

Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Gassensor-Arrays zur Qualitätsbeurteilung von Lebensmitteln

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Technische Universität München Institut für Lebensmitteltechnologie und Analytische Chemie Prof. Dr. Dr. H. Parlar/Prof. Dr. S. Nitz
Forschungsstelle II:	Hochschule Anhalt (FH), Bernburg Fachbereich Landwirtschaft, Ökotrophologie und Landespflege Prof. Dr. D. Hanrieder
Industriegruppen:	Verband der Suppenindustrie e.V., Bonn Fachverband der Gewürzindustrie e.V., Bonn Projektkoordinatoren: Dr. R. Stute, Bestfoods Beteiligungs GmbH, Heilbronn Dr. B. Weinreich, Raps & Co., Kulmbach
Laufzeit:	1998 - 2000
Zuwendungssumme:	€ 253.170,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Entwicklungen auf den Gebieten Mikrosystemtechnik und multivariate Statistik haben innovative Messsysteme (Gassensor-Arrays, oft fälschlicherweise als „elektronische Nasen“ bezeichnet) hervorgebracht, die zumindest bei der Messung flüchtiger Verbindungen alternativ oder ergänzend zu den existierenden Prüfverfahren eingesetzt werden könnten. Trotz vielversprechender Ansätze ist der industrielle Einsatz derartiger Systeme bis dato noch eingeschränkt. Das hängt nicht zuletzt mit unzureichenden Erkenntnissen, z.B. bezüglich Nachweisgrenze, Empfindlichkeit, und Langzeitstabilität der Sensoren, zusammen. Ungeklärt ist vielfach auch, ob eine erfolgreiche Diskriminierung von Proben tatsächlich auf der Wechselwirkung qualitätsrelevanter Headspacekomponenten mit den Sensoren beruht, oder auf andere Einflussfaktoren zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang ist auch der Feuchteinfluss auf die Sensoren zu klären. Für einen routinemäßigen Einsatz von Gassensor-Arrays werden auch weitergehende Angaben, z.B. über das für die Aufgabenstellung günstigste Probenaufgabesystem, die geeignetste Sensor-Kombination sowie Kenntnisse hin-

sichtlich der Interpretation der von der Geräte-software gelieferten Klassifizierungsergebnisse, benötigt. Aufgabe des Projekts war es daher, anhand von Modellbeispielen Untersuchungen zu den o.g. Fragestellungen durchzuführen und Erkenntnisse zu gewinnen, die insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen von großem Wert sein dürften.

Forschungsergebnis:

Die im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse haben gezeigt, dass die bislang verfügbaren Sensorsysteme dort eingesetzt werden können, wo nachweislich die Gasphasenzusammensetzung in enger Beziehung zu den relevanten Produktmerkmalen steht. So konnte z.B. mit Metalloxidsensoren (MOS) der Verlauf einer oxidativen Veränderung von Maiskeimöl verfolgt werden. Da sich generell die MOS-Sensoren gegenüber QMB-Sensoren als um den Faktor 10-100 empfindlicher erwiesen, gelang eine Diskriminierung mit QMB's in diesem Fall nicht. Mit unterschiedlichen Mengen einer Aldehydmischung aufgestockte Proben von frischem Maiskeimöl konnten mit QMB's, MOS-Sensoren und dem

MS-Sensor von purem Maiskeimöl unterschieden werden. Eine Diskriminierung zwischen den unterschiedlichen Zusätzen glückte nur mit MOS-Sensoren und dem MS-Sensor ab einer Konzentration von 1 ppm. Die Unterscheidung von Erdbeerproben nach Sorte, Erntetag und -jahr gelingt nur mit MOS-Sensoren. Dies könnte möglicherweise auf eine hohe Empfindlichkeit einiger MOS-Sensoren gegenüber sortentypischen Spurenkomponenten zurückzuführen sein, welche nicht mittels Headspace-GC-MS identifiziert werden können.

In anderen Fällen, so z.B. bei der Differenzierung von Hopfensorten, sind Pseudodiskriminierungen zu beobachten. Verursacht werden diese durch eine starke Reaktion der in „elektronischen Nasen“ gewöhnlich verwendeten relativ unspezifischen Sensoren auf nicht für die zu diskriminierende Produkteigenschaft relevante Hauptkomponenten im Dampfraum. Solche Anwendungen konnten nur mit dem MS-Sensor erfolgreich bearbeitet werden, da dieser durch Selektion charakteristischer Fragmentationen zu einem spezifischen „Sensor-Array“ in Bezug auf die zu diskriminierende Produkteigenschaft adaptierbar ist.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass das Prinzip der Wechselwirkung der Sensoren mit dem Dampfraum der Proben die Leistungsfähigkeit der „Elektronischen Nasen“ und damit verbunden die Anwendungsmöglichkeiten stark einschränkt. Schon allein aus diesem Grund ist bei den derzeitigen Sensorsystemen mit einer breiten Anwendung in der Qualitätskontrolle von Lebensmitteln nicht zu rechnen.

Die systematische Zuordnung der Ansprechempfindlichkeit von MOS-Sensoren zu bestimmten Substanzklassen konnte entgegen den Herstellerangaben nicht bestätigt werden. Daher ist in Hinblick auf eine bestimmte Anwendung keine Vorauswahl geeigneter Sensoren möglich. Bei QMB-Sensoren ist eine Korrelation zwischen Polarität der Substanzen und Sensorantwort feststellbar. Beim MOS-System ist als nachteilig zu werten, dass die von Tag zu Tag ein wenig variierenden Messbedingungen Einfluss auf Signalintensität und Signalmuster hatten, was sich insbesondere bei sehr geringen Signalintensitäten auswirkt und Zuordnungen von Proben auf der Grundlage der gemessenen Sensorsignale verfälschen bzw. nicht vorhandene Unterschiede in der Headspace-Zusammensetzung von Proben vortäuschen kann. Des Weiteren reagieren MOS-Sensoren im Gegensatz zu QMB's deutlich auf Wasser, so dass bei geringen Headspacekon-

zentrationen der für die eigentlichen Produktunterschiede relevanten Substanzen auch unterschiedliche Feuchtigkeitsgehalte von Proben zu Fehlinterpretationen der Messergebnisse führen können. Im Falle ausreichender Konzentration an qualitätsrelevanten Headspacekomponenten erwies sich das Sensorsystem auf massenspektrometrischer Basis als eine für die industrielle Praxis bessere, weil selektivere, insbesondere standardisierbare Variante, wie an mehreren Anwendungsbeispielen gezeigt werden konnte.

Wirtschaftliche Bedeutung:

An einer Reihe von Anwendungsbeispielen konnte die Leistungsfähigkeit der verwendeten Messsysteme gezeigt und vergleichend diskutiert werden. Außerdem wurden wertvolle Erkenntnisse im praktischen Umgang mit den beiden Messsystemen, über deren unterschiedliche Robustheit und zum Service der Herstellerfirmen, ebenso hinsichtlich der Anwendung der Gerätesoftware, gewonnen, die es erlauben, interessierten Anwendern, insbesondere kleinen und mittleren Unternehmen, mit entsprechendem Rat bei der Entscheidung über eine Anschaffung bzw. beim Betrieb eines derartigen Systems hilfreich zur Seite zu stehen. Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, ist der Umgang mit den verwendeten Messsystemen, einschließlich Handhabung der Gerätesoftware, nicht unproblematisch. Er erfordert beträchtliches experimentelles Geschick und ständiges Hinterfragen der erhaltenen Messergebnisse. Aus diesem eigenen Erleben heraus kann besonders kleineren Unternehmen, die nicht über ausreichendes, entsprechend akademisch qualifiziertes und für diffizile Messprobleme besonders ambitioniertes Personal verfügen, die Anschaffung eines solchen Messsystems trotz möglicherweise positiver Effekte nach entsprechender Einarbeitung einer Methode nicht ohne weiteres angeraten werden. Unbestritten sei jedoch, dass – wie an Beispielen gezeigt werden konnte – für ein konkretes Klassifizierungsproblem durchaus potentielle Einsatzchancen bestehen.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2001.
2. Nitz, S., Kollmannsberger, H., Lachermeier, C. und Horner, G.: Odour Assessment with Piezoelectric Quartz Crystal Sensor Arrays, a Suitable Tool for Quality Control in Food

- Technology? *Adv. Food Sci.* 21, 136-150 (1999).
3. Nitz, S. und Hanrieder, D.: Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Gassensor-Arrays zur Qualitätsbeurteilung von Lebensmitteln. In: *Zukunftstechnologien für die Lebensmittelindustrie – Beiträge der Gemeinschaftsforschung* (Hrsg.: Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V.), FEI, Bonn, S. 38 – 60 (2000).
 4. Dittmann, B., Zimmermann, B., Engelen, C., Jany, G. und Nitz, S.: Use of the MS-Sensor to Discriminate between Different Dosages of Garlic Flavoring in Tomato Sauce. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2887-2892 (2000).
 5. Dittmann, B. und Nitz, S.: Strategies for the development of Reliable QA/QC Methods when Working with Mass-Spectrometry Based Chemosensory Systems. *Sensors & Actuators B59*, 253-257 (2000).
 6. Nitz, S.: Elektronische Nasen - Eine neue Technik zur Geruchserfassung und -bewertung? *Adv. Food Sci.* 22, Nr. 3/4, 107-117 (2000).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München
Institut für Lebensmitteltechnologie und Analytische Chemie
Weihenstephaner Steig 23, 85350 Freising
Tel.: 08161/71-3283, Fax: 08161/71-4418
E-Mail: parlar@wzw.tum.de

Fachhochschule Anhalt
Fachbereich Landwirtschaft, Ökotrophologie und Landespflege
Strenzfelder Allee 28, 06406 Bernburg
Tel.: 03471/355-627, Fax: 03471/355-305
E-Mail: hanrieder@loel.hs-anhalt.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
E-Mail: fei@fei-bonn.de