



## Messung der Aromaentwicklung während der Reifung von Golden Delicious

**Für die Akzeptanz von Tafeläpfeln bei Konsumentinnen und Konsumenten ist neben den klassischen Qualitätseigenschaften Festigkeit, Zucker- und Säuregehalt das Aroma von entscheidender Bedeutung. Die Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW befasst sich seit vielen Jahren im Rahmen der Apfelzüchtung und in Lagerversuchen mit den Vor- und Nacherntefaktoren, welche die Entstehung und Erhaltung von Apfelaromen beeinflussen. In dieser Arbeit wurde die Aromaentwicklung von Golden Delicious während der Reifung und Lagerung mit Hilfe der elektronischen Nase SMart Nose® verfolgt und mit den klassischen Reifungsparametern in Beziehung gesetzt.**

DANIEL BAUMGARTNER, SÉVERINE GABIOUD, ERNST HÖHN,  
FRANZ GASSER UND ANNA BOZZI NISING,  
FORSCHUNGSANSTALT AGROSCOPE CHANGINS-WÄDENSWIL ACW  
[daniel.baumgartner@acw.admin.ch](mailto:daniel.baumgartner@acw.admin.ch)

Bei verschiedenen Apfelsorten sind bisher mehr als 300 Aromakomponenten bestimmt worden (Dixon und Hewett 2000). Die Konzentration der einzelnen Aromastoffe ist meist sehr gering und nur ein Teil hat einen signifikanten sensorischen Einfluss auf das Fruchtaroma. Dürr und Röthlin (1981) konnten zeigen, dass eine bestimmte Mischung von nur zehn Aromastoffen nicht vom natürlichen Aroma eines frisch gepressten Apfelsafts zu unterscheiden war. Die Komplexität eines Apfel-

aromas und die Tatsache, dass die sensorische Wahrnehmung verschiedener Aromastoffe in der Regel qualitativ und quantitativ unterschiedlich ist, führen dazu, dass die Analytik von Fruchtaromen verschiedene Strategien verfolgt.

### Sensorische Aromacharakterisierung

Zur sensorischen Charakterisierung der Aromatik von Früchten werden Expertengruppen von zehn bis zwölf trainierten Personen eingesetzt. Dabei werden definierte Geruchseigenschaften qualitativ durch Beschreibung und quantitativ mit Skalen erfasst. Aus solchen Studien können Aromaprofile für einzelne Apfelsorten erstellt werden.

### Instrumentelle Analyse

Als Alternative gibt es instrumentelle Methoden wie die Headspace-Gaschromatographie oder die Gaschromatographie kombiniert mit massenspektrometrischer Detektion. Damit können einzelne Aromasubstanzen identifiziert und quantifiziert werden.

### Elektronische Nase

Seit etwa 20 Jahren werden für die Untersuchung von flüchtigen Substanzen auch elektronische Nasen (EN) eingesetzt. Im Gegensatz zur Gaschromatographie, die eine Probe in ihre einzelnen Komponenten auftrennt, erstellen EN einen «Fingerprint» des gesamten Proben-gemischs. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass EN für die Analyse von Fruchtaromen gut geeignet sind. Im Vorerntebereich wurden solche Geräte bereits mit Erfolg getestet, um die Reife von Äpfeln zu bestimmen (Saevels et al. 2003, Pathange et al. 2006). Im Nacherntebereich wurde in mehreren Studien die Bestimmung der Apfel-qualität während des «Shelf-life» untersucht (Brezmes et al. 2001, Saevels et al. 2004). In dieser Studie wurde das Potenzial der EN Smart Nose® (Smart Nose SA, Marin-Epagnier, CH) für die Untersuchung der Aromaentwicklung während der Reifung von Golden Delicious evaluiert. Zum Vergleich mit früheren Studien und zur Charakterisierung der vorliegenden Reifestadien wurden zusätzlich auch die Parameter Zucker-gehalt, Frucht-fleischfestigkeit und Stärkeabbau (Jodzahl) sowie die Ethylenproduktionsrate und die Respiration der Apfel-proben analysiert.

### Pflückzeitpunkte und Lagerung

Äpfel der Sorte Golden Delicious wurden auf einer Parzelle der Forschungsanstalt ACW in Wädenswil an fünf verschiedenen Daten im Herbst 2008 in wöchentlichen Abständen gepflückt (s. Tabelle) und in geschlossenen Tragetaschen bei 10 °C gelagert. Für die Reifebestimmung wurden bei jedem Erntetermin jeweils an einer Stichprobe von 20 Früchten die Festigkeit (kg/cm<sup>2</sup>), der Zucker-gehalt (°Brix) sowie der Stärkeabbau (Jodzahl) bestimmt und daraus der Reifeindex nach Streif errechnet (Abb. 1). Die Sorte Golden Delicious sollte für eine optimale Lagerung einen Reifeindex von 0.09 bis 0.12 aufweisen. Gemäss diesem Kriterium waren die Früchte der Ernten am 23.9. und 30.9.2008 optimal reif (3. respektive 4. Pflückzeitpunkt).

### Ethylenproduktion und Respiration

Parallel zu den klassischen Messgrössen Festigkeit, Zucker-gehalt und Stärkeabbau wurden die Ethylenproduktion und die Respiration, das heisst die CO<sub>2</sub>-Produktion gemessen. Ab dem ersten Tag nach der Ernte wurden die Gasmessungen in wöchentlichen Abständen wiederholt. In der Tabelle werden die Messresultate für Ethylen und CO<sub>2</sub> jeweils am Tag 1 respektive 8 nach der Ernte gezeigt. Am Tag 1 nach der Ernte waren die Ethylenkonzentrationen ausser bei der Probe des Pflückzeitpunkts 5 unter der Nachweisgrenze des Detektors von 0.1 ppm. Nach einer Aufbewahrung bei 10 °C für acht Tage zeigte sich eine positive Korrelation zwischen der Ethylenbildungsrate und dem Erntezeitpunkt der Äpfel (< 0.1 µg/kg h Ethylen für den Pflückzeitpunkt 1 (PZP1) re-

**Einfluss des Erntetermins und der Lagerung bei 10 °C auf die Ethylen- und CO<sub>2</sub>-Produktionsrate von Golden Delicious**  
(Wert 1: Ethylen µg/kg h, Wert 2: CO<sub>2</sub> mg/kg h).

| Tage nach Ernte | Ernte 1<br>09.09.08 | Ernte 2<br>16.09.08 | Ernte 3<br>23.09.08 | Ernte 4<br>30.09.08 | Ernte 5<br>07.10.08 |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1               | 0 / 2.9             | 0.0 / 14.3          | 0.0 / 20.5          | 0.0 / 24.3          | 0.1 / 26.3          |
| 8               | 0 / 18.3            | 0.6 / 13.6          | 38.3 / 26.5         | 52.0 / 27.7         | 109.3 / 34.5        |

spektive 109 µg/kg h für PZP5). Im Gegensatz zur Ethylenproduktion zeigte die Fruchtrespiration in unseren Versuchen schon bei der Ernte Unterschiede zwischen den Ernteterminen. Je später die Früchte geerntet wurden, desto mehr haben sie geatmet, was an der CO<sub>2</sub>-Produktion erkennbar ist (Tab.) und anzeigt, dass die Früchte reifer und schon in einem nachklimakterischen Stadium waren. Nach acht Tagen bei 10 °C nahm die Respiration und auch die Ethylenproduktion erwartungsgemäss weiter zu.

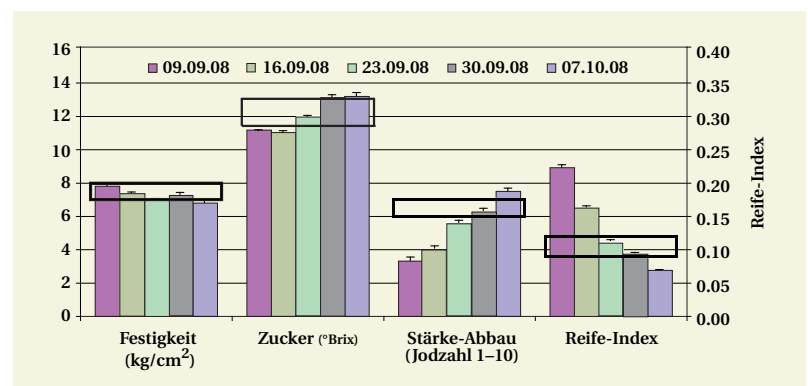
### Aromaentwicklung

Die Analyse des Aromaprofils mit der elektronischen Nase Smart Nose® erfolgte zum Zeitpunkt der Ernte und dann wöchentlich während der Lagerung bei 10 °C. Für die Messungen wurden von zwei gegenüberliegenden Schnitten eines Apfels insgesamt 3.0 g Fruchtfleisch mit Haut, aber ohne Kerngehäuse in einem 10 ml Probenfläschchen luftdicht abgeschlossen. Nach einer Inkubation bei 60 °C während 30 Minuten wurden 2.5 ml des Headspace auf dem Quadrupolmassenspektrometer über einen Messbereich von 10 bis 160 m/z (Masse/Ladungsverhältnis) analysiert. Die Messungen wurden jeweils an fünf verschiedenen Äpfeln durchgeführt. Für die multivariate statistische Auswertung wurde die Smart Nose® Software verwendet.

Am Beispiel der Analysen vom Erntezeitpunkt 2 (Abb. 2) ist ersichtlich, dass sich die Proben in der Ebene der ersten beiden Hauptkomponenten mit total 98% erklärter Varianz nach ihrer Lagerdauer gruppieren. Die Veränderungen in der ersten Phase der Lagerung werden vor allem durch die Hauptkomponente 2 beschrieben, während die Hauptkomponente 1 primär die Veränderungen ab dem 10. Lagertag erfasst. Die Aromaentwicklung von Golden Delicious während der Lagerung kann also mittels der Smart Nose® rasch und zuverlässig analysiert werden.

An den gleichen Früchten wurden die Ethylenproduktion sowie die Fruchtfleischfestigkeit bestimmt. Abbildung 3 illustriert die positive Korrelation zwischen

**Abb. 1: Reifebestimmung der fünf Ernteterminen von Golden Delicious im Herbst 2008 und empfohlene Erntefenster (Boxen). Säulenhöhe = Mittelwert von 20 Früchten, I = Standardfehler.**



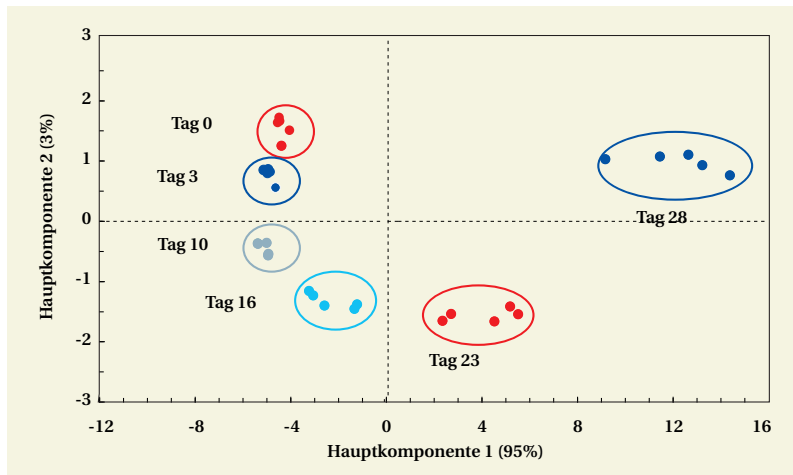


Abb. 2: Hauptkomponentenanalyse von Smart Nose® Fingerprints von Äpfeln der Ernte 2 nach unterschiedlicher Lagerdauer bei 10 °C. Tag 0 = Ernte, Tag 28 = sehr reif basierend auf Festigkeit von 5.1 kg/cm<sup>2</sup>.

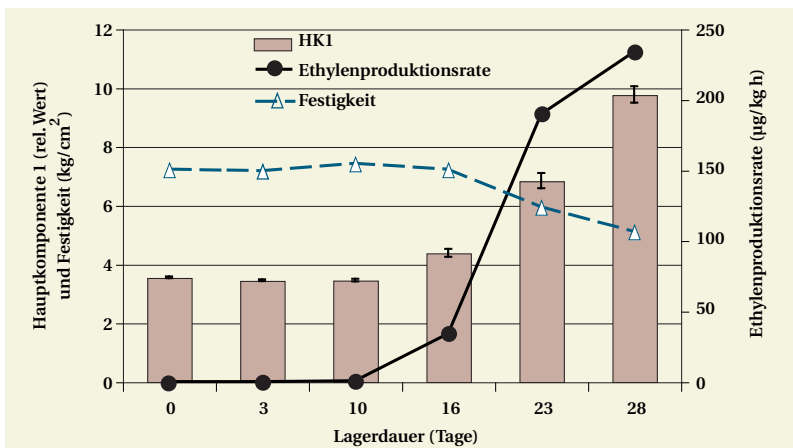


Abb. 3: Einfluss der Lagerdauer bei 10 °C auf die Festigkeit, die Ethylenproduktionsrate sowie die erste Hauptkomponente der Smart Nose®-Analyse von Golden Delicious der Ernte 2 (HK1, Mittelwert von fünf Früchten inkl. Standardfehler).

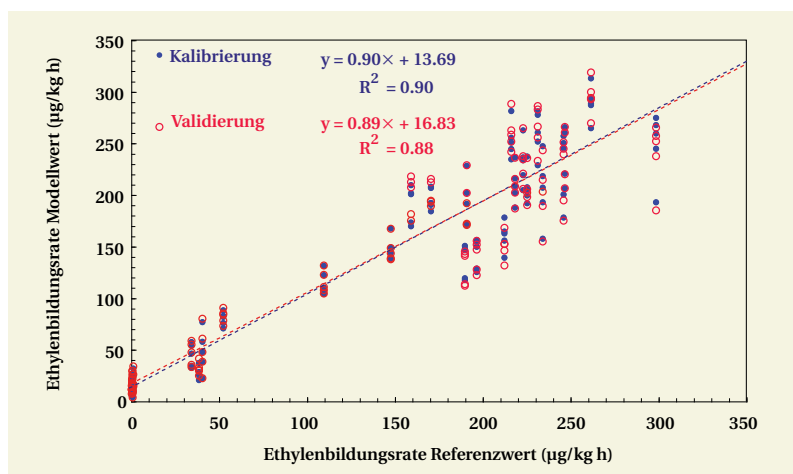


Abb. 4: PLS-Modell für die Ethylenproduktion auf der Basis von Smart Nose® Fingerprints von Früchten verschiedener Erntetermine und unterschiedlicher Lagerdauer bei 10 °C.

der Ethylenproduktion und der Aromaentwicklung, dargestellt als relativer Wert der ersten Hauptkomponente der Smart Nose®-Analyse für Früchte des 2. Erntezeitpunkts. Beide Messgrößen haben sich parallel entwickelt. Erwartungsgemäss nahm die Fruchtfleischfestigkeit unter dem Einfluss von Ethylen während der Lagerung ab.

Dieser Zusammenhang zwischen der Aromastoff- und der Ethylenproduktion beziehungsweise der Festigkeitsabnahme konnte auch bei den Früchten der anderen Erntetermine festgestellt werden. Für die beiden Messgrößen wurden deshalb PLS-Regressionsmodelle auf der Basis der Smart Nose® Fingerprints erstellt (PLS1-Algorithmus, vollständige Kreuzvalidierung). Für die Beurteilung der Güte solcher Modelle wurden die Korrelationskoeffizienten zwischen den Referenz- und den Vorhersagewerten ( $R^2$  sollte möglichst nahe bei 1 liegen) sowie die mittleren erwarteten Fehler für die Vorhersage RMSEP (root mean square error of prediction – sollte so tief wie möglich sein) berechnet. Die Ethylenproduktionsrate konnte auf der Grundlage der Aromamessungen gut vorausgesagt werden ( $R^2 = 0.89$  und RMSEP = 34 µg/kg h, Abb. 4). Für die Festigkeit resultierte ein Regressionsmodell mit  $R^2 = 0.84$  und RMSEP = 0.48 kg/cm<sup>2</sup>.

### Perspektiven für die Praxis

Um eine gute Apfelqualität für die Konsumenten zu erreichen, spielen viele Akteure in der Produktions- und Logistikkette eine wichtige Rolle. Durch eine gute Lagerung werden die natürlichen Reifungsprozesse verlangsamt und damit die Apfelqualität auf den Zeitpunkt der Vermarktung optimiert. Die Lagermethoden von Äpfeln haben sich in den letzten Jahren stark entwickelt. So sind zum Beispiel die Ultra-Low-Oxygen-Lagerung (ULO) und die Anwendung des Ethylenantagonisten 1-Methylcyclopropen (MCP) zwei erfolgreiche Strategien zur Verbesserung der Lagerfähigkeit. Allerdings beeinträchtigen diese Massnahmen bekanntlich die Aromaentwicklung der Früchte. Es konnte gezeigt werden, dass bei behandelten Äpfeln die Aromaproduktion stark verhindert wurde (Gabioud et al. 2007).

Als Weiterentwicklung der hier vorgestellten Anwendung der EN Smart Nose® sind Messungen an intakten Früchten vorgesehen. Dies würde die zerstörungsfreie Überwachung der Aromaentwicklung erlauben. Durch sensorische Erhebungen sollen diese analytischen Erkenntnisse mit der menschlichen Aromawahrnehmung in Verbindung gebracht werden. Da die Aromatik von Äpfeln für die Konsumenten ein wichtiger Faktor für die Akzeptanz darstellt, sind das Verständnis der Aromabildungsprozesse und deren Steuerungsmöglichkeiten für alle Beteiligten der Produktions- und Vermarktungskette von grosser Bedeutung. Durch den Einbezug der EN Smart Nose® könnten die klassischen Qualitätsmessungen im Vor- und Nacherntebereich durch schnelle und automatische Messungen von Aromastoffen ergänzt werden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Isafuit-Projekts (WP 4.2, 6th Framework Program) durchgeführt. ■



Analyse von  
Fruchtaromen mit  
der elektronischen  
Nase SMart Nose®.

#### Literatur

Brezmes J., Llobet E., Vilanova X., Orts J., Saiz G. und Correig X.: Correlation between electronic nose signals and fruit quality indicators on shelf-life measurements with pink lady apples. *Sensors and Actuators B* 80, 41–50, 2001.

Dixon J. und Hewett E.W.: Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science* 28, 155–173, 2000.

Dürr P. und Röhlin M.: Development of a synthetic apple juice odour. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 14, 313–314, 1981.

Gabioud S., Höhn E., Baumgartner D., Bühler A., Naunheim W., Eppler T., Gasser F., Egger S., Widmer A. und Stadler W.: Lagerverhalten von Rubens®-Civni in Abhängigkeit von Erntezeitpunkt, Lagerbedingungen und 1-MCP Behandlung. *Schweiz. Z. Obst-Weinbau* 143(13), 9–12, 2007.

Pathange L.P., Mallikarjunan P., Marini R.P., O'Keefe S. und Vaughan D.: Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system. *Journal of Food Engineering* 77, 1018–1023, 2006.

Saevels S., Lammertyn J., Berna A.Z., Veraverbeke E.A., Di Natale C. und Nicolai B.: Electronic nose as a non-destructive tool to evaluate the optimal harvest date of apples. *Postharvest Biology and Technology* 30, 3–14, 2003.

Saevels S., Lammertyn J., Berna A.Z., Veraverbeke E.A., Di Natale C. und Nicolai B.: An electronic nose and a mass-spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life. *Postharvest Biology and Technology* 31, 9–19, 2004.

### Mesure de l'arôme au cours de la maturation des pommes de la variété Golden Delicious

Dans le cadre des essais sur la culture et le stockage des pommes, la station de recherche Agroscope Changins-Wädenswil ACW explore depuis de nombreuses années les facteurs qui déterminent la qualité des différentes variétés et l'influence de plusieurs conditions de stockage sur la qualité des fruits. À côté des attributs classiques de qualité (fermeté, taux de sucre et acidité), l'arôme a également un rôle important dans l'acceptation des pommes par les consommateurs. Dans ce travail est présentée et discutée une méthode

rapide et complète d'analyse de l'arôme des pommes, comme instrument pour la recherche mais aussi pour le contrôle de la qualité. La production et le développement de l'arôme chez des pommes de variété Golden Delicious ont été mesurés au cours de la maturation et du stockage à l'aide du nez électronique SMart Nose®. Les résultats obtenus ont été mis en relation avec les paramètres de maturation: production d'éthylène, fermeté, régression de l'amidon, taux de sucre et acidité.

## R É S U M É