

Zerstörungsfreie Messung innerer Qualitätsmerkmale beim Apfel

Zucker- und Säuregehalt sowie die Fruchtfleischfestigkeit sind wichtig für den Geschmack und bestimmen die Akzeptanz eines Apfels beim Kunden. Die Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW prüft seit letztem Herbst, inwieweit sich das mit der NIR-Methode (Nah-Infrarot-Licht) arbeitende Gerät «NIRCase» der Firma SACMI (Imola, I) zur zerstörungsfreien Messung von Qualitätseigenschaften bei Kern- und Steinobst eignet. Fernziel dieser Untersuchungen ist es, Möglichkeiten und Grenzen eines Einsatzes dieser Technologie in der Qualitätskontrolle und -sortierung von Früchten auszuloten. Erste Resultate zeigen, dass die NIR-Messung für die Zucker- sowie Säuregehaltsbestimmung eine attraktive Alternative zu den traditionellen, die Frucht zerstörenden Analyseverfahren ist. Aber auch für die Fruchtfleischfestigkeit wurde mit einem Bestimmtheitsmass von 86% eine beachtliche Korrelation zwischen NIR- und Referenzmethode gefunden.

DANIEL BAUMGARTNER, SÉVERINE GABIOUD, FRANZ GASSER UND ERNST HÖHN, FORSCHUNGSANSTALT AGROSCOPE CHANGINS-WÄDENSWIL ACW, WÄDENSWIL
daniel.baumgartner@acw.admin.ch

Die offiziellen Qualitätsnormen für Tafeläpfel des Schweizerischen Obstverbands (SOV) beschränken sich auf Anforderungen, die äussere Qualitätsmerkmale wie Unversehrtheit, Grösse und Farbe festlegen. Im letzten Jahrzehnt hat der Detailhandel in der Schweiz zusätzlich sortenspezifische Mindestwerte für innere Qualitätseigenschaften wie Fruchtfleischfestigkeit und Zuckergehalt vorgegeben, die über Kauf oder Nichtkauf entscheiden. Damit kommt der Messung dieser Eigenschaften hohe Bedeutung zu.

Herkömmliche Messmethoden

Die Fruchtfleischfestigkeit, der Zucker- sowie der Säuregehalt sind entscheidende Faktoren, welche die Essqualität und Akzeptanz von Äpfeln bestimmen (Höhn et al. 2003). Diese Eigenschaften werden schon seit Langem mit relativ geringem Zeitaufwand und kostengünstigen Geräten an einzelnen Früchten oder Stichproben gemessen. Allerdings werden die Früchte bei diesen Messungen «zerstört». Beispielsweise muss aus den Früchten Presssaft gewonnen werden, damit Zucker- und Säuregehalt bestimmt werden können.

Für die Bestimmung der sogenannten Magness Taylor Fruchtfleischfestigkeit muss die Haut an der Messstelle weggeschnitten werden. Dann wird die maximale Kraft gemessen, die notwendig ist, um einen Bolzen von 11.1 mm Durchmesser 8 mm tief ins Fruchtfleisch zu pressen. Bei neueren Geräten wie

dem ART-System oder beim Automaten Pimprenelle werden Probekörper mit schneidenden Kanten verwendet. Dadurch entfällt das zeitaufwändige Wegschneiden der Haut an der Messstelle.

Bei der Festigkeitsmessung und in etwas geringem Ausmass bei Zucker- oder Säurebestimmungen ist zu beachten, dass Äpfel oder andere Früchte nicht homogen sind (Zanella und Werth 2004). Die Fruchtfleischfestigkeit ist auf der Sonnenseite meist höher als auf der Schattenseite. Zudem bestehen bei den Inhaltsstoffen Unterschiede zwischen den Schichten unter der Schale und im Innern um das Kerngehäuse. Zusätzlich können auch von Frucht zu Frucht, obwohl sie vom gleichen Posten gezogen sind, beträchtliche Variationen bestehen. Schliesslich ist offensichtlich, dass die herkömmlichen destruktiven Methoden nur für die Qualitätskontrolle, nicht aber für die Qualitätssortierung eingesetzt werden können.

Zerstörungsfreie Messmethoden

Seit Jahren werden deshalb Techniken gesucht, die eine Messung von Qualitätseigenschaften auf nicht destruktive Weise ermöglichen. Für flüssige Produkte werden schon seit längerem Infrarotmethoden (NIR oder FTIR) beispielsweise zur Messung der Zucker-, Säure- oder Proteingehalte eingesetzt. Anders als bei der IR-Spektroskopie flüssiger Proben (Baumgartner et al. 2001), bei denen eine homogene Mischung der Inhaltsstoffe vorliegt, stellt sich bei der Messung intakter Früchte das Problem der Inhomogenität des Objekts (z.B. Sonnen-, Schattenseite). Es ist also bereits im Voraus für jede Frucht mit grösseren spektralen Varianzen und als Folge davon mit grösseren Unsicherheiten hinsichtlich der Resultate zu rechnen,

als sie bei Saftanalysen beobachtet werden. Zusätzlich interessieren bei Früchten die Fruchtfleischfestigkeit oder andere Textureigenschaften.

Neben spektrophotometrischen Methoden wurden deshalb für die Bestimmung der Fruchtfleischfestigkeit auch andere zerstörungsfreie Methoden vorgeschlagen, beispielsweise akustische oder mechanische. Allerdings konnten sich diese Methoden bisher in der Praxis nicht durchsetzen, weil sie nur ungenügende Übereinstimmungen mit den herkömmlichen Methoden erreichten.

Es ist bekannt, dass Infrarotmethoden, die auf der Messung von Durchlicht (Transmission) und nicht auf der Messung reflektierten Lichts beruhen, verlässlichere Resultate liefern (Zanella et al. 2005). Teilweise werden solche Einrichtungen schon in der Sortierung eingesetzt. Ein Laborgerät, das auf Transmissionsmessung beruht, wird seit Kurzem von der Firma SACMI (Imola, I) hergestellt und vertrieben. Im Folgenden sollen erste Resultate der Anwendung des NIRCase Geräts zur Bestimmung von Apfelqualitäts-eigenschaften im Vergleich mit den herkömmlichen Methoden vorgestellt und Perspektiven solcher Geräte aufgezeigt werden.

Wie funktioniert die NIR-Technologie?

Das verwendete NIR-Gerät (Abb. 1) arbeitet mit acht Halogenlampen, die sichtbare und nah-infrarote Lichtstrahlung (NIR) emittieren. Ein Infrarotsensor am Grund des Messkegels registriert die Strahlung im Wellenlängenbereich von 600 bis 1000 nm, die durch den unteren Teil der Frucht hindurch gelangt (Transmission). Da in diesem Wellenlängenbereich Stoffe wie zum Beispiel Zucker oder organische Säuren Licht absorbieren, können aus dem gemessenen Infrarotspektrum die zuvor kalibrierten Messgrößen errechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass für jedes Fruchtmaterial und jede Messgröße eine Kalibrierung notwendig ist. Bei der Kalibrierung ist es wichtig, dass für alle Messgrößen der gesamte Wertebereich, der in den späteren Fruchtanalysen abgedeckt werden soll, im Kalibrierset vertreten ist.

Der eigentliche Kalibriervorgang besteht darin, mit Hilfe multivariater statistischer Verfahren eine Beziehung zwischen den mit traditionellen Methoden bestimmten Referenzwerten und den Spektren der Frucht herzustellen. Für diesen Zweck wäre es sehr nützlich, die NIR-Spektren zu beurteilen, einerseits um die Kalibrierproben aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften auszuwählen und andererseits, um das geeignetste Rechenverfahren für die Kalibrierung zu wählen. Im Falle des NIRCase stehen die Spektren dem Anwender leider nicht zur Verfügung und es musste mit den in der Software fix programmierten Algorithmen gerechnet werden.

NIR-Messung

Die Handhabung des NIRCase-Geräts (Abb. 1) ist denkbar einfach: Nach Aktivierung der gewünschten Kalibration und Eichung mit dem Referenzkörper wird der Apfel auf die Gummidichtung des koni-



Abb. 1. Zerstörungsfreie Messung von Fruchteigenschaften des Apfels mit dem NIRCase (SACMI, I). Oben: Gerät vor der Messung; unten: NIR-Messung im Gange.

schen Probenhalters gelegt. Die Messung wird durch Knopfdruck ausgelöst, worauf die Frucht während zirka einer halben Sekunde von den Halogenleuchten bestrahlt und das Ergebnis der Messung augenblicklich auf dem Bildschirm angezeigt wird. Zum Ausgleich der Inhomogenität der Frucht wird diese Prozedur je zweimal auf sich gegenüberliegenden Seiten durchgeführt; die Resultate werden gemittelt.

Referenzmessung

Der Referenzwert für die Fruchtfleischfestigkeit wurde unmittelbar nach der NIR-Messung mit dem Texture Analyzer (TA-XT2i, Stable Micro Systems, 11 mm Stempel mit schneidender Kante) auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten der Frucht bestimmt. Die Zuckerbestimmung (lösliche Trockensubstanz, °Brix) erfolgte im Saft der ganzen Frucht mit einem Refraktometer (Atago PR32). Die titrierbare Gesamtsäure wurde mit einem Mettler Titrator (DL67) gemessen. Dabei wurde der Apfelsaft mit 0.1 M Natronlauge bis zum pH-Wert von 8.1 titriert und der Laugenverbrauch in g Äpfelsäure pro Liter Saft berechnet.

Kalibrierung

Die Eckdaten der zur Kalibrierung verwendeten Früchte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Sorten Golden Delicious und Braeburn stammten aus unseren Lagerversuchen 2006/07. Unterschiedliche Erntezeitpunkte und Lagerverfahren führten zu einer grossen Variabilität in den Messgrößen.

Als Kennzahlen für die Güte von Kalibrationen werden üblicherweise der Korrelationskoeffizient R^2 (Bestimmtheitsmass; ein Mass dafür, wie gut zwei Methoden übereinstimmen), der «Bias» (entspricht der

Tab. 1: Eckdaten der zur Kalibrierung verwendeten Früchte (GD = Golden Delicious, BB = Braeburn, Erntejahr 2006, unterschiedliche Erntezeitpunkte und Lagerverfahren).

Qualitätseigenschaft	Sorte	Anzahl	Median/Mittelwert	Minimum	Maximum	Kalibration
Zucker (lösliche Trockensubstanz, °Brix)	GD	103	13.3 / 13.5	11.6	16.3	GD1
Titrierbare Gesamtsäure (g Äpfelsäure/L)	GD	103	4.5 / 4.5	2.0	8.1	GD1
Fruchtfleischfestigkeit (kg/cm ²)	GD	636	5.8 / 6.2	3.3	10.2	GD2
Fruchtfleischfestigkeit (kg/cm ²)	BB	380	6.2 / 6.9	4.2	12.3	BB

Differenz der Mittelwerte der Analysemethoden) sowie der Standardfehler der Kalibration berechnet («SEP» = standard error of prediction, gibt an, wie stark die Differenzen zwischen Referenz- und NIR-Werten noch streuen). Eine gute Kalibration erreicht ein Bestimmtheitsmass von 1 (= 100% Übereinstimmung), einen Bias von 0 (keine Mittelwertsdifferenz) und einen SEP, der in der gleichen Grössenordnung liegt wie die Wiederholstandardabweichung der Referenzmethode.

Validierung

Für die Validierung unterscheidet man zwei Fälle: Für die interne Validierung stammen die Kalibrier- und Validierproben aus der gleichen Grundgesamtheit von Früchten. Externe Validierung dagegen bedeutet, dass sich die Proben zur Validierung in mindestens einem Faktor unterscheiden (Sorte, Anbaugebiet, Jahrgang, Lagerverfahren, Lagerdauer).

Die Beurteilung der Kalibrationen erfolgte anhand von Einzelfruchtmessungen von internen Validierproben (gleiche Herkunft wie für die Kalibrierproben). Für alle Messgrössen konnten gute Korrelationen zwischen Referenz- und NIR-Methode gefunden werden (Tab. 2, Abb. 2 und 3). Für die Zuckergehalte (°Brix) liegen die Werte im Bereich von Vergleichszahlen aus der Literatur (z.B. Zanella et al. 2005, R² = 0.86, Bias = -0.35, SEP = 0.54), für die titrierbare Gesamtsäure ist die Korrelation tiefer als zum Beispiel Lovász et al. (1994) gefunden haben (R²-Werte von 0.76 bis 0.94). Die Analyse der Differenzen zwischen Referenz- und NIR-Säurewerten hat aber gezeigt, dass die in der NIRCase-Software zur Verfügung stehenden Berechnungsalgorithmen nicht die gesamten Zusammenhänge zwischen den Referenzwerten und den NIR-Spektren erfassen konnten. Dies bedeutet, dass noch Verbesserungspotenzial vorhanden ist.

Tab. 2: Interne Validierung der Kalibrationen GD1, GD2 und BB (GD = Golden Delicious, BB = Braeburn, TSS = Zuckergehalt in °Brix, TS = titrierbare Säure in g Äpfelsäure pro Liter, FFF = Fruchtfleischfestigkeit, SEP = Standardfehler der Kalibration).

	GD1		GD2	BB
	TSS (°Brix)	TS (g/L)	FFF (kg/cm ²)	FFF (kg/cm ²)
Anzahl Früchte	102	104	106	365
R ²	0.8	0.65	0.86	0.86
Bias	-0.07	0.04	0.04	0.09
SEP	0.41	0.67	0.59	0.66

Fruchtfleischfestigkeit

Es war erwartet worden, dass es schwierig sein würde, eine befriedigende Kalibration für die Fruchtfleischfestigkeit von Äpfeln zu finden. Die beiden sortenspezifischen Kalibrationen für Golden Delicious (GD2) und Braeburn (BB) mit Bestimmtheitsmassen von je 0.86 sind jedoch sehr vielversprechend (Tab. 2, Abb. 3). Durch Mittelung über zehn Früchte, ein in der Qualitätskontrolle übliches Vorgehen, erreicht man gar einen R²-Wert von 0.91 (Tab. 3). Dies ist trotz des gut doppelt so grossen Standardfehlers der Kalibration (SEP) recht nahe an der Genauigkeit der automatisierten Analysemethode «Pimprenelle».

Einflussfaktoren auf die NIR-Kalibrierungen

Es muss damit gerechnet werden, dass Faktoren wie Sorte, Herkunft, Pflückzeitpunkt, Jahrgang, Lager-

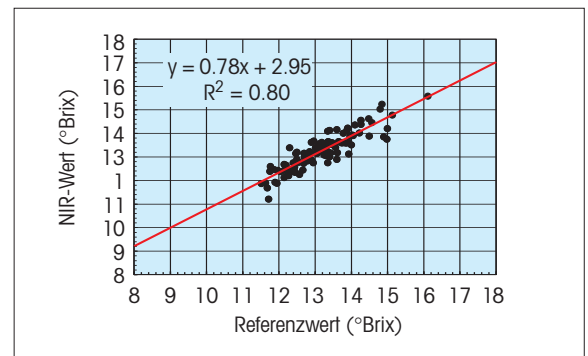


Abb. 2: Interne Validierung der sortenspezifischen Kalibration GD1 für die Messgrösse «Zuckergehalt (Brix)» (Messung an Einzelfrüchten der Sorte Golden Delicious, n = 102).

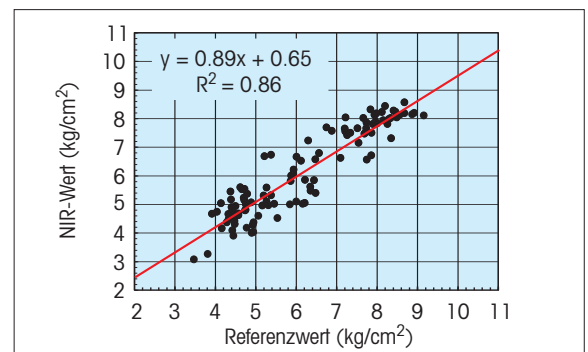


Abb. 3: Interne Validierung der sortenspezifischen Kalibration GD2 für die Messgrösse «Fruchtfleischfestigkeit» (Messung an Einzelfrüchten der Sorte Golden Delicious, n = 106).

dauer und andere das NIR-Spektrum derart beeinflussen, dass die Kalibration nicht mehr akzeptable Resultate liefert. Beispielsweise analysierten Peirs et al. (2003) die Variation in den NIR-Spektren von sieben Apfelsorten aus drei Obstanlagen und während vier Ernteperioden. Den grössten Einfluss auf die Spektrenvarianz hatten die Faktoren Sorte und Erntejahr. Für die Fruchtfleischfestigkeit haben zum Beispiel Zanella et al. (2005) ebenfalls eine ausgeprägte Sortenabhängigkeit festgestellt. Es war deshalb von Interesse, zu prüfen, inwieweit unsere Festigkeitskalibrationen ebenfalls sortenabhängig sind. Wie Abbildung 4 veranschaulicht, ist für die Braeburn-Kalibration «BB» ein deutlicher Sorteneffekt erkennbar. Während bei den Sorten Milwa (Diwa®), Civni (Rubens®) und Pink Crips (Pink Lady®) der NIR-Wert keinen signifikanten Unterschied zum Referenzwert zeigte, gab es Apfelsorten, für welche die Festigkeit unterschätzt und solche, für welche sie überschätzt wurde. In weiteren Versuchen soll deshalb untersucht werden, welche zusätzlichen Faktoren sich auf die Güte einer Kalibration auswirken und wie gross die Vor- und Nachteile einer sortenübergreifenden Kalibration sind.

Ausblick

Die mit der NIR-Spektroskopie erreichten Resultate für Zuckergehalt (Brix), titrierbare Gesamtsäure und Fruchtfleischfestigkeit sind im Hinblick auf eine Praxisanwendung vielversprechend. Zwar erreicht man mit dieser Methodik noch nicht die Genauigkeit der

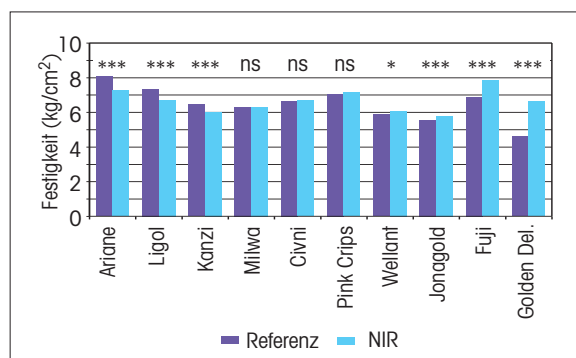


Abb. 4: Sortenabhängigkeit der Kalibration für die Fruchtfleischfestigkeit von Braeburn (Mittelwert von Stichproben, n = 10, Kalibration «BB», Signifikanzniveau im t-Test: ns = nicht signifikant, * = 0.1, ** = 0.05, *** = 0.01).

Tab. 3: Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Fruchtfleischfestigkeit (MT-Festigkeit = mit dem Fruchtfester gemessene Festigkeit an der geschälten Messstelle, SEP = Standardfehler der Kalibration).

Validierung	Anzahl Sorten	Früchte pro Messpunkt	R ²	Bias	SEP
ART vs. MT-Festigkeit	13	25	0.94	-0.30	0.22
Pimprenelle vs. ART	13	25	0.94	0.26	0.22
NIR (Kalibration «BB») interne	1	10	0.91	0.12	0.51
NIR (Kalibration «BB») externe	8	10	0.81	0.17	0.40

Referenzanalyseverfahren, hat dafür aber den Vorteil, dass die Früchte zerstörungsfrei analysiert und somit weiterverwendet werden können. Zudem sind der Zeit- und Kostenaufwand wesentlich geringer. Darüber hinaus werden Qualitätseigenschaften neu für die rasche instrumentelle Analytik zugänglich, die sonst nur unter Zerstörung der Frucht oder in sehr aufwändigen Verfahren bestimmt werden können. Dazu gehören zum Beispiel die Messung innerer Schäden (Fleischverbräunungen, Kavernen), des Reifegrads oder auch sensorische Eigenschaften (Süssigkeit etc.). Insgesamt zeigen die bisherigen Resultate, dass die NIR-Messung innerer Qualitätseigenschaften von Äpfeln eine attraktive Alternative zu den traditionellen, die Frucht zerstörenden Analyseverfahren ist.

Literatur

Baumgartner D., Bill R. und Roth I.: Traubenmostanalyse mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Schweiz. Z. Obst- Weinbau, 137 (2), 46–48, 2001.

Höhn E., Gasser F., Guggenbühl B. und Künsch U.: Efficacy of instrumental measurements for determination of minimum requirements of firmness, soluble solids and acidity of several apple varieties in comparison to consumer expectations. Postharvest Biol. Technol. 27, 27–37, 2003.

Lovász T., Merész P. und Salgó A.: Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some quality parameters of apples. J. Near Infrared Spectrosc. 2, 213–221, 1994.

Peirs A., Tirry J., Verlinden B., Darius P. und Nicolai B.M.: Effect of biological variability on the robustness of NIR models for soluble solids content of apples. Postharvest Biol. Technol. 28, 269–280, 2003.

Zanella A. und Werth E.: Vergleich der Analyse chemisch-physikalischer Qualitätsparameter von Äpfeln mittels eines automatischen Messgerätes («Pimprenelle») mit konventioneller Analytik. Laimburg Journal 1, 51–57, 2004.

Zanella A., Rossi O., Cecchin M., Panarese A., Coser M. und Cazzanelli P.: Non-Destructive NIRS-Assessment of Apple Quality Parameters, Compared to Conventional Analysis by an Appropriate Statistical Procedure. Acta Hort. 682, 1505–1512, 2005.

RÉSUMÉ

Mesurer les caractéristiques qualitatives de la pomme sans l'endommager

La teneur en sucre et en acide, ainsi que la fermeté de la chair ont une grande influence sur la saveur d'une pomme et détermineront son acceptation ou non par les consommateurs. Agroscope Changins-Wädenswil ACW mène des tests depuis l'automne dernier pour voir à quel point l'appareil «NIRCase» de la maison SACMI (Imola, I) qui travaille selon la méthode LIP (lumière infrarouge proche) peut convenir pour mesurer ces paramètres qualitatifs des fruits à pépins et à noyaux sans les endommager. Le but ultime de ces études consiste à définir les possibilités et les limites du déploiement de cette technologie dans le contrôle de qualité et les tris qualitatifs des fruits. Concernant la fermeté de la chair, une corrélation de précision remarquable de 86% a été trouvée entre la méthode LIP et la méthode de référence. Ce résultat, de même que ceux obtenus pour la teneur en sucre (Brix) et l'acidité totale titrable promettent la méthode à un bel avenir dans la pratique. Même si sa précision n'égale pas encore celle du procédé analytique de référence, elle présente l'avantage de ne pas endommager les fruits analysés qui restent donc entièrement utilisables. A cela s'ajoute un investissement nettement moindre en temps et en coûts.