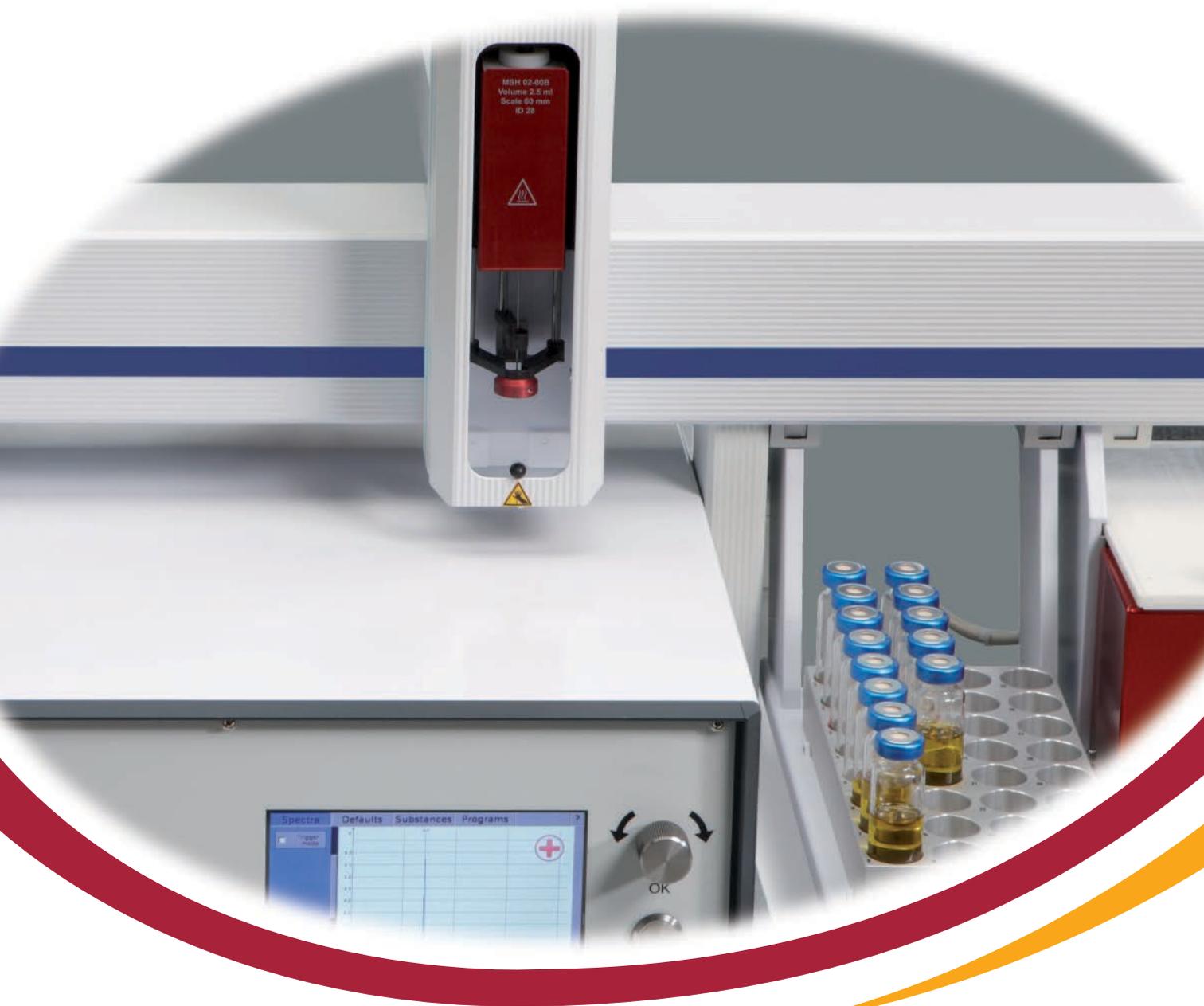


Instrumentelle Sensorik in der Ernährungswirtschaft

Teil 1: Elektronische Nasen



Die sensorische Qualitätsbeurteilung von Lebensmitteln mit den menschlichen Sinnen ist ein fester Bestandteil in Prozessen zur Qualitätssicherung und Produktentwicklung in der Lebensmittelwirtschaft. Zunehmend wird dabei die Humansensorik durch die instrumentelle Sensorik ergänzt. Mit Hilfe elektronischer Geräte und Sensoren wird versucht, die menschlichen Sinnessysteme möglichst vergleichbar abzubilden, so dass die jeweils gewählte Analyseverfahren dazu beitragen kann, humansensorische Tests vorzubereiten oder zu komplettieren. Die Bedeutung der instrumentellen Sensorik wächst insbesondere in den Anwendungsbereichen, in denen ein regelmäßiger Bedarf an standardisierten und schnellen Analysen besteht. Dieses Expertenwissen Sensorik und noch folgende Teile informieren über die aktuellen Möglichkeiten und Technologien im Bereich der „Instrumentellen Sensorik“. Teil 1 der Artikelreihe fokussiert die „Elektronischen Nasen“.

Instrumentelle Sensorik – Definition

Neben der sensorischen Analyse durch trainierte Prüferpanels, die die menschlichen Sinne zur Untersuchung von Lebensmitteln und Getränken einsetzen, gibt es technische Instrumente, die die einzelnen sensorischen Prüfmerkmale untersuchen. Wenngleich allein der Mensch in der Lage ist, bedingt durch die Verknüpfung der Sinneseindrücke im Gehirn und durch sein Erfahrungswissen, ein umfassendes sensorisches Prüfergebnis zu liefern, sind die Geräte, Verfahren und Techniken der instrumentellen Sensorik in vielen Bereichen bereits Standard. Ihre Einsatzmöglichkeiten nehmen insbesondere in den Anwendungsbereichen zu, in denen ein regelmäßiger Bedarf an definierten, verlässlichen und schnellen Analysen besteht. Die Humansensorik, die Stichprobenmessungen darstellt, kann so durch chemisch-technische Analysen und ggf. kontinuierlich laufende Messsysteme fachlich unterstützt und zeitlich entlastet werden.

Die instrumentelle Sensorik umfasst Geräte zur Erfassung von ...

- **Aussehen (Optik)**, z. B. Spektralphotometer, Farbmessgeräte, Elektronische Augen und andere optische Sensoren zum Farbmanagement
- **Geruch**, z. B. Elektronische Nasen auf Basis von Sensoren, Gaschromatographen, Ionenmobilitätsspektrometer u. a.
- **Geschmack**, z. B. Elektronische Zungen
- **Textur, Konsistenz, Mundgefühl oder Viskosität**, z. B. Texturanalyser, Viskosimeter, Rheometer, Krustimeter

1. Geruchserfassung durch Elektronische Nasen (EN)

Geruchsstoffe umfassen alle natürlichen und synthetischen Stoffe, die olfaktorisch wahrgenommen werden und einen Geruch entwickeln. Dabei ist der Geruch keine Eigenschaft des Stoffes bzw. der Substanz, sondern der Geruch wird dem Stoff erst durch den Riechenden zugeordnet. Der Ausdruck Duftstoff wird oft synonym gebraucht, ist jedoch auf Riechstoffe beschränkt, die von Pflanzen oder Tieren gebildet werden und deren Kommunikation dienen. Geruchsstoffe sind meistens flüchtige organische Verbindungen (VOCs- volatile organic compounds), die im Laufe der Evolution vom Menschen erlernt und damit erkennbar wurden. Da ihm die Geruchssubstanzen bezüglich Nahrungssuche, im Bereich zwischenmenschlicher Beziehungen und bei der Gefahrenerkennung nützliche Informationen vermitteln konnten, speicherte er sie im Gehirn ab. Damit ist beim Menschen die Geruchswahrnehmung nicht ausschließlich von der chemischen Zusammensetzung des Gases abhängig. Chemisch ähnliche Stoffe lösen aufgrund von vorhandenem Erfahrungswissen sowie infolge von Selektion und Filterung im Gehirn oftmals unterschiedliche Geruchswahrnehmungen aus.

Elektronische Nasen (EN) sind Instrumente zur Analyse von Gerüchen und flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs), die entweder primär bereits gasförmig sind oder sowohl von flüssigen als auch von festen Produkten abgegeben werden können. Erstmals wurden EN in 1984 durch die US Coast Guard in den USA zur Identifizierung flüchtiger Substanzen in Notfällen eingesetzt. Inzwischen erstrecken sich die Anwendungsbereiche neben der Lebensmittelwirtschaft auch auf die Medizin, die Automobilindustrie, die Landwirtschaft, die Kosmetikbranche sowie die Abfall- und Abwasserwirtschaft. Das seither bestehende Interesse an instrumenteller Sensorik und an EN ist darauf zurückzuführen, dass Untersuchungen mittels gängiger Sensorikpanels einige Nachteile mit sich bringen können. Der Einsatz geschulter Testpersonen kann – je nach Einsatzhäufigkeit und Trainingsstatus – kostenintensiv sein, die Durchführung der Tests ist häufig zeitaufwendig und infolge von Ermüdungs- und Adaptationserscheinungen können die Testpersonen jeweils nur während eines relativ kurzen Zeitraumes arbeiten. Hinzu kommt, dass ihre Wahrnehmungsfähigkeiten individuell unterschiedlich sind. Allerdings gilt es im Gegenzug zu beachten, dass die Elektronischen Nasen (EN) Gase und VOCs vorwiegend nach chemischen Gesichtspunkten messen und bewerten und demnach unabhängig von der persönlichen individuellen menschlichen Wahrnehmung sind. Darin liegt der Hauptunterschied beider Systeme, denn Sensoren messen VOCs, nicht Gerüche.

2. Definition und Geschichte

Eine Elektronische Nase ist „ein technisches System zur Messung und Analyse von VOCs (wie in Gerüchen und Düften vorkommend) und Gasen. Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Analyseverfahren und Techniken eingesetzt, wodurch sich die EN voneinander unterscheiden lassen. Zum Beispiel gibt es EN auf Basis von Sensoren oder der Gaschromatographie (GC), aber auch solche, die die Massenspektroskopie (MS) bzw. Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) einsetzen sowie Kombinationen der zuvor genannten Techniken. Die damit gemessenen elektronischen Signale bzw. Daten werden anschließend z. B. durch Chemometrie (multivariate Statistik) ausgewertet. Somit umfasst der Begriff der ‚Elektronische Nase‘ das ‚Erkennen‘ von Gerüchen mittels der technischen Messung chemischer Substanzen sowie der entsprechenden

analytischen Datenerfassung und finalen Dateninterpretation. Dabei ist zu beachten, dass es im eigentlichen Sinne keine Elektronische Nase geben kann, da Gerüche durch das Gehirn interpretiert werden müssen; das technische Messsystem dagegen lediglich Daten zu den VOC-Konzentrationen, sowohl der geruchlosen wie der geruchsaktiven Bestandteile, liefert.“

Die im Jahr 1982 von Persaud und Dodd an der University of Warwick entwickelte erste Elektronische Nase wurde dem menschlichen Riechsystem nachgebaut. Sie bestand aus drei Metalloxidsensoren, die vergleichbar mit den Riechzellen in der Nase durch die vorbeiströmenden Geruchsstoffe aktiviert wurden. Aus den entstehenden Signalmustern ließen sich die Ergebnisse ablesen. In den 90er Jahren etablierten sich die technisch weiterentwickelten EN mit modifizierten MOS-Anwendungen sowie mit Polymersensoren. Seit einigen Jahren wird zudem verstärkt die Ionenmobilitätsspektrometrie, auch in Kombination mit Gaschromatographie, eingesetzt, so dass die heute am Markt angebotenen EN auf verschiedenen Techniken basieren und für verschiedene Anwendungen geeignet sind. Bis heute wird bezüglich der bestmöglichen Mess- und Analysetechnik intensiv geforscht.

3. Aufbau und Arten von EN

Elektronische Nasen bestehen prinzipiell aus drei Komponenten: Einem System zur Probenentnahme und -aufbereitung, einem Detektionssystem und einem Datenerfassungs- und -analysesystem.

3.1 Probenentnahme und -aufbereitung

Die Modelle zur Probenentnahme und -aufbereitung reichen von manuell über automatisiert bis hin zu On-line, d. h. direkt in den Prozessablauf integrierte Verfahren.

3.2 Detektionstechniken

Die Detektionstechniken umfassen, zum Teil auch in Kombination: Sensoren sowie Gaschromatographen (GC) oder unterschiedliche Arten von Massenspektrometern (MS), z. B. Ionenmobilitätsspektrometer (IMS).

3.2.1 Sensoren

Um eine möglichst große Bandbreite von Gasen messen zu können, werden bei den Sensoren, auch Sensor-Array (Sensorfeld) genannt, verschiedene Arten angewandt. Gemäß IUPAC sind chemische Sensoren „[...] eine Anordnung von Sensoren, die chemische Informationen (diese reichen von der Konzentration eines einzelnen Probenbestandteils bis zur Gesamtanalyse der Zusammensetzung) in ein analytisch nutzbares Signal umwandeln“. Sie haben unterschiedliche Eigenschaften bzgl. des Substrates, der VOC-sensitiven Schicht, der Messgröße, der Arbeitstemperatur des Sensors, der Lebensdauer und Dekontamination (Regeneration) sowie der Selektivität und Empfindlichkeit, so dass sich dadurch bei den verschiedenen zum Einsatz kommenden Sensoren sowohl Vor- als auch Nachteile ergeben können.

Metalloxid-Sensoren

Metalloxid-Sensoren, auch Halbleiter-Metalloxid-Sensoren genannt, bestehen aus einem Träger (Keramik, Silizium) und einem Metalloxid-Film (Zinn, Zink, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel). Sie gehören zur Gruppe der elektrischen Sensoren. Während der Messung werden VOC- und Gasmoleküle vom Metalloxid-Film adsorbiert, so dass sich der elektrische Widerstand verändert. Diese Veränderung wird als Signal weitergegeben. Der Odor-Checker des Unternehmens 3S GmbH, Saarbrücken zum Beispiel nutzt diese Technologie in Kombination mit weiteren technischen Systemen und einer gezielt geführten Temperatursteuerung während der Messung. Auch die Systeme FOX und GEMINI des Unternehmens Alpha MOS basieren auf der Sensor-Array Technologie; FOX verfügt über 18 und GEMINI über 6 Sensoren. Die Vorteile der Metalloxid-Sensoren sind: kostengünstige Sensoren, geringe Feuchteempfindlichkeit, einfache Schaltungstechnik. Nachteile sind dagegen: hohe Betriebstemperatur und infolgedessen höherer Energieverbrauch, beschränkte Selektivität¹.

Polymersensoren

Polymersensoren, die ebenfalls zur Gruppe der elektrischen Sensoren gehören, bestehen aus leitfähigen Kunststoffen, die VOCs- und Gasmoleküle adsorbieren. Dabei quillt das Material, und die Leitfähigkeit verringert sich. Diese Veränderung wird als Signal weitergegeben. Vorteile sind: breite Selektivität, hohe Empfindlichkeit und Stabilität sowie niedrige Betriebstemperatur, allerdings besitzen sie auch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff, wodurch das Messergebnis verfälscht werden könnte. Darüber hinaus wird ihre Funktion nach einiger Zeit auch durch die Oxidation beeinträchtigt.

Weiterhin unterscheidet man noch **MOSFETs** (Metalloxid-Feldeffekttransistoren), die wie die Polymersensoren zu den elektrischen Sensoren gehören und **QMB²-Sensoren**, sogenannte Quarzmikrowaage oder Schwingquarzsensoren. Letztere gehören zu den piezoelektronischen Kristallsensoren, d. h. den massenempfindlichen Sensoren, wobei die Schwingung einer Quarzscheibe mit Polymerbeschichtung in Abhängigkeit von den zu untersuchenden VOC- und Gasmolekülen verändert und über entsprechende Signale gemessen wird.

¹ Menge an Stoffen, auf die die Sensoren reagieren

² Quarz Microbalance

3.2.2 Chromatographische und spektrometrische Technologien

Neben den zuvor beschriebenen Sensoren werden auch die Gaschromatographie (GC), die Massenspektrometrie (MS), die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) sowie die Protonentransferreaktionsspektrometrie (PTR-MS) in der Geruchsprüfung eingesetzt. Neben der Evaluierung des kompletten „fingerprints“ bzgl. der VOCs, haben sie den Vorteil, dass man detailliertere Informationen bezüglich der einzelnen Komponenten bekommt: Chemische Charakterisierung, Quantifizierung der Konzentration und die sensorische Beschreibung (mittels Datenbank-Verknüpfung). Ergänzend zur erhöhten Selektivität und Empfindlichkeit kann häufig auch die Analysengeschwindigkeit gesteigert werden, was bedeutet, dass neben einem Anstieg im zeitlichen Probendurchsatz ein höherer Anteil an Stoffen erkannt werden kann. Bei einigen Applikationen gibt es die Möglichkeit, substanzklassenspezifische Sensoren einzusetzen, die nur auf eine Substanz oder Substanzklasse reagieren. Die elektronische Nase „HERACLES II“ von Alpha MOS basiert auf der ultraschnellen Flash Gas-Chromatographie (Vgl. Abbildung 1). Auch der VOCscanner des Unternehmens VOCscan, Hamburg, basiert im Prinzip auf einem MS, das für die VOC-Analyse bis in den ppb/ppt-Bereich angepasst ist.

Alternativ zu den zuvor genannten Techniken wird zunehmend auch die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) eingesetzt. Die IMS ist eine physikalisch-analytische Methode, mit der eine Detektion gasförmiger organischer Verbindungen im Spurenbereich ($\mu\text{g m}^3$) möglich ist. Das Prinzip der Messung basiert hier auf Zeitmessungen gasförmiger Ionen in einem homogenen elektrischen Feld bei Atmosphärendruck. Hierbei werden gasförmige Analytmoleküle bei Atmosphärendruck ionisiert und in einem elektrischen Feld getrennt. Dadurch lassen sich die Substanzen sowohl identifizieren (Mobilitätsmessungen) als auch quantifizieren (Konzentrationsabhängigkeit der Signalintensitäten). Einsatz findet diese Methode u. a. im „Analytical-IMS (A-IMS)“ der Firma G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Deutschland und im „Lonestar portable Gas analyzer“ der Firma Owlstone Ltd., England. Vorteilhaft ist u. a. die Miniaturisierung der kompletten Technologie, so dass zusätzlich ein portables Messsystem entstanden ist.

Die Kombination und Kopplung eines GC mit einem IMS ermöglicht nicht nur einen höheren Probendurchsatz durch die gesteigerte Analysengeschwindigkeit, sondern nutzt zudem die Selektivität des GC und die hohe Empfindlichkeit des IMS bei der Identifizierung einzelner VOCs oder deren Muster („fingerprints“). So liefert z. B. in einer Analysenzeit von 3–15 Minuten das FlavourSpec® der G.A.S., ein 3-dimensionales Spektrum als charakteristischen Fingerprint der zu analysierenden gasförmigen, flüssigen oder festen Probe. (Vgl. Abbildung 2) Erwähnenswert ist hier insbesondere das physikalische Messprinzip, welches Reproduzierbarkeiten vergleichbar der klassische high-end Analytiksysteme (GC, GC-MS, HPLC) liefert. Charakteristisch ist zudem die enorme Sensibilität dieser Systeme, die eine Probenvorbehandlung/Aufkonzentration überflüssig machen, es aber ermöglichen, direkt im Nachweisbereich der menschlichen Nase spezifische organische Verbindungen zu detektieren und zu quantifizieren.

3.3 Datenerfassungs- und -auswertungssysteme

Im Bereich Datenerfassung und -auswertung sowie der Visualisierung des Ergebnisses kommen die produktspezifischen Software-Systeme zum Einsatz, die in das jeweilige Gasmessungssystem integriert sind und z.T. durch den Zukauf einer Referenzen-Datenbank ergänzt werden können. Dadurch wird die „Kalibrierung“ der EN vereinfacht, denn das „Geruchsgedächtnis“ wird gleich mitgeliefert. Beispiele diesbezüglich sind die AroChemBase von Alpha MOS, eine Datenbasis bestehend aus mehr als 44.200 Komponenten zur Klassifizierung der ermittelten Moleküle, wobei rund 2.000 Moleküle mit sensorischen Informationen versehen sind. Die AroChemBase soll zudem bald mit NIST-Informationen erweitert werden. G.A.S. bietet zur Substanzidentifikation eine NIST-basierte erweiterbare Bibliothek. Die Datenbank des National Institute of Standard and Technology (NIST) ist eine international anerkannte Bibliothek, die auf den gas-chromatographischen Retentions (Kovats-) Indizes von 82,337 Komponenten inklusiver derer Strukturformeln und CAS Nummern basiert.

Abbildung 1: HERACLES II, Alpha MOS



Abbildung 2: FlavourSpec®, G.A.S., Dortmund



4. Prinzip der Geruchsmessung bei ...

4.1 EN mit Sensoren

4.1.1 Kalibrierung und Geruchsmessung

Um ein breites Spektrum an Stoffen erfassen zu können, besteht hier eine EN meistens aus mehreren Sensoren mit unterschiedlicher Selektivität (auch Sensor-Array genannt). Diese Sensoren entsprechen technisch dabei der Funktion menschlicher Riechzellen und erzeugen elektronische Signale, die ein Abbild der gemessenen Geruchprobe darstellen und sich durch den Vergleich mit einem zuvor abgespeicherten Referenzmuster EDV-technisch interpretieren lassen. Die instrumentelle Geruchsmessung erfolgt prinzipiell in zwei Stufen: Einer messtechnischen und einer methodischen. Nach der genau zu definierenden bzw. gerätespezifischen Probenahme werden die Proben aufbereitet, d. h. je nach Bedarf und Möglichkeit werden Wasser, Öl, Staub sowie irrelevante und störende Gase und VOCs entfernt. Anschließend werden schwer-, mittel- und leichtflüchtige VOCs differenziert und an das Sensorfeld weitergegeben, wo die Reaktionen der Sensoren in unterschiedlicher Art und Weise gemessen werden. Die Sensoren reagieren auf die Gase, indem sie ein entsprechendes, spezifisches Signalmuster abgeben („fingerprint“).

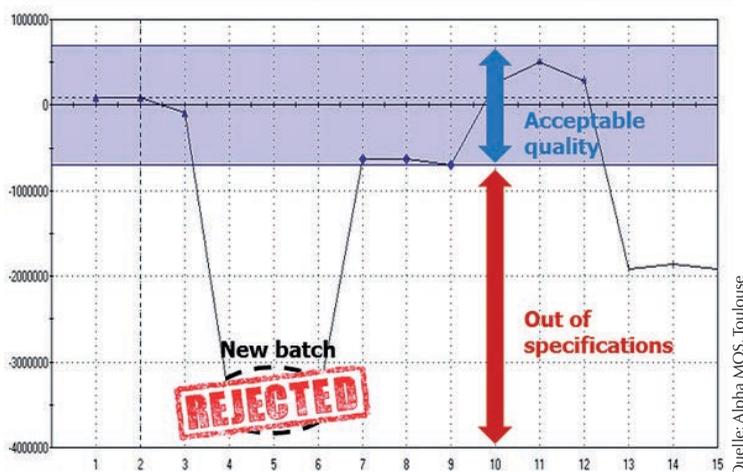
Für die zweite Stufe, die Auswertung der Signale, benötigt man bereits vorhandene Klassifizierungen von Messwerten, d. h. bereits vorhandene Standard-Signalmuster. Damit dies möglich wird, muss die EN zuvor entsprechend „geschult“ bzw. kalibriert werden. Um z. B. einen Fehlgeruch identifizieren zu können, muss sowohl eine durch ein Sensorikpanel humansensorisch charakterisierte Normalprobe (Standardprobe) als auch eine Fehlprobe einer technisch-sensorischen Geruchsmessung unterzogen werden, so dass die jeweiligen Signalmuster abgespeichert sind. Erst danach ist die EN in der Lage, Signalmuster anderer Proben mit den vorliegenden Signalmustern zu vergleichen und entsprechend einzuordnen.

4.1.2 Datenauswertung

Im Anschluss an die VOC-Messung werden die Daten ausgewertet. Dies kann entweder anhand einer statistischen Analyse oder einer intelligenten Analyse erfolgen. Bei den statistischen Analysen werden die Mustersignale anhand von Wahrscheinlichkeitsmodellen ausgewertet. Beispielhaft sind die Diskriminanzanalyse, die Hauptkomponentenanalyse, die lineare Kalibrierung sowie die Clusteranalyse zu nennen. Bei der Möglichkeit der intelligenten Analyse werden Methoden benötigt, die nicht linear sind und die Fähigkeit besitzen zu lernen, sich selbst zu organisieren und das menschliche Gehirn so gut wie möglich zu imitieren. Dafür können Artificial Neural Networks oder ‚Fuzzy‘-based Musteranalysen verwendet werden.

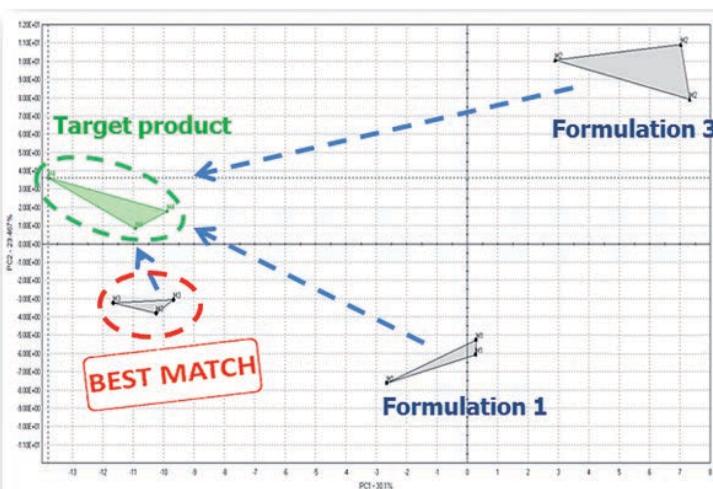
Die Abbildungen 3 und 4 zeigen Beispiele möglicher Ergebnisdarstellungen für Aufgabenstellungen in den Bereichen Qualitätssicherung und Produktentwicklung.

Abbildung 3: Analyseergebnis aus dem Bereich der Qualitätssicherung



Quelle: Alpha MOS, Toulouse

Abbildung 4: Analyseergebnis aus dem Bereich Produktentwicklung



Quelle: Alpha MOS, Toulouse

4.2 EN auf Basis von GC und GC-MS bzw. GC-IMS gekoppelten Systemen

4.2.1 Geruchsmessung

Seit über 65 Jahren stellt die Gaschromatographie (GC) eine weitverbreitete, leistungsfähige analytische Methode zur Trennung von komplexen Gemischen flüchtiger Verbindungen und deren quantitative Bestimmung dar. Das Analysenprinzip beruht auf der Auftrennung eines gasförmigen Stoffgemisches in einzelne chemische Verbindungen. Kombiniert man die GC mit Massenspektrometrie (MS), erweitert sich das Anwendungsspektrum, denn damit werden chemische Verbindungen nicht nur quantifiziert, sondern gleichzeitig

(durch den Vergleich mit Standardsubstanzen) charakterisiert, so dass eine rasche und sichere Identifizierung unbekannter Verbindungen möglich ist.

Die Erfassung der VOCs mit Hilfe der Gaschromatographie (GC), die mit einem Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) gekoppelt ist, basiert auf der Trennung des Gemisches auf der Säule und der zusätzlichen Trennung der Ionen mittels Flugzeit im Spektrometer. Um den Betrieb der Geräte hinsichtlich Probennahme und ihrer Verarbeitung möglichst einfach zu machen, sind viele Systeme mit einem automatischen Headspace-Sampler ausgerüstet. Einleitend zur Geruchsmessung wird mittels Gaschromatographie die Matrix abgetrennt. Dazu wird das Substanzgemisch auf eine für die jeweilige Anwendung selektierte Trennsäule aufgegeben und zusammen mit einem Trägergas (Helium, Stickstoff oder gereinigte Luft) durch eine beschichtete dünne Kapillare geleitet, in dem sich die feste (Kieselgel getränkt mit Alkohol) oder auch flüssige (Flüssigkeitsfilm/ Kapillarsäulen) stationäre Phase befindet. Beim Durchströmen der Säule lösen sich die einzelnen Komponenten des Gemisches entsprechend ihrer physikalischen Eigenschaften (bestimmend ist die Polarität) mehr oder weniger gut in der stationären Phase und werden von dieser entsprechend stark zurückgehalten. Die mobile Phase - der Gasstrom - sorgt für den Austausch und trägt die einzelnen Substanzen des Gemischs mehr oder weniger rasch vorwärts. Die Gemische werden getrennt.

Nach Verlassen der Trennsäule (Elution) strömt das Trägergas unmittelbar in ein direkt angeschlossenes Ionenmobilitätsspektrometer. Hier wird das zu analysierende Gas ionisiert. Diese Ionen werden durch ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt und fliegen gegen ein sog. Driftgas (Luft oder Stickstoff) durch eine der Länge nach festgelegte Driftstrecke.

Die Ionen einer Substanz sind spezifisch und werden während ihres Fluges gemäß ihrer molekularen Masse und geometrischen Struktur voneinander getrennt. Die Ladung eines Substanz-Ions wird an einen Detektor abgegeben, mittels Elektrometer gemessen und anschließend verstärkt. Die selektive Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) in Gasen sowie dem Headspace von festen und flüssigen Proben wird somit gezielt und schnell ermöglicht.

4.2.2 Datenauswertung

Als Messergebnis dient sowohl die Detektion und Quantifizierung von einzelnen Substanzsignalen gemäß entsprechender Kalibration des Systems, aber auch alternativ ein charakteristisches Muster ("fingerprint") der detektierten volatilen Komponenten, welches mit verschiedenen Datenauswertesystemen weiterverarbeitet und analysiert werden kann. Demzufolge kann das Messergebnis einerseits die reale Konzentration erfasster Substanzen andererseits auch ein komplexer Geruchseindruck im Sinne der Ähnlichkeit und des Abgleiches mit zuvor referenzierten Mustern sein. (Referenzen-Datenbank)

5. Einsatzmöglichkeiten von EN in der Ernährungswirtschaft

Hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten von EN in der Lebensmittelwirtschaft wurden zahlreiche Projekte beschrieben, die belegen, dass EN in einigen Lebensmittel- und Getränkeproduzierenden Unternehmen in klar definierten Prozessen zur Qualitätssicherung und Forschung & Entwicklung erfolgreich eingesetzt werden, um die Sensorikabteilung sowie die Prüferpanel zu unterstützen und zu entlasten. Sowohl zur Überwachung der Lagerungsbedingungen oder der Produktfrische, als auch zur Qualitätsbewertung im Sinne von Fehlererkennung liegen Erfahrungen vor. Zudem wurden Versuche zur Bewertung der Haltbarkeit, zur Einordnung der geographischen Herkunft von Rohwaren und Produkten und zur Identifizierung von Fehleraromen durchgeführt. Auch die Kontrolle bzw. das Monitoring von Produktionsprozessen und deren Optimierung sind Aufgabenbereiche der EN. Nachfolgend wird die Anwendung von EN beispielhaft für einige Produktgruppen aufgeführt.

Bier: Bei der Verwendung für Bier konnten mittels sensorbasierten EN erfolgreich die **Herstellungsart/Prozesstechnik unterschieden** werden. Hierbei wurden Lagerbiere und Ale-Biere³ mit einem Fehlerquotienten von 3 % unterschieden, wobei der erfasste Unterschied nicht auf Gerüchen basiert, sondern auf Konzentrationsveränderungen von organischen und anorganischen Verbindungen. Maßgebend für den Messerfolg ist eine sachgerechte Probenvorbereitung, wobei z. B. durch Anreicherungsverfahren wie der dynamischen Headspace-Analyse oder Festphasen-Mikroextraktion die Mengen an Ethanol und Wasserdampf verringert werden und damit die Messungen nicht negativ beeinträchtigen.

Auch die Überwachung des Brauprozesses und die Quantifizierung der Bierfermentationsprodukte Diacetyl und Pentandion im µg/L-Bereich wird seit Jahren erfolgreich mit einem GC-IMS-basierten EN-System durchgeführt. Zudem kann die Messung der Gärungsnebenprodukte z.T. direkt aus der Gasphase erfolgen.

Fisch: Bei Fischprodukten wurde der **Verderb** von Kabeljau über den Indikator Trimethylamin⁴ nachgewiesen.

Fleisch: Im Bereich Fleisch wurden in modifizierter Atmosphäre verpackte Brathähnchen auf ihre **Haltbarkeit getestet** und mit einer mikrobiologischen und sensorischen Analyse sowie mittels Gaschromatographie verglichen. Dabei wurde eine hohe Korrelation zwischen den Ergebnissen der mikrobiologischen Analyse und der EN festgestellt.

Öl: Die Herkunft unbekannter Olivenöle konnte anhand EN klassifiziert werden. Hierbei ist anzumerken, dass die Qualität von Olivenölen durch die **geographische Herkunft**, die jeweilige Olivensorte und die Anbauart geprägt wird.

Obst: Bei Äpfeln wurde eine Methode zur **Aufzeichnung der Aromaentwicklung** während des Reifungsprozesses nach der Ernte entwickelt. Dabei waren die Sensoren der EN mit einem Material beschichtet, welches selektiv für die Reifung begünstigender Stoffe ist. Anhand dieser Methode war es möglich, Äpfel auf Basis ihres Reifegrades zu unterscheiden.

3 Unterschied liegt in den Hefen: Ale-Biere werden mit obergärigen, Lagerbiere mit untergärigen Hefen gebraut

4 Bei der Alterung von Fisch sind vermehrt Amine vorzufinden

Die zuvor aufgeführten Forschungsprojekte geben einen ersten Überblick über die vielfältigen praktischen Einsatzmöglichkeiten von EN in den verschiedenen Branchen der Ernährungswirtschaft. In vielen Produktbereichen ist die Überwachung von Gerüchen und Aromen ein wichtiger Bestandteil der Qualitätskontrolle. Im Rahmen der sensorischen Produktbeurteilung von Lebensmitteln bzw. Getränken eingesetzte Spezialisten mit geschulten Nasen können häufig ideal von EN unterstützt werden. Da sensorische Analysen unter Einsatz der Humansensorik häufig lediglich Stichprobenmessungen sind, können EN dazu beitragen, die verschiedenen Gerüche, auch Fremdgerüche bzw. VOCs, permanent zu beobachten bzw. zu überwachen, so dass die Einhaltung einer definierten Produktqualität sichergestellt wird. Dies ist u. a. für folgende Aufgabenstellungen zutreffend:

- Überwachung der Verpackungsqualität und Detektion von Fremdgerüchen durch Verpackungsmaterialien
- Monitoring des Frischestatus und der Produktgüte durch Identifikation von Off-Odours, wie Ranzigkeit bei Fleisch
- Erkennung von bakteriellen Kontaminationen oder mykotoxischen Belastungen bei Brot und Backwaren
- Identifikation von Gärungsfehlern z. B. durch Fremdhefenbefall bei Molkereierzeugnissen
- Kontrolle von Lagerungsbedingungen, auch zur Überwachung der Haltbarkeit,
- Aromaevaluierung und -stabilität,
- Authentizitätsprüfungen, z. B. geografische Herkunft von Rohstoffen und/oder -materialien etc.

6. Anbieter von EN auf Basis unterschiedlicher Techniken (Auswahl)

EN auf Basis unterschiedlicher Techniken werden von einigen Firmen entwickelt und vertrieben. In Tabelle 1 ist eine Auswahl an Unternehmen zusammengestellt.

Tabelle 1: Übersicht über Technikanbieter (Auswahl)

Unternehmen	Elektronische Nase	Technologie	Anwendung
AlphaMOS www.alpha-mos.com	FOX GEMINI ULYS, ULYS-O HERACLES RQ BOX (on-site e-nose) Airsense	MOS MOS GC, GC-Olfactometry Ultra Fast GC MOS, PID, electrochemical cell IMS	Lebensmittel- und Getränkeindustrie, Verpackungen, Krankheitsdiagnostik, Pharmazie, Kosmetik, Umweltsektor
3s GmbH www.3s-ing.de	3S-OdorChecker (portabel)	Pellistoren, Halb- leiterschleppensensoren	Qualitätskontrolle in verschiedenen Branchen
GSG Mess- und Analysegeräte www.gsg-analytical.com	MOSES II VOCmeter	QMB, MOS, kalorimet- rischer Sensor 8 QMB, 4 MOS	Bsp.: Parfümöl, Kaffee, Plastik Qualitätskontrolle in der Lebensmittel-, Plastik-, Textil-, pharmazeutischen und chemischen Industrie
G.A.S. Gesellschaft für analy- tische Sensorsysteme mbH www.GAS-Dortmund.de	FlavourSpec BrethSpec GC-IMS A-IMS UV-IMS	GC und IMS	Qualitätskontrolle von Rohmaterialien, Zwi- schen- und Endprodukten, Prozesskontrolle und -monitoring in der Lebensmittel-/Getränkein- dustrie, Aromenherstellung und medizinischen Forschung
Owlstone Ltd. www.owlstonenanotech.com	Lonestar	FAIMS (Field Assy- metric Ion Mobility Spectrometry)	Qualitätskontrolle, Reinheitskontrolle, Identitäts- kontrolle in der Lebensmittelbranche, Frischetests
VOCscan www.vocscan.com	VOCscanner®	Massenspektrometrie	Konformitäts- und Qualitätskontrolle, Prozessop- timierung und -steuerung, Benchmarking in der Produktentwicklung, Korrelationen mit Senso- rischen Panels, Krankheitsdiagnostik

7. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend wird deutlich, dass die Vorteile der auf unterschiedlichen Techniken basierenden EN hinsichtlich Objektivität, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität gegenüber den traditionellen Sensorikpanels bzw. der Humansensorik insbesondere in den Bereichen zu erwarten sind, in denen regelmäßige standardisierte Untersuchungen (Routine-Untersuchungen) von möglichst homogenen Produkten durchgeführt werden sollen, so dass die zu identifizierenden Gase bzw. Gasgemische klar beschrieben sind. Häufig dienen Prüfungen mittels EN, die eine schnelle Aussage bzgl. der Produktqualität im Sinne von „gut/schlecht“ ermöglichen, zunächst der Vorauswahl von Proben, der sich dann ggf. die intensive Detail-Analyse anschließen kann.

Der Einsatz von EN in der Lebensmittelwirtschaft wird in einigen Bereichen durch die Tatsache limitiert, dass die zu analysierenden Produkte sehr komplexe Aromaprofile aufweisen können. Die Variabilität diesbezüglich kann häufig so immens sein, dass eine fokussierte „Kalibrierung“ der EN erschwert und damit die Identifikation verschiedener Substanzen

limitiert wird. Auch die Kalibrierung als solches kann häufig ein hohes Maß an Know-how und praktischen Erfahrungen erfordern. Sensorbasierte EN ermöglichen vor allem die allgemeine Identifikation von Substanzen ohne eine detaillierte Charakterisierung der Komponenten und eignen sich daher insbesondere im Bereich der Qualitätssicherung, wo sie im Vergleich zu GC-basierten EN häufig einfacher anwendbar sind, denn letztere erfordern oftmals ein höheres Maß an spezifischen Kenntnissen bzgl. der Interpretation der chromatographischen Ergebnisdaten. GC-basierte EN sind hingegen oft besser geeignet bei Anwendungen, die im Ergebnis detailliertere Informationen bzgl. der chemischen Komponenten bzw. Komponentenmatrizen erfordern oder bei der Analyse von Produkten mit einzelnen dominierenden Substanzen, wie z. B. im Bereich alkoholischer Getränke (hier muss Ethanol im Vorfeld isoliert werden, damit Fehlinterpretationen vermieden und die Analyse auf das Aromaprofil fokussiert werden kann). Diese Aspekte sollten vor dem Einsatz von EN auf Basis dieser Technologien berücksichtigt werden.

Anders ist jedoch das physikalische Mess- und Arbeitsprinzip der EN-Systeme, die auf IMS bzw. GC/IMS basieren und die zwischen der klassischen Humansensorik und der high-end Massenspektrometrie zu positionieren sind. Hier entfällt weitgehend das häufig auftretende typische Drift, welches zu nicht-reproduzierbaren Ergebnissen führt, so dass vergleichbar mit anderen analytischen Messsystemen hohe Ergebnisverlässlichkeiten erzielt werden können. Die hohe Selektivität und Sensibilität der IMS-basierten Detektionssysteme ($\mu\text{g/L}$ -Bereich) ermöglicht es zudem, dass direkt aus der Gasphase über der Probe gemessen werden kann (wie bei der menschlichen Nase) und eine aufwändige Probenvorbereitung bzw. –aufkonzentration unterbleiben kann. Folglich benötigen solche Systeme nicht zwingend ein Labor, sondern können i.d.R. direkt im Bereich des Wareneingangs bzw. im Produktionsprozess oder zur Endkontrolle eingesetzt werden. Das einfache Handling kommt diesen Systemen zusätzlich zugute.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die auf unterschiedlichen Techniken basierenden EN der Lebensmittelverarbeitung interessante ergänzende Möglichkeiten in der Qualitätssicherung und Produktentwicklung bzw. -überwachung bieten, sofern, vergleichbar mit anderen Projekten im Bereich Lebensmitteltechnologie, das Projektziel und die Problemfragestellung klar formuliert sowie Umgebungsparameter genau festgelegt werden.

Autoren:

Marie Müller von Blumencron (B. Sc.)
(Bachelorarbeit 2013)

Elisabeth Hamacher (B. Sc.), DLG e.V., Frankfurt/M.
Bianca Schneider-Häder, DLG e.V., Frankfurt/M.

Dr. Hans Wiech, VOCscan GmbH i.G., Hamburg

Thomas Wortelmann
G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Dortmund

Kontakt:

Bianca Schneider-Häder
DLG-Fachzentrum Ernährungswirtschaft
Sensorik@DLG.org

© 2015

Alle Informationen und Hinweise ohne jede Gewähr und Haftung. Vervielfältigung und Übertragung einzelner Textabschnitte, Zeichnungen oder Bilder – auch für den Zweck der Unterrichtsgestaltung – nur nach vorheriger Genehmigung durch DLG e.V., Servicebereich Kommunikation, Eschborner Landstraße 122, 60489 Frankfurt am Main.



DLG e.V.
Fachzentrum Ernährungswirtschaft
Eschborner Landstr. 122
60489 Frankfurt a. M.
Tel.: +49 69 24788-311
Fax: +49 69 24788-8311
FachzentrumLM@DLG.org
www.DLG.org