

NIR-Spektralanalyse: Zerstörungsfreie Zuckerbestimmung bei Kirschen und Äpfeln

Neue optische Methoden bieten die Möglichkeit, zerstörungsfrei Fruchtinhaltsstoffe zum Beispiel in der Sortierung zu bestimmen. Darüber hinaus können mit dieser Technik grössere Stichproben bei Kontrollprozessen erfasst sowie wiederholte Analysen an derselben Frucht durchgeführt werden. Die sehr schnellen Messungen bieten somit eine attraktive Alternative zu den herkömmlichen nass-chemischen Verfahren.

Im Folgenden werden vorgestellt: In der Praxis verfügbare Sortieranlagen zur Bestimmung des Brixwerts sowie weiter gehende Möglichkeiten, spezielle Zuckergehalte zerstörungsfrei zu ermitteln.

MANUELA ZUDE UND GABRIELE WEGNER,
INSTITUT FÜR AGRARTECHNIK BORNIM E.V., POTSDAM, DEUTSCHLAND

In den letzten drei Jahren sind neue Sortieranlagen auf den Markt gekommen, die auf einem Innovationssprung in der gartenbaulichen Analysetechnik basieren. Mit Hilfe von spektral-optischen Daten im nah-infraroten (NIR) Wellenlängenbereich können in diesen Sortieranlagen Inhaltsstoffe von Früchten zerstörungsfrei, ohne aufwendige nass-chemische Analysen bestimmt werden.

In der Überwachung von chemischen Reaktoren sind spektralanalytische Methoden bereits seit einigen Jahrzehnten im Einsatz, da kontinuierliche Messungen ohne aufwändige Probennahme in gasdichten Gefässen bei spezifisch eingestellten Druck- und Temperaturbedingungen möglich sind. Die Fernerkundung wie auch die Qualitätskontrolle von Getreide sind weitere Anwendungsgebiete, in denen der Einsatz der NIR-Spektralanalyse nicht mehr wegzudenken ist. In der medizinischen Diagnostik werden Gewebe- und Oberflächenanalysen mit Hilfe der NIR-Spektralanalyse durchgeführt. Letztere Methode wird auch in der Polymertechnik angewandt.

Die Anwendung von spektral-optischen Methoden in der zerstörungsfreien Laboranalysetechnik von Lebensmitteln ist seit den 60er Jahren in der Erprobung, während der Praxiseinsatz erst seit zirka 1980 erfolgt. Anwendungen im Lebensmittelbereich sind Gehaltsbestimmungen von Alkoholen, Zuckern, Proteinen und Fettsäuren sowie strukturelle Veränderungen von Stärke- und Wasserclustern und Proteinkonformationen.

Verschiedene Forschergruppen vor allem in den USA, in Neuseeland und Japan haben die optische Methode bei Früchten untersucht (Olsen et al. 1969). Eine ausreichende Praxistauglichkeit der viel versprechenden Technologie wurde in den letzten Jahren durch die Entwicklung von robusteren und preiswerteren Spektrometern erreicht. Vor allem in Japan und Neuseeland, aber auch in den USA, in Frankreich und Belgien wurden Kalibrieralgorithmen zur Sortierung von Melonen, Pfirsichen, Nektarinen, Äpfeln und Grapefruits hinsichtlich ihres Brixwerts unter Nutzung

des Wellenlängenbereichs von 800 bis 1100 nm erarbeitet (Kawano et al. 1992).

Japanische, italienische, neuseeländische und niederländische Hersteller bieten NIR-Sortieranlagen an, die den Brixwert online bestimmen und zur Sortierung von Früchten auswerten. Die zerstörungsfreie Bestimmung des Brixwerts erfolgt mit einer Geschwindigkeit von bis zu sechs Früchten pro Sekunde. Die derzeit noch relativ teuren Anlagen sind bereits an verschiedenen Standorten in Neuseeland, Japan, Italien, Frankreich und in den USA im Einsatz. In diesen Anbaubereichen ist eine hohe Fruchtsüsse entweder für den lokalen Markt oder für den Export gewünscht und wird mit erhöhten Abnehmerpreisen honoriert.



Abb. 1: Sortieranlage, basierend auf der NIR-Spektralanalyse.

Abb. 2: NIR-Sortieranlage mit Bestimmung des Brixwerts.



In solchen Sortieranlagen, die in der Praxis eingesetzt werden, erfolgt bislang die Sortierung nur hinsichtlich des Brixwerts.

Bei Anwendung der derzeit allerdings noch sehr teuren NIR-Technologie im Wellenlängenbereich bis 1700 nm ist eine weiter gehende Sortierung hinsichtlich des ebenfalls geschmackstragenden Säuregehalts von Früchten denkbar und wird in verschiedenen internationalen Arbeitsgruppen untersucht (Peirs et al. 2000). Die Abpackung von Früchten je nach Konsumentenwünschen ist somit in die nahe Zukunft gerückt. Darüber hinaus kann die NIR-Spektalanalyse in der zerstörungsfreien Analyse von spezifischen Zuckern in Früchten eingesetzt werden. Eine solche Anwendung wäre beispielsweise in der Diätetik und Forschung interessant.

Hintergrund der NIR-Technologie

Bei der Messung wird die Frucht zum Beispiel mit einer Halogenlampe, die sichtbare und nah-infrarote Strahlung emittiert, beleuchtet. Je nach technischem Aufbau des Geräts wird entweder das reflektierte (zurückgeworfene), transmittierte (Strahlungsdurchgang durch die Frucht) oder remittierte Licht (partieller Strahlungsdurchgang durch die Frucht, wobei Reflexionen an den Zellkompartimenten die Strahlung «zurückwerfen») mit einem Spektrometer aufgezeichnet.

Die NIR-Analyse basiert auf der Spektrometrie, bei der Spektren im Wellenlängenbereich von 800 nm bis zu 2500 nm ausgewertet werden können. In diesem Wellenlängenbereich absorbieren einige Molekülgruppen, wie zum Beispiel Zucker oder Säure, die Strahlung. Es wird jedoch ausschliesslich solche Strahlung absorbiert, die die Moleküle in harmonische Schwingung (Obertöne) versetzt. Die hierdurch hervorgerufenen spezifischen Absorptionsbanden unterscheiden sich von Molekül zu Molekül. Die jeweilige Absorption ist als verminderter Wert im Reflexions- wie auch Transmissions- oder Remissionsspektrum sichtbar. Der spezifische Fingerabdruck zur Erkennung eines bestimmten Moleküls wird gebildet durch verschiedene Absorptionsbanden, die sich über den gesamten NIR-Wellenlängenbereich erstrecken. Aus dem aufgezeichneten Spektrum kann auf den Gehalt der absorbierenden Molekülgruppen geschlossen werden.

Zur Ermittlung des spezifischen Zuckergehalts von Früchten werden die Spektren über den nahinfraroten Wellenlängenbereich als Matrix aufgenommen.

Im Wellenlängenbereich von 800 bis 1700 nm liefert der Fruchtzuckergehalt einen charakteristischen Fingerabdruck im Spektrum, ausgelöst durch die Absorption von vibrierenden Zuckermolekülen. Mit Hilfe einer multivariaten linearen Regression wird die Beziehung zwischen nass-chemisch bestimmten Fruchtzuckern als Referenz (y) und den Spektren der Frucht (x) hergestellt. In einer Kalibriermessreihe werden die spezifischen latenten Variablen (b) des linearen Kalibriermodells nach $b = x \setminus y$ bestimmt. Mit Hilfe dieses Modells kann nun in den folgenden Messungen aus den zerstörungsfrei aufgezeichneten Fruchtspektren der Fruchtzucker vorhergesagt werden. Für jedes Fruchtmaterial ist eine spezielle Kalibrierung notwendig.

Ergebnisse der zerstörungsfreien Zuckermanalyse

Um die Genauigkeit der zerstörungsfreien NIR-Spektalanalyse in der Zuckermanalytik aufzuzeigen, wurden Messungen an Kirschen und Apfelfrüchten durchgeführt (Abb. 3 und 4). Die Versuchsreihe umfasste drei Kirschenarten (*Prunus avium* «Kordia», «Hedelfinger» und «Flamenco»), wobei jeweils unterschiedliche Reifestadien ausgewählt wurden, um eine grosse Varianz der Zuckergehalte zur Verfügung zu haben. Die Kirschen sowie Äpfel an ihrem optimalen Erntezeitpunkt (*Malus domestica* «Carola», «Alkmene» und «Pinova») wurden frisch gepflückt vermessen.

Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich von 800 nm bis 1700 nm wurden mit einem Laborspektrometer (Typ: OMEGA 20, Bruins Instruments, Puchheim, Deutschland) mit integrierter Halogenlampe aufgezeichnet. Die diffuse Reflexion der Früchte wurde zerstörungsfrei unter Verwendung einer Ulbrichtkugel (Durchmesser: 100 mm) gemessen. Im Anschluss erfolgte die nass-chemische Zuckermanalyse des Fruchtsafts mit Hilfe der HPLC (high performance liquid chromatography), deren Ergebnisse als Referenz dienten.

Ausgewertet wurde der NIR-Wellenlängenbereich von 950 nm bis 1700 nm, wodurch ein ausreichend grosser Bereich für die Erfassung der spezifischen Absorptionsbanden gegeben war.

Im Einzelnen konnten bei den Süsskirschenarten «Kordia», «Hedelfinger» und «Flamenco» die Zucker Saccharose, Glukose und Fruktose mit einem Bestimmtheitsmass von mindestens $R^2 = 0,85$ bis zu maximal $R^2 = 0,96$ ermittelt werden. Der Standardfehler der Kalibrierung lag bei allen Kirschenarten unter 0,5 g Saccharose je kg Frucht, unter 7,5 g Glukose je kg Frucht und unter 14 g Fruktose je kg Frucht (Abb. 3).

Bei Äpfeln lag der Fehler deutlich höher. So wurde der Saccharose- und Fruktosegehalt jeweils lediglich mit einem Bestimmtheitsmass grösser $R^2 = 0,62$ ermittelt, während für Glukose keine Aussage möglich war. Die Standardfehler der Kalibrierung lagen unter 1,1 g Saccharose und Fruktose je kg Frucht. Diese hohen Fehler können durch die Messmethode, das heisst die Reflexionsmessung verursacht werden, die vorwiegend die optischen Eigenschaften der ersten Frucht-

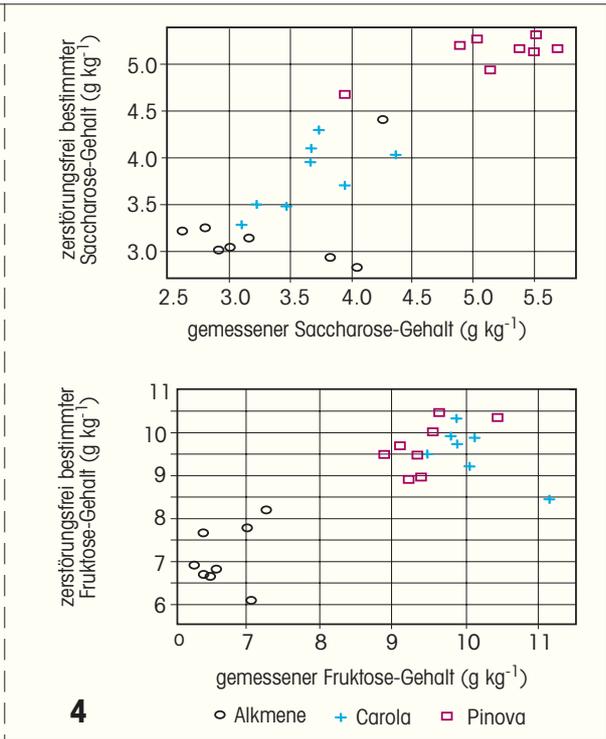
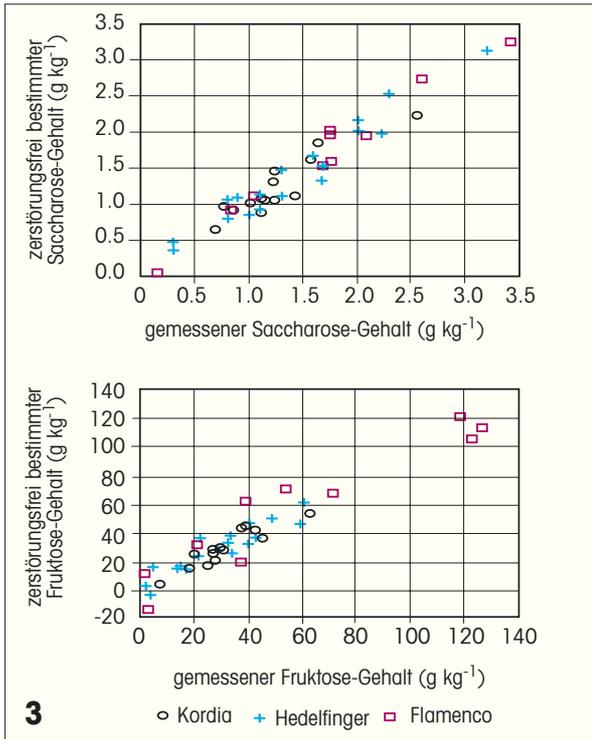


Abb. 3: Vergleich von zerstörungsfreier Saccharose- und Fruktosebestimmung mit Referenzanalysen (HPLC) bei Süskirschen.

Abb. 4: Vergleich von zerstörungsfreier Saccharose- und Fruktosebestimmung mit Referenzanalysen (HPLC) bei Apfelfrüchten.

zellschichten bestimmt, die wiederum vor allem durch die Fruchtschale geprägt sind. Eine weitere Ursache könnte auch in der hohen Variabilität der Fruchtzellgrößen bei Äpfeln liegen, die eine Kalibrierung erschwert (Abb. 4).

In der Laborpraxis sind jedoch auch für Kirschen ungenauere Ergebnisse zu erwarten. Dies ist bedingt durch die im NIR-Wellenlängenbereich sehr eng beieinander liegenden und sich teilweise überlappenden Absorptionsbereiche unterschiedlicher Molekülbindungen bei veränderten Messbedingungen beziehungsweise endogenen Veränderungen der Frucht. Vor allem die Absorptionsbanden von Wasser (OH-Bindungen) überlagern die Absorptionsmessung der OH-Bindungen von Zuckern. Daher können unterschiedliche Wassergehalte der Frucht zu abweichenden Messergebnissen führen. Weiterhin besteht im gesamten NIR-Wellenlängenbereich eine deutliche Temperaturempfindlichkeit der Messung, sodass Temperaturschwankungen von Frucht zu Frucht so-

wie Temperaturgradienten in der Frucht ebenfalls zu Messfehlern führen können.

Die Ergebnisse der zerstörungsfreien Bestimmung bezogen auf die nass-chemische Zuckeranalyse zeigen somit, dass keine sehr exakten Messergebnisse erzielt werden können. Allerdings überwiegt in einigen Anwendungsgebieten der Vorteil einer zerstörungsfreien Analyse den Nachteil der im Vergleich zur nass-chemischen Analyse verringerten Genauigkeit.

Literatur

Olsen K.L., Schomer H.A. und Bartram R.D.: Segregation of «Golden Delicious» apples for quality by light transmission. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 821–828, 1969.

Kawano S., Watanabe H. und Iwamoto M.: Determination of sugar content in intact peaches by near infrared spectroscopy with fibre optics in interreflectance mode. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 61, 445–451, 1992.

Peirs A., Lammertyn J., Oms K. und Nicolai B.M.: Prediction of the optimal picking date of different apple cultivars by means of VIS/NIR-spectroscopy. Postharvest Biol. Technol. 21, 189–199, 2000.

RÉSUMÉ

Analyse spectrale NIR : détermination du sucre sans détruire les cerises et les pommes

Des nouvelles méthodes optiques permettent de déterminer les substances contenues dans les fruits sans les détruire, par exemple au moment du triage. En plus, cette technique permet d'augmenter la quantité d'échantillons examinés dans le cadre d'un processus de contrôle, ainsi que d'effectuer des contrôles répétés sur un même fruit. Dans la pratique, la teneur en matière sèche soluble peut déjà être déterminée avec une bonne précision dans une plage de longueurs d'ondes de 800 à 1000 nm. Si en plus les longueurs d'ondes enregistrées couvrent aussi la plage de 950 à 1700 nm, un calibrage en fonction des différents types de sucres devrait être possible. C'est ainsi que les analyses au laboratoire ont permis de déterminer dans les variétés de cerises douces «Kordia», «Hedelfinger» et «Flamenco» les sucres suivants : saccharose, glucose et fructose, avec un degré de précision qui allait de $R^2 = 0,85$ au minimum jusqu'à $R^2 = 0,96$ au maximum. Pour les pommes, les résultats obtenus avec la méthode non destructive étaient nettement moins précis: pas plus que $R^2 = 0,62$ pour la teneur en saccharose et en fructose et pas de résultat du tout pour le glucose. Malgré cela, ces mesures très rapides constituent une alternative attrayante aux procédés traditionnels d'analyse chimique en milieu humide.