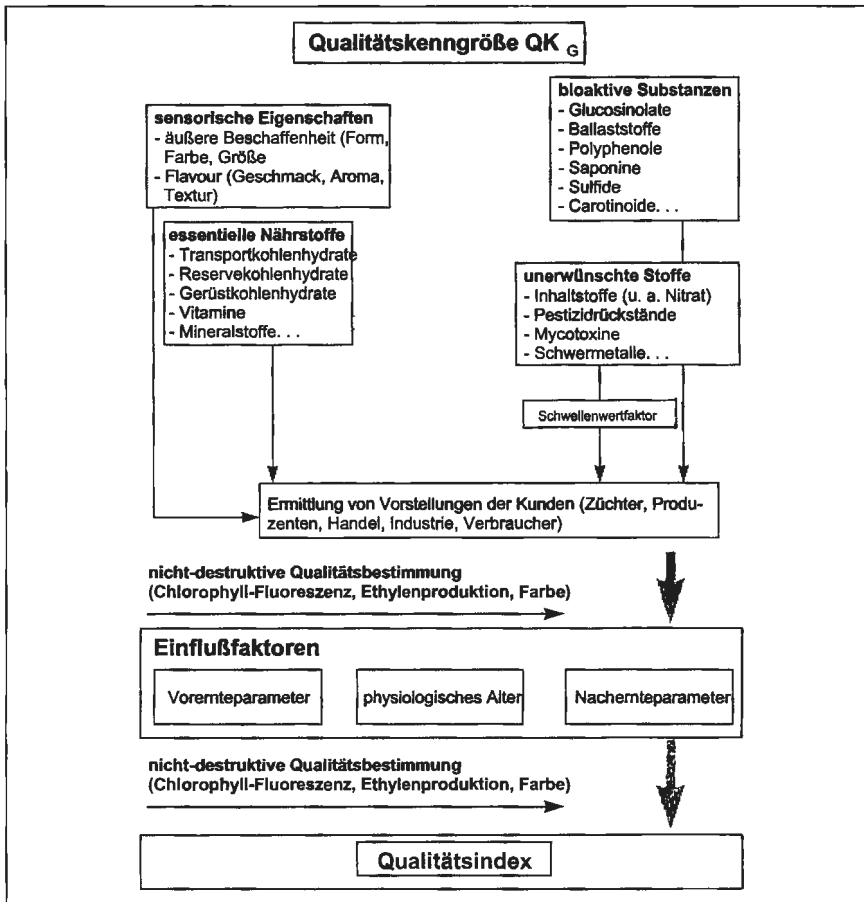


Abb. 1: Ansätze zur Entwicklung eines Qualitätsindex

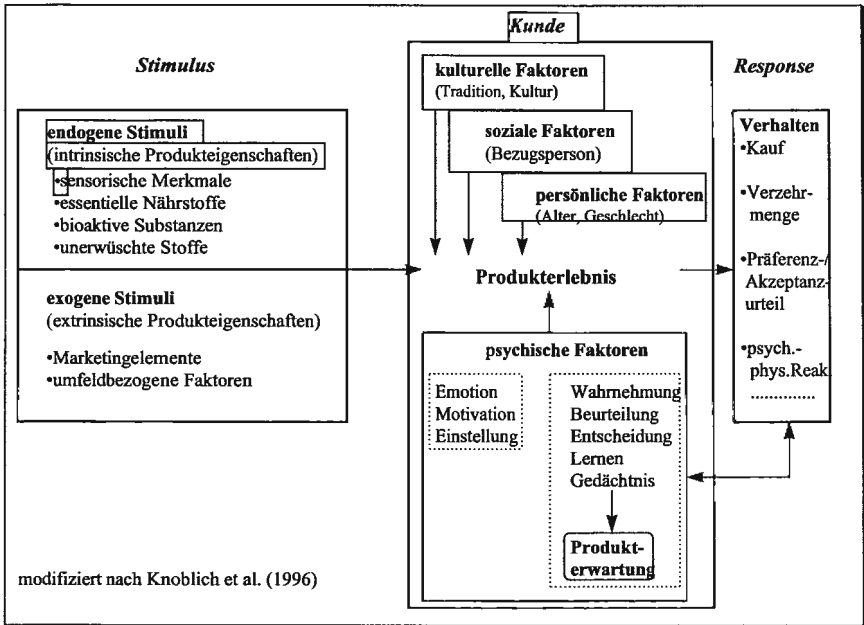


Abb. 2: Exogene und endogene Einflussfaktoren auf das Verbraucherverhalten

Tab. 1: Untersuchungsmaterial, ausgewählte Qualitätsmerkmale und nicht-destruktive Methoden zur Bestimmung der Produktqualität, Versuchsjahr 1998

Produkt	Ernte (Freiland)	Qualitätskriterium	Nicht-destruktive Methode
Kopfsalat 'Libusa'	Herbst	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phänotyp von Rosette bis fester Kopfbildung über die Bildung von Formfaktoren</li> <li>• Frischmasse</li> <li>• Gerüstkohlenhydratfraktion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gaswechsel (Respirations- und Transpirationsrate, Infrarotanalysator) 48 Stunden nach der Ernte</li> </ul>
Bundmöhre 'Nanthia'	Sommer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• EG-Qualitätsnorm, Klasse <i>Extra</i></li> <li>• Durchmesser <math>\pm 22</math> mm</li> <li>• Textur (physik. Bestimmung)</li> <li>• Gerüstkohlenhydrate</li> <li>• Sensorische Beurteilung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gaswechsel (exogene und endogene Ethylenproduktion, photoakustische Spektroskopie)</li> <li>• Universal Prüfmachine (INSTRON)</li> <li>• deskriptives Panel</li> </ul>
Radies 'Nevadar'	Sommer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deutsche Handelsklasse I</li> <li>• Durchmesser <math>\pm 25</math> mm</li> <li>• Frischmasse</li> <li>• Gerüstkohlenhydrate</li> <li>• geschmacksgebende Kohlenhydrate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chlorophyll-Fluoreszenz (Mini Pam)</li> <li>• Chroma-Meter CR 321 (Minolta) (L*a*b* System)</li> </ul>

## Ergebnisse und Diskussion

Im nun folgenden werden die ersten Versuchsergebnisse an Salat, Möhre und Radies vorgestellt.

### Salat

Während der Kulturdauer stiegen die Pektingehalte aufgrund einer temperaturbedingten Inhibierung pektolytischer Enzyme tendenziell an.

Nach der Ernte konnten die statistisch gesicherten Unterschiede zwischen den Kontrollsalaten und den klimatisch belasteten Salaten zu 77% durch die Einflussgrößen *Respirations- und Transpirationsrate* sowie *Dauer der klimatischen Belastung* bestimmt werden. Aus dem hohen statistisch gesicherten Einfluß der Respiration ist zu vermuten, daß durch die freiwerdende Energie bei der Respiration zunächst die Membranintegrität erhalten werden konnte. Der anschließende Anstieg der Atmungsintensität während der Versuchsdauer, d.h. die erhöhte Stoffwechselaktivität, führte jedoch vermutlich zu einer Aktivierung pektolytischer Enzyme, die wiederum einen Abbau der Pektine und Auflösung der Membranintegrität zur Folge hatte. Die Transpirations- und Atmungsverluste haben somit das Ausmaß der Konsistenzverluste bestimmt, die Ursache dieser Verluste lagen jedoch in Veränderungen des Zellwandmetabolismus.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich bei Kopfsalat Tendenzen funktioneller Zusammenhänge zwischen Gerüstkohlenhydraten und Gaswechsellparametern infolge von ökophysiologischen Faktoren aufzeigen lassen. Gerüstkohlenhydrate könnten daher zukünftig als Indikator für Qualitätsveränderungen genutzt werden, die mittels nicht-destruktiver Verfahren bestimmt werden können.

### Möhre

Untersuchungen zeigten, daß eine verstärkte Ethylenbildung enzymatisch bedingten pektolytischen Abbauprozessen vorausgeht (Huyskens 1991), d.h. indi-

rekt über die Ethylenproduktion Aussagen über Veränderungen des Gerüstkohlenhydratmetabolismus (Pektinabbau) getroffen werden können.

Bei einem Versuch an Möhren mit und ohne Laub wurden Beziehungen zwischen biochemischen, physikalischen und sensorisch ermittelten Textureigenschaften sowie der Ethylenproduktion als nicht-destruktive Qualitätsbestimmungsmethode während der Nachernte untersucht.

Während der vermarktungsüblich nachernteklimatischen Belastung von 4 Tagen konnte bei Bundmöhren eine Abnahme der wasserlöslichen Pektinfraktion bei fast unverändertem Gehalt an unlöslichen Pektinen festgestellt werden. Bei Möhren ohne Laub hingegen stieg die unlösliche Fraktion (19%) in ähnlich hohem Maße wie der Gehalt an wasserlöslichen Pektinen abnahm (15%).

Parallel hierzu zeigten die Ergebnisse der INSTRON Messung sowie die der sensorischen Beurteilung des deskriptiven Panels, daß Möhren ohne Laub nach vier Tagen klimatischer Belastung eine höhere Festigkeit (höhere Widerstandskraft) aufwiesen als Möhren ohne Laub.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Angaben über Gesamtpektinergehalte nur unzureichende Aussagen über Veränderungen der Textureigenschaften d.h. Festigkeit oder Turgeszenz ermöglichen, wie auch Untersuchungen an Radies von Huyskens-Keil et al. (1998) zeigten, sondern das Verhältnis unlöslicher zu löslicher Pektinfraktion in engem Zusammenhang zu physikalisch und sensorisch ermittelten Konsistenzveränderungen stehen.

Desweiteren konnte eine hoch statistisch gesicherte Korrelation ( $r^2 = 0.89$ ) zwischen der Ethylenproduktion sowie den biochemisch und physikalisch bestimmten Textureigenschaften nach vier Tagen festgestellt werden.

### Radies

Im nachfolgenden Beispiel an Radies wurden äußere und innere Qualitätseigenschaften unter Einbeziehung des physiologischen Alters sowie der Vor- und Nacherntefaktoren erfasst und Beziehungen zu Chlorophyll-Fluoreszenz- und

instrumentell bestimmten Farbkenngößen ermittelt. In einem weiteren Schritt wurde versucht, die analytisch bestimmten Pektinwerte über Schätzfunktionen zu ermitteln, in die als unabhängige Variablen der Gesamtpektinengehalt, die Gesamtfrischmasse zum Ausgangszeitpunkt, der Wassergehalt und verschiedene Farbkenngößen miteinbezogen wurden. Hierbei konnte ein guter linearer Zusammenhang ( $r^2= 96$ ) festgestellt werden.

Ausgehend von der Betrachtung, daß sowohl Veränderungen der Chlorophyll-Fluoreszenz als auch Veränderungen der Farbe der Knolle ganz allgemein eine Veränderung des physiologischen Zustandes des Produktes kennzeichnen, wurden verschiedene unabhängige Variable d.h. Veränderungen verschiedener Chlorophyll-Fluoreszenz- und Farbparameter der Knolle sowie die Gesamtfrischmasse des Radies zwischen Ernte und Auslagerungstag in eine lineare, multiple Regression zur Bildung eines Qualitätsindex gesetzt. Die Ergebnisse zeigten, daß der Qualitätsindex, unter Einbeziehung des Kohlenhydratverhältnisses, des Wassergehaltes (Schwellenwert 5%) und verschiedener ökophysiologischer Parameter in der Vor- und Nachernte zu 93% mit Hilfe der nicht-destruktiv ermittelten Farbe und Chlorophyll-Fluoreszenz erklärt werden können (Abb. 3).

### Schlußbetrachtung

Damit diese aufgestellten Funktionen für eine aussagekräftige Qualitätsbewertung herangezogen werden können, müssen Schwellwertanalysen bzw. Wichungen von Qualitätseigenschaften nach Verbraucherpräferenzen durchgeführt werden. Einschränkend muß weiterhin beachtet werden, daß diese Regressions-schätzung nur für die untersuchten Sorten in der jeweiligen Kulturzeit Gültigkeit besitzen. Saisonalitäts- und Sorteneffekte müssen noch in weiterführenden Untersuchungen ermittelt werden. Unabhängig davon zeigt jedoch dieser neue Ansatz, daß mit zerstörungsfreien Meßmethoden innere Qualitätsmerkmale, und auch mehrere Qualitätsmerkmale zu einem Qualitätsindex zusammengefaßt, in-

direkt erfaßt und damit kontinuierlich geprüft werden können. Darüberhinaus geben diese Arbeiten einen Aufschluß über die Dynamik nacherntphysiologisch bedingter Qualitätsveränderungen, die als Kriterium zur Bewertung der inneren Qualität von Bedeutung sind.

<b>Zusammenhang zwischen dem Qualitätsindex<sub>Radies</sub> sowie Farbveränderungen der Knolle, Veränderungen verschiedener Chlorophyll-Fluoreszenzparameter und der Gesamtfrischmasse zwischen Ernte- und Auslagerungstag</b>	
Regressionsgleichung	$  \begin{aligned}  \text{QI Radies} &= 154.456 - 20.388 \cdot \text{DE} + 179.427 \cdot \\  &\quad \Delta \text{Fm}/\text{F}_0 - 36.2618 - 335.715 \cdot \Delta \text{QN} - \\  &\quad 10.849 \cdot \Delta \text{Fm}_{\text{ges}}  \end{aligned}  $
Anzahl der Wertepaare	320
Bestimmtheitsmaß	0.93
F-Wert	1238
F-Wert (Tabelle $\alpha = 0.01$ )	4.355
$\text{QI Radies}$	Qualitätsindex für Radies
$\Delta \text{Fm}/\text{F}_0$	Verhältnis maximaler Fluoreszenz zur Grundfluoreszenz (Differenz zwischen Ernte- und Auslagerungstag)
$\Delta \text{QN}$	nichtphotochemischer Quench (Differenz zwischen Ernte- und Auslagerungstag)
DE	Farbdifferenz von $\Delta E$ ( $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ )
$\Delta \text{Fm}_{\text{ges}}$	Gesamtfrischmasse des Radies (Differenz zwischen Ernte- und Auslagerungstag)

Abb. 3: Zusammenhang zwischen Qualitätsindex<sub>Radies</sub> und Farbveränderungen, Chlorophyll-Fluoreszenzparametern und Gesamtfrischmasse bei Radies

#### Literatur

- Huyskens S. 1991: Morphological, physiological and biochemical aspects in the cultivation of two pantropical cucurbits: *Luffa acutangula* (L.) Roxb. and *Momordica charantia* L. Dissertation, Universität Bonn.
- Huyskens, S. 1996: Qualität von Obst und Gemüse - Möglichkeiten und Grenzen einer integralen Bewertung. Bornimer Agrartechn. Berichte 8, 9 - 15. Institut für Agrartechnik Bornim e.V.
- Huyskens-Keil, S., M. Schreiner, St. Widell und P. Peters 1998: Nicht-destruktive Qualitätsbestimmung bei Radies - Veränderungen geschmacksgebender Kohlenhydrate. Gemüse 7, 406 - 408.
- Knoblich H., Scharf A., Schuber B. 1996: Geschmacksforschung - Marketing und Sensorik für Nahrungs- und Genußmittel. R. Oldenbourg Verlag GmbH, München.
- Schreiner M., Schonhof I. Krumbein A. 1998: Neue Dimensionen der Produktqualität - Bioaktive Substanzen im Gemüse- Gemüse 2, 80-84.





## Nicht-destruktive Bestimmung des Gasstoffwechsels zum Erfassen des Seneszenzverlaufes während der Nacherntezeit von Arznei- und Gewürzpflanzen

H. Böttcher, I. Günther, K. Warnstorff<sup>1)</sup>

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Tierernährung und Vorratshaltung und Arbeitsgruppe Biometrie und Agrarinformatik, 06099 Halle (Saale)

**Abstract:** *Non-destructive Estimation of the Gasmeterolism for Recording of the Course of Senescence for Medicinal and Culinary Plants During Postharvest-time*

A technical equipment for permanent recording of respiration of plant herb samples and simultaneous estimation of the changes in essential ingredients by balance sheet calculations during a postharvest period is demonstrated. Medicinal herbs are characterized by high respiration rates (on average at 10 °C, peppermint (*Mentha x piperita* L.) 552 W t<sup>-1</sup>, Saint John's-wort (*Hypericum perforatum* L.) 670 W t<sup>-1</sup>, Chamomile flowers (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert) 999 W t<sup>-1</sup> and valerian roots (*Valeriana officinalis* L.) 268 W t<sup>-1</sup>). These comparatively high levels were maintained throughout the postharvest period of 80 h resp. 21 days (valerian). Calculations of balance sheets for the quantities of essential ingredients showed partial increases for hypericine and flavonoids in St-John's-wort and for valerene acid in valerian roots and decreases for total valerene and acetoxyvalerene acid.

**Keywords:** Respiration, Technical Equipment, Storage, Senescence, Peppermint, Saint-John's-wort, Chamomile Flowers, Valerian Roots, Essential Ingredients

<sup>1)</sup> unter Mitarbeit von R. Franke, Alveslohe, U. Bomme Freising und I. Kabelitz, Vestenbergsgreuth  
federf. Autor: H. Böttcher, Institut für Tierernährung und Vorratshaltung, D-06099 Halle (Saale), Emil-Abderhalden-Str. 26



## 1. Einführung

Zur Aufklärung von Stoffwechselabläufen in pflanzlichen Geweben sind auch im Nacherntebereich oftmals permanente und repräsentative Messungen notwendig, um eine *sichere und stabile Erhaltung der Qualität* der Produkte zu erreichen. Der Gasstoffwechsel ist dabei sehr empfindlich und reagiert auf äußere Einflüsse und Störungen sehr heftig mit stark abweichenden Meßwerten. Nicht nur mechanische Belastungen machen sich bemerkbar, sondern auch Störungen und Unterbrechungen im kleinsten mikroklimatischen Bereich müssen vermieden werden. Andererseits ist aber auch das zuverlässige Erfassen von Veränderungen der Frischmasse, der Trockenmasse oder spezifischer Verbindungen des sekundären Stoffwechsels notwendig, um über Bilanzberechnungen die Wirkstoffverschiebungen genau zu erkennen. Dieses Problem trifft besonders für die verderbsgefährdeten Arznei- und Gewürzpflanzen zu, denn ihre relativ hohe Atmungsintensität im erntefrischen Stadium könnte sich auf den Seneszenzverlauf an sich auswirken, oder aber quantitative Verschiebungen spezifischer Wirkstoffe, die im Zusammenhang mit der erheblichen Freisetzung von ATP stehen, während der Nacherntezeit bewirken. So können Veränderungen im Wirkstoffspektrum eintreten, die Wandlungen bei den therapeutischen Wirkungen hervorbringen, die u.U. für die pharmazeutische Industrie von positivem Interesse sein könnten.

Um das Erntematerial *ungestört und unbelastet, ohne tiefgreifende Störungen* lagern und bei bestimmten Temperaturstufen untersuchen zu können, müssen geeignete Meßanlagen eingerichtet werden, die alle notwendigen Parameter über den Atmungsverlauf und die stofflichen Verschiebungen zugleich liefern können.

## 2. Beschreibung der Versuchsanlage

Im vorliegenden Fall wurde die Gasstoffwechselmeßanlage von SCHULZ (beschrieben bei THALHEIM 1976) für die spezifische Aufgabenstellung weiter-

entwickelt. Sie besteht aus einem großen Wasserbecken (ca. 120 l) (T), dessen Wandungen (G) aus Kunststoff gefertigt und sehr gut wärmeisoliert (I) sind (Abb. 1). Diese Wassermenge kann durch Heizregister (H) und Wärmeaustauscher (W) einer Kältemaschine (K) sehr genau, über hochempfindliche Temperatursensoren und Mikroregler gesteuert, temperiert werden. Als Temperiermedium wurde Wasser - je nach Aufgabenstellung ohne und mit Frostschutzmittelzusatz - verwendet. Entscheidend ist, daß es durch ein leistungsfähiges Pumpsystem (U) ständig intensiv umgewälzt wird, um der Ausbildung von Temperaturgradienten in der Anlage vorzubeugen. In dem Temperierbad ist zentral der Probenbehälter (P) angeordnet, in welchen jeweils ein Probengefäß aus Polyethylen, das entsprechend angeordnete Bodenöffnungen aufweist, eingesetzt werden kann und dann von einem gleichmäßigen Gasstrom durchflossen wird. In dieses wird CO<sub>2</sub>-freie Luft (Z) eingeleitet, so daß in der Abluft (A) die vom Ernteprodukt freigesetzte Menge an CO<sub>2</sub> kontinuierlich mit einem Siemens Ultramat 21/21 + O<sub>2</sub> gemessen und von einem Schreiber aufgezeichnet wird. Die Meßwerte wurden dann aus lagertechnischen Anforderungen gleich in den energiebezogenen Parameter  $W t^{-1}$  umgerechnet.

Für die langzeitliche Dauermessung mußten dabei folgende Schwerpunkte gelöst werden:

- Einsatz hochempfindlicher Meßfühler Pt 1000 zur Temperaturführung
- Reduzierung der Luftdurchsatzrate auf  $2,6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , um den eintretenden Frischmasseverlust zu minimieren
- Verbesserung der Gas- und Temperaturführung im Probengefäß durch umgestaltete Zwischenböden.

Die weitgehend geschlossenen Probengefäße erlaubten zwischenzeitliche Masseermittlungen und Temperaturmessungen ohne Beeinträchtigung des Lagergutes. Mit diesem System wurde es möglich, die *gleichen Pflanzenproben* bis zu 100 h in der Anlage zu belassen bzw. bei Verbleiben der Produkte im Gefäß diese in-

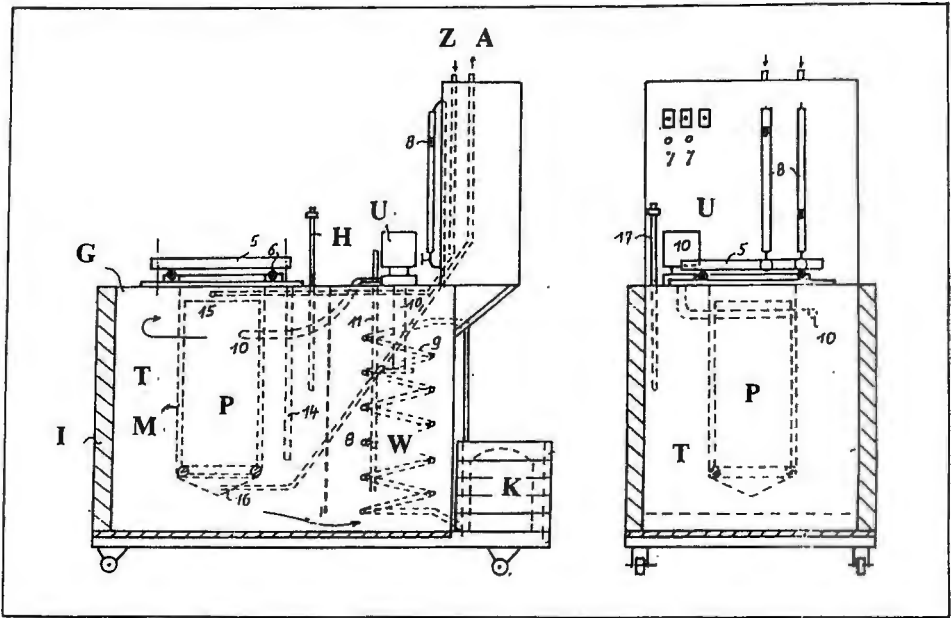


Abb. 1 Einrichtung zum kontinuierlichen Lagern und Messen des Gasstoffwechsels

(nach Schulz 1975, verändert)

- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| G - Gefäßwänden                                | K - Kältemaschine                |
| T - Temperierbad                               | H - Heizregister                 |
| M - Meßprobenkammer                            | W - Wärmeaustauscher             |
| P - Probengefäß                                | I - Wärmeisolation               |
| Z - Gaszuleitung (CO <sub>2</sub> -freie Luft) | U - Umwälzpumpe für<br>perierbad |
| A - Gasableitung zur Messung                   |                                  |

termittierend bis zu 30 Tage messen zu können. Weiterhin wurde erreicht, daß das eingelagerte Erntegut für bilanzierende Berechnungen der Stoffwechselabläufe genau erfaßt werden konnte.

### 3. Gewonnene Ergebnisse mit ausgewählten Arzneipflanzen

#### 3.1. Höhe der Atmungsintensität im erntefrischen Produkt

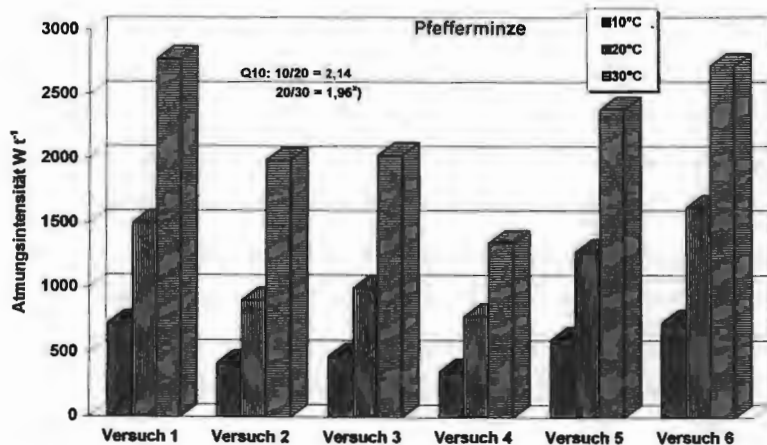
Die Atmungsintensität frisch geernteter Arzneipflanzen ist beachtlich, im Mittel zahlreicher Versuche konnte bei vergleichbaren Lagerbedingungen von 10 °C

meist eine 2 - 3-fach höhere Intensität als in stark atmenden Gemüsearten, wie Brokkoli ( $350 \text{ W t}^{-1}$ ), gemessen werden: Pfefferminze (*Mentha x piperita* L.)  $552 \text{ W t}^{-1}$ ; Johanniskraut (*Hypericum perforatum* L.)  $670 \text{ W t}^{-1}$ , Kamillenblüten (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert)  $999 \text{ W t}^{-1}$  und Baldrianwurzeln (*Valerian officinalis* L.)  $268 \text{ W t}^{-1}$  (Abb. 2 - 4). Eine Temperaturerhöhung führte zu einem progressiven Ansteigen der Atmungsintensität. Trotz der hohen Atmung entspricht dieser Anstieg im Bereich von 10 zu 20 °C der van't Hoff'schen Regel mit einem  $Q_{10} = 2,2$  bis 2,6. Für die Bedingungen von 20 zu 30 °C ist auch bei Arzneipflanzen eine wärmebedingte Degression dieses Wertes zu beobachten ( $Q_{10} = 1,8 - 2,0$ ).

### 3.2. Seneszenzverlauf der Atmung nach der Ernte

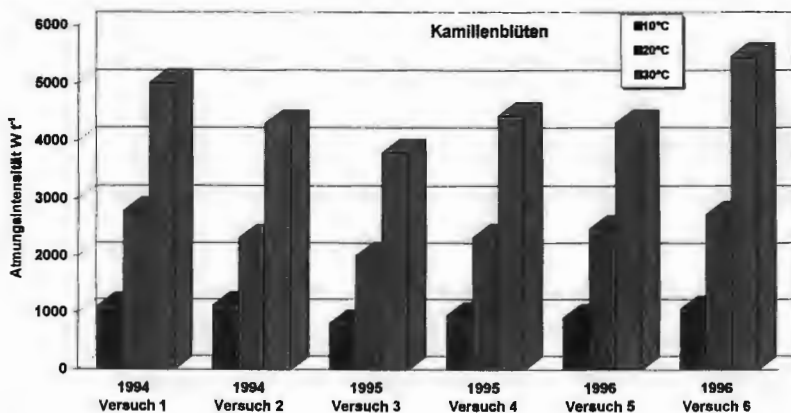
Während der Nacherntezeit konnte ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen Pflanzenarten beobachtet werden. Pfefferminze, Johanniskraut und Kamillenblüten zeigten einen einheitlich abnehmenden Verlauf mit fortschreitender Lagerdauer. Er ist durch einen stärkeren Rückgang im ersten Abschnitt der Nachernteperiode gekennzeichnet, um sich dann asymptotisch einem alterungsunbeeinflussten Wert  $\alpha$  zu nähern. Dieser Verlauf läßt sich sehr gut durch das Regressionsmodell, das sich auch für Majoran-Pflanzen bewährt hat (BÖTTCHER u.a. 1999), beschreiben:  $\hat{y} = \alpha + \beta \cdot e^{c \cdot (t-4)}$  ( $c < 0$ ). Dieser typische Verlauf ist in seiner Charakteristik unabhängig von der Lagertemperatur, wie für Pfefferminze bei Lagertemperaturen von 10 und 20 °C in den Abbildungen 5 und 6 sehr eindeutig belegt ist. In gleicher Weise verhalten sich Kamillenblüten (20 °C) und blühendes Johanniskraut (Abb. 7 und 8). Das Bestimmtheitsmaß dieser geschätzten Regressionsfunktionen ist in allen Fällen mit  $B_{\text{kor.}} > 0,98$  als sehr hoch einzustufen.

Baldrianwurzeln (teilzerkleinert und gewaschen) ließen bei Lagerbedingungen von 20 °C im Verlauf von 21 Tagen zuerst (Ernte bis 1. Tag) eine geringe Ab-



Q <sub>10</sub>	10/20°C =		20/30°C =	
	2,1	1,9	2,2	2,2
	2,1	2,0	2,2	1,7
	2,1	1,8	2,2	1,7

Abb. 2 Einfluß der Produkttemperatur auf die Atmungsintensität von erntefrischen Pfefferminzpflanzen



Q <sub>10</sub>	10/20°C =		20/30°C =	
	2,4	1,8	2,1	2,0
	2,5	1,9	2,5	1,9
	2,7	1,8	2,6	2,0

Abb. 3 Einfluß der Produkttemperatur auf die Atmungsintensität von erntefrischen Kamillenblüten

nahme der Intensität im Mittel der Versuche um  $48,6 \text{ W t}^{-1}$  (-8,8 %) erkennen (Abb. 9), die mit Membranveränderungen nach der Entnahme aus dem feuchten kühlen Erdboden erklärt wird. Dann war eine Zunahme vom 1. bis 8. Lagertag um  $90 \text{ W t}^{-1}$  (+17,8 %) gegeben. Sie könnte auf die Anpassung der Wurzeln an den hohen Sauerstoffgehalt der Außenatmosphäre zurückzuführen sein. Erst nach dem 8./12. Lagertag setzt der von anderen Arzneipflanzen bekannte typische seneszenzbedingte Rückgang der Atmungsintensität bis zum 21. Lagertag (Ende des Versuches) um  $72,5 \text{ W t}^{-1}$  (-12,2 %) ein. Um die bestehenden Breakpoints klar zu erfassen, ist nur eine stückweise Schätzung des Verlaufes nach der Ernte durch eine nichtlineare Regressionsfunktion möglich (Abb.9) Im vorliegenden Beispiel ergibt sich eine Abdeckung der Gesamtvarianz der Versuche durch diese Gesamtfunktion mit 78,3 %.

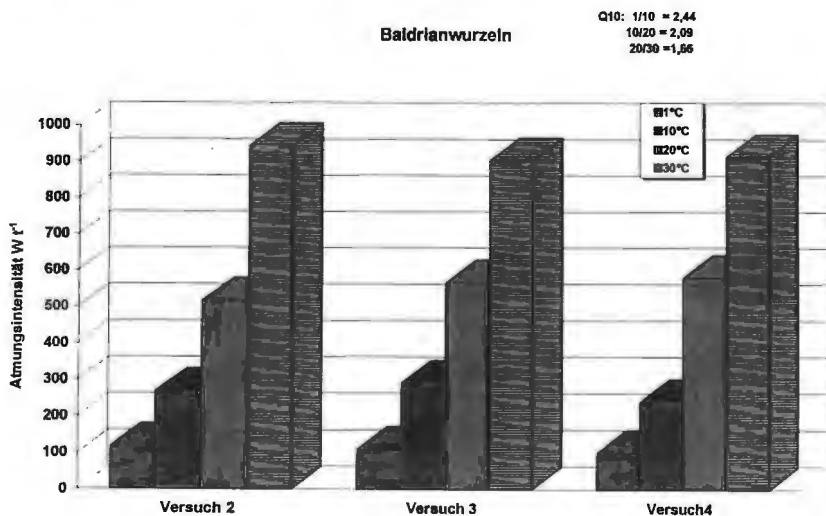


Abb. 4 Einfluß der Produkttemperatur auf die Atmungsintensität von erntefrischen Baldrianwurzeln.

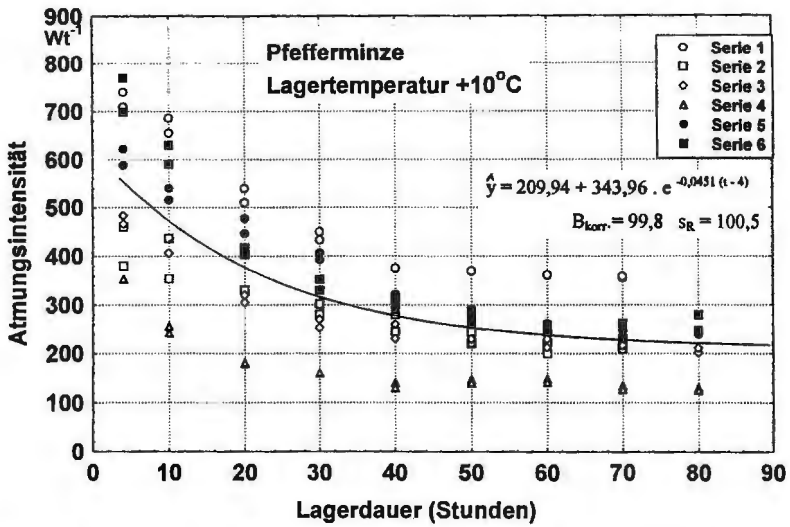


Abb. 5 Seneszenzverlauf der Atmungsintensität von Pfefferminzpflanzen während der Nacherntezeit bei 10 °C

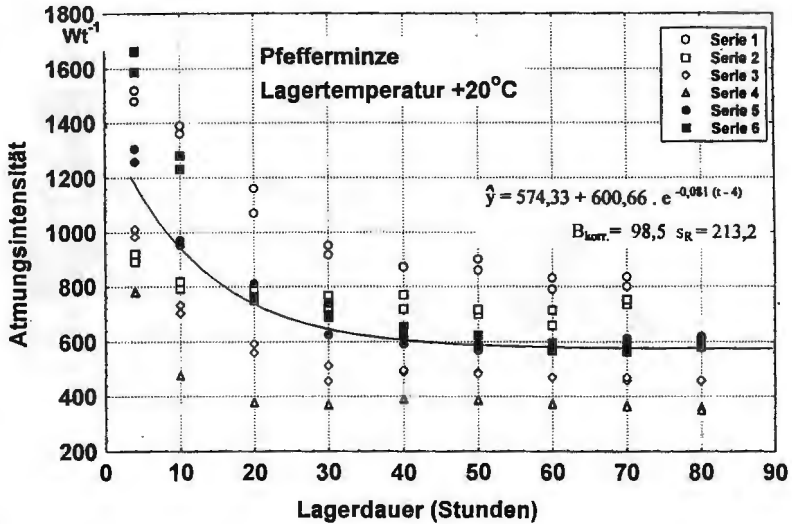


Abb. 6 Seneszenzverlauf der Atmungsintensität von Pfefferminzpflanzen während der Nacherntezeit bei 20 °C

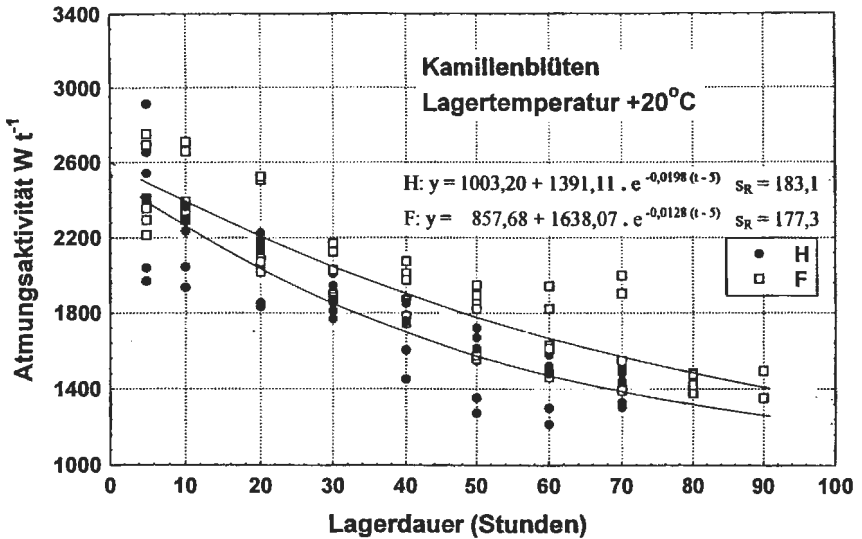


Abb. 7 Seneszenzverlauf der Atmungsintensität von Kamillenblüten während der Nacherntezeit bei 20 °C H = Herbstaussaat F = Frühjahrsaussaat

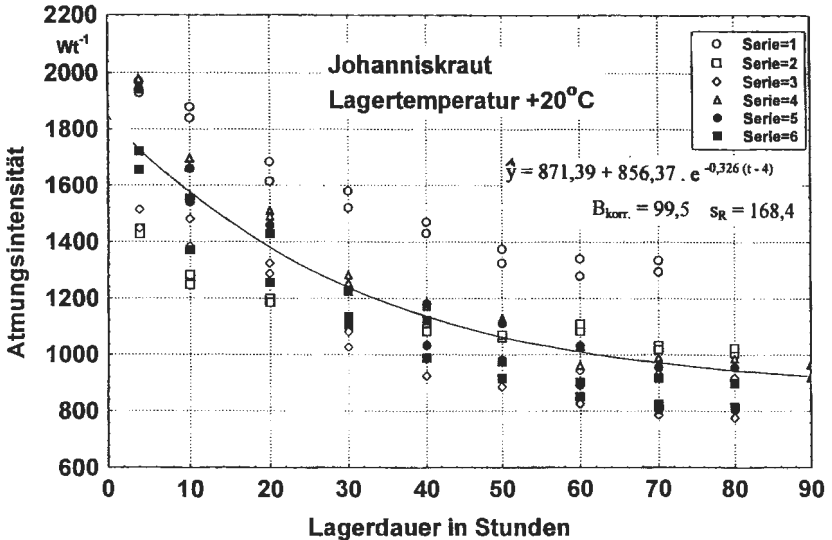


Abb. 8 Seneszenzverlauf der Atmungsintensität von Johanniskraut während der Nacherntezeit bei 20 °C



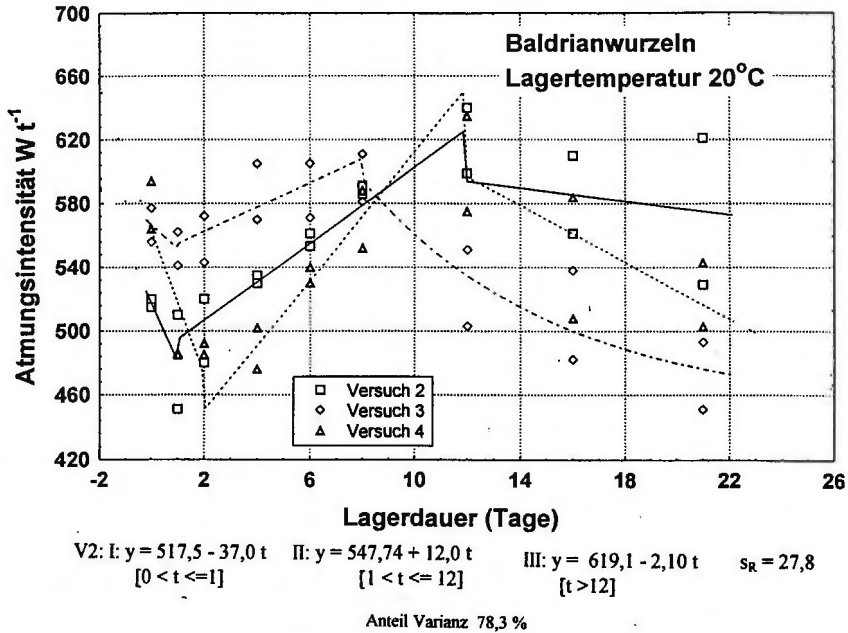


Abb. 9 Seneszenzverlauf der Atmungsintensität von Baldrianwurzeln während der Nacherntezeit bei 20 °C

### 3.3. Veränderungen im Wirkstoffgehalt während der Nacherntezeit

Auf der Grundlage der Wirkstoffgehalte unmittelbar nach der Ernte und nach einer bestimmten Dauer des Aufbewahrens bei bestimmten Temperaturbedingungen lassen vorgenommene Bilanzberechnungen deutliche Verschiebungen im Wirkungsspektrum erkennen. Im blühenden Johanniskraut, das bis zu 80 h aufbewahrt wurde, traten in vierjährigen Versuchen zuweilen signifikante Erhöhungen in der Menge des Hypericin - vor allem bei Bedingungen von 30 °C - bis zu > 80 % und bei den Flavonoiden bis 50 % ein (Abb. 10). Da diese Verschiebungen nicht in allen 4 Versuchen einheitlich beobachtet werden konnten, muß eine Prädisposition zu diesen Veränderungen, vielleicht witterungs- und entwicklungsabhängig vorliegen.

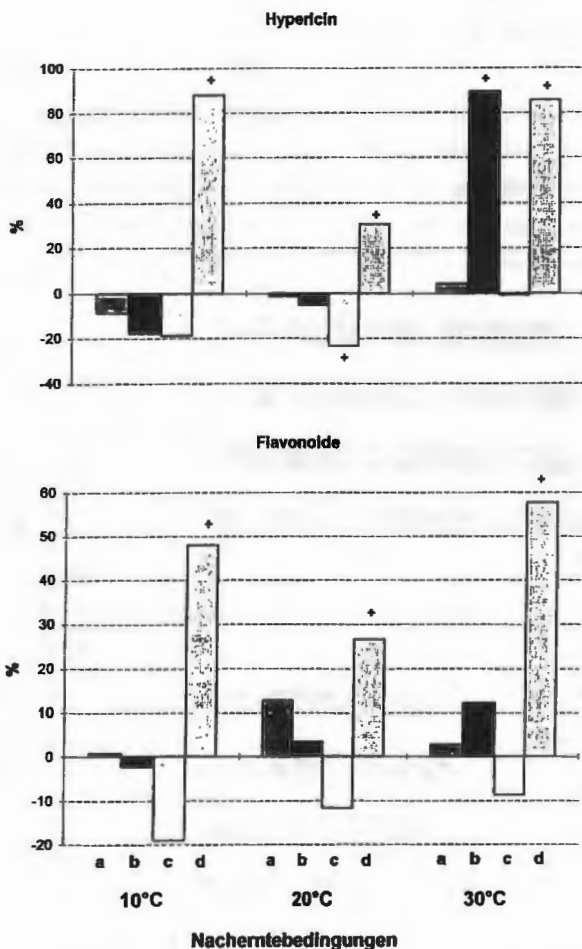


Abb. 10 Einfluß unterschiedlicher Temperaturen während der Nachertezeit von 80 h auf die Veränderungen entscheidender Wirkstoffe von blühendem Johanniskraut (bezogen auf die Menge zum Erntezeitpunkt = 100) (Einzelversuche a, b, c, d)

Baldrianwurzeln, teil zerkleinert und gewaschen, zeigten im Verlauf von 21 Tagen Abnahmen um 30 mg Gesamtvaleren- und 60 mg Acetoxyvalerensäure/100 g Droge und andererseits adäquate Zunahmen um 40 mg Valerensäure/100 g Droge

Lagerbedingungen zwischen +1 und 20 °C hatten in diesem Fall keinen differenzierenden Einfluß (Abb. 11).

**Literatur**

Böttcher, H., I. Günther, U. Bauermann: 1999: Physiological postharvest responses of marjoram (*Majorana hortensis* Moench). *Postharvest Biology and Technology* 15, S. 41 - 52

Thalheim, G.: 1976: Einfluß des Waschens und einer chemischen Nacherntebehandlung von Speisekartoffeln während der Lagerung. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Landw. Fakultät, S. 1 - 59.

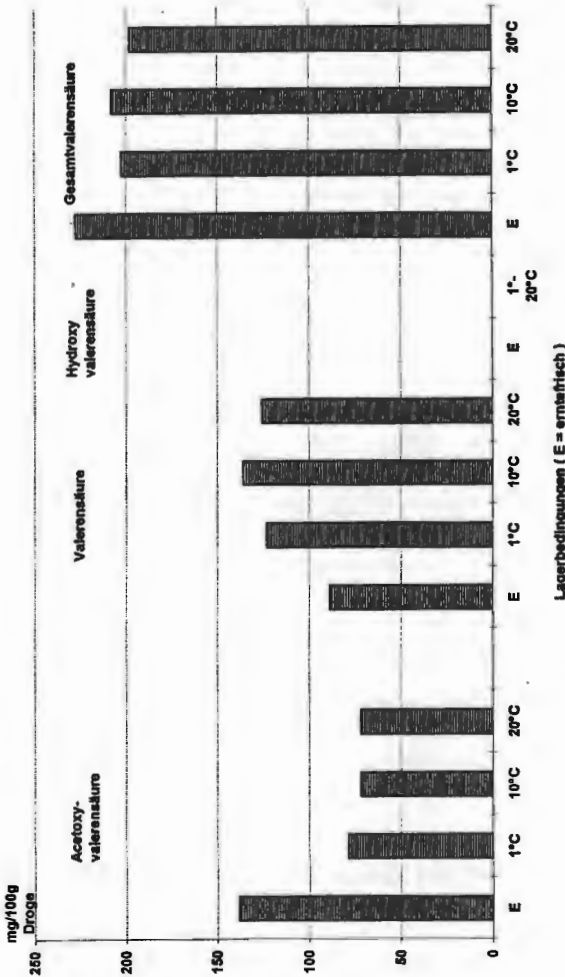


Abb. 11 Einfluß unterschiedlicher Temperaturen während der Nacherntezeit im Verlauf von 21 Tagen auf die Gehalte an entscheidenden Wirkstoffen von Baldrianwurzeln (E = erntefrischer Zustand; +1, 10, 20 = Temperatur während der Nachlagerzeit)



## Unterscheidung der Stressempfindlichkeit von Einlegegurkensorten mittels Atmungs- und Ethenmessung

*Ulrike Praeger, Tino M. Onggo, Jürgen Weichmann*

Fachgebiet für Gemüsebau, TU München-Weihenstephan  
Nachernmtephysiologie und Rohstoffqualität  
Versuchsstation Dürnast, D-85350 Freising

*Differentiation of stress sensitiveness of pickling cucumber varieties by respiration and ethylene measurement*

*In the last years the perishability of pickling cucumbers deteriorated. One reason could be increased stress sensitiveness of new cucumber varieties. Chilling stress leads to increasing respiration and ethylene production of cucumber fruits. It is unknown if these reactions can be used to differentiate varieties.*

*Respiration and ethylene production of cucumbers from several locations in Germany were measured after cold storage of the fruits at different temperatures.*

*In most cases respiration and ethylene production increased at decreasing temperatures. A differentiation of perishability of varieties seems to be possible only when additional influences are taken into consideration.*

### **Einleitung**

In den letzten Jahren verschlechterte sich die Haltbarkeit von Einlegegurkenfrüchten, wofür eine Ursache veränderte Stressempfindlichkeit neuer Sorten sein könnte. Aus der Literatur ist bekannt, daß Gurkenfrüchte auf Kältestress mit erhöhtem Ethen- und Atmungsstoffwechsel reagieren. Um zu überprüfen, ob diese physiologischen Reaktionen von Gurkenfrüchten als Maß für die Stressempfindlichkeit von Sorten dienen können, wurden Früchte unterschiedlicher Sorten bei verschiedenen Temperaturen gelagert.

## Kälteschäden bei Gurken

Gurken gehören zu den kälteempfindlichen Pflanzenarten, bei denen schon Temperaturen deutlich über 0 °C Gewebeschädigungen hervorrufen können. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen der Symptomausprägung von Kälteschäden und der Temperatur. Im allgemeinen treten Kälteschäden umso stärker auf, je länger die Pflanzenorgane niedriger Temperatur ausgesetzt waren und je tiefer diese Temperaturen lagen. Die Symptome können schon während der Lagerung in tiefer Temperatur auftreten, aber sie treten häufiger oder auch wesentlich stärker nach dem Übergang in hohe nicht schädigende Temperatur in Erscheinung (Saltveit and Morris 1990). Kälteschäden an Gurkenfrüchten äußern sich in dunkel gefärbten wässrigen Flecken, Gewebezusammenbruch und Schrumpfen. Die Schäden entstehen, wenn die Früchte länger als 2 - 4 Tage bei 0 - 2 °C oder 8 - 16 Tage bei 0 - 5 °C aufbewahrt waren. Keine Schäden entstehen bei 7 - 10 °C während 20 - 25 Tagen (Paull 1990).

Bei vielen Pflanzenarten gibt es nach dem Übergang von einer Kältebehandlung in warme Temperatur eine stark erhöhte CO<sub>2</sub>-Produktion. Dieses Phänomen ist verstärkt bei kälteempfindlichen Arten und kann als Index für das Ausmaß der Kälteschäden in diesen Geweben verwendet werden. Eaks und Morris (1956) beobachteten einen starken Atmungsanstieg bei Gurken, die 4 Tage bei 5°C gelagert wurden und danach in eine Temperatur von 25 °C gebracht wurden. Die Atmungsrate verringerte sich aber wieder rasch und es traten keine Symptome von Kälteschäden auf. Eine Kälteeinwirkung während 8 - 12 Tagen bewirkte einen ähnlichen Atmungsanstieg nach dem Temperaturwechsel zu 25 °C, aber die Atmung sank nicht wieder ab und es traten Symptome von Kälteschäden auf. Ethen wird in Pflanzen in mehreren Schritten aus Methionin gebildet:

	methionine	adenosyltransferase		ACC synthase		EFE	
Methionin	→		SAM	→	ACC	→	Ethen

Kältestress verstärkt die Ethenproduktion von kälteempfindlichen Arten, die normalerweise keine nennenswerten Mengen an Ethen produzieren. Allerdings

reagieren Pflanzengewebe unterschiedlich auf Kältestress. Manche Gewebe beschleunigen ihre Ethenproduktion während sie tiefen Temperaturen ausgesetzt sind, andere zeigen erst erhöhte Ethenbildung, wenn sie in wärmere Temperaturen gebracht werden (Wang 1989).

Nach Wang und Adams (1982) werden Kälteschäden bei Gurken nicht durch Ethenbildung hervorgerufen. Bei 2,5 °C gelagerte Gurken zeigten niedrige und konstante Niveaus von ACC, ACC-Synthaseaktivität und Ethenproduktion vor und nach der Bildung von Kälteschadenssymptomen, die nach 3 Tagen Lagerung einsetzte. Eine Temperaturerhöhung auf 25 °C führte zu einem schnellen Anstieg von ACC und Ethen im Gegensatz zu Gurken die bei 13 °C gelagert wurden.

### Material und Methode

An 4 Terminen zwischen Anfang Juli und Mitte August 1998 wurden Gurkenfrüchte von 13 Sorten der Sortierungsgröße 6/9 cm aus dem praktischen Anbau verschiedener Regionen in Deutschland geprüft. Zwei Sorten von einem Anbauort ('Mathilde' und 'Crispina') wurden an allen Terminen untersucht (Tab.1).

Tabelle 1: Sorten, Anbauregionen, Untersuchungstermine		
Sorte/ Züchter	Anbauregion	Untersuchungstermine
Mathilde / Royal Sluis	Niederbayern	6.7.; 20.7.; 3.8.; 17.8.
Crispina / Nunhems	Niederbayern	6.7.; 20.7.; 3.8.; 17.8.
Duet / Rijk Zwaan	Rheinland	6.7.
Profi / Nunhems	Rheinland	6.7.
Melanie / Royal Sluis	Rheinland	20.7.
Melody / Rijk Zwaan	Region Schweinfurt	20.7.
Harmonie / Rijk Zwaan	Region Ingolstadt	20.7.
Pazano / Novartis Seeds	Niederbayern	3.8.
Ringo / Nunhems	Niederbayern	3.8.
Carine / Royal Sluis	Niederbayern	3.8.
Othello* / Novartis Seeds	Rheinland	17.8.
Musica* / Rijk Zwaan	Rheinland	17.8.
Cantate* / Rijk Zwaan	Rheinland	17.8.
* "Bestäubersorten"		

Die Früchte wurden jeweils am Tag nach der Ernte bei 0,5 °C, 6,5 °C und 13 °C für eine Dauer von 7 Tagen eingelagert.

Vor und nach der Lagerung wurde der Verlauf der CO<sub>2</sub>- und Ethenabgabe während 3 Tagen bei 10 °C bei der Ein- und Auslagerung ermittelt. CO<sub>2</sub> wurde durch Infrarotabsorption in offenem System in einer Anlage gemessen, an deren Meßgasleitungen auch Gasproben für die gaschromatische Bestimmung von Ethen entnommen werden konnten.

Eine Bonitur der Schadsymptome an den Früchten wurde nach einer Nachlagerphase von 24 h bei 20 °C durchgeführt, bei der sowohl die Ausprägung der Schäden an den einzelnen Früchten als auch die Zahl der geschädigten Früchte berücksichtigt wurden.

### Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 und 2 sind die Verläufe der CO<sub>2</sub>- und Ethenabgabe während der 3-tägigen Meßdauer der Sorte 'Mathilde' am ersten Versuchstermin dargestellt.

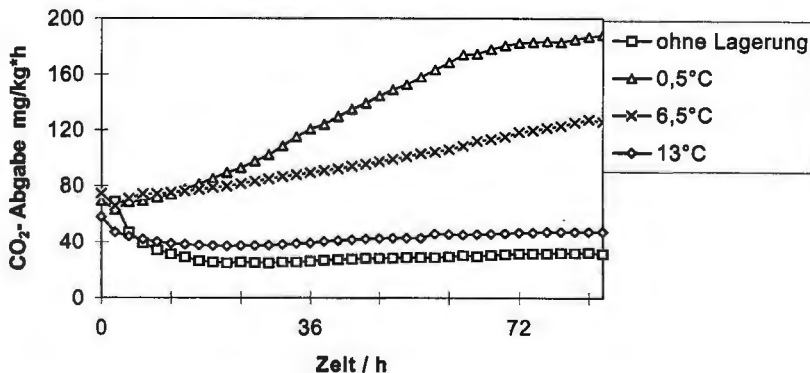


Abb. 1: Atmung der Sorte 'Mathilde' nach der Ernte und nach 7 Tagen Lagerung Anfang Juli

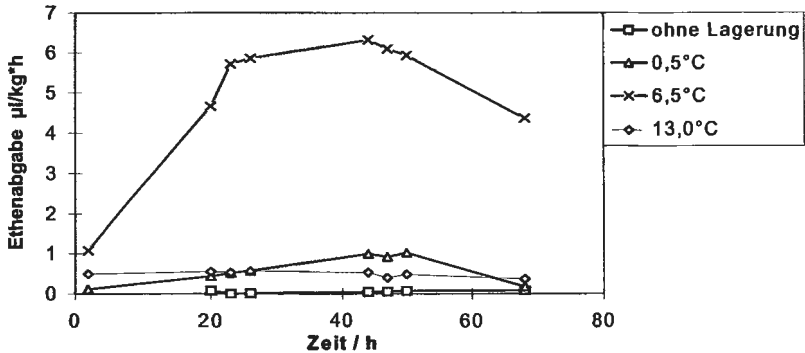


Abb. 2: Ethenabgabe der Sorte 'Mathilde' nach der Ernte und nach 7 Tagen Lagerung Anfang Juli

Die  $\text{CO}_2$ - Abgabe zeigte nach der Ernte und nach Lagerung bei 13 °C einen flachen Verlauf, nach Lagerung bei 6,5 °C und 0 °C einen ansteigenden Verlauf. Die abgegebene Ethenmenge stieg nur nach Lagerung bei 6,5 °C deutlich an. Ein ähnlicher Anstieg der Stoffwechselaktivität nach Lagerung in tiefen Temperaturen konnte bei vielen Sorten beobachtet werden. Um die Ethen- und  $\text{CO}_2$ -Abgabe verschiedener Sorten und Versuchstermine zu vergleichen, wurden deshalb die Werte der gesamten Meßdauer gemittelt.

Bei Betrachtung aller Sorten und Versuchstermine zeigte sich der in der Literatur beschriebene Temperatureinfluß auf den Schädigungsgrad und die Atmungs-intensität der Früchte. Nach Lagerung bei 0,5 °C waren die Früchte teils zu 100 % geschädigt, während Lagerung bei 13 °C zu einem Anteil geschädigter Früchte von 10 - 80 % führte.

Die  $\text{CO}_2$ -Abgabe lag nach Lagerung bei 0,5 °C im Bereich von 60 - 150 mg/kg\*h, nach Lagerung bei 13 °C zwischen 20 und 40 mg/kg\*h.

Die Ethenabgabe war nach Lagerung in 6,5 °C deutlich erhöht gegenüber der bei 13 °C. Allerdings waren die Dimensionen der abgegebenen Ethenmengen je nach Versuchstermin sehr unterschiedlich. Während Anfang Juli



Ethenabgaberraten bis zu 4,5  $\mu\text{l}/\text{kg}\cdot\text{h}$  gemessen wurden, lag die maximale Ethenabgabe am letzten Termin Mitte August bei 0,7  $\mu\text{l}/\text{kg}\cdot\text{h}$ .

Auffallend war, daß die Ethenabgabe einiger Sorten nach Lagerung bei 0,5 °C deutlich niedriger war als bei 6,5 °C trotz einer starken Schädigung der Früchte. Möglicherweise wurde die Ethenbiosynthese durch die lange Lagerung in tiefer Temperatur gestört. Wang und Adams (1982) lagerten Gurken bei 2,5 °C. Bei einer Temperaturerhöhung auf 25 °C nach Lagerung bis zu 4 Tagen stieg die Ethenproduktion stark an. Dagegen führte längere Lagerung als 4 Tage bei 2,5 °C zu einer deutlichen Verringerung der Ethenproduktion nach Erwärmung des Gewebes, der ACC-Gehalt stieg allerdings weiter an. Sie vermuteten eine Verringerung der EFE-Aktivität durch Kälteeinwirkung, wodurch ACC nicht mehr in Ethen umgewandelt wird. McCollum (1989) beobachtete bei Zucchini Früchten einen ähnlichen Einfluß der Lagerdauer auf die Ethenproduktion bei einer Lagertemperatur von 2 °C und anschließender Temperaturerhöhung auf 15 °C.

An den einzelnen Untersuchungsterminen reagierten Sorten unterschiedlich. So war beim ersten Termin der Anteil geschädigter Früchte bei den Sorten 'Mathilde' und 'Crispina' bei allen Temperaturen höher als bei 'Profi' und 'Duet' (Abb. 3). Die Sorten 'Mathilde' und 'Crispina' hatten auch höhere Ethen- und  $\text{CO}_2$ - Abgaberraten nach Lagerung bei 6,5 °C und 13 °C als die Sorten 'Profi' und 'Duet' (Abb. 4 und 5). Vergleicht man nur die Sorten 'Mathilde' und 'Crispina', dann stellt man bei 'Mathilde' nach Lagerung bei 6,5 °C zwar eine höhere Atmungsintensität fest, aber der Anteil der geschädigten Früchte war geringer.

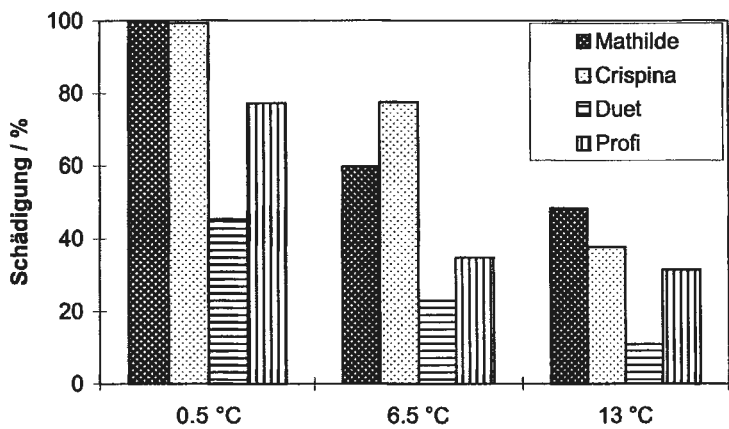


Abb. 3: Schädigung von Einlegegurken nach 7 Tagen Lagerung Anfang Juli

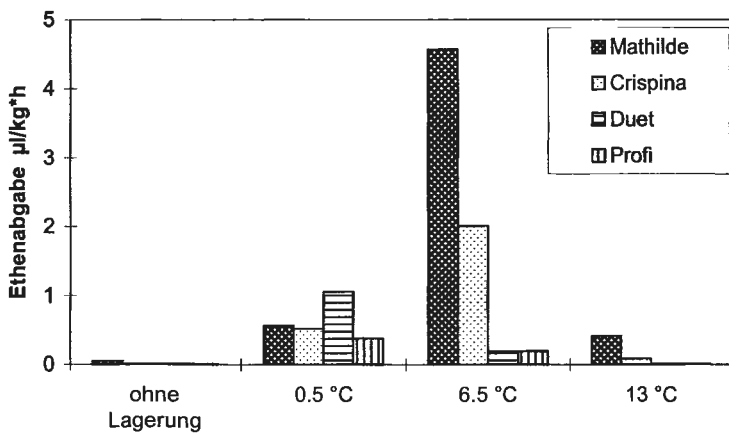


Abb. 4: Ethenabgabe von Einlegegurken nach der Ernte und nach 7 Tagen Lagerung Anfang Juli

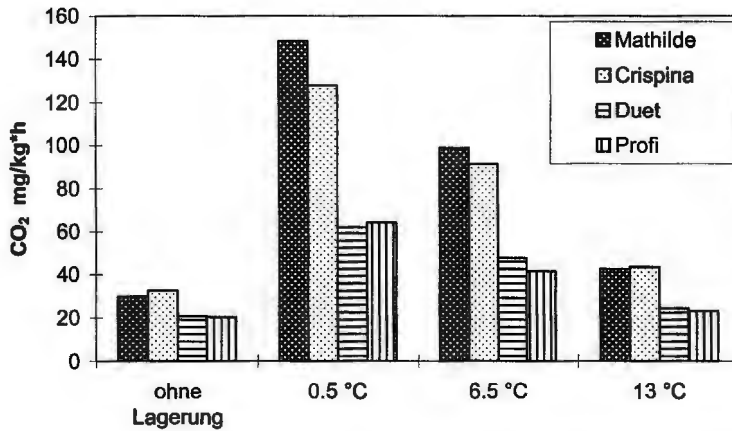


Abb. 5: Atmung von Einlegegurken nach der Ernte und nach 7 Tagen Lagerung Anfang Juli

Im Gegensatz zum ersten waren am vierten Untersuchungstermin (Abb. 6 - 8) Ethen- und  $\text{CO}_2$  - Abgaberaten sowie Schädigungsgrad der Früchte von 'Crispina' nach Lagerung bei allen Temperaturen höher als die der Sorte 'Mathilde'.

Für die verschiedenen Reaktionen je nach Untersuchung müssen deshalb weitere Einflüsse die Ursache sein. Eine Unterscheidung der Haltbarkeit verschiedener Sorten mittels Ethenabgabe oder Atmungsstoffwechsel ist nur unter Berücksichtigung zusätzlicher bisher unbekannter Einflußfaktoren möglich.

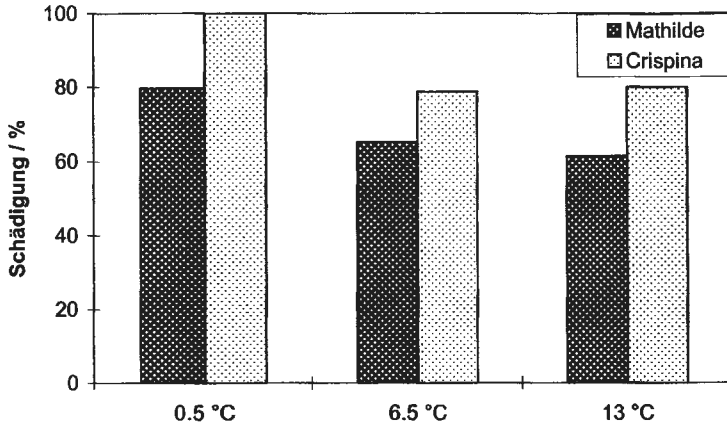


Abb. 6: Schädigung von Einlegegurken nach 7 Tagen Lagerung Mitte August

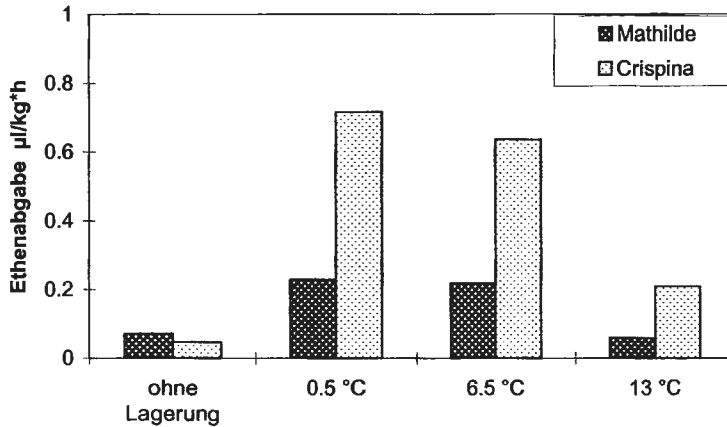


Abb. 7: Ethenabgabe von Einlegegurken nach der Ernte und nach 7 Tagen Lagerung Mitte August

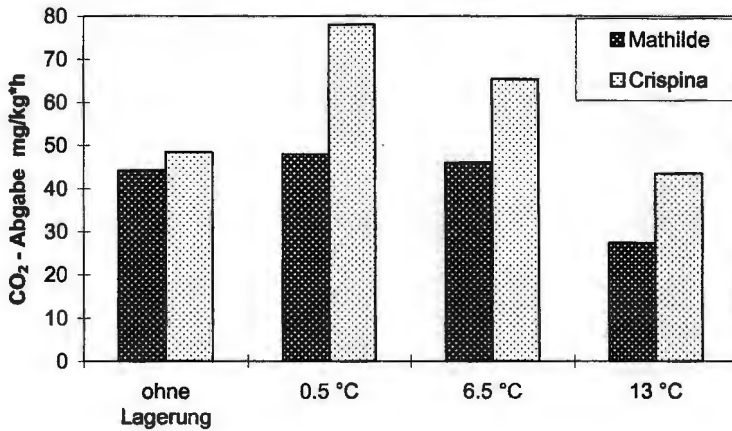


Abb. 8: Atmung von Einlegegurken nach der Ernte und nach 7 Tagen Lagerung Mitte August

Um zu überprüfen, inwieweit sich die Stressanfälligkeit direkt nach der Ernte ermitteln läßt, wurden  $\text{CO}_2$ - und Ethenabgabe der Rohware in Beziehung zum Schädigungsgrad der Früchte nach Lagerung bei 13 °C gesetzt (Abb. 9).

Bei Verwendung einer polynomischen Funktion und Eliminierung zweier „Ausreißerwerte“ ergab sich eine Korrelation von  $r=0,75$  für die  $\text{CO}_2$ - Abgabe. Nach einer Woche stark geschädigte Gurken zeigten schon bei der Ernte eine hohe Atmungsintensität. Zwischen der Ethenabgabe und der Schädigung der Früchte nach Lagerung bei 13 °C ergab sich kein guter Zusammenhang.

Um eine sichere Aussage über die Haltbarkeit der Früchte schon zum Zeitpunkt der Ernte geben zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

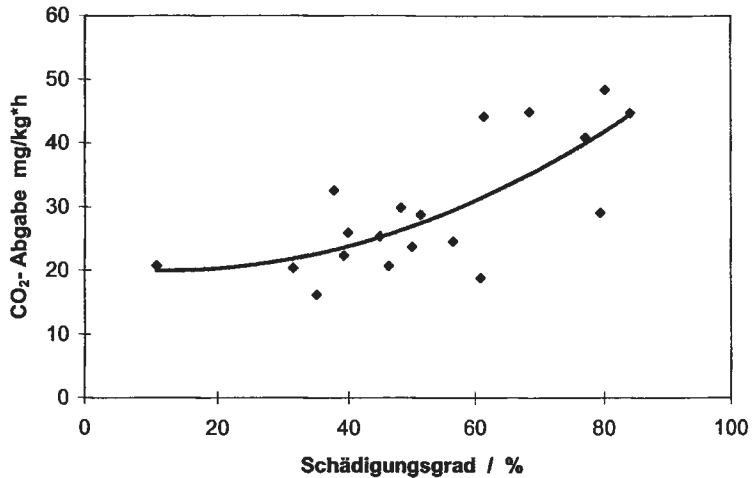


Abb. 9: Zusammenhang zwischen CO<sub>2</sub>- Abgabe der Rohware verschiedener Sorten und Schädigungsgrad nach Lagerung bei 13 °C

Literatur:

Eaks, I.L., Morris, L.L. (1956): Respiration of cucumber fruits associated with physiological injury at chilling temperatures. *Plant Physiol.* 31, 308.

McCollum, T.G. (1989): Physiological changes in yellow summer squash at chilling and nonchilling temperatures. *HortScience* 24(4):633-635.

Paull, R.E. (1990): *Chilling Injury of Crops of Tropical and Subtropical Origin.* in Wang, C.Y. (ed.). *Chilling Injury of Horticultural Crops*, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA

Saltveit, M.E., Morris, L.L. and Jr. (1990): *Overview on Chilling Injury of Horticultural Crops.* in Wang, C.Y. (ed.). *Chilling Injury of Horticultural Crops*, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA

Wang, C.Y. (1989): Relation of chilling stress to ethylene production. in Li, P.H. (ed.). *Low temperature stress physiology in crops*, CRC Press, Boca Raton, USA

Wang, C.Y., Adams, D.O. (1982): Chilling-induced ethylene production in cucumbers (*Cucumis sativus* L.). *Plant Physiol.* 69, 424.





## **Nicht-destruktive Verfahren zur Bestimmung des Wasserzustandes als Ausdruck der Frische von Gemüse**

*Martin Geyer, Werner Herppich, Manfred Linke*

Institut für Agrartechnik Bornim

### *Non-destructive measurement of water relations as a criterion for freshness of vegetables*

#### **Abstract**

*In the present study several methods to non-destructively measure water relations of harvested vegetables are described. It is assumed that water relations are an important component of freshness. Measurements of water potential as well as a new developed procedure analysing the transpiration behaviour can be used to determine produce quality. Furthermore, they allow the evaluation of postharvest equipments and technologies based on changes in produce properties.*

#### **Zusammenfassung**

Im vorliegenden Beitrag werden verschiedene Möglichkeiten zur zerstörungsfreien Bestimmung des Wasserhaushaltes von geerntetem Gemüse beschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, daß der Wasserhaushalt ein wichtiger Bestandteil der Frische darstellt.

Sowohl Messungen des Wasserpotentials als auch ein neu entwickeltes Verfahren zur Bewertung des Transpirationsverhaltens können einerseits zur Bestimmung der Produktqualität herangezogen werden und sind andererseits einsetzbar, um Nacherntetechnik und -technologien auf der Grundlage von Veränderungen der Produkteigenschaften zu bewerten.



## **Einleitung**

In Umfragen zum Verbraucherverhalten beim Kauf von Gemüse wird immer wieder festgestellt, daß die Frische eine besonders wichtige Rolle spielt (BRÜCKNER et al., 1997). Frische ist ein wesentlicher Bestandteil der Qualität von Gemüse, der sich aus verschiedenen Produkteigenschaften zusammensetzt (LINKE und SCHREINER, 1997).

Für den Verbraucher hat die Frische eine besondere Bedeutung, weil sie mit dem Wahrnehmungsvermögen des Menschen in gewissem Umfang kontrolliert werden kann. Aus dem äußeren Erscheinungsbild verbunden mit subjektiven Erfahrungen oder Erwartungen werden gleichzeitig Rückschlüsse auf Inhaltsstoffe gezogen, die nicht durch die menschlichen Sinne erfasst werden können, jedoch für eine gesunde Ernährung bedeutsam sind.

Da sich die Frische aus einer größeren Anzahl von sowohl äußeren als auch inneren Eigenschaften zusammengesetzt, ist es außerordentlich schwierig, sie objektiv mit vertretbarem Aufwand zu erfassen und gleichzeitig alle wichtigen Bestandteile zu berücksichtigen (SCHREINER et al., 1996 ). Insbesondere bei Blattgemüse kommt dem Wasserzustand eine besondere Bedeutung zu. Transpirationsverluste führen schnell zu sichtbaren Welkeerscheinungen, die die Vermarktungsfähigkeit entscheidend herabsetzen, der Abbau von Inhaltsstoffen wird erst im fortgeschrittenem Stadium sichtbar, d.h. die Prozesse zeigen ein voneinander abweichendes Zeitverhalten. Ein vollständig welkes Produkt muß nicht unbedingt in gleichem Maße Inhaltsstoffe verloren haben. Im Gegensatz dazu kann ein vollkommen turgeszentes Produkt in großem Umfang Inhaltsstoffverluste aufweisen. Im vorliegenden Beitrag werden deshalb verschiedene nicht-destruktive Meßverfahren vorgestellt, mit denen einzelne Parameter oder komplexere Kenngrößen zur Charakterisierung des Wasserhaushaltes erfasst werden können.

## Wasserzustand als Frischekriterium

Eine intakte Pflanze ist durch zwei Wasserflüsse, Wasseraufnahme und -abgabe, mit ihrer Umgebung verbunden (VON WILLERT et al., 1995). Bei einem geernteten Produkt überwiegt dagegen die Wasserabgabe. Zum Zeitpunkt der Ernte sollte Gemüse maximal wassergesättigt sein. Die treibende Kraft der Wasseraufnahme, das Wasserpotential, ist dann null, da seine beiden Hauptkomponenten, das osmotische Potential und das Druckpotential (Turgor), dem Betrag nach gleich groß sind (Abb. 1).

Bei der Lagerung verliert das Produkt Wasser und gerät zunehmend in ein Wasserdefizit, das Wasserpotential wird stärker negativ. Die Knackigkeit, d.h. die Festigkeit des Gewebes, werden verringert, da das Druckpotential kleiner wird. Die Größe des Druckpotentials und seine Änderung mit zunehmendem Wasserdefizit sind dabei in hohem Maße von den Zellwandeigenschaften des Produktes abhängig.

Ab dem Welkepunkt (Turgorverlustpunkt) wird das Wasserpotential nur noch vom osmotischen Potential bestimmt, das Druckpotential bleibt auch bei weiterem Wasserverlust null.

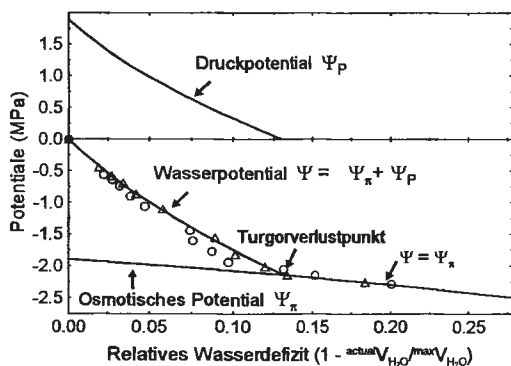


Abb. 1: Zusammenhang zwischen relativem Wasserdefizit und Wasserpotential sowie dessen Komponenten, dem osmotischen Potential und dem Druckpotential (Turgor) dargestellt am Beispiel von zwei zunehmend austrocknenden Möhren. Die gezeigten Daten wurden mittels Druck-Volumenanalyse gewonnen.

Im Idealfall könnte ein frisches Produkt also ein Wasserpotential von Null haben. Erheblicher Frischeverlust ist eindeutig dann eingetreten, wenn das Druckpotential Null wird.

### **Größen zur Bestimmung des Wasserzustandes**

Viele Ansätze sind möglich, den Wasserzustand bzw. seine Änderungen zu beschreiben. Allerdings schränkt die Forderung nach einfachen, nichtdestruktiven Meßverfahren die Auswahl der Methoden und einzelnen Parameter weitgehend ein. Grundsätzlich bietet sich die Bestimmung der zeitlichen Änderung des Frischgewichtes, d.h. des Schwundes, durch wiederholtes Wiegen des Produktes als eine sehr einfache, etablierte Methode an. Allerdings ermöglicht dies keine Aussagen, ob das Produkt am Anfang der Messung wirklich optimale Ausgangsbedingungen hatte. Ein Wasserverlust von 4 % kann bei einer schlecht wasserversorgten Möhre schon zum Verlust der Verkaufsfähigkeit führen, bei einer zum Erntezeitpunkt wassergesättigten ist dies noch lange nicht der Fall.

### **Wasserpotential und seine Komponenten**

Für die Messung des Produktwasserpotentials bieten sich mehrere Ansätze an (vgl. VON WILLERT et. al., 1995). Eine einfache, relativ kostengünstige und bei Möhren oder Radies nichtdestruktive Methode stellt der Druckbombe nach Scholander dar (HERPPICH et al., 1999).

Schneidet man die Spitze der Primärwurzel ab, bricht der in den Wasserleitbahnen herrschende Unterdruck (negatives Druckpotential) zusammen. Das Wasserpotential im Xylem geht damit gegen Null und der verstärkte Wasserausfluß in die umgebenden Zellen bewirkt ein Zurückziehen des Wasserfadens ins Innere der Leitbahnen. Wird die Möhre nun so in einen Druckzylinder eingebaut, daß nur noch ein kleiner Teil der Wurzelspitze mit der Schnittstelle aus der Dichtung her-

aus sieht und steigert den Druck langsam, erhöht sich das Gewebewasserpotential und gleicht sich zunehmend an das des Xylems an. Der Wasserfluß kehrt sich wieder um. Wenn beide Potentiale gleich groß sind, ist der Ausgangszustand erreicht und der Wasserfaden taucht wieder an der Oberfläche auf. Der Druck, bei dem dies der Fall ist, ist ein gutes Maß für das vor dem Abschneiden herrschende mittlere Gewebewasserpotential.

Bei der sogenannten Druck-Volumen-Analyse verfolgt man an mehreren Proben parallel die Änderung des Wasserpotentials und des Frischgewichtes bei zunehmender Austrocknung über den Turgorverlustpunkt hinaus. Nach Unterschreiten des Welkepunktes ist das Wasserpotential nur durch das osmotischen Potential bestimmt, welches wiederum nach dem van't Hoff'schen Gesetz dem Kehrwert des Wasservolumens direkt proportional ist. Wenn man die Daten in der genannten Form bzw. als Kehrwert des Wasserpotentials gegen das Wasservolumen anträgt, erhält man einen einfachen, auch im Turgorbereich gültigen linearen Zusammenhang (Abb. 2). Damit bietet sich eine Möglichkeit, aus Wasserpotentialdaten das osmotische Potential und das Druckpotential zu errechnen.

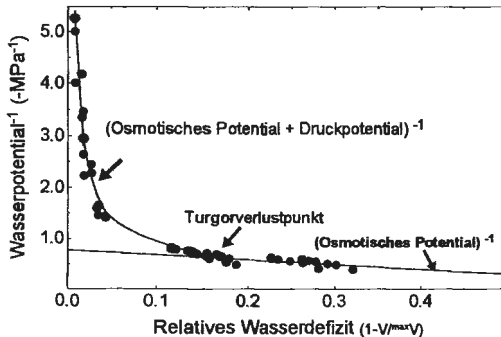
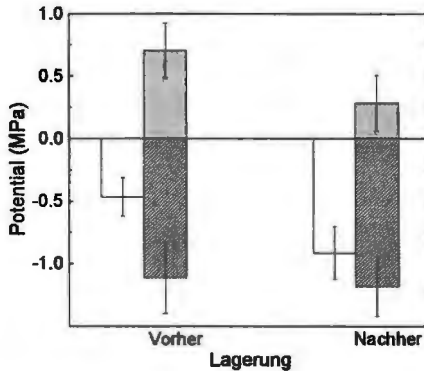


Abb. 2: Beispiel einer Druck-Volumenkurve, aufgenommen mit 5 Möhren, bei denen während einer zweitägigen Austrocknung parallel das Wasserpotential und das Frischgewicht bestimmt wurde. Das Sättigungsgewicht wurde nach einem exponentiellen Modell, das osmotische Potential nach dem linearen Ansatz extrapoliert (vgl. VON WILLERT et al., 1995).

Da bei vergleichbar angezogenen Möhren oder Radiesknollen die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben relativ gering sind, kann man so die Wasserpo-

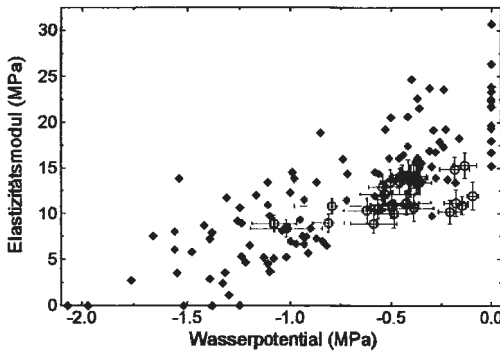
tentialdaten eines ganzen Versuchansatzes „übersetzen“ ohne übermäßige Fehler zu riskieren, wie Vergleiche mit anderen Methoden zeigten (HERPPICH et al., 1999). Dies ist sehr vorteilhaft, da es auf Gesamtproduktebene weder für das osmotische Potential noch für das Druckpotential eine direkte, nicht-destruktive Bestimmungsmethode gibt.



*Abb. 3: Wasserpotential (offene Balken), Druckpotential (gerasterte Balken) und osmotisches Potential (gestrichelte Balken) von Waschmöhren vor und nach einer zweitägigen Lagerung bei 98 % rF und 18°C.*

Beispielsweise nehmen Wasserpotential bzw. Druckpotential und damit die Frische von Waschmöhren deutlich ab, auch wenn diese nur für zwei Tage unter Bedingungen wie sie im Lebensmitteleinzelhandel bestehen, gelagert wurden (Abb. 3). Dies verdeutlicht, daß beide Wasserzustandparameter absolute Größen der Frische und ihre Änderung sind, wenn der Turgorbereich charakterisiert wurde (vgl. Abb. 1).

Knackigkeit und Frische stehen in enger Beziehung. Auch zwischen Elastizitätsmodul und Wasserpotential besteht bei Möhren enger Zusammenhang (Abb. 4). Da das Druckpotential eine Funktion der Zellwandeigenschaften ist, kann man aus der Kenntnis von Druckpotential und Wasservolumen auf die mechanischen Gewebeeigenschaften und damit auf Knackigkeit bzw. Festigkeit des Gewebes



*Abb. 4: Zusammenhang von Wasserpotential und Elastizitätsmodul bei Waschmöhren. Die Ergebnisse des Elastizitätsmoduls wurden entweder mittels Druck-Volumenanalyse (geschlossene Symbole;  $\epsilon = \Delta\Psi_P / \Delta V \cdot {}^0V$ ) oder mit einer Universalprüfmaschine (offene Kreise) ermittelt.*

schließen (HERPPICH und MEMPEL, 1999). In Analogie zur Mechanik definiert man ein Elastizitätsmodul, das sich aus der Änderung des Druckpotential ( $\Delta\Psi_P$ ) bei einer vorgegebenen Veränderung des Wasservolumens ( $\Delta V$ ) multipliziert mit dem Ausgangsvolumen ( ${}^0V$ ) errechnet. Die so erhaltenen Werte für das Elastizitätsmodul stimmen sehr gut mit den an vergleichbarem Material aus Messungen mit einer Universalprüfmaschine bestimmten über ein (vgl. MEMPEL und GEYER, 1999), auch wenn die physikalischen Hintergründe beider Meßmethoden nicht übereinstimmen. Dies zeigt aber auch, daß man aus der nicht-destruktiven Messung der mechanischen Gewebeeigenschaften, mit gebotener Vorsicht, auf die Änderung des Wasserzustandes schließen kann. Auf Grund der großen Streuung ist es jedoch schwierig bei „unbekannten“ Produkten von der Elastizität den Wasserzustand abzuleiten.

### **Wasserzustandsbestimmung über das Transpirationsverhalten**

Ein anderer Ansatz ist, den Wasserzustand durch produktspezifische Transpirationskoeffizienten zu beschreiben (u.a. SASTRY et al., 1978). Es kann gezeigt werden, daß solche Kenngrößen ihrem Wesen nach Leitfähigkeiten (Kehrwert von Widerständen) entsprechen. Je nach Festlegung der Bilanzgrenzen werden damit

Eigenschaften der umgebenden Luft und Produkteigenschaften berücksichtigt (LINKE, 1998). Für die meisten Gemüse- und Obstarten liegen (gewichtsbezogene) Transpirationskoeffizienten in der Literatur vor, die jedoch sehr große Streubereiche aufweisen und aus diesem Grunde nur eingeschränkt verwendet werden können (DICKERSON, 1993).

Daher wurde im Institut für Agrartechnik Bornim ein Verfahren entwickelt, bei dem Produkteigenschaften, Klimabedingungen und Strömungsverhältnisse getrennt betrachtet werden. Dadurch eröffnen sich Möglichkeiten, Produkteigenschaften und deren Veränderungen frei von allen Einflüssen der Umgebung zu analysieren (LINKE, 1997). In Abhängigkeit von der Lufttemperatur, der Luftfeuchte und den Umströmungsbedingungen, die durch den Widerstand der Grenzschicht zwischen Produkt und Umgebung charakterisiert werden, stellt sich im Ergebnis von Wasserrumverteilungen im Produkt eine typische Wasserpotentialverteilung ein (Abb. 5).

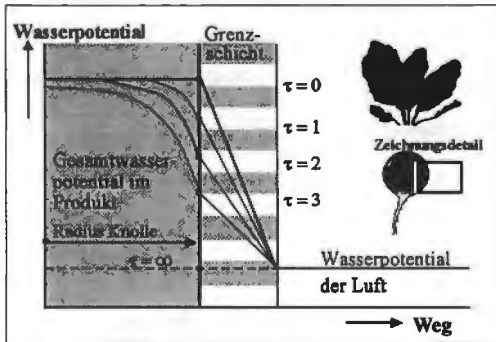


Abb.5: Instationäre Wasserpotentialverteilung am Beispiel von Radiesknollen

Der Grenzschichtwiderstand, der ausschließlich von der Form, der Oberflächenbeschaffenheit und den Abmessungen des Produktes abhängig ist, kann in Vorversuchen bestimmt werden. Dazu werden wassergesättigte Produkte mit einer sichtbar feuchten Oberfläche gemessen, so daß der Gewebewiderstand über einen begrenzten Zeitraum nicht wirksam wird. Die gemessenen Werte werden zu cha-

Der Grenzschichtwiderstand, der ausschließlich von der Form, der Oberflächenbeschaffenheit und den Abmessungen des Produktes abhängig ist, kann in Vorversuchen bestimmt werden. Dazu werden wassergesättigte Produkte mit einer sichtbar feuchten Oberfläche gemessen, so daß der Gewebewiderstand über einen begrenzten Zeitraum nicht wirksam wird. Die gemessenen Werte werden zu cha-

rakteristischen Abmessungen in Beziehung gesetzt, damit bei dem eigentlichen Versuch nur noch diese Abmessungen erfasst werden müssen.

Bei bekanntem Grenzschichtwiderstand kann der Gewebewiderstand unter der Voraussetzung ermittelt werden, daß in dem hier betrachteten Zeitraum im Zentrum des Produktes ein annähernd wassergesättigter Zustand vorliegt. Dazu werden sichtbar oberflächentrockene Produkte, die an beliebiger Stelle in der Nach-

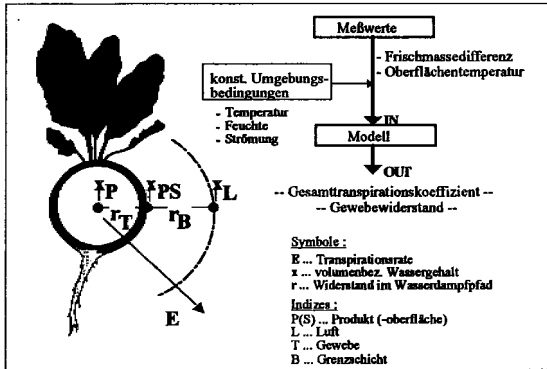


Abb. 6: Vereinfachtes Modell zur Bestimmung des Transpirationsverhaltens am Beispiel von Radiesknollen

ernte entnommen werden können, untersucht. Bei konstanten An- und Umströmungsbedingungen (z. B. natürliche Konvektion) werden der Frischmasseverlust pro Zeiteinheit (einige Minuten) und die Oberflächentemperatur ge-

messsen. Die Lufttemperatur und die Luftfeuchte in ausreichender Entfernung zum Produkt müssen gleichfalls bekannt sein oder konstant gehalten werden. Aus diesen Informationen ist es möglich, den Gesamttranspirationskoeffizienten und den Gewebewiderstand zu errechnen (Abb. 6). Auf der Grundlage der beschriebenen Messungen ist es auch möglich einen äusseren Wasserzustand zu ermitteln, der unabhängig von den Klimabedingungen im Meßzeitraum ist (LINKE und SCHREINER, 1997; LINKE et al., 1997).

Während der Gesamttranspirationswiderstand Eigenschaften der umgebenden Luft (Grenzschicht) und Produkteigenschaften beinhaltet, ist der Gewebewider-



stand ( $r_T$ ) eine reine Produkteigenschaft. Dieser Widerstand soll zunächst als mittlerer Gesamtwiderstand interpretiert werden. Das Verfahren läßt prinzipiell auch die Analyse einzelner Gewebeschichten (evtl. Verpackungsmaterialien) hinsichtlich ihrer Wasserdampfdurchlässigkeit zu.

Eigene Untersuchungen zeigen, daß der Anfangsgewebewiderstand (nach der Ernte) von verkaufsfähigen Möhren in Abhängigkeit vom Alter und von anderen Vorerntebedingungen (Klima, Bewässerung, Düngung, ...) zwischen 1 s/cm und 5 s/cm liegt. Junge Möhren mit kleinerem Widerstand zeigen unter gleichen Umgebungsbedingungen ein anderes Nachernteverhalten als ältere Möhren. Im Verlauf der Entwicklung geht der Gewebewiderstand nach Erreichen eines Maximums wieder etwas zurück (LINKE, 1998).

In der Nachernte nimmt der Gewebewiderstand in dem interessierenden Frischebereich nahezu linear zu (Abb. 7). Am Beispiel der Veränderung des Gesamtwiderstandes von Möhren eines Anbausatzes werden dessen Bestandteile und der zeitliche Verlauf gezeigt. Solange sich die Strömungsbedingungen nicht verändern bleibt der Grenzschichtwiderstand konstant. Der zeitliche Anstieg des Gewebewiderstandes ist ausschließlich von den Klimabedingungen (Lufttemperatur, Luftfeuchte) abhängig.

Es ist noch nicht letztendlich geklärt, inwieweit es sich unter Nacherntebedingungen um eine scheinbare Änderung des Gewebewiderstandes infolge des nur begrenzt vorhandenen Wasservorrates im Produkt handelt. Unabhängig davon ergibt sich die Möglichkeit bei Nachernteuntersuchungen eine dynamische Betrachtungsweise anzuwenden. Wenn entsprechende Differenzmessungen vorgenommen werden, können somit technische Einrichtungen (Kälteanlagen, Verpackungen, ...) und technologische Verfahren (Waschen, Vorkühlen, ...) auf der Grundlage von Veränderungen des Wasserhaushaltes bewertet werden.

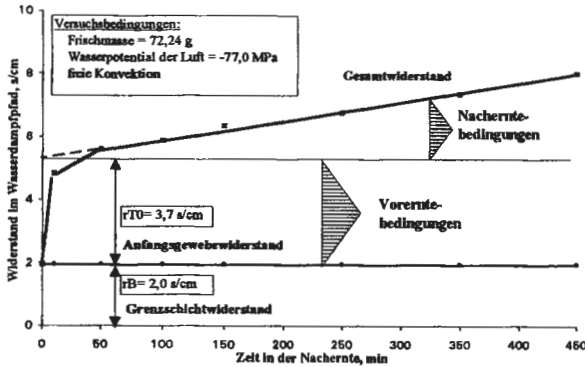


Abb. 7 : Zeitlicher Verlauf der Komponenten des Gesamtwiderstandes im Wasserdampfpfad in der Nachernte am Beispiel von Möhren

### Schlußbetrachtung

Für die Frische von Gemüse sind drei Komponenten von besonderer Bedeutung:

- die Konzentration an ernährungsphysiologisch wichtigen Inhaltsstoffen.
- das Alter des Produktes (Grad des Abbaus von Inhaltsstoffen)
- der Wasserzustand des Produktes.

Der Wasserzustand spielt für das Frischeempfinden bei all den Gemüsearten die hohe Transpirationsverluste aufweisen eine entscheidende Rolle. Im Frischmarkt-bereich, der den Zeitraum von wenigen Tagen nach der Ernte einschließt, sind zuverlässige Aussagen zur Frische von Gemüse über die Messung des Wasserzustandes möglich. Längere Zeiten und höhere Produkttemperaturen erfordern die Einbeziehung von inneren Parametern, um Aussagen zur Frische zu erhalten.

Die Messungen des Produktwasserpotentials und die Bewertung des Transpirationsverhaltens können zur Bestimmung der Produktqualität herangezogen werden. Sie sind auch einsetzbar, um Nacherntetechnik und -technologien auf der Grundlage von Veränderungen der Produkteigenschaften zu bewerten.

Ein sicheres, einfaches und für alle Gemüsearten gleichermaßen anwendbares nicht destruktives Meßverfahren zur Bestimmung des Wasserzustandes gibt es jedoch nicht.

## Literatur

- BRÜCKNER, B., AUERSWALD, H. und SCHONHOF, I. 1997: Qualitätsanforderungen an Gemüse seitens der Verbraucher. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 20, S. 137- 147.
- DICKERSON, R.W. 1993: Thermal Properties of Foods. IN: ASHRAE- Handbook - Fundamentals (Parsons und Forman, Herausg.), ASHRAE Inc. Atlanta, USA, Kap. 30.
- HERPPICH, W.B., MEMPEL, H. 1999: Wasserzustand und mechanische Eigenschaften von Möhren; Einfluß der Lagerung bei unterschiedlichen Luftfeuchten. 34. Vortagstagung der DGQ, Freising-Weihenstephan. In diesem Band.
- HERPPICH, W.B., MEMPEL, H. and GEYER, M. 1999: Effects of mechanical and climatic stress during postharvest handling on tissue water relation of carrots. *Postharvest Biology and Technology* 16: 43-49.
- LINKE, M. 1997: Modelling and Predicting the Postharvest Behaviour of Fresh Vegetables. IN: *Mathematical and Control Applications in Agriculture and Horticulture* (Munack & Tantau, Herausg.), Pergamon Press, Oxford, UK, S. 283-288.
- LINKE, M. 1998: Measurement and Modelling of Produce Responses in Postharvest Effectuated by Preharvest Parameters. IN: *Control Applications in Post-harvest and Processing Technology* (Farkas, Herausg.), Gödöllö, Ungarn, (ISBN 963 8140 69 0), S. 1-6.
- LINKE, M. und SCHREINER, M. 1997: Einfluß des Nachernteklimas auf Qualitätsveränderungen bei leicht verderblichem Gemüse. DGQ-XXXII. Vortagstagung, Wädenswil, Schweiz, S. 239-242.
- LINKE, M., HUYSKENS-KEIL, S. und SCHREINER, M. 1997: Eine komplexe Kenngröße zur objektiven Bewertung der Nacherntqualität bei Gemüse. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 20, S. 149- 158.
- MEMPEL, H. und GEYER, M. 1999: Belastungstests mit Hilfe einer Universalprüfmaschine zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften an Möhren. 34. Vortagstagung der DGQ, Freising-Weihenstephan. In diesem Band.
- SASTRY, S. K., BAIRD, C. D. und BUFFINGTON, D. E. 1978: Transpiration Rate of Certain Fruits and Vegetables. *Transactions of ASHRAE* 84, S. 237-255.
- SCHREINER, M., LINKE, M. und HUYSKENS, S. 1996: Nacherntequalitätskriterien bei Kopfsalat (*Lactuca sativa* L. var. *capitata* L.). *Bornimer Agrartechnische Berichte* 8, S. 33-49.
- VON WILLERT, D.J., MATYSSEK, R. und HERPPICH, W.B. (1995) *Experimentelle Pflanzenökologie: Grundlagen und Anwendungen*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.



DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR QUALITÄTSFORSCHUNG  
(PFLANZLICHE NAHRUNGSMITTEL) E. V.  
c/o Lehrstuhl für Obstbau TUM 85350 Freising

XXXIV. VORTRAGSTAGUNG, FREISING-WEIHENSTEPHAN, 1999

## Wasserzustand und mechanische Eigenschaften von Möhren; Einfluß der Lagerung bei unterschiedlichen Luftfeuchten

*W.B. Herppich und H. Mempel*

Institut für Agrartechnik Bornim e.V., Abt. Technik im Gartenbau

*Water relations and mechanical properties of carrots; effects of storage at different air humidities*

### **Abstract**

*Water is a major component of internal and external quality of perishable horticultural products. A high water content denotes fresh and crisp fruits and vegetables. Thus, water relations link physical and physiological properties of the product. During the postharvest handling carrots are exposed to many mechanical and climatic impacts which negatively affect water relations and hence reduce freshness and crispness. Using the pressure bomb technique as well as an instron type universal testing device the root water potential and the modulus of elasticity were non-destructively determined to monitor the changes in these important quality parameters during storage at different air humidities. By means of pressure-volume analysis the relationship between tissue elasticity and water potential as well as its components was investigated in detail. The results may help to objectively quantify the very subjective parameter freshness and crispness, thus, allowing to characterise their changes during post-harvest.*

Max-Eyth-Allee 100, D-14469 Potsdam

Tel.: 0331/56 99 620, Fax.: 0331/54 96 364, e-mail: wherppich@atb-potsdam.de

## **Einleitung**

Wasser ist ein zentraler Parameter der inneren und äußeren Qualität leicht verderblicher gartenbaulicher Produkte (SCHREINER, LINKE und HUYSKENS 1996). Ein hoher Wassergehalt kennzeichnet beispielsweise frisches und knackiges Obst und Gemüse. Da aber die Knackigkeit eines Produktes auch von dessen Gesamtstruktur und der Zellwandbeschaffenheit abhängig ist (SCHREINER et al. 1996), verbindet gerade der Wasserzustand die physiologischen und die physikalischen Eigenschaften des Produktes. So läßt sich etwa das wasservolumenbezogene Elastizitätsmodul, ein Maß für die Gewebeelastizität, als eine Funktion des Druckpotentials (oder Turgors) ermitteln (VON WILLERT, MATYSSEK UND HERPPICH 1995). Damit bieten Messungen von Wasserzustandsparametern und mechanischen Produkteigenschaften eine Möglichkeit, die eher subjektiven Eindrücke Frische und Knackigkeit und deren Veränderungen objektiv zu beschreiben.

Von der Ernte bis zum Verkauf sind Möhren einer Vielzahl von mechanischen und klimatischen Belastungen ausgesetzt, die den Wasserzustand negativ beeinflussen (HERPPICH, MEMPEL und GEYER 1999) und damit Frische und Knackigkeit mindern. Der Einfluß der Lagerung bei unterschiedlichen Luftfeuchten auf diese qualitätsbestimmenden Produkteigenschaften wurde durch Messung des Wurzelwasserpotentials mit der Druckbombe und der mechanischen Gewbeeigenschaften mit einem Universalprüfgerät nichtdestruktiv und parallel erfaßt. Mittels der sogenannten Druck-Volumen (PV)- Analyse wurde der Zusammenhang zwischen der Gewebeelastizität und dem Wassergehalt bzw. dem Wasserpotential und seiner Komponenten bei einzelnen Möhren näher untersucht.

## **Material und Methoden**

Für die Versuche wurden in einem Praxisbetrieb angebaute Möhren (Nanthy, F1-Hybride) verwendet. Diese wurden handgeerntet, mit dem Messer vom Laub getrennt, vorsichtig gewaschen und entweder gleich gewogen und für 2 Tage bei 18°C und konstanten relativen Feuchten (98% bzw. 90%) gelagert oder vor dem Einlagern durch wiederholtem Fall (24 mal aus 30 cm Höhe) von einem Förderband auf ein Gurtband definiert mechanisch belastet.

Das Wurzelwasserpotential wurde mit einer Scholanderbombe (Plant Water Status Console 3000, Soilmoisture, Santa Barbara, USA) bestimmt. Nach Abschneiden der Wurzelspitze wurde die Möhre so in den Druckzylinder eingebaut, daß nur ein kleiner Teil aus der Silikondichtung herausah. Dann wurde der Druck in der Bombe langsam erhöht, bis der Wasserfaden wieder an der Schnittfläche auftauchte und damit der Gleichgewichtsdruck, ein Maß für ein mittleres Gewebewasserpotential, erreicht war. Mittels Druck-Volumen (PV)-Analyse wurde weiterhin das Wasserpotential in die Komponenten „übersetzt“ und das Elastizitätsmodul ermittelt (vgl. VON WILLERT et al. 1995). Dabei wurde während einer kontrollierten Austrocknung die Änderung von Frischmasse und Wasserpotential in bestimmten Intervallen erfaßt. Analysiert wurden die Daten mittels eines Computerprogramms (HERPPICH 1989), das die Extrapolation des Frischgewichtes bei Wassersättigung nach einem exponentiellen Modell und der osmotischen Potentiale nach dem van't Hoff'schen Gesetz kombiniert.

Die Bestimmung der Produktelastizität ganzer, intakter Möhren erfolgte mit einer Zwick Materialprüfmaschine (Zwicki 1120, Zwick, Ulm). Das Elastizitätsmodul wurde nach Mohsenin berechnet (vgl. MEMPEL und GEYER 1999).

## Ergebnisse

Handgeerntete Möhren sind frisch und knackig und besitzen ein hohes Wasserpotential und Druckpotential (Abb. 1). Schon nach einer zweitägigen Lagerung bei sehr hoher Feuchte (98%) nehmen beide Parameter signifikant ab. Die Auswirkungen einer zusätzlichen mechanischen Belastung durch wiederholten Fall auf ein Gurtband werden jedoch erst bei niedrigeren Luftfeuchten (90%) deutlich. So behandelte Möhren sind nach zwei Tagen Lagerung weder frisch noch knackig.

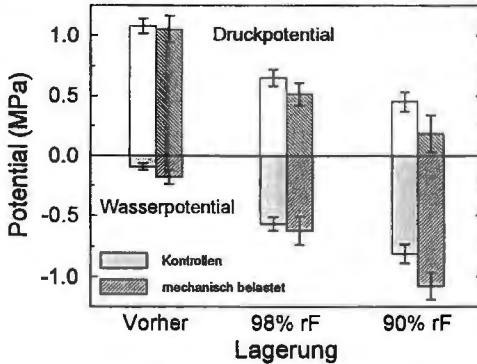
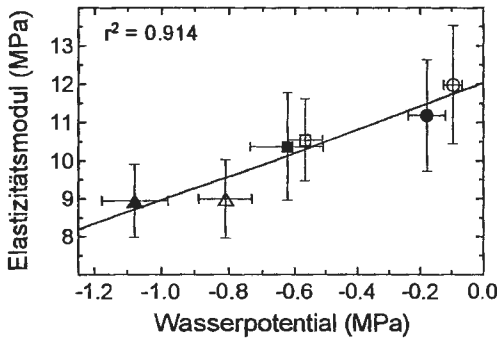


Abb. 1: Wasserpotential und Druckpotential von handgeernteten Kontrollen und mechanisch belastete (Fall auf Gurtband, 24 mal aus 30 cm) Möhren, vor und nach der Lagerung ( $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bei 98% bzw. 90% relativer Luftfeuchtigkeit.

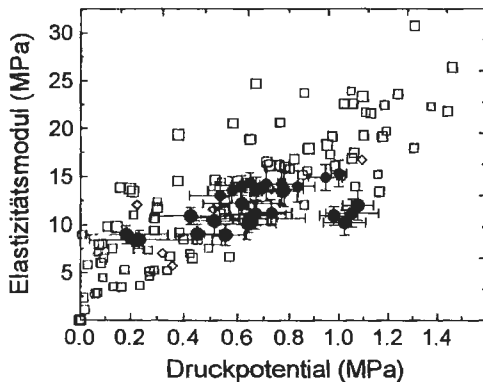
Die unter diesen Umständen meßbare Reduktion des Wasserpotentials ist hoch mit der Abnahme des mit der Universalprüfmaschine gemessenen Elastizitätsmodul korreliert (Abb. 2). Bei niedrigerer Luftfeuchte gelagerte Möhren besitzen ein geringeres Elastizitätsmodul. Das heißt, sie haben ein objektiv messbar elastischeres Gewebe, sie sind weicher. Der Unterschied zwischen mechanisch belasteten und unbelasteten Möhren ist bei diesem Parameter, im Gegegensatz zum Wasserpotential, allerdings nicht deutlich.

Mit dem Rückgang des Druckpotentials nimmt die Gewebeelastizität zu und damit das Elastizitätsmodul ab. Dies zeigt sich weitestgehend unabhängig davon,



**Abb. 2:** Wasserpotential und Elastizitätsmodul (Zwick) frischer (offene Symbole) und mechanisch belasteter Möhren (geschlossene Symbole vor (Kreise) bzw. nach der Lagerung (2 d) bei 98% rF (Vierecke) bzw. 90% rF (Dreiecke) bei 18°C.

ob dieser Zusammenhang für einzelne Möhren über den gesamten Turgorbereich mittels PV-Analyse oder aber mit der Universalprüfmaschine an vielen verschiedenen Wurzelrüben bestimmt wurde (Abb. 3).



**Abb. 3:** Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und Druckpotential. Die Elastizitätsmodule wurden entweder mit Hilfe der PV-Analyse (Vierecke) oder mit der Zwick ermittelt (Kreise). Letztere Ergebnisse stellen die Mittelwerte von Messungen an je 10 Möhren dar. Die entsprechenden Druckpotentiale wurden aus den Wasserpotentialen derselben Möhren ermittelt.

## Diskussion

Wie die hohe Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul und den Wasserzustandsparametern zeigt, wird die Beeinträchtigung der beiden wichtigen



Produktqualitätsparameter Frische und Knackigkeit während einer kurzzeitigen Lagerung bei ungünstigem Klima in hohem Maße von der Reduktion des Wasserpotentials bzw. des Druckpotentials bestimmt. Dies und die gute Übereinstimmung der Abhängigkeit der mit zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden erfaßten Elastizitätsmoduli vom Druckpotential bestätigen, daß Änderungen der mechanischen Gewebeeigenschaften nahezu ausschließlich auf die des Wasserzustand zurückzuführen sind (FALK, HERTZ und VIRGIN 1958).

Die Auswirkungen mechanischer und klimatischer Belastungen auf die Frische und die Knackigkeit von Möhren lassen sich durch die Analyse des Wasserzustandes mit der Druckpumpe in Kombination mit einer Messung der Gewebeelastizität mit einer Universalprüfmaschine nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ charakterisieren. Damit bietet sich die Möglichkeit, diese Qualitätsparameter und deren Änderung objektiv zu bewerten. Da hierbei ganze, intakte Möhren verwendet werden, sind beide zerstörungsfreie Bestimmungen schnell.

### Literatur

- FALK, S., HERTZ, C. H., and VIRGIN, H. I. 1958: On the relationship between turgor pressure and tissue rigidity. I. Experiments on resonance frequency and tissue rigidity. *Physiologia Plantarum* 11: 802-817.
- HERPPICH, W.B. 1989: CAM-Ausprägung in *Plectranthus marruboides* Benth. (Fam. Lamiaceae). Einfluß der Faktoren Licht, Blattemperatur, Luftfeuchtigkeit, Bodenwasser- und Blattwasserzustand. Inaugural-Dissertation an der WWU Münster.
- HERPPICH, W.B., MEMPEL, H. and GEYER, M. 1999: Effects of mechanical and climatic stress during postharvest handling on tissue water relation of carrots. *Postharvest Biol. Technol.* 16: 43-49.
- MEMPEL, H. and GEYER, M. 1999: Belastungstest mit einer Universalprüfmaschine zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften an Möhren. 34. Vortagstagung der DGQ, Freising-Weihenstephan. In diesem Band.
- SCHREINER, M., LINKE, M. und HUYSKENS, S. 1996: Nacherntequalitätskriterien bei Kopfsalat (*Lactuca sativa* L. var. *capitata* L.). *Bornimer Agrartechnische Berichte* 8, 33-49.
- VON WILLERT D.J., MATYSSEK R. UND HERPPICH W.B. (1995) Experimentelle Pflanzenökologie: Grundlagen und Anwendungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart



## Chlorophyllfluoreszenzmessung zur Bewertung von Kälteschäden nach der Ernte

*A. Magnussen, J. Weichmann*

Fachgebiet für Gemüsebau, TU München-Weihenstephan  
Nachernthysiologie und Rohstoffqualität  
Versuchsstation Dürnast; D-85350 Freising

*Chlorophyll fluorescence measurements for the determination of postharvest chilling injury*

### *Abstract:*

*The photosynthetic capacity of pickling cucumber fruit was determined non-destructively by measuring the chlorophyll fluorescence. The optimal quantum yield of photosystem II (Fv/Fm), as an indicator of the physiological status of the plant and plant organs respectively, provides information about the quality of pickling cucumber fruit.*

*The fruit were stressed at storage of seven days at different temperatures (0.5°C, 6.5°C and 13°C). Before and following storage, the optimal quantum yield was determined and compared to fruit damage.*

*By use of fluorescence measurement stress intensity of pickling cucumbers could be quantified. Quality reduction by chilling injury or stage of senescence could be proved by fluorescence signals. The Fv/Fm ratio was highly correlated with fruit damage. The higher the Fv/Fm ratio, the better the fruit quality.*

### **Einführung**

Durch Messung der Chlorophyllfluoreszenz wird die Leistung des Photosyntheseapparates grüner Pflanzen beschrieben. Verschiedene Streßsituationen spiegeln sich in einer verringerten Effizienz des Photosystems II (PS II), ausgedrückt durch den Parameter Fv/Fm, wider.

Die Photosyntheseleistung von Einlegegurkenfrüchten wurde durch die Messung der Fluoreszenz ermittelt. Während eines die Photosynthese sättigenden Lichtblitzes wird die Fluoreszenzabstrahlung am intakten Pflanzenorgan gemessen und daraus die photochemische Quantenausbeute (Fv/Fm) des Photosystems II des dunkeladaptierten Pflanzenorgans errechnet. Die Höhe dieser Quantenausbeute gibt Aufschluß über den physiologischen Zustand der Pflanze oder des Pflanzenorgans (KAPUTSKA 1993, KRAUSE und WEIS 1991, LICHTENTHALER und RINDERLE 1988, SCHREIBER und BILGER 1987). Fluoreszenzmessungen wurden auch als Nachweismethode für „Kältestreß“ an verschiedenen Pflanzen eingesetzt (AGATI et al. 1996, LARCHER und NEUNER 1989, HETHERINGTON und ÖQUIST 1988, MAC RAE et al. 1986, SMILLIE und HETHERINGTON 1983).

Einlegegurkenfrüchte gehören zu den kälteempfindlichen Gemüsearten (KRUG, 1991). Durch Temperaturen unter 13°C, die längere Zeit auf die Früchte einwirken, werden die Früchte irreversibel geschädigt. Mittels der Chlorophyllfluoreszenz war es möglich den Grad des Kälteschadens zu quantifizieren.

### **Material und Methoden**

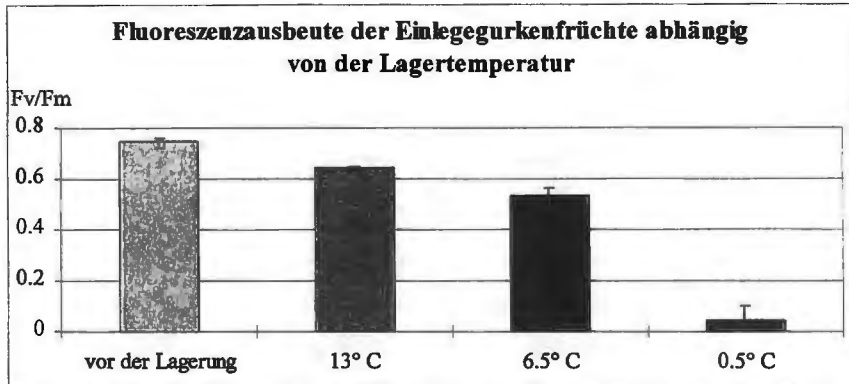
Es wurden Einlegegurkenfrüchte der Sorten 'Mathilde', 'Crispina', 'Othello', 'Musica' und 'Cantate' bei drei konstanten Temperaturen (0.5°C, 6.5°C, 13°C) für eine Dauer von sieben Tagen und anschließend bei 20°C für einen weiteren Tag gelagert.

Jeweils 20 Früchte pro Sorte und Behandlung wurden auf ihr Fluoreszenzverhalten vor und nach der Lagerung untersucht.

Die Chlorophyllfluoreszenz wurde ermittelt, indem mit einem Modulations-Fluorometer (PAM 2000, Walz) ein sättigender Lichtblitz auf die dunkeladaptierte Gurkenfrucht abgegeben wurde. Dabei wurde die Grundfluoreszenz ( $F_0$ ) und die maximale Fluoreszenz ( $F_m$ ) gemessen, sowie  $F_v/F_m$ , das ist das Verhältnis der variablen ( $F_v$ ) zur maximalen Fluoreszenz, errechnet. Die variable Fluoreszenz ist die Differenz aus der maximalen und der Grundfluoreszenz ( $F_m - F_0$ ). Der Parameter  $F_v/F_m$  bedeutet die Effizienz der Quantenausbeute des Photosystems II bei der Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie.  $F_v/F_m$  gilt allgemein als Indikator für den Zustand des Photosyntheseapparates eines dunkeladaptierten grünen Pflanzenorgans und gibt somit über den Zustand des gesamten pflanzlichen Organismus Aufschluß. Eine weitere Bewertung des Zustandes der Gurkenfrüchte erfolgte durch eine subjektive Bonitur nach der Lagerung. Die geschädigten Früchte wurden gezählt und nach der Höhe ihrer Schädigung bewertet. Aus Zahl und Intensität der Schädigung wurde der „Schädigungsgrad“ errechnet.

## Ergebnisse

Die Intensität der Streßeinwirkung auf die Gurkenfrüchte ließ sich mittels der Chlorophyllfluoreszenz nachweisen. Es zeigte sich eine deutliche Abstufung zwischen den Behandlungen der Früchte (Abbildung 1)



**Abbildung 1:** Die Quantenausbeute des PS II der ungestreßten Einlegegurken vor der Lagerung und der gestreßten Einlegegurkenfrüchte nach der Lagerung bei drei Lagertemperaturen mit unterschiedlicher Streßwirkung. (Mittelwert von fünf Sorten)

Die ungeschädigten Früchte vor der Lagerung, also die Früchte mit der geringsten Streßbelastung, zeigten die vergleichsweise höchste photochemische Effizienz. Der Mittelwert von Fv/Fm der fünf Sorten lag bei 0.75.

Nach Lagerung bei einer Lagertemperatur von 13°C, die noch nicht im kälteschädigenden Temperaturbereich liegt, zeigten die Gurkenfrüchte eine geringere Quantenausbeute des PS II als die ungelagerten Früchte, jedoch eine signifikant höhere Quantenausbeute, als Früchte, die bei niedrigeren Temperaturen gelagert wurden. Das Verhältnis Fv/Fm erreichte einen durchschnittlichen Wert von 0.64.

Nach Lagerung bei 6.5°C war eine deutlich verringerte Photosyntheseleistung gegenüber frischen Früchten zu beobachten. Bei Einlegegurken, die bei dieser Temperatur gelagert wurden, waren leichte Kälteschadenssymptome zu sehen. Die photochemische Effizienz erreichte hier nur einen Wert von 0.53, sie lag jedoch noch signifikant über der photochemischen Effizienz der bei 0.5°C gelagerten Früchte.

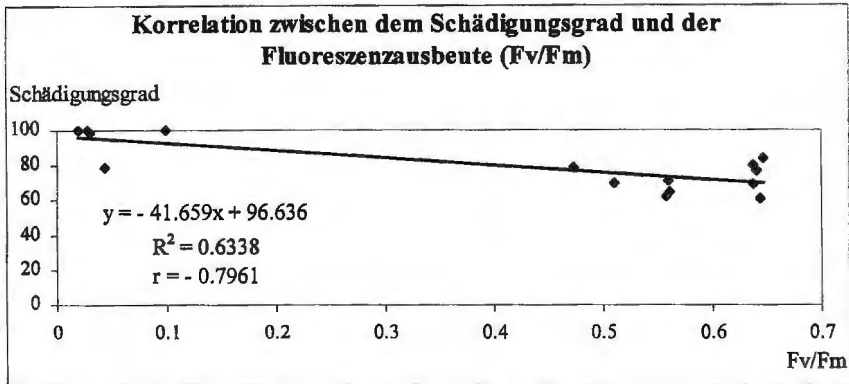
Bei dieser Temperaturstufe, die für die Gurkenfrüchte die höchste Streßbelastung darstellte, zeigten die Gurkenfrüchte deutliche Kälteschadenssymptome, wie „Ablösen der Fruchtschale“ und „Weichwerden des Gewebes“. Die Quantenausbeute des PS II war bei diesen stark geschädigten Früchten extrem gering und erreichte bei den fünf untersuchten Sorten nur einen durchschnittlichen Wert von 0.04.

Zwischen den vier Behandlungsstufen bestanden bezüglich der photochemischen Effizienz signifikante Unterschiede, die fünf Sorten unterschieden sich nicht signifikant voneinander (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Die photochemische Effizienz der untersuchten Sorten (gleiche Buchstaben bedeuten keine Abweichung auf dem Signifikanzniveau  $\alpha = 0.05$ )

Sorte	Lagerbedingungen			
	frisch	7d bei 13°C	7d bei 6.5°C	7d bei 0.5°C
Mathilde	0.7527 a	0.6434 b	0.5606 c	0.0432 d
Cripina	0.7541 a	0.6370 b	0.4736 c	0.0277 d
Othello	0.7520 a	0.6400 b	0.5581 c	0.0297 d
Musica	0.7594 a	0.6462 b	0.5600 c	0.0191 d
Cantate	0.7223 a	0.6375 b	0.5106 c	0.0993 d

Die Chlorophyllfluoreszenz der Früchte korrelierte hoch mit dem Schädigungsgrad (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Korrelation zwischen Schädigungsgrad und Quantenausbeute des PS II (Fv/Fm) der gelagerten Einlegegurkenfrüchte (R<sup>2</sup>: Bestimmtheitsmaß, r: Korrelationskoeffizient).

Die Korrelation war negativ ( $r = -0.80$ ), was bedeutet, daß eine Verringerung der photochemischen Effizienz (Fv/Fm) auf einen höheren Schädigungsgrad, beziehungsweise auf einen schlechteren Zustand der Früchte hinweist.

### **Diskussion**

Die einzelnen Behandlungsstufen (ungelagerte Früchte und gelagerte Früchte bei drei Lagertemperaturen) ließen sich anhand der Chlorophyllfluoreszenzmessung gut unterscheiden.

Die ungestreßten Früchte vor der Lagerung hatten die höchste photochemische Effizienz der vier Behandlungen. Die leicht gestreßten Gurkenfrüchte der 13°C-Temperaturstufe zeigten ein um 14% geringeres Meßergebnis von Fv/Fm.

Da die Früchte bei dieser Temperaturstufe nicht kältegeschädigt wurden, ist der einzige Streßfaktor, der auf diese Früchte einwirkte, die natürliche Seneszenz der Gurkenfrüchte, die sich durch diese leichte Abnahme der Quantenausbeute des PS II widerspiegelt. Dies entspricht den Ergebnissen von SCHOUTEN et al. (1997), die einen Zusammenhang zwischen der photochemischen Effizienz und dem biologischen Alter von Salatgurkenfrüchten ermittelten. Bei anderen Pflanzenarten wurden entsprechende Ergebnisse erzielt. SONG et al. (1997) fanden bei der Apfelfrucht eine Abhängigkeit der Abnahme von Fv/Fm vom Fruchtalter, LU und ZHANG (1998) stellten an Weizenblättern eine leichte Abnahme der photochemischen Effizienz aufgrund von Seneszenz fest.

Die Lagertemperatur von 6.5°C liegt deutlich im schädigenden Temperaturbereich der kälteempfindlichen Einlegegurken. Die Streßbelastung war für die Gurkenfrüchte sehr hoch, was durch eine starke Verringerung der photochemischen Effizienz sichtbar wird. Die Quantenausbeute des PS II der bei dieser Temperatur gelagerten Gurkenfrüchte betrug nur noch 71% der ungelagerten Früchte. Eine noch stärkere Streßbelastung stellte die Lagerung bei 0.5°C dar. Bei dieser Temperatur war die photochemische Effizienz im Vergleich zur ungestreßten Variante um 94% reduziert. Die extrem hohe Streßbelastung der Gurkenfrüchte wirkte sich demnach erheblich auf die photochemische Effizienz aus.

Mit Einlegegurkenfrüchten wurden bisher keine vergleichbaren Untersuchungen durchgeführt. Mit anderen kälteempfindlichen Pflanzen wurden jedoch übereinstimmende Ergebnisse erzielt. STREB et al. (1996) konnten bei kälte- und ozongestreßten Salatgurkenpflanzen eine starke Abnahme des Fv/Fm-Wertes feststellen. Bei kältegestreßten Maispflanzen wird



ebenfalls eine Reduktion von Fv/Fm beschrieben (HALDIMANN 1997, ANDREWS et al. 1995, HETHERINGTON und ÖQUIST 1988). Ebenso wurde eine Verringerung der photochemischen Effizienz (Fv/Fm) nach einer Kältebehandlung der Pflanzen bei Tomate (JUNG und STEFFEN 1997), Baumwolle (PERERA et al. 1995), Kartoffel (KRISTJANSDOTTIR und MERKER 1993) und Reis (BERTIN et al. 1997) festgestellt.

### **Zusammenfassung**

Die Photosyntheseleistung von Einlegegurkenfrüchten wurde, als Indikator für deren physiologischen Zustand, durch die Messung der photochemischen Effizienz des Photosystems II (Fv/Fm) ermittelt und in Beziehung zum Schädigungsgrad der Früchte gesetzt.

Die Messung der Chlorophyllfluoreszenz eignete sich zum Quantifizieren verschiedener Streßbelastungen der Einlegegurkenfrucht. Eine Verschlechterung der Qualität, sowohl durch Kälteschaden, als auch durch Seneszenz, konnte mittels der Fluoreszenzmessung nachgewiesen werden.

Die Höhe der photochemischen Effizienz (Fv/Fm) war mit der Schädigung der Früchte hoch korreliert. Je höher der Wert von Fv/Fm war, desto besser war Qualität der Gurkenfrucht. Durch diese Abhängigkeit der Quantenausbeute des PS II von dem physiologischen Zustand der Gurkenfrüchte ist die Methode der Chlorophyllfluoreszenzmessung zur Qualitätsbewertung von Einlegegurkenfrüchten durchaus geeignet.

Diese Methode erlaubt, Qualitätsveränderungen an Gurkenfrüchten nachzuweisen, ohne die subjektive und zeitintensive Bonitur der Gurkenfrüchte durch Bewerten und Auszählen der geschädigten Früchte durchführen zu müssen.

## **Literatur:**

AGATI G., MAZZINGHI P., DI PAOLA M.L., FUSI F., CECCHI G.; 1996. The F685/F730 chlorophyll fluorescence ratio as indicator of chilling stress in plants. *Journal of plant physiology* **148** (3-4): 384-390

ANDREWS J.R., FRYER M.J., BAKER N.B.; 1995. Characterization of chilling effects on photosynthetic performance of maize crops during early season growth using chlorophyll fluorescence. *Journal of Experimental Botany* **46**(290): 1195-1203

BERTIN P., BOUHARMONT J., KINET J.M.; 1997. Somaclonal variation and improvement of chilling tolerance in rice: changes in chilling-induced chlorophyll fluorescence. *Crop Science* **37**(6): 1727-1735

HALDIMANN P.; 1997. Chilling-induced changes to carotenoid composition, photosynthesis and the maximum quantum yield of photosystem II photochemistry in two maize genotypes differing in tolerance to low temperature. *Journal of plant physiology* **151**(5): 610-619

HETHERINGTON S.E., ÖQUIST G.; 1988. Monitoring chilling injury: A comparison of chlorophyll fluorescence measurements, postchilling growth and visible symptoms of injury in *Zea mays*. *Physiologia Plantarum* **72**: 241-247

JUNG S., STEFFEN K.L.; 1997. Influence of photosynthetic photon flux densities before and during long-term chilling on xanthophyll cycle and chlorophyll fluorescence quenching in leaves of tomato (*Lycopersicon hirsutum*). *Physiologia Plantarum* **100**: 958-966

KATSUMI M.; 1991. Physiological modes of brassinolide action in cucumber hypocotyl growth. ACS-Symposium-series (American-Chemical-Society USA) **474**: 246-254

KRAUSE G.H., WEIS E.; 1991. Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: The Basis. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **42**, 313-349

KRISTJANSDOTTIR I.S., MERKER A.; 1993. Temperatur-related changes in chlorophyll fluorescence and contents of chlorophyll and carotenoids in Andean and European potato clones. *Plant Breeding* **111**(2): 148-154

KRUG, H.; 1991. Gemüseproduktion. Stuttgart, 541 pp.

LARCHER W., NEUNER G.; 1989. Cold-induced sudden reversible lowering of in vivo chlorophyll fluorescence after saturating light pulses. *Plant Physiology* **89**: 740-742

LICHTENTHALER H.K., RINDERLE U., 1988. The role of chlorophyll fluorescence in the detection of stress conditions in plants. *CRC Critical reviews in analytical chemistry* **19** (1): 29-85

LU C.M., ZHANG J.H.; 1998. Changes in photosystem II function during senescence of wheat leaves. *Physiologia Plantarum* **104**(2): 239-247

MAC RAE E.A., HARDACRE A.K., FERGUSON I.B.; 1986. Comparison of chlorophyll fluorescence with several other techniques used to assess chilling sensitivity in plants. *Physiologia Plantarum* **67**: 659-665.

PERERA N.H., HARTMANN E., HOLADAY A.S.; 1995. Regulation of cotton photosynthesis during moderate chilling. *Plant Science* **111**(2): 133-143

SCHOUTEN R.E., OTMA E.C., VAN KOOTEN O., TIJSKENS L.M.M.; 1997. Keeping quality of cucumber fruits predicted by biological age. *Postharvest biology and technology* **12**(2): 175-181

SCHREIBER U., BILGER W.; 1987. Rapid assessment of stress effects on plant leaves by chlorophyll fluorescence measurements. *Nato ASI Series Vol. G 15*, 27-53, *Plant response to stress*, Tenhunen J.D. et al. (eds.), Springer, Berlin Heidelberg

- SMILLIE R.M., HETHERINGTON S.E.;** 1983. stress tolerance and stress-induced injury in crop plants measured by chlorophyll fluorescence *in vivo*. Chilling, freezing, ice-cover, heat and high light. *Plant Physiology* **72**: 1043-1050
- SONG J., DENG W.M., BEAUDRY R.M., ARMSTRONG P.R.;** 1997. Changes in chlorophyll fluorescence of apple fruit during maturation, ripening and senescence. *HortScience* **32**(5): 891-896
- STREB P., SCHAUB H., FEIERABEND J.;** 1996. Latent oxidative stress responses or ozone-fumigated plants are enhanced by simultaneous cold exposures. *Zeitschrift für Naturforschung (Journal of Biosciences)* **51**(5-6): 355-362



## Kontrolle des Reifegrades und der äußeren Qualität von Früchten mit Hilfe optischer Messverfahren

*M. Zude, B. Herold, I. Truppel, M. Geyer, P. Lüdders\**

Institut für Agrartechnik Bornim e.V., \*Humboldt-Universität zu Berlin, FG Obstbau

### *Ripeness and visual quality determination by optical technique in fruits*

*The practical use of innovative measuring technique is studied to determine non-destructively the stage of fruit development. Preferably optical parameters from spectral reflectance and transmittance at the fruit skin and attached tissue might be used to achieve information on degree of ripeness as perceived by consumer.*

Postanschriften:

Max-Eyth-Allee 100, D-14469 Potsdam, Email: [mzude@atb-potsdam.de](mailto:mzude@atb-potsdam.de), \* Albrecht-Thaer-Weg 3, D-14195 Berlin

### **Zusammenfassung**

Zur zerstörungsfreien Bestimmung des Stadiums der Fruchtentwicklung von Äpfeln wird die Anwendung innovativer Meßprinzipien untersucht. Vor allem durch Messung spektraloptischer Kennwerte der Schalenreflexion sowie der Transmission im schalennahen Fruchtgewebe sollen Aussagen über den Reifegrad, wie er vom Konsumenten wahrgenommen wird, ermittelt werden.

## **Einführung**

In der Produktion und Vermarktung von Früchten sind in den letzten Jahren für jedes Stadium des Weges vom Baum in den Handel zerstörungsfrei arbeitende Verfahren zur Qualitätsbestimmung entwickelt worden. Die Bestimmung des aktuellen Stadiums in der Fruchtentwicklung bis zur Ernte kann anhand von Gaswechselfmessungen erfolgen. Die Fruchtrespiration und das Eintreten in ein Stadium mit erhöhter Stoffwechselaktivität bei klimakterischen Früchten bedingen und definieren die Fruchtentwicklung. Die Bestimmung der Respirationsrate sowie die vorangehend ansteigende Ethylensynthese wird in den Laboren von Forschungseinrichtungen standardmäßig durchgeführt und als Instrument zur Vorhersage des optimalen Erntetermins genutzt. Darüberhinaus können Gaswechselfmessungen nach der Ernte für die Qualitätskontrolle von Früchten bei der Lagerung eingesetzt werden. Für Gaswechselfmessungen sind jedoch ein erheblicher Aufwand beim Aufbau der Versuchsanlage sowie Erfahrungen des Bedienpersonals notwendig, so daß deren Realisierung in der Praxis nicht möglich ist. Erwerbsobstbauern beziehungsweise deren Berater führen bei Apfel eine Abschätzung des optimalen Erntetermins derzeit meist über den Streif-Index (STREIF, 1983) durch. Die Zusammenführung der jeweils aktuellen Fruchteigenschaften hinsichtlich Fruchtfleischfestigkeit, löslicher Trockensubstanz und Stärkedegradation zu einem Index hat sich etabliert, ist jedoch mit einer Zerstörung der Früchte verbunden. Weitere gängige Methoden zur Bestimmung des Stadiums in der Fruchtentwicklung bei Apfel sind die Bestimmung des Eintritts des T-Stadiums, die Temperatursummenmethode und die Abschätzung der Grund- und Deckfarbe. Diese Methoden sind zerstörungsfrei und mit wenig Aufwand durchzuführen, sind jedoch von der subjektiven Beurteilung des Anwenders abhängig und weisen daher eine hohe Varianz auf.

Auf dem weiteren Weg der Äpfel vom Baum zum Konsumenten, schließt sich nach der Ernte und Lagerung die Sortierung der Früchte an. Sortieranlagen sollten bestenfalls eine Unterscheidung in die Handelsklassen, definiert in den EG-Qualitätsnormen, realisieren. Hierzu ist ein Differenzieren der Äpfel nach Größe, Deckfarbe und zusätzlich für die Verpackung nach Gewicht erforderlich. Für den ostasiatischen Markt rentiert sich darüber hinaus eine Differenzierung nach Zuckergehalt. Zerstörungsfrei arbeitende Sortieranlagen sind in guter Qualität mit befriedigender Sortierleistung auf dem Markt verfügbar (BELLON et al., 1992 sowie Beiträge im vorliegenden Tagungsband).

Gelangen die Früchte in den Handel ist wiederum eine Lücke in den Möglichkeiten zur Qualitätskontrolle zu verzeichnen. Bei der Überprüfung des Wareneingangs kommt es aufgrund ungeschulten Personals häufig zu Fehleinschätzungen, die häufig in gerichtlichen Verfahren münden. Ein leicht zu handhabendes Meßinstrument mit eindeutiger Signalgebung an den Benutzer wäre hier wünschenswert. Für die zerstörungsfrei arbeitende Kontrolle im Großhandel können derzeit nur Härteprüfgeräte für die Messung der Fruchtfleischfestigkeit und Größen- bzw. Gewichtsmessungen verwendet werden. Desgleichen ist die Lage für die Kontrollen im Einzelhandel, wenn dem Konsumenten das Produkt dargeboten wird.

Ein neuer Ansatz verfolgt das Ziel, ein einfach zu bedienendes Instrument zu entwickeln, mit dessen Hilfe in der Apfelanlage zerstörungsfrei eine Kombination von unterschiedlichen Fruchteigenschaften analysiert werden kann: die Fruchtfleischfestigkeit, der Zuckergehalt sowie die Pigmentierung von Fruchtschale und schalennahem Zellgewebe. In europäischer Zusammenarbeit soll ein leicht tragbarer Instrumenten-Handschuh entwickelt werden, in dem Sensoren mit bekannter Technik (DEBAERDEMAEKER and WOUTERS, 1987;

BELLON et al., 1993; MCGLONE and KAWANO, 1998) für die Festigkeitsbestimmung (acoustic impulse response method), Zuckerbestimmung (NIR-Spektroskopie) und Pigmentanalysen (VIS-Spektroskopie) integriert sind.

### **Optische Messungen im sichtbaren Wellenlängenbereich**

Im Rahmen der Vortragsreihe wurde das Konzept der Abteilung Technik im Gartenbau des Instituts für Agrartechnik Bornim (ATB) für die Entwicklung eines Sensors zur Bestimmung der Pigmente bei Apfel und Pfirsich vorgestellt. Zur Beschreibung der Fruchtentwicklung bieten Farbmessungen einen interessanten Ansatz, da spezifisch um den Erntezeitpunkt herum starke Veränderungen der Grund- und Deckfarbe stattfinden (SMOCK, 1964; VÁRADY-BURGETTI, 1989). Wirkungsvoll und gängige Praxis ist dann auch die Bestimmung des Stadiums der Fruchtentwicklung durch den visuellen Vergleich der aktuellen Schalen- und Fruchtfleischfarbe mit sortenspezifischen Erfahrungswerten oder Farbtafeln.

Die Grundfarbe ist im äquatorialen Bereich relativ gleichmäßig über die Schalenoberfläche verteilt, ohne daß starke Unterschiede zwischen Sonnen- und Schattenseite auftreten. Saisonale Einflüsse sind im Vergleich zu anderen Parametern gering (SMOCK, 1964). Die Aufhellung der Grundfarbe ist bedingt durch verminderten Chlorophyllaufbau und kann durch den Vergleich mit Farbtafeln oder mit Erfahrungswerten abgeschätzt werden. Methoden für die quantitative Analyse des Chlorophyllgehaltes bei Früchten mit Hilfe von Fluoreszenz- (OBAID et al., 1996) oder Absorptionsmessungen sind in der Literatur beschrieben (MCCREE, 1981; BLANKE, 1998). Der zu entwickelnde Sensor soll ebenfalls die Absorption im Bereich von Chlorophyllbanden bzw. der Photosysteme (PS I bei 700 nm, PS II bei 680 nm) aufzeichnen. Darüber hinaus sollen Absorptionsbanden von delokalisierten Elektronen in den konjugierten Doppelbindungen bei Carotinen (445 nm) und an den funktionellen Gruppen der

Kohlenstoffringen bei Anthocyanen (535 nm) gemessen werden (HERZMANN, 1962; HERRMANN, 1990; BARDEN and BRAMLAGE, 1994).

Die Intensität der Deckfarbe, bedingt durch die Anthocyanakkumulation in der Schale, und deren Anteil auf der Fruchtoberfläche bestimmen überwiegend das visuelle Erscheinungsbild der Früchte. In der Gegenwart erfolgen Kontrolltätigkeiten im Handel, wie anhand der verschwindend geringen Anzahl der ansonsten durchgeführten Qualitätsanalysen belegt werden kann, überwiegend durch den visuellen Eindruck der Früchte.

Diese Vorgehensweise ist hinsichtlich der Verkaufszahlen effektiv, da sich der Konsument vorrangig aufgrund des Farbeindrucks der Früchte zum Kauf entscheidet. In den Handelsklassen wird diesem Kaufverhalten durch Angabe der sortenspezifischen Ausfärbung der Früchte entsprochen. Das Urteil des Konsumenten ist das Maß für die Genußreife einer Frucht. Das subjektive Empfinden des Konsumenten ist sein Urteil über die Frucht und ist in der Definition der Genußreife einer Frucht formuliert. Das Urteil des Konsumenten ist jedoch ein Spiegel dessen subjektiven Empfindens. Mit Kant argumentiert beschreibt dieses im freien Spiel der Erkenntniskräfte und Sinnesempfindungen gewonnene Urteil eigentlich einen Zustand des Konsumenten und nicht der Frucht. Ein Urteil über die Frucht reife vom Konsumenten ist demnach keine Beschreibung der Frucht eigenschaften, sondern der individuellen Befindlichkeit der Testperson. Dies kann bestätigen, wer mit nicht ausgebildeten Personen einen reproduzierbaren organoleptischen Test durchzuführen versucht hat. Wir, die ungebildeten Konsumenten sind es noch am ehesten gewohnt relativ reproduzierbare Aussagen über eine Farbe zu machen. Es besteht weiterhin eine starke Wechselwirkung zwischen dem subjektivem Urteil über die Frucht farbe und der Geschmacksprägung/-erinnerung des Konsumenten. Voraussagen für das



Urteil von Konsumenten über die Genußreife einer Frucht lassen sich demzufolge am ehesten über eine Analyse der Fruchtfarbe machen. Die von Testpersonen vorgenommene Unterscheidung in verschiedene Farbgruppen konnte bei Apfel mit einem Spektralphotometer nachvollzogen werden. Farbmessungen bieten demnach die Möglichkeit das subjektive Farbermpfinden des Konsumenten quantitativ zu bestimmen. Die Verwendbarkeit spektraloptischer Messungen bei Äpfeln zur Aufzeichnung des Reifegrades im Verlauf der Fruchtentwicklung und somit den Verkaufszahlen der Früchte scheint daher erfolgversprechend.

### **Möglichkeiten und Grenzen**

Das Stadium der Fruchtentwicklung kann mit Hilfe der meßbaren physiologischen Entwicklung definiert werden. Die Validierung von spektraloptischen Farbmessungen an der Fruchtschale und im schalennahen Bereich findet an Hand der aufgeführten Referenzmessungen statt, die im Verlauf der Fruchtentwicklung von Juni bis Oktober bzw. nach Lagerung bis Januar durchgeführt werden. Darunter sind chemische Analysen der Schalenfarbstoffe für Kalibrierzwecke sowie die gängigen Methoden zur Kontrolle der Fruchtentwicklung:

- 1 Reflexion der Fruchtschale und Transmission im schalennahen Fruchtgewebe im Verlauf der Fruchtentwicklung
- 2 Referenzanalysen zur Aufzeichnung der Fruchtentwicklung:
  - 2.1 Fruchtfleischfestigkeit (elastische Kompression & Penetrometer)
  - 2.2 Stärketest
  - 2.3 TSS (Refraktometrie)
  - 2.4 Gehalt an Chlorophyllen & Anthocyanen (chemische Analyse)
  - 2.5 Pektingehalt (chemische Analyse)
  - 2.6 Gaswechsel (CO<sub>2</sub>)

Als Material wird Apfel und Pfirsich verwendet. Bei Apfel haben wir uns entschieden für die Sorten 'Elstar' als in der Fruchtentwicklung schnellen Apfel weiterhin 'Cox Orange' und für 'Idared' bzw. 'Jonagold' als stabile Apfelsorten, mit dementsprechend weniger rasanten Veränderungen.

In Abbildung 1 ist die Reflexion der Fruchtschale, gemessen in einer Versuchsreihe 1998/99 dargestellt. Als Parameter werden auf der Ordinate die Differenz der Meßwerte im Wellenlängenbereich der Absorption von Photosynthesepigmenten (640 nm - 680 nm) und auf der Abszisse die Differenz der Meßwerte im Bereich der Anthocyanabsorption (500 nm - 560 nm) gezeigt. Es erfolgten Messungen an Früchten direkt am Baum zur Erntezeit (25.09.1999) sowie nach 12-wöchiger Kühlagerung (3 °C). In Abbildung 1 ist ein großer Sortenunterschied bei den absoluten Absorptionswerten sowie die deutliche Trennung der Stadien der Fruchtentwicklung zu erkennen.

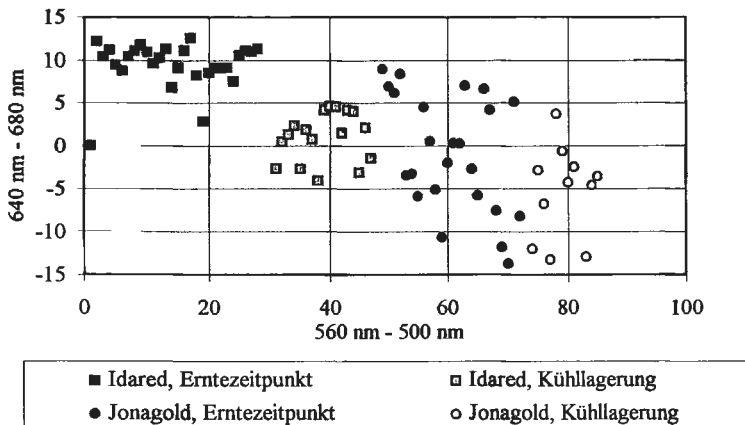


Abbildung 1: Aus Reflexionsspektren entnommene Daten des Bereiches der Chlorophyllabsorption und der Anthocyanabsorption, gemessen am Baum zum Erntetermin sowie nach 3-monatiger Kühlagerung bei den Apfelsorten 'Idared' und 'Jonagold'.

Am Baum ist im September noch ein hoher Chlorophyllgehalt sichtbar, während im Dezember der Chlorophyllgehalt abgenommen und gleichzeitig der Anthocyangehalt zugenommen hat. Gepflückt werden sollte bei noch hohem Chlorophyllgehalt sowie bereits guter Rotausfärbung. Unter diesen Bedingungen wird eine ausreichende Lagerfähigkeit erreicht. Spektraloptische Messungen können somit zum Zeitpunkt der Ernte als geeignete Methode zur Bestimmung des aktuellen Stadiums der Fruchtentwicklung eingesetzt werden.

Nach einer weiteren Kühlperiode von 10 Wochen erfolgte die Auslagerung. Wiederum wurden deutliche Unterschiede nach der relativ langen Periode im Lager gemessen (Abb. 3). Im Anschluß wurden die Äpfel 8 Tage in einem im Handel üblichen Verkaufsmöbel (Abb. 2) ausgelegt. Bei den Früchten war visuell eine deutliche Abnahme der „Knackigkeit“ festzustellen, was durch vermindertes Gewicht der Äpfel (Abb. 2) bestätigt wurde.

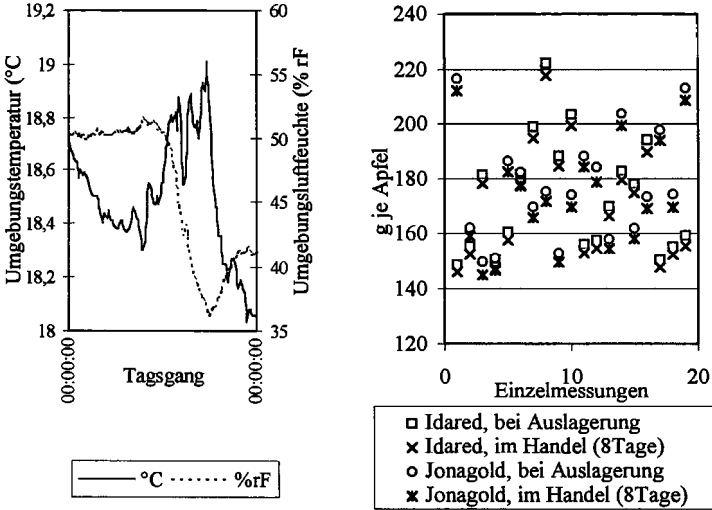


Abbildung 2: Umweltbedingungen im Verkaufsmöbel sowie Gewichtsabnahme einzelner Früchte bei 'Idared' und 'Jonagold'.

Veränderungen der Schalenfarbe konnten in diesen 8 Tagen jedoch nicht nachgewiesen werden (Abb. 3), so daß spektraloptische Messungen zur Kontrolle im Handel bei kurzen Lagerperioden vermutlich nicht als alleiniger Parameter ausreichen.

Der in der Entwicklungsphase befindliche Handschuh soll daher über verschiedene zerstörungsfrei arbeitende Sensoren verfügen. Durch eine geeignete variable Formel für die Sensorfusion, sollen die Sensordaten miteinander verknüpft werden, um im jeweiligen Fruchtstadium eine weitestgehend eindeutige Qualitätseinstufung zu erreichen.

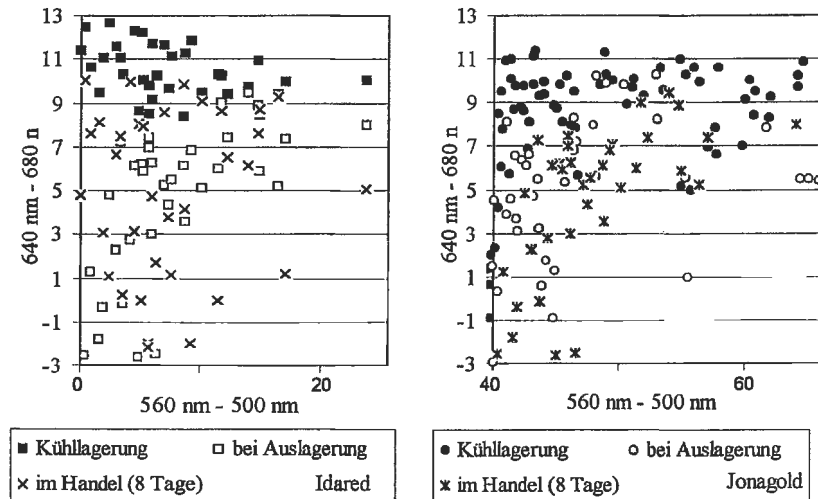


Abbildung 3: Aus Reflexionsspektren gewonnene Werte nach 3-monatiger Kühlung, Auslagerung nach weiteren 10 Wochen sowie weiteren 8 Tagen in einem Verkaufsmöbel.

### Ausblick

Wir entwickeln derzeit einen im Wellenlängenbereich von 400 bis 1000 nm messenden Sensor, der Daten zur Schalenfarbe sowie zur Lichtabsorption im schalennahen Zellgewebe der Früchte ermittelt.

Zunächst wird hierzu in einer Laboreinrichtung mit einem Spektrometermodul (MMS 1, Zeiss, Jena) gemessen. Über Glasfasern wird weißes Licht einer Halogenlampe auf die Schalenoberfläche im äquatorialen Bereich geleitet. Die spektrale Reflexion und Transmission wird mit Hilfe des Sensors nach Beugung an einem Gitter und Aufspaltung der einzelnen Wellenlängen über die Strahlungsdichte auf einer Diodenzeile gemessen. Die Auswertung erfolgt bei punktuellen Messungen in einem Fruchtstadium direkt über die von der Diodenzeile wahrgenommene Intensität. Für den geplanten Handschuh muß später eine Miniaturisierung des Sensors stattfinden. Dazu wird geprüft, ob das Meßsystem durch Auswahl einiger weniger Wellenlängen vereinfacht und dadurch leichter in den Handschuh integriert werden kann.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu gewährleisten ist der Kontakt des Sensorkopfes im äquatorialen Bereich der Fruchtoberfläche Voraussetzung.

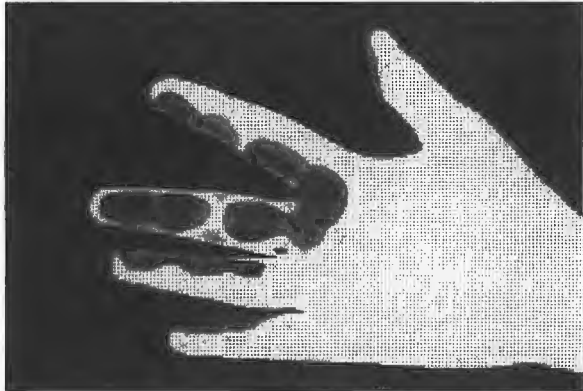


Abbildung 4: Thermographische Aufnahme des Hand-Frucht-Kontaktes beim Pflückvorgang der Früchte vom Baum.

Eine hierfür sinnvolle Sensoranordnung wurde anhand von Thermographie-Images, aufgenommen mit einer Infrarot-Kamera (VarioScan mit

Stickstoffkühlung, Jenoptik), ermittelt. Von Testpersonen intuitiv angewandte Greifmuster führten zu dem in Abbildung 4 dargestellten Hand-/Fruchtkontakt. Sensorköpfe, die den äquatorialen Bereich der Fruchtschale erfassen sollen, müssen demnach im Bereich zwischen Zeige- und Mittelfinger oder den darunter befindlichen Handballen positioniert sein.

## Literatur

- Barden, C. L., W. J. Bramlage, 1994. Accumulation of antioxidants in apple peel as related to preharvest factors and superficial scald susceptibility of the fruit. *J. Amer. Soc. hort. Sci* 119: 264-269.
- Bellon, V., G. Rabatel, C. Guizard, 1992. Automatic sorting of fruit: sensors for the future. *Food Control*: 49-54.
- Bellon, V., J. L. Vigneau, M. Leclercq, 1993. Feasibility and performances of a new, multiplexed, fast and low-cost fiber-optic NIR spectrometer for the on-line measurement of sugar in fruits. *Appl. Spectr.* 47: 1079-1083.
- Blanke, M., 1989. Wieviel Licht nimmt eine Apfelfrucht auf? - Light absorption of developing apple fruit. *Erwerbsobstbau* 31: 157-161.
- Blanke, M., B. A. Notton, 1992. Light transmission into apple fruit and leaves. *Scientia Hort.* 51: 43-53.
- DeBaerdemaeker, J., A. Wouters, 1987. Mechanical properties of apples: I. Results of the collaborative study. In: Jowitt, R et al. (eds.), *Physical Properties of Foods - 2*, Elsevier *Applied Sciences*: 403-416.
- Herrmann, K., 1990. Vorkommen und Gehalte der Flavonoide in Obst. Teil II: Flavonolglycoside, Anthocyanine und Dihydrochalcone. - Occurrence and contents of flavonoids in fruit. Part II: Flavonol glycosides, anthocyanins and dihydrochalcones. *Erwerbsobstbau* 32: 32-37.
- Herzmann, H., 1962. Pflanzenfarbstoffe. Ziemsen Verlag, Wittenberg Lutherstadt.
- McCree, K. J., 1981. Photodynamically active radiation. In: *Encyclopedia of Plant Physiol.*, New Series 12A: 41-55.
- McGlone, V. A., S. Kawano, 1998. Firmness, dry-matter, and soluble-solids assessment of postharvest kiwifruit by NIR spectroscopy. *Postharvest Biol. Technol.* 13: 131-141.
- Obaid, H, G. Noga, H. Baumann, 1996. Chlorophyll-Fluoreszenzmessung als Methode zur Bestimmung des Erntetermins der Früchte verschiedener Apfelsorten. Chlorophyll fluorescence as a method to determine optimum harvest time of apples. *Erwerbsobstbau* 38: 134-139.
- Smock, R. M., 1964. A study of maturity indices for McIntosh apples. *J. Amer. Soc. hort. Sci.* 176-182.
- Streif, J., 1983. Der optimale Erntetermin beim Apfel. I. Qualitätsentwicklung und Reife. *Gartenbauwissenschaft* 48, 154-159.
- Várady-Burgetti, C., 1989. Bestimmung des Erntetermins von Äpfeln mit Farbmessung nach dem Dreibereichsverfahren. *Erwerbsobstbau* 31: 69-74.





## Zerstörungsfreie Messung der Lichtreflexion von Druckstellen, Berostung und Schorf bei Apfel mit einem tragbaren Gerät

*Michael M. Blanke*

Institut für Obstbau und Gemüsebau, Universität Bonn, Auf dem Hügel 6, 53121 Bonn

*Non-destructive measurement of light reflection of pressure-injured, russetting and scab lesions of mature apple fruit using a portable instrument*

*Light reflection in the range of 300 to 800 nm by mature apple fruit of cvs 'Gala', 'Braeburn' and 'Golden Delicious' was examined employing a new portable spectrophotometer :*

- 1. Green-yellow cv. 'Golden Delicious' fruit reflected more light than those of cv. 'Braeburn' or the red cv. 'Gala', i.e. light reflection decreased with increasing red colour formation.*
- 2. Light reflection increased with wavelengths from 390 nm to peak at respectively 585-611 nm and 736-750 nm and remained large above 750 nm in the NIR.*
- 3. Light reflection of cv. 'Braeburn' and of mature cv. 'Golden Delicious' apple fruit showed a trough at 667-670 nm due to light absorption of chlorophyll a.*
- 4. Bruising, scab, russetting or pressure injury reduced light reflection by up to 60%, pressure injury particularly in the range of 550-670 and above 750 nm in the NIR.*
- 5. Light reflection remained unaffected by condensation on the apple fruit surface.*

### Einleitung

Beim Apfel gehört die sortentypische Ausfärbung der Fruchtschale zu den Qualitätsmerkmalen. Die Fruchtausfärbung und Existenz von Schalenfehlern entscheiden mit, in welche Handelsklasse eine Frucht eingestuft wird und ob sich ein Käufer für sie entscheidet.



Im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Frucht-Photosynthese (Blanke und Lenz, 1989) wurden die optischen Eigenschaften von Früchten bei Apfel, Avocado, Weinbeere, Nektarine und Paprika mit Hilfe von Spektralphotometern im Labor im Bereich 350 nm bis 850 nm untersucht, um Informationen über das Phytochromsystem zu gewinnen (Blanke, 1989 und 1990). Diese Untersuchungen hatten gezeigt, daß sich die Lichtabsorption der Apfelschale bei Ausbildung einer Deckfarbe zur Fruchtreife änderte. Andererseits sinkt der Lichteinfall in die Frucht mit der Volumenzunahme (Blanke und Notton, 1992). Ähnliche Untersuchungen mit Laborgeräten im UV-Bereich bei Nektarinen (Blanke, 1996) und bei Äpfeln (Blanke, 1997) zeigten eine hohe Lichtabsorption bzw. geringe Durchlässigkeit der Fruchtschale für UV-C-Strahlen, die langsam zum UV-A-Bereich hin anstieg. Die Schalen der untersuchten Früchte waren nur für 0,1 % bis 12% des einfallenden Lichtes zwischen 350 nm und 850 nm durchlässig. Daher wurde gefolgert, daß der größte Teil des einfallenden Lichtes reflektiert wird, woraus ein optisches Modell für die Apfelfrucht im Vergleich zum Apfelblatt entwickelt wurde (Blanke, 1989).

Zehn Jahre später bestätigten Messungen mit einem tragbaren Gerät die hohe Reflexion für den Apfel mit Werten über 30% des einfallenden Lichtes über 500 nm und bis zu 90 % über 700 nm (Blanke, 1998). Damit macht die Lichtreflexion den größten Anteil der ursprünglich einfallenden Strahlung aus. Zudem kommt nur die Lichtreflexion dem Eindruck des menschliches Auges am nächsten.

Ziel dieser Untersuchung war es daher, herauszufinden, wieviel UV-Strahlung, sichtbares und nahinfrarotes Licht die Schale einer reifen Apfelfrucht reflektiert und wie Druckstellen und Schorfbefall diese Spektralreflexion verändern. Dazu wurden gut bzw. schwach ausgefärbte Apfelschalen der Sorten 'Gala', 'Braeburn' bzw. 'Golden Delicious' mit einem neuen tragbaren Spektralfotometer untersucht.

## Material und Methoden

### Äpfel

Für die Voruntersuchungen zur Lichtreflexion *gesunder* Früchte im September 1997 in Hitchin, England wurden reife, handelsübliche Äpfel der Sorten 'Gala' mit roter bzw. 'Braeburn' mit gemischtfarbener Schale im Vergleich zur Sorte 'Golden Delicious' mit gelb-grüner Schale ausgewählt. Der Begriff Apfelschale wird hier synonym verwendet für die äußeren 5-7 epi- und hypodermalen Zellschichten der Frucht mit einer Stärke von insgesamt 0,35 bis 0,45 mm, die die Farbpigmente enthält (Blanke, 1989).

### Meßgerät

Die Lichtreflexion wurde mit einem tragbaren Meßgerät vom Typ 'Unispec' mit Glasfaseroptik der Fa. PPSystems, USA, im Bereich 300 nm bis 800 nm gemessen

Das Instrument gehört zu der neueren Generation, die keine beweglichen Teile mehr besitzt, so daß diese Geräte in situ eingesetzt werden können. Das Instrument bietet die Möglichkeit, die Reflexion entweder mit Hilfe des natürlichen Lichtes oder mit einer eingebauten Lichtquelle zu messen (Tab. 1).

Tabelle 1: Technische Beschreibung des verwendeten Meßgerätes

Meßbereich:	190-1150 nm
Genauigkeit/Auflösung:	0,3 nm
Hersteller der Optik:	Zeiss
Meßprinzip:	Diodenarray
Lichtquelle:	6,8 Watt Halogenlampe
Lichtstärke:	17 klux (350 $\mu$ mol PAR)
Meßbereich der Faseroptik:	1,5 mm Durchmesser
Meßzeit (Integrationszeit):	10-1000 MilliSekunden
Gewicht:	2,3 kg

## Eichen des Meßbereichs

Vor Beginn der Messungen wurde im gewählten Spektralbereich zuerst die Nulllinie mit eingeschalteter interner Lichtquelle, aber geschlossener Blende aufgezeichnet, wobei der Meßkopf z.B. mit einem stumpfen, schwarzen Samttuch bedeckt wird. Das Dunkelspektrum kann dann von den späteren Reflexionspektren subtrahiert werden. Danach wird die Eichkurve für 100% Reflexion mit eingeschalteter interner Lichtquelle und offener Blende an einem ideal-weißen Eichkörper z.B. aus Magnesiumoxid, aufgenommen. Bei beiden Eichungen stimmte die Temperatur der verwendeten Eichkörper mit der des Gerätes und der der Früchte überein.

## Messen der Lichtreflexion von Früchten

Für die vorliegende Untersuchung wurde die eingebaute Halogenkaltlichtlampe mit 6,8 Watt verwendet, was einer Lichtstärke von 17 klux entspricht (Tab. 1). Die Aufnahme der Reflexionsspektren erfolgte in einem Bruchteil einer Sekunde (100 msec), so daß sich die untersuchte Schalenpartie während der Messung nicht erwärmen konnte. Die Reflexionswerte wurden automatisch in Intervallen von 2 nm im Bereich von 300 nm bis 800 nm (250 Datenpunkte) gespeichert. Gemessen wurde die Lichtreflexion am Äquator der Frucht im rechten Winkel zur Fruchtoberfläche auf einer kreisrunden Fläche von 1,5 mm Durchmesser. Die Messungen wurden fünfmal an derselben Stelle wiederholt.

## Berostung und Schorfinfektion

Für die Untersuchung der Lichtreflexion von Früchten mit Berostung und Schorf (*Venturia inaequalis*) wurden im September 1998 Äpfel der Sorte 'Golden

Delicious' mit Primärinfektionen aus einem Hausgarten verwendet, deren Infektionen Flecken von etwa 5 mm<sup>2</sup> Durchmesser gebildet hatten.

## Druckstellen

Um gezielt einheitliche Druckstellen am Fruchtäquator zu erzeugen, wurden reife Äpfel nach freiem Fall aus einem Meter Höhe auf einen Linoleumbelag verwendet und die Reflexionsspektren nach frühestens einer Stunde aufgezeichnet.

## Ergebnisse

### Lichtreflexionsspektren von Apfelfrüchten

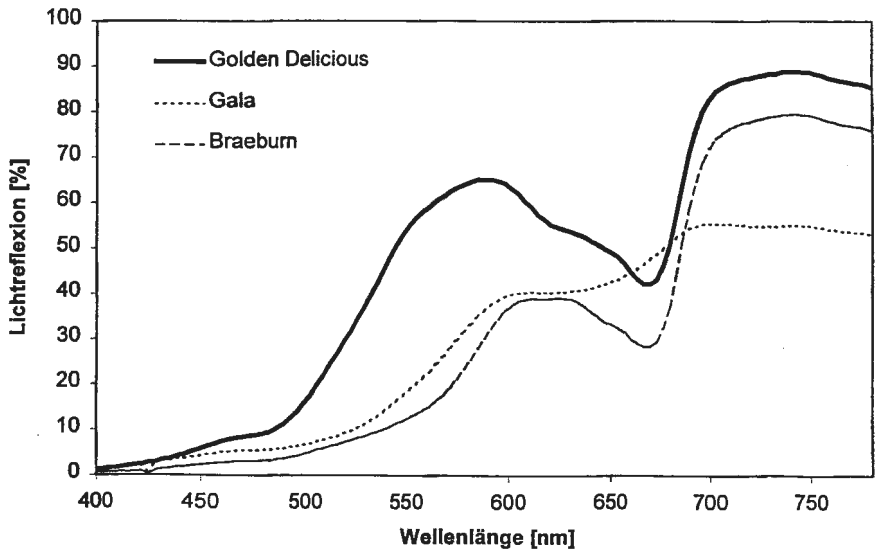


Abbildung 2: Lichtspektren der Sorten 'Golden Delicious' (obere Kurve), 'Gala' (mittlere Kurve) und 'Braeburn' (untere Kurve) zwischen 400 und 800 nm, Ernte 1997

Tabelle 2: Zuordnung der Lichtreflexionsspitzen zu den Apfelsorten 'Golden Delicious', 'Braeburn' und 'Gala'

Apfelsorte	Reflexionsminimum (Chlorophyll)	1. Lichtreflexionsmaximum gelb	2. Lichtreflexionsmaximum rot
Golden Delicious	667-670 nm	585-590 nm	736 nm-750 nm
Braeburn		611 nm	
Gala	n.a.	n.a.	

n.a. nicht ausgeprägt

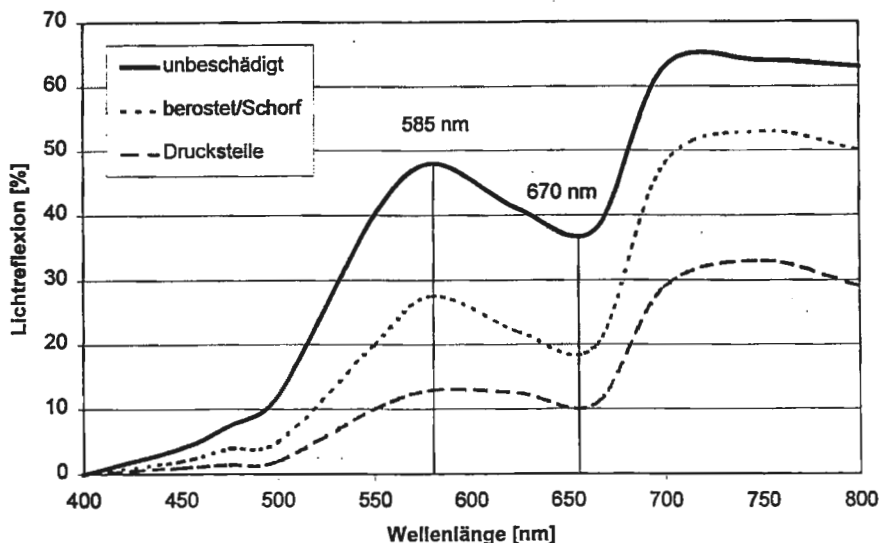


Abbildung 3: Einfluß von Berostung (mittlere Kurve), Schorf (mittlere Kurve) und Druckstellen (untere Kurve) auf die Lichtreflexion von reifen 'Golden Delicious'-Früchten, Ernte 1998

Licht mit Wellenlängen unter 390 nm bei 'Golden Delicious' und 'Gala' bzw. unter 430 nm bei 'Braeburn' wurde von reifen Apfelfrüchten nur in sehr geringem Maße reflektiert. Insgesamt reflektierten reife, grün-gelbe 'Golden Delicious'-Äpfel das meiste Licht. Die Apfelfrüchte der Sorten 'Golden Delicious' und 'Gala' reflektierten dagegen mehr Licht zwischen 390 und 730 nm bzw. bei der Sorte 'Braeburn' zwischen 430 nm und 730 nm (Abb. 2). Über 683 nm reflektierten rote 'Gala' das wenigste Licht. Mit höherer Wellenlänge stieg die Lichtreflexion mit 176

Reflexions-maxima bei 585-611 nm (gelb) und bei 736-750 nm (rot) und blieb im Nahinfrarotbereich (NIR) hoch (Abb. 2). Die gelbe und rote Reflexionsspitze war typisch für 'Braeburn' und 'Golden Delicious', aber je nach Sorte unterschiedlich stark ausgeprägt (Tab. 2). Das erste, kleinere Lichtreflexionsmaximum der beiden Sorten bei 585-611 nm im gelben Farbbereich war bei den roten 'Gala' Früchten kaum erkennbar (Abb. 2), während das zweite, stärkere Maximum bei 736-750 nm im roten Farbbereich bei allen drei Sorten ausgeprägt war.

### Schorf und Berostung

Da die Äpfel der Sorte 'Golden Delicious' das meiste Licht reflektierten (Abb. 2), wurde die Sorte im Folgejahr für die Untersuchungen der Schorf, Berostung und Druckstellen ausgewählt. Berostung bzw. Schorf reduzierten die Lichtreflexion um bis zu 60 % unabhängig von der Apfelsorte (Ergebnisse nicht dargestellt). Am stärksten verminderten die Druckstellen die Lichtreflexion im Bereich 550-670 nm und über 750 nm im NIR (Abb. 3).

### Druckstellen

Druckstellen verminderten die Lichtreflexion der Apfelfrüchte in Abhängigkeit von ihrer Stärke im Bereich 550-670 nm und über 750 nm und schwächten in erster Linie das 1. Reflexionsmaximum (gelb, Abb. 2) und in etwas geringerem Maße das Chlorophyllminimum bei 667-670 nm (Tab. 2), sofern diese bei der entsprechenden Sorte ausgeprägt waren (Abb. 1).

### Kondensat

Kondensat auf der Fruchtoberfläche, z.B. durch Tau am Morgen, nach der Auslagerung aus dem Kühlhaus oder Entleeren von Großkisten in Wasser zur Vorsortierung, hatte einen geringen Einfluß auf die Lichtreflexion (Ergebnisse nicht dargestellt).

## Schorf und Berostung

Weder durch Schorf, Berostung, Druck- oder Fäulnisstellen entstanden neue Peaks der Lichtreflexion. Alle vier Arten der Gewebeschädigungen verminderten die Lichtreflexion in Abhängigkeit von ihrem Ausmaß, aber unabhängig von der Sorte. Schorf und Berostung führen zu Korkeinlagerung (Suberinisierung) der Epidermis und damit braunen Schalennekrosen, die mehr Licht absorbieren als unbetroffene Schale.

## Druckstellen

Druckstellen sind die häufigsten mechanisch erzeugten Gewebeschädigungen bei Äpfeln, wobei die Fruchtschale erhalten bleibt, aber das Fruchtfleisch unter der Schale deformiert wird (Damerow, 1991). Die verminderte Lichtreflexion der Druckstellen wird auf eine Sekundärreaktion zurückgeführt, die in einer Oxidation der Polyphenole besteht. Dadurch verschiebt sich die Lichtabsorption der verantwortlichen Flavonoide zugunsten höherer Wellenlängen. Während das einfallende Licht bei gesunden Früchten re-absorbiert wird, ist dieser Prozeß in Druckstellen möglicherweise behindert (May und Tauscher, 1998). Der 'interne Brechungsindex' ändert sich und die Zahl der Lichtbrechungen erhöht sich (Damerow, 1991). Da die Druckstellen die Lichtreflexion nur vermindern, ohne das Spektrum zu verändern, ist nicht nur die Schalenoberfläche (Kutikula oder epicuticulären Wachse), sondern mindestens die 3-5 epi- und hypodermalen Zellschichten der Apfelschale (0,35-0,45 mm) mit den Pigmenten an den Reflexionsspektren beteiligt.

Während Spektraluntersuchungen häufig mit Laborgeräten durchgeführt wurden, kann man sie mit der vorgestellten Methode an Früchten in situ durchführen, die Werte im Palmtop speichern und in der nächsten Parzelle oder im nächsten Jahr

Tabelle 3: Einsatzmöglichkeiten von Lichtreflexionsmessungen mit einem tragbaren, computergestützten Gerät

- 
1. Frühdiagnose von UV-Schäden und Sonnenbrand (z.B. Golden Delicious, Granny Smith)
  2. Bestimmung des optimalen Erntezeitpunktes
  3. Entscheidung zum mehrmaligen Durchpflücken zweifarbiger Sorten (Jonagold und Elstar), d.h. Korrelation mit dem Anthocyangehalt/Rotfärbung der Frucht
  4. Sortierung der Früchte simultan nach Rot-, Gelb und Grünfärbung, d.h. Reifegrad
  5. Erfassung von Schalenfehlern (Druckstellen, Berostung, Schorf, Schalenbräune)
  6. Erkennen reifer Früchte gegenüber unreifen Früchten, Blättern, Schmutz oder Boden zur Behandlung oder automatischen Ernte
  7. Erkennen von Nährstoffmangel an Blättern
- 

wieder abrufen, so daß solche Geräte im Feld, Lager und Transport mit dem eingebauten Akku eingesetzt werden können. Solche Untersuchungen können zur objektiven Bestimmung der optischen Eigenschaften der Frucht, des optimalen Erntezeitpunktes, der Sortierung der Früchte oder Ermittlung von Druckstellen oder Erfassung von Schalenfehlern einschließlich Erkennen der Früchte zur selektiven Behandlung oder automatischen Ernte dienen (Tab. 3) und zur Entscheidung beitragen, zweifarbige Apfelsorten wie 'Jonagold' und 'Elstar' mehrmals durchzupflücken.

### Resumé

Ziel dieser 2jährigen Untersuchung war es, eine optische Methode zu finden, die im Rahmen eines Qualitätsmanagements auf der Erzeugerebene preiswert, tragbar und in situ bei Tageslicht einen objektiven Maßstab liefert und das Marktansprüche sowie visuelle Verbraucherverhalten simuliert. Während Messungen der Lichtabsorption, Transmission oder Fluoreszenz diese Kriterien meistens nicht erfüllen, eignet sich die Lichtreflexion prinzipiell dazu, weil sie auch dem Eindruck des menschlichen Auges entsprechen.



## Zusammenfassung

Die Lichtreflexion reifer Äpfel der Sorten 'Gala', 'Braeburn' und 'Golden Delicious' wurde im Bereich zwischen 300 und 800 nm gemessen. Gleichzeitig sollte ein neues tragbares Spektralphotometer getestet werden:

1. Helle, grün-gelbe 'Golden Delicious'- Äpfel reflektierten das meiste Licht verglichen mit reifen 'Braeburn' und 'Gala'. Wurde die hellgrüne Grundfarbe wie bei 'Gala' von einer roten Deckfarbe überlagert, verringerte dies die Lichtreflexion; die Lichtreflexion sank mit zunehmender Dunkelrotfärbung,
2. Die Apfelfrüchte reflektierten das meiste Licht bei Wellenlängen von 585-611 nm und bei 735-750 nm und darüber im NIR-Bereich.
3. Die Lichtreflexion war bei Früchten von 'Braeburn' und 'Golden Delicious' durch die Lichtabsorption von Chlorophyll im Bereich von 667-670 nm stark herabgesetzt und zwar um so stärker, je stärker die grüne Grundfarbe ausgeprägt war.
4. Druckstellen, Berostung oder Schorf verminderten die Lichtreflexion um bis zu 60%, besonders im Bereich 550-670 nm und im NIR-Bereich über 750 nm.
5. Kondensat auf der Fruchtschale hatte keinen Einfluß auf die Lichtreflexion.

Ich danke Frau Schwager für die Anfertigung der Graphiken, Prof. B. Tauscher, Bundesforschungsanstalt für Ernährung Karlsruhe, Dr. P. Buch, BMBF, und Dr. F. Lippert, Bonn für kritische Durchsicht des Manuskriptes.

## Literatur

- Blanke, M.M., 1989: Wieviel Licht nimmt eine Apfelfrucht auf? Erwerbsobstbau 31, 157-161.
- Blanke, M.M., 1995 : Lichteinfall in eine Weinbeere. Wein-Wissenschaft 45, 21-23.
- Blanke, M.M., 1996: Transmission of UV-irradiance into nectarine fruit. Ang. Bot. 70, 76-77.
- Blanke, M.M., 1997: Wieviel UV-Strahlung läßt die Schale einer Apfelfrucht durch? Erwerbsobstbau 39, 50-53.
- Blanke, M.M., 1998: Wieviel Licht reflektiert eine Apfelfrucht? Erwerbsobstbau 40, 80-83.
- Blanke, M.M und F. Lenz, 1989: Fruit photosynthesis - a review. Plant, Cell and Environment 12, 31-46.
- Blanke, M.M. und B.A. Notton, 1992: Light transmission of apple fruit and leaves. Scientia Horticulturae 51 43-53.
- Damerow, L., 1991: Remissionsverhalten von Äpfeln. Dissertation A der Humboldt Universität Berlin.
- May, T. und B. Tauscher, 1998: Influence of ground colour and skin damage on fluorescence emitted by Braeburn apples. ISHS Fruchtqualitätstagung Bonn, Nov. 1996. Acta. Horticulturae (Hrsg. Blanke, M.M.) Band 466, 137-142.



## Chlorophyllfluoreszenzmessung als nicht-destruktive Qualitätsschnellbestimmung von Spinat während der Lagerung

*Anna Mierowska und Felix Lippert*

Institut für Obstbau und Gemüsebau  
Auf dem Hügel 6, 53 121 Bonn

### *Chlorophyll fluorescence as a non-destructive quick detection of spinach quality during the storage time*

*During storage of spinach nitrogen, carbohydrates, chlorophyll and minerals were measured with the target to monitor internal quality parameters. Simultaneous measurements of chlorophyll fluorescence were used as a non-destructive method for additional quality evaluation. We found positive correlations between the decrease of nitrogen and carbohydrates content with variable chlorophyll fluorescence (fv). Weight loss and quantum efficiency (fv/fm) were negatively correlated as expected. The results show the potential of measurement of chlorophyll fluorescence as a non-destructive method for evaluation of internal quality, limited, however, on a comparative way of application.*

Die Messung der Chlorophyllfluoreszenz von Photosystem II wird häufig in pflanzenphysiologischen Untersuchungen eingesetzt. Dabei wird die Photosyntheseleistung und die Wirkung toxischer Substanzen oder Streßzustände quantifiziert (Kapustka, 1993). Außerdem können auch der Übergang in die generative Phase (Toivonen et al., 1998), der Abbau und die Effizienz von Chlorophyll sowie die Respiration und somit indirekt der Frischezustand von pflanzlichem Gewebe erfaßt werden (Toivonen, 1992). Es fehlen jedoch komplexe Untersuchungen, wieweit die Messung der Chlorophyllfluoreszenz als Standardmethode für die Qualitätsbestimmung eingesetzt werden kann und ernährungsphysiologische Qualitätsveränderungen charakterisiert.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, zu prüfen, ob mit dieser Methode die Qualität von Spinat während der Lagerung einfach, schnell und reproduzierbar quantifiziert werden kann. Neben dem Frischmasseverlust, der als Standardmaß für die Qualitätsevaluierung dient, sollten die Veränderungen von ernährungsphysiologischen Merkmalen, wie der Gehalt an löslichen Kohlenhydraten, Stärke, Mineralstoffen und Chlorophyll, aber auch physiologische Vorgänge, wie Atmung oder Ethylenemission erfaßt werden. Zum Einsatz kam ein Chlorophyllfluoreszenzmeßgerät Pam-2000 (Fa. Walz, Effeltrich, Germany).

Als Versuchspflanzen diente Spinat der Sorte 'San Felix', der in zwei Anbauterminen kultiviert und am 6. bzw. 24. Juni geerntet wurde. In beiden Fällen lagerte der Spinat 3 Wochen unter identischen atmosphärischen Bedingungen (21 % O<sub>2</sub>, 3 % CO<sub>2</sub>, 2 °C und 95-97 % relativer Luftfeuchte). Die Spinatpflanzen aus beiden Versuchen waren hinsichtlich der Qualität verschieden, insbesondere bezüglich des Fortschrittes der generativen Phase (Tab. 1).

Während der Kühlagerung war sowohl der Gehalt an Gesamstickstoff (Abb. 2) aber auch an Saccharose, Glucose, löslichen Zuckern (Abb. 3 und 4) und Stärke (Abb. 4) mit einem Abfallen der Chlorophyllfluoreszenz positiv korreliert. Dagegen wies der Frischmasseverlust (Abb. 1) eine negative Korrelation zur optimalen Quantenausbeute Fv/Fm auf. Während die korrelativen Beziehungen bei beiden Versuchen qualitativ identisch waren, zeigten sich große quantitative Unterschiede, die auf die unterschiedliche Qualität der Pflanzen vor der Ernte zurückzuführen waren.

Mit Hilfe der Chlorophyllfluoreszenz-Messung lassen sich stressbedingte Qualitätsveränderungen von Spinat zerstörungsfrei quantifizieren. Die Dynamik der dabei beteiligten Stoffwechselprozesse erweist sich jedoch als sehr heterogen, so daß übertragbare Grenzwerte nur schwer zu definieren sind. Sehr gut lassen sich dagegen relative Unterschiede erfassen, die im Fall der vorgestellten Untersuchungen auf den Fortschritt in der generativen Entwicklung des Spinates zurückzuführen sind.

Literaturverzeichnis:

- Kapustka, L. A. (1993): Chlorophyll fluorescence: ist status and future as a rapid assay of plant stress. Environmental toxicology and risk assesement; 2nd Volume, S. 123-133
- Toivonen, P. M. A. (1992): Chlorophyllfluorescence as a Nondestructive Indicator of Freshness in Harvested Broccoli. HortScience, 27 (9), S. 1014-1015
- Toivonen, P. M. A., DeEll, J. R. (1998): Differences in chlorophyll fluorescence and chlorophyll content of broccoli associated with maturity and sampling section. Postharvest Biology and Technology, 14, S. 61-64

Tab. 1: Charakterisierung der Versuchspflanzen zu Beginn der Lagerperiode

	Termin I		Termin II	
	x	SD	x	SD
<b>Einlagerungsgewicht [g]</b>	71.33	15.24	106.91	35.09
<b>Sproßlänge [cm]</b>	4.84	1.35	7.20	1.8
<b>Vegetationsdauer [Tage]</b>	52	-	52	-

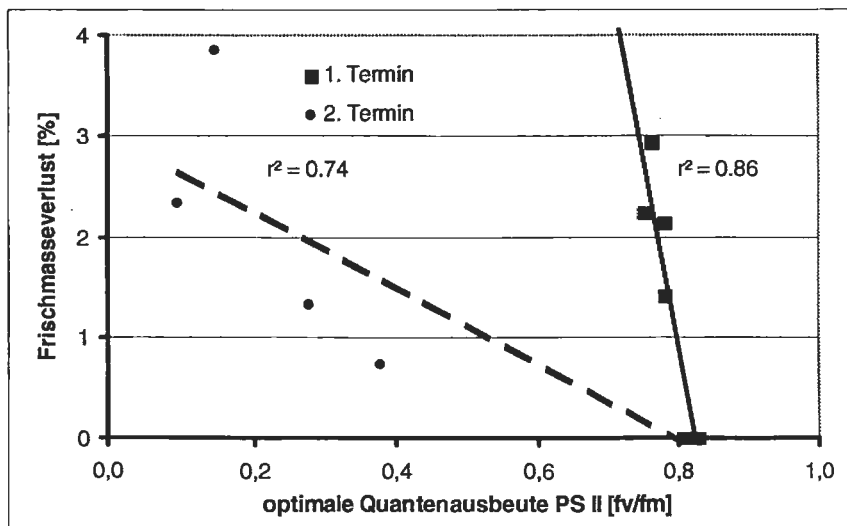


Abb.1: Beziehung zwischen dem Frischmasseverlust und der optimalen Quantenausbeute PS II bei Wurzelspinat während der Lagerung (Mittewerte as je 20 Messungen)

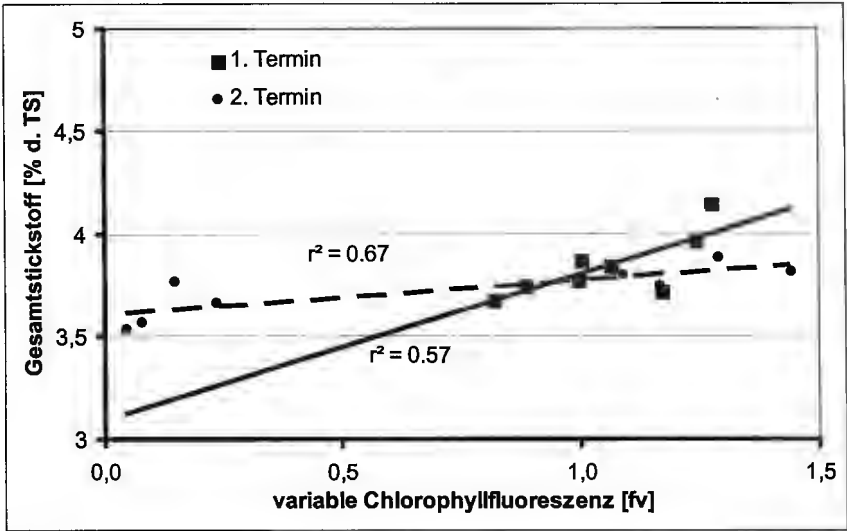


Abb.2: Beziehung zwischen dem Gesamtstickstoff und der variablen Chlorophyllfluoreszenz

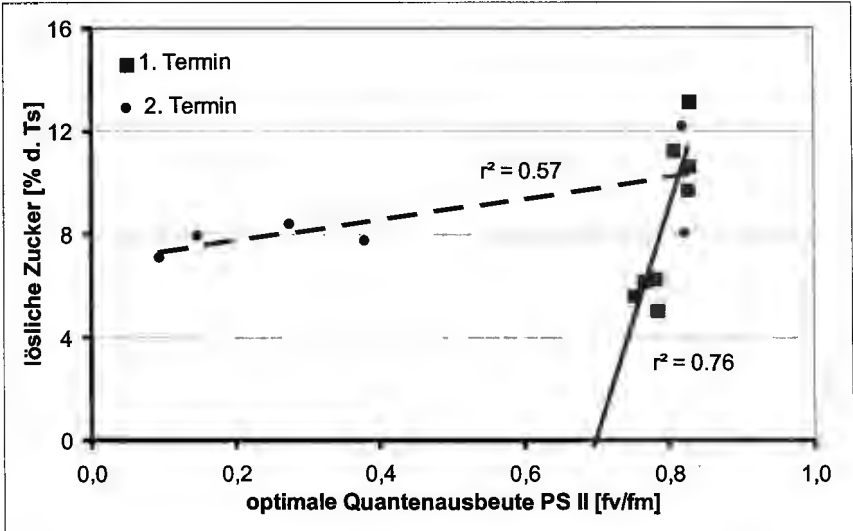


Abb.3: Beziehung zwischen den Gehalten löslicher Zucker und der optimalen Quantenausbeute

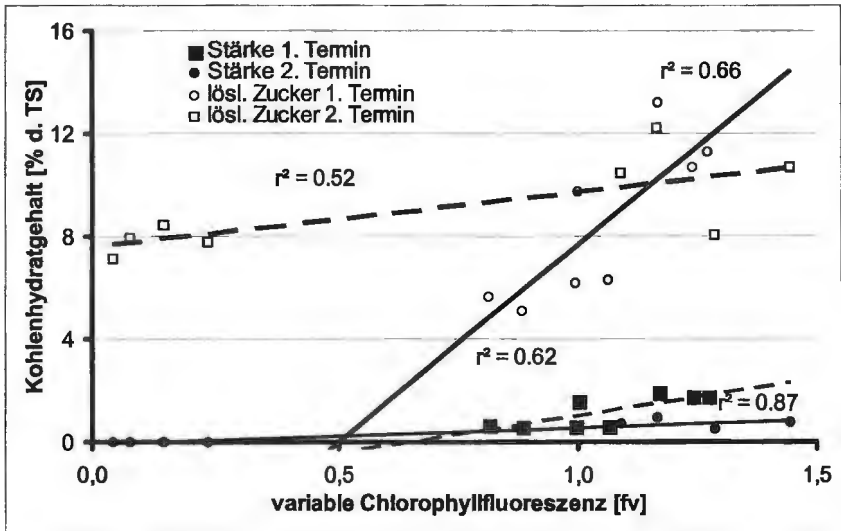


Abb.4: Beziehung zwischen den Kohlenhydratgehalten und der variablen Chlorophyllfluoreszenz





## Farbmetrik bei Obst und Gemüse - Interpretationsmöglichkeiten und Grenzen -

*R. Quilitzsch*

*Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen, Institut für Qualitätsanalytik,  
Neuer Weg 22/23, D-06484 Quedlinburg*

*Colorimetry in fruits and vegetables. - Possibilities and limits -*

### **Abstract**

*Colour measurements were carried out on varieties of strawberries and carrots over several years. The mean values of the measured colour coordinates  $a^*$  and  $b^*$  (LAB system) from the surface of ripe berries of several years were used for the colorimetric specification of strawberry varieties in an  $a^*$ - $b^*$ - diagram. Furthermore the colour distances of measured surface and fruit flesh colours of the varieties were calculated. The measured colour coordinates of carrots were used for the colorimetric characterisation of the homogeneity of the varieties. The variance of all colour distances between 20 measured carrots of a variety is a useful measure to describe the homogeneity.*

### **Einleitung**

Die Farbe ist häufig die entscheidende Kenngröße für die Frischebeurteilung eines gartenbaulichen Produkts. Sie hat einen großen Einfluß auf Beliebtheit und Genußwert des Produkts (Verbraucher) und ist auch ein wichtiger Indikator bei Verarbeitung und Lagerung des Produkts. Die Färbung von Fruchtschale, Fruchtfleisch bzw. Blattwerk von Gemüse und Obst ist durch ein Pigmentmuster bestimmt, welches genetisch und entwicklungsphysiologisch bedingt ist. Die Menge und Art der Pigmente unterliegen meist ständigen Veränderungen bei der Fruchtreifung, bei Beschädigungen von Pflanzen und Fruchtteilen nach der Ernte, außerdem bei der Lagerung und Verarbeitung durch chemische Abbauprozesse. Quantitative Aussagen über Farbe und Verfärbung, verursacht durch die genannten Pigmentprozesse, lassen sich mit der Farbmetrik gewinnen.



Die Farbmétriek basiert auf der Annahme, daß die von einem Körper diffus zurückgestreute Strahlung die Informationen enthält, die eine Korrelation zwischen dem visuellen Eindruck eines „Standardbeobachters“ (Farbe) und objektiven Meßdaten von dem Körper (Farbkoordinaten) ermöglichen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß Farbpigmente mit Lambert-ähnlicher Streucharakteristik für den Farbeindruck verantwortlich sind. Die Farbmessung beinhaltet nun die Aufnahme eines Remissionsspektrums des Körpers im Bereich von 400nm bis 700nm mit einem geeigneten Spektrometer und die anschließende farbmétrische Verrechnung des Spektrums zu Farbkoordinaten. Die Koordinaten  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  des heute geläufigen LAB-Systems [1] bilden einen Farbraum. Für farbmétrische Vergleiche zwischen verschiedenen Objekten sind Betrachtungen in der  $a^*$ - $b^*$ -Ebene, der Farbton-Farbsättigungsebene oft ausreichend. Im Vergleich zur Farbmessung bei technischen Produkten, wo die Meßobjekte konstante Farbflächen darstellen, sind bei gartenbaulichen Produkten wegen der genetischen und entwicklungsphysiologischen Bestimmtheit der Pigmente besonders die räumliche, zeitliche und genetische Variation von Farbwerten zu beachten. Das erfordert zusätzlichen methodischen Aufwand bei der Messung und Interpretation von Farbkoordinaten. Insbesondere die Stichprobengröße, die Anzahl der Meßpunkte am Objekt, die Verwendung von Einzelwerten oder geeigneten Mittelwerten sind objektabhängig. In der züchtungsorientierten Qualitätsanalytik gibt es die folgenden nützlichen Anwendungsfälle für die Farbmétriek :

1. Bestimmung charakteristischer Farbkoordinaten von Sorten bzw. Genotypen.
2. Reifegradbestimmung mittels Farbkoordinaten.
3. Bestimmung der Farbhomogenität von Sorten bzw. Genotypen.

Für Erdbeeren liegen Farbwerte von 10 Sorten aus drei Versuchsjahren vor, die bezüglich Anwendung 1 und 2 betrachtet werden. Für den Anwendungsfall 3 werden Messungen an 8 Möhrensor ten eines Jahres (1997) betrachtet.

## Farbmetrische Quantifizierung von Erdbeersorten

Bei erntereifen Erdbeeren ist neben der Transporteignung die Farbe ein wichtiges Qualitätsmerkmal für die Vermarktung und findet dementsprechende Beachtung bei Selektionsarbeiten [2]. Die Stabilität der Farbe von Erdbeerprodukten ist ebenfalls ein Ziel, auf das immer wieder wissenschaftliches Augenmerk gelegt wird [3]. So ist die objektive Farbbeurteilung von Erdbeeren über eine Farbmessung von großer Bedeutung, auch wenn bei Sortenbeurteilungen noch subjektive Skalen benutzt werden [4].

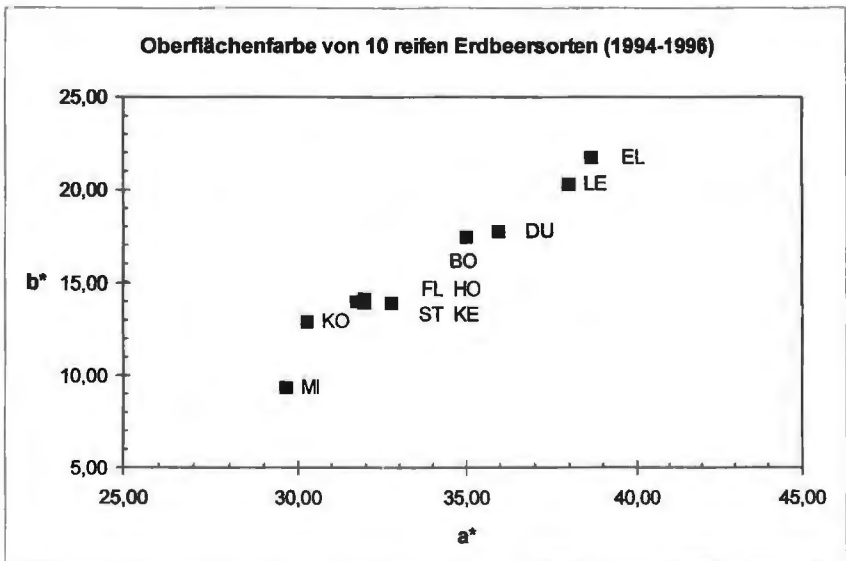


Abb. 1: Mittlere Farbwerte von Erdbeeren in der a\*-b\*-Ebene

Sorten: Elsanta (EL), Lester (LE), Senga Dulcita (DU), Bogota (BO), Flandelfa (FL), Honeoye (HO), Hummi Stugarta (ST), Kent (KE), Korona (KO), Mieke Schindler (MI).

Um bei einer Sortenbeschreibung die oberflächliche Fruchtfarbe durch die Werte  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  angeben zu können, sollte man die Mittelwerte von mindestens 10 erntereifen Beeren pro Sorte über mehrere Jahre zusammen-

fassen (Abb. 1). Die Darstellung in der  $a^*$ - $b^*$ -Ebene liefert einen übersichtlichen Vergleich zwischen den Sorten. Da sich bei vielen Sorten an reifen Beeren die Oberflächenfarbe und die Fruchtfleischfarbe merklich unterscheiden, kann man als weitere Kenngröße den Farbabstand  $\Delta E^*$  zwischen beiden für eine Sorte angeben [1, 5].

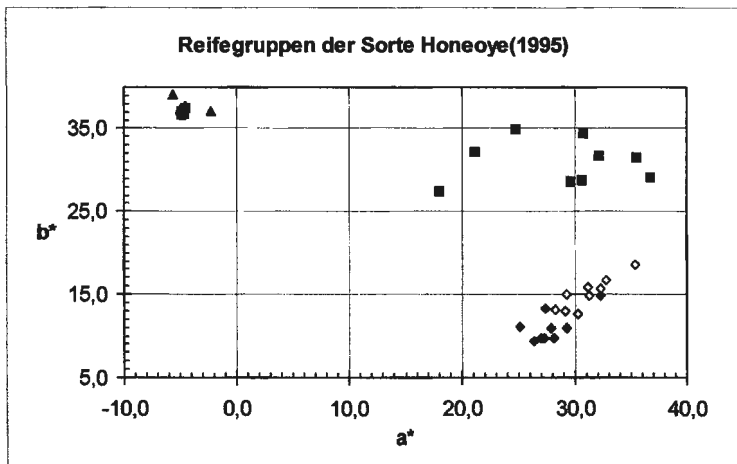


Abb. 2: Oberflächenfarben von unterschiedlich reifen Erdbeeren in der  $a^*$ - $b^*$ -Ebene. (▲ - unreif, ■ - halbreif, ○ - reif, ● - überreif)

Die Darstellung von Reifegruppen einer Sorte verwendet Mittelwerte ( $n=2$ ) von einzelnen Beeren. Betrachtet man die Farbwerte einer Beere im Verlauf der Reifung, so nimmt der  $b^*$ -Wert ständig ab, während der  $a^*$ -Wert bis zu einem Maximalwert wächst und im überreifen Stadium wieder etwas abnimmt. In jeder Reifegruppe existiert eine typische Verteilung der Farbwerte. Die Gruppe der fast reifen Beeren zeigt die größte Streuung wegen der inhomogenen Ausfärbung. Die Gruppen der reifen und überreifen Beeren überlappen sich etwas. Für eine Bestimmung von Inhaltsstoffen während der Reifung kann der oben dargestellte Verlauf der Farbwerte als relative Skalierung dienen.

### Farbmetrische Beurteilung der Homogenität von Möhrensorten

Im Verlauf der Möhrenzüchtung sind eine Anzahl von Sorten mit einem mittleren Gesamtcarotingehalt von 80 bis 110 mg/g Frischmasse entstanden. Ein Züchtungsziel ist die Erreichung der Homogenität von Merkmalen. Bei den heutigen Speisemöhrensorten sind die einzelnen Wurzelkörper gleichmäßig durchgefärbt und der größte Teil der Individuen einer Sorte hat augenscheinlich die gleiche Färbung. Unterschiede in der Homogenität lassen sich aber farbmetrisch nachweisen. Der Grad der Homogenität einer Sorte bezüglich der Farbe ist durch die Variation des Carotingehaltes (hauptsächl.  $\alpha$  - und  $\beta$  - C.)

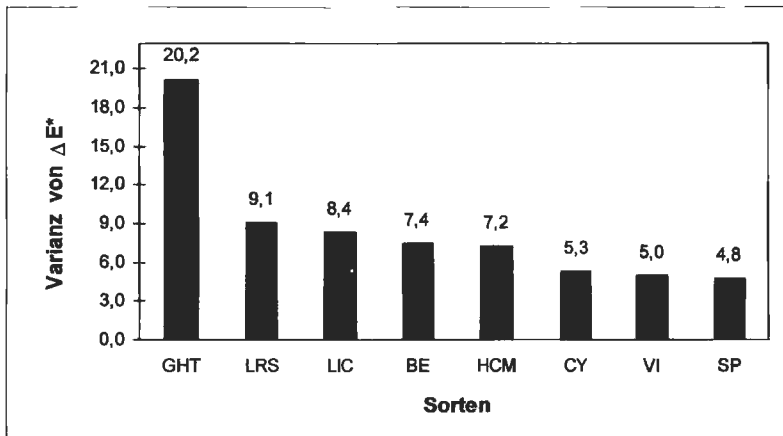


Abb. 3: Vergleich der Varianzen der Farbabstände  $\Delta E^*$  von 8 Möhrensorten ( $n=20$ ).  
Sorten: Gonsenheimer Treib (GHT), Lange Rote Stumpfe (LRS), Beta III (BE),  
Rückkreuzungspopulation LIC, HCM, Cyrano (CY), Vitaminaja (VI), Semptra F1 (SP).

der einzelnen Möhren bestimmt. Ein objektives Maß für die Homogenität einer Sorte erhält man aus der Betrachtung der Verteilung der Farbabstände einer größeren Zahl von Möhren. Bei 20 gemessenen Möhren ergeben sich 190 Farbabstände nach den folgenden Beziehungen:

$$\Delta E^*_{ij} = [(a^*_i - a^*_j)^2 + (b^*_i - b^*_j)^2 + (L^*_i - L^*_j)^2]^{1/2}; \text{ mit } i, j = 1, \dots, 20.$$

Die Varianz für die Farbabstände ist dann das Maß für die Homogenität der Sorte. Niedrige Varianz bedeutet gute Homogenität. In der Abbildung 3 steigt die Homogenität von links nach rechts an.

### **Schlußbemerkung**

Die dargestellten Beispiele zeigen, daß bei farbmtrischen Bestimmungen an Pflanzen nur dann quantitative Aussagen möglich sind, wenn es sich um Vergleiche zwischen verschiedenen Sorten oder Individuen einer Sorte bzw. Art im annähernd gleichen physiologischen Entwicklungsstadium handelt. Der quantitative Vergleich von Farbkoordinaten bei unterschiedlichen Entwicklungsstadien (z.B. Reifegrade) ist immer nur für Exemplare einer Sorte bzw. Art möglich und kann nur als relative Skalierung für die Bestimmung von anderen Kenngrößen an den gleichen Exemplaren verwendet werden. Die Verwendung von geeigneten Farbabständen ist bei der Auswertung der Messungen an Pflanzen immer sinnvoll. Außerdem ist eine Darstellung mit Beschränkung auf zwei Farbkoordinaten, am häufigsten in der a\*-b\*-Ebene, von meist eindeutiger Aussagekraft. Die Angabe von absoluten Farbkoordinaten, wie sie bei technischen Produkten üblicherweise angewandt wird, ist bei Pflanzenmaterial als nicht sinnvoll zu bezeichnen.

### **Literatur**

- [1] VÖLZ, H.G.: Industrielle Farbprüfung. Grundlagen und Methoden. VCH Verlagsgesell., Weinheim (1990).
- [2] SHAW, D.V.: Genetic Variation for Objective and Subjective Measures of Fresh Fruit Color in Strawberrys. J.Amer.Soc.Hort.Sci. 116(5), 894-898, (1991).
- [3] BAKKER, J., BRIDLE, P., BELLWORTHY, S.J.: Strawberry Juice Colour: A Study of the Quantitative and Qualitative Pigment Composition of Juices from 39 Genotypes. J.Sci Food Agric, 64, 31-37, (1994).
- [4] Beschreibende Sortenliste Beerenobst 1995, Bundessortenamt.
- [5] Abschlußbericht BAZ 1201, Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen, (1998).

## Fruchtfarbe - ein Maß für die Qualität von Sauerkirschen?

*Herwig Köhler<sup>1</sup>, P. Lüdders<sup>2</sup> und Sabine Bauer*

<sup>1</sup>Fachbereich Gartenbau, SLVA Oppenheim, Wormserstr. 162, D-55276 Oppenheim

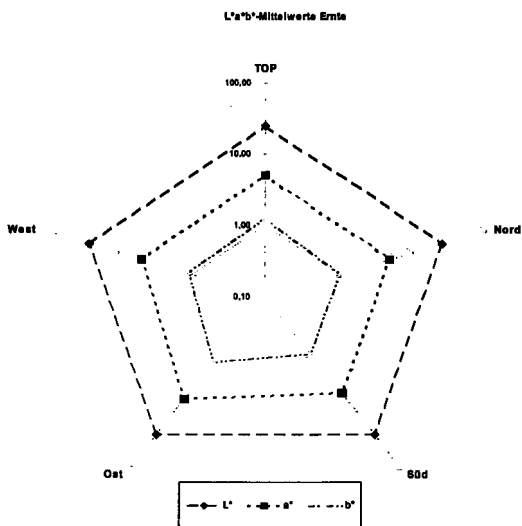
<sup>2</sup>Humboldt-Universität zu Berlin, Albrecht-Thaer-Weg 3, 13195 Berlin

Evaluating quality of sour cherry by skin colour

Using the Minolta-Spectrophotometer CM-3500d skin colour of nine sour cherry varieties was proved at optimal harvesting.

An 9 Sauerkirschsorten wird die Möglichkeit der Einordnung und Klassifizierung nach ihrer Farbe in eine Farbdatenbank untersucht. Inwieweit die Fruchtfarbe ein Maß für die Fruchtqualität ist wird beurteilt. Das Ziel ist die Erarbeitung einer nicht destruktiven Methode zur Reifebestimmung. Zur Farbmessung - kam das Minolta-Spectrophotometer CM-3500d zum Einsatz.

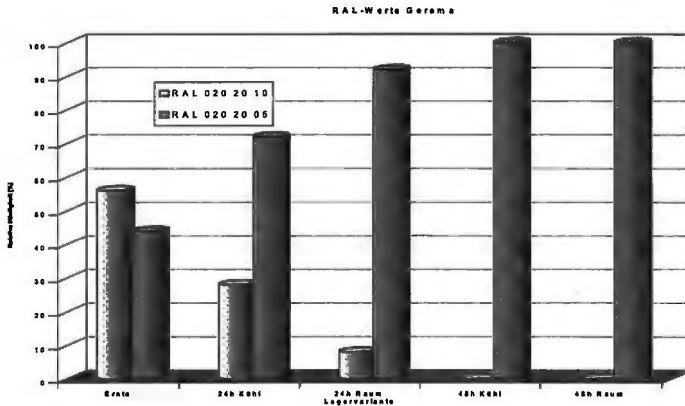
Die Zuordnung bzw. der Wiedererkennungswert der Fruchtfarbe basierend auf den L x a x b Werten der Farbbestimmung ist in der Obstbaupraxis nicht anwendbar. Das RAL-Design Farbsystem ist erlaubt die Visualisierung der gemessenen Farben, auch wenn kein Farbmeßgerät vorhanden ist, über die RAL-



Nummer und eine entsprechende Farbschablone.

Die Ausfärbung und der Reifegrad der Früchte, differenziert nach Exposition am Baum, wurde mit je einer Probe von 10 Kirschen je Himmelsrichtung und jeweils 10 Kronenfrüchte untersucht. Die Beurteilung der L\*a\*b Werte für die Sorte Gerema zum optimalen Reifetermin zeigen eine homogene Verteilung über den gesamten Baum (s. Abbildungen). Die Ergebnisse konnten bei den übrigen Sorten bestätigt werden.

Zur Qualitätsbestimmung wurden Fruchtgröße, Fruchtfleischfestigkeit, Zucker-



gehalt und Gesamtsäure mehrmals um den Erntetermin erfaßt. Die Beurteilung des Nachernteverhalten nach 24 h und 48 h bei Kühl Lagerung von 4°C und bei Raumlagerung mit 23°C wurde in die Beprobung mit eingeschlossen.

Die Fruchtfleischfarbe der Sorte Gerema verändert sich im Laufe der Nachernteperiode von RAL 020 20 10 nach RAL 020 20 05. Der Bunton 020 und die Helligkeit 20 bleiben konstant, während die Buntheit sich verändert (s. Grafik).

Der Grad der Korrelation zwischen den jeweiligen inneren Werten zu den verschiedenen Probeterminen und der Fruchtfarbe beim optimalen Erntestadium wird untersucht. Für die getesteten Sauerkirscharten wird nach Abschluß der Arbeit eine differenzierte Farbskala mit Angabe der Reifestadien für die Praxisanwendung vorliegen.

## Korrelation zwischen Schalenfarbe und geschmacksgebenden Eigenschaften in *Physalis peruviana* L.

C. Scheer \*, Monika Schreiner \*\*, Susanne Huyskens-Keil \* und P. Lüdders \*

\* Institut für Gartenbauwissenschaften der Humboldt-Universität zu Berlin  
Erg. Fachgebiet Produktqualität/Qualitätssicherung und Fachgebiet Obstbau

\*\* Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau Großbeeren/Erfurt e.V.

*Correlation between fruit skin colour and flavour in Physalis peruviana L. Cape gooseberries (Physalis peruviana L.) are native to the Andes and are cultivated in tropical and subtropical regions. Due to its high nutritional value and the pleasant flavour cape gooseberry reveal a high potential for the european market. During ripening fruit skin colour changes from green to orange. These changes in colour were measured non-destructively with a colourimeter (MINOLTA, Chroma Meter CR-200b). Correlations between fruit skin colour and flavour, as sugar and organic acids were used for the determination of the internal quality in Physalis fruits. It was shown that the overall quality evaluation of cape gooseberry at the time of harvest and during marketing can be reliable conducted by a non-destructive colour determination.*

Dipl.-Ing. agr. Christian Scheer, Humboldt-Universität zu Berlin, Erg. FG Produktqualität/Qualitätssicherung, Königin-Luise-Str. 22, 14195 Berlin

### Einleitung

Die in den Andengebieten von Peru, Venezuela und Chile beheimatete Kapstachelbeere (*Physalis peruviana* L., *Solanaceae*) wird in vielen tropischen und subtropischen Gebieten angebaut und in zunehmendem Maße in Europa vermarktet. *Physalis peruviana* L. bildet kirschgroße von einem Kelch umschlossene Beeren aus, die ein nicht-klimakterisches Reifeverhalten aufweisen (FISCHER et al. 1997). Durch das weite Zucker:Säure-Verhältnis weisen die Früchte einen angenehmen Geschmack auf. Die Früchte werden roh als Obst oder Obstsalat, gekocht als Kompott oder Marmelade verzehrt oder zu Dekorationszwecken in der Gastronomie verwendet (VOGEL 1996). Aufgrund ihrer Inhaltsstoffe zählt die Kapstachelbeere zu den ernährungsphysiologisch bedeutsamen Obstarten.



Neben Vitamin C enthält die Frucht in höherer Konzentration  $\beta$ -Carotin, die Vorstufe des Vitamin A. Auch die Gehalte an Protein, Rohfaser, Phosphor und Eisen pro 100 g Frischmasse liegen über den Durchschnittswerten anderer Obstarten (FISCHER et al. 1990).

Während der Fruchtentwicklung verändern Fruchtschale und Fruchtfleisch ihre Farbe von grün nach orange. Damit einhergehend verlaufen Biosynthese- und Degradationsprozesse wertgebender Inhalts- und Reservestoffe sowie stetige Veränderungen der inneren und äußeren Qualität. Zur Qualität von *Physalis peruviana* L., insbesondere zu den inneren Qualitätseigenschaften, wie Genußwert, Gesundheitswert und ökologischer Wert, die nach HUYSKENS (1996) Eingang in den Qualitätsbegriff gefunden haben, gibt es bisher wenige Angaben.

Aus den Messungen der Fruchtfarbe und den Korrelationen mit den Inhaltsstoffen wie Zucker und organische Säuren wurde ein nicht-destruktives Verfahren entwickelt, welches Aussagen über Teilaspekte der inneren Qualität ermöglichen soll. Mit diesem Verfahren kann der optimale Erntezeitpunkt hinsichtlich geschmacksgebender Eigenschaften schnell und zerstörungsfrei bestimmt sowie eine online Qualitätskontrolle während der Vermarktung durchgeführt werden.

### Material und Methoden

Im Gewächshaus kultivierte Kapstachelbeeren wurden nach der Ernte anhand der Fruchtschalenausfärbung in sechs Farbabstufungen mit Hilfe eines Colorimeters (Minolta, Chroma Meter CR-200b) eingeteilt. Zur Farbauswertung wurde das L\*a\*b\*-Farbmeßsystem herangezogen. Die Gehalte der geschmacksgebenden Inhaltsstoffe wie Saccharose, Glukose, Fruktose wurden spektralphotometrisch, Äpfelsäure und Zitronensäure mittels HPLC bestimmt. Die Korrelationen zwischen Schalenfarbe und den geschmacksgebenden Inhaltsstoffen wurden mit dem Statistikprogramm SPSS berechnet.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Fruchtschalенfarbe von *Physalis peruviana* L. kann mit einem Colorimeter schnell, zerstörungsfrei und reproduzierbar bestimmt werden. Die Einteilung von *Physalis*-Früchten nach der Fruchtschalenausfärbung in sechs Reifestadien basierte nach statistischer Prüfung ausschließlich auf dem repräsentativen  $a^*$ -Wert (Tabelle 1). Es bestanden hohe Korrelationen zwischen dem  $a^*$ -Wert und den einzelnen geschmacksgebenden Inhaltsstoffen. Der Korrelationskoeffizient zwischen der Fruchtfarbe und dem Gehalt an Saccharose betrug  $r^2 = 0,83$ , zwischen Fruchtfarbe und dem Gehalt an Fruktose  $r^2 = 0,85$  und zwischen Fruchtfarbe und dem Gehalt an Glukose  $r^2 = 0,78$  (Tabelle 2). Zwischen Fruchtfarbe und den Gehalten an organische Säuren bestanden ähnlich hohe Korrelationen (Tabelle 3).

Zwischen der Schalenfarbe und den geschmacksgebenden Eigenschaften bestanden somit enge Zusammenhänge, die zur umfassenden Bestimmung der inneren Qualität herangezogen werden können. Die Schalenfarbe kann damit auch zur Bestimmung des Erntezeitpunktes hinsichtlich geschmacksgebender Eigenschaften herangezogen werden.

Durch alleinige und zerstörungsfreie Messung der Fruchtschalenausfärbung können bei *Physalis peruviana* L. jederzeit Aussagen über den Produktzustand und die innere Qualität während der Entwicklung und zur Ernte getroffen werden.

Tabelle 1: Einteilung der *Physalis*-Früchte in sechs Gruppen basierend auf dem  $a^*$ -Wert zur Darstellung der Fruchtschalенveränderung

Entwicklungsstadium	Schalенfarbe	$a^*$ -Wert
1	grün	<-6,01
2	grünlich-gelb	-6,00 bis -2,01
3	grünlich-gelborange	-2,00 bis 2,99
4	gelblich-orange	3 bis 9,99
5	hellorange	10,00 bis 14,99
6	orange	>15,00

Tabelle 2: Zusammenhang zwischen der Schalenfarbe (a\*-Wert) und dem Gehalt an Fruktose, Glukose und Saccharose in *Physalis*-Früchten

Variante	Signifikanz (2-seitig)	Korrelations- koeffizient (R)	Schätzfunktion*
Fruktose	0,000	0,848**	$y = 4,71 + 0,14 x$
Glukose	0,000	0,776**	$y = 4,59 + 0,09 x$
Sachcharose	0,000	0,825**	$y = 23,11 + 0,46 x$

\* für den Definitionsbereich:  $-19,94 \cdot x + 18,04$ , \*\* Korrelation ist signifikant bei  $\alpha = 0,01$

Nach SCHEER (1998)

Tabelle 3: Zusammenhang zwischen der Schalenfarbe (a\*-Wert) und dem Gehalt an Äpfelsäure und Zitronensäure in *Physalis*-Früchten

Variante	Signifikanz (2-seitig)	Korrelations- koeffizient (R)	Schätzfunktion*
Äpfelsäure	0,009	-0,598**	$y = 0,91 - 0,02 x$
Zitronensäure	0,003	-0,583**	$y = 0,95 - 0,01 x$

\* für den Definitionsbereich:  $-19,94 \cdot x + 18,04$ , \*\* Korrelation ist signifikant bei  $\alpha = 0,01$

Nach SCHEER (1998)

## Literatur

- FISCHER, G., BUITRAGO, M. UND P. LÜDDERS (1990): *Physalis peruviana* L. - Anbau und Forschung in Kolumbien. Erwerbsobstbau 32, 229-232.
- FISCHER, G., F. GALLO and P. LÜDDERS (1997): Qualitätsveränderungen der Kapstachelbeere während der Fruchtreifung. Erwerbsobstbau 39, 153-156.
- HUYSKENS, S. (1996): Qualität von Obst und Gemüse - Möglichkeiten und Grenzen einer integralen Bewertung. Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 8.
- SCHEER, Chr. und M. SCHREINER (1997): Non-destructive quality determination in pepino (*Solanum muricatum*) and cape gooseberry (*Physalis peruviana*). Proc. I. Conference on Fruit Production in the Tropics and Subtropics. FG Obstbau, Humboldt-Universität zu Berlin, S. 213-215.
- SCHEER, CHR. (1998): Innere und äußere Fruchtqualität von Kapstachelbeere (*Physalis peruviana* L.) in Abhängigkeit vom Entwicklungsstadium der Frucht. FG Obstbau, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit.
- VOGEL, G. (1996) : Andenbeere. In: Vogel, G.; Hartmann, D. und K. Krahnstöver: Handbuch des speziellen Gemüsebaues. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, S. 933-940.



## Zerstörungsfreie Messung der Wirkung fluktuierender Temperatur auf gelagertes Gemüse

*Claudia Willging und Jürgen Weichmann*

Fachgebiet für Gemüsebau, Nacherntphysiologie und Rohstoffqualität,  
Technische Universität München Weihenstephan, Versuchsstation Dürnast  
D-85350 Freising, willging@weihenstephan.de

*Non-destructive measurement of the effect of fluctuating temperature on stored vegetables*

*Abstract: Unexpectedly, post-harvest loss of stored vegetables proved to be higher at quick temperature fluctuations with small hysteresis values compared to storage conditions fluctuating slowly with relatively high deviations. Thus we constructed a cuvette system to study the effect of variable fluctuating storage conditions on post-harvest reactions of plant organs. Sinus shaped temperature variations simulate the temperature fluctuations in a cold-storage room. Transpiration and respiration rates of stored crops are determined by infra-red absorption in an „open system“. Temperature and humidity conditions in each cuvette are measured by high accuracy systems. Experiments were carried out using various vegetables showing different post-harvest reactions. For pickling cucumbers higher hysteresis values as well as slower fluctuations resulted in higher respiration rates.*

### **Einleitung**

Oberstes Ziel bei der Lagerung von Gemüse muß sein, das Lagergut bis zum Verbrauch frisch und ohne wesentliche Qualitätsminderung zu erhalten. Frische und Qualität von gelagertem Gemüse werden durch dessen Atmung und Transpiration beeinflusst. Folglich muß das Lagerklima so gesteuert werden, daß geringe Verluste durch Stoffwechsel und Wasserabgabe entstehen.

Bei Kühllagerversuchen mit verschiedenen Gemüsearten ergab sich ein höherer Verlust, wenn die Lagertemperatur schnell, aber nur mit geringer Abweichung um den Sollwert schwankte. Umgekehrt trat geringerer Verlust bei größerer und zeitlich langsamerer Schwankung auf (Seisenberger, 1996).

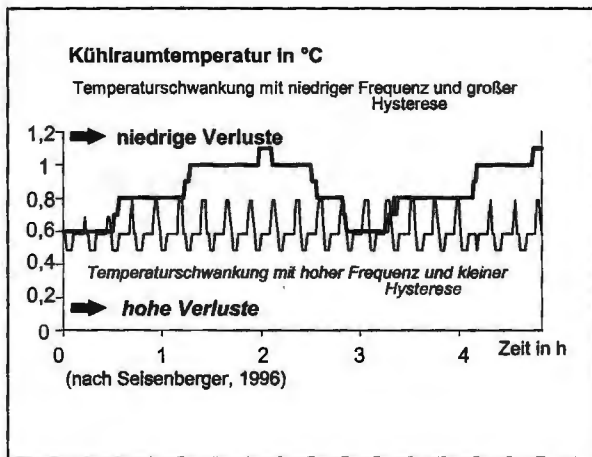


Abb. 1: Vergleich verschiedener Kühlsysteme im Hinblick auf Verluste.

Dieses Ergebnis war unerwartet und konträr zu der Arbeit von Rubin (1953), wonach schnelle Temperaturschwankungen bei der Lagerung von Gemüse dessen Atmungsintensität erhöhen.

Es wurde deshalb eine automatisierte, prozessrechnergesteuerte Anlage geschaffen, in welcher „fluktuierende“ Lagerbedingungen erzeugt werden können. Sinusförmige Temperaturschwankungen simulieren den Temperaturverlauf in einem Kühllager. Die Abweichung der Temperatur von ihrem Mittelwert (d.h. die Hysterese) sowie die Häufigkeit der Temperaturschwankungen (d.h. die Frequenz bzw. die Schwingungsdauer) können als Funktion vorgegeben werden. Um die physiologische Reaktion des Gemüses während der Lagerung zu untersuchen, werden dessen Transpirations- und Atmungsintensität bestimmt.

## Versuchsaufbau

### Klimatisierung

Die Anlage umfaßt 12 luftdicht verschließbare Acrylglasküvetten mit einem Volumen von je 26 Litern. Für jede Küvette gibt es einen „Küvetteneinsatz“,

welcher aus drei Etagen besteht (Abb.2: Innenleben einer Kuvette).

In der obersten Etage ist ein Ventilator und unmittelbar darunter ein leistungsgeregeltes Keramik-Heizelement (12Volt, 150 Watt) montiert. Die beiden mittleren Etagen sind für das zu untersuchende Lagergut vorgesehen. In der untersten Etage ist ebenfalls ein Ventilator montiert, der für die Luftrückführung zur obersten Etage sorgt. In Produktnähe ergaben sich Windgeschwindigkeiten von 0,1 m/s und 0,5 m/s.

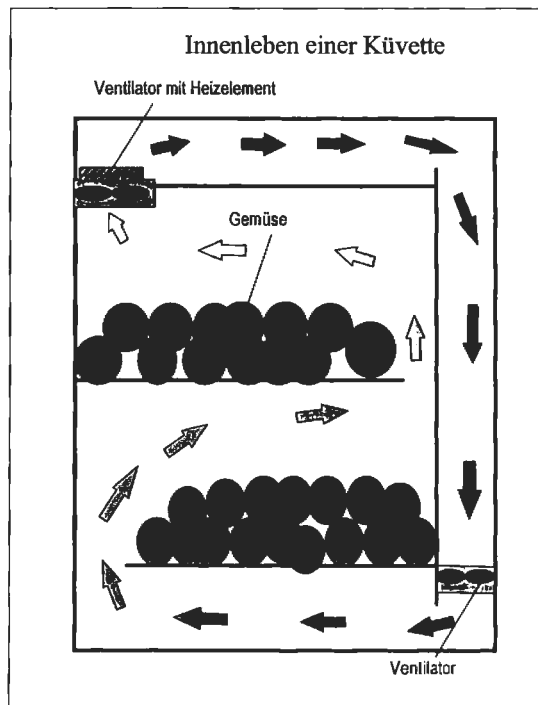


Abb.2: Innenleben einer Kuvette

Hysteresis und Frequenz des sinusförmigen Temperaturverlaufs in der Kuvette werden durch das Heizelement erzeugt und über entsprechende Software gesteuert. Es können gleichzeitig mehrere unterschiedliche Hysteresen und Frequenzen des Temperaturverlaufs in den Kuvetten erzeugt werden.

## Temperaturkurven mit verschiedenen Hysteresen

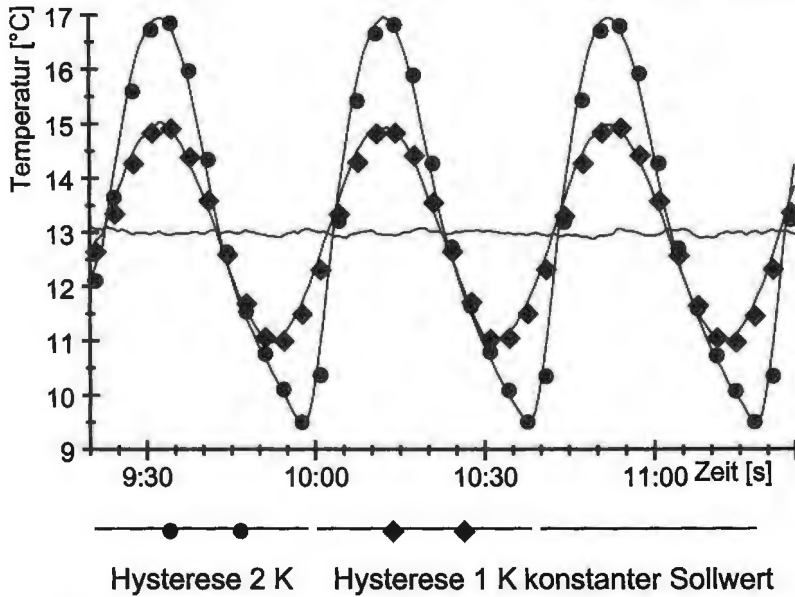


Abb.3: Darstellung von Temperaturkurven mit verschiedenen Hysteresen bei einer Schwingungsdauer von 40 min.

In jeder der 12 Küvetten sind Sensoren für Lufttemperatur und relative Luftfeuchte installiert. Die Temperaturmessung erfolgt durch Widerstandsthermometer (Pt-100), die Bestimmung der relativen Luftfeuchte mit Dünnfilm-Sensoren.

### Meßgasverlauf

Gearbeitet wird mit einem offenen System, d.h. jedes Gefäß wird von einer definierten Luftmenge (gesteuert über Massendurchflußregler) durchströmt. Ein Drei-Wege-Magnetventil am Ende jeder der 12 Gasleitungen steuert den Meßgasfluß entweder in Richtung Analysator (Binös 100-4P von Rosemount)

oder als freie (offene) Durchströmung der Küvetten. Alle Meßgasleitungen, Ventile und Massendurchflußregler sind beheizt.

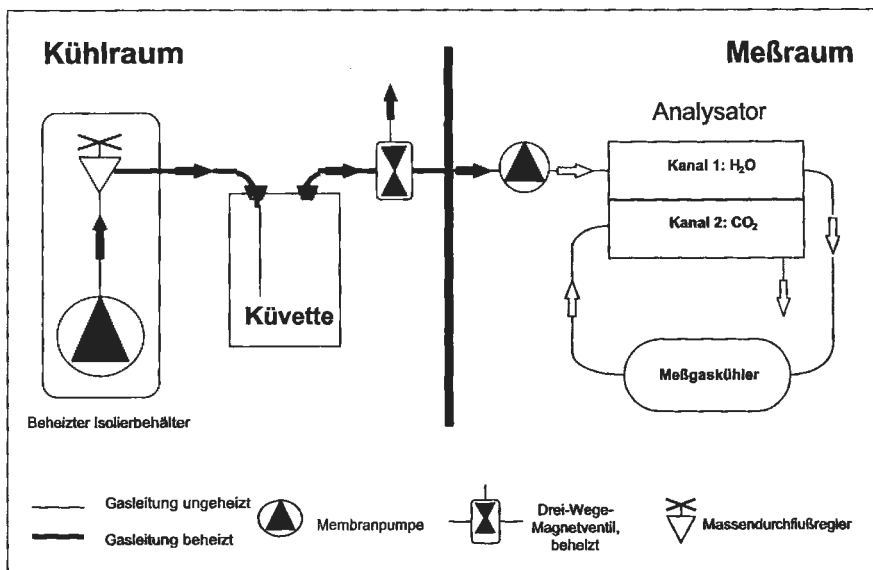


Abb. 3.: Meßgasverlauf

### Analyse

Um die Atmungs- und Transpirationsintensität des gelagerten Gemüses zu bestimmen wird das Meßgas dem Analysator staubfrei über eine Meßgasfördereinheit zugeführt, durchströmt zunächst den Meßgaskanal 1 des Analysators, wo dessen Wasserdampfgehalt durch Infrarotabsorption und einen pyroelektrischen Detektor bestimmt wird. Danach gelangt das Meßgas in einen Meßgaskühler, wo es auf einen niedrigen, stabilen Taupunkt eingestellt wird. Dadurch wird der Wasserdampf aus dem Meßgas entfernt, es gelangt trocken in den Kanal 2 des Analysators. Dort wird durch Infrarotabsorption der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Gases bestimmt. Gemessen wird im Absolutmodus mit Stickstoff als Referenzgas.



Meßwerterfassung, Steuerung der Anlage, Meßwertverarbeitung

Meßwerterfassung und -auswertung sowie die Steuerung der Anlage erfolgen mittels spezieller Software, mit der Schaltpläne aus einzelnen Baugruppen erstellt werden können, die eine grafische Beschreibung der Meß- und Steuerungsaufgabe ermöglichen.

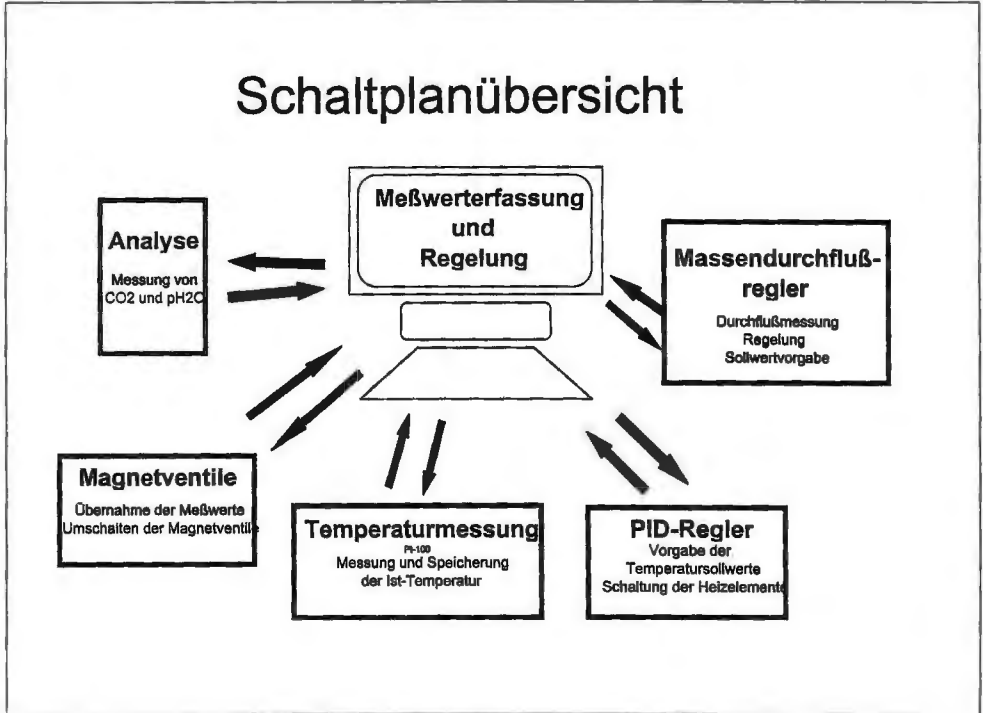


Abb.6: Aufbau und Funktion des Gesamtschaltplanes für die Anlage.

### Versuchsdurchführung

Versuche wurden mit Radies, Stangenbohnen, Spinat, Einlegegurken und Feldsalat durchgeführt, wobei nicht immer gleiche Reaktionen feststellbar waren. Die Schwingungsdauer eines sinusförmigen Temperaturganges betrug jeweils 40, 50 und 60 Minuten. Die geprüften Hysteresen betragen 0, 1 und 2 K,

so daß die Temperatur entweder konstant blieb oder um den Mittelwert mit +/- 1 bzw. 2 K schwankte.

## **Ergebnisse**

Am Beispiel von Einlegegurken wird die Aussagemöglichkeit der Methodik erläutert. Einlegegurkenfrüchte zeigten bei allen drei Schwingungsdauern im Vergleich zur niedrigeren Hysterese eine gesteigerte Atmung, wenn die Temperatur +/- 2 K von ihrem Mittelwert abwich (Abb.7). Bei den verschiedenen Versuchen wurden allerdings nicht immer gleiche Reaktionen festgestellt. Eine solche Ausnahme war z.B. der zweite Versuch mit Einlegegurken: hier wurde eine deutlich höhere Atmung bei Hysterese 1 K gemessen. Gerade bei den Früchten dieser Variante war verstärkter Mikroorganismenbefall aufgetreten, was das Meßergebnis beeinflusste.

Nicht nur unterschiedliche Hysterese beeinflusst den Stoffwechsel der Gurken. Bei längerer Schwingungsdauer war die Stoffwechselintensität ebenfalls höher als bei kürzerer.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu denen von Seisenberger (1996), stimmen aber mit den Ergebnissen von Rubin (1953) überein. Es muß allerdings angemerkt werden, daß sowohl die Schwingungsdauer als auch die Hysteresen unseres Versuches nicht vergleichbar mit denen der anderen Autoren waren. Dies wird nach Neuprogrammierung in der kommenden Versuchsperiode untersucht. Außerdem zeigten die untersuchten Gemüsearten deutlich verschiedene Reaktionen. Hier ist deshalb weiterer Forschungsbedarf gegeben.

### *Literatur:*

*Rubin, B. A. (1953): in Saburow, N. und M. Antonow, 1953. Die Lagerung und Verarbeitung von Obst und Gemüse. Deutscher Bauernverlag, Berlin., S. 98.*

*Seisenberger, M. (1996): Untersuchungen zur Verbesserung des Lagerklimas für Gemüse. Dissertation, TU München Weihenstephan, 248 S.*

# Vergleich der CO<sub>2</sub>-Abgabe von Einlegegurken

CO<sub>2</sub>-Abgabe bei konstantem Sollwert = 100%.

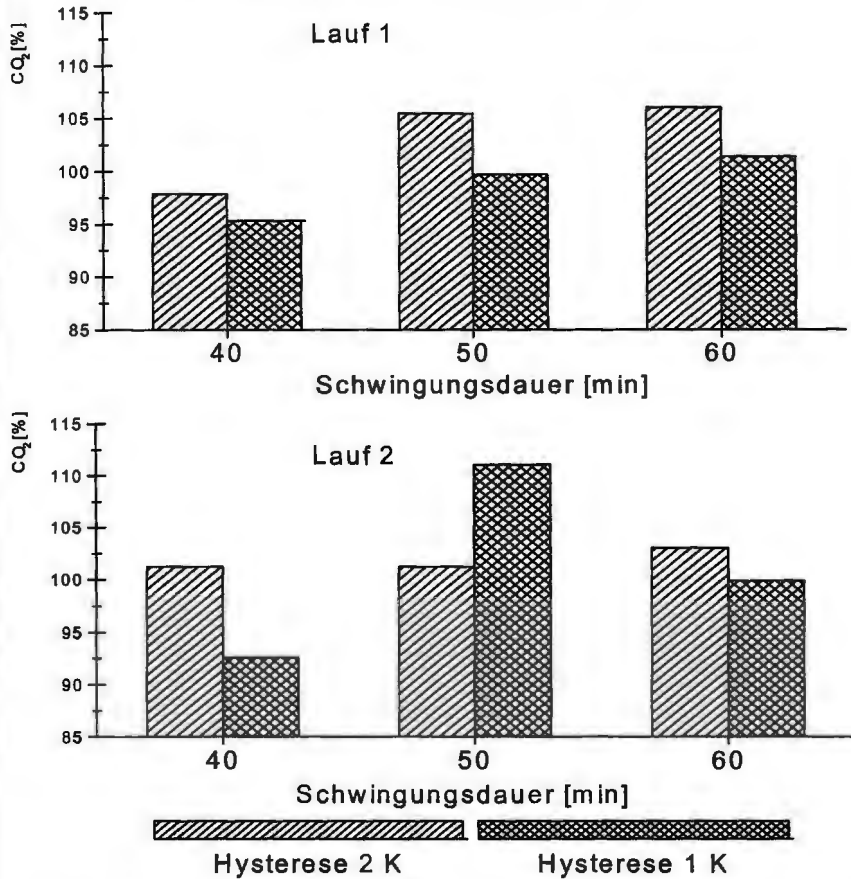


Abb. 7: Vergleich der CO<sub>2</sub>-Abgabe von Einlegegurken bei konstantem Temperatur-Sollwert von 13°C, Hysterese 1 K und 2 K.



## Einsatz des ART-Systems zur Reifebestimmung bei Kernobst

*Herwig Köhler<sup>1</sup> - Silke Schweighoefer<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>SLVA Oppenheim, Wormser Str. 162, 55276 Oppenheim

<sup>2</sup>UP Umweltanalytische Produkte GmbH, Am Technologiepark 1, 03099 Kolkwitz  
eMail: [hkoehler.slva-op@agrarinforpl.de](mailto:hkoehler.slva-op@agrarinforpl.de)

### Evaluating apple and pear maturity using the ART-System

As apple fruits mature and ripen, the starch in the immature fruit changes to sugar. This decreasing level of starch can be measured by treating the fruit with an iodine solution. The starch reacts with the iodine to give a blue-black color in a characteristic pattern. To do these controls the professional traders use calibrated charts, one for each variety, but the results based on human perception are subjective. To improve the situation, one of the solution is to make the decision through a computer system. The ART-System evaluate maturity using the STREIF method. Firmness, content of sugar and iodine test are included in the system. A compact CCD camera destinate the volume of black colour.

Die Reifezeitbestimmung bei Lageräpfeln ist ein wichtiges Qualitätskriterium. Nur optimal geerntete Äpfel erfüllen bei der Auslagerung nach mehreren Monaten die hohen Ansprüche an Geschmack, Farbe, Aussehen und Fruchtfleischfestigkeit. Nach der Methode von Dr. Streif (Bavendorf) werden Zuckergehalt [R], Fruchtfleischfestigkeit [F] und Stärkeabbau [S] ermittelt und zu dem sogenannten Reifeindex  $F/(R \times S)$  verrechnet (s.Tab. 1). Im Vergleich verschiedener Jahre zeigt sich, daß der Index beim optimalen Erntetermin für eine Sorte konstant bleibt, auch wenn der Erntetermin stark variiert. Jede Sorte hat ihren F/RS-Wert für den optimalen Erntetermin. Die Werte wurden für das Bodenseegebiet ermittelt Für andere Regionen kann der Reifeindex nach Überprüfung und Anpassung übernommen werden.

Aufgrund der Kombinationen mehrerer Fruchtmerkmale ist das Testverfahren weniger den Störfaktoren ausgesetzt, als Reifetests, die nur ein Kriterium berücksichtigen.

Tabelle 1: Ermittlung der Einzelparameter für den Reifeindex nach Streif an 5 repräsentativen Früchten

Merkmal	Einheit	Methode
Fruchtfleischfestigkeit [F]	Kg/cm <sup>2</sup>	Mit Penetrometer (1cm <sup>2</sup> Stempel für Äpfel, 0,5 cm <sup>2</sup> für Birnen) nach Entfernen der Fruchtschale
Zuckergehalt [R]	% Brix	Mit Refraktometer im Fruchtsaft
Stärkeabbauwert [S]	1 - 10	Apfelhälften werden mit Lugolscher Lösung (10 g Kaliumjodid + 3 g Jod in 1 l H <sub>2</sub> O) eingesprüht. Nach 1-2 Minuten wird das Stärkeabbauwert mit einer Vorlage verglichen. Die Stärkestufen entsprechen dem prozentualen Flächenabbau der Stärke (Stufe 3=30%, Stufe 6 = 60%, usw.).

Erntezeitbestimmungen in den Jahren 1994-97 von Gala, RubINETTE und Braeburn nach dem Streifindex in der Pfalz und Rheinhessen zeigen, daß die Terminierung der Ernte durch die Anbauberatung eingengt werden konnte. Die Ergebnisse machen aber auch deutlich, daß es in Problemjahren wichtig sein kann, die Einzelparameter zu verfolgen. Ausschlaggebend für den Erntetermin ist dann das Merkmal, das als erstes den Sollwert erreicht.

Für die Strategie der Obsteinlagerung ist es wichtig, lagerwürdige Posten von lagerunwürdigen sofort beim Ernten oder spätestens bei der Eingangskontrolle zum Lager zu trennen. Nur stabile Ware kommt ins Lager und der Rest ist entweder bald dem Verzehr oder, bei sehr schlechten Eigenschaften, einer industriellen Verwertung zu zuführen. Auch hier liefert der Reifeindex wichtige Entscheidungshilfen.

Die Streif-Methode erfordert wie dargestellt eine Reihe von Arbeitsschritten, die bei der Beprobung einzelner Partien durchaus zu bewältigen sind. Um Reihenuntersuchungen zu ermöglichen, wurde das ART-System geschaffen. Ausgangspunkt war der Wunsch nach einer objektiven Erfassung des Stärkeabbauwertes und die Reproduzierbarkeit dieses Parameters zu verbessern, ohne den Aufwand der Analyse nicht unnötig zu erhöhen. Da der Stärkeindex gewöhnlich

durch einen Vergleich des Musters mit einer Mustervorlage per Auge in Abhängigkeit des Betrachters ermittelt wird, kommt es immer wieder zu Fehleinschätzungen, die sich negativ auf die Fruchtqualität und Lagerfähigkeit auswirken. Neben der Verwendung elektronischer Meßgeräte mit PC-Anbindung und einer zentralen Datenbank, die die sofortige Auswertung der Meßdaten ermöglicht, liegt die Innovation des ART-Systems in der objektiven Berechnung des Stärkeabbaus mittels digitaler Bildverarbeitung.

Das ART-System setzt sich aus dem ART-Penetrometer, dem ART-Refraktometer, der ART-Lichtbox und der ART-Software zusammen. Die Module können auch unabhängig voneinander eingesetzt werden.

Während der Bearbeitung einer Probe wird der Meßvorgang in der Lichtbox aus der Datenbank ausgelöst und das Ergebnis (Stärkeabbauwert, Fruchtdurchmesser) automatisch in die Apfeldatenbank übernommen. Der Fruchtfleischfestigkeitswert wird ebenfalls über die Datenbank vom ART-Penetrometer abgefragt. Im Zuge der Erfassung werden Mittelwerte über die einzelnen Proben errechnet. Der Reifeindex nach Streif wird sofort angezeigt und mit den zur Testapfelsorte gehörigen Sollwertbereichen bzw. Sollwerten verglichen. Es lassen sich tabellarische Probenauswertungen und Einlagerungsprotokolle ausdrucken oder Reifeverläufe grafisch darstellen.

#### Literatur:

Abke, C., 1997: Analyse von Apfelreifeprozessen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung. Diplomarbeit FH Osnabrück, Fachbereich Elektrotechnik

Lafer, G., 1998: Optimaler Erntetermin – optimale Ergebnisse. Besseres Obst 9/1998, 15-20

Streif, J., 1989: Erfahrungen mit Erntetermin-Untersuchungen bei Äpfeln. Besseres Obst 9/1989, 235-238.

Zimmer, W.; Bonz, E., 1996: Objektorientierte Bildverarbeitung. CarlHanserVerlag, München

Tabelle 2: Anwendungsbereiche des ART-Systems

---

Wofür ist das Art-system?	
1. Reifeterminbestimmung	Die ART-Software unterstützt diese Aufgabe durch das Bereitstellen einfacher Graphiken, die den Reifeprozess unterschiedlicher Lagen protokollieren und dessen Annäherung an die optimalen Sollwerte aufzeigt
2. Qualitätskontrolle	Das ART-System ermöglicht mit seinen reproduzierbaren Ergebnissen und seiner einfachen Handhabung eine schnelle Reihenerhebung. Für jede Probe kann ein entsprechendes Gutachten ausgedruckt werden, das den Reifezustand oder die Qualität zum Ausdruck bringt
3. Qualitätsmanagement	Die ART-Software legt alle Daten in einer Datenbank ab, später können einzelne Sorten, Partien oder Anbaulagen hinsichtlich ihrer Lieferqualität schnell und einfach beurteilt werden.

---



## Zerstörungsfreie Fruchtfestigkeitsmessung bei Tomaten mittels Härteprüfgerät- Praxistauglichkeit versus Präzision?

*W. Palme*

Höhere Bundeslehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau, Abteilung Gemüsebau,  
Grünbergstr. 24, A-1131 Wien; Tel. +43/1/8135950-331, Fax (-99)  
E-Mail: gemuese@gartenbau.bmlf.gv.at

*A non-destructive firmness testing device for tomatoes*

*Abstract: A comparison between data from a special firmness tester (firmness index 0,25 cm<sup>2</sup>) and data from a penetrometer (in kg/cm<sup>2</sup>) showed highly significant correlations (for year 1997:  $r=0,74$ ; for year 1998:  $r=0,77$ ). In spite of this a conversion of data is not really possible. The correlation curve is not linear but logarithmic. So in the upper measuring range data from the penetrometer are more differentiated than these from the firmness tester. The firmness tester seems to be well suited for practical experiments because it works precisely enough to give reproducible relative data.*

### **Einleitung:**

Dem Qualitätsparameter Fruchtfestigkeit kommt beim Anbau und bei der Vermarktung von Tomaten besondere Bedeutung zu. Er bestimmt die für den Handel entscheidende Manipulations- und Transporteignung der Früchte, hat aber auch wesentlichen Einfluß auf den Geschmack. Von der Praxis werden immer wieder Meßmethoden gefordert, die zerstörungsfrei, einfach in der Handhabung und doch ausreichend präzise sind. Exakte Fruchtfestigkeitsbestimmungen können mit Hilfe von Penetrationsmeßgeräten durchgeführt werden, die den Druck messen, der zum Eindringen eines definierten Stempels in das Fruchtfleisch nötig ist. Ein wesentlicher Nachteil dieser Meßmethode liegt jedoch darin, daß die Früchte beim Meßvorgang zerstört werden. Eine Möglichkeit der zerstörungsfreien Fruchtfestigkeitsmessung stellt ein von der Fa. Bareiss/Oberdisingen hergestelltes Härteprüfgerät dar, das in den Jahren



1997 und 1998 an der Versuchsanstalt Wien-Schönbrunn bei Tomaten getestet und mit dem Penetrometer verglichen wurde.

**Material und Methoden:**

Beim Meßvorgang mit dem Handhärteprüfgerät wird ein Bolzen langsam gegen einen Federwiderstand auf die Fruchtwand gedrückt. Bei dieser Messung wird die Fruchtschale nicht abgelöst oder zerstört. Das Nachgeben der Oberfläche nach einer definierten Meßstrecke wird angezeigt. Da dieser Wert keine Krafeinheit, sondern einen Quotienten ausdrückt, also als Festigkeitsindex bezeichnet werden kann, muß jeweils die verwendete Stempelgröße angegeben werden. Bisher wurde dieses Gerät vor allem bei der Fruchtfestigkeitsmessung von Steinobst eingesetzt (BALMER, 1996). In letzter Zeit findet es allerdings auch schon bei praxisorientierten, wissenschaftlichen Versuchen mit Tomaten Verwendung (z.B. KELL u. JAKSCH, 1998).

Die Fruchtfestigkeit von verschiedenen Tomatensorten vom „long-shelf-life“- und vom „midlife“-Typ wurde während der Erntesaisonen 1997 und 1998 mittels Härteprüfgerät, Stempel 0,25 cm<sup>2</sup> und mittels Penetrometer gemessen.

Tabelle 1: Tomatensorten im Versuch:

1997	Rondello	De Ruiten Seeds	1998	Mercedes	Austroaat
	Ronduro	De Ruiten Seeds		Absolut	Austroaat
	Culina	De Ruiten Seeds		Union	Austroaat
	Tocredo	Austroaat		Carnaval	Austroaat
	Mercedes	Austroaat		DRW 4809	De Ruiten Seeds
	Vanessa	J. Wagner		DRW 4308	De Ruiten Seeds
				Gourmet	De Ruiten Seeds
				Diamina	Rijk Zwaan

Variante 1: 10 Früchte pro Sorte wurden zunächst zerstörungsfrei gemessen (2 Messungen am Äquator jeder Frucht an gegenüberliegenden Punkten) und

anschließend nach Ablösen der Fruchtschale an denselben Meßpunkten einer Penetration unterzogen. Diese Messungen erfolgten an mehreren Ernteterminen. Die Korrelation zwischen den Ergebnissen wurde statistisch berechnet. Insgesamt wurden so im Jahr 1997 474, im Jahr 1998 480 Meßwertvergleiche durchgeführt.

In einer 2. Variante wurde die Fruchtfestigkeit von Tomatenfrüchten derselben Sorten nach 14-tägiger Kühlung (bei 12°C) ebenfalls sowohl mittels Penetrometer als auch mittels Handhärteprüfgerät bestimmt. So konnten auch weichere Früchte verglichen werden. Auch hier wurden zwei Messungen pro Frucht durchgeführt. Allerdings erfolgten jeweils die Meßwertvergleiche nicht am selben Meßpunkt. Im Jahr 1997 wurden in dieser Weise 820, im Jahr 1998 830 Früchte untersucht.

#### **Ergebnisse:**

Die Korrelationen zwischen Meßwerten aus der Handhärteprüfung und der Penetrometeruntersuchung erwiesen sich durchwegs als statistisch höchst signifikant, wie die folgenden Abbildungen zeigen. Es ergab sich allerdings kein linearer, sondern ein logarithmischer Zusammenhang.

Bei den in Variante 2 untersuchten Früchten zeigten sich Korrelationen von  $r=0,60108092$  im Jahr 1997 und  $r=0,697606$  im Jahr 1998.

Abbildung 1: Vergleich der Meßwerte zwischen Härteprüfgerät (Festigkeitsindex 0,25) und Penetrometer (kg/cm<sup>2</sup>) im Jahr 1997;  $r=0,736712^{***}$

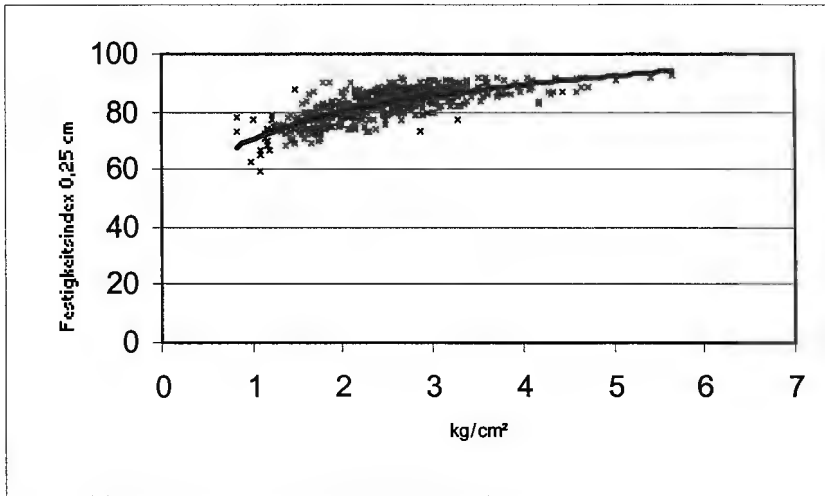
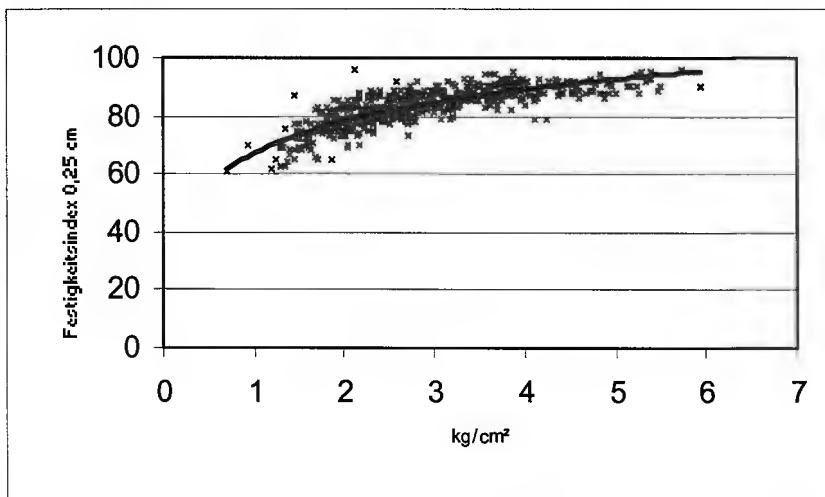


Abbildung 2: Vergleich der Meßwerte zwischen Härteprüfgerät (Festigkeitsindex 0,25) und Penetrometer (kg/cm<sup>2</sup>) im Jahr 1998;  $r=0,770071^{***}$



**Diskussion und kritische Anmerkungen:**

Die Ergebnisse machen deutlich, daß der mittlere Meßbereich (Indexwerte 60-75) relativ gut belegt ist. Probleme liegen vor allem im oberen Bereich (ab Indexwerten von 80), wo ein Verflachen der Korrelationskurve anzeigt, daß hier die Penetrometerwerte stärker differenziert sind, als es in den Indexwerten zum Ausdruck kommt. Obwohl die Signifikanzen hoch sind, wird damit eine direkte Umrechenbarkeit der Werte in Frage gestellt. Tatsächlich wird ja bei beiden Meßverfahren nicht exakt dasselbe gemessen. Während der Penetrometer wirklich die Fruchtfleischfestigkeit bestimmt, da die Fruchtschale vor der Messung entfernt wird, beeinflußt deren Elastizität jedoch den Meßwert bei der Härteprüfung mit dem Handgerät.

Die Härteprüfungen, die vorliegender Arbeit zugrundeliegen, wurden mit dem Handgerät der Fa. Bareiss durch eine Person durchgeführt. Für den Praxiseinsatz in Produktion und Vermarktung arbeitet dieses Gerät sicherlich ausreichend genau. Für wissenschaftliche Zwecke können sich Probleme bei der Reproduzierbarkeit ergeben, da ein schräges Aufsetzen des Gerätes auf die Frucht oder ein unterschiedlicher Anpreßdruck zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Durch die elektronische Ausführung des Gerätes (Typ HHP-2001) können Meßfehler dieser Art ausgeschaltet werden. Auch die Datenverarbeitung wird damit wesentlich erleichtert.

Die Fruchtfestigkeit bei Tomaten wird in wissenschaftlichen Versuchen derzeit entweder bonitiert (z.B. HEINE, 1998), oder es wird mit präzisen, aber teuren Universalprüfmaschinen die Verformbarkeit ermittelt (z.B. PETERS, KRUMBEIN, AUERSWALD und BRÜCKNER, 1998). Ersteres ist bezüglich Aussagekraft bzw. Reproduzierbarkeit als problematisch zu beurteilen. Andererseits ist die Anschaffung von teuren Geräten für praxisorientierte Qualitätsuntersuchungen oft nicht möglich.

Das Härteprüfgerät der Fa. Bareiss erscheint da als ein interessanter Kompromiß. Auch wenn, wie bereits angesprochen, eine direkte Umrechnung der Indexwerte in  $\text{kg/cm}^2$  nicht wirklich möglich ist, können damit ausreichend

präzis reproduzierbare, relative Aussagen gemacht werden. Diesen kommt ja in praxisorientierten Untersuchungen wie Festigkeitsvergleichen oder bei der Erfassung von Festigkeitsveränderungen eine besondere Bedeutung zu. Anders als beim Kernobst hat sich beim Fruchtgemüse bisher ohnehin die Penetrometermessung nicht so etabliert.

### **Zusammenfassung und Empfehlung:**

Ein Handhärteprüfgerät der Fa. Bareiss und ein Penetrometer zur Messung der Fruchtfleischfestigkeit von Tomatenfrüchten wurden miteinander verglichen. Direkte Meßwertvergleiche an knapp 500 Früchten zeigten höchst signifikante, allerdings nicht lineare, Zusammenhänge zwischen dem Festigkeitsindex  $0,25 \text{ cm}^2$  und dem Penetrometerwert in  $\text{kg/cm}^2$ . Es ergaben sich Korrelationskoeffizienten von  $r=0,74$  im Jahr 1997 und  $r=0,77$  im Jahr 1998. Eine direkte Umrechnung der Meßwerte ist allerdings nicht möglich. Da das Härteprüfgerät leicht zu handhaben ist und ausreichend präzise Ergebnisse mit reproduzierbarer, relativer Aussagekraft liefert, kann es für einen Einsatz bei praxisorientierten wissenschaftlichen Untersuchungen empfohlen werden.

### **Literatur:**

- BALMER, M. (1996): Festigkeit von Steinobst. Rheinische Monatsschrift Nr.6/96; S. 390  
HEINE, H. (1998): Qualität und Ertrag von Tomaten-F<sub>1</sub>-Hybridsorten. Gemüse Nr. 10/98; S. 556-558  
KELL, K. und JAKSCH, T. (1998): Veredelungsunterlagen bei Tomaten im Vergleich. Gemüse Nr. 12/98; S. 700-704  
PETERS, P., KRUMBEIN, A., AUERSWALD, H. und BRÜCKNER, B. (1998): Einfluß von Reifestadium und Lagerung auf die Qualität von Gewächshaustomaten. Gartenbauwissenschaft, 63 (5); S. 197-201



## **Zerstörungsfreie Messung der Fruchtfleischfestigkeit bei Steinobst**

*Herwig Köhler*

Fachbereich Gartenbau, SLVA Oppenheim, Wormserstr. 162, D-55276 Oppenheim

Non-destructive evaluation for firmness of stone fruits

Estimation quality of stone fruits by using the dynamometer HHP-2001. Method and results are reported.

Für den Handel ist die Fruchtfleischfestigkeit ein wichtiges Qualitätskriterium. Die Qualitätsbeurteilung von Kirschen und Zwetschen wird an der SLVA Oppenheim mit einem Dynamometer (zerstörungsfreies Fruchtfleischfestigkeitsmessgerät) ermittelt. Zum Einsatz kommt das Gerät der Firma Barreis Typ HHP-2001.

### **Messprinzip**

An jeder Frucht werden zwei Messungen an den gegenüberliegenden Seiten (z.B. Sonnen- und Schattenseite) durchgeführt. Der Messpunkt sollte möglichst glatt und ohne Schalenfehler sein.

Mit dem Prüfstempel wird das Nachgeben der Oberfläche bei einer vorgegebenen Anpresskraft (konstanter Anpressdruck 12,5 N) und einem definierten Messweg angezeigt. Der Prüfstempel durchdringt die Fruchtschale beim Messvorgang nicht. Messfehler durch Verkanten oder schräge Auflage sind aufgrund der Führung des Prüfstempels ausgeschlossen. Die Maßeinheit ist Shore A. Sie drückt keine Kräfteinheit aus, sondern einen Quotienten. Daher muß der Durchmesser des Prüfstempels angegeben werden, der zur Messung verwendet wurde.

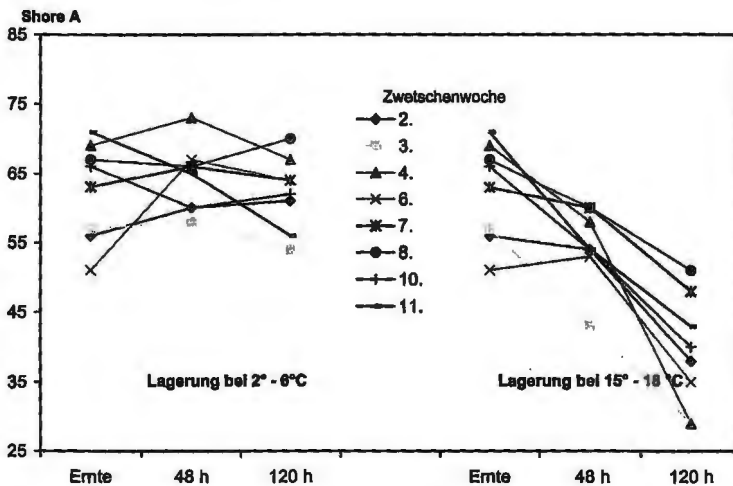
Obstart	Prüfstempel	Ø
Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen, Zwetschen	0,10 cm <sup>2</sup>	3,65 mm
Kirschen, Tomaten	0,25 cm <sup>2</sup>	5,64 mm
Erdbeeren	0,50 cm <sup>2</sup>	7,98 mm
Äpfel, Avocados	Kugel	5,00 mm

## Erfahrungen

Das Gerät arbeitet zuverlässig. Die Meßergebnisse sind reproduzierbar. Durch die integrierte statistische Auswertung ist eine schnelle Beurteilung der Ergebnisse möglich.

Nach Untersuchungen von M. Balmer (SLVA Ahrweiler) liegt die Pflückreife bei Zwetschen je nach Sorte in dem Bereich von 60 – 75 Shore A (0,1 cm<sup>2</sup> Stempel).

Den Qualitätsverlauf bei Zwetschen in Abhängigkeit der Lagerungstemperatur wurde an der SLVA Oppenheim untersucht (s. Grafik).





## Belastungstests mit einer Universalprüfmaschine zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften an Möhren

*Heike Mempel, Martin Geyer*

Institut für Agrartechnik Bornim e.V.

*Measurements with a universal testing machine for determination of mechanical properties of carrots*

*Mechanical properties of carrots are proposed to be measured nondestructively by using a universal testing machine. Therefore the intact carrot was placed horizontally and loaded radially from above by using a spherical indenter. The force-deformation-relation was recorded and from these parameters the modulus of elasticity was calculated. The results showed a clear relationship between water loss of carrots and the modulus of elasticity. No relationship could be found between the damage susceptibility of fresh carrots and the tissue elasticity. Further parameters of the carrot structure are needed to describe the relation between carrot damages and material properties under drop conditions.*

*Max-Eyth-Allee 100, D-14469 Potsdam; e-mail: hmempel@atb-potsdam.de*

Möhren bestehen aus Zellen mit hohem Wassergehalt, relativ geringem Faseranteil und einem dünnen und leicht verletzbaaren Abschlußgewebe. Daher sind sie gegenüber mechanischen Belastungen sehr empfindlich. Gleichzeitig beruhen auf diesen Eigenschaften aber auch Qualitätsmerkmale wie Saftigkeit und Knackigkeit. An einer Universalprüfmaschine sollte ein schnell durchzuführender Labor-test entwickelt und mit dessen Hilfe Beziehungen zwischen Elastizitätswerten und dem Wasserzustand des Gewebes beziehungsweise der Bruchempfindlichkeit erarbeitet werden.

### Methoden

Zur Bestimmung von Gewebeeigenschaften wurde ein zerstörungsfreies Verfahren gewählt bei dem ganze Möhren untersucht werden. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Form und Größe der Möhren wurde zur Messung an ganzen



Die Messungen erfolgten jeweils an 20 frischen Möhren und nach kurzzeitiger Lagerung. Im Anschluß an den Kompressionstest wurde ein Fallversuch durchgeführt. Dabei wurden die Möhren aus 60 cm Höhe seitlich auf eine Stahlplatte fallen gelassen um festzustellen, ob bruchempfindliche Möhren andere Elastizitätswerte aufweisen, als unempfindliche Möhren. Weiterhin wurde die Elastizität frischer Möhren in Abhängigkeit von der Kulturdauer bestimmt. Parallel hierzu wurde von jeweils 200 Möhren der gewichtsbezogene Bruchanteil nach Fall aus 60 cm Höhe auf Stahl erfaßt.

Ergebnisse:

Mit zunehmendem Wasserverlust wird der Verformungsweg bei gleichbleibender Maximalkraft größer (Abb.2). Die Werte des Elastizitätsmoduls nehmen mit zunehmenden Wasserverlust ab (Abb. 3).

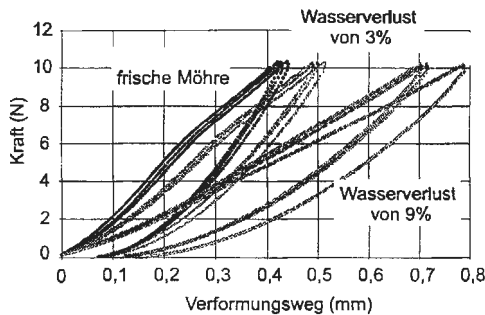


Abb. 2: Kraft-Weg-Kurven einer frischen Möhre und nach Wasserverlust von 3 % bzw. 9%

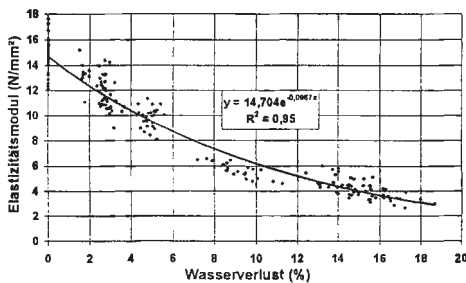


Abb. 3: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Wasserverlust

Im Verlauf der Kulturdauer steigen die mittleren Elastizitätsmoduli der Möhren leicht an. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Bruchempfindlichkeit und den Werten des Elastizitätsmoduls. Der Anteil gebrochener Möhren nach einmaligen Fall auf eine Stahlplatte aus 60 cm Höhe variiert beim ersten Anbausatz zwischen 3 und 40 %. Beim zweiten Anbausatz ist die Variation niedriger und liegt zwischen 6 und 18 %.

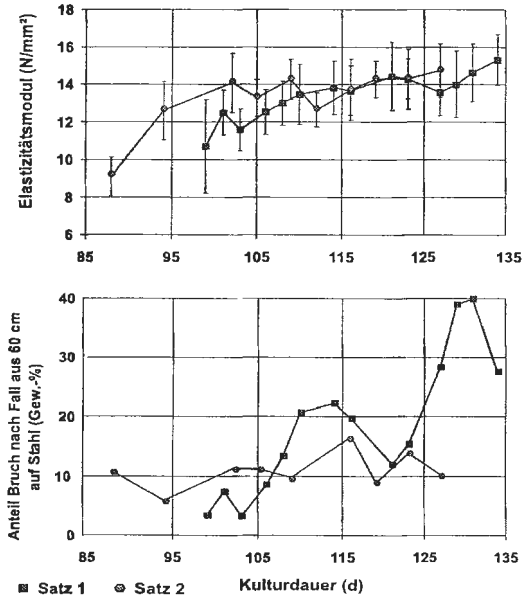


Abb. 4: Elastizitätsmodul und Bruchempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Kulturdauer

Innerhalb der einzelnen Messungen sind die Elastizitätsmoduli von Möhren, die nach Fall aus 60 cm Höhe auf eine Stahlplatte gebrochen sind, geringfügig höher als die unbeschädigten Möhren. Signifikante Unterschiede bestehen jedoch nicht. Ob es bei dynamischer Belastung zum Bruch kommt, wird zum großen Teil von der Gewebestruktur beeinflusst. So finden alle Bruchereignisse immer an mindestens einer, häufig aber auch an zwei Wurzelansatzstellen statt.

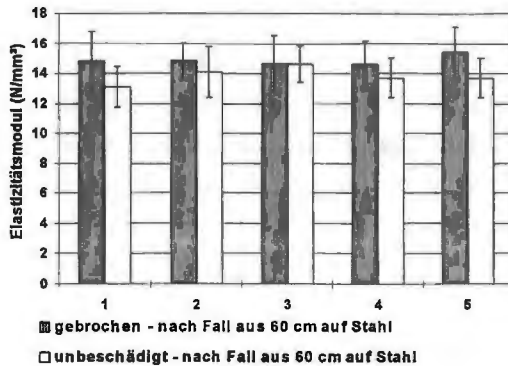


Abb. 5: Mittlere Elastizitätsmoduli von Möhren, die nach einmaligem Fall aus 60 cm Höhe gebrochen beziehungsweise unbeschädigt waren

### Schlußfolgerungen

Die Erfassung des Kraft-Verformungsverhaltens ist eine geeignete Methode zur Bestimmung von Elastizitätswerten an Möhren. Die Elastizitätsmoduli zeigen Wasserverluste in der Nachernte an, weisen jedoch eine hohe Variabilität sowohl innerhalb der Einzelmöhren als auch zwischen den Möhren auf. Es bestehen keine signifikanten Zusammenhänge zwischen der Bruchempfindlichkeit und den Elastizitätsmoduli. Als maßgebliche Ursache für die Bruchempfindlichkeit wird der uneinheitliche Aufbau des Möhrenkörpers mit zahlreichen Wurzelansatzstellen angesehen. Um eine Kenngröße zu entwickeln, die Aussagen über die Bruchempfindlichkeit unter dynamischen Belastungsbedingungen zuläßt sind deshalb zusätzliche Parameter der Gewebestruktur zu berücksichtigen.

MOHSENN, N. N. 1970: Physical properties of plant and animal materials. Vol. I.:

Structure, physical characteristics and mechanical properties. Vol. 1. Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris. 734 pages.



## Feststellen von Inhaltsstoffen über physikalische Summenparameter

A.G. Kraus

Institut für Frucht- und Gemüsetechnologie, der Versuchsanstalt für Gartenbau  
an der FH-Weihenstephan, 85350 Freising

*Diese Arbeit ist dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. Klaus Schmidt, Vizepräsident der Fachhochschule Weihenstephan, anläßlich seines 65. Geburtstages gewidmet - in freundschaftlicher Verehrung und Dankbarkeit, vor allem für seine Nachsicht gegenüber den gelegentlichen Abschweifungen in das allzu theoretische „Spielfeld“.*

### Abstract

Evaluation of soluble ingredients in mixtures by empirical parameters.

In vine and juice processing thumb rules with simple calculation factors are applied for a coarse estimation of soluble contents. It can be shown, that these casually used values are due to real physical derived parameters. Mathematical derivations are given and hints for upgrading the expert formulas.

In der Fruchtsaft- und Weinbranche werden Angaben über Inhaltsstoffe häufig durch Summenmethoden wie Säuretitration, Oxidationsäquivalent, Destillationsausbeute, Leitfähigkeit und Dichtewerte abgeleitet. Die gewonnenen Daten werden meist auf einzelne Substanzen umgerechnet, wobei man sich bewußt ist, daß diese immer nur als Repräsentanten einer Klasse von Stoffen anzusehen sind. In den seltensten Fällen werden dazu zerstörungsfreie Messungen angewendet, nur bei der Bestimmung der Leitfähigkeit und der Farb- und Dichtemessung kann die Probe unverändert weiterer Verwendung zugeführt werden. Die Dichtewerte werden praxisüblich in °Oechsle angegeben und mit einfachen Faustzahlen in sogenannten Praktikerformel ausgewertet. In diesen Regeln mit der Meßgröße °Oechsle sind wesentlich exaktere physikalische Zusammenhänge und Produktaussagen verborgen als es ihre Anwender bei der Abschätzung von Zucker- und Alkoholgehalt gemeinhin annehmen.

### Teil I Berechnung von Inhaltsstoffen in Säften und Weinen über Dichtedaten mittels Praktikerformeln.

Die Oechslegrade werden in der Regel mit dem Aräometer ( Tauchspindel, auch Mostwaage genannt) oder dem Handrefraktometer ermittelt. Bei Reinstofflösungen von z.B. Saccharose oder Ethanol, vor allem wenn sie mit elektronischen Geräten gemessen werden, sind exakte Zuordnungen zur Stoffkonzentration über Tabellen oder Rechenformeln möglich; bei den praxisüblichen Mischlösungen genügt eine produktbezogene Abschätzung mittels Faustzahlen.

Einige Beispiele sollen dies demonstrieren:

Gesamt-Extraktgehalt eines Apfelsaftes mit einem „Mostgewicht“ von 40°Oe:

$$40 \cdot 2,6 = 104 \text{ g/l} \quad \text{oder} \quad 40 / 4 = 10 \text{ Gew\%}$$

zu erwartender Alkoholgehalt aus der Vergärung eines zuckerhaltigen Saftes mit 40° Oe, wenn er bis auf 0°Oe durchgegoren wird :

$$40 / 8 = 5 \text{ Vol\%} \quad (5\% \cdot 0,1267 = 39,5 \text{ g Alkohol / l})$$

vergärbarer Zuckergehalt in einem Apfelsaft von 40°Oe:

$$40 \cdot 2,1 = 84 \text{ g/l}$$

(84 g Zucker mal Gärungsfaktor 0,47 gibt 39,5 g Alkohol, wie es sich schon über die vorher angeführte Regel ergeben hat)

Bei allen diesen Berechnungen entstehen dimensionsbehaftete Größen; die Einheiten können nur über die verwendeten Faustzahlen eingeführt werden, da °Oe nach bisherigem Verständnis dimensionslos ist.

° **Oechsle**: Kurzform des **Dichteverhältnisses**  $d(20/20)$  (heutige Zuordnung):

Vorgehensweise bei Dichte größer Eins: man streiche die Stelle vor dem Komma und rücke das Komma um 3 Stellen nach rechts.

Beispiel:  $d(20/20) = 1,0425 \rightarrow \square ,0425 \rightarrow \rightarrow \rightarrow = 42,5 \text{ °Oe}$

die mathematische Formulierung hierfür:

$$\text{°Oe} = (d(20/20) - 1) / 1000$$

damit kann auch ein Dichteverhältnis kleiner Eins in °Oe umgewandelt werden, z.B.:

$$\begin{aligned} d(20/20) = 0,84356 &\rightarrow \text{°Oe} = (0,84356 - 1) / 1000 \\ &= -0,15644 / 1000 = -156,44 \text{ °Oe} \end{aligned}$$

°Oechsle von Wasser: 0,00 °Oe

Ethanol: -209,21 °Oe

Die auf die lösliche Trockensubstanz bezogenen Regeln versagen, wenn im Lösungsgemisch Alkohol vorhanden ist, also bei angegorenen Säften, Maischen oder fertigen Weinen, da wegen der Dichteminderung durch den Alkohol das aktuell gemessene Mostgewicht keine Aussage in Bezug auf die Extraktmenge zuläßt. Zudem liefern dann Refraktometer und Mostwaage unterschiedliche Oechslewerte, da Ethanol einen höheren Brechungsindex als Wasser hat, seine Dichte aber kleiner Eins ist. Man möchte in solchen Fällen oft gern die Ausgangsmenge an Extrakt wissen, das ursprüngliche Mostgewicht. Wenn die Alkoholkonzentration  $a$  (g/l) bekannt ist gibt es hierfür die grobe Regel, pro Gramm Alkohol (im Liter) annähernd ein Grad Oechsle zum Meßwert  $b$  mit der Mostwaage zu addieren; die mit dem Refraktometer ermittelten Oechslegrade  $c$  sollen mit dem 2/3-fachen des Alkoholgehaltes korrigiert werden. (Schmitt 1983)

Trotz einiger Vorbehalte gegen die Brauchbarkeit solch einfacher Praktikerregeln eröffnet sich mit ihnen ein schneller Weg über die Messung der Oechslegrade  $c$  und  $b$  den Alkoholgehalt von angegorenen Mosten abschätzen zu können - auch ohne Kenntnis der Ausgangswerte des (unvergorenen) Mostes.

Der folgende kleine Rechenansatz soll das verdeutlichen:

Das ursprüngliche Mostgewicht ( $uM$ ) ergibt sich nach den Regeln sowohl aus dem Refraktometer- ( $c$ ) als auch dem Areometerwert ( $b$ ).

Es gilt somit  $uM = b + a$  und  $uM = c + 2/3 \cdot a$

unter Gleichsetzung ergibt sich  $b + a = c + 2/3 \cdot a$

Umformung und Auflösung nach  $a$  :  $a - 2/3 \cdot a = c - b$

$$1/3 a = c - b$$

$$a = 3 \cdot (c - b)$$

Die Anwendung der gefundenen Formel auf einen Erdbeerwein mit  $c = 59,23$  °Oe und  $b = 25,76$  °Oe ergibt einen Alkoholgehalt von

$$a = 3 \cdot (59,23 - 25,76) = 3 \cdot 33,47 = 100,4 \text{ g/l}$$

Der tatsächliche, über chemische Analyse nach Rebelein ermittelte Wert betrug jedoch 96,2 g/l. Der mit der Schätzformel gefundene Alkoholwert ist demnach um ca 4 % zu hoch, korrigiert sollte die Formel lauten:  $a = 2,88 \cdot (c - b)$

Die Erkenntnis, daß aus Refraktometer- und Dichtedaten vergorener Getränke deren Alkoholgehalt errechnet werden kann ist nicht neu, nur sind die dafür entwickelten Formeln mit dem Anspruch höherer Genauigkeit wesentlich umfangreicher und komplizierter. Vor allem für die Bier- und Branntweinproduktion wurden schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts und dann vermehrt um die Jahrhundertwende zu den jeweiligen Formeln auf die Bedürfnisse der Praxis zielend umfangreiche Tabellen und vereinfachende Nomogramme geschaffen. Gleichzeitig war damit auch eine Berechnung des Extraktgehaltes (= lösliche Trockensubstanz) möglich geworden. Die Refraktometerwerte sind dabei meist auf die Skala des Zeiß-Abbéschen Eintauchrefraktometers bezogen, später verwenden die Formeln aber auch den Brechungsindex  $n_D$ .

1953 publizierten Böhringer und Rebelein (in Müller 1981), jetzt in bezug auf trockene Traubenweine, ähnliche Gleichungen:

$$a = 7756,2 \cdot n_D^{20} - 2865,25 \cdot d(20/20) - 7474,1 \text{ Alkoholgehalt g/l}$$

$$t = 3164,54 \cdot n_D^{20} + 1431,43 \cdot d(20/20) - 5647,4 \text{ lösl. Trockensubst. in g/l}$$

Ersetzt man in den Gleichungen die Meßgrößen Brechungsindex  $n_D^{20}$  und Dichteverhältnis  $d(20/20)$  durch die Oechslewerte  $c$  und  $b$ , so erhält man das Gleichungspaar

$$a = 2,907 c - 2,865 b \quad \pm 0$$

$$t = 1,19 c + 1,43 b \quad + 3$$

(Eine diesbezügliche Umformung ist möglich durch folgende Beziehungen:

$$d(20/20) = b / 1000 + 1 \quad \text{und} \quad n_D^{20} = c / 2667,81 + n_w$$

(letzteres gewonnen aus der Kalibrierungsbeziehung für Handrefraktometer mit Saccharoselösungen:  $c = 2667,81 \cdot n_D^{20} - 3555,86$

$$\rightarrow 3555,86 / 2667,81 = 1,333 = n_w \text{ Brechungsindex von Wasser})$$

In unserem Haus verwenden wir mit gutem Erfolg zur zerstörungsfreien Messung des Alkoholgehaltes  $a$  und der löslichen Trockensubstanz  $t$  in Maischen, Weinen, Likören und sonstigen Spirituosen folgende auf empirischem Weg weiterentwickelte Praktikerformeln:

(1)	$a = 2,86 \cdot (c - b)$	$a$ Alkoholgehalt g/l
(2)	$t = 1,2 \cdot c + 1,42 \cdot b$	$t$ Lösliche Trockensubstanz g/l

Maischeart	1 Refrakto- meterwert c (°Oe)	2 Dichte- wert b (°Oe)	3 Alkohol- gehalt a* (g/l)	4 Alkohol- gehalt a** (g/l)	5 Abwei- chung a* - a** (g/l)	6 lösl. Tr.- substanz t* (g/l)	7 lösl. Tr.- substanz t** (g/l)	8 Abwei- chung t* - t** (g/l)
Birnenmaische	23,4	8,9	41,4	43,7	2,3	40,5	43,3	-2,8
Birnenmaische	22,3	6,1	46,2	47,7	1,5	35,2	37,6	-2,4
Birnenmaische	21,2	6,0	43,4	45,3	1,9	33,8	36,5	-2,7
Williamsbirnenmaische	18,5	3,2	43,7	46,5	2,8	26,6	29,7	-3,1
Apfelmaische	26,1	9,7	46,8	47,3	0,5	44,8	46,9	-2,1
Apfelmaische	17,0	2,4	41,6	44,5	2,9	23,7	26,9	-3,2
Apfelmaische	16,3	2,1	40,5	44,4	3,9	22,3	25,9	-3,6
Apfelmaische	16,9	1,8	43,1	45,2	2,1	22,6	25,4	-2,8
Apfelmaische	16,3	2,6	39,1	43,3	4,2	23,1	26,7	-3,6
Apfelmaische	20,7	3,8	48,2	47,6	-0,6	30,1	31,8	-1,7
Zwetschgenmaische	43,4	19,9	67,1	66,7	-0,4	79,9	81,5	-1,6
Ebereschenmaische	54,8	45,4	26,8	26,8	0,0	129,7	130,7	-1,0
Birnenmaische	25,1	10,5	41,7	43,7	2,0	44,8	47,4	-2,6
Apfelmaische	28,1	12,7	44,0	47,3	3,3	50,5	54,7	-3,2
Zwetschgenmaische	26,5	13,6	36,8	39,7	2,9	50,9	53,7	-2,8
Zwetschgenmaische	32,0	16,1	45,4	47,0	1,6	61,0	63,4	-2,4
Zwetschgenmaische	45,4	21,0	69,6	66,7	-2,9	83,9	84,3	-0,4
Ebereschenmaische	54,7	46,5	23,4	26,8	3,4	131,1	133,6	-2,5

Tab. 1 Vergleich der Alkohol- (a\*) und Trockensubstanzgehalte (t\*) von Maischefiltraten berechnet über die Praktikerformeln (1) (Spalte 3) und (2) (Spalte 6) gegen Werte nach Rebelein (a\*\*) (Spalte 4) und Tabarié (t\*\*) (Spalte 7).

Spirituosenart	Refr. Wert c (°Oe)	Dichtewert b (°Oe)	Alkohol Vol % (berechnet)	lösl. Tr.- substanz (g/l)	chromatographischer Zuckerwert g/l (Fructose)
Obstbrand	60,71	-51,32	40,6 (40,6)	-0,02	n.b.
Mirabellenbrand	61,33	-50,97	40,7 (40,3)	1,22	1,90
Himbeergeist	62,10	-50,00	40,6 (39,9)	3,52	3,97

Tab. 2 Berechnung von Alkoholgehalt a und löslicher Trockensubstanz t in Bränden und Geisten mit den Praktikerformeln (1) und (2)

Probe	Dichte 20/20 DMA	Dichte 20/4 DMA	°Oe/20°C DMA	Oe/20°C DUR	lösl. Tr.S. g/l (Formel)	Scaltec Feuchtemesser				
						Ein- waage g	Tempe- ratur in ° C	Zeit in min	% Tr,S,	Umrech- nung in lösl. Tr. S. g/l
Apfeltischwein Mischg. T81 + 85	0,99805	0,99626	-1,95	32,64	36,40	16,12	130	37	2,23	22,22
Apfeltischwein Mischg. T81 + 85	0,99805	0,99626	-1,95	32,64	36,40	12,9	100	36	3,09	30,78
Apfeltischwein Mischg. T81 + 85	0,99805	0,99626	-1,95	32,64	36,40	12,9	90	35	3,7	36,86
Apfeltischwein filtriert, mit Zucker	1,00766	1,00585	7,66	32,06	49,35	10	90	27	4,95	49,79
Apfeltischwein filtriert, mit Zucker	1,00766	1,00585	7,66	32,06	49,35	15	90	37	5,04	50,69
Apfelwein, ohne Zucker	0,99934	0,99754	-0,66	16,41	18,75	10	90	35	1,87	18,65
Apfelwein, ohne Zucker	0,99934	0,99754	-0,66	16,41	18,75	15	90	42	1,96	19,55
Roter Johannisbeewein	1,01608	1,01425	16,08	46,98	79,21	10	90	29	7,78	78,91
Schwarzer Johannisbeerwein	1,01673	1,0149	16,73	47,12	80,30	10	90	30	7,77	78,86
Sauerkirschwein	1,01957	1,01774	19,57	51,46	89,54	10	90	28	8,78	89,36
Erdbeerwein	1,0191	1,01727	19,1	51,18	88,54	10	90	29	8,56	87,08
Obstwermutwein	1,03623	1,03437	36,23	74,14	140,41	10	90	29	13,62	140,88

Tab. 3 Vergleich der Trockensubstanzgehalte berechnet mit der Praktikerformel (2) und gemessen im Scaltec Feuchtemesser in verschiedenen Obst- und Fruchtweinen



dabei ist  $c$  die mit dem Refraktometer in °Oechsle (Saccharoseskala),  $b$  die mit dem Biegeschwinger oder der Oechslewaage bestimmte Meßgröße einer flüssigen Probe bei 20°C. (Kraus 1987, 1992)

In den Tabellen 1- 3 sind einige Ergebnisse aus laufenden Praxismessungen mit der Oechslewaage, dem Biegeschwinger, dem Handrefraktometer und einem elektronischem Refraktometer zusammengestellt.

Tabelle 1 zeigt bei Brennmaischen für den Alkoholgehalt z.T. recht gute Übereinstimmung zur Vergleichsmethode nach Rebelein (Chromatoxidation mit anschließender jodometrischer Titration). Einzelne größere Abweichungen kommen sowohl bei den Handgeräten wie den elektronischen Apparaten vor, was auf praxisbedingte Meßfehler sowohl dort, wie auch bei der Vergleichsmessung zurückgeführt werden könnte. Das gilt auch für die lösliche Trockensubstanz, wo für die Vergleichsmethode nach Tabarié der titrimetrische Alkoholwert ebenfalls Grundlage ist; dennoch fällt auf, daß Formel (2) zwischen 2-3 g/l geringere Werte liefert, was sich schon bei der Ableitung aus den Formeln nach Böhringer und Rebelein (s. oben) andeutete.

Interessant ist, daß mit relativ einfachen Mitteln auch verbotene Zuckerungen bei Schnäpsen (Tab.2) erkannt werden können, wobei schon die Alkoholberechnung Hinweise gibt, wenn nämlich der über die Formel (1) berechnete Alkoholwert mit dem aus der Dichte über die Alkoholtabelle entnommenen (Werte in Klammern) nicht übereinstimmt, siehe Zeile 2 und 3.<sup>1</sup> Der Obstbrand in Zeile 1 war mit 42 Vol% falsch deklariert.

Bei der Untersuchung von Weinen mit einer Trochnungsapparatur (Tab.3) ist die Übereinstimmung mit Formel (2) dann sehr gut, wenn über eine Versuchsreihe die Geräteeinstellung optimiert wurde. (Zeilen 1-3 bei Apfelwein mit Restsüße).

## **Teil II Zurückführung der empirisch gefundenen Faustzahlen in den Praktikerformeln auf physikalische Grundparameter.**

### **Oechslegrade als physikalisch fundierte stoffliche Meßwerte**

Was bedeutet für den Praktiker die Angabe: ein Apfelsaft hat 40° Oechsle ?

Neben der Information, daß mit diesem Wert vorgegebene Richtwerte erfüllt sind oder auch nicht, wird meist - in der Bedeutung als Mostgewicht - die Aussage verbunden, ein Liter eines Saftes oder einer Lösung sei um 40 Gramm schwerer als ein Liter Wasser; hervorgerufen wird dies durch die gelösten Stoffe, vorwiegend Zucker und Säuren, die die Lösung „verdichten“.

Nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß eine Lösung mit z.B. 40 °Oe nur 39,93 g mehr wiegt als ein Liter Wasser, daß aber dieser Masse genau 40,0 ml Wasser entsprechen.

Das kommt auch in der Umformungsgleichung aus dem Dichteverhältnis zum Ausdruck, wenn dem Faktor 1000 die Einheit ml/l zukommt

---

<sup>1</sup> Die Zuckerung scheint nicht beabsichtigt gewesen zu sein, sondern erfolgte durch eine ebenfalls unerlaubte Aromatisierung auf Fructosesirupträger.

$$b = (d(20/20) - 1) \cdot 1000 = \left(\frac{\rho_s}{\rho_w} - 1\right) \cdot 1000 = \frac{\rho_s \cdot 1000}{\rho_w} - \frac{\rho_w \cdot 1000}{\rho_w}$$

$$\frac{\rho_s \cdot 1000}{\rho_w} = V_w \quad \frac{m}{l} \quad \frac{\rho_w \cdot 1000}{\rho_w} = 1000 \quad \frac{m}{l}$$

$V_w$  ist das Volumen an Wasser, das der Masse  $m_s = \rho_s \cdot 1000$  entspricht.

°Oechsle hätte demnach die Einheit **ml/l** und drückt aus um wieviel das Volumen eines Liter Saftes geschrumpft bzw. bei negativen Oechslewerten aufgebläht ist im Vergleich zum Volumen von Wasser mit der gleichen Masse  $m_s$ . Das hat aber auch zur Folge, daß die Rechenfaktoren in den empirisch abgeleiteten Formeln die Einheit **g/ml** erhalten, also Dichtegrößen entsprechen.

### Die Oechslemaßwerte als additive Größen

Bei der Messung mit der Oechslewaage oder dem Biegeschwinger zeigen also eine Zuckerlösung mit 40° Oe und eine Alkohollösung mit -40° Oe gegenläufige Effekte. Es erhebt sich die Frage, ob in einer Mischung L die Wirkungen additiv sind, was in die Formulierung  $b_L = b_a + b_t$  münden würde.

Der Beweis gelingt unter Verwendung der Massen- und Volumenkonstanz und den angegebenen Zuordnungen:

$$m_a + m_z + m_w = m_L \quad (g) \quad m_t = \rho_t \cdot V_L \quad V_L = 1000 \text{ (ml/l)}$$

$$V_a + V_z + V_w = V_L = 1000$$

$$V_a + V_z = 1000 - V_w$$

$$= d(20/20) \cdot \rho_w \cdot 1000$$

$$= (b_L/1000 + 1) \rho_w \cdot 1000 =$$

$$= (b_L + 1000) / v_w$$

mit  $m_x = V_x \cdot \rho_x$  und  $1/\rho_x = v_x$  sowie  $m_a = a \quad m_z = t \quad (g/l)$

$$a + t + m_w = (b_L + 1000) / v_w$$

$$a + t + V_w/v_w = b_L/v_w + 1000/v_w$$

$$v_w \cdot a + v_w \cdot t - (1000 - V_w) = v_w \cdot a + v_w \cdot t - (V_a + V_z) = b_L$$

$$v_w \cdot a + v_w \cdot t - v_a \cdot a - v_z \cdot t = (v_w - v_a) \cdot a + (v_w - v_z) \cdot t = b_L$$

$$b_L = \Delta v_a \cdot a + \Delta v_z \cdot t \quad (\text{Grundgleichung 1}) \quad \text{mit } v_w - v_x = \Delta v_x$$

für reine Zuckerlösung ( $a = 0$ ):  $b_L = \Delta v_z \cdot t$

für reine Alkohollösung ( $t = 0$ ):  $b_a = \Delta v_a \cdot a \quad \text{also } \Rightarrow \quad b_L = b_a + b_t$

*Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man (praktisch oder nur gedanklich) einen Liter der Mischung aus Alkohol, Zucker und Wasser so auftrifft, daß man einen Liter Wasser zufügt und daraus je einen Liter der reinen Alkohol- und Zuckerlösungen gewinnt. Durch die Gleichsetzung der Massensumme vor und nach dem Prozeß kommt man zur Beziehung von Tabarié - und aus der folgt unmittelbar  $b_L = b_a + b_t$ .*

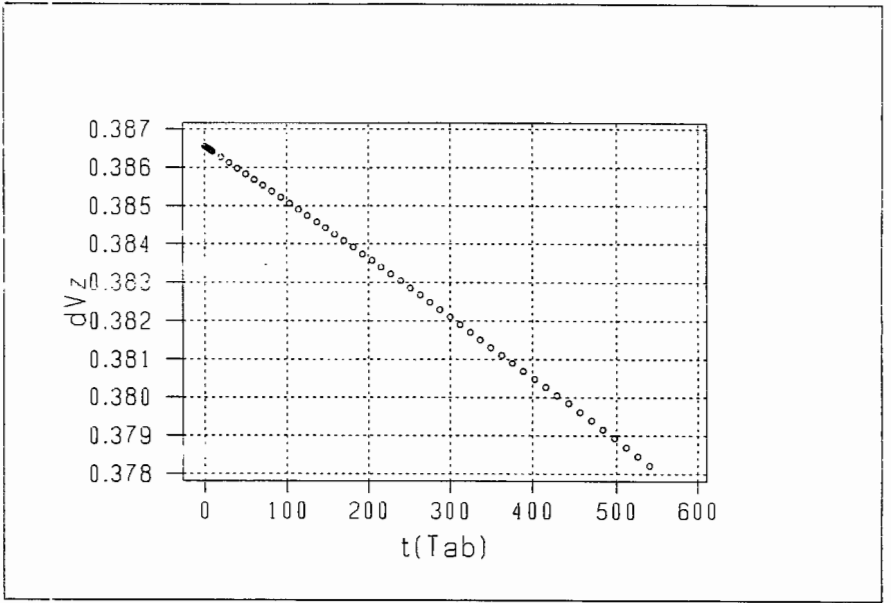


Abb. 1 Darstellung der Abhängigkeit  $\Delta v_z = v_w - v_z$  gegen lösliche Trockensubstanz als Saccharose im Bereich von 0 - 540 g/l

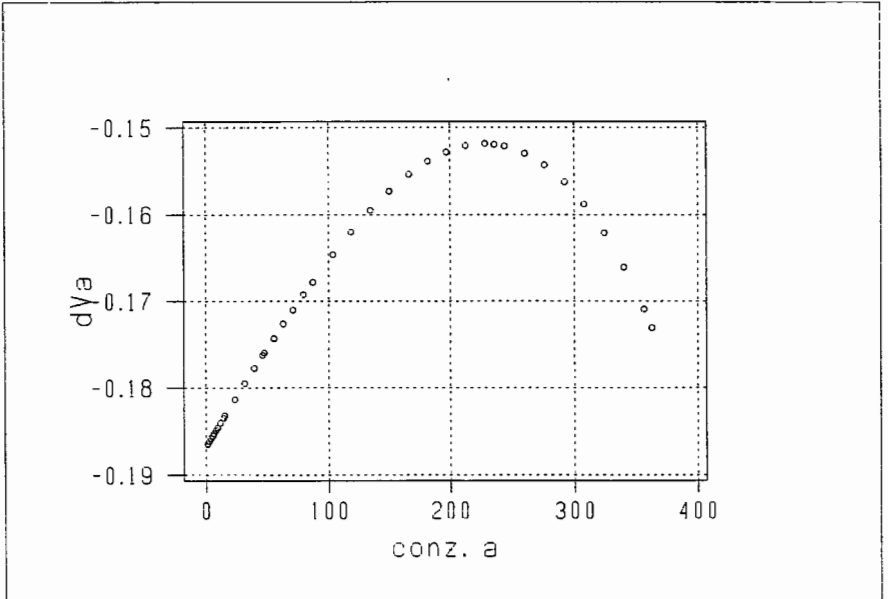


Abb. 2 Darstellung der Abhängigkeit  $\Delta v_a = v_w - v_a$  gegen die Alkoholkonzentration im Bereich von 0 - 360 g/l

## Das scheinbare spezifische Volumen von Zucker als proportionale stoffliche Größe

In der obigen Ableitung ist - zusätzlich zum Beweis daß die Oechslewerte additive Größen darstellen - mit  $b_x = \Delta v_x \cdot x$  eine wichtige Beziehung zwischen der Stoffkonzentration  $x$  und dem Komprimierungsmaß  $b_x$  in °Oe mit dem Proportionalitätsfaktor  $\Delta v_x$  enthalten. Dieser Faktor trägt die Einheit des spezifischen Volumens ml/g, sein Kehrwert entspricht also einer Dichte mit g/ml.

Für eine Zuckerlösung gilt nach Umformung:  $t = 1/\Delta v_x \cdot b_x$

Diese Formulierung gleicht der ersten zu Beginn angeführten Praktikerregel mit

$$1/\Delta v_x = 2,6 \text{ (g/ml)} = 1 / 0,3846$$

$\Delta v_x$  ist leicht aus den Tabellen für Zuckerlösungen zu gewinnen ( $= b_x / \text{conz}_x$ ), allerdings ist es kein konstanter Faktor (Abb.1), sondern seine Größe variiert mit der Zuckerkonzentration im praktischen Bereich von 0 - 540 g/l (0 - 205 °Oe) nach der linearen Regressionsbeziehung:

$$\Delta v_x = 0,3866 - 0,1526 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad \text{mit } s = 0,591 \cdot 10^{-4} \quad \text{und } R^2 = 100\%$$

Der oben angegebene Faktor 2,6 liegt in der Region von 50 °Oe bzw. 130 g/l;

das zugrunde liegende spezifische Volumen  $v_x = 1,0018 - 0,3846 = 0,6172 \text{ ml/g}$  besitzt für die Praxis ebenfalls eine gewisse Bedeutung bei der Aufzuckerung von Säften zur Nektar- oder Weinbereitung, da dort der Volumenzuwachs über das Eigenvolumen von Zucker mit 0,62 l/kg (früher 0,60) einberechnet wird. Der Kehrwert von  $v_x = 0,6172$  entspricht der Dichte  $\rho_x$  des Zuckers in der Lösung und ist mit 1,62 g/ml bedeutend höher als 1,554 g/ml, wie für 100 %-ige Zuckerlösungen tabelliert wird, - ein Hinweis auf komplexe molekulare Verhältnisse in Lösungen.

## Das scheinbare spezifische Volumen bei Alkohollösungen

$\Delta v_x$  wird analog  $\Delta v_x$  aus den Alkoholtabellen errechnet, die Abhängigkeit zur Alkoholkonzentration ist wesentlich komplizierter und kann nur durch eine Regressionsgleichung dritten Grades wiedergegeben werden (Abb.2).

$$\Delta v_x = -0,1874 + 0,213 \cdot 10^{-3} \cdot a + 0,203 \cdot 10^{-6} \cdot a^2 - 1,94 \cdot 10^{-9} \cdot a^3$$
$$s = 0,00086 \quad R^2 = 99,6 \%$$

Der Faktor  $\Delta v_x = v_w - v_x$  zeigt die Differenz des scheinbaren spezifischen Volumens einer gelösten Substanz zum spezifischen Volumen des Lösungsmittels Wasser, welches hier zur Vereinfachung mit 1,0018 ml/g als konstant angenommen wird. Ist der Unterschied groß ( $v_x$  ist klein) wirkt die Substanz  $x$  stark verdichtend auf die Mischung; ist der Wert stark negativ ( $v_x$  größer Eins) wird eine starke aufblähende Wirkung ausgeübt. Eine Substanz deren spezifisches Volumen nahe dem des Wassers ist wird in jedem Mischungsverhältnis die Dichte der Lösung kaum verändern, d.h. mit Methoden der Dichtemessung sind nur sehr unzuverlässige Informationen über die Stoffkonzentration zu erhalten.

## Refraktometrische Messung von Alkohol- Zucker-Mischlösungen

Für die Dichtemessungen mit dem Refraktometer gelten prinzipiell die selben Überlegungen, nur daß hier die Dichte im elektromagnetischen Feld statt im Schwerfeld erfaßt wird. Trotzdem ist zu prüfen, ob für die Refraktometer-Oechslegrade die analoge Beziehung  $c_L = c_a + c_s$  erfüllt ist.

Da die Refraktometerskala mit Saccharoselösung geeicht ist, gilt  $c_t = b_t$ ;  
 $c_s$  verhält sich jedoch abweichend, da der Brechungsindex für Alkohol mit 1,361 größer als der von Wasser (1,333) ist,  $c_s$  also mit steigender Alkoholkonzentration zunimmt, im Gegensatz zu  $b_s$ .

Auf dem Gebiet der Refraktometrie haben H.A. Lorentz und L. Lorenz grundlegende Arbeiten geleistet. Unter Verwendung ihrer Gleichungen mit der Vereinfachung der spezifischen Refraktion  $r_x$  nach Gladstone (in Ramb 1965) darf zusätzlich zur Massengleichung folgender Ansatz formuliert werden:

$$\begin{aligned} m_a + m_z + m_w &= m_L & (g) & & m_L &= V_L \cdot \rho_L & & V_L &= 1000 \text{ (ml/l)} \\ & & & & m_L &= V_L (b_L/1000 + 1) \rho_w & = & & \\ & & & & &= (b_L + 1000) / v_w & & & \\ \text{spez.Refraktion} & & & & r_x &= (n_x - 1) / \rho_x & = & (n_x - 1) \cdot v_x & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_a \cdot r_a + m_z \cdot r_z + m_w \cdot r_w &= m_L \cdot r_L \\ &= V_L \cdot \rho_L \cdot r_L = 1000 \cdot \rho_L \cdot (n_L - 1) / \rho_L \\ m_a &= a & m_z &= t & (g/l) \\ m_w &= m_L - a - t & & & \\ &= (b_L + 1000) / v_w - a - t & & & \end{aligned}$$

$$a \cdot r_a + t \cdot r_z + [(b_L + 1000) / v_w - a - t] \cdot r_w = 1000 \cdot (n_L - 1) \quad b_L = b_a + b_t$$

$$a \cdot (r_a - r_w) + t \cdot (r_z - r_w) + b_L \cdot (n_w - 1) = 1000(n_L - 1) - 1000(n_w - 1) \quad \Delta n_w = n_w - 1$$

$$\begin{aligned} \text{aus } a \cdot \Delta r_a + t \cdot \Delta r_z + (b_a + b_t) \cdot \Delta n_w &= 1000 \cdot \Delta n_L & \text{und mit } \Delta r_x &= r_x - r_w \\ & & \text{und } b_x &= x \cdot \Delta v_x \end{aligned}$$

folgt:

$$1000 \cdot \Delta n_L = (\Delta r_a + \Delta n_w \cdot \Delta v_a) \cdot a + (\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z) \cdot t \quad (\text{Gl. 2})$$

bei  $t = 0$ :  $\rightarrow$  reine Alkohollösung,

$$1000 \cdot \Delta n_a = (\Delta r_a + \Delta n_w \cdot \Delta v_a) \cdot a = (\Delta r_a + \Delta n_w \cdot \Delta v_a) \cdot b_a / \Delta v_a \quad (\text{Gl. 2a})$$

bei  $a = 0$ :  $\rightarrow$  reine Zuckerlösung;

$$1000 \cdot \Delta n_z = (\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z) \cdot t = (\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z) \cdot b_z / \Delta v_z \quad (\text{Gl. 2b})$$

aus (Gl.2) folgt damit:

$$1000 \cdot \Delta n_L = 1000 \cdot \Delta n_a + 1000 \cdot \Delta n_z \quad \rightarrow \Delta n_L = \Delta n_a + \Delta n_z$$

somit stellen auch die  $c$ - Werte der Refraktometermessung additive Größen dar, da  $\Delta n_x$  proportional zu  $c_x$  aufgrund der Kalibrierungsbedingung ist.

$$\rightarrow c_L = c_a + c_z$$

## Gemeinsame Verarbeitung der Oechslewerte $c_L$ und $b_L$

Damit können jetzt die beiden Meßmethoden in einem mathematischen Lösungsansatz kombiniert werden:

$$b_L = b_a + b_t = \Delta v_a \cdot a + \Delta v_t \cdot t \quad (\text{Gl. 1})$$

$$c_L = c_a + c_t = \Delta v_a^c \cdot a + \Delta v_t^c \cdot t \quad (\text{Gl. 3})$$

$\Delta v_t^c$  ist aus Gründen der Kalibrierung annähernd mit  $\Delta v_t$  gleichzusetzen,  $\Delta v_a^c$  ist wegen der Refraktionseigenschaften von Alkohol ungleich zu  $\Delta v_a$ , kann aber aus Dateien mit refraktometrisch ermittelten Meßdaten in Abhängigkeit zur Alkoholkonzentration wie  $\Delta v_a$  dargestellt werden. Wie später gezeigt wird besteht jedoch eine streng mathematische Beziehung zwischen beiden Parametern.

Durch Umformung und Auflösung nach  $a$  erhält man:

$$a = \frac{1}{\Delta v_a^c - \Delta v_a} \cdot (c - b) \quad (\text{Gl.4})$$

Faktor  $\frac{1}{\Delta v_a^c - \Delta v_a}$  ergibt mit

mittleren Werten von  $\Delta v_a^c = 0,189$  und  $\Delta v_a = -0,16$  den Rechenfaktor **2,865**

Auflösung nach  $t$ :

$$t = \frac{-\Delta v_a}{(\Delta v_a^c - \Delta v_a)\Delta v_t} c + \frac{\Delta v_a^c}{(\Delta v_a^c - \Delta v_a)\Delta v_t} b \quad (\text{Gl.5})$$

Faktor  $\frac{-\Delta v_a}{(\Delta v_a^c - \Delta v_a)\Delta v_t}$

ergibt zusätzlich mit  $\Delta v_t = 0,383$  den Rechenfaktor **1,197**

und Faktor  $\frac{\Delta v_a^c}{(\Delta v_a^c - \Delta v_a)\Delta v_t}$

den Rechenfaktor **1,414** sehr ähnlich den **Faustzahlen** in den **Praktikerformeln (1) und (2)**

## Übertragung der Kalibrierungsbedingungen auf vereinigten Formelsätze

Bei Verwendung von Saccharose als Kalibrierungslösung E für das Refraktometer mit  $\Delta v_{ZE}$  und  $t = c_{ZE} / \Delta v_{ZE}$  ergibt sich aus (Gl. 2b)

$$1000 \cdot \Delta n_{ZE} = (\Delta r_Z + \Delta n_w \cdot \Delta v_{ZE}) \cdot t = (\Delta r_Z + \Delta n_w \cdot \Delta v_{ZE}) \cdot c_{ZE} / \Delta v_{ZE}$$

für jede beliebige Lösung L, die mit dem Refraktometer mit einer c-Skala gemessen wird, wird  $\Delta n_{ZE}$  zu  $\Delta n_L$  und  $c_{ZE}$  zu  $c_L$ .

$$\rightarrow 1000 \cdot \Delta n_L = (\Delta r_Z + \Delta n_w \cdot \Delta v_{ZE}) \cdot c_L / \Delta v_{ZE}$$

eingesetzt in ( Gl. 2):

$$c_L \cdot (\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_{ZE}) / \Delta v_{ZE} = (\Delta r_a + \Delta n_w \cdot \Delta v_a) \cdot a + (\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z) \cdot t$$

nach Umformung:

$$c_L = \frac{\Delta r_a + \Delta n_w \cdot \Delta v_a}{\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z} \cdot \Delta v_{ZE} \cdot a + \frac{\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z}{\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z} \cdot \Delta v_{ZE} \cdot t \quad (\text{Gl. 6})$$

$\Delta r_a = r_a - r_w$  läßt sich aus den physikalischen Konstanten der reinen Substanzen Ethanol und Wasser berechnen; der Wert  $\Delta r_a = 0,1239$  stimmt sehr gut mit einem aus Alkoholtabellen abgeleiteten Wert unter Anwendung der Gl.2a überein. Für reine „flüssige“ Saccharose existieren keine zuverlässigen physikalischen Daten, daher wurde nur der aus Tabellendaten mit Gl. 2b abgeleitete Wert  $\Delta r_z = 0,0156$  herangezogen;  $\Delta n_w$  erhält den Wert 0.333.

Die Größe des Meßwertes  $c_L$  wird (wie auch  $b_L$ ) durch die Konzentrationen von Alkohol  $a$  und löslicher Trockensubstanz  $t$  bestimmt. Seine Berechenbarkeit hängt aber auch von den variablen Parametern  $\Delta v_a$ ,  $\Delta v_z$  und  $\Delta v_{ZE}$  ab, wobei  $\Delta v_a$  allein eine Funktion von  $a$ ,  $\Delta v_z$  von  $t$  und  $\Delta v_{ZE}$  von  $c_L$  ist. Der funktionelle Zusammenhang ist in allen Fällen formelmäßig darstellbar, (siehe die Regressionsgleichungen für  $\Delta v_a$  und  $\Delta v_z$ ).

Aus Koeffizientenvergleich mit

$$c_L = \Delta v_a^c \cdot a + \Delta v_z^c \cdot t \quad (\text{Gl. 3})$$

folgt:

$$\Delta v_a^c = \frac{\Delta r_a + \Delta n_w \cdot \Delta v_a}{\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z} \cdot \Delta v_{ZE} \quad (\text{Gl. 7})$$

$$\Delta v_z^c = \frac{\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z}{\Delta r_z + \Delta n_w \cdot \Delta v_z} \cdot \Delta v_{ZE} \quad (\text{Gl. 8})$$

Gl. 7 eröffnet einen Weg  $\Delta v_a^c$  direkt durch  $\Delta v_a$  auszudrücken.

Mit  $\Delta r_a = 0,1239$ ,  $\Delta r_z = 0,0156$ ,  $\Delta n_w = 0,333$  und einem Wertebereich von  $\Delta v_{ZE} = 0,378 - 0,387$  (entsprechend  $c_L = 0$  bis  $200^\circ\text{Oe}$ ) erhält man die eingrenzenden linearen Beziehungen:

$$\Delta v_a^c = 0,3310 + 0,8897 \cdot \Delta v_a \quad \text{und} \quad \Delta v_a^c = 0,3319 + 0,8920 \cdot \Delta v_a.$$

Über einen Konzentrationsbereich des Alkohols von 0 bis 360 g/l ist  $\Delta v_a^c$  immer positiv, entsprechend einem spezifischen Volumen  $< 1$ , d.h. die optische Dichte ist  $> 1$ ;  $\Delta v_a$  ist im selben Bereich immer negativ, die Dichte im Schwerfeld immer  $< 1$ .

Mit Gl. 8 kann bestätigt werden, daß - wie vorher mit Hinweis auf die Kalibrierung geschehen -  $\Delta v_z^c$  ohne großen Fehler gleich  $\Delta v_z$  gesetzt werden konnte. Die analogen eingrenzenden Regressionsgleichungen lauten:

$$\Delta v_z^c = 0,0418 + 0,8920 \cdot \Delta v_z \quad \text{und} \quad \Delta v_z^c = 0,0417 + 0,8897 \cdot \Delta v_z$$

Im Wertebereich von 0,378 bis 0,387 für  $\Delta v_{ZE}$  und auch  $\Delta v_z$  (entsprechend  $c_L = 0$  bis  $200^\circ\text{Oe}$ ) unterscheidet sich  $\Delta v_z^c$  von  $\Delta v_z$  maximal um eine Einheit in der 3. Dezimalstelle.

Ersetzt man  $\Delta v_a^c$  in den Formeln Gl. 4 und Gl.5 durch die Formulierung der Gleichung 7 und behält die Vereinfachung  $\Delta v_z^c = \Delta v_z$  bei, so hat man ein Recheninstrumentarium zur Hand, mit

dem bezogen auf den jeweiligen Zustand der Lösungen die zutreffenden physikalischen Parameter eingesetzt werden können - im Gegensatz zu den gemittelten Faustzahlen in den Praktikerformeln. Diese liefern jedoch einen wertvollen Einstieg in die Problemlösung, da mit ihnen schon relativ genau und vor allem schnell die vorhandene Alkohol- ( $a_P$ ) und Trockensubstanzmenge ( $t_P$ ) abgeschätzt werden können. In den folgenden Verfeinerungsschritten können über die Regressionsgleichungen - oder selbstgefertigte Tabellen bzw. Nomogramme - die einigermaßen exakten Werte für  $\Delta v_a$  aus  $a_P$  und analog  $\Delta v_t$  aus  $t_P$  entnommen und mit ihnen verbesserte Werte für  $a$  und  $t$  gewonnen werden. Auf die Korrektur des Kalibrierungsparameters mit  $\Delta v_{ZE} = f(c_L)$  kann aus oben genannten Gründen verzichtet werden, es empfiehlt sich den mittleren Wert von 0,385 zu verwenden.

Natürlich könnte die gesamte Prozedur durch ein Computerprogramm über den vereinten Formelsatz wesentlich einfacher und noch schneller erledigt werden, in der betrieblichen Praxis erscheint der schrittweise Ablauf jedoch einsichtiger und leichter zu vermitteln.

### **Schlußbetrachtung**

Die Durchleuchtung der Praktikerformeln auf ihre physikalischen Grundlagen am Beispiel von Alkohol- Zucker-Mischungen mit der Meßgröße °Oe ergab einen Lösungsweg, der auch auf andere Mischung anwendbar erscheint, sie müssen nicht einmal wäßrige Systeme beinhalten.

Die Vorarbeiten dazu bestehen in der Ausmessung der Reinlösungen der Einzelkomponenten mit Refraktometer und Dichtemesser unter Angabe in °Oechsle, das Austesten von Mischungen zur Überprüfung des aufgestellten Formelapparates und schließlich durch Auswahl geeigneter gemittelter Parameter die Erstellung von Faustzahlen zur Anwendung in einfachen Formeln für die betriebliche Praxis.

Ein hoffnungsvolles Vorhaben erscheint diesbezüglich die Verfolgung des Fermentationsverlaufes von Alkohol zu Essigsäure bei der Herstellung von Obstessig, wo die Ermittlung des noch vorrätigen Alkohols relativ aufwendig ist.

Nicht zuletzt sollen die Möglichkeiten, die sich in dieser Arbeit abzeichnen als ein Plädoyer gegen die Abschaffung der Meßgröße °Oechsle verstanden werden (Rother 1997) - und um auf diese Art eine Persönlichkeit zu würdigen, die vor über 200 Jahren bedeutende Leistungen auf dem Gebiet der Weinforschung vollbracht hat.

### **Literatur**

- Kraus, A. „ Vereinfachte Berechnung der Gehalte an Alkohol und löslicher Trockensubstanz in Beeren- und Obstweinen aus Dichte- und Refraktometerdaten“. Jahresbericht 1987 der Fachhochschule Weihenstephan
- Müller, Th. und Würdig, G., „Rechnerische Ermittlung des Alkohol- und Extraktgehaltes von Weinen aus dem Dichteverhältnis  $d_{20/20}$  und der Refraktionszahl  $R_D^{20c}$  Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 77(1981)55
- Ramb,R. „Refraktometrie“ S. 874 in Schormüller,J. „Analytik der Lebensmittel. Physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden“ Band II/1, Springer-Verl., Berlin 1965
- Rother, H. „ Fehlervermeidung beim Umrechnen in Oechsle“. Flüssiges Obst, 64(1997)76
- Schmitt, A. „Aktuelle Weinanalytik“, S.46, Verl. Heller, Schwäbisch Hall, 1983







DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR QUALITÄTSFORSCHUNG  
(PFLANZLICHE NAHRUNGSMITTEL) E.V.  
c/o Lehrstuhl für Obstbau TUM 85350 Freising

XXXIV. VORTRAGSTAGUNG, FREISING-WEIHENSTEPHAN, 1999

## Biophotonik- Eine nichtinvasive Methode zur Analyse der Lebensmittelqualität

*Fritz-Albert Popp*

International Institute of Biophysics  
chem. Raketenstation, Kapellener Straße, D-41472 Neuss

*Biophotonics - A noninvasive Assay for Analysis of Food Quality.*

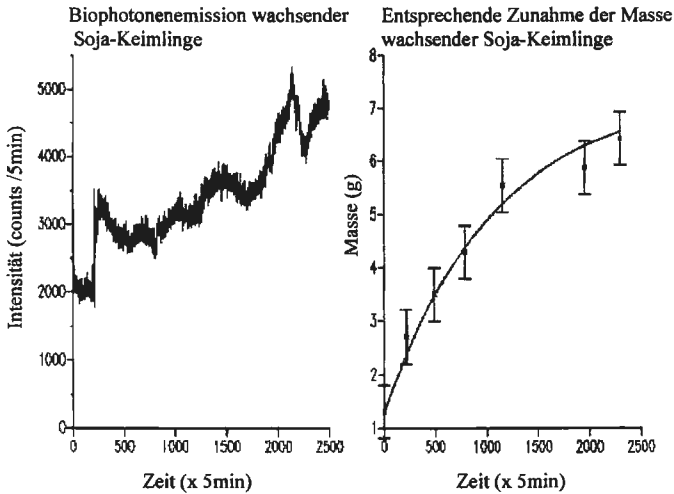
*Biophotons concern an ultraweak photon emission from all living systems. The intensity of a few up to some hundred photons per s and cm<sup>2</sup> is continuously distributed over the spectral range from at least 800 to 220 nm. Apart from this „spontaneous“ photon emission „delayed luminescence“ takes place which is the reemission of photons from the subject under investigation after light illumination with a longterm relaxation over seconds or even minutes. Both phenomena are linked, but while biophoton emission disappears after death some characteristics of „delayed luminescence“ remain unchanged. It turns out that the parameters of delayed luminescence are significantly correlated to almost all relevant features of „food quality“. Biophotonics is a powerful tool of analyzing the quality of food in terms of „delayed luminescence“ and „biophotons“.*

### Einführung

In seinem berühmten Zwiebelversuch näherte der Entwicklungsbiologe Alexander Gurwitsch [1], der in Deutschland studiert hatte, um 1923 die Spitze eines Zwiebeltriebs dem Schaft eines zweiten Zwiebelkeimlings und zählte jeweils die Zahl der Mitosen aus, wenn er zwischen „Induktor“ und „Detektor“ ein Quarzglasplättchen und vergleichsweise ein entsprechend dickes Plättchen aus normalem Glas gebracht hatte. Sorgfältige statistische Auswertungen dieser Experimente zeigten, daß im Fall des Quarzglasplättchens die Zahl der Mitosen gegenüber dem Kontrollexperiment signifikant erhöht war. Da Quarzglas im Vergleich zu normalem Glas von UV-Licht (um 260 nm) durchdrungen werden kann, schloß der angesehene Wissenschaftler (der durch sein Handbuch [Lehmann's Medizin. Handatlanan. Band XXXV. Atlas und Grundniss der Embryologie der Wirbeltiere und des Menschen. J.F. Lehmann's Verlag, München 1907] bereits Berühmtheit erlangt hatte) aus diesem (und ähnlichen Experimenten an Hefezellen), daß lebende Zellen eine schwache Lichtstrahlung im UV-Bereich (um 260 nm) emittierten, die er wegen ihrer zellteilungsstimulierenden Eigenschaft „mitogenetische“ Strahlung nannte. Er ordnete ihr die

Fähigkeit zu, im Sinne eines morphogenetischen Feldes das Wachstum der Zellen zu steuern und zu organisieren.

Obwohl zahlreiche seriöse Wissenschaftler der damaligen Zeit, darunter kein Geringerer als D. Gabor [2], der Erfinder der Holographie, die Ergebnisse reproduzieren konnten, gerieten diese spektakulären Nachweise schwacher Lichtemission aus biologischen Systemen aus verschiedenen Gründen, wie Kriegswirren, mangelhafter Technik, erfolgreicher Entwicklung der Molekularbiologie auf stofflicher Grundlage, „menschlicher“ Irrtümer und Gepflogenheiten, in Vergessenheit, um nicht zu sagen in „Verruf“ [3].



**Abb.1:** Die Biophotonen-Emission von Getreidesprossen steigt zunächst in Korrelation zur Masse an. Damit ist der von A.Gurwitsch vermutete Zusammenhang zur Zellteilung belegt.

Erst mit der Entwicklung von Photomultipliern, die an der Grenze des Quantenrauschens arbeiten, bestätigten nach dem 2. Weltkrieg verschiedene Gruppen in Rußland [4], Italien [5], Japan [6] und Deutschland [7] unabhängig voneinander die Existenz eines schwachen Lichtstroms aus allen lebenden Organismen, der wegen seines Quantencharakters in Form einzelner abgestrahlter Photonen „Biophotonen“-Emission (in Anlehnung an den Begriff „Biolumineszenz“) genannt wurde. Systematische Untersuchungen zur spektralen Intensität, die neben der Existenz auch das Spektrum der Strahlung aufdeckten, begannen vor allem um 1976 an der Universität Marburg. Heute gibt es weltweit etwa 40 Arbeitsgruppen, die sich mit den Quellen, den physikalischen Eigenschaften und der biologischen Bedeutung der

Biophotonen beschäftigen. Die Literatur über dieses Gebiet steigt mit der Erkenntnis der Bedeutung dieses Phänomens für die intra- und interzelluläre Kommunikation sprunghaft an [8].

Mit Sicherheit weiß man heute, daß die Intensität in der Größenordnung einiger weniger Quanten pro Sekunde und pro Quadratzentimeter Oberfläche liegt, daß sich das Spektrum kontinuierlich von mindestens 850 nm bis mindestens 220 nm erstreckt, und daß die abgestrahlte Intensität mit der evolutiven Entwicklung tendenziell geringer wird. Pflanzen zeigen im allgemeinen eine höhere Biophotonenintensität als Säuger, die allerdings vor allem im Innern des Organismus relativ hohe und gleichmäßig verteilte Biophotonenemission aufweisen.

Einigkeit unter den Wissenschaftlern herrscht auch über die Photonenzählstatistik dieser Strahlung, die angibt, wie sich die Zahl der Quanten in einem vorgegebenen Meßzeitintervall von Millisekunden (bis etwa Sekunden) häufen. Die Wahrscheinlichkeit, 0,1,2, ..., n Photonen pro Zeiteinheit zu messen, ist stets zu jedem Zeitpunkt eine Poissonverteilung. Das ist insofern bedeutend, weil dies eine notwendige (keine hinreichende) Bedingung für ein kohärentes Strahlungsfeld als Ausgangspunkt der Biophotonenstrahlung darstellt.

Wichtige Erkenntnisse erbrachte in den letzten zwanzig Jahren auch die Analyse der sogenannten „delayed luminescence (verzögerte Lumineszenz)“. Darunter versteht man die verzögerte Reemission einzelner Photonen nach Anregung des beobachteten Objekts mit Weißlicht oder monochromatischem Licht (oder anderer Anregungsverfahren). Biologische Systeme zeigen dabei eine über Sekunden bis Stunden anhaltende langsame Abklingkurve der Photonenemission, die bei lebenden Objekten in die Biophotonenemission einmündet, aber auch noch bei toten Objekten, die aus lebender Substanz stammen (wie zum Beispiel Lebensmittel), in ihrer charakteristischen Form der relativ hohen Anregbarkeit und des Abklingens annähernd erhalten bleibt. Am lebenden Objekt zeigen sich deutliche Korrelationen zwischen Charakteristika der „delayed luminescence“ und der Biophotonenemission. So läßt sich die Haut eines lebenden Menschen in der Regel umso höher mit Weißlicht anregen, je niedriger die Biophotonenintensität an dieser Stelle ist [9].

Von Bedeutung ist die Funktion des Abklingens der verzögerten Lumineszenz bei lebenden Objekten oder solchen, die aus lebenden Organismen stammen. Anstelle einer Exponentialfunktion findet man stets überraschend gute Übereinstimmung zu einer „hyperbolischen“ Abklingfunktion, die nicht mit  $\exp(-\beta t)$ , sondern mit  $1/t$  abfällt, wobei  $t$  die laufende Zeit nach Anregung und  $\beta$  die Abklingkonstante bedeuten.

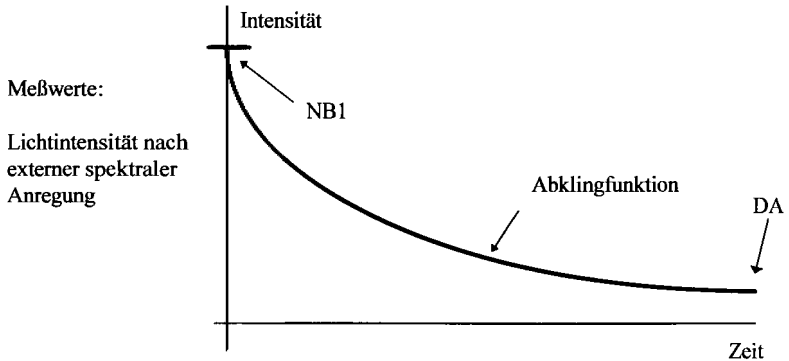
Theoretische Arbeiten zeigen, daß die Übereinstimmung der Photonen-zählstatistik mit einer Poissonverteilung und die Übereinstimmung der Abklingfunktion mit einer hyperbolischen Funktion hinreichend für die Kohärenz der Biophotonenstrahlung sind [10]. Insofern öffnet die Messung der verzögerten Lumineszenz, die auch bei toten Objekten meßtechnisch leicht zugänglich ist, Kriterien, den Ordnungszustand der Nahrung im Sinne des Nestors der Quantentheorie Erwin Schrödinger [11] zu analysieren und zu einem „ganzheitlichen“ und nicht-destruktiv gewonnenen Maß für die Lebensmittelqualität zu nutzen.

Es versteht sich von selbst, daß auch rein phänomenologische Zusammenhänge zwischen den üblichen Kriterien der Qualität und diesen Parametern der verzögerten Lumineszenz bestehen müssen, damit die Methode praktisch genutzt werden kann. Dies darf heute, nach gut zwanzigjähriger Erfahrung, bestätigt werden. Das Verfahren wird inzwischen im Rahmen des Gebiets „Biophotonik“ - das sich dieser Eigenschaften bedient - in der Lebensmittelindustrie mit Erfolg eingesetzt [12], zum Beispiel zur Bestimmung der Keimfähigkeit bei Getreide, der Frische von Lebensmitteln aller Art, der Backfähigkeit von Mehl, der Optimierung der Qualität in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsverfahren, zur Wareneingangs- und Wareenausgangskontrolle.

#### Methode der Biophotonik zur Qualitätsanalyse

Zur apparativen Ausrüstung ist ein Photodetektor notwendig, der noch Photonenintensitäten im Bereich von 850 bis 400 nm mit einer Empfindlichkeit von  $10^{-17}$  W nachweisen kann. Am besten eignen sich Verfahren des „single-photon countings“ mit modernen Photomultipliern, bei denen in geeigneter Weise die Betriebsparameter der Spannungsversorgung, Vor- und Nachverstärkung sowie die Diskriminierung bei optimaler Kühltemperatur und Abschirmung aufeinander abgestimmt werden müssen. Unsere Meßtechnik mit der zur Zeit höchsten Empfindlichkeit bei gleichzeitig größter Zeitstabilität wurde wiederholt publiziert [13,14]. Zur Anregung eignen sich betriebsstabile Weißlichtlampen und/oder Monochromatoren.

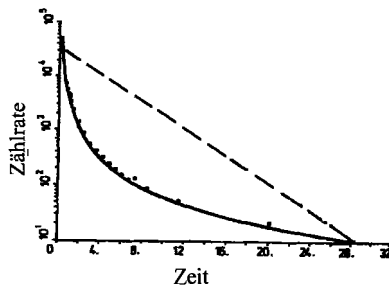
Das untersuchte Objekt wird mit Weißlicht und/oder monochromatischem Licht eine bestimmte Zeit lang in möglichst großer Dunkelheit beleuchtet. Die Dauer der Belichtung wird so eingestellt, daß eine Erhöhung der Belichtungszeit die delayed luminescence nicht mehr verändert. Anschließend wird nach möglichst kurzer und reproduzierbar einstellbarer Schaltzeit das Abklingverhalten in Form gemessener counts pro Zeiteinheit (vorwählbar von ms bis s) elektronisch registriert und gespeichert, und zwar solange, bis Intensitätsänderungen nicht mehr ins Gewicht fallen.



**Abb. 2:** Prinzip der Biophotonik zur Analyse der Lebensmittel-Qualität.

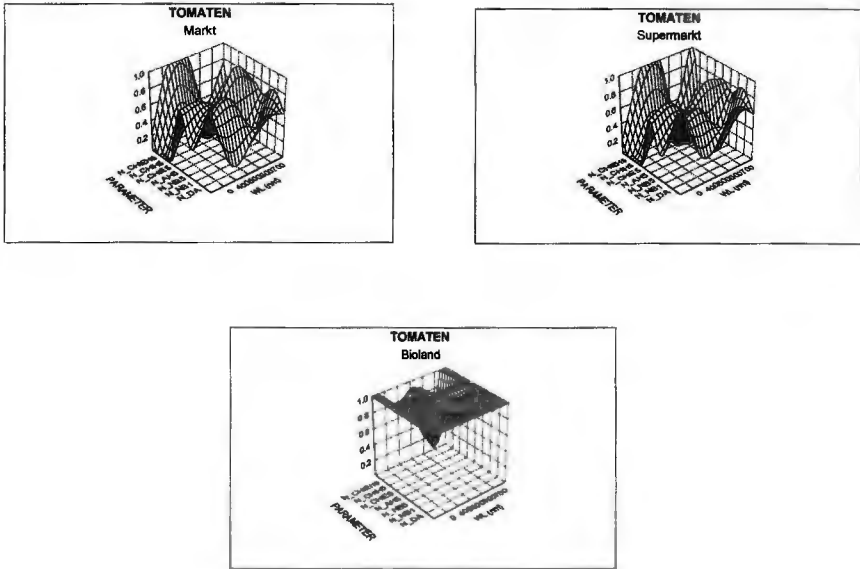
Zur eindeutigen Analyse dieser Abklingkurven haben sich die folgenden Meßparameter bewährt:

- NB** : Höchster (erster) Meßwert der Lichtemission nach Anregung
- NBn** : Meßwert am Ende des Abklingverhaltens nach bestimmter Meßzeit.
- DA** : Asymptotenwert nach dem Abklingen
- ChiE** : Chi-Quadrat-Wert für die best-mögliche Anpassung durch eine Exponentialfunktion
- ChiH** : Chi-Quadrat-Wert für die best-mögliche Anpassung durch eine hyperbolische Abklingfunktion.
- ChiEH** : ChiE/ChiH
- aH** : Maß für den Abklingexponenten der besten anzupassenden hyperbolischen Funktion ( $1/t^{aH}$ ).



**Abb. 3:** Verzögerte Lumineszenz eines Bryophyllum-Blattes nach Anregung mit monochromatischem Licht ( $850 \pm 10$  nm).

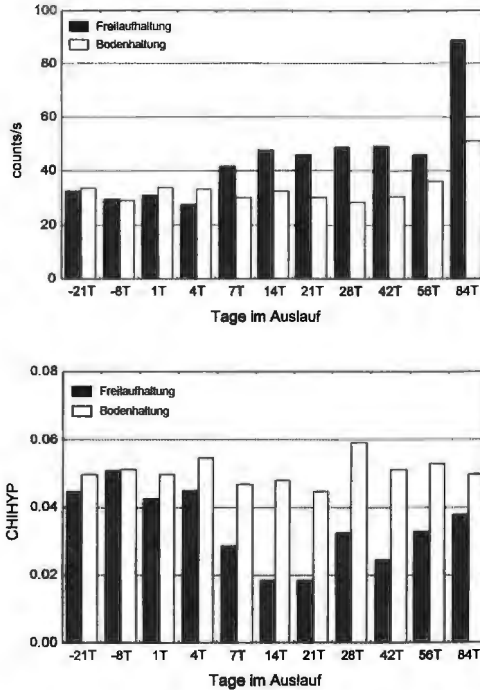
Die Abbildungen 2 und 3 zeigen typische Abklingfunktionen. Diese Abklingkurven bilden für alle untersuchten Objekte für die verschiedenen Wellenlängen gut reproduzierbare und gleichzeitig spezifische „optische Muster“ oder „Visitenkarten“. Sie ermöglichen die eindeutige Identifizierung der untersuchten Objekte ebenso wie wichtige Aussagen über die Qualität.



**Abb. 4:** Die Parameter der Biophotonik erlauben die Zuordnung der Proben zu den Ensembles, aus denen sie stammen. Die oberen beiden Abbildungen beziehen sich auf Tomaten geringer Qualität aber gleichen Ursprungs, die an verschiedenen Stellen (zu deutlich unterschiedlichen Preisen) verkauft wurden. Die untere Abbildung bezieht sich auf Tomaten hoher Qualität.

Selbstverständlich können auch andere Parameter verwendet werden. Worauf es ankommt, ist die vollständige Charakterisierung der Abklingfunktion in Form passender und möglichst einfacher Maßzahlen.

Die Methode ist - wie auch alle anderen Methoden - nur einsetzbar, wenn vergleichbare Objekte untersucht und miteinander verglichen werden. Eine absolutes Qualitätskriterium gibt es nicht, wengleich der ChiH-Wert als wichtigster Parameter der Analyse und als Maß für die „Unordnung“ des



**Abb. 5:** Die NB-Werte des Dotters von Hühnern aus Bodenhaltung (weiße Balken, obere Kurve) bleiben über einen Zeitraum von drei Monaten innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Ebenso bleiben auch die CHIHP-Werte der Bodenhaltungseier (weiße Balken, untere Kurve) gleich. Läßt man die gleichen Hühner im gleichen Sommer bei gleicher Ernährung auf Sand auslaufen, dann steigen die NB-Werte (schwarze Balken, obere Kurve) signifikant an, nachdem sie in den ersten drei Wochen gleicher Bodenhaltung (drei erste Balken von links) gleich geblieben waren. Ebenso verändern sich die CHIHP-Werte der Freiland Eier in Richtung einer deutlich besseren Übereinstimmung zu einer hyperbolischen Abklingfunktion (schwarze Balken, untere Kurve) nach gleichen Werten bei gleicher Haltung in den ersten drei Wochen. Die Übereinstimmung zur hyperbolischen Abklingfunktion ist am besten im Zeitraum sonnigen Sommerwetters.

Systems richtungsweisend Verwendung findet. Im Idealfall, daß  $ChiH = 0$  ist, kann unter Umständen der Schluß gezogen werden, daß das System in optimaler Weise organisiert ist. Das hängt damit zusammen, daß ein System, in dem die einzelnen, mit dem Licht wechselwirkenden Teile, chaotisch angeordnet sind,



nach einer Exponentialfunktion relaxiert, während ein System, in dem jedes dieser wechselwirkenden Teile über Phasenrelationen des Lichts mit jedem anderen verbunden ist, unter sonst gleichen Bedingungen seine verzögerte Lumineszenz in Form einer hyperbolischen Relaxationsfunktion ausführt. Das Beispiel der Abb.5 verdeutlicht dies.

Die Parameter werden nach üblichen Methoden multivariater Diskriminanzanalyse ausgewertet. Oft zeigen sich bereits nach Anwendung einfachster Korrelationsanalysen deutliche Abhängigkeiten einzelner Parameter von Qualitätseigenschaften, wie Frischezustand, bestimmten Vorbehandlungen und Inhaltsstoffen. Je homogener die Objekte sind und je weniger komplex sich Veränderungen darstellen, umso sicherer sind die Aussagen und umso geringer können die Unterschiede sein, die reproduzierbar und signifikant aufzudecken sind.

### Ergebnisse

An bisher zirka 200 verschiedenartigen Lebensmitteln wurde die Methode erprobt [15]. Wenngleich nicht in allen Fällen eine eindeutige Übereinstimmung zwischen der „herkömmlichen“ Beurteilung der Qualität - soweit es sie überhaupt gibt - und den Resultaten der Biophotonik herstellbar war, so muß aber auch festgehalten werden, daß es kaum Widersprüche gab, die sich nicht aufklären ließen. In allen Fällen waren signifikante Korrelationen zwischen den Qualitätsparametern der Lebensmittelkontrolle und den oben genannten Parametern feststellbar. Die Methode eignet sich nicht als Ersatz für die Inhaltsstoffanalytik, dürfte aber ergänzend und insbesondere dann, wenn es darum geht, schnell und sicher kleine Unterschiede zu erkennen, erhebliche Vorteile gegenüber destruktiven Verfahren aufweisen. Fragestellungen, die besondere Vorzüge der Biophotonik erkennen lassen, betreffen zum Beispiel den Frischezustand, den Reifegrad, die Sortenauswahl, Düngevarianten, die Haltbarkeit, die Lagerung und die Verpackung der Ware. Vorbestrahlungen und auch genetische Veränderungen der Lebensmittel sind nachzuweisen, wenn die unbehandelten Kontrollen verfügbar sind.

Einige Fälle nützlichen Einsatzes sind in den Abbildungen 6-8 dargestellt.

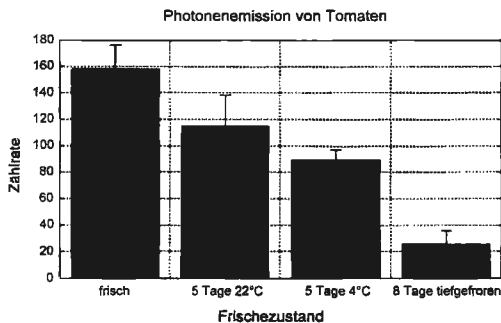
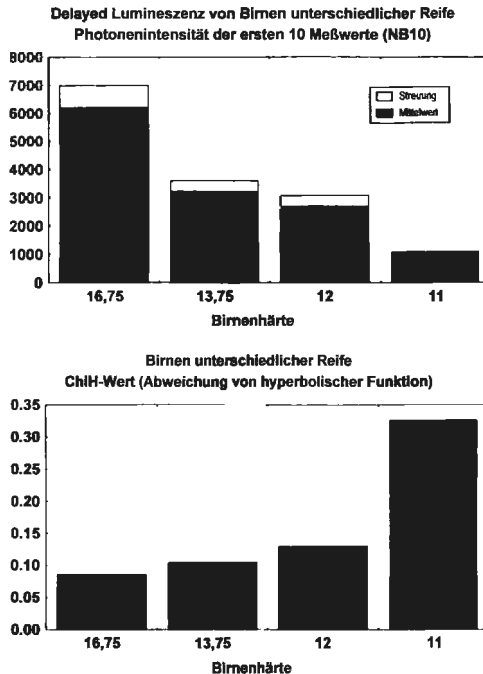


Abb. 6: Der NB-Wert sinkt auch mit abnehmenden Frischezustand von Gemüse (hier Tomaten).

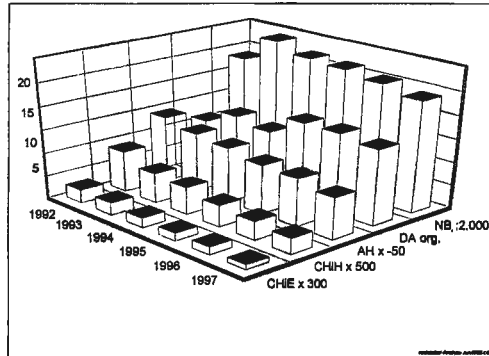


**Abb. 7:** Bei wachsender Übereife von Früchten (hier Birnen) korreliert die abnehmende Birnenhärte sowohl mit sinkenden NB-Werten (obere Kurve) als auch mit steigender Abweichung vom hyperbolischen Abklingen (untere Kurve).

## Diskussion

Die Methode gehört zu den „ganzheitlichen“ Verfahren, die sich den Zusammenhang zwischen dem bekannten visuellen Eindruck und der Qualität zunutze machen. Dieser Zusammenhang wird in der Biophotonik mit der wohl bisher höchsten Empfindlichkeit und hinreichender Reproduzierbarkeit (in der Größenordnung von wenigen Prozent) objektiviert. Als Qualitätskriterium gibt die Methode die Übereinstimmung zur optimalen Organisation des betrachteten Lebensmittels an. Wenngleich nach dem Ableben des Systems die Dynamik in der Organisation verschwindet, so bleibt sie wenigstens teilweise in der räumlichen Struktur erhalten. Das bedeutet, daß Phasenkorrelationen zwischen Lichtwellen, die im lebenden Zustand offenbar die intra- und interzelluläre Kommunikation ermöglichen, in der Anordnung der molekularen Bausteine des betrachteten Lebensmittels auch nach dem Ableben des Systems noch vorliegen. Die Übereinstimmung zur hyperbolischen Abklingfunktion kann deshalb als Maß für die Güte der biologischen Organisation des Systems im lebenden Zustand betrachtet werden. Die Qualität des Lebensmittels hängt ganzheitlich von der Organisationsfähigkeit des Systems ab, über die es als Lebewesen verfügte. Die Biophotonik

liefert demnach im Sinne Schrödingers ein Kriterium, wonach die Qualität des Lebensmittels umso höher zu bewerten ist, je besser das System in der vitalen Phase organisiert war. Evolutionsbiologisch dürfte die Ursache im Aufbau der Lichtspeicherfähigkeit lebender Systeme zu suchen sein, die - angefangen mit der Photosynthese, Glykolyse und der Verwertung freier Energie - die Eigenschaft optimieren, den Übergang von Sonnenlicht in die negentropisch wertlose Wärme möglichst lange zu verzögern. Insofern sind die Ergebnisse der Biophotonik mithilfe des Modells nichtlinearer Lichtspeicher [16] nicht nur interpretationsfrei, also nur zum empfindlichen und sicherem Aufspüren von Unterschieden, verwertbar, sondern auch für die relative Bewertung der Qualität im Sinne optimaler Organisation geeignet.



**Abb. 8:** Die Alterung von Nadeln (Nadeljahrgänge 1992-1997) korreliert mit verschiedenen Parametern der verzögerten Lumineszenz [18].

Ein typisches Beispiel, das diesen Zusammenhang deutlich erkennen läßt, ist die Keimfähigkeit von Getreide, die im biologischen Sinne von fundamentaler Bedeutung ist. Durch Zermahlen geht diese Vitalität verloren, ohne daß sich an der molekularen Zusammensetzung etwas ändert. Die Meßparameter der Biophotonik korrelieren aber unter bestimmten Bedingungen, zum Beispiel bei Konstanthaltung des Wassergehalts, mit der Vitalität der Körner, ein Zeichen dafür, daß der Ordnungsgrad eine wesentliche Rolle für die „ganzheitliche“ Beurteilung der Meßwerte spielt.

Die Erfahrung zeigt auch, daß „subjektive“ Qualitätsmerkmale, wie „Frische“, „Geschmack“, „Bekömmlichkeit“, mit solchen ganzheitlichen Meßparametern der Biophotonik zusammenhängen. Die Weiterentwicklung der Methode befaßt sich bereits mit der von Schrödinger vorgeschlagenen negentropischen Parametern der Nahrung und ihren „subjektiven“ Qualitätskomponenten, zu denen auch der Appetit und die Auswahl der Nahrung zum richtigen Zeitpunkt gehört. Dabei spielen offenbar besonders auch spektrale Komponenten der verzögerten Lumineszenz der Lebensmittel eine wesentliche Rolle.

Trotz der Einsatzfähigkeit des Verfahrens in der Praxis [17] (Tabelle 1) besteht noch erheblicher Forschungsbedarf, der von Fall zu Fall sowohl die Erfassung der empirischen Phänomenologie wie theoretischen Aufwand erfordert.

**Tabelle 1: Anwendungsbereiche der Biophotonik und die zusammenhängenden Phänomene.**

<b>Anwendung</b>	<b>Prinzip</b>
<i>Lebensmittel-Qualitätsanalyse</i>	Photodetektor als „künstliches Auge“
<i>Spezielle Lebensmittel-Kontrolle (Bestrahlungen, Anbauverfahren, Frische, genetische Veränderungen ...)</i>	Hohe Sensitivität der Biophotonenabstrahlung gegenüber geringsten Veränderungen
<i>Keimfähigkeitstest von Getreide</i>	Biophotonenemission keimfähigen und nicht-keimfähigen Getreides ist unterschiedlich
<i>Überwachung der Reinheit von Flüssigkeiten</i>	Elektro-Chemilumineszenz
<i>Bakterielle Kontamination</i>	Elektro-Chemilumineszenz
<i>Umweltanalytik, „Waldsterben“</i>	Elektro-Chemilumineszenz
<i>Bio-Indikation (Einfluß von äußeren Reizen)</i>	Sensitive Änderung der Biophotonenemission
<i>Materialprüfung</i>	Verzögerte Lumineszenz
<i>Blut-Diagnostik</i>	Während der Phagozytose wird Licht emittiert
<i>Tumor-Therapie</i>	Einsatz nicht-toxischer Substanzen auf Tumorgewebe
<i>Ganzkörper-Biophotonen-Messung</i>	Lichtfeld des Menschen zeigt „Zustand“ an
<i>Ganzkörper-Leitfähigkeits-Messung</i>	Leitfähigkeitswerte verteilen sich lognormal

Die relativ hohen Kosten des Verfahrens und die mit großer Sorgfalt und Sachkenntnis auszuübende Anwendung werden bei weitem ausgeglichen durch die extrem hohe Sensitivität bei guter Reproduzierbarkeit und dem bedeutenden Erkenntnisgewinn nach fachkundiger Anwendung des Verfahrens. Abgeleitete Methoden, die allein nur die technischen Möglichkeiten des „Single-Photon-Countings“ nutzen, sind im weitesten Sinne Bio-Indikator-Methoden, bei

denen die durch Umwelteinflüsse veränderte Biophotonenemission einzelliger Algen oder anderer zellulärer Systeme genutzt wird [18], sowie die „Elektrolumineszenz“ [19], bei der nach Anlegen eines elektrischen Feldes in Flüssigkeiten das Rekombinationsleuchten einzelner Ladungsträger gemessen wird. Damit gelingt es, mikrobielle Infektionen bis zu mindestens 10 Bakterien pro Milliliter sicher nachzuweisen [20].

1. A.A.Gurwitsch: A historical review of the problem of mitogenetic radiation. In: *Experientia* multiauthor review on biophoton emission 44 (1988), 545-550.
2. T. Reiter and D. Gabor: Zellteilung und Strahlung. Sonderheft der Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. Julius-Springer Verlag, Berlin 1928.
3. A.Kohn: False Prophets. Fraud and Error in Science and Medicine. Basil Blackwell Inc., Cambridge (Massachusetts) 1986.
4. G.M.Barenboim, A.N.Domanskii, and K.K.Turoverov: Luminescence of biopolymers and cells. Plenum Press, New York and London 1969.
5. L.Colli, U.Facchini, G.Guidotti, R. Dugnani-Lonati, M.Orsenigo, and O.Sommariva: Further measurements on the bioluminescence of the seedlings. *Experientia* 11 (1955), 479-481.
6. H.Inaba, Y. Shimizu, Y. Tsuji, and A. Yamagishi: Photon counting spectral analyzing system of extra-weak chemi- and bioluminescence for biochemical applications. *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 169-175.
7. B. Ruth und F.A.Popp: Experimentelle Untersuchungen zur ultraschwachen Photonenemission biologischer Systeme. *Z. Naturforsch.* 31c (1976), 741-745.
8. J.J.Chang, J.Fisch and F.A.Popp: Biophotons. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-London 1998.
9. S.Cohen and F.A.Popp: *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology* 40 (1997), 187-189.
10. F.A.Popp and K.H.Li: Hyperbolic Relaxation as a Sufficient Condition of a Fully Coherent Ergodic Field. *International Journal of Theoretical Physics* 32 (1993), 1573-1583.
11. E. Schrödinger: Was ist Leben? Piper-Verlag, München 1987.
12. J.Hess: Lichtquanten enthüllen feinste Unterschiede bei Lebensmitteln. *Handelsblatt* 58 (24.3.1999), 45.
13. F.A.Popp, U. Warnke, H.L.König, and W.Peschka: *Electromagnetic Bio-Information*. Urban & Schwarzenberg, München 1989, p133.
14. F.A.Popp, K.H.Li, and Q.Gu: *Recent Advances in Biophoton Research and its Applications*. World Scientific, Singapore-London 1992, pp. 197-205.
15. B.Köhler, K.Lambing, R. Neurohr, W.Nagl, F.A.Popp, und J.Wahler: Photonenemission-Eine neue Methode zur Erfassung der „Qualität“ von Lebensmitteln. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 82 (1991), 78-83.
16. F.A.Popp and W.Nagl: A physical (electromagnetic) model of differentiation. *Cytobios* 37 (1983), 71-83.
17. Europäisches Patent EP 0 430 150 B1.
18. J. Matschke und F.A.Popp: *Taspo Gartenbau Magazin* 2 (1999), 36-37.
19. Patentanmeldung DE 4401 169 A1.
20. Patentanmeldung DE 195 38 768 A1.



## Zerstörungsfreie Lebensmitteluntersuchung an Ganzproben mittels Biophotonen-Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie

*Jürgen Strube und Peter Stolz*

KWALIS Qualitätsforschung Fulda GmbH, Fuldaer Str. 21, D-36160 Dipperz

*Non-destructive investigation of whole samples of food-plants by induced biophotons (fluorescence excitation spectroscopy)*

*Whole samples of plants are excited by colored light. The reemission of light (fluorescence) is measured during 10 seconds after excitation in 0,1 second intervalls. The response 0,2 sec. after illumination (short term response) and during seconds 6-10 (medium term response) is different for each excitation color. The characteristic of response to the excitation spectrum is analysed with respect to narrow band or broadband excitability. Material from green plants respond to the whole (broad) excitation spectrum, chemicals respond mainly to blue excitation (narrow band). Seeds show an intermediate response. White beans grown in nutrition solution show more broad excitability than beans cultured in earth.*

*Correspondence address: J. Strube, KWALIS GmbH, Fuldaer Str. 21, D-36160 Dipperz*

### **Zusammenfassung**

Die Lichtemission von Ganzproben<sup>[1-3]</sup> ist ein zerstörungsfreies Meßverfahren welches bereits zur Lebensmitteluntersuchung angewendet wurde. Die hier vorgestellte Biophotonen-Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie unterscheidet sich von der klassischen Biophotonenuntersuchung durch die Auswertung nach Anregung mit Licht verschiedener Wellenlängen. Ausgewählte Gruppen von Lebensmitteln ergeben typische spektrale Verteilungen. Diese eignen sich als Beurteilungsgrundlage bei der Lebensmitteluntersuchung, insbesondere aus Anbauversuchen mit unterschiedliche Kulturverfahren.

### **Material und Methoden**

Bei Biophotonen-Untersuchungen ist zu unterscheiden zwischen der von Popp und Ruth<sup>[6]</sup> ursprünglich gemessenen dauerhaften Emission einer Probe nach Dunkeladaptation und der induzierten Emission<sup>[1,3]</sup>. Bei der induzierten Emission nach Popp erfolgt

eine definierte Beleuchtung der Probe mit weißem oder farbigem Licht und nach Beleuchtungsende die zeitaufgelöste Messung der induzierten Emission. Dieses Verfahren ist auch als zeitaufgelöste Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie zu bezeichnen.

Die induzierte Emission wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen während 10 Sekunden nach der Anregung gemessen. Dieser Zeitraum ist ausreichend, um eine deutliche Differenzierung zwischen den kurzfristigen (0,2 s nach Anregung) und mittelfristigen (6 –10 s nach Anregung) Emissionsverläufen erkennbar werden zu lassen.

Die Messung erfolgte nach folgendem Schema. Jede Probe wurde zunächst mit Licht einer Farbe für 5 Sekunden beleuchtet und anschließend die induzierte Emission für 10 Sekunden gemessen (100 Meßintervalle von 0,1 Sekunde). Dies wird 4 mal wiederholt (= 5 Einzelzyklen). Danach wurde die Lichtfarbe gewechselt und der Meßzyklus wiederholt. Es wurden 8 durch Farbfilter der Fa. Schott erzeugte Farben eingesetzt<sup>[7]</sup>. Aus den 100 Meßwerten wird der 1. Meßwert mit ‚Mw1‘ bzw. ‚kurzfristiger Lumineszenz‘ bezeichnet. Der 61. bis 100. Meßwert (6.-10. Sek. n. Anregung) wird gemittelt und als ‚R40‘ bzw. ‚mittelfristige Lumineszenz‘ bezeichnet.

Die spektrale Charakteristik einer Probe ist durch Relativwerte besser erkennbar. Diese werden als %-Anteile der Emission nach Farbanregung im Vergleich zur Emission nach ungefiltertem Licht (=100%) angegeben (bezeichnet mit: ‚relative kurzfristige Lumineszenz‘ bzw. ‚Mw1%‘ und ‚relative mittelfristige Lumineszenz‘ bzw. ‚R40%‘).

Die kurzfristige Lumineszenz liefert hochintensive schmalbandige Anregungsspektren, die mittelfristige deutlich schwächere Intensitäten, die jedoch tendentiell breitbandiger sind. Dies deutet darauf hin, daß mit Kurzzeit- und Simultan-Fluoreszenz-Spektrometrie die hier besprochenen Unterschiede nicht gefunden werden können.

Bei unseren Untersuchungen erwies sich die mittelfristige Lumineszenz (Emission nach 6 bis 10 Sek.) als am besten zur Differenzierung geeignet. Als breitbandiger bezeichnen wir die Emission dann, wenn die roten, die gelbe und die grüne Anregung stärker werden und blau etwas abnimmt. Umgekehrt kann man von Tendenz zur Schmalbandigkeit sprechen, wenn die rote, gelbe und grüne Anregbarkeit etwas abnimmt und dafür die blaue etwas zunimmt.

Die untersuchten unzerkleinerten Samenproben stammten aus kontrollierten Anbauversuchen und waren keimfähig.

## Ergebnisse

Aus Vorarbeiten mit verschiedenen pflanzlichen Materialien sowie deren isolierten Inhaltsstoffen ist bekannt<sup>[7]</sup>, daß Blätter sowie andere vegetative Pflanzenteile eine breitbandige spektrale Verteilung aufweisen (Abb. 1, Brennesselblätter). Chemische Einzelstoffe dagegen (Abb. 1, Zitronensäure) zeigen bei der induzierten Lumineszenz eine extrem schmale Bande (nahezu ausschließliche Anregbarkeit durch blaues Licht), sowohl bei der kurzfristigen wie der mittelfristigen Lumineszenz. Keimfähige Samen (Abb. 1, Weizen) zeigen eine Mittelstellung. Während die Schmalbandigkeit (blau) bei der kurzfristigen Lumineszenz besonders ausgeprägt ist (hier nicht dargestellt), zeigt die mittelfristige Lumineszenz zusätzlich eine Beteiligung der weiteren Farben, mit bestehenbleibender Bevorzugung der Anregbarkeit durch blaues Licht (Abb.1).

Samen stellen die Ruheform der Pflanze dar. Sie erscheinen nahezu unveränderlich, wie leblos. Erst bei Zugabe von Wasser gehen sie in den vegetativen Zustand über, sie beginnen zu keimen. Sämtliche bisher untersuchten Samen zeigen ein ähnliches Anregungsspektrum, so daß Samen für diese mehr prinzipielle Darstellung durch Weizen repräsentiert werden können. Vergleicht man die relativen Anregungsspektren von Weizen (als Samenrepräsentant) mit dem von Brennesselblatt (als Grünpflanzenrepräsentant) und Zitronensäure (als Repräsentant einer chem. Einzelsubstanz), so steht der Same zwischen der Grünpflanze und der leblosen Einzelchemikalie (Abb. 1).

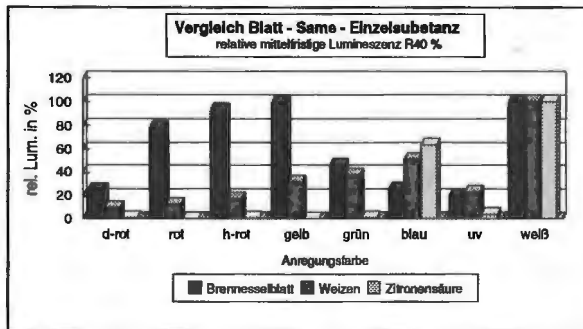


Abbildung 1: Samen (hier repräsentiert durch Weizen) stehen mit ihrer Anregbarkeit durch verschiedene Lichtfarben zwischen grünem pflanzlichem Material und chemischen Einzelsubstanzen.

Die Blaubetonung des Anregungsspektrums deutet in Richtung Leblosigkeit, die Breit-



bandigkeit in Richtung pflanzlicher Herkunft. Dem entspricht die mit der Keimung zunehmende Breitbandigkeit der Anregung, die bei ausgebildeten Keimlingen schließlich der von grünem pflanzlichem Material gleicht.

Wie empfindlich und folgerichtig die Methodik ist, zeigen Unterschiede im Feuchtegehalt der Proben. Weizen wurde bei <10% und 60% relativer Luftfeuchte 3 Wochen bei gleicher Temperatur gelagert. Der trockenere Weizen prägt dabei die Samenruhe deutlicher aus, erkennbar an dem schmalbandigeren Lumineszenzverhalten, bei dem die Anregbarkeit durch blaues Licht relativ zunimmt (Abb. 2). Umgekehrt zeigen die feuchten Samen niedrigere aber breitbandigere Emission.

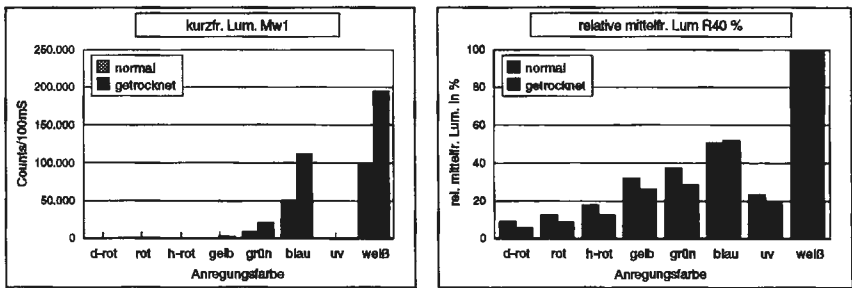


Abbildung 2: Samen (hier Weizen) zeigen bei geringerem Feuchtegehalt eine höhere kurzfristige Lumineszenz und eine schmalbandigere, blaube-tontere Anregbarkeit bei der relativen mittelfristigen Lumineszenz.

Dieses Verhalten deutet bereits an, wie eine Beurteilung von Samen möglich ist: Für Samen sehen wir ihre Samenruhe als charakteristisch an. Diese Samenruhe erscheint in der biophotonischen Anregungsspektroskopie als hoher Mw1-Wert und beim R40%-Wert als relative Schmalbandigkeit mit Blaube-tonung.

Bereits 1992 untersuchten wir ein Roggensortiment aus je 4 Populations- und Hybrid-sorten bei standardisierter Feuchte<sup>[8]</sup>, das durch den Saatgutzüchter Dr. Karl-Josef Müller (GfgF e.V.) zur Verfügung gestellt wurde. Damals werteten wir nur Mw1 nach Weißlichtanregung aus und fanden die höheren Werte bei den Populations-sorten. D. h. die Populations-sorten bildeten die Samenruhe ausgeprägter aus als die Hybrid-sorten. Dies deckte sich mit einer Tendenz bei angefeuchteten Körnern. Während die Popula-tionssorten relativ fest blieben, nahmen Hybridkörner eine eher breiartige Konsistenz

an. Wir deuten dies so, daß ein Überschuß an Stoffwechselbetonung bei Hybridroggen vorliegt, der in die Samen durchschlägt und die Ausprägung der Samenruhe mindert. Gute Samen sollten die Samenruhe gut ausprägen (d. h. hohe Mw1-Werte und relativ schmalbandige, blaube-tonte R40%-Werte aufweisen) und dennoch in den vegetativen Zustand zurückkehren können.

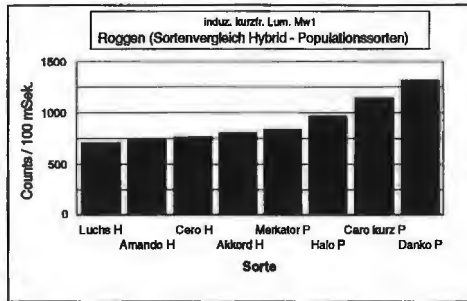


Abbildung 3: Roggen: 4 untersuchte Hybridsorten unterscheiden sich von den 4 Populationssorten (gekennzeichnet durch H bzw. P). Wir deuten dies als stärkere Ausprägung der Samenruhe durch Populationssorten.

Als weiteres Beispiel mögen weiße Bohnen aus einem Forschungsprojekt von Buchmann und Hiß<sup>[9]</sup> dienen (Abb. 4), die den Anbau in Erde mit dem Anbau in erdeloser

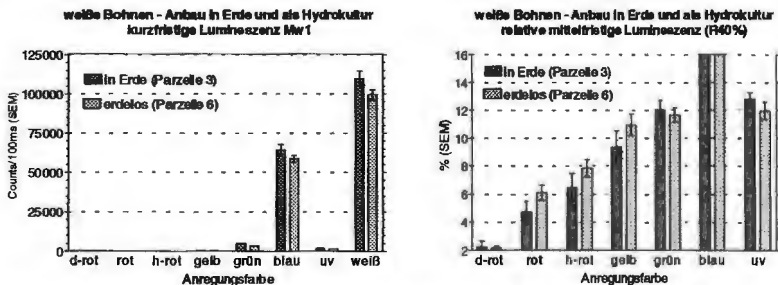


Abbildung 4: Weiße Bohnen, die in Erde angebaut wurden, können anhand der unterschiedlichen Anregbarkeit von in Nährlösung (Hydrokultur) gezogenen Bohnen unterschieden werden. Die Bohnen aus Anbau in Erde zeigen eine deutlichere samentypische Verteilung der Anregbarkeit als die Bohnen aus Hydrokultur.

Nährlösungskultur verglichen. Die Nährlösungskultur liefert höhere Erträge. Das biophotonische Anregungsspektrum zeigt bei Mw1 höhere Werte und bei R40% geringere

rot und gelb-Werte bei den Bohnen aus Anbau in Erde. Wir beurteilen dies als eine besser samenartige Ausprägung bei den Bohnen aus in Erde-Anbau.

### **Danksagung**

Die Arbeiten wurden zunächst in der Gesellschaft für goetheanistische Forschung e. V. begonnen und in der KWALIS GmbH fortgeführt. Sie wurden möglich durch maßgebliche Förderung durch die Firma tegut in Fulda, die Stiftung Helixor und die Firma AlnaturA, vertreten durch Herrn Wolfgang Gutberlet, Herrn Wilhelm Nickol und Herrn Dr. Götz Rehn. Allen sei ganz herzlich für ihre Unterstützung und ihr Interesse gedankt. Prof. Dr. Fritz-Albert Popp, Dr. Karl-Josef Müller, Dr. Ursula Balzer-Graf, Markus Buchmann und Christian Hiß sei für wertvolle Anregungen, fruchtbare Gespräche oder die Überlassung von Probenmaterial gedankt. Ebenfalls sei Dank ausgesprochen den Mitarbeiter(inne)n Jutta Koj, Sascha Damaschun und Gudrun Mende, die die Mehrzahl der Messungen durchgeführt haben.

### **Literatur**

1. Popp, F.-A., Biophotonen- Analyse der Lebensmittelqualität, in Lebensmittelqualität-ganzheitliche Methoden und Konzepte, A. Meier-Ploeger und H.H. Vogtmann, Editors. 1988, Georg Michael Pfaff Gedächtnisstiftung, C.F. Müller Verlag Karlsruhe. S. 87-112.
2. Popp, F.-A., Die Botschaft der Nahrung. Unsere Lebensmittel in neuer Sicht. 1993, Frankfurt/Main: Fischer Taschenbuch Verlag.
3. Köhler, B., et al.: Photonenemission - Eine neue Methode zur Erfassung der "Qualität" von Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1991. 87. Jahrg.(Heft 3): p. 78-83.
4. Popp, F.-A., Some Essential Questions of Biophoton Research and Probable Answers, in Recent Advances in Biophoton Research and its Applications, F.A. Popp, Li, K.H., Gu, Q., Editor. 1992, World Scientific: Singapore. p. 1-46.
5. Bischof, M., Biophotonen - Das Licht in unseren Zellen. 1995: Zweitausendeins Frankfurt/M. 521 Seiten. S.203-215
6. Ruth, B. Experimenteller Nachweis ultraschwacher Photonenemission. Diss., Fb. Physik, Philipps-Universität, Marburg/Lahn, 1977
7. Strube, J.: Vergleichende Ganzproben-Untersuchung mittels zeitaufgelöster Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie (Lumineszenz-Untersuchung),1997, KWALIS Qualitätsforschung Fulda GmbH, Fuldaer Str. 21, D-36160 Dipperz.
8. Müller, K.-J.: Ergebnisse aus einem 2jährigen Sortenversuch mit Winterroggen auf Hof Tangsehl, 1992, Gesellschaft für goetheanistische Forschung e.V.: Nahrendorf.
9. Hiss, C., M. Buchmann, and B. Elers: Forschungsprojekt Qualitätsuntersuchung an Nahrungsmitteln aus erdelosen Kulturverfahren (hors sol) im Vergleich zu Produkten aus biologisch-dynamischem Anbau. Projektbeschreibung, 1996.



## Anwendung der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Wein- und Fruchtsaftanalytik

*A. Rapp*

Institut für Rebenzüchtung Geilweilerhof der Bundesanstalt für Züchtungsforschung an  
Kulturpflanzen (BAZ), D-76833 Siebeldingen

### *$^{13}\text{C}$ -NMR-Spectroscopy in the Analysis of Wine and Fruit Juices*

*Abstract:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy can be utilized for the analysis of complex mixtures such as wine, fruit juices etc. Many compounds can be determined simultaneously in a single experiment and on a structure-specific basis. Substances exceeding 1 g/l (ethanol, glycerol, sugars, carboxylic acids) can be determined directly from wine. In wine concentrates many additional compounds, sugars (e.g. arabinose, trehalose, xylose) sugar alcohols (e.g. mannit, myo-inosit, scyllo-inosit), sugar acids, amino acids, preservatives (salicylic acid, sorbic acid, benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid) and additives (e.g. maltotriose) can be measured. Adulterations like the addition of methanol or diethylglycol to wine can be proved very easy. The method is also qualified to analyse compounds with different structural isomerism e.g.  $\alpha$ -D-,  $\beta$ -D-fructofuranose and  $\alpha$ -D-,  $\beta$ -D-fructopyranose,  $^{13}\text{C}$ -resonance assignment is secured by 2-dimensional NMR spectroscopy and automatic recognition of compounds in 1 D and 2 D spectra.*

---

*Corresponding author: Prof. Dr. Dr. Adolf Rapp, Burgenring 56, D-76855 Amweiler,  
Germany, Tel.: +49-6346-8964*

1946 gelang den beiden Arbeitsgruppen Bloch und Purcell unabhängig voneinander der erste Nachweis von Kernresonanz-Signalen. Seither entwickelte sich die magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) zu einem für Chemiker, Biochemiker, Physiker und Mediziner wichtigen und unentbehrlichen Werkzeug. Nachdem anfangs nur die Protonenresonanz zugänglich war, sind heute auch die Kerne zahlreicher weiterer Elemente (u.a.  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) NMR-spektroskopisch meßbar. Die Messung von NMR-Spektren des Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$  (natürliches Vorkommen 1,1% des gesamten Kohlenstoffanteils) ist wie die Protonenspektroskopie bereits Routine. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie war die Einführung der Puls-Fourie-Transform-Technik sowie die Verwendung supraleitender Kryomagnete mit der Möglichkeit zur Erzeugung hoher Magnetfelder von entscheidender Bedeutung.

Während bisher die Kernresonanz-Spektroskopie, insbesondere die Protonen- ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie) und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, fast ausschließlich zur Strukturaufklärung von reinen Einzelkomponenten eingesetzt wurde, hat sich in den letzten Jahren der Anwendungsbereich dieser Technik weiter vergrößert. Erfolgreiche Ergebnisse liegen bereits vor zur

- Ermittlung der "Herkunft" von Komponenten: natürlich, synthetisch, aus verschiedenen Pflanzenarten
- strukturspezifischen und quantitativen Bestimmung von Einzelkomponenten in komplexen Stoffgemischen (Weine, Säfte) ohne vorherige Auftrennung.

Mittels der  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie kann die Herkunft von Komponenten in biologischem Material ermittelt werden. So läßt sich nach Martin et al. (1982, 1983,

1986), anhand der  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Verteilung im Ethanolmolekül des Weines, der Zusatz von Rüben- oder Rohrzucker in Most oder Wein nachweisen.

## **Strukturspezifische, quantitative Bestimmung von Weinhaltstoffen mit $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie**

Aufgrund der Bedeutung des Kohlenstoffs in der organischen Chemie ist das Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$  zum zweitwichtigsten Kern der NMR-Spektroskopie geworden. Die moderne  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verspricht in der Analytik komplexer Gemische einen erfolgreichen Einsatz bei der Bestimmung von Einzelkomponenten. Der Vorteil dieser Methode liegt in der direkten strukturspezifischen Bestimmung zahlreicher Einzelkomponenten in einem Analysenverfahren nebeneinander ohne aufwendige Probenvorbehandlung oder Auftrennung des Stoffgemisches und ohne Veränderung des Probenmaterials.

Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie können wir zahlreiche Inhaltsstoffe des Weines (Zucker, Säuren, Alkohole, Aminosäuren) quantitativ bestimmen (Rapp et al. 1986, 1987, 1991). Die Bestimmung erfolgt bei Stoffen mit Gehalten über 1 g/l direkt aus dem Wein. Nichtflüchtige Komponenten (Zucker, Aminosäuren, Säuren) mit Gehalten unter 1 g/l werden im Weinextrakt (Destillationsrückstand) bestimmt.

Bei der Bestimmung direkt aus dem Wein werden 2,5 ml Wein mit 0,5 ml  $\text{D}_2\text{O}$ -Standardlösung gemischt und in ein NMR-Probenröhrchen überführt. Zur Bestimmung aus dem Extrakt werden 20-100 ml Wein mit einer definierten Menge

einer Standardlösung versetzt und am Rotationsverdampfer auf etwa 5-20 ml eingengt. Zur Messung werden 2,5 ml mit 0,5 ml D<sub>2</sub>O versetzt und in das Proben-Röhrchen eingefüllt.

Durch Zugabe einer definierten Menge eines internen Standards (1,3-Propandiol) können die Gehalte aller Komponenten, ohne Erstellung von aufwendigen Eichwerten, allein aus der Intensität aller oder nur einiger ausgewählter Signale der zu bestimmenden Komponenten aus der Intensität des Standards (mit bekanntem Gehalt) nach folgender Formel ermittelt werden:

$$C_{\text{Komp}} = \frac{I_{\text{Komp}} \times f}{I_{\text{Std}}} \times C_{\text{Std}} \times \frac{CF_{\text{Komp}}}{CF_{\text{Std}}}$$

- C<sub>Komp</sub>** = Konzentration der zu bestimmenden Komponente  
**C<sub>Std</sub>** = Konzentration Standard  
**I<sub>Komp</sub>** = Summe der Intensitäten der ausgesuchten Signale der zu bestimmenden Komponente  
**f** = Umrechnungsfaktor auf die Gesamtintensität  
**I<sub>Std</sub>** = Summe der Intensitäten des Standards (1,3-Propandiol)  
**CF<sub>Komp</sub>** = Kohlenstoff-Faktor der Komponente  
**CF<sub>Std</sub>** = Kohlenstoff-Faktor des Standards (1,3-Propandiol = 2.11)

Der Kohlenstoff-Faktor errechnet sich aus dem Molekulargewicht dividiert durch die Anzahl der C-Atome.

## Methanol, Ethanol und Glycerin

Ethanol und Glycerin sind die Hauptkomponenten im <sup>13</sup>C-Spektrum (Aufnahmezeit 90 sec.) eines trockenen Weines (Abb. 1). Ethanol zeigt 2 Signale:

Kohlenstoff der CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 19,6 ppm und der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe bei 60,2 ppm.

Das Glycerin besteht ebenfalls aus 2 Signalen im Verhältnis 2 : 1·(2 x CH<sub>2</sub>OH bei 65,2 ppm und CHOH bei 74,8 ppm). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Methanols besteht aus einem Signale (51,6 ppm).

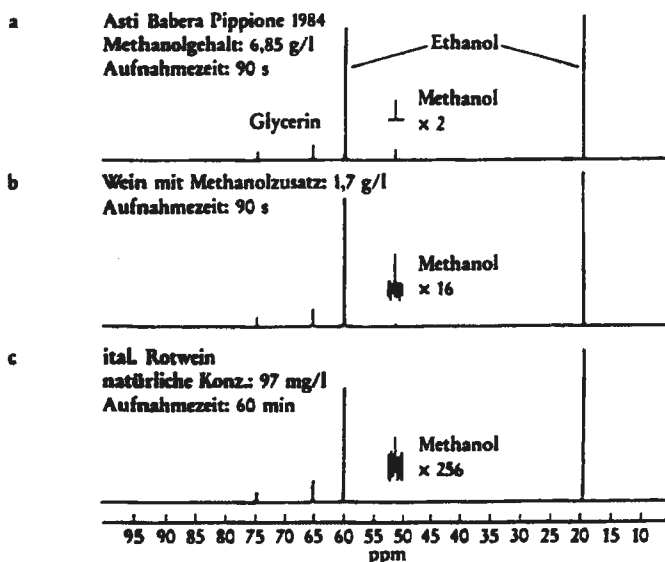


Abb. 1: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren verschiedener Weine  
a) mit Methanol verfälschter Wein  
b) Rotwein mit Zusatz von 1,7 g/l Methanol  
c) Rotwein ohne Zusatz

Methanolgehalte über 1 g/l können in einer Meßzeit von nur 90 sec. strukturspezifisch ermittelt werden (Abb. 1a und b). Will man geringere Gehalte bestimmen, muß die Meßzeit verlängert werden. Um den natürlichen Methanolgehalt von



Weinen (10 bis 200 mg/l) zu messen, ist eine Analysenzeit von 1 bis 2 h notwendig (Abb. 1c). Dieses Beispiel zeigt, wie durch Verlängerung der Meßzeit eine Herabsetzung der Nachweisgrenze möglich ist.

## Organische Säuren

Die Spektren der wichtigsten Säuren des Weines (Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure) unterscheiden sich deutlich (Abb. 2).

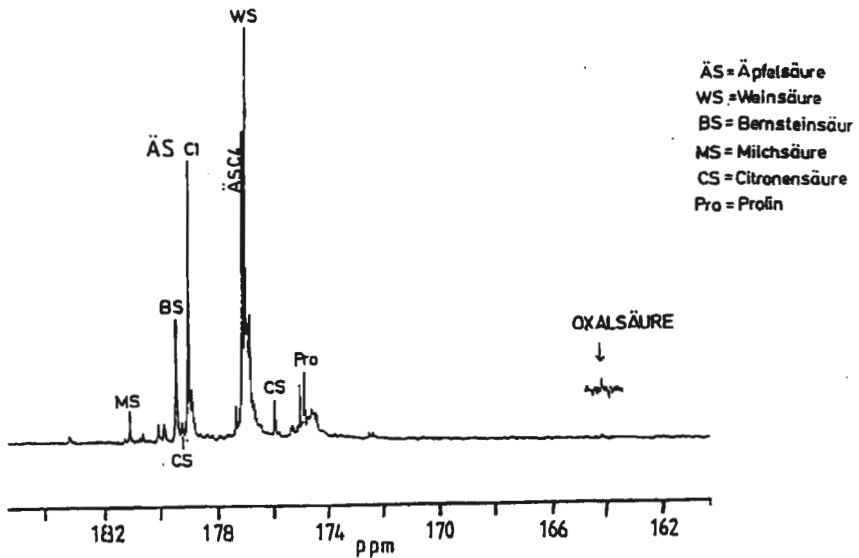


Abb. 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (COOH-Gruppe) von Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Oxalsäure aus einem Weinextrakt (160-182 ppm)

Weinsäure zeigt 2 Resonanzen: das Kohlenstoffatom der CH-OH-Gruppe bei 74,4 ppm und das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe bei 177,0 ppm. Die Äpfelsäure zeigt 4 Resonanzen 41,1 ppm (CH<sub>2</sub>), 69,5 ppm (CH<sub>2</sub>-OH), 177,1 ppm (COOH) und 179,2 ppm (COOH). Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Essigsäure können direkt aus dem Wein ohne Abtrennung von den übrigen Komponenten quantitativ bestimmt werden. Bernsteinsäure, Citronensäure und Oxalsäure werden aus dem Extrakt bestimmt.

Da die chemische Verschiebung der Carboxylgruppen eine pH-Abhängigkeit zeigt und nur in stark saurer Lösung schmale Linien erhalten werden, werden die Messungen der Säuren bei pH2 durchgeführt.

## Zucker

Die Spektren der Zucker sind in wäßrigen Lösungen durch die Anwesenheit verschiedener Strukturen der einzelnen Zucker (Tautomere) sehr komplex. Das Glucosespektrum (6 C-Atome, 2-Tautomere) besteht aus den 12 Signalen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucopyranose. Die Fructose tritt in 5 verschiedenen Formen auf und zeigt, entsprechend den 6 C-Atomen des Moleküls, daher 30 Signale. Im Wein sind nur die  $\beta$ -Fructopyranose, die  $\beta$ -Fructofuranose und in Weinen mit hohem Gehalt an Restsüße noch die  $\alpha$ -Fructofuranose nachweisbar. Das Verhältnis der  $\beta$ -Fructopyranose zur  $\alpha$ -Fructofuranose ist im Wein bestimmten Schwankungen unterworfen (2.5 bis 3.0) und wird durch zugesetzte Süßungsmittel (RTK, Süßreserve, Flüssigzucker) erniedrigt.

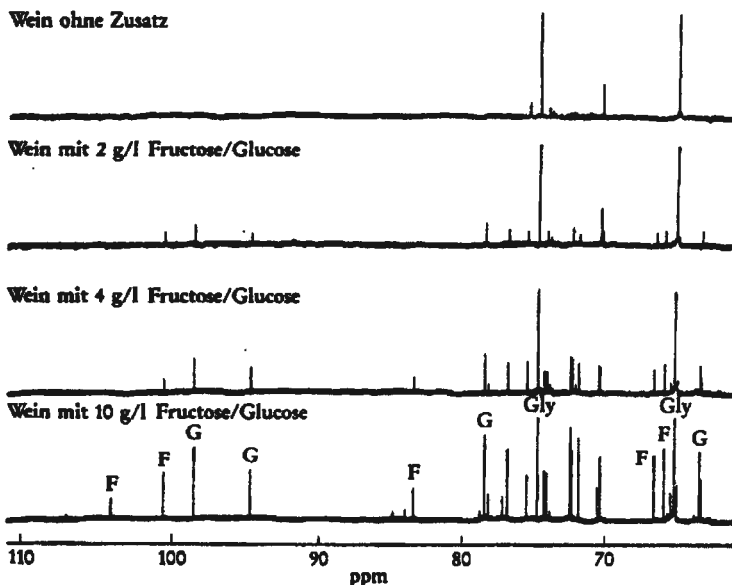


Abb. 3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Weinen mit verschiedenen Zuckergehalten (60-110 ppm) F = Fructose, G = Glucose, Gly = Glycerin

In Abb. 3 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (60-110 ppm) von Weinen mit verschiedenen Zuckergehalten (2, 4 und 10 g/l Glucose und Fructose) dargestellt. Die Eichkurven der einzelnen Komponenten sind über den gesamten Meßbereich (2-180 g/l) linear. Durch Zusatzversuche von Einzelkomponenten wurde die Genauigkeit der Methode überprüft. Die Ergebnisse bei Fructose (Tab. 1) zeigen, daß die über den Standard (1,3-Propandiol) berechneten Werte nur geringfügig (< 1%) vom theoretischen Wert abweichen. Von den 30 möglichen Signalen der Fructose wurden nur 4 ausgewertet und mit dem entsprechenden Umrechnungsfaktor ( $f = 3.43$ ) die Gesamtintensität der Fructose-Signale ermittelt.

Tab. 1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Bestimmung von Fructose in Wein; berechnet aus der Intensität der Signale bei 83.1; 77.9; 71.6; 70.0 (Umrechnungsfaktor  $f = 3.43$ )

Wein mit Zusatz g/l	Fructosegehalt g/l	ermittelter Fructosegehalt g/l berechnet über 1,3-Propandiol	Abweichung %
Wein ohne Zusatz	0.32	0.32	-
+ 5.04 Fructose	5.36	5.33	-0.6
+ 10.82 Fructose	11.14	11.22	+0.7
+ 20.33 Fructose	20.65	20.66	+0.5

Neben Glucose und Fructose enthalten Weine weitere nicht vergärbare Zucker. Die Spektren dieser Zucker zeigen signifikant unterschiedliche Signale, sodaß eine einwandfreie Zuordnung und quantitative Bestimmung aus den Extrakten (Summe der nichtverdampfenden Inhaltsstoffe) der Weine möglich ist. Aus Weinextrakten (Destillationsrückstand) können zahlreiche Zucker wie Hexosen (Galactose, Mannose, Rhamnose), Pentosen (Arabinose, Xylose, Ribose), Disaccharide (Trehalose, Saccharose) sowie das Trisaccharid Raffinose ohne vorherige Auftrennung quantitativ bestimmt werden (Abb. 4). Erhöhte Trehalosegehalte sind ein Zeichen für natürliche Süße durch Gärunterbrechung.

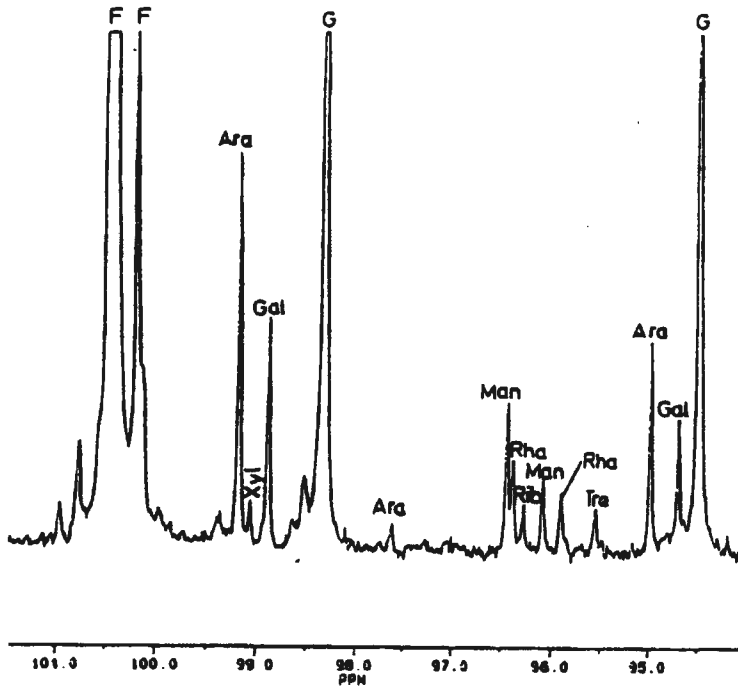


Abb. 4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (108-93 ppm) eines Weinkonzentrates zur Bestimmung von Glucose (G), Fructose (F), Galactose (Gal), Arabinose (Ara), Xylose (Xyl), Rhamnose (Rha), Trehalose (Tre), Ribose (Rib) und Mannose (Man)

Arabinose tritt, wie die Fructose in vier anomeren Formen auf. Die furanoiden Formen sind jedoch aufgrund ihrer geringen Konzentration in den Weinextrakten nicht nachweisbar. Von der Galactose werden im Wein ebenfalls nur die  $\alpha$ - und  $\beta$ -pyranoiden Formen beobachtet. Das aus dem Hefestoffwechsel stammende Disaccharid Trehalose besitzt im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sechs Signale. Die Trehalosegehalte betragen bei den untersuchten Weinen bis zu 140 mg/l, im Durchschnitt bei 50-80 mg/l.

## Zuckeralkohole und Zuckersäuren

Die Zuckeralkohole Mannit, Erythrit, Sorbit sowie myo- und scyllo-Inosit können ebenfalls aus den Extrakten bestimmt werden (Abb. 5). Mengenmäßig überwiegen myo-Inosit (235-1690 mg/l) und Mannit (97-1620 mg/l). Von den Zuckersäuren können die Galacturon-, Glucuron- und Gluconsäure bestimmt werden.

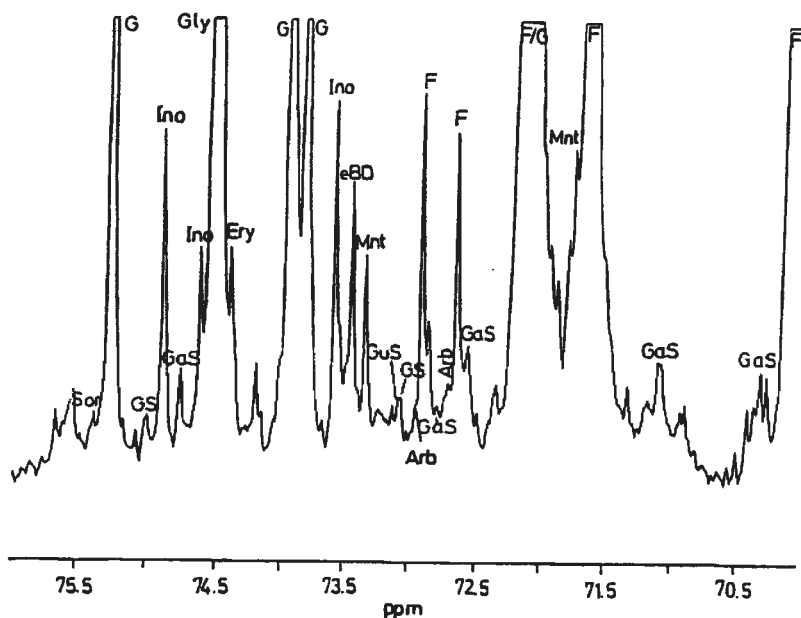


Abb. 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (76-70 ppm) eines Weinkonzentrates zur Bestimmung von Galacturonsäure (Gas), Fructose (F), Mannit (Mnt), Gluconsäure (Gus), myo-Inosit (Ino), Erythrit (Ery) und Arabit (Arb)

Die Galacturonsäure und die Glucuronsäure treten in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form auf und zeigen daher je 12 Signale. In einigen Weinextrakten konnten zusätzlich noch 2- und 5-Ketogluconsäure sowie die Schleimsäure bestimmt werden.

## **Aminosäuren**

Auch die Aminosäuren des Weines lassen sich aus dem Extrakt des Weines quantitativ bestimmen. Die Spektren der einzelnen Aminosäuren sind sehr unterschiedlich, sodaß eine einwandfreie strukturspezifische Bestimmung aller im Wein vorkommenden Aminosäuren ohne vorherige Auftrennung möglich ist. In Weinextrakten konnten 15 Aminosäuren einwandfrei bestimmt werden (Abb. 6). Vergleichende Messungen mit einem Aminosäurenanalysator ergaben gute Übereinstimmungen (Tab. 2). Lediglich bei einigen Aminosäuren, die cyclische Säureamide bilden können bzw. peptidisch oder glycosidisch gebunden vorliegen (Serin, Alanin) sind Abweichungen vorhanden.

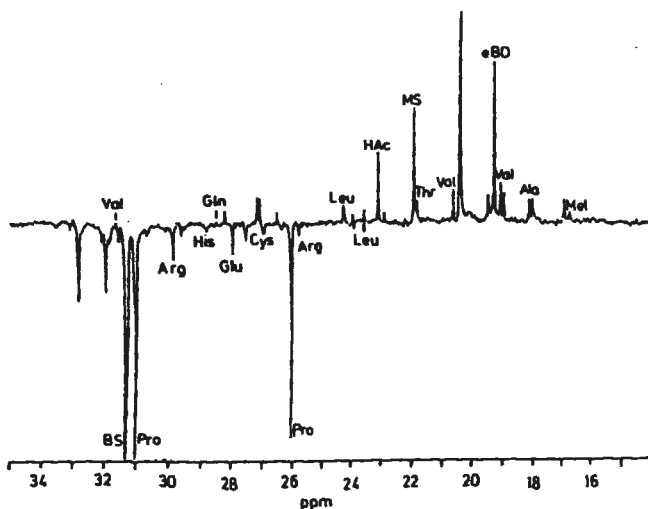


Abb. 6:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (15-34 ppm) eines Weinextraktes zur Bestimmung der Aminosäuren  
 tBD = Threo-2,3-Butandiol, eBD = erythro-2,3-Butandiol, MS = Milchsäure, HAC = Essigsäure, BS = Bernsteinsäure, Pro = Prolin, Arg = Arginin, Glut = Glutaminsäure, Val = Valin, Leu = Leucin, Thr = Threonin, Ala = Alanin, Met = Methionin, Gln = Glutamin, Cys = Cystein, His = Histidin

Tab 2: Quantitative Bestimmung von Aminosäuren: Vergleich der Meßdaten (mg/l) zwischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Methode und Aminosäureanalysator (ASA)

Aminosäure	$^{13}\text{C}$ -NMR	ASA
Prolin	440	403
Arginin	82	89
Glutaminsäure	43	37
Tyrosin	23	25
Threonin	14	13
Methionin	12	12
Alanin	38	62



## Konservierungsstoffe

Zur Haltbarmachung von Wein ist Sorbinsäure beschränkt zugelassen. Im Weinextrakt kann Sorbinsäure einfach und schnell ohne jegliche Auftrennung NMR-spektrisch nachgewiesen und der Gehalt bestimmt werden (Abb. 7).

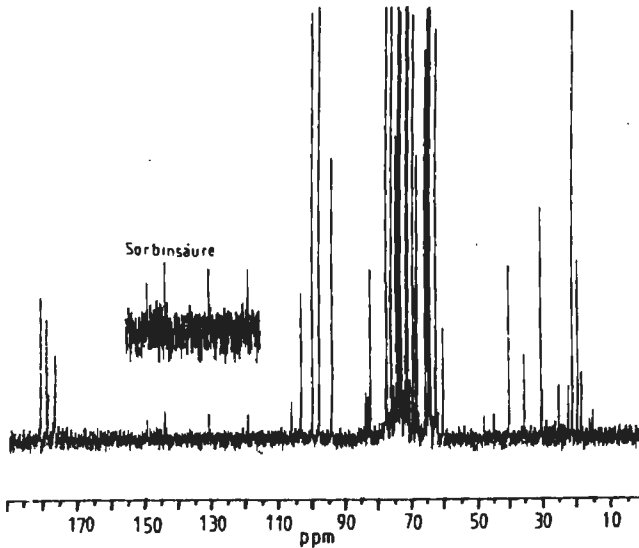


Abb. 7: Nachweis von Sorbinsäure im Weinextrakt mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Neben Sorbinsäure können auch die nicht zugelassenen Konservierungsstoffe wie Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure und Salicylsäure aus Weinextrakten strukturspezifisch erkannt und bestimmt werden.

## **Unerlaubte Zusatzstoffe**

### **- Diethylenglykol**

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Bestimmung von Diethylenglykol kann ohne jegliche Vorbehandlung des Weines und ohne Auftrennung der Komponenten unabhängig vom Säure-, Zucker- und Ethanolgehalt sicher und strukturspezifisch erfolgen. Bei der gaschromatographischen wie hochdruckflüssigchromatographischen Methode ist eine zusätzliche Strukturabsicherung durch spektroskopische Methoden (z.B. GC-MS) unbedingt erforderlich.

### **- Süßungsmittel**

Flüssigzucker und Stärkesirup werden in der Getränkeindustrie häufig zur Süßung eingesetzt. Sie sind gut lagerbar und ermöglichen, aufgrund ihrer flüssigen Konsistenz eine leichte Dosierung. Ein Zusatz dieser Stoffe ist bei Wein nach der EG-Verordnung 822/87 nicht erlaubt und bei Fruchtsäften nach der Fruchtsaft-Verordnung nur beschränkt zugelassen.

Hauptbestandteile der Stärkesirupe sind Maltose, Maltotriose neben Glucose und Dextrinen. Maltose und Maltotriose lassen sich mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie gut nachweisen. Dadurch können Zusätze von Stärkesirup zu Wein anhand dieser charakteristischen Signale nachgewiesen werden.

In Flüssigzucker, der durch Inversion aus Saccharose gewonnen wird, konnten wir Gentiobiose nachweisen. Im Wein kann ein Zusatz von Flüssigzucker durch die Signale der Gentiobiose bei 104,7 ppm und 98.1 ppm eindeutig bestimmt werden (Abb. 8).

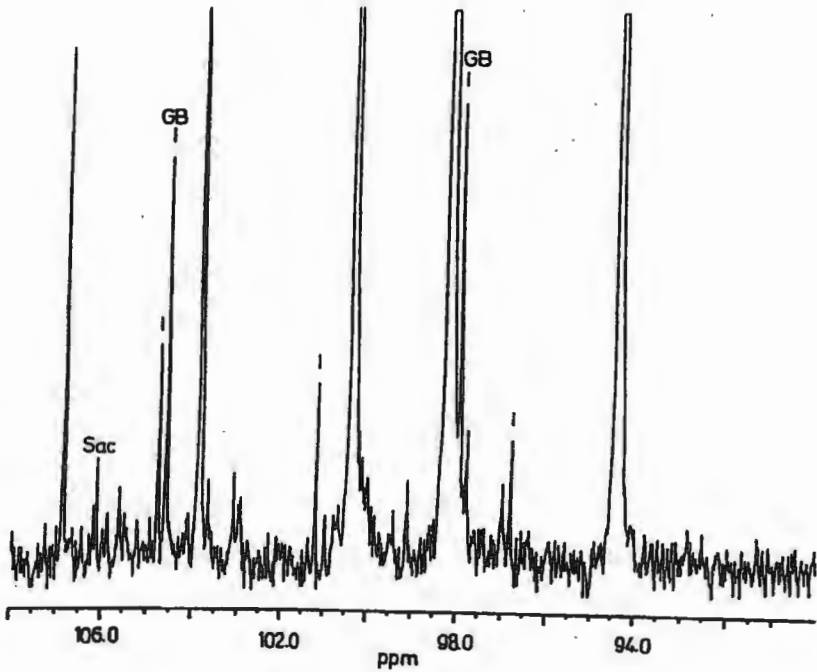


Abb. 8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (94–106 ppm) zum Nachweis von Flüssigzucker (säureinvertierte Saccharoselösung) in Wein. GB = Gentiobiose

## Anwendungen in der Analytik von Fruchtsäften

### - Zucker, Zuckeralkohole

Hauptbestandteile der Säfte sind die Zucker. Je nach Frucht liegen unterschiedliche Verhältnisse von Fructose, Glucose und Saccharose vor. Apfelsäfte enthalten im Durchschnitt 1.7% Saccharose, Orangensäfte 4.3%, während Traubensäfte praktisch keine Saccharose mehr enthalten.

Neben diesen Hauptzuckern konnte in Apfelsäften Xylose (200–400 mg/l), Galactose (200 mg/l) und Arabinose (100 mg/l) bestimmt werden (Abb. 9). In einigen Apfelsaftkonzentraten konnte Maltose (bis 310 mg/l) und Maltotriose nachgewiesen werden (Abb. 9). Da diese Komponenten Hauptbestandteile von Stärkesirupen sind, kann über diese Verbindungen ein unzulässiger Zusatz von Stärkesirupen in Säften nachgewiesen werden.

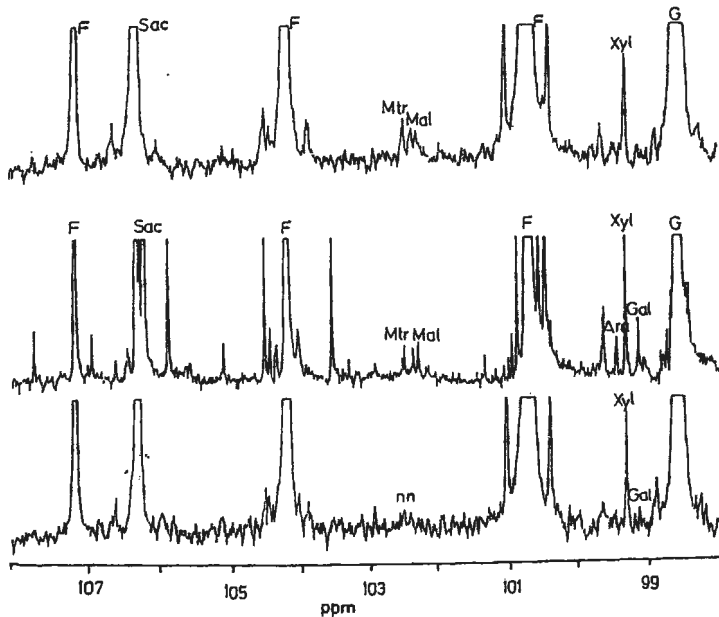


Abb. 9: Nachweis von Glucose (G), Fructose (F), Saccharose (Sac), Xylose (Xyl), Galactose (Gal), Arabinose (Ara), sowie Maltose (Mal) und Maltotriose (Mtr) in Apfelsaftkonzentraten (98–108 ppm)

In Früchten von Kern- und Steinobst kommt Sorbit in beträchtlichen Mengen vor, in Apfelsäften durchschnittlich 4 g/l. Auch sind die Gehalte weiterer Zuckeralko-

hole bestimmbar. In Apfelsaft: u.a. Erythrit 160 mg/l, Arabit 600 mg/l, myo-Inosit 500 mg/l und scyllo-Inosit 100 mg/l (Abb. 10).

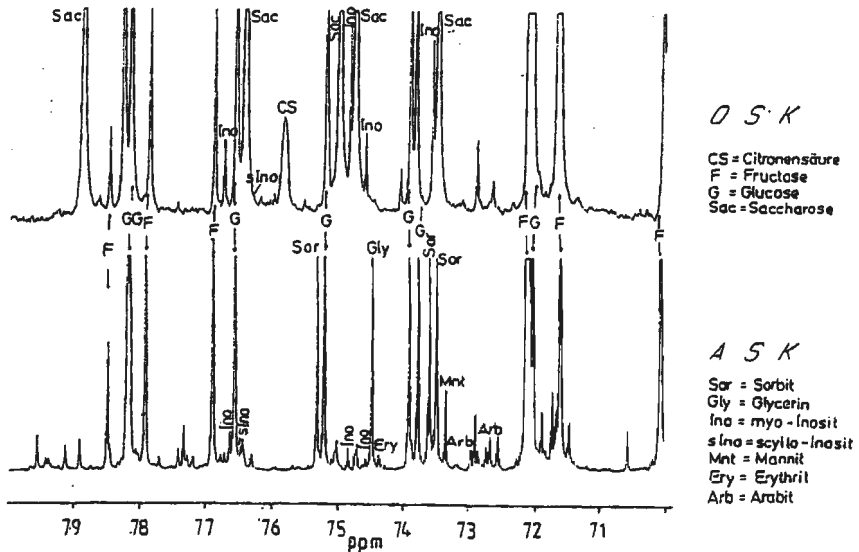


Abb. 10: Zuckeralkohole in Orangensaftkonzentrat (OSK) und Apfelsaftkonzentrat (ASK) (70-80 ppm)

- Säuren

Neben den Hauptsäuren (Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure) konnten in den untersuchten Säften zahlreiche weitere Säuren bestimmt werden: u.a. Chinasäure (Apfelsaft 110 mg/l; Sanddornschaft 10 g/l), Isocitronensäure (Orangensaft 600-1000 mg/l). Auch Vitamin C, ein wertbestimmender Bestandteil von Fruchtsäften, kann mit dieser Methode in den verschiedenen Säften (Abb. 11) bestimmt werden (Orangensaft 200-300 mg/l, Sanddornschaft 5.7 g/l).

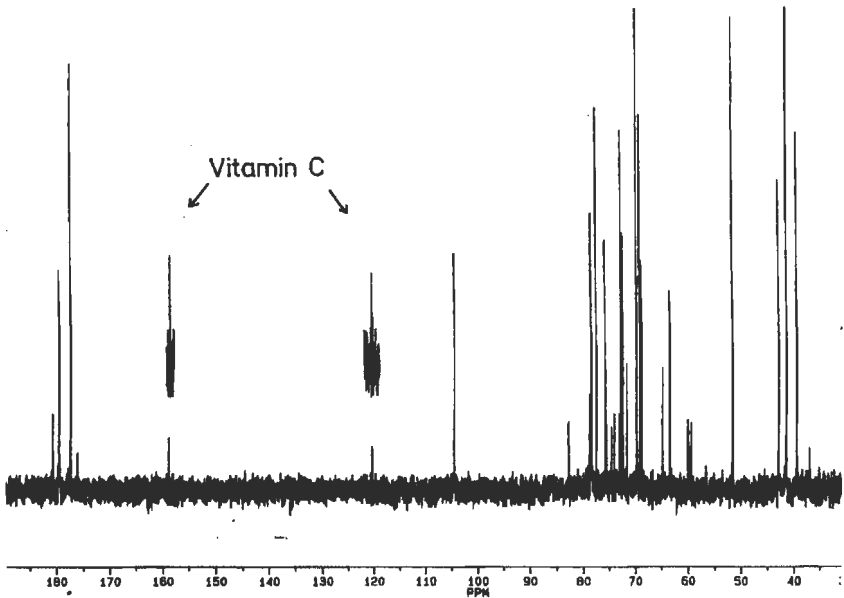


Abb. 11: Ascorbinsäure in Sanddornsaft (35-180)

#### - Aminosäuren

Die freien Aminosäuren stellen wichtige Parameter zur Charakterisierung und Kontrolle eines Fruchtsaftes dar, da sich die unterschiedlichen Obstarten in ihrem Aminosäurenmuster deutlich unterscheiden. Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie können die verschiedenen Aminosäuren in Fruchtsäften problemlos quantitativ bestimmt werden (Abb. 12). Dabei stimmen die mit  $^{13}\text{C}$ -NMR ermittelten Gehalte bis auf wenige Ausnahmen sehr gut mit jenen, die mit einem Aminosäureanalytator ermittelt wurden, überein.

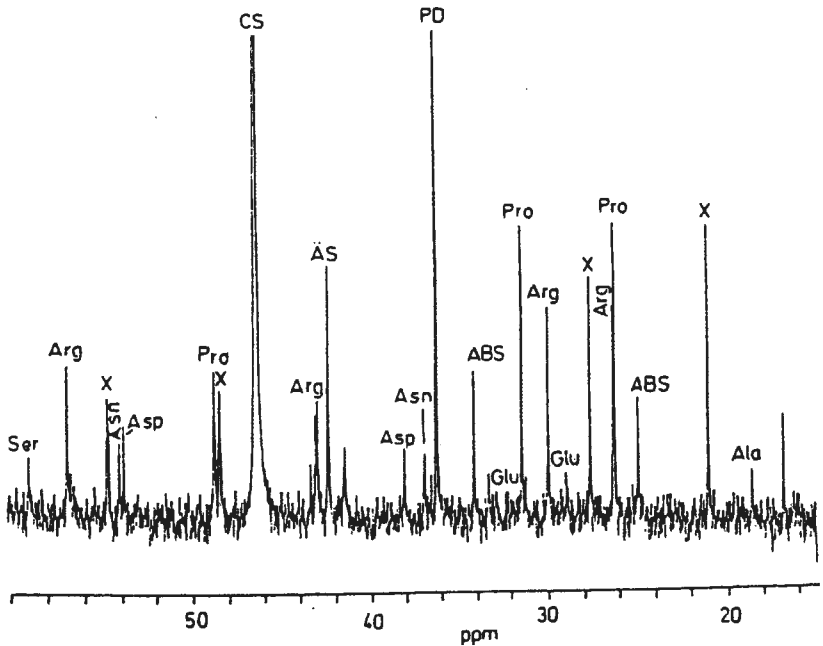


Abb. 12: Bestimmung der Aminosäuren in einem Orangensaftkonzentrat (15-60 ppm). CS = Citronensäure, AS = Äpfelsäure, X = unbekannte Substanz

Größere Abweichungen treten bei den Aminosäuren auf (4-Aminobuttersäure, Glutaminsäure), die cyclische Säureamide (Pyrrolidone) bilden können. Es ist möglich, daß unter den Meßbedingungen des Aminosäureanalytators derartige Verbindungen vorliegen, die dann aufgrund des Fehlens einer freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe nicht erfaßt werden.

Mit Hilfe der zweidimensionalen korrelierten NMR-Spektroskopie (CH-Korrelation) konnte die Zuordnung der unbekannten Substanz X (siehe Abb. 15) erfol-

gen. Die Substanz konnte als N,N-Dimethylprolin identifiziert werden, eine Verbindung die bisher in Orangensäften nicht nachgewiesen wurde.

### **Hoch-Frequenz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (600 Mhz) zur Analytik von Getränken**

Mit der heutigen sehr empfindlichen (mit Nachweisgrenzen von  $\mu\text{mol/ml}$ ) <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (600 und 750 MHz) und der Möglichkeit der Wasserunterdrückung können aus Getränken direkt zahlreiche Einzelkomponenten bestimmt werden (Spraul und Hofmann 1995; Belton et al. 1996). In den <sup>1</sup>H-Spektren sind deutliche Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung der verschiedenen Fruchtsäfte zu erkennen (Abb. 13).



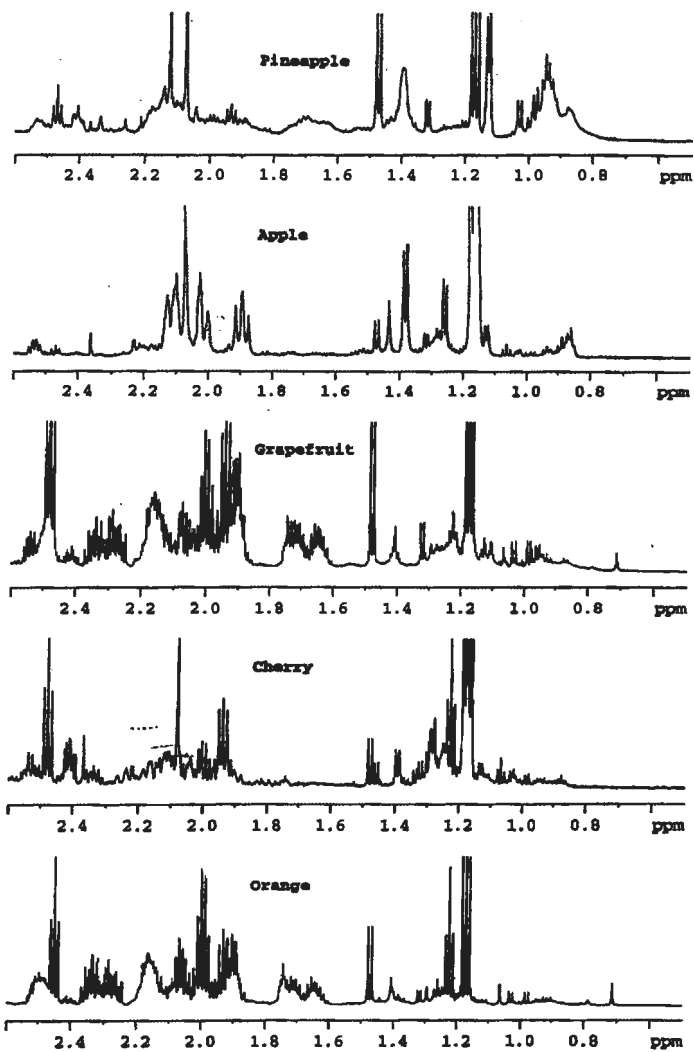


Abb. 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz) verschiedener Fruchtsäfte

## Zweidimensionale heteronuklear-(C,H)- und homonuklear ( $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ )-korrelierte NMR-Spektroskopie (COSY) zur Analytik von Getränken

Elegant lassen sich viele Zuordnungsprobleme mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie lösen. In Abb. 14 ist das homonukleare COSY-Spektrum (600 Mhz) von Apfelsaft mit der Aufklärung von Aminosäuren dargestellt (Humpfer und Spraul 1999). Mit dieser Hilfe lassen sich die einzelnen Signale im 1D- $^1\text{H}$ -Spektrum zuordnen.

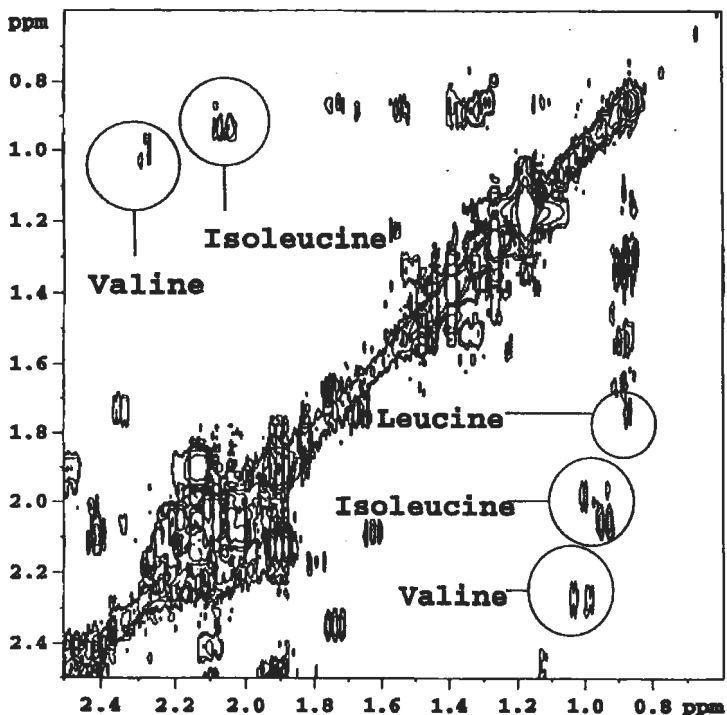


Abb. 14: COSY-Spektrum von Apfelsaft bei 600 MHz. Aufklärung von Aminosäuren

Abb. 15 zeigt das Ergebnis einer zweidimensionalen heteronuklearen korrelierten NMR-Spektroskopie (CH-Korrelation) eines Orangensaftes zur Aufklärung einer unbekanntes N-Komponente (Dimethylprolin) in Orangensaften.

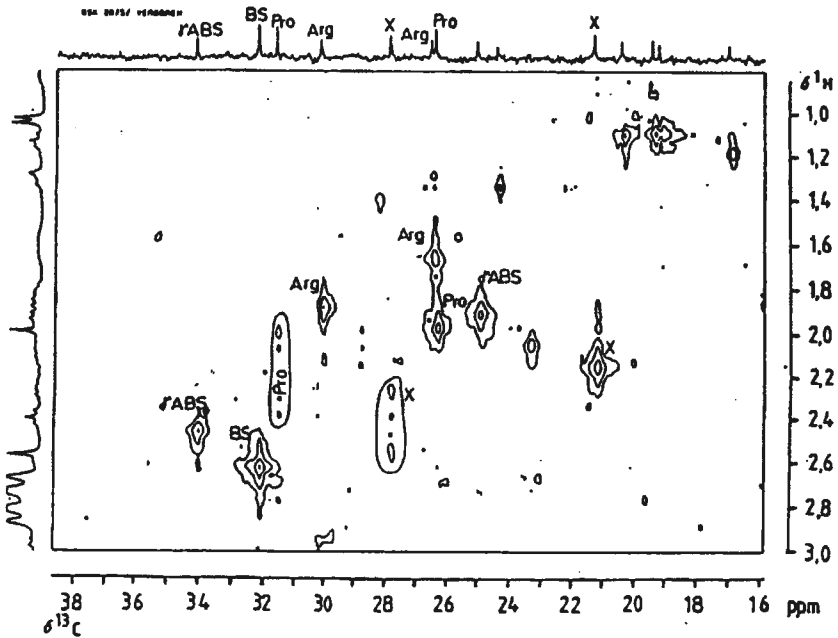


Abb. 15: CH-Korrelation eines Orangensaftes ( $^1\text{H}$ : 1.0-3.0 ppm;  $^{13}\text{C}$ : 16-38 ppm)  
 X = N,N-Dimethylprolin

### Zusammenfassung

Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie gelang es uns zahlreiche Komponenten des Weines und von Fruchtsäften quantitativ zu bestimmen. Ohne jegliche Auf-

trennung in die Einzelkomponenten können in einem Meßvorgang neben Ethanol, Methanol, Glycerin zahlreiche Zucker (Glucose, Fructose, Saccharose, Rhamnose, Xylose, Ribose, Trehalose), Zuckeralkohole (Inosit, Mannit), Zuckersäuren (Gluconsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure), Säuren (Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Citronensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure), zahlreiche Aminosäuren sowie Konservierungs- und Zusatzstoffe (Diethylenglykol, Flüssigzucker) nebeneinander quantitativ ermittelt werden. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Meßzeit zwischen 10 und 100 mg/l.

Komponenten mit Gehalten über 1 g/l können direkt aus dem Getränk ohne Probenvorbehandlung bestimmt werden. Nichtflüchtige Komponenten (Säuren, Zucker, Aminosäuren) mit Gehalten unter 1 g/l werden aus dem Extrakt (Summe aller nichtflüchtiger Inhaltsstoffe) ermittelt. Durch Einsatz der zweidimensionalen korrelierten Spektroskopie (COSY) können die Signale der einzelnen Komponenten im komplexen Vielstoffgemisch zugeordnet werden.

## Literatur

- Belton, P. S.; Delgadillo, J.; Holmes, E.; Nicholls, A.; Nicholson, J. K.; Spraul, M.: Use of High-Field  $^1\text{H-NMR}$ -Spectroscopy for the Analysis of Liquid Foods. *J. Agric. Food. Chem.* **44**, 1483-1487. (1996)
- Humpfer, E.; Spraul, M.: The Use of High Resolution NMR in Food Analysis. (in press) (1999)
- Markowetz, A.; Rapp, A.:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spectroscopy in the Analysis of Wine, Fruit Juices and Honey. *Bruker NMR-Applications*, 38-39 (1990)
- Martin, G. J.; Guillon, G.; Nanlet, N.; Brun, S.; Tep, Y.; Cabanis, J. C.; Sudraud, P.: Contrôle de l'origine et de l'enrichissement des vins par analyse isotopique spécifique. *Sci. Aliments* **6**, 385-405 (1986)
- Martin, G. J.; Martin, M. L.: Détermination par résonance magnétique nucléaire du deutérium du fractionnement isotopique spécifique naturel. *J. Chim. Phys.* **80**, 294-297 (1983)

- Martin, G. J.; Martin, M. L.; Michon, M. J.: Identification of the Origin of Natural Alcohols by Natural Abundance Hydrogen-2-Nuclear Magnetic Resonance. *Anal. Chem.* **54**, 2380-2383 (1982)
- Rapp, A.: Nachweis der Zuckering. *Weinwirtsch. Techn.* **3**, 21-25 (1988)
- Rapp, A.; Markowetz, A.: NMR-Spektroskopie in der Weinanalytik. In: W. Günther, P. J. Mattes (Eds.). In *Com '89: "Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology"*
- Rapp, A.; Markowetz, A.; Niebergall, H.: Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Aminosäurenanalytik in Wein und Fruchtsäften. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **192**, 1-6 (1991)
- Rapp, A.; Markowetz, A.; Spraul, M.; Humpfer, E.: Nachweis und quantitative Bestimmung von Zuckern, Zuckeralkoholen, und Zuckersäuren im Wein mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **188**, 138-143 (1989)
- Rapp, A.; Markowetz, A.; Spraul, M.; Humpfer, E.: Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Weinanalytik. *GIT* **32**, 941-946 (1988)
- Rapp, A.; Markowetz, A.; Spraul, M.; Humpfer, E.: Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Weinanalytik. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* **83**, 375-378 (1987)
- Rapp, A.; Spraul, M.; Humpfer, E.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Bestimmung von Diethylenglykol im Wein. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **182**, 419-421 (1986)
- Spraul, M.; Hofmann, M.: 750 MHz-NMR-Spectroscopy and Food Related LC-NMR Applications. In: P. S. Belton, U. A. Webb (Eds.): „Magn. Resonance in Food Science“. Cambridge U. K. pp 77-92 (1995)



## Headspace-Analysen intakter Erdbeerfrüchte mit einem massenspektrometrischen Sensor

*D. Ulrich, E. Hoberg*

Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen  
Institut für Qualitätsanalytik  
Neuer Weg 22/23, D-06484 Quedlinburg

### ***Head-space analyses of intact strawberries with a mass spectrometric sensor.***

*Plant breeding and quality control require for measurement of objective parameters for assessment of sensory quality. These methods for aroma analysis have to fulfil special standards, especially rapidness and ruggedness. With the aim to establish a quality control method for intact strawberry fruits or strawberry homogenates a GC/MS system was supplemented with a special statistical software to work in analogy to common electronic noses. The aroma compounds of intact strawberry fruits were sampled by head-space SPME. The combination of SPME sampling, GC/MS measurements without chromatographic separation and statistical data processing results in a convenient method for the control of aroma quality.*

### **Einleitung**

Sowohl in der Nahrungsgüter-, Duftstoff- und Aromenindustrie als auch bei der Qualitätskontrolle in der Produktion und Züchtung von pflanzlichen Nahrungsmitteln existiert eine verstärkte Nachfrage nach „objektiven“ und schnellen Meßmethoden für Geschmack und Aroma. Neue Erkenntnisse über den Vorgang des menschlichen Riechens, verbunden mit Fortschritten der Meßtechnik und der computergestützten Datenverarbeitung, haben in den vergangenen Jahren zur Entwicklung sogenannter „elektronischer Nasen“ geführt. Diese speziellen Sensorsysteme wurden mit der Zielstellung entwickelt, schnellere, kostengünstigere und zuverlässigere Analysen als die klassischen Methoden der Aromaanalytik zu ermöglichen [1]. Nach anfänglich euphorischer Einschätzung des neuen Meßprinzips wurden in einer Vielzahl von Applikationen wesentliche Einschränkungen deutlich [2,3]. Die Komplexität der

Kausalität zwischen Sensorsignalen und stofflicher Zusammensetzung der Matrix schränkt beispielsweise den Einsatz elektronischer Nasen in der Aromaforschung ein. Nichtreversible Adsorptionsvorgänge können zur Sensordrift und damit verminderter Reproduzierbarkeit führen. Die Weiterentwicklung des Prinzips der „elektronischen Nasen“ brachte die Einführung des sogenannten massenspektrometrischen Sensors, bei dem das bekannte Prinzip der massenspektrometrischen Detektion mit speziellen statistischen Auswerteverfahren kombiniert wurde und zu verbesserten Ergebnissen führte.

### **Material und Methoden**

*Erdbeeren:* Vollreife Erdbeerfrüchte der Sorten ‘Mieze Schindler’, ‘Elsanta’ ‘Flandelfa’ und der Wildart *Fragaria vesca* L. wurden im Zuchtgarten der Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen in Quedlinburg geerntet, mit Kelchblättern schockgefrostet (-35 °C) und bis zur Messung tiefgefroren gelagert.

*Clean up:* Jeweils 50 g Früchte wurden bei Raumtemperatur 2 Stunden aufgetaut und anschließend in einem 250 ml Zweihalskolben 30 Minuten bei 30 °C äquilibriert. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgte mittels manueller Headspace-SPME (65 µm PDMS-DVB-Faser) [4].

*„Massenspektrometrischer Sensor“:* GC/MS-System bestehend aus HP 5890 Series II und MSD 5972. Am GC/MS-System wurden im Vergleich zum normalen Analysenbetrieb keinerlei Änderungen vorgenommen [5]. Um die Analysenzeit so kurz wie möglich zu halten, wurde ein isothermes Ofenprogramm bei 180 °C eingestellt. Ein Schema des gesamten Analysensystems mit dem SPME-Probenahmezyklus ist in Bild 1 dargestellt. Jede Probe muß zur statistischen Absicherung mindestens mit einer sechsfachen Wiederholung vermessen werden.

*Datenaufnahme und -verarbeitung:* Die Datenaufnahme erfolgte mit der HP ChemStation des GC/MS-Systems. Die eigentliche Datenverarbeitung kann off-line auf einem zweiten PC mit dem Programm „Msstat“ von Analyt vorgenommen werden [6].

## **Ergebnisse und Diskussion**

Zur Untersuchung des Aromas von unzerstörten Erdbeerfrüchten und Erdbeermohogenisaten wurde ein kommerzielles GC/MS-System (MSD von HP) in Kombination mit einer separaten Auswertesoftware getestet. Die Aromastoffe wurden aus dem Headspace mit Hilfe einer SPME-Faser isoliert, über den GC-Injektor auf eine Säule überführt und (fast) ohne chromatographische Trennung in das Massenspektrometer injiziert. Die Signale der massenspektrometrischen Fragmentierung konnten anschließend in Analogie zu Sensorsignalen der „elektronischen Nase“ mit der nachgerüsteten statistischen Software (MSstat) off-line ausgewertet werden.

*Sortendifferenzierung.* Die vier vermessenen Erdbeervarietäten sind als Standards zu betrachten, deren humansensorische Eigenschaften bekannt sind. Die Auswahl dieser Standards richtet sich nach der Fragestellung der Untersuchungen (Sortenunterscheidung, Untersuchung von Zuchtpopulationen, Anbauvarianten, Nacherntetechnologien, Verarbeitungsvarianten u.s.w.). Mit Hilfe des massenspektrometrischen Sensors können anschließend „unbekannte“ Proben im Sinne einer Qualitätskontrolle untersucht und damit den Eigenschaften der Standards zugeordnet werden. Bild 2 zeigt den zweidimensionalen Plot, der im Auswertemodus mit der Software MSstat erhalten wird. Die vier verwendeten Standardvarietäten bilden definierte Cluster.

*Erkennung unbekannter Proben.* Die verwendete Software beinhaltet einen automatischen Erkennungsmodus für Proben mit unbekannter Qualität. Im vorliegenden Fall wurde eine Probe der Varietät Mieze Schindler als „unbekannt“ definiert. Mit Hilfe der Erkennungsfunktion konnte diese Probe



mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,781 % als die richtige Varietät erkannt werden.

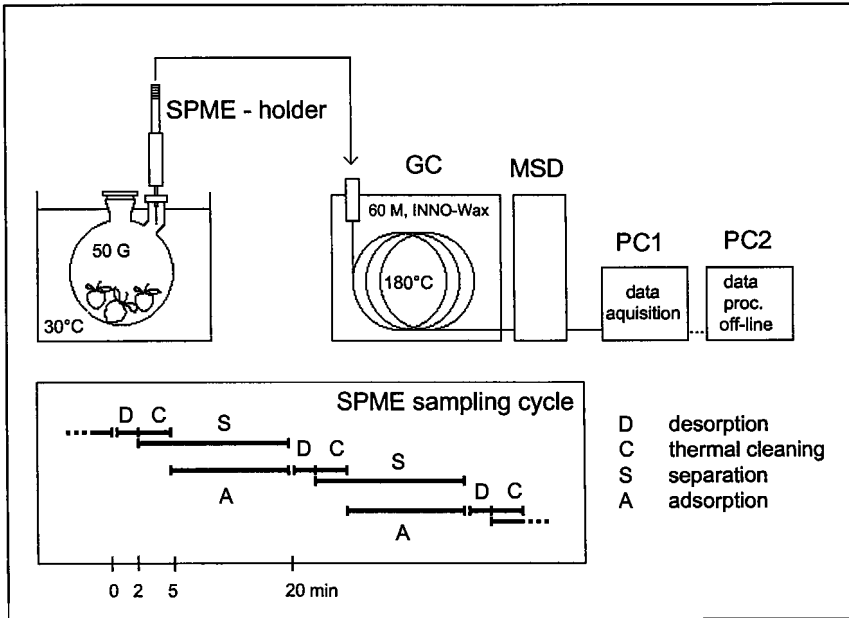


Bild 1: Schematische Darstellung des Systems für die Head-space Analysen von Erdbeerfrüchten mit einem massenspektrometrischen Sensor. Der Probenahmezyklus für die manuelle SPME ist im unteren Teil des Bildes dargestellt. Bei Verwendung eines SPME-Autosamplers kann die Adsorptionszeit bis auf 5 Minuten verkürzt werden.

*Vergleichen der Proben.* Gegenüber herkömmlichen elektronischen Nasen bietet der massenspektrometrische Sensor die Möglichkeit, Informationen über die Substanzen zu erhalten, die zur Probendifferenzierung führen. Da die massenspektrometrische Fragmentierung bekannten Gesetzmäßigkeiten gehorcht, können aus den Massenfragmenten, die den größten Beitrag zur Unterscheidung einzelner Cluster leisten, Rückschlüsse auf qualitative und quantitative Unterschiede in den Aromamustern gezogen werden. Im vorliegenden Fall unterscheiden sich beispielsweise die Cluster 'v' und 'e2' insbesondere durch die Massenfragmente 58, 91 und 142. Aus den Fragmentierungsregeln ist zu schließen, daß diese Fragmente den Substanzen 2-

Nonanon, Myrtenylacetat bzw. Methoxyfuraneol zuzuordnen sind. Vergleichende Untersuchungen mit einer üblichen GC/MS-Identifizierung haben gezeigt, daß sich die Varietäten *Fragaria vesca* L. und Elsanta tatsächlich insbesondere im Vorhandensein oder im Gehalt dieser drei Substanzen unterscheiden lassen.

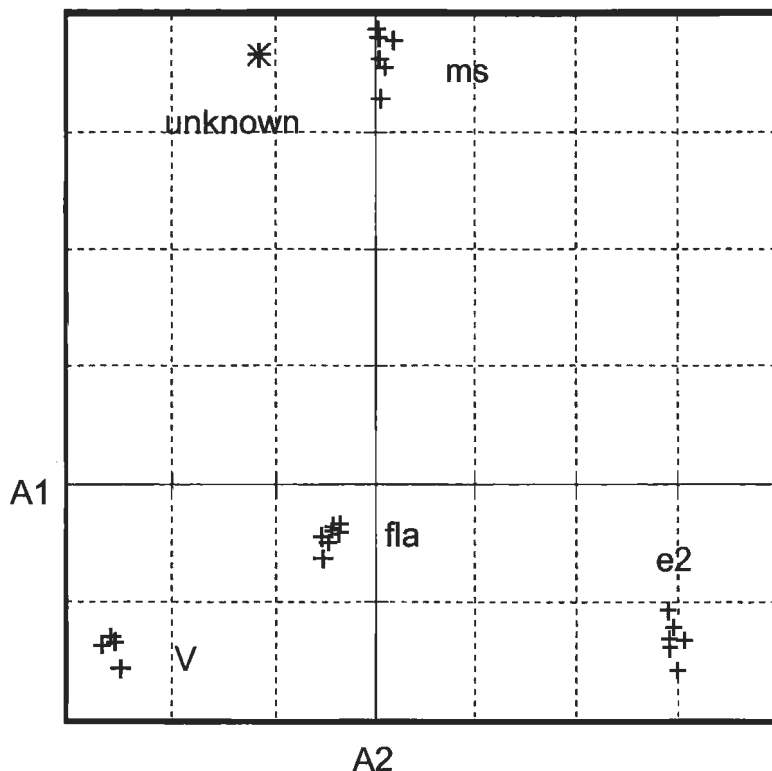


Bild 2: Zweidimensionale Darstellung der Messergebnisse mit vier Standard-Erdbeervarietäten und einer „unbekannten“ Probe (Diskriminanzanalyse). Nomenklatur: \* - unbekannte Varietät; ms - Mieze Schindler; v - *Fragaria vesca* L.; e2 - Elsanta; fla - Flandelfa.

### Schlußfolgerungen

Ein GC/MS-System kann ohne oder mit nur geringen Änderungen in Verbindung mit der kommerziell erhältlichen Software „Msstat“ zu einem

massenspektrometrischen Sensor aufgerüstet werden. Mit dem vorgestellten Meßprinzip ist man in der Lage, z.B. sortentypische Erdbeeraromen zu differenzieren. Unbekannte Proben (beispielsweise Zuchtmaterial) können den Standards zugeordnet werden. Aus dem Vergleich der verschiedenen Massenfragmente sind im Unterschied zu herkömmlichen elektronischen Nasen Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden stofflichen Eigenschaften der Proben möglich. Der massenspektrometrische Sensor bietet im Vergleich zu den bekannten Sensorarrays Vorteile hinsichtlich Empfindlichkeit, Stabilität der Sensoren und Informationsgehalt der Ergebnisse. Wird das System mit einer automatisierten Probenahme (statische Headspace- oder SPME-Probenahme) betrieben, erfüllt das Meßprinzip wesentliche Anforderungen an eine Aroma-Schnellmethode wie sie beispielsweise von Pflanzenzüchtern oder der Qualitätskontrolle nachgefragt werden.

#### **Literatur**

- [1] NEUGEBAUER, W.: „Elektronische Nasen“ - Möglichkeiten und Grenzen chemischer Sensorsysteme. *Dragoco-Report* **45** (1998) Nr. 6, 257-263
- [2] HIRSCHFELDER, M.; D. ULRICH; E. HOBERG and D. HANRIEDER: Rapid Discrimination of Strawberry Varieties Using a Gas Sensor Array. *Gartenbauwissenschaft* **63** (1998) No. 4, 185-190
- [3] HIRSCHFELDER, M.; D. HANRIEDER and D. ULRICH: Discrimination of strawberry varieties by a gas sensor array in correlation with human sensory evaluation. *Seminars in Food Analysis* **3** (1998) 27-36
- [4] D. ULRICH; S. EUNERT; E. HOBERG und A. RAPP: Analyse des Erdbeeraromas mittels Festphasen-Mikroextraktion. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **91** (1995) Nr. 11, 349-351
- [5] ULRICH, D.; HOBERG, E.; RAPP, A.; KECKE, S.: Analysis of strawberry flavour - discrimination of aroma types by quantification of volatile compounds. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* (1997) **184**: 277-282
- [6] Msstat, Statistical Software, ANALYT GmbH & Co KG, Müllheim/Baden



## Methoden zur Qualitätsbewertung von Erdbeerzuchtmaterial

*E. Hoberg<sup>1)</sup>, D. Ulrich<sup>1)</sup>, M. Hirschfelder<sup>2)</sup>, D. Hanrieder<sup>2)</sup>*

<sup>1)</sup>Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen  
Institut für Qualitätsanalytik

Neuer Weg 22-23, 06484 Quedlinburg, Deutschland

<sup>2)</sup>Fachhochschule Anhalt, 06406 Bernburg, Deutschland

### ***Methods for Quality Evaluation of Strawberry Breeding Material***

*Analytical methods for quality breeding and breeding research have to meet other demands than required in food control. The strawberry breeders ask for methods which are suitable to select the large number of individuals already from the first stages after crossing up to the few lines which are expected to become a licenced variety. In principle different methods are suitable for evaluation of the strawberry sensory quality for fresh consumption. The comparison of the used methods' action mode (analytical human sensory, methods for determination of the aroma compounds and the taste components) shows, that apart from the human sensory all the other methods reflect only a distinct part of the flavour determining components. Therefore the human sensory is the standard and comparison method for all the others. The pros and cons of the instrumental methods are given with regard to their practicability in the strawberry breeding process.*

**Keywords:** Sensory and analytical methods, strawberry, selection

*Federal Centre for Breeding Research on Cultivated Plants  
Institute for Quality Analysis  
Neuer Weg 22-23, 06484 Quedlinburg, Germany  
Dr. E. Hoberg*

### **Einführung**

Nachdem in den letzten Jahrzehnten Erdbeersorten auf dem Markt kamen, die sich durch gute Erträge sowie hohe Transport- und Lagerstabilität auszeichnen, sind die Verbesserung der Resistenzeigenschaften und der sensorischen Qualität

gegenwärtig die vorrangigen Zuchtziele. Allgemein wird ein Defizit beim Geschmack und beim Aroma gesehen. Geschmack und Aroma, welche im deutschsprachigen Raum umgangssprachlich häufig als Synonyme gelten, werden im folgenden entsprechend der Definition nach FLIEDNER (1989) benutzt, beziehungsweise der im englischen Sprachraum vorhandene Begriff „Flavour“ als zusammenfassende Bezeichnung verwendet. Die Notwendigkeit der exakten sprachlichen Definition ist angesichts der Komplexität des Merkmals „Genußwert“ dringend erforderlich. Maßstab für die züchterische Zielgröße „hoher Genußwert“ sind die mit großer Variabilität behafteten, subjektiven menschlichen Wahrnehmungen und Vorlieben. Durch die Übertragung dieser subjektiven Größe auf objektiv meßbare Parameter erhält der Züchter erst züchterisch verwertbare Merkmale, die meßbaren Selektionsparameter. Die Anforderungen an die Untersuchungsmethode hängen vom erreichten Zuchtstadium ab. Daher bestimmt der Zuchtfortschritt Genauigkeit, Wirtschaftlichkeit, Schnelligkeit, Robustheit und die zu untersuchenden Parameter.

### **Sensorische Methode**

Als humansensorische Bewertungsmethode kommt die analysierende Profilanalyse (quantitative descriptive analysis, QDA) infrage. Im Gegensatz zu hedonischen Beliebtheitstests unter Verbrauchern erfassen und quantifizieren die geschulten Prüfer einzelne Komponenten des Geschmacks und des Aromas (Abb.1).

Beim Geschmack werden vier Grundarten (süß, sauer, salzig und bitter) differenziert, zusätzlich spricht man von Ergänzungsgeschmacksarten, die auf der Zunge sowie im Gaumen und Rachen rezipiert werden. Geruchsreize werden auf

ca. 2,5 m<sup>2</sup> Riechschleimhaut aufgenommen und weitergeleitet. Sie werden durch flüchtige und lösliche chemische Verbindungen (z.B. Säuren, Alkohole, Ester,

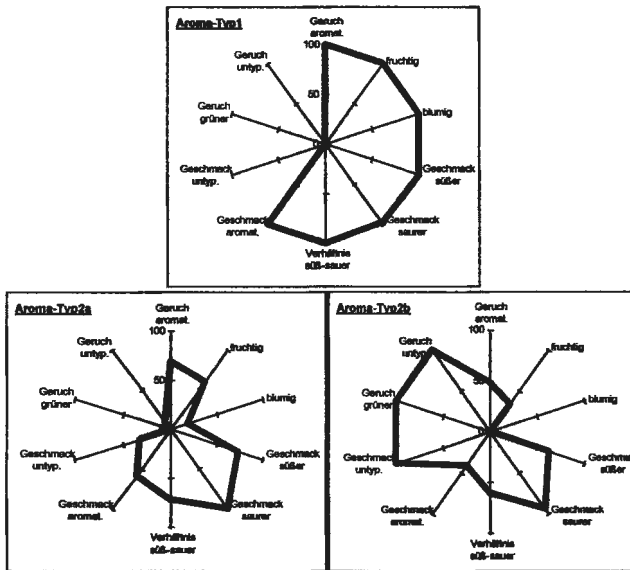


Abb. 1: Ausgewählte humansensorische Parameter (Intensitätswerte normiert) für Erdbeeren, die mit Hilfe der instrumentell ermittelten Aromaprofile unterschiedlichen Gruppen zugeordnet wurden.

Lactone, Pyrazine, S-Verbindungen und Phenole) ausgelöst. Man rechnet mit maximal 1000 Rezeptoren, die es dem Menschen gestatten, etwa 10000 Gerüche zu differenzieren (HATT, 1994).

Zusätzlich werden Informationen, die mit den anderen Sinnen (Sehen, Fühlen, Hören) aufgenommen werden, durch psychologische (anerzogene Urteilsfähigkeit, angelesene Nahrungsaversionen, entwicklungsphysiologische Erfahrungen und angeborene Präferenzen) ergänzt und verarbeitet. Abbildung 2 stellt ein Schema für die Wahrnehmungen dar, die für die Aroma- und

Geschmacksbewertung wesentlich sind. Die Leistung des Hirns bei der Datenaufnahme und der Datenverarbeitung ist enorm. Diese Vorgänge laufen in einer Geschwindigkeit und bei einer Speicherkapazität ab, die von keinem Pentiumrechner erreicht werden können.

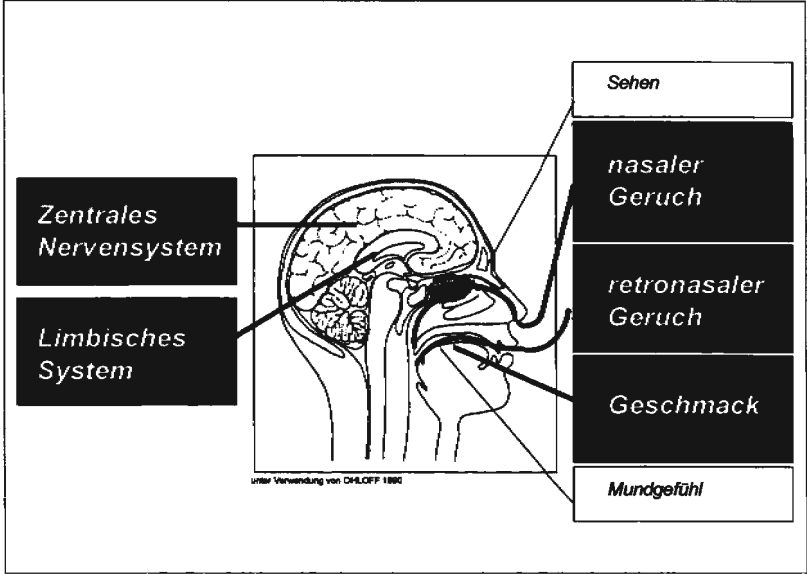


Abb. 2: Humansensorische „Datenerfassung und -verarbeitung“ der Aroma- und Geschmacksmerkmale der Erdbeere zur quantitativen Beschreibung der Flavourqualität.

Die Probleme des Einsatzes der Sensorik in der Erdbeerzüchtung entstehen aus der Beschränkung auf eine begrenzte Probenzahl bei einer Prüfung. Insbesondere zu Beginn des Züchtungszyklusses oder bei Witterungsbedingungen, die eine kurze Reifeperiode zur Folge haben, fallen extrem viele Proben an. Meistens reicht zudem die Materialmenge nicht für ein Prüferpanel aus. In Abhängigkeit von den Umweltbedingungen variieren die Inhaltsstoffkonzentrationen, so daß sie nicht jederzeit wahrnehmbar sind, was vor allem bei Off-flavour-Komponenten

nach mehrjähriger Züchtungsarbeit zum Verwerfen des Genotyps führt. Daraus leitet sich die Forderung nach instrumentellen Bewertungsmethoden für die sensorische Qualität ab.

### **Methoden zur Geschmacksbewertung**

Der Geschmack von Erdbeeren wird durch Zucker, Säuren und wahrscheinlich durch lösliche Tannine (bitter) geprägt. Besonders wichtig ist ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Zucker und Säure, weshalb sich die züchtungsbegleitenden Analysen vorrangig auf diese Inhaltsstoffe beziehen.

- Der Brixwert (Refraktometerwert) ist in reiner Lösung streng mit dem Saccharosegehalt korreliert. DUDEN u.a. (1992) fanden auch Korrelationen zu sensorischen Boniturnoten für eine Merkmalskombination aus Süße, Säure und Aroma an vermarktungsfähigen Erdbeeren. Vom aufspaltenden Zuchtmaterial kann die dabei zugrunde gelegte Merkmalskopplung zwischen Zuckergehalt und positivem Aroma durchbrochen werden, so daß die Korrelation, welche zu dem Brixwert als Selektionskriterium führte, regelmäßig überprüft werden sollte.
- Die titrierbare Säure (TTA) wird als Citronensäureäquivalent errechnet, was den Tatsachen in der Erdbeere insofern entgegenkommt, als sie die dominierende Fruchtsäure darstellt. Feine Nuancen im Säuregeschmack, welche durch die verschiedenen Fruchtsäuren beigetragen werden, bleiben unberücksichtigt.

Die Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) mit Spezialsäulen (z.B. UltraSep ES SACCH, Fa. SepServ, Berlin) und RI-Detektor (Differentialrefraktometer) für die Hauptzucker Saccharose, Fructose und Glucose einerseits und die RP-HPLC (Reversed Phase-HPLC) für die



Fruchtsäuren andererseits dienen der Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Zucker- und Säureprofile. Unter Nutzung eines Mehrwellenlängen- oder Diodenarray-Detektors kann im gleichen Analysengang auch sehr genau Vitamin C bestimmt werden. CHAO u.a. (1995) konnten nachweisen, daß Äpfel-, Citronen- und Weinsäure zu einem positiven Geschmackseindruck, Fumar- und Oxalsäure zu einem negativen beitragen.

Die Selektion mit instrumentell ermittelten Zucker- und Säurewerten kann hinsichtlich des wichtigen Parameters „harmonisches Zucker-Säure-Verhältnis“ und des Vitamin C-Gehaltes erfolgen. Bezüge zum Aroma sind problematisch, da die Aromawahrnehmung zwar durch ein hohes Zucker-Säure-Niveau verstärkt wird, aber daraus nicht auf eine positive Aromazusammensetzung geschlossen werden kann (HOBERG u.a., 1997).

### **Methoden zur Aromabestimmung**

In der Erdbeere wurden ca. 360 flüchtige Komponenten nachgewiesen, von denen etwa 40 aromaprägend sind. Wiederum 12 davon wurden als Schlüsselkomponenten erkannt, die zur Definition von Erdbeeraromatypen führten, welche im engen Zusammenhang mit der sensorischen Qualität stehen (ULRICH u.a., 1995 und 1997). Das Aroma ist die Gesamtheit aus dem retronasalen und dem nasalen Geruch.

### **Methoden zur Bewertung des retronasalen Geruchs**

Der retronasale Geruch wird durch die mittel- und schwerflüchtigen Aromastoffe dominiert, welche im Mund- und Rachenraum beim Verzehr entstehen bzw.

freigesetzt werden. Sie werden durch die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Freon erfaßt.

- Mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie (GCO) nach der Freon-Extraktion werden die flüchtigen Inhaltsstoffe in geruchsaktive und -inaktive eingeteilt, die in Kombination mit der Humansensorik zu der Gruppierung der Gartenerdbeeren aufgrund des Aromaprofils führten. Es ist davon auszugehen, daß weitere Typen definiert werden, wenn neue genetische Pools (Zuchtmaterial, Wildformen) einbezogen werden. Daher wird die GCO, die wegen ihres Aufwandes eher als Methode für die Grundlagenforschung anzusehen ist, ihre Bedeutung in der Pflanzenzüchtungsforschung behalten. Durch technische Weiterentwicklungen ist sie in der Genauigkeit und Schnelligkeit entscheidend verbessert worden (ULRICH, 1999).
- Die Kombination der o.g. Probenaufarbeitung mit dem massenspektrometrischen (MS) Detektor nach verkürzter gaschromatografischer Trennung und der Software 'MSstat' führte zu einer neuen Qualität bei der Bestimmung aller flüchtigen Komponenten (ULRICH u.a., 1999). Sie können damit aufgrund der Massenfragmente zugeordnet und unbekannte Inhaltsstoffe identifiziert werden. Mit der zugehörigen Datenverarbeitung ist eine Gruppierung von Standarderdbeerproben und nachfolgend die Zuordnung unbekannter Proben möglich.

### **Methoden zur Bewertung des nasalen Geruchs**

Die leichtflüchtigen Aromastoffe bestimmen den nasalen Geruch, sie werden aus der intakten Frucht oder dem Homogenisat ohne weitere Aufarbeitung freigesetzt. Daher erfolgt bei allen Methoden zur Bestimmung der leichtflüchtigen Erdbeerinhaltsstoffe die Probenahme aus dem Headspace. Um reproduzierbare

und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, sind wegen der geringen Konzentration im Headspace jedoch standardisierte Bedingungen vonnöten. Die Realisierung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Probe und Headspace vor, während und nach der Probenahme ist ein kompliziertes System, welches abhängig ist von Temperatur, Geometrie, Volumen, Dynamik und Absorptionsdauer. Diese Faktoren sowie die Absorptionsfähigkeit des selbst als Sensor dienenden oder zum Detektor übertragenden Mediums bestimmen Vor- und Nachteile der schnellen Aromaanalyse dieser leichtflüchtigen Komponenten. Verschiedene Varianten wurden ausgiebig getestet.

- Die GC nach automatischer Probenahme mittels SPME (Solid phase micro extraction) gestattet den Transport der aufgearbeiteten Proben vom Züchter zum Labor ebenso wie eine Zwischenlagerung. Aufgrund der automatischen Probenahme kann dann eine zügige Analyse rund um die Uhr erfolgen. Die ermittelten Aromamuster ermöglichen eine „manuelle“ Zuordnung unbekannter Proben zu den bisher definierten Erdbeeraromagruppen (ULRICH u.a., 1998).
- Die „Elektronischen Nasen“ nutzen Sensoren, die nicht geruchsspezifisch reagieren, sondern wie auch die SPME-Faser die Komponenten adsorbieren, für die sie spezifisch sind. Von der Weiterentwicklung und dem Auffinden geeigneter Sensoren werden die zukünftigen Applikationsmöglichkeiten abhängen. Bei halbleitenden Metalloxidsensoren beruht das Funktionsprinzip auf Oxidation und Reduktion (AlphaMOS). Die Adsorptionscharakteristika erfordern eine exakte Standardisierung der Probenahme. Dennoch ist eine hohe Wiederholungszahl erforderlich, die eine Begrenzung der Analysenzahlen pro Tag zur Folge hat. Nichtreversible Adsorptionsvorgänge führen zur Sensordrift, die eine kontinuierliche Überprüfung der Reproduzierbarkeit erfordert. Die Auswertung erfolgt anhand von Gruppierungen, die zuvor mit anderen

Methoden durchzuführen sind, z.B. auf der Grundlage der humansensorischen Bewertung oder der Erdbeeraromagruppen. Lineare Datenverarbeitungsmethoden (Hauptkomponentenanalyse, Diskriminanzanalyse und Partial Least Square Regression) werden eingesetzt, um die über Sensorsignale der flüchtigen Inhaltsstoffe zunächst bekannte Proben zu gruppieren, denen dann die unbekanntes Proben zugeordnet werden können. HIRSCHFELDER u.a. (1998) konnten mit Erdbeersorten hohe Wiedererkennungswerten ermitteln.

- Die SPME/GC/MS mit 'MSstat' (die sogenannte „Digital Aroma Technology“) stellt die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Bewertung von Erdbeersortenmaterial dar und wurde von ULRICH u.a. (1999) vorgestellt. Sie kombiniert die SPME mit einer auf 0,5 min verkürzbaren gaschromatografischen „Trennung“, der die massenspektrometrische Fragmentierung angeschlossen ist. Aufgrund der Massefragmente erfolgt die Zuordnung flüchtiger Verbindungen.

Eine vergleichende Einschätzung der besprochenen Methoden ist in der Tabelle 1 zusammengestellt. Bezüglich des Zeitaufwandes für Probenvorbereitung, des Personal- und Gerätebedarfs bestehen große Unterschiede. In Abhängigkeit von der Möglichkeit zur Automatisierung ergeben sich Diskrepanzen zwischen dem Zeitbedarf pro Analyse und der Probenanzahl, die pro Tag bewältigt werden kann. Der Analytiker und der Züchter müssen unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit und des Selektionsziels die geeignete Methode auswählen.

Tab. 1: Vergleichende Übersicht der für die Qualitätsbewertung von Erdbeeren eingesetzten Methoden

<b>Methode</b>	<b>Aufwand für Probenauf- arbeitung</b>	<b>Personal- / Geräteaufwand</b>	<b>Zeitaufwand pro Probe</b>	<b>Probenzahl pro Tag</b>	<b>Merkmalerfassung</b>
Human-Sensorik QDA	gering	sehr hoch / gering	gering	gering	allumfassend für Flavour
Brixwert, TTA	mittel	mittel / gering	gering	mittel	Geschmack
HPLC (Zucker, Säuren)	mittel	mittel / hoch	mittel	hoch	Geschmack
<b>Flüssig-Flüssig-Extraktion mit:</b>					
- GC - Olfaktometrie	sehr hoch	sehr hoch / sehr hoch	sehr hoch	gering	umfassend für Aroma (direkte Bestimmung)
- GC / MS / 'MSstat'	sehr hoch	hoch / sehr hoch	hoch	mittel	umfassend für Aroma (über Standards)
<b>Extraktion aus Headspace mit:</b>					
- autom. SPME / GC	mittel	hoch / hoch	mittel	hoch	leichtflüchtige Aromastoffe
- elektron. Nase	gering bis mittel	hoch / hoch	hoch	mittel	leichtflüchtige Komponenten (Zuordnung nicht möglich)
- SPME / GC / MS 'MSstat'	gering bis mittel	mittel / hoch	gering	mittel	leichtflüchtige Komponenten (Zuordnung z.T. möglich)

## **Zusammenfassung**

- Die menschliche Fähigkeit, Geschmack und Aroma von Nahrungsmitteln wahrzunehmen, ist komplex und darüber hinaus durch zusätzliche psychologische und physiologische Wechselwirkungen gekennzeichnet.
- Keine analytische Methode allein ist in der Lage, die Sensoren und Wechselwirkungen der menschlichen Wahrnehmung zu simulieren.
- Analytische Methoden und Verfahren erfassen jeweils eine begrenzte Anzahl von Inhaltsstoffen, die mit „Geschmack“, „nasalem“ und „retronasalem Geruch“ korrelieren können. In Teilbereichen übertreffen analytische Methoden die menschliche Sinnesleistung.
- Geschmackskomponenten bei Erdbeeren werden am treffsichersten durch Zucker- und Säurebestimmung ermittelt, leichtflüchtige Geruchsbestandteile durch Methoden nach der Probenahme aus dem Headspace und das Gesamtaroma durch gaschromatografische Analysen mit unterschiedlichen Detektoren nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion.
- Schwerpunkte innerhalb des Zuchtziels „sensorische Qualität bei Erdbeeren“ (z.B. Zuckergehalt oder Aromaintensität) bestimmen den Einsatz der konkreten analytischen Methode oder einer Methodenkombination.
- In der Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen wurden Methoden zur Qualitätsbewertung von Erdbeeren entwickelt, erprobt und zur Anwendung in der Erdbeerzüchtung empfohlen.

## **Literatur**

CHAO, J.; HOBERG, E.; CLAUB, E.; FELDHEIM, W.: Vitamin C-Gehalt und sensorische Eigenschaften neuer Gemüse-Pflanzen aus Art- und Gattungskreuzungen bei Brassicaceen - Zweite Mitteilung der Versuchsergebnisse. DGQ XXX. Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung zum Thema: Geschmacksstoffe in pflanzlichen Nahrungsmitteln. Heilbronn, 1995, S. 209-219

- DUDEN, R.; WOLF, W.; BRAUN, M.; RÖCKEL, K.: Der Brixwert, ein Mass für die geschmackliche Qualität von Erdbeeren. *Lebensmittel-Technologie* 25 (1992) 12, S. 299 - 301
- FLIEDNER, I.; WILHELMI, F.: *Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelensorik*. B. Behr's Verlag GmbH & Co, 2. Auflage, 1993
- HATT, H.: „Es stinkt mir gewaltig“ oder was Gerüche verraten. *Forschung - Mitteilungen der DFG* 4 (1994), S. 14 - 16
- HIRSCHFELDER, M.; ULRICH, D.; HOBERG, E.; HANRIEDER, D.: Rapid discrimination of strawberry varieties using a gas sensor array. *Gartenbauwissenschaft* 63 (1998) 4, S. 185 - 190
- HOBERG, E.; ULRICH, D.: Influence of freezing on flavour and healthy value of strawberry. DGQ XXXII. Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung zum Thema: Umwelt, Anbau und Verarbeitung - Einfluss auf die Qualität -. Wädenswil, Schweiz 1997, S. 127 - 138
- ULRICH, D.: Die menschliche Nase als GC-Detektor. HP PEAK (1999) in press
- ULRICH, D.; EUNERT, S.; HOBERG, E.; RAPP, A.: Analyse des Erdbeeraromas mittels Festphasen-Mikroextraktion. *Dtsch. Lebensm. Rdsch.* 91 (1995) 11, S. 349 - 351
- ULRICH, D.; HOBERG, E.: Headspace-Analysen intakter Erdbeerfrüchte mit einem massenspektrometrischen Sensor. DGQ XXXIV. Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung zum Thema: Zerstörungsfreie Qualitätsanalyse. Freising-Weihenstephan, 22.-23. 3. 1999
- ULRICH, D.; HOBERG, E.; RAPP, A.; KECKE, S.: Analysis of strawberry flavour - discrimination of aroma types by analysis of volatile compounds. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 205 (1997), S. 218 - 223
- ULRICH, D.; HOBERG, E.; SANDKE, G.; HIRSCHFELDER, M.; HANRIEDER, D.: Rapid methods for aroma analysis of strawberries. XXXIII. Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) e.V., Thema: Krankheitsresistenz und Pflanzenschutz, Dresden, 1998, S. 201 - 204



DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR QUALITÄTSFORSCHUNG  
(PFLANZLICHE NAHRUNGSMITTEL) E.V.  
c/o Lehrstuhl für Obstbau TUM 85350 Freising

XXXIV. VORTRAGSTAGUNG, FREISING-WEIHENSTEPHAN, 1999

## Information on European Concerted Action ASTEQ

*B. Herold, H.J. Hellebrand, M. Geyer*

Institut für Agrartechnik Bornim e.V (ATB)

*The Concerted Action ASTEQ (Artificial Sensing Techniques for Evaluating Quality) is a European project whose aim is to improve analytical methods and instrumentation for measuring and monitoring the consumer-perceived, macroscopic quality characteristics of fruit and vegetables. The main objective of ASTEQ is to support improvements in artificial vision and electronic nose techniques for measuring and controlling internal and external flaws, odours and tastes of fruit and vegetables.*

*Postanschrift: Institut für Agrartechnik Bornim e.V, Max-Eyth-Allee 100, D-14469 Potsdam*

### INTRODUCTION

ASTEQ is a follow-on of another European project, SENSORAL, which demonstrated the benefits of using artificial vision for industrial quality control. ASTEQ started in February 1998 with its first meeting in Montpellier and will continue for the next 3 years.

19 research institutes and industrialists from 9 different countries participate in the ASTEQ Concerted Action. ASTEQ will bring together scientists and industrialists operating at all stages of the agro-food chain, from producers to distributors. This is not only to ensure that the methods and techniques developed



coincide with the needs and constraints of the sector but also to guarantee their fast and efficient transfer to industry.

Several companies (agro-food producers and processors, fruit producers cooperatives, distributors, and equipment manufacturers) have already identified opportunities for growth and are co-operating closely with scientists within ASTEQ. The objective of ASTEQ is to promote improved analytical methods and instrumentation for measuring and monitoring the quality of agro-food products, mainly optical and other vision as well as electronic nose techniques. By means of these techniques, macroscopic quality characteristics as perceived by consumer shall be controlled. To do this, the ASTEQ participants will:

- compare recently developed and complementary techniques of internal Imaging (Computer Tomography), Visionics (Camera Vision, Light Spectroscopy) and Aroma Sensors (Electronic Nose);
- investigate the potential of "sensor-fusion" for improved correlation of artificial sensor response with consumer's perception of quality.

Besides its interest from a scientific point of view, this Concerted Action will have important economic benefits for European agro-food industries. It is expected that it will lead to:

- a significant reduction in waste, by better adaptation of agro-food production to consumers expectations;
- employment opportunities with instruments manufacturers, producing new quality control equipment;
- opportunities to extend the market share of European producers both within and outside of the European community.

## **ORGANISATION**

The project has a Steering Group, comprising the Co-ordinator, Dr. Douglas N. Rutledge (Institut National Agronomique, Paris/France), and European scientists from other institutes (Universidad Politécnica de Madrid/Spain, Katholieke Universiteit Leuven/Belgium, CEMAGREF Montpellier/France). The Steering Group is responsible for the direction and the management of the project.

The ASTEQ members are organised into five thematic „Action Groups“ (each participant selected the principal and secondary AG to which he wished to contribute). The main actions to be performed within each AG are the following:

- collate information about past and ongoing research in quality measurement-related areas;
- compare different techniques and exchange scientific information;
- carry out collaborative tests to compare performances of the different measurement devices;
- supply multidimensional signals and images for the data banks.

### **Insight & Outlook (I/O)**

The Insight sub-group will investigate the internal properties of the selected fruits and/or vegetables (by tomographic techniques), and the Outlook sub-group is dealt with studies on external properties of these items (by vision techniques). The Insight/Outlook Action Group comprises 14 members as principal AG and 16 members as secondary AG.

### **Aromas (A)**

The Aromas Action Group is concerned with Aroma Sensor technique (the various Artificial Noses) for instrumental assessment of odours and flavours. It comprises 7 members as principal AG and 8 members as secondary AG.

### **Chemometrics (C)**

A striking feature of this project will be the intensive use and development of chemometric techniques for the preparation and interpretation of experimental designs, multi-dimensional data processing and multi-sensor data fusion procedures.

The Chemometrics AG will adapt and validate chemometric techniques while assisting the other groups in preparing tests and interpreting results. It comprises 6 members as principal AG and 13 members as secondary AG.

### **Web Site Story (W)**

An ad hoc Web site group, comprised of 6 members, has been created to set up and maintain an ASTEQ Internet Web Homepage. This Web site will present the objectives and results of ASTEQ.

### **PLANNED EVENTS**

ASTEQ will hold regular meetings throughout the lifetime of the Action. Some of these will be open to invited experts and interested people from outside the Action.

Month 1	First Plenary Meeting	Montpellier
Month 6	Action group Meeting 1	Wageningen
Month 12	Single-site collaborative instrument evaluation 1	Norwich
Month 12-20	Ring tests & Exchanges 1	
Month 20	Action group meeting 2	
Month 26	Single-site collaborative instrument evaluation 2	
Month 21-23	Ring tests & Exchanges 2	
Month 32	Action group meeting 3	
Month 36	Final Plenary Meeting	

Three meetings have already been held since the beginning of the Action: the First Plenary Meeting in February 1998 (Montpellier, France), the Action Group Meeting N°1 in June 1998 (Wageningen, The Netherlands), and the Collaborative Meeting in February 1999 at the Institute of Food Research (Norwich, Great Britain). During the Collaborative Meeting a common test has been carried out by using different instruments to measure quality parameters on apple fruits.

## **COMMUNICATION**

### **ASTEQ Newsletter**

An „*ASTEQ Newsletter*“ is produced by the Project Steering Group as the primary dissemination mechanism within the Action. Copies are free to anyone interested in food quality. To obtain your own copy, please e-mail your name and address to the ASTEQ Coordinator (see reference at the end). The Newsletter will be produced two to three times per year and will give regular reports of Action Group meetings, forthcoming meetings and articles of general interest.

### **Industry and Scientific Journals**

Abstracts providing brief descriptions of the ASTEQ CA aims and results will be regularly submitted for publications in scientific journals as well as more general magazines concerned with the agro-food industry.

## **LAST EVENT**

### **Collaborative Meeting 1, Norwich (GB), 22-26 February 99**

The objectives of this collaborative test were to:

- test the feasibility of all techniques for over-ripening assessment of apples;
- assess the sensitivity of vision systems for detection of the onset of bruises.

### Instruments available in Norwich during the collaborative experiment

<b>Outlook</b>	<b>Insight</b>	<b>Aromas</b>
Spectrometer Punctual Reflectance (aperture 3 and 8 mm) VIS	Reflectometer Capacitance	Alpha Moss Electronic Nose
Spectrometer Punctual Reflectance VIS-NIR	Impact Firmness	MGD-1 Nose
Spectrometer Integral Reflectance VIS-NIR	Magness-Taylor Firmness Test	Univ. Rome Electronic Nose
Spectrometer Punctual Reflectance Transmittance VIS-NIR	Texture Profile (Puncture Test, Juiciness Test)	Univ. Warwick Electronic Nose Thermowave
InGaAs-Camera NIR	Chemical Composition	Gas Chromatography Mass Spectrometry
B/W Extended Camera VIS-NIR	NMR Tomography	-
3CCD Colour Camera VIS	-	-

For further information please contact:

Dr Douglas N. RUTLEDGE

INA PG - Chimie analytique

16, rue Claude Bernard, F-75231 PARIS CEDEX 05

T: (33) 1 44 08 16 61, F: (33) 1 44 08 16 53, e-mail: [rutledge@inapg.inra.fr](mailto:rutledge@inapg.inra.fr)



## Instrumentelle Analyse von Glucosinolaten in Rapssaaten

*E. Schnug, E. Haneklaus, C. Sator*

Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig

### **Einleitung**

Glucosinolate sind wertgebende sekundäre Inhaltsstoffe vor allem in Brassicaceen. Das Vorkommen dieser schwefelhaltigen Substanzen in den Pflanzen kann wegen des Geschmackes als wertgebende Stoffe erwünscht sein, wie z.B. in Senf und Rettich oder aus pflanzenbaulicher Sicht wegen ihres antimikrobiellen Effektes und Schutzes gegen Tierfrass (1). Im Gegensatz dazu sind Glucosinolate in Rapssaat, der mit Abstand wichtigsten Oelfrucht Mitteleuropas, durch die Nutzung der Oelpresskuchen als eiweissreiche Tiernahrung wegen ihrer stromagenen Wirkung unerwünscht.

Für Züchtung, Nahrungs- und Futtermittel sind daher Schnellmethoden zur Bestimmung der Glucosinolatgehalte in vegetativen und generativen Pflanzenteilen wichtig (2, 3).

### **Methode**

#### **Messprinzip**

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden Elektronen der kernnahen Schalen der einzelnen Elemente angeregt. Das Auffüllen der Leerstellen erfolgt stufenweise durch Elektronenübergänge aus Schalen mit einer grösseren Hauptquantenzahl. Die überschüssige Energie wird in Form eines Röntgenquants abgestrahlt (Sekundärstrahlung). Diese Energie ist charakteristisch für die Ordnungszahl des emittierenden Elementes. Jedes Element liefert infolge der verschiedenen Übergänge ein charakteristisches Spektrum. Es kann zur qualitativen und quantitativen Analyse von Elementen mit höheren Ordnungszahlen als Bor dienen.

## Probenaufbereitung

20 g lufttrockene Rapssaat wird in einem Messerhomogenisator 30 s gemahlen.

Um Matrix-Effekte zu minimieren sollte die Partikelgrösse des Mahlgutes < 0,12 mm sein.

5 g homogenes Mahlgut wird in Aluminiumkappen mit  $1 \text{ t/cm}^2$  tablettiert (4)

## Grundlagen der Bestimmung des Glucosinolatgehaltes in Rapssaat auf Basis der Schwefelbestimmung mittels Roentgenfluoreszenz: RFA Methode

Zwischen Gesamt-Schwefelgehalt und Glucosinolatgehalt besteht eine enge Korrelation. Im Gegensatz zu den vegetativen Pflanzenteilen sind die Sulfatgehalte in den Samen sehr niedrig (Tab.1). Aus diesem Grund ist das Verhaeltnis zwischen Gesamt-S-Gehalt und Gesamt-Glucosinolatgehalt sehr eng ( $r^2 = 96-99\%$ ). Daher kann der Gesamt-Glucosinolatgehalt indirekt über die Bestimmung des Gesamt-S-Gehaltes mittels RFA ermittelt werden (5).

Tabelle 1: Schwefelgehalt in Blaettern, Schoten und Samen von O- und OO-Raps-Sorten

Sorte	Pflanzenteil	Glucosinolat in $\mu\text{mol/g}$	Gesamt-S in %	Sulfat - S in %
0-Sorte	Blaetter	34,2	0,421	0,022
	Schotten	27,4	0,147	0,051
	Samen	100,3	0,915	0,007
00-Sorte	Blaetter	7,4	0,449	0,029
	Schoten	8,5	0,411	0,296
	Samen	17,1	0,446	0,006 (aus 5)

## Roentgenfluoreszenzanalytische Bestimmung des Gesamt-S-Gehaltes

Messung der  $\text{SK}_{\alpha}$ -Intensitaet im Vakuum am wellenlaengendispersiven Roentgenspektrometer bei folgenden Parametern:

Anregung: Rh-Roehre, 60 kV/ 30 mA  
Kristall: Pentaerythrit ( $2\phi \text{SK}_{\alpha}$ : 75, 78°)  
Zaehler: Argon-Methan-Durchflusszaehler  
Collimator: 550 $\mu\text{m}$   
Messdauer: 20 s

## Uebereinstimmung der RFA- Methode mit konventionellen Methoden

Der Einsatz der RFA zur Bestimmung des Gesamtglucosinolatgehaltes setzt eine hohe Genauigkeit dieser Methode voraus. Als Masse fuer die Praezision des Verfahrens wurden die Nachweis- und Erfassungsgrenze bestimmt. Bei einer Standardabweichung von 22,5 ppm S (= 0,7  $\mu\text{mol}$  GLS/g entfettetes Mehl) errechnet sich fuer das indirekte Verfahren (RFA-Methode) eine Nachweisgrenze von 67,6 ppm S (=2,1  $\mu\text{mol}$  GSL/g entfettetes Mehl) und eine Erfassungsgrenze von 112,7 ppm S (= 3,5  $\mu\text{mol}$  GSL/g entfettetes Mehl) (6).

Abbildung 1 macht am Beispiel der gas-chromatographischen Standardproben deutlich, dass der mit RFA bestimmte Gesamt-S-Gehalt exakte Aussagen ueber den Glusocinolatgehalt von Rapssamen ermoeeglicht.

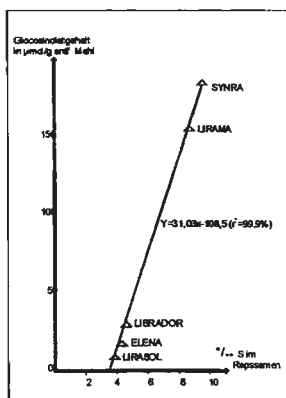


Abbildung 1: Beziehung zwischen Gesamt-S-Gehalt von Rapssamen und dem Gehalt an Gesamtglucosinolaten (gaschromatographisch) in entfettetem Mehl

Zur Ueberpruefung wurden Ergebnisse von 120 Proben, die mittels Palladiumtest auf ihren Gehalt an Gesamtglucosinolaten untersucht worden waren, mit RFA untersucht. Zur Standardisierung wurde die Regressionsfunktion aus Abbildung 1 verwendet. Sowohl Palladiumtest als auch RFA-Methode wurden gaschromatographisch standardisiert. Mit einer Korrelation von  $r=0,98$  konnte ein hohes Mass an Uebereinstimmung zwischen RFA und Palladiumtest festgestellt werden (s.Abb. 2) (6).



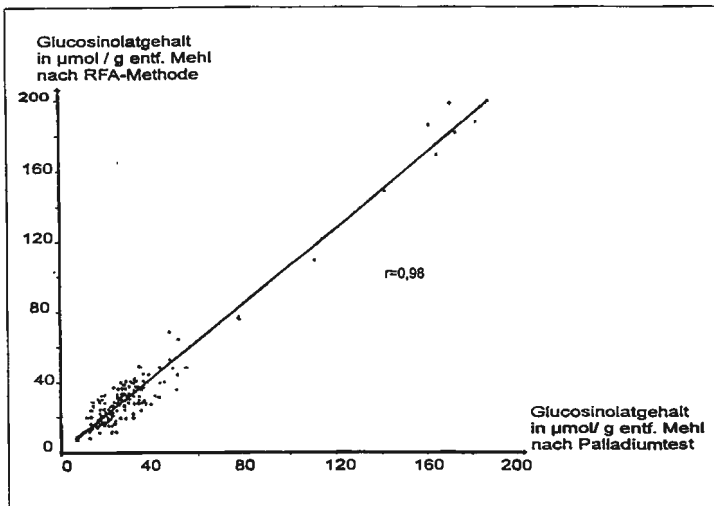


Abbildung 2: Vergleich der Gesamt-Glucosinolatgehalte von Rapssamen nach Roentgenfluoreszenz Analyse und Palladiumtest

Im Rahmen eines Ringversuches wurde die RFA-Methode auf Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit ueberprueft. Gleichzeitig wurden die Ergebnisse auf Uebereinstimmung zwischen Gesamtglucosinolatbestimmung mittels HPLC und mittels RFA ueberprueft (Tab.2) (7).

Durch die gute Uebereinstimmung der RFA-Methode mit der HPLC zur Bestimmung des Gesamtgluco-sinolatgehaltes wurde die RFA-Methode von der EU und ISO als Standardmethode eingefuehrt (8). Standards hierzu sind beim IRMMin Geel erhaeltlich (9).

Literatur:

- 1) Schnug, E. and Ceynowa, J. GCIRC Bulletin 6(1990) 120-125
- 2) Schnug, E. RAPS,4/4(1987) 194-196
- 3) Schnug, E.and Haneklaus, S. Proc.7th Rapeseed Congr.Poznan(Polen) 11 - 14th May 1987, 1528-1534

- 4) Schnug, E. and Haneklaus, S. Phytochem. Analysis. Vol. 1 (1990) 40-43
- 5) Schnug, E. SEMUNDO- Rapssymposium Hamburg 1988, 14-32
- 6) Schnug, E. und Haneklaus, S. Fresenius Z. Anal. Chem. 326 (1987) 441-445
- 7) Schnug, E. und Kallweit, P. Fat Sci. Technol. 89/10 (1987) 377-381
- 8) ISO/CD(1991) 9167.2-Rapeseed-Determination of total glucosinolates-Part 2:X-Ray Fluorescens Spectrometry (XRF)
- 9) Schnug, E. , Boenke, A Wagstaffe P.J. and Linsey A. Sfat Sci. Technol. 94 Jahrg. Nr.8 (1992) 297-301

Tabelle 2: Daten der Ringuntersuchung zur roentgenfluoreszenzanalytischen Bestimmung des Gesamtglucosinolatgehaltes in Rapssaat ( $\mu\text{mol/g}$ )(7)

Proben- nummer	Labor 1		Labor 2	Labor 3 RFA			
	HPLC	RFA	RFA	Mittelwerte	Einzelwerte		
1	39,2	42,1	39,8	42,7	44,0	42,6	41,6
2	21,6	21,1	22,4	21,5	21,2	21,1	21,3
3	23,7	17,4	18,0	18,0	18,3	17,6	18,2
4	72,9	75,4	73,6	75,5	76,4	73,7	76,4
5	15,1	18,7	20,6	19,7	20,2	19,0	19,8
6	10,0	5,9	5,3	4,6	3,6	5,1	5,0
7	66,2	63,3	63,2	63,1	64,0	63,1	62,2
8	7,2	11,9	10,0	11,2	11,7	10,7	11,2
9	21,3	18,8	15,7	18,4	18,0	18,9	18,5
10	20,1	23,4	20,5	20,3	20,2	20,2	20,6
11	26,1	26,6	27,7	30,4	29,9	30,4	30,9
12	9,0	13,0	11,7	12,1	11,9	11,9	12,6
13	40,6	35,9	36,7	38,6	38,2	39,2	38,3
14	39,7	35,9	38,7	39,7	40,2	39,9	39,0
15	9,1	16,1	12,8	15,4	15,6	15,0	15,6
16	23,7	24,4	24,6	23,2	23,4	23,1	23,3
17	41,1	42,1	39,8	44,0	43,9	44,5	43,7
18	54,2	47,1	59,3	54,1	54,8	55,0	52,5
19	57,2	46,9	49,4	48,5	48,8	48,2	48,5
20	31,5	41,7	35,8	37,8	36,4	39,0	38,0
21	72,7	69,8	70,1	73,1	71,6	73,7	73,9
22	42,8	41,8	39,0	39,1	39,1	38,6	39,6
23	26,0	20,4	19,4	22,5	22,4	22,3	23,0
24	14,6	9,3	12,9	11,8	11,8	12,1	11,5

Korrelation zwischen HPLC und RFA = 0,98

Innerhalb der RFA Vergleichbarkeit ( $r$ ) 3,8  $\mu\text{mol/g}$  Wiederholbarkeit ( $R$ ) 1,9  $\mu\text{mol/g}$





## **Schnellmethode zum Nachweis von Chlorophyll in Ölen**

*Irfan, I. und Elke Pawelzik*

Institut für Agrikulturchemie, Georg-August-Universität, Von-Siebold-Str.6, 37075 Göttingen

### *Rapid Method to Determine Chlorophyll Content in Plant Oils*

Different concentrations of chlorophyll standard (Carl Roth Ltd. + Co) were solved in definite volumes of refined plant oil. They were analyzed in a spectrophotometer at 670...671 nm. The relationship between chlorophyll concentrations [ppm] and absorption values was presented in form of a calibration curve. From this curve could be determined the chlorophyll content in different crud and refined plant oils. Some of crud oils were gained from microwave treated rape seeds. The result showed that there were no chlorophyll detected in analyzed refined plant oils, while it was found in some of crud or bio plant oils. Oils from microwave treated rape seeds had more chlorophyll content than that of untreated one.

### **Einführung**

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Behandlung von Rapssaaten mittels Mikrowellen bei verschiedenen Temperaturen wurde ermittelt, daß die Farbe der Öle aus behandelten Saaten grüner als die der unbehandelten Kontrolle war [Pawelzik et al., 1998<sup>a</sup>]. Bei der Öluntersuchung mittels eines Spektralphotometers (HP 8453) im Wellenlängenbereich von 200...800 nm wurde festgestellt, daß alle Öle einen Peak bei 668...671 nm aufwiesen. Je höher die Behandlungstemperatur war, desto grüner war das Öl und entsprechend höher der Peak. Dieser Peak war jedoch in handelsüblichen Rapsölen nicht nachweisbar. Es wurde deshalb angenommen, daß es sich hierbei um Chlorophyll handelt und ein

Zusammenhang zwischen der Intensität der Ölfarbe und der Größe des Peaks bzw. der Höhe der Extinktionswerte besteht.

In der vorliegenden Arbeit wurde dies überprüft und im Ergebnis eine Schnellmethode zum Nachweis von Chlorophyll in Ölen entwickelt.

### **Material und Methoden**

Der zu untersuchende Peak wurde mittels eines öllöslichen Chlorophyllstandards (Carl Roth GmbH + Co) überprüft. Unterschiedliche Konzentrationen dieses Standards wurden in bestimmten Volumina des raffinierten Rapsöles gelöst, im Spektralphotometer vermessen und daraus eine Eichkurve erstellt. Anschließend wurden die Öle aus den mikrowellenbehandelten Rapssaaten sowie verschiedene handelsübliche raffinierte und unraffinierte pflanzliche Öle im Spektralphotometer bei 670...671 nm untersucht. Der Chlorophyllgehalt in den Ölen wurde anhand der Eichkurve berechnet.

### **Ergebnisse**

Anhand des Chlorophyllstandards wurde festgestellt, daß dieser Peak in den untersuchten Ölen aus mikrowellenbehandelten Rapssaaten Chlorophyll charakterisierte. Die Eichkurve zeigt im Bereich von 0 bis 111 ppm eine lineare Korrelation zwischen der Peakhöhe bzw. den Extinktionswerten und der Konzentration des Chlorophyllstandards (Abb.1).

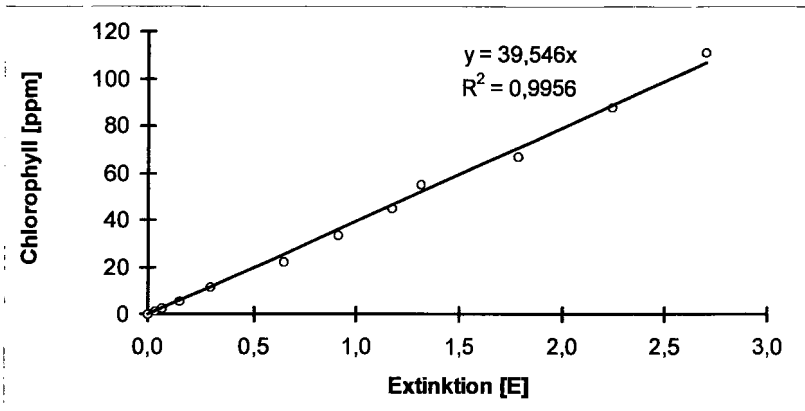


Abb.1: Eichkurve des Chlorophyllgehaltes im pflanzlichen Öl

In Abbildung 2 werden die Ergebnisse der Extinktionsmessung von Ölen aus mikrowellenbehandelten Rapssaaten bzw. unbehandelten Kontrollen dargestellt. Mit zunehmender Intensität der grünen Ölfarbe - entsprechend der Temperatur der Mikrowellenbehandlung - nahmen die Peakhöhe und damit die Extinktion zu. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Saaten lediglich bis zum Erreichen der jeweiligen Temperatur behandelt wurden. Durch die Mikrowellenbehandlung wurden die Oleosommembranen in Rapszellen vollständig zerstört [Maheshwari et al., 1981; Fornal et al., 1986], so daß das Chlorophyll in den behandelten Saaten mit den Öltröpfchen in Berührung kommen konnte. Beim anschließenden Pressen konnte es aufgrund seiner Lipidlöslichkeit [Uppström, 1995] leicht aus den Saaten extrahiert werden [Pawelzik, et al., 1998<sup>a</sup> u. 1998<sup>b</sup>] (Abb.3).

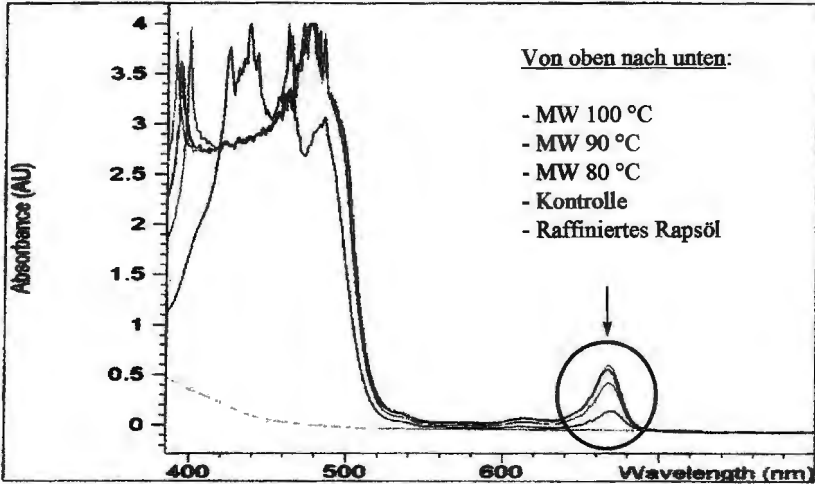


Abb. 2: Einfluß der Temperatur während der Mikrowellenbehandlung von Rapssaaten auf die Extinktionswerte des Öles

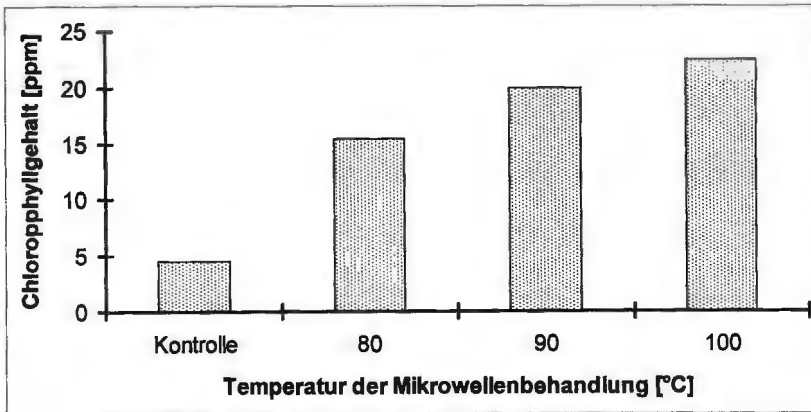


Abb. 3: Einfluß der Temperatur während der Mikrowellenbehandlung von Rapssaaten auf den Chlorophyllgehalt des Öles

Bei der Anwendung dieser Schnellmethode in verschiedenen raffinierten bzw. unraffinierten pflanzlichen Ölen konnte ermittelt werden, daß in raffinierten Ölen (Distel, Raps, Sonnenblumen) Chlorophyll nicht mehr nachweisbar war, in einigen kaltgepreßten Ölen bzw. Bioölen (Oliven, Raps) dagegen eindeutig nachgewiesen werden konnte. Während die untersuchten Distel- und Sonnenblumenöle, sowohl raffinierte als auch unraffinierte Öle, kein Chlorophyll enthielten, wiesen Olivenöle unterschiedliche Gehalte auf (Tabelle 1).

Tab.1: Chlorophyllgehalt in verschiedenen raffinierten und unraffinierten pflanzlichen Ölen

Pflanzliche Öle	Chlorophyllgehalt [ppm]
<u>Distelöl</u>	
Homa reines Distel (Homann-Lebensmittelwerke)	0
Bio Distel Öl / Kaltgepreßt (BIOLABOR - GmbH & Co. KG)	0
<u>Olivenöl</u>	
Olio Di Oliva (Minerva)	2,4
Olio Extra Vergine Di Oliva (Minerva)	9,5
Natives Olivenoel Extra (Valpesa)	18,2
<u>Rapsöl</u>	
Raffiniert (VOG AG)	0
Kaltgepreßt (Aus eigenem Versuch)	4,7
<u>Sonnenblumenöl</u>	
Raffiniert (Bonita)	0
Bio Sonnenblumenöl / Kaltgepreßt (BIOLABOR - GmbH & Co. KG)	0

Das Chlorophyll gehört zu den am häufigsten vorkommenden pflanzlichen fettspezifischen Begleitstoffen. Während es in kaltgepreßten Öle weiter im Öl verbleibt, wird es bei der herkömmlichen Ölgewinnung durch Raffination (Bleichen) gemeinsam mit anderen Farbstoffen aus dem Öl entfernt. Dazu werden als oberflächenaktive Adsorptionsmittel meist natürliche oder aktivierte



Bleicherden sowie bei besonders hochwertigen Ölen Aktivkohle verwendet [Norris, 1983; Knuth, 1993; Cmolik et al., 1995]. Die vorgestellte Methode könnte u.a. im Hinblick auf eine schnelle Einschätzung der benötigten Adsorptionsmittel zur Entfernung des Chlorophylles sowie auf die Überprüfung des Bleicherfolges verwendet werden.

### **Zusammenfassung**

Der Chlorophyllgehalt in Ölen kann durch eine Extinktionsmessung bei 670...671 nm im Spektralphotometer und einer Eichkurve, die den Zusammenhang zwischen dem Chlorophyllgehalt [ppm] und den Extinktionswerten darstellt, schnell und reproduzierbar bestimmt werden.

### **Literatur**

1. Cmolik, J.; Schwarz, W. und Svoboda, Z.: Effect of the seed ripeness on the quality of crude rapeseed oil. In: Rapeseed today and tomorrow. Cambridge. UK. Proceeding of Ninth International Rapeseed Congress. Vol. 2 (1995), 538-540.
2. Fornal, J.; Hosaja, M.; Rotkiewicz, D. und Kozłowska, H.: Effect of heat and  $\gamma$ -irradiation on the ultrastructural appearance of protein-fat components in rapeseed. *Die Nahrung* 30 (1986) 3-4, 423-424.
3. Knuth, M.: Die Raffination von Speiseöl in Wechselwirkung mit der Umwelt. *Fat Science Technology* 95 (1993) 2, 43-45.
4. Maheshwari, P.N.; Stanley, D.W.; Van de Voort, F.R. und Gray, J.I.: Effect of microwave treatment on the microstructure of dehulled rapeseed. *Cereal Chemistry* 58 (1981) 5, 381-384.
5. Norris, F.A.: Sources, Chemistry, and Processing of Oils and Fats. *JAOCS* 10 (1983), 1-12.
6. Pawelzik, E.; Irfan, I. und Lücke, W.: Mikrowellenbehandlung von Raps - Einfluß auf Verarbeitungseigenschaften und Qualität des Rapsöles. In: Kurzfassungen der Vorträge des 110.VDLUFA-Kongresses. Einfluß von Erzeugung und Verarbeitung auf die Qualität landwirtschaftlicher Produkte. Gießen, 14.-18. September 1998, 45.
7. Pawelzik, E.; Irfan, I. und Lücke, W.: Microwave treatment of rape to ensure seed quality during storage. In: Conference handbook of the 7<sup>th</sup> International Working Conference on Stored-product Protection. Beijing, 1998<sup>b</sup>, 145.
8. Uppström, B.: Seed Chemistry. In: Kimber, D.S. und McGregor, D.I. (ed.), *Brassica Oilseeds, Production and Utilization*. Cab International. Wallingford. 1995, 217-242.



## Zur individuellen Schwermetallaufnahme von Spargelpflanzen

Möke, D.

Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Gartenbauwissenschaften, FG Gemüsebau  
Lentzeallee 75, 14195 Berlin-Dahlem

### *Individual absorption of heavy metals in asparagus plants*

#### *Abstract*

*Several varieties of *Asparagus officinalis* L. were cultivated under different sewage sludge concentrations. The content of cadmium and lead in young shoots (harvested in spring) of green asparagus and in summer sprouts of single plants were investigated. No interaction of soil and plants was found in respect to the concentration of the heavy metals studied. However, the absorption of lead and specifically of cadmium in plants showed the same magnitude for each variety in different years. Moreover, it was found that the concentration of heavy metals were higher in summer sprouts than in young shoots of green asparagus.*

**Zielstellung und Methodik:** Bei vorangegangenen Untersuchungen zur Blei- und Cadmiumaufnahme von Spargelpflanzen wurde festgestellt, daß diese nicht nur von den Bodenparametern, sondern auch in starkem Maße von den verwendeten Spargelsorten abhängig ist. Darauf aufbauend wurde ein Versuch auf unterschiedlich mit Blei und Cadmium versorgten Böden (durch Klärschlammeinbringung) angelegt (Tab. 1), wobei drei vom Genotyp recht unterschiedliche Spargelsorten zum Einsatz kamen. Die Versuchsanlage wurde 1995 aufgepflanzt und bereits im Herbst dieses wie auch der folgenden Jahre

wurden Pflanzenproben von den Sommertrieben der Einzelpflanzen genommen. Seit 1997 wird der Spargel systematisch als Grünspargel gestochen. Dabei wird - im Gegensatz zu den Voruntersuchungen, wo Mischproben pro Sorte und Parzelle verwendet wurden - jeweils der gesamte Ertrag der Stechperiode jeder einzelnen Pflanze zu einer Mischprobe dieser Pflanze zusammengefaßt. Die Blei- und Cadmiumgehalte dieser Proben sowie der Proben der Sommertriebe wurden mittels Graphitrohrofen-AAS bestimmt und die Ergebnisse statistisch ausgewertet.

### **Variantenwahl:**

Prüffaktor A: Bodenschwermetallgehalt

Var. 1: unbehandelter Boden

Var. 2: mit einer Klärschlammgabe behandelter Boden

Var. 3: mit zwei Klärschlammgaben behandelter Boden

Tab. 1: Bodenschwermetallgehalte zu Versuchsbeginn

	Tiefe [cm]	Cadmium [mg/kg TS]	Blei [mg/kg TS]
Parzelle 1 (Var. 11-13)	0-30	0,52	22,6
	>30-60	0,37	14,6
	>60-90	0,20	4,3
Parzelle 2 (Var. 21-23)	0-30	0,77	28,3
	>30-60	0,72	13,9
	>60-90	0,73	20,5
Parzelle 3 (Var. 31-33)	0-30	1,12	42,4
	>30-60	1,02	38,5
	>60-90	0,99	17,1

Prüffaktor B: Genotyp

Var. 1: Gijnlim (F<sub>1</sub>; NL) diploid, männlich

Var. 2: Huchels Schneewittchen (Dt. Spargelhochzuchtstation, Gast/Alt-Mölln)  
diploid, gemischtgeschlechtlich

Var. 3: Eposs (F<sub>1</sub>; Südwestdt. Saatzucht, Zuchtstation Möringen), polyloid,  
gemischtgeschlechtlich

### Ergebnisse und Diskussion

**Cadmium:** Eine eindeutige Abhängigkeit der Cd-Gehalte in den Spargelstangen wie auch in den Sommertrieben von Boden-Cd-Gehalt und Sorte tritt nicht auf. Die Schwankungsbreite der Cd-Gehalte ist hierfür zu groß. Allerdings fällt auf, daß die Pflanzen, die bereits 1995 viel bzw. wenig Cd aufgenommen haben, dies auch 1996 und 1997 wieder zeigen - sowohl in den Sommertrieben als auch in den Stangen. Um besonders auffällige Pflanzen herum wurden die Bodenparameter bestimmt, damit sind die Unterschiede jedoch nicht erklärbar. Die Fähigkeit zur Cd-Aufnahme scheint sortenübergreifend genetisch determiniert zu sein. In den Sommertrieben sind höhere Cd-Gehalte (bis zum 30-fachen) feststellbar als in den Stangen (Abb. 1-3).

Abb. 1: Vergleich der Cadmiumgehalte in den Sommertrieben 1995 und 1996 mit den Erntetrieben 1997 der Einzelpflanzen - Boden 1 (unbehandelt)

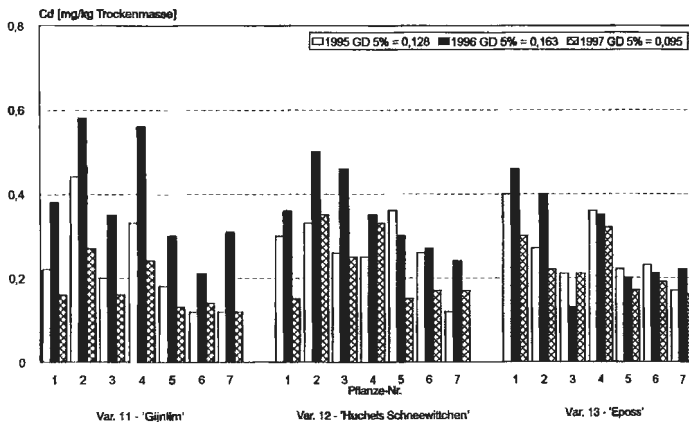


Abb. 2: Vergleich der Cadmiumgehalte in den Sommertrieben der Einzelpflanzen - Sorte Gijnlim

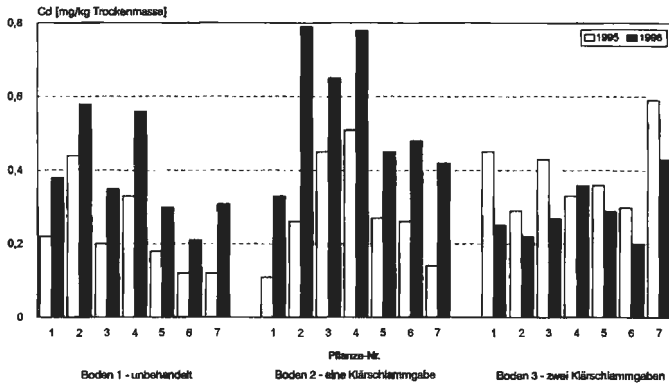
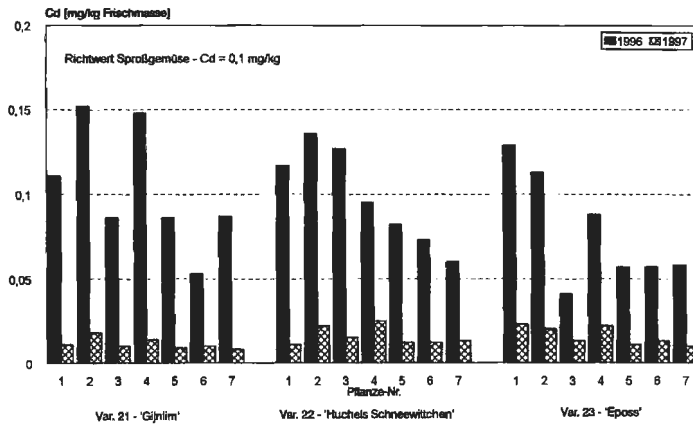


Abb. 3: Vergleich der Cadmiumgehalte in den Sommertrieben 1996 mit den Erntetrieben 1997 der Einzelpflanzen - Boden 1 (unbehandelt)



**Blei:** Auch hier ist keine eindeutige Abhängigkeit der Pb-Gehalte in den Spargelstangen wie auch in den Sommertrieben von Boden-Pb-Gehalt und Sorte nachweisbar. Die immer wiederkehrende starke bzw. geringe Aufnahmefähigkeit einzelner Pflanzen für Blei ist weit weniger ausgeprägt als bei Cadmium. Die z. T. erheblich geringere Bleibelastung der Sommertriebe von 1996 gegenüber 1995

ist vermutlich auf einen „Abwascheffekt“ durch häufige Niederschläge vor der Probenahme bedingt. In den Sommertrieben sind die Pb-Gehalte deutlich höher als in den Stangen (Abb. 4-6).

Abb. 4: Vergleich der Bleigehalte in den Sommertrieben 1995 und 1996 mit den Erntetrieben 1997 der Einzelpflanzen - Boden 2 (eine Klärschlammgabe)

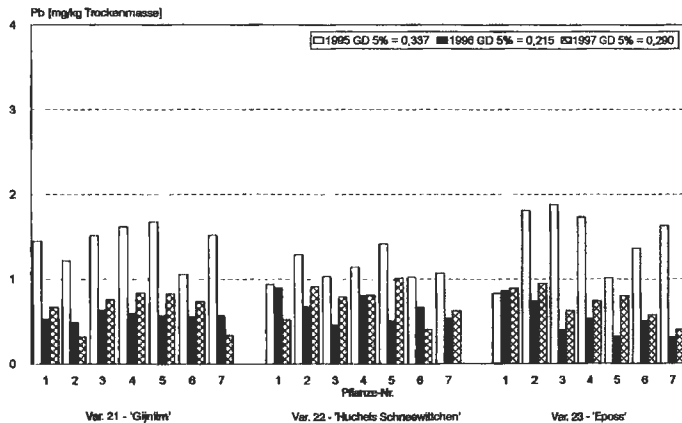


Abb. 5: Vergleich der Bleigehalte in den Sommertrieben der Einzelpflanzen - Sorte Schneewittchen

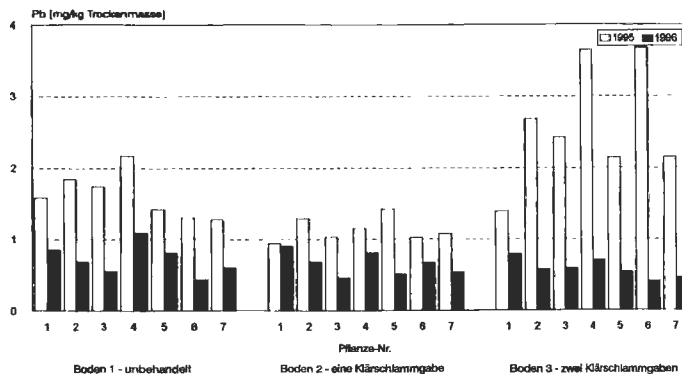
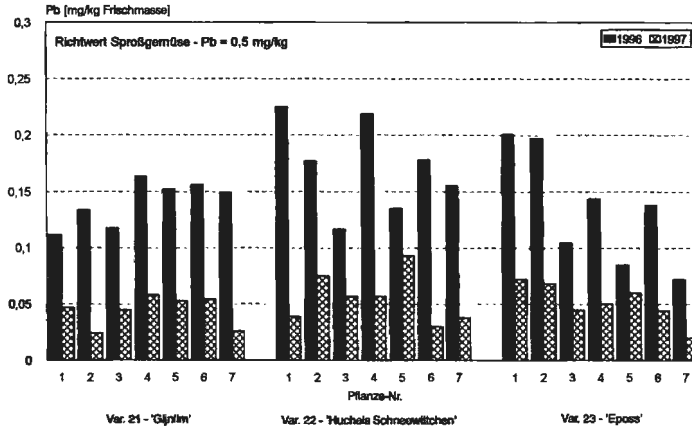


Abb. 6: Vergleich der Bleigehalte in den Sommertrieben 1996 mit den Ernte-  
trieben 1997 der Einzelpflanzen - Boden 2 (eine Klärschlammgabe)



**Schlussfolgerungen:** Da die marktfähigen Spargelstangen sehr wenig Cd und Pb aufnehmen, wäre ein Anbau auf belasteten Böden denkbar. Durch Entfernung der Sommertriebe vom Feld könnte langfristig eine gewisse Dekontamination des Bodens erfolgen. In einem nächsten Versuch werden über „in vitro-Vermehrung“ erzeugte Abkömmlinge von besonders stark bzw. schwach akkumulierenden Spargelpflanzen vergleichend auf ihre Aufnahmefähigkeit für Cd und Pb getestet.

**Zusammenfassung:** Auf unterschiedlich stark durch Klärschlammgaben mit Cd und Pb belasteten Böden wurden verschiedene Spargelsorten angebaut. Die als Grünspargel geernteten Stangen und die Sommertriebe der Einzelpflanzen wurden auf den Gehalt an Cd und Pb untersucht. Dabei konnte kein Zusammenhang zwischen Boden- und Pflanzengehalten an Schwermetallen nachgewiesen werden. Die Einzelpflanzen zeigen aber in jedem Jahr die gleiche Tendenz, relativ viel bzw. wenig Schwermetalle aufzunehmen. Dies ist für Cd stärker ausgeprägt als für Pb. Die Schwermetallgehalte sind in den Sommertrieben z. T. erheblich höher als in den als Gemüse genutzten Spargelstangen.



## **Cadmium uptake in Swedish carrots**

*Kerstin Olsson, Rita Svensson and Annette Hågnefelt*

Svalöf Weibull AB, SE-268 81 Svalöv, Sweden

### **Introduction**

Cadmium (Cd) is a serious threat to the environment. This toxic trace element is added to the agricultural soil from the bedrock as well as from human activities. Areas with alum shales have high natural levels of Cd. Other sources are to be found in atmospheric deposition, phosphor fertilizers, sewage sludge and consumption goods like batteries and paint.

On Swedish farmlands the top soils differ considerably in Cd content. The lowest content is at the detection limit of 0.04 mg/kg dry weight (dw) while the highest measured is 2.93 mg/kg dw. The average content is calculated to 0.26 mg/kg dw (Eriksson *et al.*, 1995). Acidification increases the mobility of Cd in the soils. The sharp increase of Cd in many soils has led to an increase of Cd in food crops. The total exposure is now very close to the level where negative health effects start to show.

Cd is primarily accumulated in the kidneys. An early sign of chronic poisoning is leakage of small proteins and calcium into the urine. In severe cases, renal stones, osteoporosis and osteomalacia might arise (WHO, 1992). Women and diabetics are special risk groups. Individuals with a lack of iron accumulate more Cd than individuals with a normal level of iron. The risks for children are



not sufficiently known. Neurological damage with established effects on the behaviour has, however, been reported from animal trials where the young ones were exposed to Cd via their mother.

The biological half-time for Cd in humans is up to 30 years and therefore more Cd is accumulated in the body with age. It was earlier considered that only high doses of Cd were dangerous. Recent results show that also permanent exposure to relatively low doses cause serious health problems (Oskarsson, 1996). A positive association between an accumulation of Cd and an increase in blood pressure has been shown. *All* efforts to minimize the Cd intake are therefore important.

In Sweden the daily intake of Cd through food is ca. 10 µg but great differences exist. Cereals, potatoes and vegetables contribute about 75 % of this intake. Carrot, which is a popular vegetable, has a fairly high Cd level (Jansson, 1994, Tahvonen & Kumpulainen, 1995). The bio-availability of Cd is higher in carrot than in wheat bran (Lind, 1997).

In this investigation the Cd accumulation was demonstrated in a carrot variety grown at various distances from a heavy Cd polluting factory. The variation in Cd levels was examined in market varieties and breeding material grown in a field with average soil-Cd levels for Sweden. Furthermore, the distribution of Cd from the carrot surface and inwards was examined.

### **Materials and methods**

A commercial carrot variety was grown in private gardens at various distances south of a former factory producing Cd-Ni accumulators. A total Cd emission of

almost 8 tonnes had been deposited in the surrounding soils since the beginning of the 20<sup>th</sup> century. A student at Kalmar University measured pH and analyzed the Cd concentration in these top soils (Carlsson *et al.*, 1998). Twelve carrot samples from the cultivated variety were analyzed at Svalöf Weibull AB.

Twelve commercial carrot varieties and 76 breeding lines were grown according to local practices in a field where the Cd level of the top soil was 0.23 mg/kg dw, i.e. the average level for Sweden. The Cd concentration was analyzed in 10 whole roots/sample.

Three carrot varieties from a field with high Cd levels were analyzed for Cd distribution in the root. Each sample consisted of 10 equal roots. A cork borer was used to remove a plug perpendicular to the longitudinal axis in the middle of each root. The plugs were cut into slices from the surface to the centre, and slices representing corresponding positions were pooled and analyzed.

All carrots were thoroughly washed in double de-ionized water, freeze dried and finely ground. The samples were digested in hot concentrated HNO<sub>3</sub> and Cd was determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometer. The method of additions was used for quantification.

## **Results**

### *Variation in cadmium concentration in carrots grown in Cd-polluted soils*

The Cd levels were very high in the top soils close to the factory (Table 1) and gradually decreased with the distance. At a distance of 700-800 meter the levels were again high. This might be due to irrigation with water from the river

passing through the factory area. At greater distances the top soil levels were again less than 0.5 mg/kg dw.

Close to the accumulator factory with a soil concentration of 9.6 mg Cd/kg dw, the level in the carrots was as high as 4.0 mg/kg. This exceeds the upper recommended limit of 0.9 mg/kg dw by a factor of 4. At a distance of 450 meters from the polluting source concentrations in carrots were acceptable. The heavily polluted soils located 700-800 meters from the factory caused, however, high accumulation of Cd in the carrots. In gardens situated farther away the Cd levels were again acceptably low.

pH varied in the top soils from 4.8 to 7.7 which might have affected the Cd-uptake in the carrots. A low pH is favourable for the uptake of this heavy metal in plants.

*Table 1. Cadmium concentration in top soils and carrots at various distances from a Ni-Cd accumulator factory*

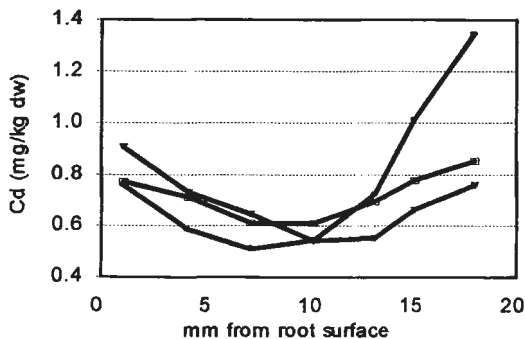
Distance from the factory (meter)	pH	Cd (mg/kg dw)	
	in top soil	in top soil	in carrot
125	5.9	9.6	4.0
150	6.8	3.6	1.5
225	6.6	1.5	1.4
450	6.5	0.6	0.4
500	7.7	0.5	0.2
550	7.1	<0.5	0.3
575	4.8	<0.5	0.7
700	5.6	1.2	1.4
800	5.9	5.9	3.0
1600	6.5	0.5	0.2
2000	6.9	<0.5	0.1
7000	6.5	<0.5	0.1

### *Variation in cadmium concentration between carrot genotypes*

The Cd concentration ranged from 0.15 to 0.23 in the 12 market varieties and from 0.09 to 0.54 mg/kg dw in the 76 breeding lines. During the actual growing conditions in a soil with a Cd level which was average for Sweden, all examined material was below the upper recommended limit of 0.9 mg Cd/kg dw. The differences were, however, highly significant and the possibilities for choosing low-accumulating genotypes also for growing in soils with a higher than average Cd level are good.

### *Variation in cadmium concentration within the carrot root*

The Cd concentrations differed significantly between root regions. From the surface and 7 - 10 mm inwards the contents decreased in all three varieties but increased again towards the centre. In one variety the concentration in the centre was almost twice as high as in the periphery. In the other two varieties the inner concentration reached the same amount as in the peel. It was also shown that peeling ca.1 mm deep reduced the Cd concentration by less than 10 %.



*Fig.1. Cadmium concentrations from the carrot root surface and inwards in three varieties*

## Conclusions

One way to minimize the intake of Cd through food is to grow the crops in soils containing low levels of this heavy metal. Polluted areas must, of course, be avoided but also areas with a high natural level of Cd originating from the bedrock. Cd-low fertilizers and a control of the sewage sludge is necessary in order not to increase the Cd levels in the soil. Low-accumulating varieties of carrots as well as other food crops is another way to reduce the intake of Cd. These varieties are to be preferred for all growing sites and especially for growing in soils with an elevated Cd level. Peeling, however, only brings down the total amount of Cd in the root by 5-10 % .

## Acknowledgement

This work was supported by the Swedish Council for Forestry and Agricultural Research.

## References

- CARLSSON, D., I. ÖBORN, K. PETERSSON-GRAWÉ, S. LARSSON & B. BERGBÄCK, 1998. Cadmium in garden products and well-water in Fliseryd, in the community of Mönsterås (in Swedish). Appendix to Project Report "OSKAR", Mönsterås kommun, Miljökontoret, Box 54, SE-383 22 Mönsterås, Sweden.
- ERIKSSON J., M. SÖDERSTRÖM & M. ANDERSSON, 1995. Cadmium content in the plough layer of Swedish agricultural soils (in Swedish). Swedish Environmental Protection Agency, Report 4450, Solna.
- JANSSON, G., 1994. Cadmium in soil and carrots (in Swedish). Thesis. 49 pp. Department of Soil Science and Ecochemistry, Swedish University of Agricultural Sciences.
- LIND, Y., 1997. Bioavailability of cadmium in food. Dissertation. 45 pp. Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala.
- OSKARSSON, A., 1996. Cadmium – toxicological effects and health assessments (in Swedish). NJF-report 114, NJF Seminar 266, 119-124.
- TAHVONEN, R. & J. KUMPULAINEN, 1995. Lead and cadmium in some berries and vegetables on the Finnish market in 1991-1993. Food Additives and Contaminants, 12, 263-279.
- WHO, 1992. Environmental Health Criteria 134. Cadmium. IPCS. Geneva 1992.



## Wirkungen hoher Schwefelgaben auf Mineralstoffgehalte, Proteinfraktionen und Kleberqualität von Weizen aus biologisch-dynamischem Anbau

*I. Hagel<sup>1</sup>, H. Wieser<sup>2</sup> und E. Schnug<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Institut für biologisch-dynamische Forschung, Brandschneise 5, D-64295 Darmstadt

<sup>2</sup>Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching

<sup>3</sup>Bundforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig

### **Abstract**

Biodynamically grown wheat (cultivar Bussard) was fertilized with quantities of 0, 50, 100, 200 and 400 kg/ha sulfur as potassium-magnesium-sulfate. Yields, N-, S-, K and Mg-contents of the whole grain differed not significantly. In contrast only 50 kg S/ha increased the S-content of the straw. Quantities from 200 and 400 kg S/ha decreased the HMW-glutenin content (whole grain) and the viscosity of the gluten, although RP-HPLC analysis found no differences in protein fractions of the endosperm flour.

### **Einleitung**

Große Teile des Schwefelbedarfs der Landwirtschaft wurden bis zu Beginn der 80er Jahre über SO<sub>2</sub>-Emissionen gedeckt. Durch die Installierung von Rauchgasentschwefelungsanlagen erfolgte eine drastische Reduzierung der Schwefeleinträge in landwirtschaftliche Ökosysteme (SCHNUG und HANEKLAUS 1994). Um Ertragsausfälle beim S-zehrenden Raps zu vermeiden, wird für die Anbaugebiete in Norddeutschland eine S-Düngung von mindestens 50 kg/ha empfohlen (Schnug 1991). Auch beim weniger bedürftigen Weizen wurden durch S-Mangel Ertragsverluste bis zu 30 % beobachtet (BLOEM et al. 1995). Neben ertraglichen Defiziten kommen beim Weizen vor allem qualitative Beeinflussungen durch S-Mangel in Betracht: Bei weiteren N:S-Verhältnissen des Mehls als 17:1 kann infolge zäherer Teige das Backvolumen sinken (BLOEM et al. 1995, BYERS et al. 1987, HANEKLAUS et al. 1992, WRIGLEY et al. 1984 b). Diese Veränderungen des Weizen könnten mit einer intensivierten Synthese hochmolekularer Proteine (HMW-Glutenin) zusammenhängen (WRIGLEY et al. 1984a, CASTLE und RANDALL 1987). HMW-Glutenine sind, ähnlich wie die  $\omega$ -Gliadine, infolge geringer Gehalte an Cystein und Methionin - im Vergleich zu den LMW-Gluteninen - schwefelarm (WIESER et al. 1991) und rheologisch besonders effizient (SCHROPP und WIESER 1994).

Durch eine S-Düngung wird unter S-Mangel-Verhältnissen ein zu stark ausgeprägter Dehnwiderstand der Teige verringert (MOSS et al. 1981) und das Backergebnis verbessert (SCHNUG et al. 1993, KNITTEL et al. 1998). In der vorgestellten Arbeit sollte geprüft werden, ob hohe S-Gaben den Dehnwiderstand des Klebers weiter verringern und welche Auswirkungen diese auf die Proteinfractionen ausüben. Gleichzeitig sollte ein Beitrag zur S-Ernährung von Weizen unter biologisch-dynamischen Anbauverhältnissen geleistet werden.

### **Material und Methoden**

Auf einem Winterweizenschlag (Sorte Bussard) eines biologisch-dynamisch wirtschaftenden Betriebes (Dottenfelderhof, Bad Vilbel) wurde 1998 zu Vegetationsbeginn ein Schwefeldüngungsversuch (0, 50, 100, 200, 400 kg S/ha als Kalimagnesia) angelegt (vier Wiederholungen, Parzellengröße 36 m<sup>2</sup>). Die Bestimmung der Mineralstoffgehalte von Korn und Stroh erfolgte röntgenfluoreszenzanalytisch (SCHNUG und HANEKLAUS 1992), die N-Bestimmung erfolgte nach Kjeldahl. Die Proteinfractionen im Ganzkorn (Gliadin, Gesamt-Glutenin, HMW-Glutenin) wurde mit einer von WIESER (1996) entwickelten Extraktions- und Quantifizierungsmethode (Trübungsmessung nach Fällung) durchgeführt. Die Bestimmung des maximalen Dehnwiderstands des Feuchtklebers erfolgte nach KIEFFER (1981) mit einem SMS-Texture Analyzer. Die RP-HPLC-Analysen an Mischproben der Wiederholungen der fünf Düngungsvarianten wurden nach Wieser et al. (1998) durchgeführt.

Zur statistischen Verrechnung (F-Test, einfacher und multipler t-Test) wurden die Gehalte der Proteinfractionen mit Hilfe der Regressionsgleichungen für gleiche N-Gehalte von 2,0 % berechnet.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Der Kornertrag lag mit Werten zwischen 47,7 und 49,9 dt/ha auf einem für Verhältnisse des ökologischen Landbaus befriedigenden Niveau (Tab. 1). Zwar entsprach die Ertragsdifferenz durch die Düngung in Höhe von 1,4-2,2 dt/ha in etwa denjenigen Ertragswirkungen von durchschnittlich 2 dt/ha, die KNITTEL et al. (1998) für S-Düngungsversuche im konventionellen Landbau fanden, jedoch waren die Unterschiede nicht signifikant. Da die gewählte S-Düngerform (Kalimagnesia) auch K und Mg enthält, kann davon ausgegangen werden, daß auch diese Elemente keine Ertragswirksamkeit besaßen. Die N-Gehalte unterschieden sich kaum. Extreme S-Gaben von 100 - 400 kg/ha erhöhten den S-Gehalt des ganzen Kornes zwar tendenziell, aber nicht signifikant von 0,140 % (Kontrolle) auf 0,147-0,148 % S. Damit unterschieden sich auch die N:S-Verhältnisse mit Mittelwerten zwischen 13,3 (200 kg S/ha) und 14,0 (Kontrolle und 400 kg S/ha) nicht. Weder der K- noch der Mg-Gehalt des Kornes wurde durch die Kalimagnesia Gaben beeinflusst. Während selbst extreme S-Gaben von 400

kg S/ha den S-Gehalt des ganzen Kornes nicht beeinflussten, genügte eine Gabe von 50 kg S/ha, um den S-Gehalt des Strohs von 0,087 % (Kontrolle) auf 0,131 % signifikant (um relativ 50,6 %) anzuheben (Tab. 2). Weitere Steigerungen der S-Gaben auf 200 und 400 kg S/ha steigerten die Gehalte noch einmal signifikant auf 0,150 bzw. 0,151 %. Schon eine S-Düngung von 50 kg/ha steigerte den S-Entzug von Korn + Stroh signifikant von 12,8 auf 17,2 kg/ha (Tab. 2). Dennoch wird aus diesen Zahlen deutlich, daß 1. die S-Aufnahme von Weizen angesichts der gedüngten S-Mengen marginal und ausgesprochen limitiert ist und 2. das Problem niedriger Korn-S-Gehalte von der Translokationsintensität mit bedingt ist. Die von HAGEL und SCHNUG (1997) und HAGEL et al. (1998) beobachtete Aufspaltung der Grundgesamtheit von Weizenproben aus der biologisch-dynamischen Praxis in weitere und engere N:S-Verhältnisse könnte somit nicht nur auf variierende S-Versorgung der Standorte hindeuten, sondern auch auf unterschiedliche S-Translokation (möglicherweise durch vorzeitiges Beenden der Translokation infolge N-Mangel). Die übrigen Mineralstoffgehalte des Strohs (P, Mg) wurden mit Ausnahme von K durch die Düngung nicht beeinflusst (Tab. 2).

Tab. 1: Kornerträge (dt/ha, 86 % TM), Mineralstoffgehalte (% TM) und N:S-Verhältnisse sowie Gehalte von Gliadin (GLI), Gesamt-Glutelin (GLUT) und HMW-Glutelin (HMW) von Weizen eines Schwefeldüngungsversuchs. Proteinfraktionen als Absorptionseinheiten, berechnet für gleiche N-Gehalte der Proben von 2,0 %. Die F-Teste für den multiplen t-Test waren nicht signifikant, die Signifikanzbuchstaben für HMW-Glutelin beziehen sich auf paarweisen Mittelwertsvergleich,  $\alpha=5\%$

kg S/ha	Ganzkorn								
	dt/ha	% N	% S	N:S	% K	% Mg	GLI	GLUT	HMW
0	47,7	1,96	0,140	14,0	0,38	0,083	1129	0,559	0,393 a
50	49,5	1,94	0,141	13,8	0,39	0,084	1120	0,559	0,386 ab
100	49,5	2,04	0,147	13,9	0,39	0,084	1120	0,553	0,373 ab
200	49,1	1,97	0,148	13,3	0,38	0,085	1136	0,537	0,361 b
400	49,9	2,07	0,148	14,0	0,38	0,089	1145	0,541	0,363 b

Tab. 2: Mineralstoffgehalte (% TM) von Stroh sowie S-Entzug (kg/ha) von Korn und Stroh (Ko+St), multipler t-Test,  $\alpha=5\%$

kg S/ha	Stroh				Ko+St
	% S	% P	% K	% Mg	S-Entzug
0	0,087 a	0,116	0,89 a	0,094	12,9 a
50	0,131 b	0,107	0,99 ab	0,091	17,2 b
100	0,135 bc	0,104	1,01 b	0,092	17,7 b
200	0,150 c	0,119	1,13 c	0,094	19,0 b
400	0,151 c	0,106	1,15 c	0,089	19,1 b



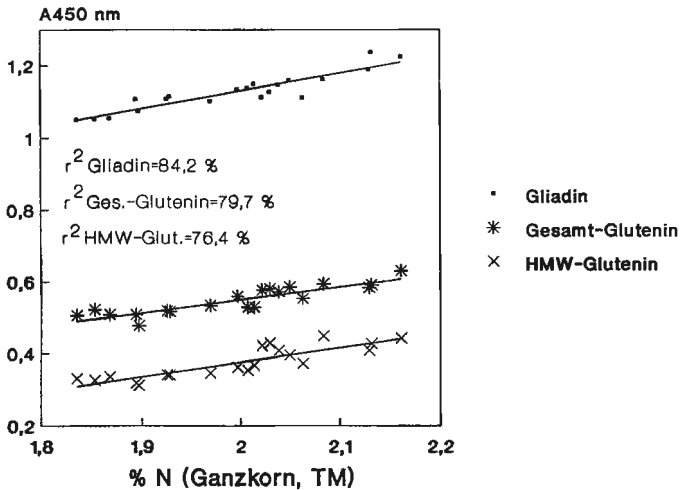


Abb. 1: Proteinfraktionen von Weizen (Ganzkorn) eines Schwefeldüngungsversuchs. (0-400 kg S/ha), A 450 nm= Absorptionseinheiten

Die Proteinfraktionen Gliadin, Gesamt- und HMW-Glutenin wiesen starke Beziehungen zum N-Gehalt auf (Abb. 1). Der F-Test des multiplen t-Testes für die auf einen einheitlichen N-Gehalt des Kornes von 2,0 % berechneten Fraktionen fiel negativ aus (Tab. 1). Der paarweise Mittelwertvergleich für HMW-Glutenin ergab allerdings, daß das Korn der Dünungsstufen 200 und 400 kg S/ha mit Absorptionseinheiten von 0,361 und 0,363 signifikant niedrigere Werte als die Kontrolle mit 0,393 Absorptionseinheiten aufwies. Damit wird im Prinzip die von WRIGLEY et al. (1984 a) sowie CASTLE und RANDALL (1987) beobachteten Veränderungen der HMW-Gluteninsynthese dahingehend bestätigt, daß nicht nur S-Mangel höhere Gehalte dieses Proteins induzieren kann, sondern auch hohe S-Gaben senkend wirken.

Mit steigender S-Düngung ergaben sich von 0,54 (Kontrolle) auf 0,37 N (400 kg S/ha) sinkende Dehnwiderstände des Klebers. Abb. 2 zeigt exemplarisch die Extensogramme der S-Dünungsstufen 0 und 400 kg/ha. Es erscheint bedeutsam, daß sie sich - analog zu den HMW-Glutenin-Gehalten des Ganzkorns - erst ab einer S-Gabe von 200 kg/ha signifikant von der Kontrolle unterschieden (Tab. 3). Allerdings unterschieden sich gemäß RP-HPLC-Analyse an Mischproben der Endospermmehle der Dünungsvarianten die Anteile an backtechnologisch wirksamem HMW-Glutenin nicht (Tab. 3). Auch die Anteile der anderen Glutenin- bzw. Gliadintypen, insbesondere die gewöhnlich Indikatorfunktion für S-Mangel besitzenden  $\omega$ -Gliadine, wurden durch die S-

Zufuhr nicht verändert (Tab. 3). In einer zukünftigen Arbeit soll deshalb geprüft werden, ob eventuell auch unterschiedliche Gehalte an freien Thiolverbindungen (Cystein, Glutathion) Ursache für die mit steigender S-Düngung sinkenden Dehnwiderstände sein könnten.

Tab. 3: N- und S-Gehalte, N:S-Verhältnisse von Endospermmehl und maximaler Dehnwiderstand (DW) von Kleber von Weizenproben eines Schwefeldüngungsversuchs. Multipler t-Test,  $\alpha = 5\%$ . RP-HPLC-Analysen von Mischproben (Endospermmehl) der Düngungsvarianten: Anteile (%) am Gesamtgliadin und -glutenin

kg S/ha	Endospermmehl											
	% N	% S	N:S	DW	Gliadin					Glutenin		
					$\omega 5$	$\omega 1,2$	$\Sigma \omega$	$\alpha$	$\gamma$	$\omega b$	HMW	LMW
0	1,80	0,103	17,5	0,54 a	3,9	4,5	8,4	49,4	42,2	3,7	21,9	74,4
50	1,77	0,103	17,2	0,52 ab	3,6	4,2	7,8	47,9	44,3	3,7	20,6	75,7
100	1,86	0,107	17,4	0,44 ab	3,7	4,4	8,1	47,8	44,1	3,8	21,6	74,6
200	1,83	0,100	18,3	0,44 bc	3,6	4,2	7,8	48,0	44,2	3,4	21,4	75,2
400	1,95	0,105	18,6	0,37 c	3,6	4,3	7,9	49,0	43,1	3,6	22,7	73,7

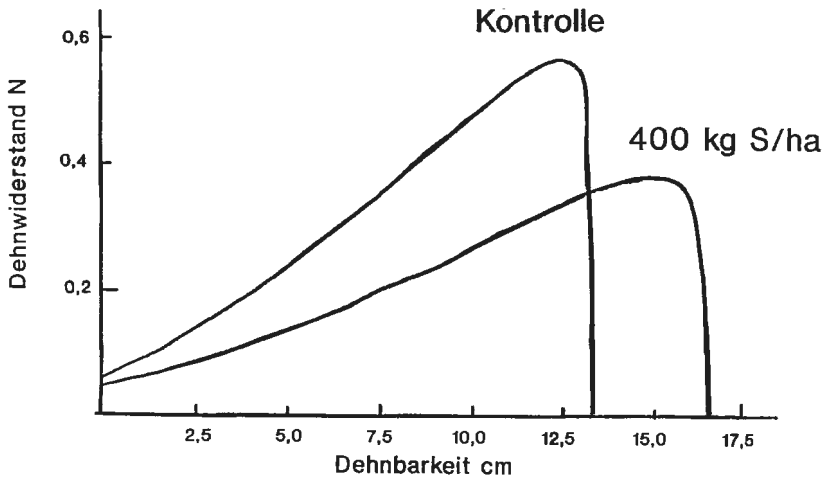


Abb. 2: Zugverhalten von Weizenklebern der Varianten 0 und 400 kg S/ha eines S-Düngungsversuchs

### Zusammenfassung

Weizen (Sorte Bussard) erhielt unter biologisch-dynamischen Anbauverhältnissen S-Gaben von 0, 50, 100, 200 und 400 kg/ha als Kalimagnesia. Erträge, N-, S-, K- und

Mg-Gehalte des Korns unterschieden sich nicht. Dagegen wurden die S-Gehalte des Strohs schon ab einer Gabe von 50 kg S/ha signifikant erhöht. Ab Mengen von 200 kg S/ha ergaben sich signifikant niedrigere Gehalte HMW-Glutenin sowie Dehnwiderstand des Klebers. Dagegen waren in der RP-HPLC-Analyse des Endospermmehls keine Unterschiede erkennbar.

## Literatur

- BLOEM, E., H. M. PAULSEN und E. SCHNUG (1995): Schwefelmangel nun auch in Getreide. DLG-Mitteilungen, Nr. 8, 18-19.
- BYERS, M., J. Franklin und S.J. SMITH (1987): The nitrogen and sulphur nutrition of wheat and its effect on the composition and baking quality of the grain. *Aspects of Applied Biology*, **15**, Cereal Quality, 337-344.
- CASTLE, S.L. und P.J. RANDALL (1987): Effects of sulfur deficiency on the synthesis and accumulation of proteins in the developing wheat seed. *Aust. J. Plant Physiol.*, **14**, 503-516.
- HAGEL, I. und E. SCHNUG (1997): Schwefelgehalte in biologisch-dynamischem Weizen. *Getreide, Mehl und Brot*, **51**, 201-202.
- HAGEL, I.; R. KIEFFER und E. SCHNUG (1998): Schwefelgehalte und Qualitätseigenschaften von Weizen aus biologisch-dynamischem und konventionellem Anbau. Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) e.V., XXXIII. Vortragsstagung, 23./24. März 1998, Dresden, 223-228.
- HANEKLAUS, S., E. EVANS und E. SCHNUG (1992): Baking quality and sulphur content of wheat. I. Influence of grain sulphur and protein concentrations on loaf volume. *Sulphur in Agric.* **16**, 31-34.
- KIEFFER, R., GARNREITER, F., BELITZ, H.-D. (1981): Beurteilung von Teigeigenschaften durch Zugversuche im Mikromaßstab. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **172**, 193-194.
- KNITTEL, H., G. PASDA und W. ZERULLA (1998): Einfluß der Schwefeldüngung mit Ammonsulfatsalpeter (ASS) auf den Ertrag und die Qualität von Winterweizen. *Mitt. Ges. Pflanzenbauwiss.*, **11**, 99-100.
- MOSS, H.J., C.W. WRIGLEY, F. MacRITCHIE und P.J. RANDALL (1981): Sulfur and nitrogen fertilizer effects on wheat. II Influence on grain Quality. *Aust. J. Agric. Res.*, **32**, 213-226.
- SCHNUG, E. (1991): Sulphur nutritional status of european crops and consequences for agriculture. *Sulphur in Agric.* **15**, 7-12.
- SCHNUG, E. und S. HANEKLAUS (1994 b): Sulphur Deficiency in brassica napus. *Biochemistry-Symptomatology-Morphogenesis- Wissenschaftliche Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode (FAL)*, Sonderheft 144.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS und D. MURPHY (1993): Impact of sulphur supply on the baking quality of wheat. *Aspects of Applied Biology* **36**, Cereal Quality III, 337-345.
- SCHNUG, E. und HANEKLAUS, S. (1992): Sulfur and light element determination in plant material by x-ray fluorescence spectroscopy. *Phyton* **32**, 123-126.
- SCHROPP, P. und H. WIESER (1994): Wirkung von HMW-Untereinheiten des Glutenins auf die rheologischen Eigenschaften von Weizenkleber. *DFA Bericht 1994*, 136-146.
- WIESER, H. (1996): A turbidimetric determination of gluten protein types in wheat flour. *DFA Bericht*, 122-132.
- WIESER, H., W. SEILMEIER und H.-D. BELITZ (1991): Klassifizierung der Proteinkomponenten des Weizenklebers. *Getreide, Mehl und Brot*, **45**, 35-38.
- WIESER, H., S. ANTES und W. SEILMEIER (1998): Quantitative determination of gluten protein types in wheat flour by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Cereal Chem.*, **75**, 664-650.
- WRIGLEY, C. W., D. L. DU CROS, J. G. FULLINGTON und D. D. KASARDA (1984a): Changes in polypeptide composition and grain quality due to sulfur deficiency in wheat. *J. Cereal Sci.* **2**, 15-24.
- WRIGLEY, D. L. DU CROS, H. J. MOSS, P. J. RANDALL, J. G. FULLINGTON und D. D. KASARDA (1984b): Effect of sulphur deficiency on wheat quality. *Sulphur in Agric.* **8**, 2-7.



## Proteinfractionen und Schwefelgehalte von Winterweizen aus konventionellem und biologisch-dynamischem Anbau des Erntejahres 1997

*I. Hagel<sup>1</sup> und E. Schnug<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institut für biologisch-dynamische Forschung, Brandschneise 5, D-64295 Darmstadt

<sup>2</sup>Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig

### **Abstract**

Wheat samples (varieties Rektor and Bussard) from biodynamic (n=40) and conventional (n=35) agriculture (harvest 1997) were analyzed for N- and S-content. Also a proteinfractionation was carried out. The biodynamic samples had significantly lower N:S-relations (14,9) than the conventional samples with 16,5. Via the fractionation of the proteins it was possible to differentiate between the two cultivation systems.

### **Einleitung**

Bereits in früheren Arbeiten wurde über Schwefelgehalte von Weizen aus biologisch-dynamischem und konventionellem Anbau (HAGEL und SCHNUG 1997, HAGEL et al. 1998 c) berichtet. Dabei zeigte sich an biologisch-dynamischem Erntegut der Jahre 1995 und 1996, daß die N:S-Verhältnisse des Korns auf deutlich unterschiedliche S-Versorgung bzw. S-Aufnahme der Standorte hinwiesen. Die Proteinfractionierung zur Differenzierung von Weizen unterschiedlicher Anbausysteme (HAGEL und SCHNUG 1999, HAGEL et al. 1998 d) wies besonders die Fraktion der Albumine und Globuline als geeignetes diagnostisches Mittel aus. Die genannten Aspekte sollten an Winterweizen aus biologisch-dynamischem und konventionellem Anbau der Ernte 1997 überprüft werden.

### **Material und Methoden**

Es wurden Winterweizenproben (Sorten Rektor und Bussard) aus biologisch-dynamischer (n=40) und konventioneller Praxis (n=35) der Ernte 1997 untersucht. Die N-Bestimmung im Ganzkornschrot (TM) erfolgte nach der Kjeldahlmethode. Schwefel wurde nach SCHNUG und HANEKLAUS (1992) mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt. Die Angabe der Rohproteingehalte (Nx5,7) erfolgte auf Trockensubstanzbasis. Die Proteinfractionierung des sehr fein vermahlenden (Ultrazentrifugal-mühle ZM1, Fa. Retsch, 0,12 mm Sieb) ganzen Korns erfolgte nach WIESER (1996). Der N-Gehalt der Fraktion der Albumine und Globuline und des Rückstands wurde nach Kjeldahl quantifiziert. Dazu wurde der Rückstand zur Entfernung des N-haltigen Tris-Puffers zweimal mit 50 % 2-Propanol gespült. Da die Ergebnisse der Proteinfractionierung in enger Beziehung zum N-Gehalt des Korns standen, wur-

den sie zur statistischen Prüfung auf feste und damit vergleichbare N-Gehalte von 2,20 % (Rektor) und 2,35 % (Bussard) mit Hilfe der Steigungskoeffizienten der Regressionen umgerechnet und mittels t-Test geprüft.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Tausendkornmassen der Sorte Bussard waren mit 47,0 (Konv.) und 45,5 (Biol.-Dyn.) statistisch nicht verschieden. Bei der Sorte Rektor wiesen die Proben aus konventionellem Anbau mit 46,6 g allerdings einen hochsignifikant höheren Wert als die Proben aus biologisch-dynamischem Anbau mit 42,6 g auf.

Wie im Vorjahr lagen die N-Gehalte der biologisch-dynamischen Proben (Sorten Rektor und Bussard) mit Werten zwischen 1,45 und 2,41 % ( $\bar{x}=1,83$  %) z. T. sehr niedrig. Die Proben aus konventionellem Anbau deckten bezüglich der N-Gehalte einen im Vergleich zum Vorjahr erweiterten Bereich zwischen 2,07 und 2,85 % ab ( $\bar{x}=2,41$  %).

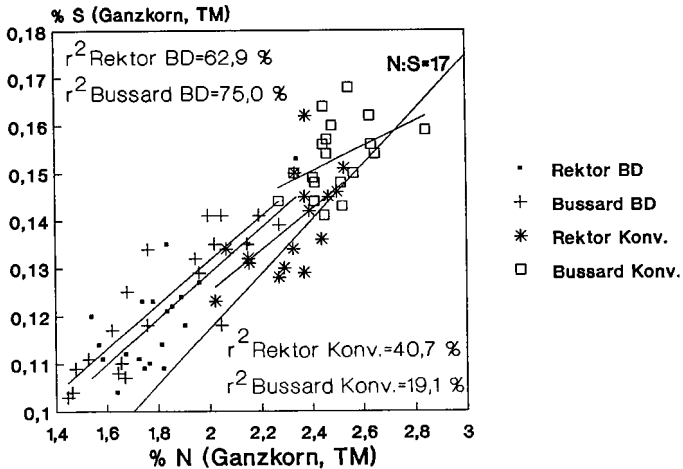


Abb. 1: Beziehungen zwischen N- und S-Gehalten von Weizen (Sorten Rektor und Bussard) aus biologisch-dynamischem und konventionellem Anbau, Ernte 1997

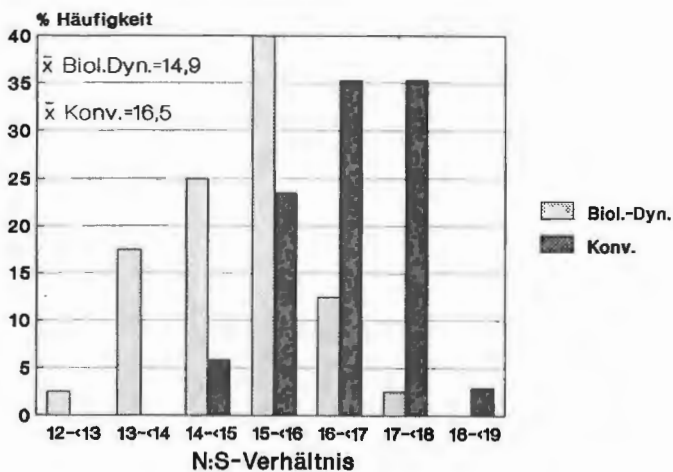


Abb. 2: Klassenverteilung in % der Grundgesamtheit der N:S-Verhältnisse von Weizen (Sorten Rektor und Bussard) aus biologisch-dynamischem und konventionellem Anbau

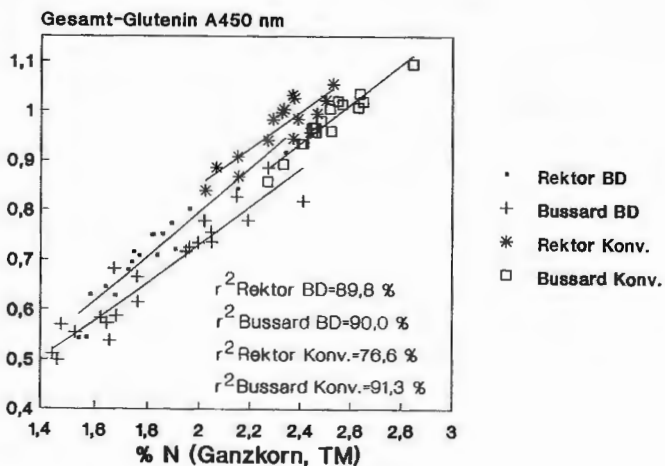


Abb. 3: Beziehungen zwischen N- und Gesamt-Glutenin-Gehalten von Weizen aus biologisch-dynamischem (BD) und konventionellem (Konv.) Anbau, Ernte 1997. A450 nm=Absorptionseinheiten

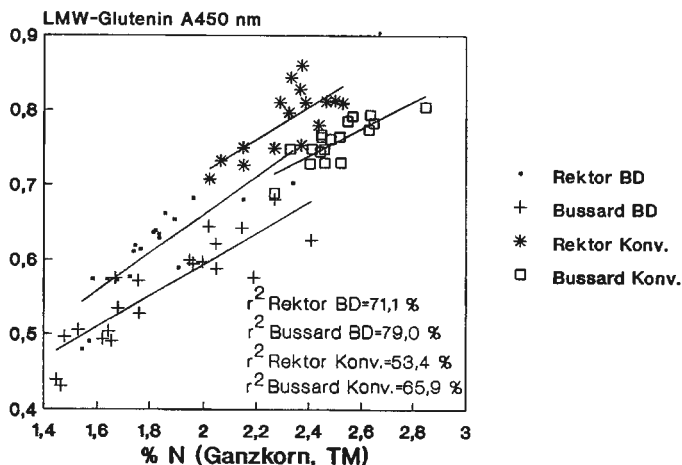


Abb. 4: Beziehungen zwischen N- und LMW-Glutenin-Gehalten von Weizen aus biologisch-dynamischem (BD) und konventionellem (Konv.) Anbau, Ernte 1997. A450 nm=Absorptionseinheiten

Die S-Gehalte stiegen mit dem N-Gehalt des Korns (Abb. 1). Die S-Gehalte fielen bei einem gegebenen N-Gehalt (von z. B. ca. 1,7 %, Bussard, biologisch-dynamisch) mit Werten zwischen 0,105 und 1,35 % S sehr variabel aus, was erneut auf die unterschiedliche S-Versorgung verschiedener Standorte hinweist (HAGEL und SCHNUG 1997). Da S im Gegensatz zu N in viel geringerem Maße aus den vegetativen Pflanzenorganen ins Korn verlagert wird, kommen hier neben einer schlechten S-Versorgung der Standorte auch Translokationsprobleme in Betracht.

Die mittleren N:S-Verhältnisse dieses Erntejahres unterschieden sich mit Werten von 14,9 (biol.-dyn.) und 16,5 (konv.) hochsignifikant (Abb. 2), was auf der intensiven Anwendung von S-freien (N-) Düngern im konventionellem Landbau beruhen dürfte. Sie lagen weiter als die des Vorjahres 1996 mit 14,1 und 15,9 (HAGEL et al. 1998 c). Die an biologisch-dynamischem Material der Ernten 1995 und 1996 beobachtete Differenzierung der N:S-Verhältnisse der Grundgesamtheiten in zwei Gruppen mit weiteren und engeren Verhältnissen (HAGEL und SCHNUG 1997, HAGEL et al. 1998 c) war allerdings weder am biologisch-dynamischen noch am konventionellen Probenmaterial zu erkennen (Abb. 2). Neben der generell schlechten Verlagerung von S ins Korn könnten im organischen Landbau zusätzlich Translokationsprobleme infolge N-Mangel (Notreife) eine Rolle bei der Gestaltung der N:S-Verhältnisse im Korn spielen. Möglicherweise verhinderten günstigere Vegetationsbedingungen im Erntejahr 1997 die in den Jahren 1995 und 1996 beobachteten Differenzierungen.

Tab. 1: Absolute und relative (Konv.= 100) Gehalte von Proteinfractionen von Weizen (Ganzkorn) bei N-Gehalten im Überschneidungsbereich der Grundgesamtheiten von 2,2 % (Rektor) und 2,35% (Bussard). Proben aus konventionellem (Konv.) und biolo-

gisch-dynamischem (BD) Anbau, Ernte 1997. AG= % Albumin- und Globulin-N von N<sub>t</sub>, A450= Absorptionseinheiten, Sig.=Signifikanzen: \*=P<5 %, \*\*=P<1 %

	Rektor				Bussard			
	abs.		rel.		abs.		rel.	
	Konv.	BD	BD	Sig.	Konv.	BD	BD	Sig.
% AG	26,9	26,6	98,7	-	24,8	25,1	101,0	-
Gliadin-N A450	1,052	1,044	99,2	-	1,146	1,127	98,3	**
Glutenin-N A450	0,922	0,855	92,7	**	0,916	0,866	94,5	**
LMW-Glutenin A450	0,761	0,71	93,3	**	0,732	0,667	91,1	**
HMW-Glutenin A450	0,587	0,566	96,4	-	0,704	0,669	95,0	**
% Rückstands-N	14,8	14,3	96,4	*	14,4	14,4	99,7	-

Die Gehalte der verschiedenen Proteinfractionen waren sehr eng zum N-Gehalt des Korns korreliert (das gemittelte Bestimmtheitsmaß betrug 72,0 %) und illustrierten damit die bekannte geringe Beeinflussbarkeit der Samenproteine von anderen als genetischen Faktoren (KILLERMANN et al. 1998, SPECK und LEIST 1998). Die in den Erntejahren 1993-1996 beobachtete Differenzierungsmöglichkeit von Weizen unterschiedlicher Anbausysteme anhand des Gehaltes an Albumin- und Globulin-N (HAGEL et al. 1998 d, HAGEL und SCHNUG 1999) bestätigte sich an diesen Proben der Ernte 1997 nicht (o. Abb., Tab. 1). Weitere Untersuchungen müssen prüfen, ob und ggf. welche Faktoren (Witterungseinflüsse etc.) hier in Betracht kommen. Auf die Bedeutung höherer Gehalte an Albumin- und Globulin von Weizensorten für den biologisch-dynamischen Anbau wurde hingewiesen (HAGEL et al. 1998 a, b). - Dagegen wiesen beide Sorten Rektor und Bussard aus biologisch-dynamischem Anbau hochsignifikant niedrigere Glutenin- sowie LMW-Glutenin-Gehalte auf als die Vergleichsgruppen aus konventionellem Anbau (Abb. 3 und 4, Tab. 1). Nicht durchgängig für beide Sorten differenzierten vereinzelt auch andere Parameter (Gliadin, HMW-Glutenin, Rückstands-N) die Anbauarten (Tab. 1). Damit ergäbe sich zusammen mit einem vorgeschalteten Arbeitsgang zur elektrophoretischen Sortendifferenzierung die Möglichkeit, unbekannte Proben verschiedener Anbausysteme zuzuordnen. Solche Verfahren wären sowohl mit Blick auf eine Qualitätssicherung des Biomarktes, dessen starke Ausweitung von der Bundesregierung angestrebt wird (BMELF-Informationen 1999), wünschenswert.

Denn neben einem zu geringen Angebot an Bioware sowie einem zu hohem Produktpreis sind für viele Verbraucher Zweifel an der Echtheit der Produkte ein Hindernisgrund gegen eine Kaufentscheidung. Urteile über die Nahrungsqualität der so evt. differenzierten Produkte können mit diesem Verfahren jedoch nicht getroffen werden.

Bei der Bilanzierung aller Proteinfractionen ist bei den biologisch-dynamischen Proben eine Lücke erkennbar, da diese bei gleichem N-Gehalt fast ausnahmslos niedrigere Gehalte als die konventionellen Proben aufwiesen (Tab. 1). Als mögliche Ursachen kommen mit Blick auf die Proteine u.a. unterschiedliches Denaturierungsverhalten bei der Fällung sowie durch Düngung (Anbauart) bedingter unterschiedlicher Amidierungsgrad in Frage.



## **Zusammenfassung**

Weizenproben der Sorten Rektor und Bussard aus biologisch-dynamischem (n=40) und konventionellem Anbau (n=35) der Ernte 1997 wurden auf N- und S-Gehalt untersucht sowie einer Proteinfractionierung unterzogen. Die biologisch-dynamischen Proben wiesen mit 14,9 hochsignifikant engere mittlere N:S-Verhältnisse auf als die konventionellen Proben mit 16,5. Die Proteinfractionierung ermöglichte die Differenzierung der beiden Anbausysteme.

## **Literatur**

- BMELF-Informationen (1998): Funke: Ökolandbau stärken - Vermarktung verbessern. Nr. 5/99, 1.
- HAGEL, I.; SCHNUG, E. (1997): Schwefelgehalte in biologisch-dynamischem Weizen. Getreide, Mehl und Brot **51**; 201-202.
- HAGEL, I., H. SPIESS und E. SCHNUG (1998 a): Steigerung des ernährungsphysiologischen Wertes von Weizen für ökologischen Landbau. 110. VDLUFA-Kongreß, 14.-18.9.1998, Gießen, 235-238.
- HAGEL, I.; SPIESS, H. und E. SCHNUG (1998 b): Proteinqualität alter und moderner Winterweizensorten und -zuchtstämme. Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) e.V., XXXIII. Vortragstagung, 23./24. März 1998, Dresden, 165-170.
- HAGEL, I.; R. KIEFFER und E. SCHNUG (1998 c): Schwefelgehalte und Qualitätseigenschaften von Weizen aus biologisch-dynamischem und konventionellem Anbau. Deutsche Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) e.V., XXXIII. Vortragstagung, 23./24. März 1998, Dresden, 223-228.
- HAGEL, I., J. RAUPP und E. SCHNUG (1998 d): Proteinfractionierung von Weizen eines Langzeitversuches mit mineralischer und organischer Düngung sowie Anwendung der biologisch-dynamischen Präparate. 110. VDLUFA-Kongreß, 14.-18.9.1998, Gießen, 231-234.
- HAGEL, I. und E. SCHNUG (1999): Proteinfractionierung zur Differenzierung von Winterweizen aus konventionellem und biologisch-dynamischem Anbau. 5. Wissenschaftstagung zum Ökologischen Landbau, Berlin, (im Druck).
- KILLERMANN, B., BRÖNNECKE, V., ZIMMERMANN, G. (1998): Einfluß hochmolekularer Glutenin-Untereinheiten und D-Zonen Gliadine auf die Backqualität deutscher Weizensorten. Schriftenreihe der LBP, Heft 2/98.
- SCHNUG; E. und HANEKLAUS, S. (1992): Sulfur and light element determination in plant material by x-ray fluorescence spectroscopy. *Phyton* **32**, 123-126.
- SPECK, B. und LEIST, N. (1998): Sortenbestimmung an Saatgut von Gemüsearten mittels Elektrophorese. VDLUFA Schriftenreihe 49, Kongreßband 1998, 59-62.
- WIESER, H. (1996): A turbidimetric determination of gluten proteintypes in wheat flour. *DFA Bericht*, 122-132.



## **Ernährungsphysiologische Qualität von ökologisch und konventionell angebauten Kartoffeln-Ernte 1997**

*J. Prugar, J. Turnerova, J. Zrust, J. Prichystalova*

Forschungsinstitut für Pflanzenproduktion, Prag 6, Ruzyne, 161 06, Forschungsinstitut für Kartoffelbau, Havlickuv Brod, 580 03, Tschechische Republik

The nutritional quality of potato cultivars from ecological and conventional farming systems – 1997

Research Institut of Crop Production, 161 06 Prague 6 – Ruzyne, Research Institut of Potatoes, Havlickuv Brod, Czech Republic

### **Abstract:**

It was found that the potatoes grown ecologically provided tubers with the significantly lower content of nitrates and the tendency toward higher content of ascorbic acid. The levels of glykoalkaloides / solanin and chaconin /, starch, dry matter and sensoric properties were varying.

### **Ziel der Arbeit:**

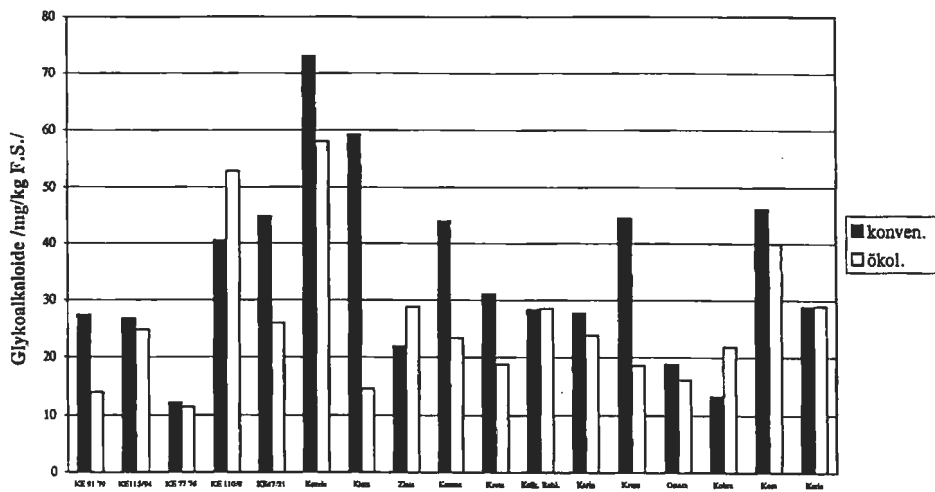
Vergleich der Qualität von Kartoffelsorten die auf verschiedene Weise angebaut wurden.

Aus mehrjährigen Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen entnehmen:

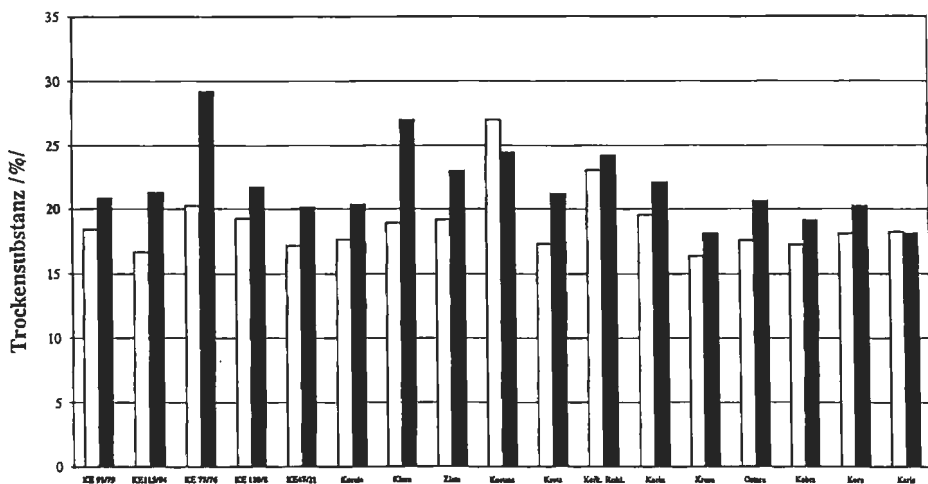
Ökologische Varianten bieten Kartoffelknollen mit signifikant niedrigerem Nitratgehalt und einer Tendenz zu höherem Ascorbinsäuregehalt. Der Glykoalkaloide-Gehalt, der Stärkegehalt, die Trockensubstanz und der sensorische Wert schwanken in beiden Richtungen.

Die Erträge von den ökologisch angebauten Kartoffeln sind bedeutend niedriger.

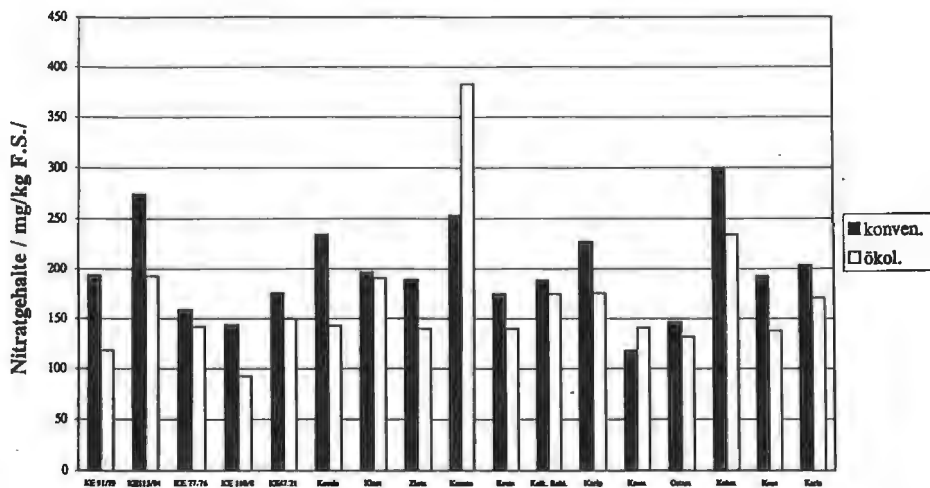
Vergleich der Glykoalkaloide-Gehalte bei der ökol. und konven. Produktion  
/1997/



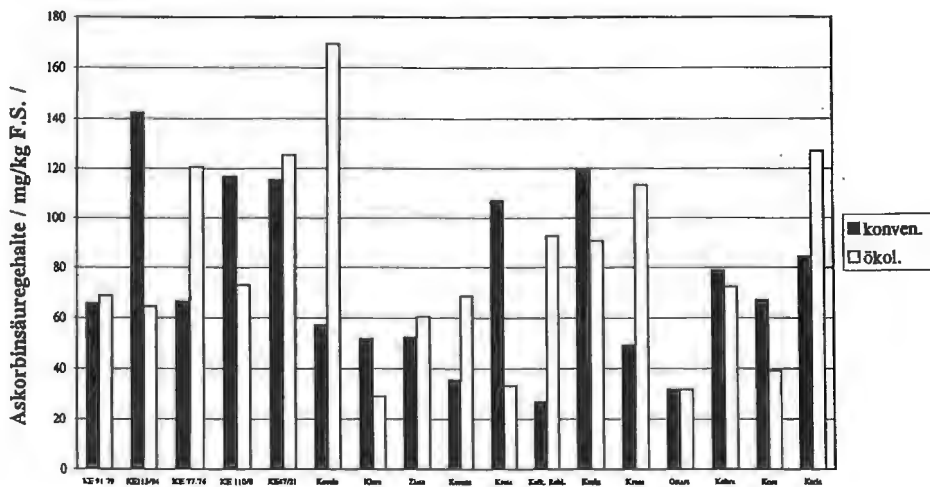
Vergleich der Trockensubstanzgehalte bei der ökol. und konven.  
Produktion /1997/



Vergleich der Nitratgehalte bei der ökol. und konven. Produktion  
/1997/



Vergleich der Ascorbinsäuregehalte bei der ökol. und konven. Produktion  
/1997/







## **Wachstum und Qualität (Nährstoffgehalte) von koreanischem und amerikanischem Ginseng nach Mykorrhizainokulation**

*Sabine Domey und Hans Bergmann<sup>1)</sup>*

Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft  
Naumburger Str. 98  
07743 Jena

<sup>1)</sup> Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Biologisch-Pharmazeutische Fakultät  
Institut für Ernährung und Umwelt  
Naumburger Str. 98  
07743 Jena

### ***Growth and quality (nutrient content) of Korean and American ginseng after mycorrhization***

*Both mycorrhizal fungi *Glomus intraradices* and *Glomus albidum* differently influenced the growth and protein content of *Panax ginseng* and *Panax quinquefolius*. *Gl. intraradices* rather diminished the root and shoot growth of *P. ginseng*, whereas *Gl. albidum* increased these two parameters in *P. quinquefolius*. *Gl. albidum* had no significant effect on the amino acid composition in *P. quinquefolius* roots, however, the concentration of proline and arginine in mycorrhizal roots of *P. ginseng* was decreased compared to uninoculated ones. VAM inoculation resulted in a better P and K uptake in shoots of *P. ginseng* or in roots of *P. quinquefolius*, respectively. While *Gl. intraradices* also particularly increased the Mn and Al accumulation in shoots of *P. ginseng*, *Gl. albidum* reduced the concentration of these elements in roots of *P. quinquefolius*. *P. ginseng* could accumulate very high concentrations of Fe and Al in the shoots compared to *P. quinquefolius* and other European crop plants.*

*Author's address: Dr. Sabine Domey, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL), Naumburger Str. 98, 07747 Jena-Zwätzen*

### **Einleitung**

Der seit einigen Jahren auch in Deutschland (Walsrode) betriebene großflächige Anbau von koreanischem Ginseng (*Panax ginseng*) sowie die Gründung des Ginsengverbandes 1995, der mehr als 50 Hobbygärtner und Vollerwerbslandwirte in sich vereinigt, zeugen auch bei uns von dem wachsenden Interesse an der "Wunderdroge" Ginseng. Vermag Ginseng doch vor allem aufgrund der in ihm

enthaltenen Ginsenoside (Triterpensaponine), aber auch aufgrund verschiedener Oligopeptide, Aminosäuren, Sterine, Fettsäuren, Zucker, ätherischer Öle, Vitamine, Enzyme, Phosphatide, Makro- und Mikroelemente eine Vielzahl stimulierender Wirkungen auf einige Gewebe und Organe des Menschen bis hin zur stressabschwächenden und antikanzerogenen Wirkung zu entfalten (BAE 1978). Für eine uneingeschränkte Entwicklung des Ginsengs ist ein Boden mit hohem Gehalt an organischer Substanz und guter Nährstoffversorgung, insbesondere mit Kalium, über 4 bis 6 Jahre Voraussetzung. Eine reichliche mineralische Düngung ist schädlich. Da bekannt ist, dass die vesikulär-arbuskuläre Mycorrhiza (VAM) in Böden mit mangelndem Nährstoffgehalt zu einer verbesserten P-, K-, N- und Mikroelementversorgung der Pflanze führt (TINKER 1978, MÄDER 1996), sollte in dieser Arbeit geklärt werden, inwiefern VAM-Pilze in der Lage sind, die Ginsengwurzel zu besiedeln und vorhandene Nährstoff- bzw. Elementreserven des Bodens besser für die Pflanze zu erschließen. Welche Konsequenzen das für das Wachstum und die Qualität von Ginseng hat, galt es in diesem Zusammenhang herauszufinden.

### **Material und Methoden**

Für die o.g. Untersuchungen wurden jeweils drei einjährige (ca. 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> - 5 Monate alte) Ginsengpflanzen aus einem Gefäßversuch (*Panax ginseng* = koreanischer Ginseng) und einem Kleinparzellenversuch (*Panax quinquefolius* = amerikanischer Ginseng) untersucht, die aus stratifizierten Samen gezogen und im Frühjahr mit den Pilzstämmen *Glomus intraradices* (für *P. ginseng*) bzw. *Glomus albidum* (für *P. quinquefolius*) inokuliert worden waren. Die Kontrollpflanzen blieben unbeimpft. Im Gefäßversuch wurde sterilisierter Mischboden (pro Gefäß 2,5 l lehmiger Sand, der zu einem Drittel mit Nährkompost versetzt worden war) und im Parzellenversuch ein sterilisierter Niedermoorboden eingesetzt (Parzellengröße: 1 m x 0,5 m). Als Qualitätsparameter dienten die Wurzel- und Sprossfrischmasse, der Makro- und

Mikroelementgehalt im Spross (*P. ginseng*) bzw. in der Wurzel (*P. quinquefolius*) und der Eiweißgehalt von Spross und Wurzel. Ferner sollte untersucht werden, ob eine VAM-Infektion die Aminosäurezusammensetzung der Eiweiße in den Wurzeln beeinflusst.

Die VAM-Infektion der Wurzeln wurde nach der Methode von PHILLIPS und HAYMAN (1970) nach der Ernte untersucht. Die Bestimmung des Proteingehalts der Wurzeln und Sprosse erfolgte nach der Methode von LOWRY (1951), die Bestimmung der proteinogenen Aminosäuren mittels Ninhydrinmethode. Die Makro- und Mikroelementgehalte im Pflanzenmaterial sowie die pflanzenverfügbaren Gehalte an P, K, Mg und die Gesamtmikroelementgehalte im Boden wurden nach den entsprechenden Methodenvorschriften der VDLUFA erfasst.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Die verschiedenen Ginsengpflanzen aus den Gefäßen und Parzellen waren gut entwickelt und erfolgreich mit den Mykorrhizapilzen *Glomus intraradices* bzw. *Glomus albidum* infiziert.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, beeinflussten die Mykorrhizastämme die beiden Ginsengspecies unterschiedlich. Während *Glomus intraradices* beim koreanischen Ginseng eher zu Ertragsdepressionen und geringeren Eiweißgehalten in Wurzel und Spross führte, hatte eine Beimpfung des amerikanischen Ginsengs mit *Glomus albidum* ein besseres Wachstum, insbesondere der Wurzeln, und höhere Eiweißgehalte zur Folge, was anhand bekannter Mykorrhizastudien an anderen Pflanzenarten auch zu vermuten war.

Die Untersuchungen zur Aminosäurezusammensetzung in den Eiweißextrakten der Wurzeln (Tabelle 3) zeigten bei *P. quinquefolius* kaum Veränderungen durch Mykorrhizabehandlung. Deutlich höhere Gehalte wurden dadurch lediglich im Arginingehalt festgestellt. Größere Veränderungen in der Aminosäurezusammen-



setzung bewirkte dagegen *Glomus intraradices* in den Wurzeln von *P. ginseng*, so u.a. in den Arginin- und Prolinegehalten, die durch VAM-Behandlung abnahmen. Ob dieses Verhalten mit der Auslösung von Stressmechanismen in Beziehung gebracht werden kann, muss hier zunächst unbeantwortet bleiben.

Tabelle 1 Vergleichende Untersuchung der Bodenelementgehalte und des pH-Wertes des Bodens nach Wachstum von mykorrhiziertem und nicht mykorrhiziertem Ginseng

Bodenuntersuchungsparameter	Kontrollboden nach Bewuchs mit <i>P. ginseng</i> ohne VAM	Boden nach Bewuchs mit <i>P. ginseng</i> mit VAM	Kontrollboden nach Bewuchs mit <i>P. quinquef.</i> ohne VAM	Boden nach Bewuchs mit <i>P. quinquef.</i> mit VAM
pH-Wert	6,6	6,5	6,4	6,4
P <sub>CAL</sub> (mg/100 g)	13,6	13,8	4,6	4,5
K <sub>CAL</sub> (mg/100 g)	37,2	39,2	27,0	27,0
Mg (mg/100 g)	16,0	16,8	30,4	30,3
Fe (g/kg)	11,4	11,1	11,6	12,2
Al (g/kg)	11,7	10,7	4,2	4,4
Cu (ppm)	33,2	31,5	56,5	49,5
Mn (ppm)	514,9	503,0	406,0	410,0
Zn (ppm)	133,4	110,5	20,6	41,6

Tabelle 2 Einfluss einer VAM-Inokulation auf die Frischmasse und den Proteingehalt von einjährigem *Panax ginseng* aus einem Gefäßversuch und von einjährigem *Panax quinquefolius* aus einem Parzellenversuch

Variante	Frischmasse pro Pflanze (g)		Proteingehalt nach LOWRY (%TM)	
	Wurzel	Spross	Wurzel	Spross
<i>P. ginseng</i> unbeimpft	0,24	0,25	9,1	11,8
<i>P. ginseng</i> + <i>Gl. intraradices</i>	0,22	0,19	6,3	9,7
<i>P. quinquefolius</i> unbeimpft	0,49	0,23	5,8	9,6
<i>P. quinquefolius</i> + <i>Gl. albidum</i>	0,93	0,26	7,4	10,6

TM...Trockenmasse

In Bezug auf die Nährstoffversorgung der Pflanze konnte sowohl *Gl. intraradices* im Spross von *P. ginseng* als auch *Gl. albidum* in der Wurzel von *P. quinquefolius* die P-

Tabelle 3 Aminosäurezusammensetzung in den Wurzeln von *Panax ginseng* und *Panax quinquefolius* nach Mykorrhizainfektion

Aminosäure	Aminosäuregehalt in g/100 g Protein <sub>(KJELDAHL)</sub>			
	<i>P. ginseng</i>	<i>P. ginseng</i> + <i>Gl. intraradices</i>	<i>P. quinquefolius</i>	<i>P. quinquefolius</i> + <i>Gl. albidum</i>
Asparagin	9,3	7,8	5,5	5,6
Threonin	2,8	2,6	3,1	2,7
Serin	2,3	2,4	3,1	2,8
Glutaminsre.	9,0	9,1	8,2	8,5
Glycin	2,6	2,9	3,6	3,8
Alanin	3,1	3,0	3,4	3,4
Valin	3,1	3,1	3,7	3,7
Isoleucin	2,5	2,3	3,3	3,1
Leucin	4,6	4,3	5,1	5,3
Tyrosin	2,1	-	3,2	3,0
Phenylalanin	3,6	3,1	4,2	3,8
Histidin	4,6	8,6	2,9	2,9
Lysin	4,5	4,6	3,9	4,1
Arginin	30,2	26,5	11,7	13,8
Prolin	2,3	-	2,9	2,8
n. b.	13,5	19,5	32,2	30,7

n. b.... nicht bestimmt

Tabelle 4 Vergleich des Gehalts verschiedener Makro- und Mikroelemente in den Sprossen von *Panax ginseng* sowie in den Wurzeln von *Panax quinquefolius* mit und ohne VAM-Infektion

Element	<i>P. ginseng</i> unbeimpft	<i>P. ginseng</i> + <i>Gl. intraradices</i>	<i>P. quinquefolius</i> unbeimpft	<i>P. quinquefolius</i> + <i>Gl. albidum</i>
	Spross		Wurzel	
P (g/kg)	3,4	5,0	1,6	2,1
K (g/kg)	7,1	9,8	13,7	15,0
Mg (g/kg)	2,1	1,9	1,3	1,0
S (g/kg)	5,2	5,3	1,0	1,0
Ca (g/kg)	30,6	25,0	2,6	2,0
Na (g/kg)	5,6	4,4	0,14	0,09
Fe (g/kg)	0,9	1,3	0,04	0,03
Mn (mg/kg)	105	128	117	60
Al (mg/kg)	721	914	14	<5
Cu (mg/kg)	7,3	7,3	<1,0	1,7
B (mg/kg)	50,6	49,4	n. d.	n. d.
Mo (mg/kg)	0,5	0,5	n. d.	n. d.
Zn (mg/kg)	33,5	30,3	30,1	21,5

und K-Gehalte erhöhen (vgl. Tabelle 4), sogar in einem Boden mit einem guten P- und K-Versorgungszustand (Tabelle 1).

Während *Gl. intraradices* ebenso die Mn- und Al-Aufnahme in den Spross förderte, reduzierte *Gl. albidum* die Konzentration dieser Mikroelemente in den Wurzeln. Es ist unklar, inwieweit dieses Verhalten auf einen intensiveren Mikroelementtransport in den Spross zurückgeführt werden kann. Die beobachteten Veränderungen spiegelten sich auch in entsprechenden Veränderungen der Bodenelementgehalte wider (Tabelle 1).

Bemerkenswert ist der hohe Eisengehalt im Spross von *P. ginseng* (~ 1 g Fe/kg), der deutlich über den bei uns angebauten Kulturpflanzen von 20 - 300 mg/kg lag. Auch wenn verschiedene Pflanzenteile untersucht worden waren, konnten Unterschiede in der Fähigkeit zur Aluminiumakkumulation festgestellt werden. Im Vergleich zu *Panax quinquefolius* und europäischen Kulturpflanzen akkumulierte *Panax ginseng* deutlich höhere Aluminiummengen. Wir fanden im Spross Konzentrationen von 700 - 900 mg/kg, sehr hohe Konzentrationen im Vergleich zu anderen Species mit 200 - 400 mg/kg (BERGMANN 1988; MENGEL 1984), außer Tee mit 2 - 5 g/kg (MENGEL 1984). Es ist aber bekannt, dass auch *P. quinquefolius* hohe Mn- und Al-Gehalte im Boden und in der Pflanze tolerieren kann.

#### Literatur

- Bae, H.W., 1978: Korean Ginseng. Ed. H.W. Bae, Korea Ginseng Research Institute, Republik of Korea, Second Edition, 272.
- Bergmann, W., 1988: Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. Hrsg. Werner Bergmann, VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 2. Aufl.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J., 1951: Protein measurement with the Folin-Phenol reagent. *J. Biol. Chem.* **193**: 265-275.
- Mäder, P., 1996: Stickstoffversorgung durch Mycorrhizapilze. *Ökologie und Landbau* 24. Jg. 1, 36.
- Mengel, K., 1984: Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. VEB Gustav-Fischer-Verlag Jena, 6. Aufl.
- Phillips, J.M., Hayman, D.S., 1970: Improved procedure for clearing roots and staining parasitic and vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi for rapid assessment of infection. *Trans. Brit. Mycol. Soc.* **55**: 158-162.
- Tinker, P.B., 1978: Effects of vesicular-arbuscular mycorrhiza on plant nutrition and plant growth. *Physiol. Vegetable* **16**: 743-751.



## Lagerungsverhalten Resistenter Pillnitzer Apfelsorten

G. Wustmann

Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Fachbereich Gartenbau und Landespflege  
Dresden-Pillnitz

### *Storage Behaviour of Apple Cultivars from the Pillnitz resistance program*

*The storage behaviour of apple cultivars with multiple resistances under CA-conditions has been investigated for several years. The cultivars are those of the Re-series: 'Reanda', 'Renora' and 'Rewena'. They show a lower respiration rate and a clearly lower ethylene emanation compared with apples of the cultivar 'Golden Delicious'.*

*The apples of the cultivars 'Reanda' and 'Rewena' already produce ethylene at the beginning of the storage period, 'Renora' only after 60 storage days. This corresponds with the later picking and eating time.*

*The results of the fruit analysis show the good storage capability of the investigated apple cultivars.*

*Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Fachbereich Gartenbau und Landespflege  
PF 540137, 01311 Dresden*

Die Einführung neuer Apfelsorten in die Praxis erfordert Kenntnisse über ihre Lagerungseignung. Das Ziel dieser Arbeit ist, das Lagerungsverhalten mehrfachresistenter Sorten aus dem Pillnitzer Sortiment unter CA-Bedingungen zu prüfen und mit der bewährten Sorte 'Golden Delicious' zu vergleichen.

### Material und Methoden

Apfelsorten	Ernte und Einlagerung
'Reanda', 'Rewena'	Ende September
'Renora'	Anfang bis Mitte Oktober
'Golden Delicious'	Anfang Oktober

- CA-Lagerung bei 3 °C und 1 % CO<sub>2</sub> + 3 % O<sub>2</sub>
- Versuchszeitraum: 1996/97 bis 1998/99
- jährlich wechselnde Herkünfte

physikalische und chemische Analyse der Früchte	zerstörungsfreie Untersuchungen im Dauerversuch
Fruchtfleischfestigkeit	Atmung
Zuckergehalt	Ethenfreisetzung
Säuregehalt	

## Ergebnisse

### 1. Inhaltsstoffe und Fruchtfleischfestigkeit

mittlere Werte Ein/Auslagerung (April)	Reanda	Renora	Rewena	Golden Delicious
Zucker (%)	13,5/13,5	12,8/13,8	13,0/12,7	14,0/13,7
Säure (mg/100 ml)	1000/ 600	1050/ 640	1050/ 640	730/420
Festigkeit (N)	28/15	39/26	26/18	32/16

### 2. Atmung und Ethenfreisetzung

Die Atmung der Äpfel aus dem Re-Sortiment bleibt während der gesamten Lagerung auf niedrigem Niveau.

	Reanda	Renora	Rewena
Respiration mg CO <sub>2</sub> /kg h	3,7 +/- 0,4	2,9 +/- 0,3	2,7 +/- 0,4

Die Respirationskurven für die Re-Sorten durchlaufen kein Maximum. Dagegen steigt bei 'Golden Delicious' die Respiration ab Mitte Dezember von 2,2 +/- 0,5 auf 4,2 +/- 0,6 mg CO<sub>2</sub>/kg h an.

Im Vergleich zu 'Golden Delicious' ist die Ethenfreisetzung der Re-Sorten während der Lagerung gering (Abb. 1). Allerdings weisen sie sortentypisch geprägte Kurvenverläufe auf, die nahezu unabhängig sind vom Jahr, Standort und entsprechend den Anbaubedingungen (Abb. 2-4).

### **Bewertung der Ergebnisse**

Die resistenten Apfelsorten 'Reanda', 'Renora' und 'Rewena' weisen eine gute Lagerungseignung unter praxisüblichen CA-Bedingungen auf. Ihre relativ geringe Respiration und Ethenfreisetzung setzen die Gefahr physiologischer Erkrankungen sehr stark herab.

Die sortentypische Ethenfreisetzung unterstreicht den Charakter der Früchte: Während 'Reanda' und 'Rewena' bereits zu Beginn der Lagerung geringe Mengen Ethen entwickeln, setzt 'Renora' erst nach 60 Lagertagen deutliche Mengen frei, was mit dem vergleichsweise späten Erntetermin und der erst im Dezember einsetzenden Genussreife korrespondiert. Demgegenüber ist 'Reanda' bereits zur Baumreife Ende September genussreif.

Die Ergebnisse der Fruchtanalyse nach 200 Lagertagen belegen die gute Qualität der Früchte: 'Renora' zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Fruchtfleischfestigkeit aus. Die Säuregehalte der untersuchten Re-Sorten sind gegenüber 'Golden Delicious' deutlich höher.

### **Literatur**

Fischer, M., 1995. Farbatlas Obstsorten. Ulmer-Verlag, Stuttgart

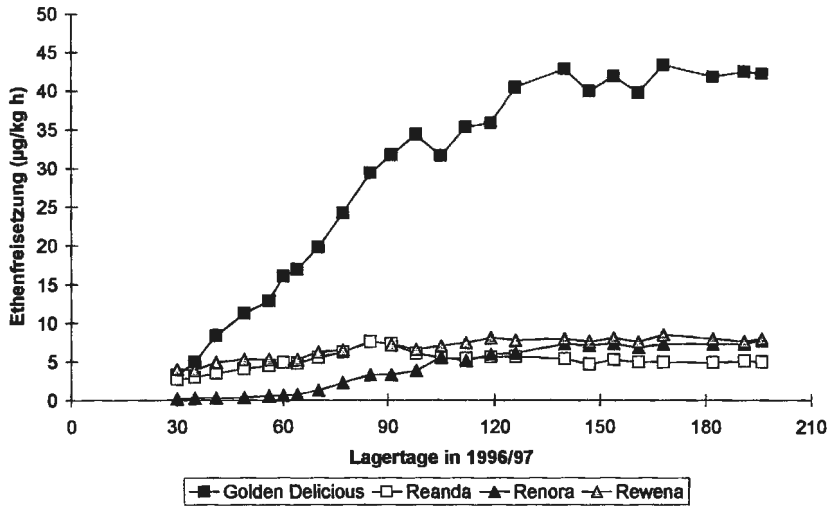


Abb. 1: Vergleich der Ethenfreisetzung für verschiedene Apfelsorten

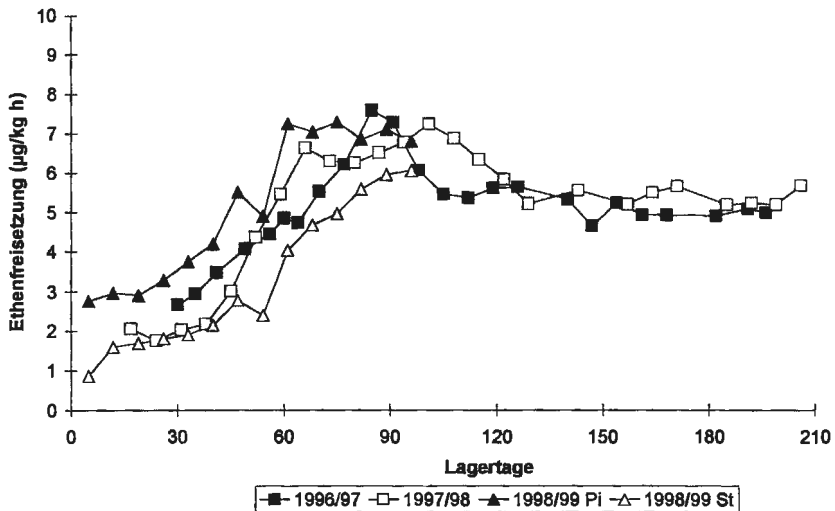


Abb. 2: Ethenfreisetzung von Äpfeln der Sorte 'Reanda'

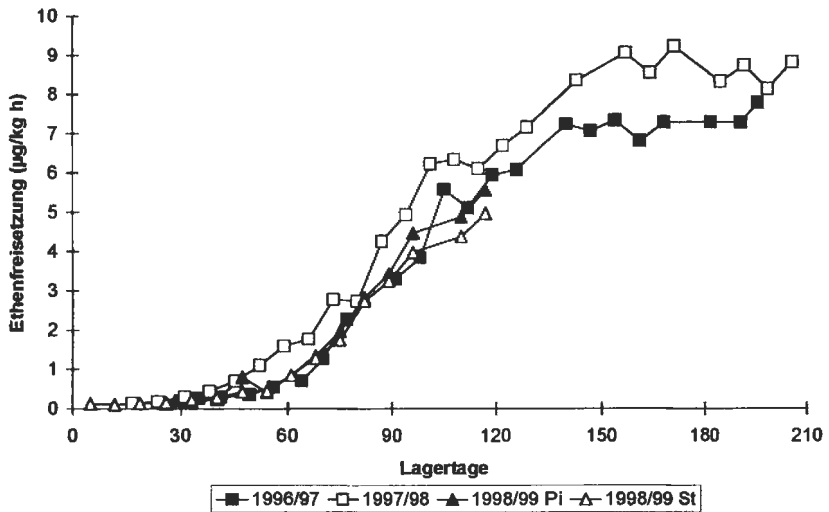


Abb. 3: Ethenfreisetzung von Äpfeln der Sorte ‚Renora‘

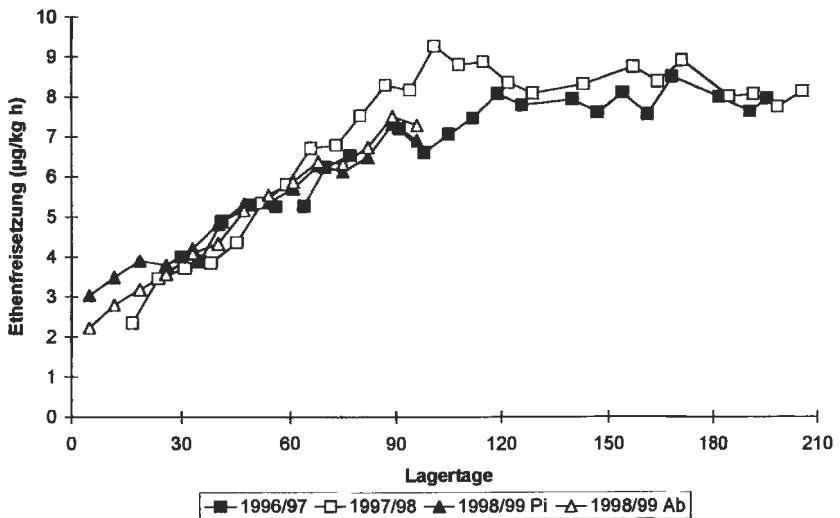


Abb. 4: Ethenfreisetzung von Äpfeln der Sorte ‚Rewena‘







## Volumenelastizitätsverhalten unversehrter Apfelfrüchte während der Kaltlagerung

*Jan Goliáš*

Institut für Nacherntetechnologie gartenbaulicher Produkte  
Mendel Universität für Land- und Forstwirtschaft Brno, CZ-691 44 Lednice,  
Tschechische Republik

*In the contribution the total compression of intact fruits and the bulk modulus ( $K$ ) was measured. For apple varieties the evaluated parameter  $K$  significantly differs during cooling storage. The computed parameters of exponential equations describe the maturation of fruits and the decrease of transpiration water. Supported by the National Agency for Research in Prague (Grant No. EPO 960996030).*

### 1. Einleitung

Reife und Qualität frischer Früchte lassen sich über die Textur des Gewebes messen. Verschiedene Methoden eignen sich für diese Bestimmung der Fruchtfestigkeit. Meistens wird ein Kraftdeformationsdiagramm bei Druckbeanspruchung der Frucht durch einen zylindrischen Stempel aufgenommen. Der Kraftdeformationsverlauf wird nach einem mehr oder weniger linearen Anstieg durch einen auffälligen Absatz gekennzeichnet. Dieser Bereich kann mit der bei elastischen Werkstoffen bekannten Streckgrenze verglichen werden. Man bezeichnet ihn in Anlehnung daran als biologische Streckgrenze, die ein Maß für die Fruchtfleischfestigkeit ist. Penetrometrische Werte wurden zuerst von Magness-Taylor (1925) beschrieben und werden als ein effektiver Index während der Reife von fleischigen Früchten auf dem Baum und während der Nacherntelagerung betrachtet.

Das Studium von mechanischen Eigenschaften allgemein besteht in der Messung von Druck (stress) und Deformation (strain) über die Zeit während verschiedener Versuchsbedingungen. In idealen elastischen Körpern kann man die innere

Spannung und Deformation (Gesetz von Hook) mit einigen unab-hängigen Parametern in Form des Young Modulus der Elastizität, Poissonsnummer, unterscheiden.

Ein kompliziertes Modell stellt die Obstfrucht dar, deren Verhalten unter Belastung (Verformung) aufgezeichnet wird, wobei die Geschwindigkeit der Belastung eine veränderbare Versuchsvariable dargestellt. Bei einer homogenen Deformation, wie dem hydrostatischen Druck auf den unversehrten Frucht-körper (bulk compression) entsteht eine gleichmässige kompressive Spannung auf die Oberfläche der Frucht.

Eine hydrostatische Druckerhöhung läßt sich entweder mit dem Druckkolben oder per Gasdruck über Ventile erzeugen. Volumenänderungen des untersuchten Körpers werden von kalibrierten Skalen abgelesen. Für Apfelfrüchte genügen vergleichsweise niedrige Kompressionen. Die viskoelasti-schen Parameter werden nach dem Model von Kelvin abgeleitet.

In der vorliegenden Arbeit sollen die elastischen Parameter der unver-sehrten Apfelfruchteigenschaften während der Reife im Kühllager mit grossem und niedrigem Wasserverlust bei verschiedenen Sorten abgeleitet werden.

## 2. Methodik der Bestimmung des Volumenelastizitätsmodulus

### 2.1. Lagerungsbedingungen

Vier Sorten (Golden Delicious, Starkrimson, Jonathan, Idared) wurden bei 30°C Lagerungstemperatur gelagert, ein Teil in PE-Folien-Träger eingehüllt (Reduktion von Masseverlust). Lagerdauer: bis zu 200 Tage im Kühllager.

### 2.2. Gerät für die Volumenkompression

Prinzip: auf die mechanisch nicht beschädigte Frucht mit unversehrtem Fruchtkelch wird in wässrigem Medium ein Überdruck (98 kPa) hergestellt. Eine technische Voraussetzung ist, daß kein Wasser in den Fruchtkörper eindringt. Der allseitig wirkende Druck komprimiert das ursprüngliche Fruchtvolumen ( $V$ ) um  $\Delta V$  und dieser zeitabhängige Parameter wird gemessen.

Eine kompressive Deformation der Frucht ( $\epsilon$ ) bringt eine Verformung ( $\Delta V$ ) zum ursprünglichem Volumen ( $V$ ). Mit einem allseitig wirkenden Druck ergibt sich der Volumenelastizitätsmodulus ( $K$ ) nach der Gleichung:

$$K = \Delta p \cdot V / \Delta V \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

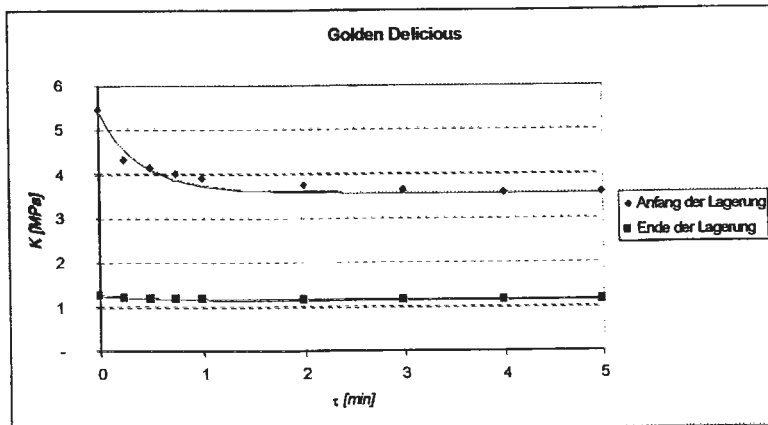
Bei  $\Delta p$  wird von dem Manometer ( $m$ ) ein bestimmter Überdruck im geschlossenen Gefäß erzeugt. Die Kompressibilität ( $B$ ) definiert man als

$$B = \Delta V / V \cdot \Delta p \quad [\text{MPa}^{-1}] \quad (2)$$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Zeitliche Messung des Volumenelastizitätsmodulus

Die Registration von  $\Delta V$  in der Zeit 0 Minuten kommt mit 5 Sekunden Verspätung an. Während der ersten Minuten hat die Verformung grössere Messwerte, die bis 5 Minuten zurückgehen, so dass sich bei 5 Minuten ein gleichmässiges Niveau einstellt. Nach zwei Minuten beeinflusst der Druck die viskoelastische Eigenschaften der Frucht nur noch begrenzt. Dies ermöglicht, den Parameter  $K_8$  leicht zu ablesen. Steht die Frucht in der Alterungsphase, dann zeigt die zeitliche Kompression, fast keine Änderungen (Abb. 2).



Kartoffelknollen zeigen K-Parameter die 3-mal grösser sind als für Starkrimson. In allen fleischigen Organen beschreibt man den zeitlichen Verlauf durch die Gleichung

$$K\tau = K_0 - (K_0 - K_\infty) \exp(-k \cdot \tau) \quad [\text{MPa}] \quad (3)$$

wobei sich  $t$  während der Reife und Alterung von Früchten vergrössert.

### 3.3. $K_0$ -Werte während der Alterungsphase

Änderungen von  $K_0$  ergeben sich nach der Gleichung :

$$K\tau = b \exp(-m \cdot \tau) \quad [\text{MPa}] \quad (4)$$

Bei den untersuchten Sorten stehen aus den Experimenten folgende Daten zur Verfügung :

	<b>b [Mpa]</b>	<b>m [Pa/Tage]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b><i>Starkrimson</i></b>	8,13	4,0	0,9057
<b><i>Golden Delicious</i></b>	5,40	6,8	0,9721
<b><i>Idared</i></b>	5,17	2,6	0,8422
<b><i>Jonathan</i></b>	5,33	3,8	0,8930

Die Sorte Starkrimson zeigt den grössten  $K_0$  am Anfang der Lagerung, die drei anderen Sorte haben Parameter auf ähnlichem Niveau. Andererseits zeigt Golden Delicious den grössten Wert für den Parameter  $m$  (6,48 Pa/Tage).

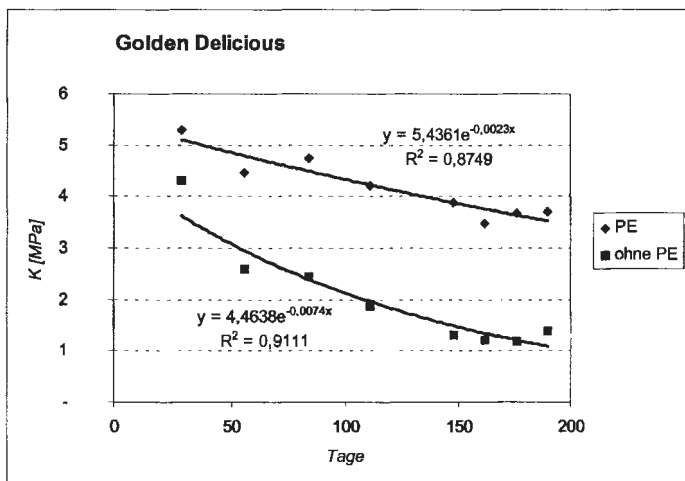
### 3.4. Wasserverlust während der Fruchtreife im Kühllager

In physiologischer Hinsicht bewirken Transpirationsverluste eine Wasserabgabe

und demzufolge verlieren die Zellen vor allem in der Schale und in den äusseren Parenchymgewebeschichten ihre Turgescens. Das bewirkt eine Verschiebung des osmotischen Wertes und ruft Strukturveränderungen im Protoplasma hervor.

Der Turgorverlust beeinflusst  $K_0$  während der Lagerung (Abb. 2), was bei Starkrimson und Golden Delicious fast zu halbierten  $K_0$ -Werten führt. Bis 200 Tage hatten Früchte mit PE-Folien  $\Delta m = 1,08 \%$ , ohne Folien  $\Delta m = 7,02 \%$  (Starkrimson), bei Golden Delicious mit PE-Folien  $\Delta m = 1,50 \%$ , ohne PE-Folien  $\Delta m = 10,9 \%$ .

Der Parameter  $K_0$  während der Kühlagerung gilt als effektiver Maßstab für die Bewertung von Stoffwechseländerungen nach der Ernte inkl. Wassertranspiration von Früchten. Sortentypische Unterschiede in der Grösse von Schale, Weichwerden durch einen Abbau von Pektinstoffen, strukturelle Änderungen von anderen Baustoffen im Gewebe lassen sich durch  $K_0$  und teilweise als zeitlicher Verlauf von  $K$  beschreiben.



#### 4. Schlußfolgerungen

Eine Volumenkompression von Früchten entsteht während der allseitigen Wirkung von wässrigen Medien auf den unversehrten Fruchtkörper. Bei einem konstant einwirkenden Druck auf die Oberfläche der Frucht hat das Volumenelastizitätsmodul die Formel:  $K = P.V / \Delta V$ . In einem selbst konstruierten Gerät, das für fleischige Früchte geeignet ist, wird während 6 Minuten bei einem Druck von 98 kPa eine kompresive Deformation ( $e = \Delta V / V$ ) gemessen. Das Volumenelastizitätsmodul geht auf die Gleichung  $K\tau = K_{\infty} - (K_{\infty} - K_0) \exp(-k.\tau)$  zurück. Als ein Parameter für die mechanischen Eigenschaften von Früchten wird K am Anfang des Überdruckes angenommen ( $t = 0$  Minuten) und für die gesamte Kaltlagerungszeit ( $\tau=200$  Tage) bei einer Temperatur von 3°C für vier Apfelsorten ausgedrückt. Die exponentielle Gleichung für diese Kaltlagerungsperiode lautet  $Kt=b.\exp(-m.\tau)$ . Für die untersuchten Sorten unterscheiden sich die Gleichungsparameter wie folgt: Starkrimson  $b = 8,13$  MPa,  $m = 4,0$  Pa/Tage, Golden Delicious  $b = 5,40$  MPa,  $m = 6,8$  Pa/Tage, Idared  $b = 5,17$  MPa,  $m = 2,60$  Pa/Tage, Jonathan  $b = 5,33$  MPa,  $m = 3,8$  Pa/Tage. Bei Kartoffelknollen betrug der Volumenelastizitätsmodulus zum Vergleich 20 – 22 MPa.



## ERFASSUNG VON STRESSREAKTIONEN NACH BLATTAPPLIKATION VON PARAQUAT AN *PHASEOLUS* *VULGARIS*-PRIMÄRBLÄTTERN

M. Schmitz<sup>1</sup>, D. Wölfel<sup>1</sup>, R. Gäbler<sup>2</sup>, F. Kühnemann<sup>2</sup> und G. Noga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Obst- und Gemüsebau, Universität Bonn, 53121 Bonn

<sup>2</sup>Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn, 53115 Bonn

### **Abstract**

*In this study, two non-destructive methods for plant stress-determination and quantification such as measurement of chlorophyll-fluorescence emission and stress ethylene production in leaves were compared with a destructive method, e.g. electrolytic conductivity due to ion-efflux out of leaves exposed to stress. For inducing a definite amount of stress, paraquat solutions at different concentrations were applied with a microliter syringe to Phaseolus vulgaris-primary leaves. Experiments were conducted under controlled conditions. The application of paraquat resulted in a significant decrease of the relative fluorescence factor  $F_x$ , an increase of stress ethylene emission and an increase of the electrolytic conductivity of the incubation medium. For the parameters chlorophyll fluorescence and ethylene emission a strong linear relationship with the paraquat concentration employed was established ( $r^2 \geq 0.94$ ). There is evidence that the methods for non-destructive measurement of stress intensity in paraquat treated Phaseolus vulgaris plants, may also be used for quantitative evaluation of other plant cultivar/stress factor combinations.*

*Key words: oxidative stress, chlorophyll fluorescence, ethylene emission, electrolytic conductivity, laserspectroscopy, Phaseolus vulgaris, leaves*

### **EINLEITUNG**

Die Auswirkungen einer Applikation des Herbizides Paraquat auf das pflanzliche Gewebe sind seit Ende der 50er Jahre bekannt (ASHTON and CRAFTS, 1981). Das Photosystem II und der photosynthetische Elektronentransport sind die ersten Angriffsziele des Herbizides (BÖGER und KUNERT, 1978). Paraquat leitet die Produktion freier Radikale ein (YOUNGMAN und ELSTNER, 1984). Freie Radikale reagieren mit Lipiden der Biomembranen und destabilisieren diese, reagieren mit Enzymen, der DNS und hemmen die Photosynthese (ZOEGER et al., 1992). Visuell sichtbare Schäden sind Gewebebleichungen und die Bildung von nekrotischen Läsionen.



Die Früherkennung von Pflanzenschädigungen unter Streßeinwirkung vor der ersten Symptomausprägung stellt ein besonderes Problem dar. Biotechnische und biochemische Untersuchungsmethoden ermöglichen es, die Einwirkung verschiedener Streßfaktoren auf die Pflanze frühzeitig zu erfassen und zu quantifizieren. Als Indikatoren für einen Streßzustand gelten beispielsweise Aktivitätsänderungen von Enzymen, die vermehrte Bildung von Ethylen als Streßhormon oder Minderungen der Photosyntheseaktivität. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, unter Zuhilfenahme von nichtdestruktiven Methoden Pflanzenstresse quantitativ zu erfassen. Für die Untersuchungen wurde als Modellsystem *Phaseolus vulgaris*-Pflanzen und als Stressor das Herbizid Paraquat verwendet.

## **MATERIAL UND METHODEN**

**Pflanzenmaterial:** Für die Untersuchungen wurden Primärblätter von 10 Tage alten Buschbohnen-Pflanzen (*Phaseolus vulgaris* L. var. *nanus* L. cv. Rocard) verwendet. Die Anzucht der Pflanzen erfolgte in einem Pflanzenanzuchtraum bei einem Tag/Nacht-Rhythmus von 16/8 Stunden. Die Temperatur während der Lichtphase betrug  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  bei einer relativen Luftfeuchte von  $40 \pm 10\%$ . Während der Dunkelphase lag die Temperatur bei  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  bei einer relativen Luftfeuchte von  $70 \pm 10\%$ . Die Versuchspflanzen waren während der Photoperiode einer Lichtintensität von  $335 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (HQI-Lampen der Fa. OSRAM, 400 Watt) ausgesetzt.

**Paraquat:** Als Stressor wurde das Herbizid Paraquat (SIGMA CHEMICALS, St. Louis, USA) in den Konzentrationen 0,1, 0,2 und 0,3 mmol/l eingesetzt.

**Pflanzenbehandlung:** Auf Buschbohnen-Primärblättern wurden mit einem lösungsmittelfreien Filzschreiber kreisrunde ( $\varnothing=2,1$  cm) Blattbereiche markiert. Zwanzig Tropfen ( $V = 0,5 \mu\text{l}$ ) wurden mit einer Mikroliterspritze, die mit einer Dosiereinrichtung ausgestattet war, abaxial aufgetragen.

**Chlorophyll a-Fluoreszenzmessung:** Die Chlorophyllfluoreszenz wurde mit einem portablen Fluorometer (PAM 2000, Fa. Walz, EFFELTRICH) nach Dunkeladaptation der Pflanzen für 30 min. bei Raumtemperatur gemessen. Aus den erfaßten Parametern  $F_0$ ,  $F_i$  und  $F_p$  wurde der Quotient  $F_x = (F_p - F_i) / F_p$  berechnet, der zur Interpretation der Daten herangezogen wurde.

**Ethylennachweis:** Die Ethylenproduktion wurde kontinuierlich und mit einem photoakustischen Laserspektrometer gemessen. Das Spektrometer, das in verschiedenen pflanzenphysiologischen Untersuchungen eingesetzt wurde (Abb. 1), besteht aus einem linienweise abstimmbaren  $\text{CO}_2$ -Laser und einer resonanten photoakustischen Zelle (BEBLER et al., 1998). Die Pflanzen wurden in

200 ml Glasskivetten eingebracht und diese mit einem konstanten Fluß von  $33 \text{ ml min}^{-1}$  Luft durchspült. Vor Einleiten in die Kivette wurde die Umgebungsluft in einem Katalysator bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  von allen Kohlenwasserstoffen befreit. Kohlendioxid und Wasser wurden zwischen Pflanzenkivette und photoakustischer Zelle mit Hilfe einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle entfernt. Für einen selektiven und sensitiven Ethylenachweis wird das photoakustische Signal mit verschiedenen Laserfrequenzen gemessen und daraus die Konzentration des nachweisbaren Gases berechnet. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 100 ppt Ethylen in Stickstoff.

Elektrische Leitfähigkeit: Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte an den Blättern nach Ablösen des Paraquats und anschließender Inkubation der Blätter in destilliertem Wasser für 120 min.

## **ERGEBNISSE**

Steigende Paraquatkonzentrationen in der Applikationslösung resultierten bei *Phaseolus vulgaris* in einer zunehmenden Minderung des Fx-Quotienten der Chlorophyll-Fluoreszenz, korrelieren mit der Abgabe von Streßethylen und einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Inkubationslösung des behandelten Primärblattgewebes (Tab. 1). Über eine Regressionsanalyse wurde der lineare Zusammenhang zwischen der eingesetzten Paraquatkonzentration und den erzielten Meßdaten der einzelnen Nachweisverfahren ermittelt (Tab. 2). Das Bestimmtheitsmaß für ‚Streßethylen‘ und ‚Fluoreszenz‘, lag mit 0,97 und 0,94 deutlich über dem der ‚elektrischen Leitfähigkeit‘.

Die Untersuchungen zum Zeitverlauf der Ethylenemission mit Hilfe des Laserspektrometers haben zudem gezeigt, daß das Maximum der Ethylenabgabe als Folge einer Paraquatanwendung nach 11 h zu verzeichnen war (Abb. 2). Im weiteren Verlauf ging die Ethylenproduktion deutlich zurück und erreichte nach weiteren 10 Stunden das Niveau der Kontrolle.

## **SCHLUSSFOLGERUNG**

In den Untersuchungen konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der eingesetzten Paraquatkonzentration und den ermittelten Werten der Chlorophyllfluoreszenz (Fx-Quotient) und des gebildeten Streßethylens aufgezeigt werden, wobei die Regressionsanalysen ein Bestimmtheitsmaß von 0,94 und 0,97 ergaben; bei den destruktiven Leitfähigkeitsmessungen der Blatt-Inkubationslösungen wurde nach einer Regressionsanalyse ein Bestimmtheitsmaß von 0,75

ermittelt. Mit Hilfe der Chlorophyllfluoreszenz-Messung und der Erfassung des Streßethylens konnten an intakten Pflanzen quantitative Informationen über die Streßbelastung der Pflanzen gewonnen werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde am Modellsystem *Phaseolus vulgaris*/Paraquat durchgeführt. Die vorgestellten Meßmethoden sind grundsätzlich auch für den nichtdestruktiven, quantitativen Nachweis der Streßbelastungen anderen Stressor/Pflanzenart-Kombinationen geeignet (WÖLFEL, 1997; JIANG et al., 1998). Ferner sind die Verfahren sowohl auf vegetative als auch auf generative Pflanzenteile anwendbar.

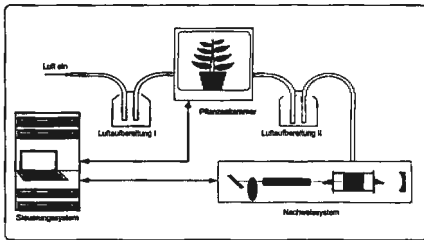


Abb.1: Meßaufbau für den kontinuierlichen Spurengas-Nachweis an Pflanzen

Tab. 1: Veränderung verschiedener Parameter\* nach Behandlung von *Phaseolus vulgaris*-Primärläblättern mit Paraquatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen.

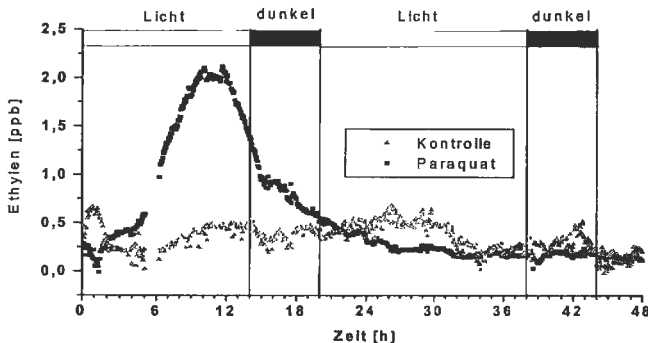
Variante	Fluoreszenz (Fx)	Ethylen (nl cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Leitfähigkeit (µS cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
Kontrolle	0.610 ± 0.05	0.03 ± 0.00	0.27 ± 0.02
Paraquat (0.1 mmol)	0.490 ± 0.06	0.05 ± 0.01	0.33 ± 0.02
Paraquat (0.2 mmol)	0.380 ± 0.08	0.17 ± 0.03	0.32 ± 0.01
Paraquat (0.3 mmol)	0.300 ± 0.08	0.21 ± 0.02	0.48 ± 0.10

\* Mittelwert ± Standardfehler

Tab. 2: Zusammenhang zwischen der eingesetzten Paraquatkonzentrationen ( $x = \text{mg l}^{-1}$ ) und der Beeinflussung der Chlorophyll-Fluoreszenz ( $F_x$ ), der Streßethylen-Produktion sowie der elektrischen Leitfähigkeit der Inkubationslösung behandelter Primärblattsegmente bei *Phaseolus vulgaris* L.

Parameter (Einheiten)	Regressionsgleichung	Bestimmtheitsmaß ( $r^2$ )
Fluoreszenz, $F_x$ (rel.)	$Y = 0.520 - 0.819 x$	0.94
Streßethylen ( $\text{nl cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	$Y = 0.013 + 0.694 x$	0.97
Leitfähigkeit ( $\mu\text{S cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	$Y = 0.253 + 0.572 x$	0.75

Abb. 2: Ethylenemission nach Paraquat-Applikation (*Phaseolus vulgaris*); die Maximalkonzentration entspricht einer Produktionsrate von  $0,21 \text{ nl cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$



## LITERATUR

- ASHTON, F.M. and A.S. CRAFTS, 1981: Mode of Action of Herbicides. Sec. Edition. Wiley Interscience Publication, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 164-179.
- Beßler, B., SCHMITGEN, S., GÄBLER, R. and F. KÜHNEMANN, 1998: Light dependent production of ethylene in *Tillandsia usneoides* L.; *Planta* 205, S. 140-144.
- BÖGER, P. und K.J. KUNERT, 1978: Phytotoxic action of paraquat on the photosynthetic apparatus. *Z. Naturforsch.* 33c, 688-694.
- JIANG, M., GÄBLER, R., BÜSCHER, S., KÜHNEMANN, F., LENZ, F. and W. URBAN, 1998: Continuous determination of ethylene from Roots via Laser Photoacoustic Spectroscopy. *Gartenbauwiss.* 63(2), 49-54.
- WÖLFEL, D., 1997: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverträglichkeit und biologischen Wirksamkeit von Vitamin E bei Buschbohne und Apfel. Dissertation Universität Bonn.
- YOUNGMAN; R.J. und E.F. ELSTNER, 1984: Herbizide: In: Hock, B. und Elstner, E.F. (Hrsg.): *Pflanzentoxikologie*. 2. Aufl., Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich, 132-151.
- ZOEGER, D., BEYERSMANN, D., RENSING, L. und M. HAGEMANN, 1992: Streßverarbeitung in der Zelle. *Naturwissenschaftliche Rundschau* 45, 9-17.



## Die Nutzung von Indikatoren zur Qualitätsbeurteilung von Gemüse durch Verbraucher

*Bernhard Brückner und Ilona. Schonhof*

Institut für Gemüse- und Zierpflanzenbau, Großbeeren/Erfurt e. V., 14979 Großbeeren

### **Einleitung**

Verbraucherumfragen belegen die Bedeutung innerer Qualitätseigenschaften, die sich nicht direkt beim Kauf erschließen lassen (Lennernäs et al., 1997, Lai et al. 1998, Brückner et. al., 1997). An ihre Stelle können Qualitätsindikatoren treten (Florkowski et. al., 1997). In dieser Untersuchung wird der Nutzung von Indikatoren zur Qualitätsbeurteilung durch Verbraucher nachgegangen.

### **Material und Methoden**

Auf der „Grünen Woche“ in Berlin wurden 1999 insgesamt 437 Verbraucher zur Qualitätsbeurteilung von Gemüse befragt. Etwa ein Viertel der Interviews wurde mit Männern, drei Viertel wurden mit Frauen geführt. Das Alter der Befragten wurde in sechs Gruppen, von „unter 20“, in vier Zehnerschritten bis „über 60“ festgehalten. Die Altersgruppen über 41 Jahre waren mit ca. 70 % überproportional vertreten.

Auf die Frage „Woran erkennen Sie Qualität von Gemüse beim Kauf?“ wurden neun mögliche Qualitätsindikatoren angeboten. Antworten konnten in „absolut richtig“, „eher richtig“ und „eher nicht richtig“ abgestuft werden.

Die Auswertung beinhaltete die Berechnung der Häufigkeitsverteilungen und Berechnung signifikanter Unterschiede in den Rangfolgen mittels Mann-Whitney Test ( $p < 0,10$ )

## Ergebnisse und Diskussion

Im Mittel aller Befragten ergab sich folgende Bewertung (Tab. 1). Die am häufigsten genannten Indikatoren waren die selbst am Produkt feststellbaren Eigenschaften wie äußere Erscheinung und Farbe. Hier liegt auch der Anteil der „absolut richtig“ Nennungen besonders hoch.

Tabelle 1: Prozentualer Anteil der Antworten auf die Frage: „Woran erkennen Sie die Qualität von Gemüse beim Kauf?“.

Kriterium	Zustimmung „absolut“ rich- tig %	Zustimmung „eher“ rich- tig %	Verneinung „eher nicht“ richtig %	„weiß nicht“ %
äußere Erscheinung	86,4	9,3	3,0	1,2
Farbe	84,3	10,3	4,2	1,2
Aufdruck (Herkunft, Marke, CMA)	66,0	14,7	16,3	3,0
kenne Anbaugbiet	61,5	14,7	20,3	3,5
Preis	53,3	17,0	28,6	1,2
Welches Geschäft	48,5	18,6	29,4	3,5
Verpackung	40,4	17,8	38,8	3,0
kenne Händler	44,5	12,6	29,6	13,3
Größe	20,0	19,5	57,1	3,5

Die Größe wurde von der Mehrheit als nicht qualitätsanzeigend angesehen. Aufdrucke und die Kennzeichnung des Anbaugbietes wurden von vier Fünfteln der Verbraucher zur Qualitätsbeurteilung genutzt. Dem Preis wurde von 70 % der Verbraucher ein Zusammenhang mit der Qualität zugeschrieben. Die Art des Geschäftes, die Verpackung und ein bekannter Händler waren nur noch für etwas mehr als die Hälfte ein Qualitätsindiz.

Verbraucher unter 30 Jahren nutzten die Qualitätsindikatoren insgesamt in geringerem Maße als die anderen Altersgruppen. Signifikante Unterschiede zum Mittel der höheren Altersstufen sind mit \* gekennzeichnet (Tab. 2). Die äußere Erscheinung, ein bekanntes Anbaugbiet oder ein bekannter Händler und vor allem welches Geschäft die Ware führt, wurde weit weniger als Qualitätsanzeiger begriffen. Die Erkennbarkeit der Qualität durch die Größe des Gemüses wurde in den beiden jüngeren Altersgruppen wieder häufiger genannt (Tab. 2).

Tabelle 2: Prozentualer Anteil der Zustimmung „absolut“ richtig nach Altersgruppen.

Kriterium	bis 30 n=52	31-40 n=68	41-50 n=94	51-60 n=115	über 60 n=88
äußere Erscheinung	74,0 *	89,2	88,2	89,4	88,5
Farbe	76,0 *	81,8	87,0	87,6	85,1
Aufdruck (Herkunft, Marke, CMA)	56,0	68,7	71,4	64,9	62,1
kenne Anbauggebiet	49,0 *	60,6	60,9	69,9	64,4
Preis	52,0	52,2	55,4	47,4	58,6
Welches Geschäft	33,3 *	37,9	53,3	58,4	50,6
Verpackung	37,3	50,0	35,5	40,5	40,7
kenne Händler	31,4 *	41,2	53,8	45,9	48,3
Größe	29,4 *	26,5	16,1	15,0	19,8

Die unterschiedliche Einstellung zwischen jüngeren und älteren Verbrauchern trat parallel zum häufigeren Kauf von geschnittenem und verpacktem Gemüse durch die jüngere Verbrauchergruppe auf (Tab. 3).

Tabelle 3: Prozentualer Anteil der Käufer von geschnittenem und verpacktem Gemüse nach Altersgruppen.

	bis 30 n=52	31-40 n=68	41-50 n=94	51-60 n=115	über 60 n=88
Kauf von geschnittenem und verpacktem Gemüse	40,0	25,8	18,7	15,3	11,4

Ein höheres Maß an Standardisierung bei geschnittenem und verpacktem Gemüse im Gegensatz zu lose verkauftem Gemüse und dessen möglicher Verkauf in verschiedenen Geschäften kann den differenzierenden Nutzen der produkt- und der verkaufsbezogenen Qualitätsindikatoren relativiert haben.

### Zusammenfassung

Äußere Erscheinung, Farbe und Aufdrucke werden intensiv zur Qualitätsbeurteilung genutzt. Bei jüngeren Verbrauchern wird darauf weniger Aufmerksamkeit verwendet. Sie nutzen in höherem Maße geschnittenes und verpacktes Gemüse.

### Abstract

*Appearance, color and labels are widely used to assess quality. Younger consumers employ less attention. The use fresh cut and packaged vegetable products more intensely.*



## Literatur

- Brückner, B., I. Schonhof, W. Florkowski, H. Auerswald, B. Röger 1997. Qualitätsanforderungen an Gemüse aus der Sicht der Konsumenten. In: Juristische Problembereiche und Qualitätsmanagement. Ed.: Auswertungs- und Informationsdienst für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (aid), 3474, 128-138
- Lai, Y, Florkowski, W.J., Brückner, B., Schonhof, I. 1998. Berlin Consumer Preferences for Quality Attributes of Fresh Vegetables. *Journal of Food Distribution Research*, 29, pp. 68-74
- Lennernäs, M., Fjellström, C., Becker, W., Giachetti, I., Schmitt, A., Remaut de Winter, A.M. and Kearney, M., 1997. Influences on food choice perceived to be important by nationally-representative samples of adults in the European Union. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 51, Suppl. 2: 8-15.
- Florkowski, W.J., Lai, Y., Brückner, B., Schonhof, I. 1997. Consumer Perception of Quality Indicators for Fresh Vegetables. *Internat. Conference: An Integrated View of Fruit and Vegetable Quality*, Potsdam, 11.- 15.5.1997



## Der Einsatz zerstörungsfreier Analysenmethoden zur raschen Bestimmung von Inhaltsstoffen in der Pflanzenzüchtung.

*Kastulus Pichlmaier, Dieter-Paul Nast*

Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau,  
Lange Point 4, 85354 Freising

Der Einsatz der NIT-Analytik in der Qualitätsbestimmung von landwirtschaftlichen Produkten wird schon seit über 10 Jahren durchgeführt. Speziell zur Unterstützung der Züchtung hat sich diese Analysenmethode an der LBP entwickelt. Die Wünsche der Züchter sind vielfältig aber eines haben sie alle gemeinsam : die Untersuchungen sollten schon in einem frühen Züchtungsstadium , in einer der ersten Züchtungsgenerationen (F4) durchführbar sein.

Mit der Kreuzung erhält der Züchter viele Kreuzungsprodukte (ca. 3000-10000), die in den nächsten Generationen selektiert werden müssen (siehe Folie 1). In der ersten bis dritten Genration geschieht dies durch die sogenannte Handbonitur. Hier selektiert der Züchter nach äußeren Eigenschaften wie Keimfähigkeit, Pflanzengesundheit, Kornausbildung und eventuell schon erkennbaren Resistenzen. Ab der Generation F4 reichen diese Kriterien allein nicht mehr aus und die Forderung der Züchter, Informationen über qualitätsbestimmende Inhaltsstoffe zu erhalten sind für eine auf Qualität ausgerichtete Züchtung nur allzu verständlich. Da aber in dieser Züchtungsgeneration nur wenig Probenmaterial vorhanden ist und dieses nach positiver Selektion auch noch weiter zur Vermehrung verwendet werden soll, bietet sich hier nur ein modernes zerstörungsfreies Analysenverfahren an. Eines der elegantesten und vielseitigsten ist die NIT-Methode (Nah Infrarot Transmissionsspektroskopie).

Dieses Verfahren ist schnell (Messzeit < 1 Minute), kann am unvermahlenden,

ganzen Korn eingesetzt werden und ist mittlerweile auch in weiten Analytikerkreisen anerkannt.

Da es sich hierbei um eine indirekte Methode handelt kommt der Kalibrierung eine besondere Bedeutung zu.

Für eine NIT-Kalibrierung benötigt man:

- gut untersuchte Proben aus einer in der Routine zuverlässig eingefahrenen Referenzanalytik.
- repräsentative Proben für das zu erwartende Probenspektrum,
- die ebenso die genetischen Varianten widerspiegeln
- wie auch die Einflüsse durch den Standort und
- der Witterung.

Der Konzentrationsbereich der verwendeten Proben beschreibt auch gleichzeitig den Gültigkeitsbereich der Kalibrierung, der an den minimal und maximal Punkten im nahen Bereich (ca. 10% + -) durch interpolation erweitert werden kann.

Die Infrarotspektren der zu untersuchenden Proben muß in den durch die Kalibrierproben vorgegebenen Rahmen liegen, die davon abweichenden werden durch sogenannte H-Ausreißer gekennzeichnet und müssen mittels Referenzanalytik untersucht werden.

An uns wurde der Wunsch herangetragen eine Kalibrierung für Braugersten mit der Parametern Feuchte, Protein und der Extrakt-Vorhersage zu erstellen.

Für die Parameter Feuchte und Protein sind solche Kalibrierungen an der LBP bereits seit zehn Jahren im Einsatz. Die Extraktgehaltsbestimmung ist sehr aufwendig (s. Folie 2). Nach der Malzherstellung (neun Tage) und einer fünf täglichen Ruhezeit, kann aus einer mit diesem Malz hergestellten Würze der Extraktgehalt bestimmt werden.

Bei den ersten Tests mit normalverteilten Proben war es uns nicht gelungen über eine Korrelation von 0,6 hinaus zu kommen. Ebenso ließ die etwas schwache

Differenzierung noch einige Wünsche der Züchter unerfüllt. Für die Kalibrierung solcher komplexer Parameter ist eine Auswahl der Proben nach größtmöglicher Varianz des Inhaltsstoffes sinnvoll. Hierzu werden über alle Konzentrationsbereiche gleich viele Proben ausgesucht.

Erst im dritten Anbaujahr hatten wir genügend Proben für eine solche Kalibrierung erhalten. Da zusätzlich neben den üblichen bereits abgelagerten auch noch erntefrische Proben eingefügt wurden, weist unser Probenkollektiv doch noch eine leichte Normalverteilung auf (s. Folie 3). Damit war es uns erstmals möglich, eine aussagekräftige und gut differenzierende Kalibrierung für den Extraktgehalt aus der Rohfrucht Gerste anzubieten. Eine Korrelation von 0,8374 kann hier schon als sehr gut betrachtet werden (s. Folie 4). Darüber hinaus wird die NIT-Methode auch in den weiteren Züchtungsgenerationen eingesetzt. Ab der Generation F6 ist sie ein Bestandteil der Vorselektion. Hierzu werden die Proben (ca. 50 g Kornmaterial) zunächst mittels NIT vermessen und anschließend vermälzt. Dieses Malz wird nun unter konstanten Bedingungen vermahlen und dabei die benötigte Kraft gemessen. Der dadurch erhaltene sogenannte Brabender-Wert zeigt eine enge Korrelation zu dem, an der LBP von Herrn Dr. Baumer entwickelten, Malzqualitätsindex. So ist es in den späteren Züchtungsgenerationen mit der kostengünstigen Vorselektion möglich, nur noch die aussichtsreichsten Züchtungslinien in die teure und zeitaufwendige 'große Malzanalyse' zu geben.

Wie Sie hier ersehen, öffnen sich für die NIT-Methode immer neue Betätigungsfelder mit immer neuen Analysenparametern, die auf diese moderne und elegante Methode übertragen werden können.

An dieser Stelle möchten wir aber auch noch einmal ganz entschieden darauf hinweisen, daß die Nah Infrarot Spektroskopie schon seit einigen Jahren der Pionierphase entwachsen ist und als zuverlässige, korrekte und gut reproduzierbare Methode Anerkennung gefunden hat. Wesentlich dazu beigetragen haben Netzwerke des VDLUFA und dem Calibrierdienst Doemens. Dadurch können

nun auch Anwender ohne eigenes Labor und damit ohne eigene Referenzanalytik von dieser vorteilhaften Methode Nutzen ziehen. In einem solchen Netzwerk wird durch ständige Kontrollen der Geräte und der Referenzanalytik gewährleistet, daß alle Teilnehmer exakte und vergleichbare Ergebnisse produzieren. Zur Zeit arbeiten wir in einer europäischen Analysengruppe an der Harmonisierung der Referenzmethoden, um in einem weiteren Schritt eine europaweit gültige Kalibrierung zu erhalten. Damit wird auch in diesem erweiterten Rahmen eine einheitliche, übereinstimmende und anerkannte Analytik angestrebt.

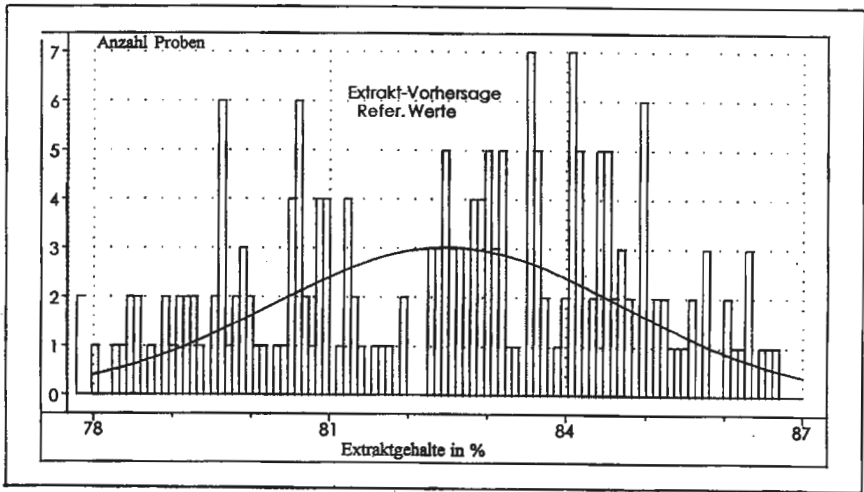
## Mälzungs und Analysen Tabelle

- 7 Tage Mälzung
- 1 Tag Darre
  - ◆ Entkeimung
- 5 Tage Ruhe
  - ◆ Malzanalysen mittels NIT
    - + Protein
    - + Extrakt
- 1 Tag Maische und Analyse
  - + Protein
  - + Viskosität
  - + Dichte
  - + Farbe
  - + pH-Wert
    - Berechnung des Extraktes

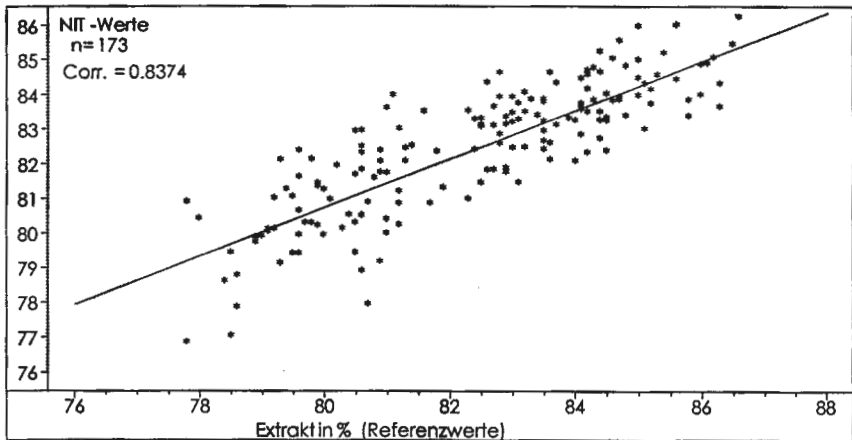
# Züchtungsgenerationen

- 1. Jahr P Kreuzung
- 2. Jahr F1 10 - 15 Einzelpflanzen
- 3. Jahr F2 10 - 15 Einzelpflanzen-Nachkommen  
schaften. Einzelkornsaat, 2 Reihen 4 m lang  
Ernte ca. 30%, 5 Reihen à 20 Ähren
- 4. Jahr F3 5 x 12 Mikroparzellen 2 Reihen  
65 cm lang 40 % gesichelt , 25 Reihen à 20 Ähren  
geerntet
- 5. Jahr F4 25 x 12 = 300 Einzelähren-  
Nachkommenschaften, 40 % gesichelt  
Ernte à 120 g --> Aussaat
- 6. Jahr F5 Beobachtungsparzelle à 4 m<sup>2</sup>  
gesamte Erntemenge - 2,5 kg Erntegut  
>Vorselektion --> Kleinmälzung
- 7. Jahr F6 1. Leistungsprüfung 1 - 3 Orte  
--> Kleinmälzung
- 8. Jahr F7 2. Leistungsprüfung mehrere Orte  
-->Kleinmälzung Erhaltungszüchtung
- 9.-11. Jahr F8-F10 weitere Prüfungen  
Homogenität Erhaltungszüchtung
- 11.-13. Jahr F10-F12 Wertprüfung  
--> Kleinmälzung Erhaltungszüchtung
- 13.-15 Jahr F12-F14 LSV --> Kleinmälzung

# Verteilung der Proben



# Extrakt-Vorhersage



# Zerstörungsfreie Analyse von Lebensmitteln mit NIR und Perten Dioden Array

W. Muscheler  
Perten Instruments AG

Seit mehr als 20 Jahren befaßt sich die Firma Perten Instruments mit der Herstellung von Nah-Infrarot Spektrometern für die schnelle Qualitätsanalyse von Lebensmitteln. Die ersten Geräte wurden dabei in der Getreideanalytik eingesetzt, wobei sich heute die NIR Technologie in diesen, wie auch in vielen anderen Bereichen als Standardmethode durchgesetzt hat.

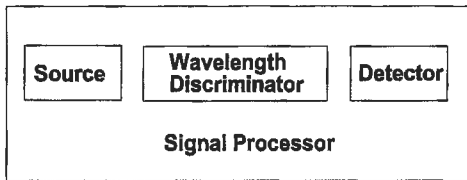
Die NIR Spektroskopie, wie auch andere spektrometrische Methoden, beruhen auf der Tatsache, daß organische Inhaltsstoffe bestimmte Frequenzen aus dem elektromagnetischen Spektrum absorbieren können. Je nach Energie werden unterschiedliche Absorptionen beobachtet. Arbeitet man mit energiereichem UV-Licht bei Wellenlängen von ca. 100-400 nm, werden die Elektronen innerhalb von Atomen angeregt. Wird energieärmeres Licht des Infrarot Spektrums benutzt, treten Absorptionen durch Anregung von Molekülschwingungen auf. Je nach Energie werden energetisch unterschiedliche Schwingungen angeregt. Da sogenannte Grundschwingungen im Mittleren Infrarot Bereich bei Wellenlängen > 2500nm sehr leicht Absorptionen auslösen, muß die Konzentration der zu messenden Inhaltsstoffe in den Proben sehr klein sein. Dazu ist ein aufwendiges Verdünnen des Probenmaterials notwendig. Um dies zu vermeiden, arbeitet die Nah-Infrarot Spektroskopie mit kürzeren Wellenlängen im Bereich von 750-2500 nm. Durch die höhere Energie dieser Frequenzen, werden Oberschwingungen innerhalb von Molekülen angeregt, die jedoch weit weniger auftreten als die Grundschwingungen. Um trotzdem eine ausreichende Absorption zu erhalten, wird das Probenmaterial nicht verdünnt. Dies ist nun der entscheidende Vorteil der Nah-Infrarot Spektroskopie, da der Einsatz der Originalprobe eine bequeme Messung erlaubt.

Art des Übergangs	Schwingungsübergang		Elektronen-anregung	
Spektroskopische Methode	Rotations- Mikrowellen- Absorption	Rotations- Infrarot- Spektroskopie	UV / VIS Spektroskopie	
Spektralbereich	Radio- wellen	Mikro- wellen	F. IR, NIR	Röntgen- strahlen
Wellenlänge $\lambda = c/\nu$	[m]	[m]	[m]	[m]
	$10^3$ 1	$10^{11}$ $10^{12}$ $10^{13}$ $10^{14}$ $10^5$ $10^6$ $10^7$ $10^8$ $10^9$ $10^{10}$	1cm 1µm 1nm	
Frequenz $\nu = c/\lambda = c^* \cdot \nu$	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
	$10^{-7}$	$10^{-9}$ $10^{-11}$ $10^{-13}$ $10^{-15}$ $10^{-17}$		
Wellenzahl $k = 1/\lambda = \nu/c$	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
	$10^{-3}$	$10^{-1}$ 10	$10^3$ $10^6$ $10^7$	

Elektromagnetisches Licht im Bereich des Nah-Infrarot Spektrums, wird spezifisch je nach Art der Inhaltsstoffe absorbiert. Absorptionen von Inhaltsstoffen wie Wasser, Protein und Fett können an definierten Wellenlängen bestimmt werden. Bei 1940 nm und 1450nm z.B. können unterschiedliche Wasserkonzentrationen gemessen werden. Bei 1020nm und 2180nm treten unterschiedliche Proteinkonzentrationen in Erscheinung.

Um die Absorptionen an den unterschiedlichen Wellenlängen messen zu können, werden die jeweiligen Wellenlängen durch die Spektrometer vorab aus dem elektromagnetischen Spektrum filtriert. Die Unterschiede der am Markt verfügbaren NIR Spektrometer liegen zumeist an der Art der Wellenlängenselektion.



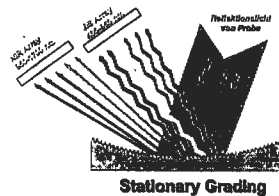
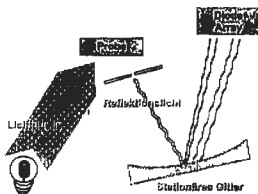


Jedes Spektrometer arbeitet mit einer Lampe, z.B. Wolfram-Halogenlampe, einem Detektor und einer Recheneinheit zur Ausgabe und Berechnung des jeweiligen Ergebnisses.

Zur Wellenlängenselektion werden seit mehr als 20 Jahren Filter eingesetzt, die speziell an den zu erwartenden Absorptionen der verschiedenen Inhaltsstoffe eingesetzt werden. Die Filtertechnologie hat sich aufgrund der niedrigen Kosten, der Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten für viele Produkte und der Robustheit bewährt.

Seit den 80'er Jahren werden alternativ Scanner, Monochromatoren zur Wellenlängenselektion verwendet, die ein mechanisches Gitter zur Wellenlängen-selektion einsetzen. Dadurch erhält man ein volles Spektrum, das für spezielle Inhaltsstoffe notwendig sein kann. Die Fourier Transformationstechnik mißt ebenfalls ein Spektrum im gesamten Wellenlängenbereich. Beide Technologien enthalten einen Detektor, weshalb die unterschiedlichen Wellenlängen durch Bewegung z.B. des Monochromators auf den Detektor fokussiert werden müssen.

1995 wurde von Perten Instruments die neuartige Dioden Array Technologie für die schnelle Analyse von Lebensmitteln eingeführt. Der entscheidende Unterschied besteht im statischen bzw. bewegungslosem Aufbau der Meßoptik. Die verschiedenen Wellenlängen werden am stationärem Gitter erzeugt. Je nach Brechungswinkel des Lichts sind viele einzelne Detektoren geometrisch angeordnet, wobei jeder Detektor spezifisch eine bestimmte Wellenlänge empfängt.



Dies hat den Vorteil, daß das gesamte Spektrum innerhalb Bruchteilen einer Sekunde erfaßt wird und keine mechanischen Bewegungen im optischen System dazu notwendig sind.

Die heutigen Anforderungen an die Nah-Infrarot Spektrometrie sind hoch. Die Systeme sollen zum einen für nicht-technische Anwender einfach bedienbar sein, zum anderen jedoch auch für vielerlei Forschungszwecke eine hohe Flexibilität besitzen. Im Bereich der Routineanalytik sind einfache und schnelle Durchführungen der Analysen wichtig, wobei weitgehend auf eine Probenvorbereitung verzichtet werden soll. Inhomogenes Probenmaterial muß reproduzierbar meßbar sein. Die Meßgeräte sollten flexibel die für verschiedenste Produkte sein, d.h. die Analyse von Pulvern und Flüssigkeiten muß ohne größeren Aufwand auf dem gleichen Gerät möglich sein. Kontaktlose Analysen minimieren den Reinigungsaufwand. Komplexe mechanische Bewegungen im Meß-System reduzieren die

Lebensdauer der Geräte, weshalb robuste Technologien von Vorteil sind. Nicht zuletzt wird eine benutzerfreundliche Bedienungs- und Kalibrationssoftware erwartet.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde die Perten Dioden Array Technologie eng mit den Anwendern entwickelt. Um reproduzierbare Probenanalysen durchführen zu können, ist das optische System so konfiguriert, daß eine Probenfläche von 50 cm<sup>2</sup> gleichzeitig erfaßt wird. Die Probe wird in einer Petrischale kontaktlos dem System präsentiert. Somit können inhomogene Proben z.B. Fleisch, Futtermittel ohne Vermahlung reproduzierbar gemessen werden.

Die Perten Dioden Array Optik erfaßt 600 Spektren pro Sekunde im Wellenlängenbereich 400-1700 nm (VIS + NIR) oder 1200 Spektren im NIR Bereich von 950-1700 nm. Da keine mechanisch bewegten Teile benötigt werden, ist das Spektrometer vibrationsunempfindlich und robust. Durch das modulare Perten Dioden Array Konzept ist das System sehr flexibel und ohne größere Anpassungen für die unterschiedlichsten Applikationen einsetzbar.

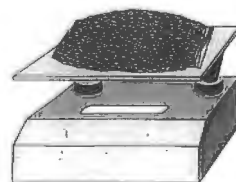
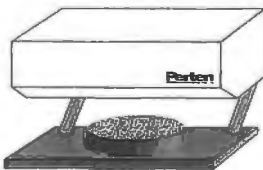
### Einsatz zur Routineanalyse

Im Bereich der Routineanalysen werden Analysengeräte im Labor, wie auch zur Prozeßkontrolle in einer Fabrikation eingesetzt. Dabei muß gewährleistet sein, daß der Bediener eine fehlerfreie und verlässliche Messung durchführen kann. Für diesen Zweck kann das Perten Dioden Array Spektrometer über einen Touchscreen-Monitor bedient werden. Die zur Messung benötigten Kalibrationen werden durch einfache Auswahl aus dem Produktauswahlmenü gewählt. Nach der optionalen Eingabe der Probenidentifikationsnummer, wird die Messung gestartet. Die Probe befindet sich in einer Petrischale, die sich während der Messung dreht, um eine weitere Verbesserung der Reproduzierbarkeit zu erreichen. Eine typische Analyse dauert ca. 3 Sekunden. Das qualitative oder quantitative Analyseergebnis kann auf einen internen Label-Drucker ausgedruckt werden. Verschiedene Passwortebeben erlauben den Zugriff auf die einzelnen Funktionen des Gerätes. Im Standardmodus können nur Analysen durchgeführt werden. Im erweiterten Modus stehen weitere Funktionen, z.B. Geräteeinstellungen usw., zur Verfügung.

### Einsatz zur Methodenentwicklung im Labor

Handelt es sich um kundenspezifische Applikationen, für die keine Standard-kalibrationen vorliegen, muß vorab die geeignete Art der Probenpräsentation festgestellt werden. Dazu wählt man die flexible Perten Dioden Array Konfiguration, mit der eine optimale Messung der einzelnen Proben bestimmt wird. Das System enthält einen flexiblen optischen Teil, der mit einem externen PC verbunden wird.

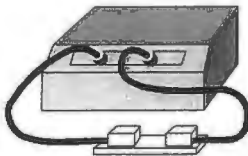
Im sogenannten „down view mode“ wird die Probe in einer Petrischale gemessen. Die Optik befindet sich oberhalb der Probe. Diese Konfiguration ist für Pulver, pastöse Produkte und inhomogenes Probenmaterial geeignet.



Beim „up-view mode“ wird das Gerät auf den Kopf gestellt. Die Proben werden anschließend auf einem Glasboden analysiert. Diese Konfiguration wird für unförmiges Probenmaterial z.B. Früchten, Fleisch oder Futtermittel eingesetzt. Des weiteren lassen sich so Proben innerhalb Plastiktüten analysieren.

Weiter können Lichtleiter dazu verwendet werden, Applikationen zur Produkt-identifikation oder für Online Prozeßkontrolle zu entwickeln.

Je nach Einsatzgebiet werden dabei Reflektionslichtleiter oder Transmissionslichtleiter eingesetzt.



Bei der Methodenentwicklung steht die Kalibriererstellung im Mittelpunkt. Die NIR Spektroskopie führt nur in Verbindung mit qualitativen oder quantitativen Kalibrationen zum Erfolg. Dazu werden vorab während der Kalibriererstellung Proben mit der zukünftig zu erwartenden Variation mit dem Spektrometer gemessen. Bei qualitativen Kalibrationen werden den einzelnen Proben Eigenschaften zugeordnet, welche mit Hilfe chemometrischer Berechnungsmethoden z.B. PCA (Principal Component Analysis) bestimmt werden können. Das spätere Kalibrationsmodell kann z.B. somit eine Aussage über die Art des Produkts oder einer Qualitätseigenschaft bestimmen.

Bei quantitativen Kalibrationen werden den Proben Referenzwerte zugeordnet, die mittels konventioneller, naßchemischer Analyseverfahren bestimmt worden sind. Chemometrische Methoden wie PCR (Principal Component Regression) oder PLS (Partial Least Square Regression) stellen einen Zusammenhang zwischen den Probenspektren und den Referenzwerten her. Ist eine Kalibration vorhanden, können die Inhaltsstoffe neuer Proben bei Aufnahme deren Spektren berechnet werden.

### Online Applikationen

Um während der Produktion online Inhaltsstoffe messen zu können, muß ein schnelles, robustes Analysesystem eingesetzt werden. Dazu eignet sich die Perten Dioden Array Technologie, die aufgrund der Schnelligkeit innerhalb von Sekunden kontinuierlich genaue Meßwerte liefert. Die Meßresultate können in mA

Signale umgewandelt werden, die direkt von der Prozeß Steuerung verarbeitet werden können.

Das Ziel jeder Online Applikation ist dabei die Verbesserung der Produktqualität, eine gleichmäßige Qualität, sowie eine Kosteneinsparung durch optimierte Überwachung der Inhaltsstoffe.

Online Applikationen gibt es in vielen Bereichen der Lebensmittelproduktion z.B. in der Milch- und Fleisch-Industrie sowie zur Rohwarenklassifizierung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die Nah-Infrarot Spektroskopie zur schnellen und genauen quantitativen Analyse von Standardparametern wie Wasser, Protein, Fett, Zucker und Stärke eignet. Spezielle Inhaltsstoffe können durch eine optimierte Kalibrationserstellung erfaßt werden. Weiter eignet sich die NIR Methode zur schnellen Identifikation oder Selektion von Produkten im Rahmen einer Wareneingangs- bzw. Warenausgangskontrolle. Durch die einfache Handhabung vieler Geräte, werden diese in der Routineanalytik von ungeschultem Personal eingesetzt. Die NIR Spektroskopie ist umweltfreundlich, da keine Chemikalien zur Probenvorbereitung eingesetzt werden müssen.

Die Grenzen der Methoden liegen in der Spurenanalytik. Konzentrationen unter 0.1% können nur unter bestimmten Bedingungen gemessen werden. Anorganische Inhaltsstoffe sind nur begrenzt analysierbar. Eine genaue Meßung bei stark schwankenden Produktqualitäten sind wegen des damit erforderlichen Kalibrations-aufwandes ebenfalls nur begrenzt möglich. Da quantitative NIR Kalibrationen auf naßchemisch bestimmten Referenzwerten beruhen, ist ein Ersatz der traditionellen Analyseverfahren durch NIR nicht möglich.

Das Perten Dioden Array bietet neue Möglichkeiten im Bereich kurzer Analysezeiten, einfachster Bedienung sowie der Meßung inhomogener Proben. Durch die Flexibilität können im Labor optimale Lösungen für die Routineanalytik wie auch der Online Prozeßkontrolle entwickelt werden.





## Nichtinvasive Qualitätsbestimmungsmethoden pflanzlicher Nahrungsmittel - Stand und Perspektiven

*B. Tauscher*

Institut für Chemie und Biologie, Bundesforschungsanstalt für Ernährung,  
Haid-und Neu-Str.9 D-76131 Karlsruhe

### **Einleitung**

Das Konzept der zerstörungsfreien Qualitätskontrolle ist nicht neu. Produkte werden durch eine Vielzahl von Techniken während des Herstellungsverfahrens auf verschiedene Merkmale untersucht. Die Qualitätskontrolle von pflanzlichen Erzeugnissen war von Beginn an subjektiv und invasiv. Eine der wenigen Ausnahmen ist die Sortierung nach Farbe. Leider läßt sich diese nicht auf alle gartenbauliche Produkte anwenden und bisweilen ist sie auch alles andere als perfekt. Die nichtinvasive Qualitätsbestimmung, gerade gartenbaulicher Erzeugnisse, konnte durch die Fortschritte im wissenschaftlich- technologischen Bereich weiterentwickelt werden. Das Ziel derartiger Verfahren ist die Online-Anwendung.

In den letzten zwanzig Jahren ist das Interesse an der nichtinvasiven Qualitätsbestimmung pflanzlicher Nahrungsmittel gewachsen. 1982 war eine erste Konferenz über die Anwendung von Nahem Infrarot als nichtinvasive Qualitätsbestimmungsmethode für pflanzliche Produkte anberaومت. Die Anzahl der Veröffentlichungen über diese Methode hat in den letzten zehn Jahren stark zugenommen. In der weiteren Entwicklung ist festzustellen, daß die Komplexität der Methode einen multidisziplinären Ansatz erfordert, um die Anwendungsmöglichkeiten auf eine sichere Basis zu stellen. Auch die stete

Verbesserung relevanter Technologien wie z.B. empfindlichere Detektoren, Glasfaseroptik, Miniaturisierung, neuartige elektrische und optische Komponenten sowie Dioden, Laser und Rechner ermöglichten es den Forschergruppen in Regionen vorzustoßen, die vorher nicht möglich waren.

## **Definitionen**

Der alte Wunschtraum, in eine Frucht hineinzuschauen, ohne diese zu zerstören, wird mehr und mehr verwirklicht.

### **Was heißt zerstörungsfrei und nichtinvasiv?**

Jegliche auch noch so geringe Beschädigung des Produktes während des Messvorganges muß vollständig vermieden werden. Dies kann am ehesten erreicht werden, wenn berührungsfrei gemessen wird das heißt, wenn sowohl das Meßsignal als auch das Detektorsignal berührungsfrei gesendet bzw. empfangen werden kann. Dies wird so nur in den wenigsten Fällen möglich sein. Was jedoch gefordert werden muß ist, daß die Probe weder physikalisch noch chemisch verändert wird und daß sie nach der Messung für weitere Untersuchungen herangezogen bzw. verkonsumiert werden kann.

### **Was heißt Qualität?**

Wenn man zehn Personen nach der Definition von Qualität fragt, wird man vielleicht ein Dutzend verschiedene Antworten bekommen, weil sich einige der Befragten nicht auf eine einzige Definition beschränken können. Erzeuger, Großhändler, Einzelhandel und Verarbeiter werden verschiedene Standpunkte haben, was Qualität bedeutet und werden sicherlich auch von der Meinung des Verbrauchers abweichen, was dieser unter Qualität versteht. Eine akzeptable Definition könnte sein: „Qualität beinhaltet solche Charakteristika eines Produktes, die es attraktiv und begehrenswert für den Verwender machen“.

Die wichtigsten Qualitätsparameter, die von den Forschergruppen im Rahmen der nichtinvasiven Qualitätsbestimmung bearbeitet wurden und werden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab.1: Qualitätsparameter, die zerstörungsfrei gemessen werden können.

Oberflächenfarbe	Interne Hohlräume	Chemische Zusammensetzung
Oberflächendefekte	Interne Insekten	Dichte
Oberflächenschäden	Interne Festkörper	Reife
Größe, Form, Festigkeit, Textur	Physiologische Schäden	
Temperaturschäden	Fleischbräune	

Die wichtigsten internen Parameter sind Zucker, Säure, Festigkeit sowie interne physiologische Schäden. Daneben spielt die Farbe noch eine bedeutende Rolle. Bemerkenswert ist, daß die Mehrzahl der Qualitätsparameter, die analysiert werden können, Schäden bzw. Defekte zur Grundlage haben.

Die wichtigsten Produkte, an denen der Einsatz der zerstörungsfreien Qualitätskontrolle erprobt wird, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2.:

Apfel	Avocado	Dattelpflaume	Erdbeere	Karotten	Kartoffeln
Kiwi	Mango	Melonen	Paprika	Pfirsiche	Spargel
Süßkirsche	Tomaten	Zitrusfrüchte	Zwiebeln		

An diesen Produkten werden durch verschiedenen Forschergruppen und mit Hilfe spezifischer Technologien die Analyseverfahren erarbeitet. Durch nichtinvasive Qualitätsbestimmung wird es möglich, interne Qualitätsparameter zu analysieren und ihr Verhalten unter Lagerungsbedingungen bzw. Transport-, Sortier- und Verpackungsprozessen zu verfolgen.

Zur Messung der Qualitätsparameter werden verschiedene Techniken verwendet (Tabelle 3).



Tab. 3 Analytische Methoden zur nichtinvasiven Messung der Qualitätsparameter

Lichtreflektion	Röntgenanalyse (X-ray)	Dielektrisches Verhalten
Lichttransmission	Nuklear-Magnetische Resonanz (NMR)	Anwendung von Mikrowelle
Verzögerte Lichtemission	Bildanalyse	Dichte
Fluoreszenz	Mechanische Vibration	
Spektroskopie (UV, VIS, NIR, MIR, FIR)	Akustisches Verhalten	

Die Vielzahl der analytischen Techniken, die zur nichtinvasiven Qualitätsbestimmung herangezogen werden können, wird von der Breite des elektromagnetischen Spektrums, aus dem bestimmte Regionen für spezifische Analysen herangezogen werden können, bestimmt. Das Spektrum reicht dabei von  $10^{-3}$  nm am kurzwelligen Ende bis zur Kernresonanz bei  $10^9$  nm am langwelligen Ende der Skala. Um diese eindrucksvolle Spannweite abzudecken, muß eine Vielzahl von Instrumenten eingesetzt bzw. bestehende Instrumente modifiziert werden.

Fünf der angesprochenen Techniken, nämlich die Reflektion, die Transmission, die verzögerte Lichtemission, die Fluoreszenzspektroskopie und die Spektroskopie haben hauptsächlich mit zwei Regionen im elektromagnetischen Spektrum zu tun, nämlich mit dem sichtbaren und dem nahen Infrarotbereich. Diese Wellenlängenbereiche können herangezogen werden, um chemische Verbindungen, wie z.B. Zucker, Säuren, Vitamine und andere in den Proben festzustellen. Gamma- und Röntgenspektroskopie werden generell zum Nachweis von Defekten herangezogen (Tollner et al., 1992), NMR für die Kohlenhydratanalytik (Cho et al., 1993), sowie zur Bildanalyse aufgrund freien und gebundenen Wassers, auch in Obst und Gemüse. In neuerer Zeit entwickelt sich eine weitere Technik, nämlich die Gasanalyse, die mit Hilfe der Mikrochiptechnik Aromaanalysen der Produkte erlaubt (Benady et al., 1992). Die moderne Bildanalyse hat die gesamte Oberfläche des Produktes zum Gegenstand, während die Dichte und spezifische Dichtemessung klassische Methoden sind, um einen Hinweis auf Reife und damit Qualität des Produktes

zu bekommen. Die Techniken, die sich mit mechanischem und akustischem Verhalten beschäftigen, haben ausschließlich die Festigkeit der Produkte zum Thema. Die elektrischen und Mikrowellenanwendungen können, wenn die Parameter quantitativ betrachtet werden, zur Bestimmung der Feuchtigkeit herangezogen werden.

Zerstörungsfreie Qualitätskontrolle ist also keine einzelne Methode, sondern ein Konklomerat verschiedener Methoden, die mehr oder weniger entwickelt sind bzw. sich gegenwärtig auch in einer stürmischen Entwicklung befinden. Die Vielgestaltigkeit der Anwendung verschiedener Methoden rührt daher, dass bei einem Produkt die Morphologie, die Physiologie und die Biochemie des Produktes eine entscheidende Rolle spielt (Han et al. 1997). Die zerstörungsfreie Qualitätskontrolle muß sich also eng an dem Verständnis des Anwenders oder des Verbrauchers anlehnen, was dieser unter der Qualität eines Produktes versteht.

### **Festigkeitsmessung**

Die Festigkeit einer Frucht oder eines Gemüses ist eine Eigenschaft, die viele Verbraucher bewußt oder unbewußt vor dem Kauf überprüfen. Dieser Test des Verbrauchers ist ebenfalls nicht destruktiv. Der Magness-Taylor-Test ist der am meisten angewandte Festigkeitstest, der allerdings das Produkt zerstört. Deswegen sind nicht destruktive Methoden zur Festigkeitsmessung entwickelt worden, die es zum Beispiel auf einer Packstation erlauben, jedes einzelne Packstück zu überprüfen.

Zur Festigkeitsmessung können die Schwingungseigenschaften von Apfel, Avocado, Banana, Kiwi, Birne, Pfirsich, Kartoffel, Tomate und anderen herangezogen werden. Resonanzfrequenzen intakter Früchte und von Gemüse nehmen mit zunehmender Reife ab und können direkt korreliert werden zur

Festigkeit und zur Reife. Eine Reihe von Studien haben sich mit der Schwingungsinduktion an Früchten und Gemüse durch Schall auch Ultraschall, mechanische Impulse oder Stoßkraft beschäftigt. Die angewandten Frequenzen bewegen sich im Bereich zwischen 0 und 3 kHz (Abbott et al., 1968). Es konnte klar erkannt werden, daß Resonanzfrequenzen während der Reifung, des Alterns und der Lagerung abnehmen. Außerdem korrelieren sie in vielen Fällen mit dem Magness-Taylor Koeffizienten (Pitts et al., 1994).

Erfolgreiche Entwicklungen seien an einigen Beispielen belegt. Mizrach und Mitarbeiter haben sich mit der Reifebestimmung von Mangofrüchten beschäftigt und eine nichtinvasive Ultraschall-Methode entwickelt. Korrelationen wurden zu Penetrometer-Werten sowie zu physiologischen Parametern erstellt (Mizrach et al., 1997). Sie konnten so den Zuckergehalt, die Säure und den Erweichungsprozess von Mangofrüchten in einem Packhaus direkt nichtinvasiv und zuverlässig verfolgen.

Die Messung der Stoßeinwirkung auf eine Frucht wird erschwert durch den Einfluß des Stoßwinkels und des Ortes auf der Frucht, an dem sie akustisch angeregt wird. Dieser Schwierigkeit haben sich mehrere Arbeitsgruppen angenommen (Ozer et al., 1998). An Melonen konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe eines „Multiple Impact Approach“ die Festigkeit – korreliert zu Penetrometer-Werten – zur Klassifikation von Melonen in fünf Reifegrade mit hohem Signifikanzniveau erfolgen kann.

Die Anwendung von Ultraschall zur Bestimmung der Festigkeit - in Abhängigkeit von Etyleneinwirkung - von intakten Kiwi-Früchten wurde durch gepulste Schalltransmission durch die Früchte geprüft und eine gute Korrelation zu konventionell erhaltenen Ergebnissen gefunden (Muramatsu et al., 1997).

## **Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)**

Mit Hilfe der Kernresonanz kann jedes biologische Gewebe, auch das von Früchten und Gemüse, nichtinvasiv und auf spezielle Parameter untersucht werden. So können Unterschiede des Wasser- und Ölgehaltes sowie von Zuckerkonzentrationen in Zellverbänden bestimmt werden; hierzu wird die Konzentration und die Mobilität der Wasserstoff-Kerne analysiert, welche häufig mit anderen physiologischen Faktoren assoziiert sind, wie z.B. mechanische Beschädigungen, Kälteschäden, Abbau des Gewebes, Überreife, Insekten und andere.

In der Kernresonanzspektroskopie werden die magnetischen Eigenschaften von Atomkernen erfaßt. Atomkerne, welche eine bestimmte Eigenschaft besitzen, nämlich einen Spin, haben ein magnetisches Moment. Wenn diese Kerne einem externen Magnetfeld ausgesetzt sind, ordnen sie sich in speziellen Energieniveaus an. Zum Beispiel, wenn ein Kern den Spin  $\frac{1}{2}$  besitzt, wird er sich in einem externen Magnetfeld in zweierlei Weise anordnen: parallel und antiparallel. Die Energieunterschiede zwischen diesen beiden Niveaus ist proportional zur externen Magnetfeldstärke. NMR-Experimente erzeugen Übergänge zwischen Energieniveaus, um ein Nicht-Äquilibrium zu erzeugen. Die Rückkehr zum Äquilibrium wird beobachtet. Radiofrequenz-Pulse regen das nukleare Spin-System an. Die Probe gibt ein Radiofrequenz-Signal ab, wenn die angeregten Zustände ins Äquilibrium zurück fallen. Dieses Signal wird als Intensitäts – Frequenz Diagramm aufgezeichnet. Dieses Spektrum enthält Informationen über die chemische Umgebung der Kerne und erlaubt strukturelle und chemische Interpretationen der Probe. Die Signale der Wasserstoffkerne von Wasser, Fett und Zuckern unterscheiden sich wenig in ihrer Frequenz. Die Unterschiede sind jedoch typisch und betragen nur wenige ppm des externen Magnetfeldes.

In der Kernresonanz beobachtet man primär zwei Zeitkonstanten, welche die Rückkehr des System zum Äquilibrium charakterisieren: Die Spin-Gitter-Relaxations-Zeitkonstante T1 und die Spin-Spin-Relaxations-Zeitkonstante T2. Erstere beschreibt den Austausch von Energie zwischen den angeregten Kernen und ihrer Umgebung (Gitter), letztere den Austausch von Energie benachbarter Kerne. Zum Beispiel haben Wasserstoffkerne von Wasser und Öl signifikant verschiedene Relaxations-Zeiten. Durch Analyse der Relaxations-Charakteristika können die Inhaltsstoffe der Probe bestimmt werden. Es werden eine Reihe von NMR-Techniken geprüft, um die Qualität von Früchten und Gemüse nichtinvasiv zu bestimmen.

Magnetic Resonance Imaging (MRI) wurde eigentlich für medizinische Zwecke entwickelt, kann aber auch erfolgreich bei Obst und Gemüse angewandt werden (Clark et al., 1997). Man bestimmt interne Strukturen intakter Früchte, Fleischbräune in Apfel, Birne, Pfirsich und Zwiebel, Trockenstreß bei Orangen und die Reife von Tomaten. Mit anderen NMR-Techniken wurde die Reife und der Fettgehalt von Avocado, der Zuckergehalt in Pflaumen, der Wassergehalt in verschiedenen Früchten, die innere Struktur von Melonen, die löslichen Bestandteile von Orangen und das Trockengewicht von Avocado bestimmt (Chen et al., 1995). Die hohen Gerätekosten sowie die relativ langen Meßzeiten für eine Einzelfrucht erschweren gegenwärtig eine breite Anwendung.

### **Nahe-Infra-Rot-Spektroskopie (NIRS)**

Die Nahe-Infra-Rot-Spektroskopie bedient sich der Wellenlängen zwischen 800nm und 2.500nm. Bisweilen wird auch der sichtbare Bereich des Lichtes zwischen 400nm und 750nm verwendet. Es wird sowohl im Reflexionsmodus als auch in Transmission gemessen oder in einer Mischung der beiden. Die NIR-Energie wird durch chemische Verbindungen mit speziellen Gruppen wie CH, OH, oder NH und ander absorbiert und das Schwingungsspektrum analysiert.

Obertöne müssen gerade in stark wasserhaltigen Produkten zur Interpretation und zur Konzentrationsbestimmung auch herangezogen werden

Für Obst und Gemüse hat sich die Anwendung der Nahen-Infrarot-Spektroskopie (NIRS) zur Bestimmung interner Parameter, wie z.B. Gesamtzucker (Ventura et al., 1998), einzelne Zucker, Gesamtsäuren, einzelne Säuren, Vitamin C, Ballaststoffe, Proteine, interne Schäden (Upchurch et al., 1997), Fruchtfleischbräune, Stippigkeit, Festigkeit (Lammertyn et al., 1998) und Glasigkeit bewährt. In Japan sind Prototypen von NIR-Detektoren auf Sortiermaschinen bereits in Betrieb, um bei Äpfeln nach Süße, Glasigkeit und internen Schäden zu sortieren. Die Methode ist vielversprechend und wird in absehbarer Zeit auch weltweit eine gewisse Bedeutung erlangen (Kawano et al., 1992). Der Vorteil der Methode liegt darin, dass jede einzelne Frucht in ihrer Gesamtheit vermessen wird, und damit die Heterogenität unter den Individuen erfasst werden kann, bzw. auch ausgeglichen werden kann. Des Weiteren läßt diese Methode eine analytische Geschwindigkeit zu, die eine komplette Messung von 4-6 Spezies pro Sekunde erlaubt. Dies ist dadurch möglich, dass bei dieser Methode ein direkter Kontakt des Sensors mit der Frucht nicht gegeben ist.

Aufgrund der rasanten Entwicklung auf dem Halbleitergebiet sind Instrumente zugänglich gemacht worden, die es erlauben, eine Vielzahl von Messungen pro Sekunde vorzunehmen und auszuwerten. Es wird möglich sein, auch die Sortiergeschwindigkeit in Zukunft noch zu erhöhen.

#### **Literatur**

Abbott, J.A., Bachmann, G.F., Childers, N.F., Fitzgerald, J.V. and Matusik, F.J., 1968: Sonic Techniques For Measuring Texture of Fruits and Vegetables. Food Technol. 22(5), 101-112

Benady, W., Simon, J.E., Charles, D.J. and Milesa, G.E., 1992: Determining melon ripeness by analyzing headspace gas emissions. Am. Soc. Ag. Engr. Paper No. 92-6055. St Joseph, Michigan USA

Chen, P., McCarthy, M.J., Kim, S.M. and Zion, B., 1995: Development of a High-Speed NMR Technique for Sensing Fruit Quality. Paper No. 95-3613. ASAE Conf., Chicago, IL, USA

Cho, S.I., Stroshine, R.L., Baianu, I.C. and Krutz, G.W. 1993: Nondestructive sugar measurements of intact fruit using spin-spin relaxation time (T2) measurements by pulsed 1H magnetic resonance. *Trans. Am. Soc. Ag. Engr.* 36(4), 1217-1221

Clark, C.J., Hockings, P.D., Joyce, D.C. and Mazuco, R.A., 1997: Application of Magnetic Resonance Imaging to Pre- and Post-Harvest Studies of Fruits and Vegetables. *Postharvest Biology and Technology* 11, 1-21

Han, Y.J., Cho, Y.J., Rial, W.S. and Lambert, W.E., 1997: Nondestructive Techniques for Quality Inspection of Fruits and Vegetables. *J. Food Sci. Nutr.* 2(3), 269-279

Kawano, S., Watanabe, H. and Iwamoto, M., 1992: Determination of Sugar Content in Intact Peaches by Near Infrared Spectroscopy with Fiber Optics in Interactance Mode. *J. Japan. Hort. Sci.* 61(2), 445-451

Lammertyn, J., Nicolai, B., Ooms, K., DeSmedt, V. and Baerdemaeker, J., 1998: Non-Destructive Measurement of Acidity, Soluble Solids and Firmness of Jonagold Apples Using NIR-Spectroscopy. *Transaction of the ASAE* 41(4) 1089-1094

Mizrach, A., Flitsanov, U. and Fuchs, Y., 1997: An Ultrasonic Nondestructive Method for Measuring Maturity of Mango Fruit. *Transactions of the ASAE* 40(4), 1107-1111

Muramatsu, N., Sakurai, N., Yamamoto, R., Nevins, D.J., Takahara, T. and Ogata, T., 1997: Comparison of a Non-destructive Method with an Intrusive Method for Firmness Measurement of Kiwifruit *Postharvest Biology and Technology* 12, 221-228

Ozer, N., Engel, B.A. and Simon, J.E.: A Multiple Approach for Non-destructive Measurement of Fruit Firmness and Maturity. *Transaction of the ASAE* 41(3), 871-876

Pitts, M.J., Abbott, J.A., Armstrong, P.R., Brown, G.K., Brusewitz, G.H., Davis, D.C., Delwiche, M.J., Galili, N., Gan-Mor, S., Haugh, C.G., Massie, D.R., Mizrach, A., Nahir, D., Peleg, K., Rohrbach, R.P., Sarig, Y., Schaare, P.N., Schmilovitch, Z., Shmulovich, I., Stone, M.L., Stroshine, R.L., and Younce, F.L. 1994: in *Nondestructive Technologies for Quality Evaluation of Fruits and vegetables*, Proceedings of the International Workshop, June 15-19, Spokane, Washington. Published by American Society of Agricultural Engineers, 2950 Niles Road, St. Joseph, Michigan USA 49085-9659. *Sensing Fruit and Vegetable Firmness.* pp31-43

Tollner, E.W., Hung, Y.C., Upchurch, B.L. and Prussia, S. E., 1992: Relating X-Ray absorption to density and water content in apples. *Trans. Am Ag. Engr.* 34(6), 1921-1928

Upchurch, B.L., Throop, J.A. and Anashansley, D. J., 1997: Detecting Internal Breakdown in Apples Using Interactance Measurements. *Postharvest Biology and Technology* 10, 15-19

Ventura, M., DeJager, A., DePutter, H. and Roelofs, F., 1998: Non-Destructive Determination of Soluble Solids in Apple Fruit by Near Infrared Spectroscopy (NIRS). *Postharvest Biology and Technology* 14, 21-27