

Sensoren zum Monitoring des Nachernteverhaltens von klimakterischen Früchten

vorgelegt von der
staatlich geprüften Diplom-Lebensmittelchemikerin
Cindy Lang
aus Waren/Müritz

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. L. W. Kroh
Berichter: Prof. Dr. Dipl.-Ing. D. Knorr
Berichter: Dr. rer. nat. habil. T. Hübert
Berichterin: Prof. Dr. rer. hort. M. Zude

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. November 2010

Berlin 2011

D 83

*Alles, was die Natur selbst anordnet, ist zu irgendeiner Absicht gut.
Die ganze Natur überhaupt ist eigentlich nichts anderes,
als ein Zusammenhang von Erscheinungen nach Regeln;
und es gibt überall keine Regellosigkeit.*

Immanuel Kant (1724 - 1804)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2007 bis 2010 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in der Fachgruppe 6.4, Oberflächentechnologien. In der Arbeitsgruppe 6.44, Chemische Sensorik; Sol-Gel-Technik, werden Oberflächentechnologien für die Mikroelektronik und Gassensorik angewendet. Die Arbeit basiert auf einem gemeinsamen BMBF ProSenso.net2-Kooperationsprojekt „Modulares intelligentes System zur durchgängigen Produktqualitätskontrolle in der Logistikkette von Frischprodukten“ mit dem Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) und der ESYS GmbH Berlin.

Mein besonderer Dank gilt meinem Arbeitsgruppenleiter Herrn Dr. Thomas Hübert für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, die Unterstützung durch die sehr hilfreiche Diskussionsbereitschaft über die Untersuchungsergebnisse und deren Interpretation. Durch sein fundiertes Fachwissen erhielt ich viele wissenschaftliche Anregungen für meine Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Knorr von der Technischen Universität Berlin danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und die Übernahme des Referats. Seine zahlreichen Anregungen und Ideen in den Gesprächen haben einen wesentlichen Anteil am Gelingen der Arbeit.

Bei Frau Prof. Dr. Manuela Zude von der Beuth Hochschule für Technik Berlin bedanke ich mich für die kurzfristige Übernahme des dritten Gutachtens.

Allen meinen lieben Kollegen der Arbeitsgruppe 6.44 danke ich herzlich für die Unterstützungen, Fachgespräche und Hilfestellungen. Insbesondere danke ich Frau Heidi Lorenz, Herrn Dr. Carlo Tiebe, Herrn Dr. Ulrich Banach und Frau Silvana Puhmann für die vielen freundschaftlichen und motivierenden Ratschläge und Diskussionen. Mein Dank richtet sich auch an Herrn Dr. Thomas Gross aus der Arbeitsgruppe 6.43 für die Aufnahme der ESCA-Spektren und die hilfreichen Anregungen bei der Interpretation der Spektren. Frau Manuela Büttner danke ich für die stetige Unterstützung bei den organisatorischen Aufgaben.

Die große Anzahl der Untersuchungen bei den Äpfeln hätte ich ohne die Unterstützung des ATB und der BB Brandenburger Obst GmbH nicht durchführen können. Die kostenlose Bereitstellung von den verschiedenen Apfelsorten ermöglichten mir vielfältige Bestimmungen. Ihnen gilt mein besonderer Dank. Außerdem bedanke ich mich bei der ESYS GmbH Berlin für die Bereitstellung der Temperatur- und Feuchtesensoren und bei der Eltrotec Sensor GmbH, die mir einen Farberkennungssensor unentgeltlich zur Verfügung gestellt haben.

Mein privater Dank gilt meinen Freunden Carena Steuer, Franziska Henkel und Paul Hughes für das Lektorieren der Arbeit. In besonderem Maße danke ich Dino Berners und meinen Eltern Prof. Dr. Corinna Lang und Prof. Dr. Klaus-Dieter Lang, die mich stets unterstützt und mir den notwendigen Rückhalt gegeben haben.

Zusammenfassung

Die Produktqualität, Produktsicherheit und Rückverfolgbarkeit von pflanzlichen Lebensmitteln sind integrierte Aspekte in der nachhaltigen Landwirtschaft. Die in den letzten Jahren zunehmenden Anforderungen an die Lebensmittelprozessketten werden nach internationalen Standards und durch Verordnungen weiter ansteigen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Beitrag zur Entwicklung eines modularen intelligenten Sensorsystems zur durchgängigen Qualitätskontrolle in der Logistikkette von pflanzlichen Frischeprodukten erbracht. Dazu werden innovative Sensoren zum *in-situ* Monitoring des Nachernteverhaltens von klimakterischen Früchten entwickelt und validiert.

Als Referenzmethode zur Detektion des Reifegases Ethylen wurde ein gaschromatographisches System (GC-FID) adaptiert. Die zeitabhängige Ethylenbildung und -emission ist während des Reifeprozesses klimakterischer Früchte anhand von Äpfeln mittels Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID) untersucht und dokumentiert worden. Zur Charakterisierung der Referenzmethode ist aus den Daten der Kalibriergerade die Bestimmungsgrenze berechnet worden. Dabei ergibt sich für die Ethylen-detektion mit dem GC-FID-System eine Bestimmungsgrenze von $x_{BG} = 0,07 \text{ ppm}_V$ bzw. $x_{BG} = 0,08 \mu\text{g/L}$. Aus den direkt aus dem Kerngehäuse ermittelten Ethylengehalten lassen sich die idealen Erntezeitpunkte für die Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova' bestimmen. Für die Genussreife des Apfels 'Elstar' ist der optimale Erntezeitraum im Bereich Anfang bis Mitte September festzulegen. Die Apfelsorte 'Pinova' sollte erst ab Anfang Oktober geerntet werden. Die durchgeführten Untersuchungen in dem simulierten Lagerungssystem geben einen Hinweis auf das Nachreifeverhalten der beiden Apfelsorten. Hierbei sind Ethylenemissionsraten bis $ER_{max} = 51,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nachgewiesen worden. Im Vergleich dazu werden in der Literatur für die Ethylenemission bei diversen Apfelsorten während des Nachernteprozesses Gehalte von $ER_{Lit} > 100 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ angegeben. Diese gaschromatographische Methode ist für eine online Überwachung und Protokollierung von Transport- und Lagerungsprozessen vorort weniger geeignet.

Die Ethylenemission von klimakterischen Früchten wird in Korrelation zu den Transport- und Lagerungsbedingungen nicht nur mittels Gaschromatographie sondern auch unter Verwendung innovativer Reifeindikatoren als Sensoren analysiert. Zur *in-situ* Analyse des Nachernteverhaltens von klimakterischen Früchten ist ein opto-chemischer Reifeindikator, basierend auf den chemischen Eigenschaften des Reifegases Ethylen, entwickelt worden. Aufgrund der Reduktionswirkung des Ethylens entstehen Farbänderungen durch den Wechsel der Oxidationsstufen von ausgewählten Metallionen. Die verwendeten Molybdänchromophore verändern sich unter der Einwirkung von Ethylen in einem Farbspektrum von weiß oder hellgelb zu blau. Die Oxidationsstufen des Molybdäns in dem dabei entstandenen Molybdänblau Mo_3O_8 wurden mittels ESCA untersucht. Die ESCA-Spektren stellen bei der blau gefärbten Molyb-

dänverbindung zwei Bindungszustände mit zwei verschiedenen Bindungsenergien ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ - Orbital, Intensitätsverhältnis 4:1) dar. Mit der NIST-Datenbank lassen sich die nachgewiesenen Bindungszustände der Molybdänoxide mit den Oxidationsstufen Mo(VI) und Mo(V) interpretieren. Die Reaktionszeit und die Sensitivität des Molybdänfarbwechsels werden in Abhängigkeit der zu detektierenden Ethylenemissionen durch die Modifikation der pH- Werte (pH 1,4 - pH 1,5) einer Ammoniummolybdatlösung variiert. Das außerdem verwendete Reagenz Wasserstoffperoxid dient der Stabilität der Ammoniummolybdatlösung und das eingesetzte Palladiumsulfat wirkt katalytisch auf die Molybdänfarbwechselreaktionen. Die visuelle Auswertung der opto-chemischen Reifeindikatoren mittels eines Farberkennungssensors ($L^*a^*b^*$ -Farbenraum-Modell) erfolgt am Beispiel von Äpfeln unter simulierten Lagerungsbedingungen. Bei steigender Ethylenemission sinken die b^* - (in Richtung blau) und die Luminanzkomponente, d. h. der Blauton des Reifeindikators wird in Abhängigkeit der akkumulierten Ethylenmenge intensiver. Die variablen Ethylenindikatoren werden weiterführend zur deskriptiven Lebensmittelsensorik korreliert, um das Reifeverhalten von Äpfeln ganzheitlich charakterisieren zu können. Für die deskriptive Lebensmittelprüfung wurden die äußere Beschaffenheit, der Geruch, der Geschmack und der Reifezustand sensorisch beschrieben und beurteilt. Während des Nachreifeprozesses der Äpfel verändern sich die Farbe der Schale und des Fruchtfleisches sowie der Geruch und der Geschmack. Der sensorische Reifezustand der Äpfel steigt in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung proportional zur gaschromatographisch ermittelten Ethylenemission an. Parallel dazu verändern die an den Äpfeln haftenden opto-chemischen Reifeindikatoren ihre Koloratur mit zunehmender Ethylenemission. Nach einem definierten Lagerungszeitraum ist eine intensive Blaufärbung detektierbar.

Des Weiteren wurden spezielle „funkgekoppelte Miniatur-Datalogger“ als mobile Temperatur- und Feuchtesensoren zur Erfassung der fruchtnahen klimatischen Bedingungen von Obst und Gemüse in der Nachernteperiode während des Transport- und Lagerungsprozesses untersucht und weiterentwickelt. Diese portablen, kostengünstigen und energiearmen Sensoren ermöglichen eine drahtlose Messdatenübertragung zur Langzeitprotokollierung und -überwachung der Distributionskette von klimakterischen Früchten. Die Validierung der miniaturisierten kapazitiven Polymersensoren ergibt in einem Bereich der relativen Feuchte von 20 bis 85 % Abweichungen von bis zu 4 % vom Referenzwert. Bei zunehmender relativer Feuchte zeigt der Miniatorsensor eine geringe Hysterese (1 %). Eine Betauung wird nicht detektiert. Ein Luftstromeinfluss konnte nicht nachgewiesen werden. Das zeitliche Ansprechverhalten liegt bei $t_{90} = 50 \text{ s}$ und das Abklingverhalten bei $t_{10} = 212 \text{ s}$. Die klimatischen Bedingungen während des Transports und der Lagerung der klimakterischen Früchte können mit den validierten Temperatur- und Feuchtesensoren *in-situ* und online überwacht und dokumentiert werden. Um das Nachernteverhalten pflanzlicher Frische-

produkte hinsichtlich der fruchtspezifischen Transpiration detailliert charakterisieren zu können, ist ein Modell einer speziellen Verdunstungsmesskugel mit elektronischem Signal und Datenfernübertragung entwickelt worden. Durch das Modell zur Simulation des Nachernte-verhaltens von Tomaten lässt sich dabei eine Korrelation zwischen den relativen Massever-lusten (Wasserdampfabgabe) und der ermittelten relativen Feuchte durch die Sensoren im Inneren der Kugel beschreiben. Mit der Korrelation der relativen Wasserverluste wird ein Monitoring des Transpirationsverhaltens von Tomaten bei Normalbedingungen, bei niedrigen Temperaturen ($T = 8\text{ °C}$) und bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten im verpackten Zustand (Kartonage) online möglich.

Summary

Requirements for food product quality, safety and traceability have increased in recent years and will increase further, in line with international standards and regulations. To satisfy these requirements without major additional staffing, innovative database driven systems are necessary. Accordingly, this project contributes to develop a modular intelligent sensor system for enabling quality control in the supply chain of fresh plant produce. To this end, sensors for *in situ* monitoring of the postharvest behaviour of climacteric fruits have been developed and validated.

As reference method for the detection of ethylene, a gas chromatographic system has been adapted. The time-dependent ethylene formation and emission has been investigated and documented during the ripening process of climacteric fruits (apples) by means of gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). For the characterisation of the reference method the detection and quantification limits are calculated from the data of the calibration curve. For ethylene detection with the GC-FID system, a quantification limit of $x_{BG} = 0.07 \text{ ppm}_V$ and $x_{BG} = 0.08 \text{ }\mu\text{g/L}$ is established. Thus, the ideal harvest times for 'Elstar' and 'Pinova' apples can be formulated with low ethylene concentrations, directly determined from the apple core. Early to mid September is the best harvest time for 'Elstar' to attain optimal maturity and best flavour. The 'Pinova' apple should be harvested not before early October. On the other hand the investigations realised in the simulated storage system, give an indication of the postharvest behaviour of the apples. These ethylene emissions have been detected until $ER_{max} = 51.5 \text{ }\mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$. For comparison, concentrations of $ER_{Eth} > 100 \text{ }\mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ for the emission of ethylene with various varieties of apples during the postharvest process are declared in the literature. This gas chromatographic method is less suitable for *in situ* and online monitoring of transportation and storage processes.

The ethylene emission of climacteric fruits is analysed in correlation to the transport and storage conditions using gas chromatography and innovative ripeness indicators as sensors. For *in situ* analysis of postharvest behaviour of climacteric fruits, an opto-chemical ripeness sensor, based on the chemical properties of the ripening gas ethylene, has been developed. Because of the reduction effect of ethylene, colour changes occur in modification of oxidation state of selected metal ions. The used molybdenum chromophores change under the impact of ethylene in a colour spectrum from white or light yellow to blue. The oxidation states of molybdenum in the incidental molybdenum blue Mo_3O_8 have been investigated and detected by ESCA. The blue coloured molybdenum compound possesses two bond states with two different bond energies ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ – orbital, ratio of intensity 4:1) in the ESCA spectra. According to the NIST database the detected bond states of the molybdenum oxides are

interpreted with the oxidation state of Mo (VI) and Mo (V). The reaction time and the sensitivity of molybdenum colour change can be varied by modifying the pH-values (pH 1.4 - pH 1.5) of used ammonium molybdate solution depending on the detected ethylene emissions. The reagent hydrogen peroxide is employed for stability of ammonium molybdate solution and used palladium sulphate influences catalytic the molybdenum colour reactions. Under storage simulated conditions, using the example of apples, the opto-chemical ripeness indicators are recorded visually and are evaluated by a colour recognition sensor ($L^*a^*b^*$ model). With increasing ethylene emission the b^* - (in the direction of blue) and luminance factor, the blue colouration of the ripeness indicator is intensely dependent on the amount of accumulated ethylene. The variable ethylene indicators are characterised in correlation to descriptive sensory food evaluation for the holistic characterisation of the ripening behaviour of apples. For the descriptive food test, the external appearance, smell, taste and degree of ripeness have been described and evaluated to the senses. During the post-ripening process of apples, the colour of the pericarp and pulp, and the smell and taste also change. Furthermore the sensory degree of ripeness of apples increases depending on the duration of storage and is proportional to the ethylene emission identified by gas chromatography. In parallel, the adherent opto-chemical ripeness indicators on the apples change their colouration with increasing ethylene emission. An intense blue staining is detected over a defined period of storage.

In addition special "radio coupled miniature data logger" as mobile temperature and humidity sensors have been studied and developed for detecting the climatic conditions of fruit and vegetables in the postharvest period during transport and storage processes. These portable, low energy and cost-efficient sensors permit wireless data transmission for long-term monitoring of the distribution chain of climacteric fruits. The validation of the miniaturized capacitive polymer sensors results deviations from up to 4 % reference value in a measuring range of relative humidity between 20 and 85 %. A hysteresis, i.e. a difference of humidity indication of the sensor between increasing and decreasing ambient humidity of about 1 % is observed. During increasing humidity the time of response $t_{90} = 50$ sec is determined. By contrast, at decreasing humidity the recovery time (212 seconds) is longer. Impacts of water condensation and environmental gas flow are also studied. The water condensation cannot be detected. The sensor indication does not depend on circulating gas flow, but strongly influenced by temperature deviation. Thus the climatic conditions during transport and storage of climacteric fruits will be *in situ* and online monitored by validated temperature and humidity sensors. In order to characterise the postharvest behaviour of crop, with regard to the fruit specific transpiration in detail, a model of a special evapotranspiration ball with electronic signal has been developed. Resulting from this model for simulation of postharvest behaviour of tomatoes a correlation between the relative mass

loss (water vapour loss) and the relative humidity determined by the sensors inside the core is described. Accordingly, by means of the correlation of the relative water losses a monitoring of the evapotranspiration of tomatoes at different environmental conditions is online possible.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	III
ZUSAMMENFASSUNG	IV
SUMMARY	VII
1 EINLEITUNG	1
2 ZIELSTELLUNG	6
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
3.1 Klimakterische Früchte	7
3.1.1 Allgemeine Merkmale	7
3.1.2 Apfel	7
3.1.3 Tomate	11
3.2 Nachernteverhalten klimakterischer Früchte	14
3.2.1 Allgemeine Faktoren	14
3.2.2 Reifegas Ethylen	14
3.2.3 Transpiration	16
4 STAND DER TECHNIK	19
4.1 Verfahren zum Monitoring des Nachernteverhaltens	19
4.2 Instrumentelle und chemische Analytik zur Bestimmung von Ethylen	22
4.3 Instrumentelle Analytik zur Charakterisierung der Transpiration	30
5 EXPERIMENTELLER TEIL	33
5.1 Bestimmung von Ethylen	33
5.1.1 Opto-chemischer Reifeindikator	33
5.1.2 Gaschromatographie	34
5.1.3 Probenmaterial	35
5.2 Bestimmung von Temperatur und Feuchte	36
5.2.1 Validierung der Temperatur- und Feuchtesensoren	36
5.2.2 Modell Verdunstungsmesskugel – „Künstliche Frucht“	37

6 ERGEBNISSE	39
6.1 Ethylen als Reifegas klimakterischer Früchte	39
6.1.1 Gaschromatographische Referenzmethode (GC-FID)	39
Validierung der Referenzmethode und Erstellen einer Kalibriergerade	39
Berechnung der Nachweisgrenze	42
Untersuchung des Reifeprozesses von klimakterischen Früchten	44
6.1.2 Opto-chemischer Reifeindikator	56
Darstellung des opto-chemischen Reifeindikators	56
Visualisierung des Reifeverhaltens während der Lagerung von Äpfeln	63
Visualisierung des Reifeverhaltens in Korrelation zur deskriptiven Lebensmittelsensorik	67
6.2 Temperatur und Feuchte als klimatische Bedingungen im Nachernteprozess	77
6.2.1 Validierung der Temperatur- und Feuchtesensoren	77
6.2.2 Modell Verdunstungsmesskugel – „Künstliche Frucht“	83
7 DISKUSSION	88
8 FAZIT UND AUSBLICK	93
9 ANHANG	95
A Weitere Abbildungen	95
B Verzeichnis der Formeln	100
C Verzeichnis der Abkürzungen	101
D Verzeichnis der Symbole	103
E Verzeichnis der Abbildungen	106
F Verzeichnis der Tabellen	109
G Literaturverzeichnis	110

1 Einleitung

Der Verzehr von frischem Obst und Gemüse ist gesund. Die Gesundheitsorganisationen, wie z. B. die Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) und die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfehlen aufgrund ihrer für die menschliche Ernährung essenziellen Bestandteile mindestens fünf Portionen Obst und Gemüse täglich. Doch wollen die Verbraucher beim Kauf nicht nur ihrer Gesundheit etwas Gutes tun, sondern die Waren sollen auch auf möglichst ökologischem Weg in die Supermärkte gelangen. Landwirte und Händler müssen diesem Trend der umweltbewussten Konsumgewohnheiten folgen und gleichzeitig auf einem der weltweit dynamischsten Agrarsektoren wirtschaftlich arbeiten. Entscheidend für einen Erfolg am Markt ist die Gewährleistung von Qualität und Sicherheit entlang der gesamten Wertschöpfungskette. Auch die Lebensmittelskandale der letzten Jahre dokumentieren die Bedeutung von Qualitätsrisiken in deren Wertschöpfungsketten (Blum, 2009; Bölsche et al., 2000; Lebensmittel-Skandale in Europa, 2007).

Im Gartenbau lassen sich die meisten Arbeitsvorgänge nur unzureichend mechanisieren, so dass die Produktion von Obst und Gemüse oftmals höheren Qualitäts- und Sicherheitsrisiken ausgesetzt ist (Bogdanovic, 2009). Nach Angaben der US Food and Drug Association (FDA) werden 20 % aller verderblichen Nahrungsmittel während des Transports beschädigt. Zu den Sicherheitsrisiken zählen zum Einen Verunreinigungen, tierischen Schädlinge und Schimmelpilze, die zum Verderb der pflanzlichen Frischeprodukte führen. Um diesen Verderb zu vermeiden, werden Pestizide durch die Landwirte eingesetzt. Daraus resultierend besteht dann die Gefahr höherer Belastungen für die menschliche Gesundheit. Zum Anderem entstehen die Qualitätsdefizite durch ungünstige Nacherntebehandlungen. Sowohl der Handel als auch der Gesetzgeber versuchen den Risiken erhöhter Qualitätsverluste durch die Festlegung von Standards und Kennzeichnungspflichten zu begegnen. Als Grundlage für internationale Lebensmittelstandards fungiert der Codex Alimentarius, der von einer gemeinsamen Kommission der Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation (FAO) und der WHO herausgegeben wird. Die Codex Alimentarius-Standards haben den Status von Empfehlungen und sollen die gesundheitliche Unbedenklichkeit sowie die Sicherheit und Qualität von Lebensmitteln gewährleisten. Im Bereich von Obst und Gemüse bestehen neben dem Codex Alimentarius auch die sogenannten UNECE-Standards der Wirtschaftskommission für Europa (UNECE). Dies sind Empfehlungen mit Richtliniencharakter. Die Codex Alimentarius- und UNECE-Standards wirken sich auf die europäische und ausgehend davon auch auf die nationale Gesetzgebung aus. Der Nachweis der Rückverfolgbarkeit von Lebensmitteln inklusive deren Zustand als Regelbestandteil ist nach der EG-Verordnung 178/2002 (EG-BasisVO) festgelegt (Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union, 2002). Diese EG-BasisVO ist dann durch die Veröffentlichungen der Verord-

nungen (EG) 852/2004, 853/2004, 854/2004 und 882/2004, die eine weitere Transparenz des lebensmittelspezifischen Qualitätszustandes und die Forderung nach dessen Rückverfolgbarkeit verlangen, erweitert worden (Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union, 2004a; Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union, 2004b; Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union, 2004c; Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union, 2004d).

Aufgrund dieser Standards und Regelungen müssen Erzeuger und Exporteure genau verfolgen können, wo sich ihre Obstwaren befinden, um transparente Verarbeitungs- und Vermarktungsketten aufzubauen und nachzuweisen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass das Qualitätsniveau entlang der Wertschöpfungskette mit verderblichen Waren wie Obst und Gemüse verbessert werden soll. Die Qualitätsverluste von Obst und Gemüse treten häufig durch Transpiration und/oder durch den Abbau von Inhaltsstoffen im Verlauf der Nachernteperiode auf. Dabei wird besonders die Qualität von klimakterischen Früchten nachteilig beeinflusst. Klimakterische Früchte sind Obstsorten, die nach der Ernte weiterreifen. Bei der Nachreifung wird das Reifegas Ethylen freigesetzt. Die autokatalytische Synthese beschleunigt die Seneszenz der pflanzlichen Produkte. Die Überwachung der Ethylenbildung erfolgt jedoch bisher nur summarisch bei der Lagerung. Eine Detektion während weiterer Etappen der Verarbeitungs- und Vermarktungsketten steht noch aus.

Zum Qualitätsmonitoring werden die klimatischen Bedingungen während des gesamten Transport- und Lagerungsprozesses auf der Basis von Temperatur- und Feuchtesensoren erfasst und ein Kontrollsystem erstellt. Darüber hinaus sollen durch die Etikettierung von frischem Obst und Gemüse die Qualitäts- und Sicherheitsstandards für den Verbraucher dokumentiert werden, denn Sicherheit und Rückverfolgbarkeit von Lebensmitteln gehören eng zusammen (Lindemann, 2006). Die Funktionsweise eines möglichen Qualitätskontrollsystems bei klimakterischen Früchten ist schematisch am Beispiel einer Distributionskette von Äpfeln in der folgenden Abbildung 1 dargestellt. Nach der Ernte werden die Äpfel gereinigt, sortiert und verpackt. Ohne ein Sensorsystem zur Klimakontrolle muss die Verpackung aufwändig an die unterschiedlichen Anforderungen der Haltbarkeit angepasst werden. Ein Produkt, das bereits in zwei Tagen den Verbraucher erreicht, benötigt eine andere Verpackung oder andere klimatische Umgebungsbedingungen als ein Produkt mit langer Transportkette. Aus diesem Grund wird ein Sensorsystem zur Klimakontrolle, bei dem auch alle erforderlichen Informationen wie z. B. Produzent, Erntetermin, Vorerntebedingungen und Qualitätsparameter fixiert werden können, in den Verpackungsprozess verwendet. Von dem Produzenten und/oder der Genossenschaft gelangen die Äpfel zum Großhandel, wo sich die Sensoren entfernen und auslesen lassen.

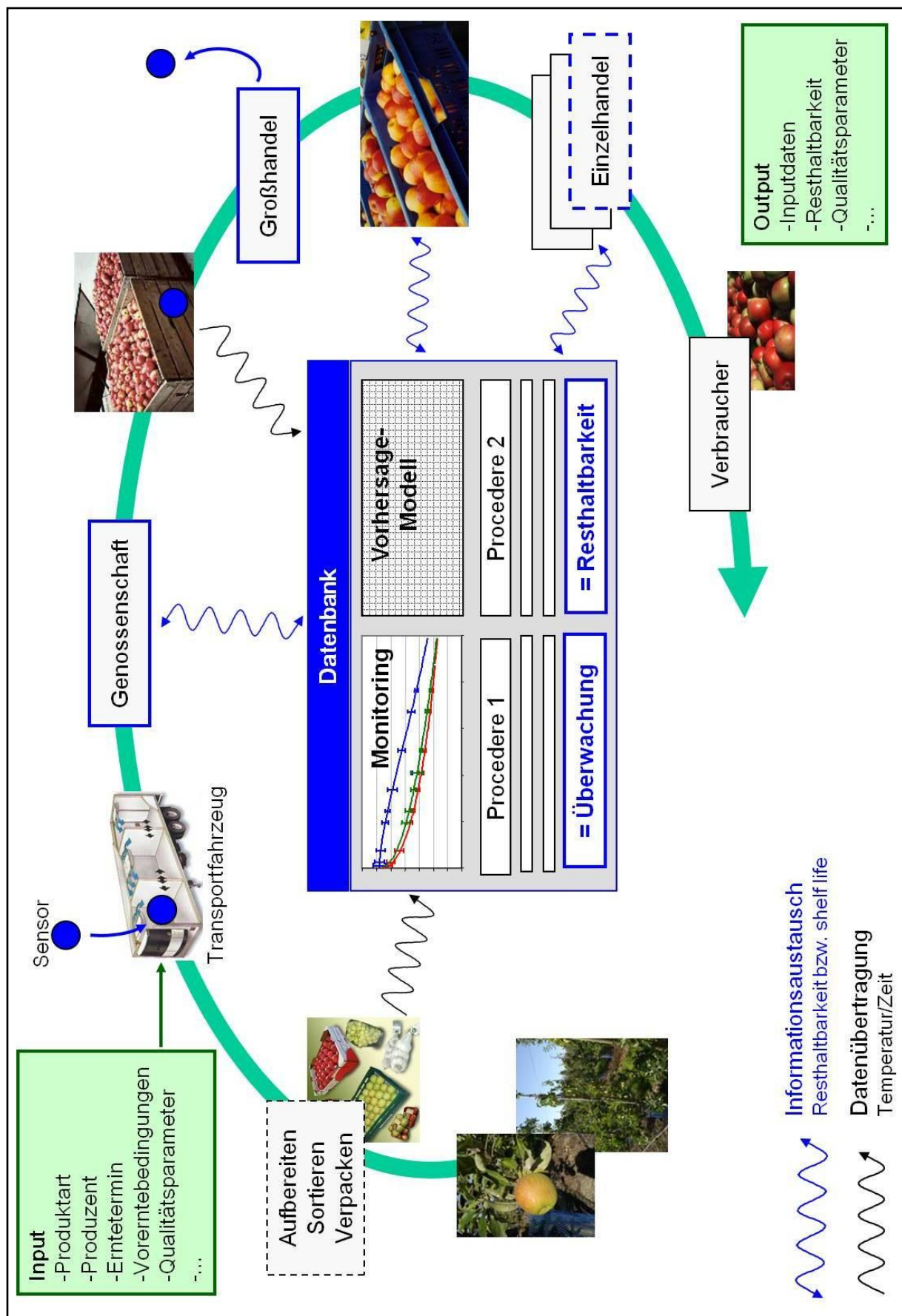


Abbildung 1 Qualitätskontrollsystem einer Distributionskette von Äpfeln.

Nach Auswertung der während des Transportprozesses online aufgezeichneten Daten (klimatische Bedingungen) können Aussagen über den Qualitätszustand der Äpfel getroffen und ein Vorhersagemodell der Resthaltbarkeit erstellt werden.

Bei dem Erwerb pflanzlicher Frischeprodukte besteht für den Verbraucher aufgrund mangelnder Möglichkeiten der sensorische Prüfung im Allgemeinen die Schwierigkeit, dass die Verkäufer die Qualität ihrer Güter in der Regel besser oder ausschließlich kennen. Obst und Gemüse sind im Gegensatz zu anderen Lebensmitteln lebende Produkte. Gerade bei klimakterischen Früchten beendet die Ernte zwar das Wachstum, nicht jedoch den Stoffwechsel (Nachreifeprozess). Der Stoffwechsel von klimakterischen Früchten kann durch eine Erniedrigung der Temperatur und dementsprechend eine Verzögerung des Atmungsprozesses (Verringerung der Sauerstoffkonzentration) nicht beliebig gesenkt werden. Bei zu geringen Sauerstoffkonzentrationen wird die für den Stoffwechsel benötigte Energie des Pflanzenprodukts durch eine Umstellung auf alkoholische Gärung aufgebracht, wodurch der entstehende Alkohol sich in der eingelagerten Ware akkumuliert und erhebliche Qualitätseinbußen entstehen. Außerdem kann es z. B. bei Äpfeln aufgrund zu hoher Kohlendioxidkonzentrationen in Kombination mit tiefen Lagerungstemperaturen zur Bildung von Stippe kommen, wodurch die Äpfel unverkäuflich sind. Zwar kann die Ausprägung der Schalenbräune durch Zugabe von Antioxidanzien verringert werden, eine solche Behandlung ist jedoch in Deutschland nicht zugelassen. Mit einer überhöhten Kohlendioxidkonzentration können zusätzlich eine erhöhte Ethylenproduktion, unregelmäßiges Reifen, unterdrückte oder erschwerte physiologische Prozesse und eine erhöhte Anfälligkeit für Verrotten einhergehen (Gäbler, 2005).

Die Produkteigenschaften von Obst und Gemüse lassen sich zumeist erst nach dem Kauf, beim Verzehr, feststellen. Während von Einzel- oder Großhändlern behauptete *Sucheigenschaften* von Verbrauchern beim Kauf verifiziert werden können (Farbe), ist dies bei den *Erfahrungseigenschaften* erst nach dem Kauf möglich (Geschmack) und bei den *Vertrauenseigenschaften* fast nie (Kontaminierungen). Auch die Einhaltung vorgeschriebener Produktionsprozesse lässt sich durch die Käufer in aller Regel kaum prüfen. Die hieraus resultierende asymmetrische Informationsverteilung zwischen Käufern und Verkäufern kann auf Anbieterseite zu opportunistischem Verhalten führen: Verkäufer von Gütern niedriger Qualität geben vor, Güter hochwertiger Qualität anzubieten. Dementsprechend beruht die Kaufentscheidung der Konsumenten auf den erwarteten, jedoch nicht auf den tatsächlichen Produkteigenschaften. Wenn die Unsicherheit auf Seiten der Verbraucher groß ist und die Anbieter die Qualität ihrer Güter nicht glaubwürdig kommunizieren können, lassen sich qualitativ hochwertige Produkte am Markt nicht absetzen. Dies wiederum reduziert den Anreiz, Produkte mit hoher Qualität überhaupt anzubieten (Akerlof, 1970).

Aus den vorab beschriebenen, komplexen Faktoren lassen sich zwei wesentliche Aspekte als Beitrag zu einer kontinuierlichen Gewährleistung des Qualitätsniveaus klimakterischer Früchte definieren. Während der Transport- und Lagerungsprozesse sollen sowohl das Reifegas Ethylen detektiert, als auch die klimatischen Bedingungen in einem Online-Monitoring erfasst werden.

2 Zielstellung

Um den Anforderungen bezüglich der Qualitätssicherung und der verordneten Rückverfolgbarkeit von Lebensmitteln ohne großen zusätzlichen personellen Aufwand gerecht zu werden, sind innovative Sensorsysteme erforderlich. Mit der vorliegenden Arbeit wird dazu beigetragen, schnelle praktikable Indikatoren und Messverfahren bereitzustellen und zu testen.

Bei klimakterischen Früchten wird die Produkt- und Frischequalität besonders durch die Nacherntebedingungen beeinflusst. Infolge von ungünstigen Klimabedingungen verlieren empfindliche klimakterische Früchte auf dem Weg vom Erzeuger zum Verbraucher beständig und teilweise viel Wasser. Die Fruchtatmungsrate (Kohlendioxidabgabe) und die Ethylensynthese nehmen zu. Der Reifeprozess wird beschleunigt. Neben dem Monitoring der klimatischen Bedingungen Temperatur und Luftfeuchte ist somit vor allem die das Nachernteverhalten charakterisierende Ethylenemission von Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung von kostengünstigen Indikatoren für den *in-situ* Ethylennachweis und die Bereitstellung von kombinierten Temperatur- und Feuchtesensoren für ein innovatives Sensorsystem zur durchgängigen Qualitätskontrolle in der Wertschöpfungskette von klimakterischen Früchten.

Dazu werden die folgenden zu untersuchenden Aufgabenstellungen abgeleitet:

1. Adaption einer Referenzmethode zur quantitativen Detektion des Reifegases Ethylen mittels Gaschromatographie (GC-FID).
2. Entwicklung eines Ethylenindikators für klimakterische Früchte.
3. Applikation des Ethylenindikators zur Detektion der Ethylenemission während simulierter Transport- und Lagerungsprozesse.
4. Validierung innovativer Temperatur- und Feuchtesensoren für das Online-Monitoring der klimatischen Umgebungsbedingungen während des Transports und der Lagerung.
5. Entwicklung eines *in-situ* Transpirationssensors.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Klimakterische Früchte

3.1.1 Allgemeine Merkmale

Die Obstsorten, die nach der Ernte weiterreifen, werden als klimakterische Früchte bezeichnet. In welchem Maße Früchte nach der Ernte nachreifen, hängt einerseits vom Erntezeitpunkt und andererseits von ihrem Atmungsverhalten ab. Unter Atmungsverhalten werden in diesem Zusammenhang die Aufnahme von Sauerstoff und die Abgabe von Kohlendioxid verstanden. Früchte, deren Kohlendioxidabgabe nach Beginn ihres Reifeprozesses ansteigt, reifen auch nach der Ernte weiter (Abbildung 2). Typische Vertreter der klimakterischen Früchte sind Äpfel und Tomaten.

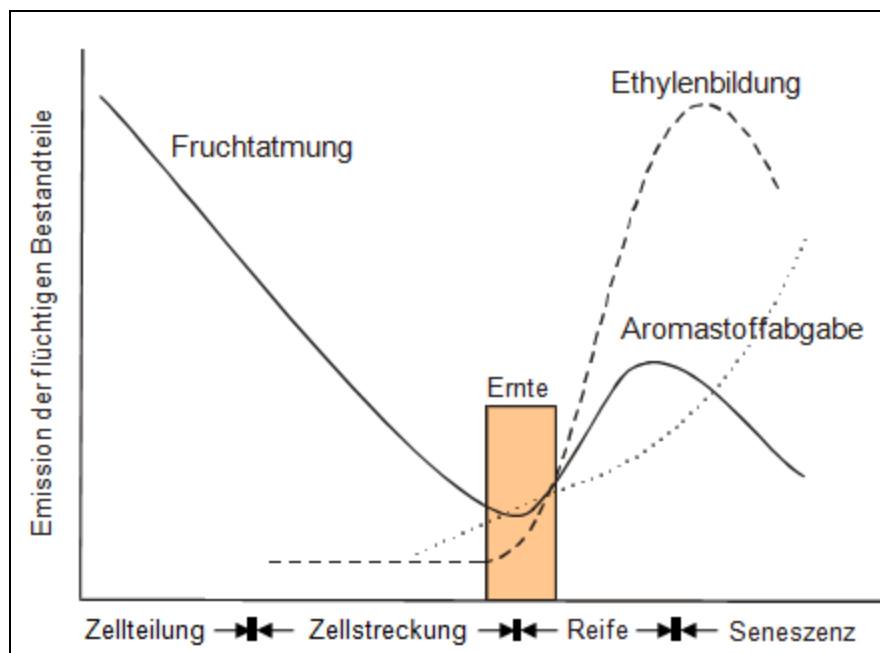


Abbildung 2 Fruchtentwicklung und Reifeverlauf beim Apfel (Zude, 2006b).

3.1.2 Apfel

Der Apfel als Scheinfrucht bezeichnet eine Gesamtheit an Pflanzen und deren Früchten, die eine Gattung *Malus* der Kernobstgewächse (*Pyrinae*) aus der Familie der Rosengewächse (*Rosaceae*) bilden (Systematik in Tabelle 1). Die Gattung umfasst etwa 40 bis 55 Arten laubabwerfender Bäume und Sträucher aus Wäldern und Dickichten der nördlichen gemäßigten Zone in Europa, Asien und Nordamerika, aus denen auch eine große Anzahl an oft schwer unterscheidbaren Hybriden hervorgegangen ist. Die weltweit bekannteste und wirtschaftlich

bedeutendste Art ist der *Malus x domestica* (Kulturapfel), der durch Kreuzung von *Malus sylvestris* (Holzapfel) mit *Malus praecox* und/oder *Malus dasyphylla* entstanden sein soll. Neuere gentechnische Analysen weisen dagegen auf eine Abstammung vom Asiatischen Wildapfel (*Malus sieversii*) mit Einkreuzungen des Kaukasusapfels (*Malus orientalis*) hin. Neben dem Apfel als Nahrungsmittel im Obstanbau werden manche aus Ostasien stammende Arten, wie etwa der Japanische Apfel (*Malus floribunda*) und der Kirschapfel (*Malus baccata*), als Ziersträucher und -bäume angepflanzt.

Tabelle 1 Systematik des Apfels (Seybold, 2005; Zander et al., 2002)

Ordnung:	<i>Rosales</i> (Rosenartige)
Familie:	<i>Rosaceae</i> (Rosengewächse)
Gattung:	<i>Malus</i> (Apfel)
Sektion:	<i>Malus</i> (Holzapfel), <i>Gymnomeles</i> (Kirschapfel)
Art:	<i>domestica</i> (Kulturapfel)
Varietät (Biologie)/Zuchtform/Sorte:	‘Elstar’

Habitus

Der Kulturapfel (Abbildung 3) ist ein sommergrüner Baum, der im Freiland eine etwa acht bis 15 m hohe, weit ausladende Baumkrone ausbildet. In Natura ist diese Wuchsform allerdings selten zu beobachten, da die einzelnen Sorten in Verbindung mit ihren Unterlagen eine davon oft stark abweichende Wuchshöhe zeigen, die darüber hinaus durch den regelmäßigen Schnitt nicht zur Ausprägung kommt. Das Holz des Kulturapfels, das zu den heimischen Edelhölzern zählt, hat einen hellrötlichen Splint und einen rotbraunen Kern. Die wechselständig angeordneten Laubblätter sind oval bis eiförmig oder elliptisch, meist gesägt, selten ganzrandig und manchmal gelappt.



Abbildung 3 *Malus x domestica*, Sorte 'Elstar'.

Die fünfzähligen, radiären Blüten sind meist flach, becherförmig und haben einen Durchmesser $d = 2 - 5$ cm. Je nach Blüte sind viele Staubblätter, jeweils fünf Fruchtblätter und weiß bis leicht rosa gefärbte Kronblätter vorhanden. Der Apfel blüht als typische Bienenblüte im Mai und Juni in Deutschland. Das fleischige Gewebe (Fruchtfleisch) des Apfels entsteht nicht aus dem Fruchtknoten, sondern aus der Blütenachse (Scheinfrüchte). Die Apfelfrucht ist eine Sonderform der Sammelbalgfrucht. Ein Balg besteht aus einem Fruchtblatt, das an einer Naht mit sich selbst verwächst. Innerhalb des Fruchtfleisches entsteht aus dem balgähnlichen Fruchtblatt ein pergamentartiges Gehäuse. Die Samen der Apfelfrucht sind braun oder schwarz. Sie enthalten geringe Mengen an giftigen Cyaniden.

Inhaltsstoffe

Die Frucht des Kulturapfels besteht durchschnittlich zu 85 % aus Wasser. Die Bildung der für die Äpfel charakteristischen und wertgebenden Inhaltsstoffe ist durch die klimatischen Faktoren, den Erntezeitpunkt und die Lagerungsdauer nach der Ernte bestimmt. Der Einfluss der klimatischen Bedingungen wird beispielsweise durch die Erhöhung des Zucker-Säure-Verhältnisses mit zunehmender Temperatur (Sonne) deutlich. Bei der Reifung nehmen der Säuregehalt ab und der Zuckergehalt zu. Auch quantitative Veränderungen der verschiedenen Zucker, wie z. B. das Glukose-Fruktose- oder das Äpfelsäure-Citronensäure-Verhältnis sind von der Sonneneinstrahlung abhängig. Im Allgemeinen liegt das Glukose-Fruktose-Verhältnis bei $<1:1$ und der Gehalt an den organischen Säuren bei ca. 1 % (Franzke, 1996).

Die Inhaltsstoffe von Äpfeln sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 Inhaltstoffe pro 100 g Apfel (Der Rat der europäischen Gemeinschaften, 1990; Ernährung - Nährwerttabellen, 2010)

Brennwert	208 kJ (50 kcal)
Fett	0,3 g
Eiweiß	0,4 g
Kohlenhydrate	11 g
- davon Zucker	7,2 g
Ballaststoffe	1,9 g
Vitamine, Mineralstoffe und Spurenelemente	
- Vitamin C	11,3 mg
- Vitamin E	0,5 g
- Kalium	148 mg
- Phosphor	11 mg
- Calcium	8 mg
- Magnesium	6 mg
- Eisen	451 µg
- Zink	118 µg

Für einen erhöhten Genusswert des Apfels sind im Wesentlichen verschiedene Aromastoffe verantwortlich. Das komplexe Aroma ist dabei geprägt durch Ester, Aldehyde und Alkohole, die in der quantitativen Zusammensetzung sortenbedingt variieren.

Zu den wichtigsten Estern zählen Buttersäureethylester, Methylbuttersäureethylester, Essigsäureamylester, Essigsäure-n-butylester und Essigsäurehexylester. Im Stadium der beginnenden Reife sind wenig oder keine Ester nachweisbar. Allerdings können die Estergehalte bei gelagertem Obst je nach Apfelsorte deutlich ansteigen. Zu den Aldehyden, die zum Teil erst bei mechanischen Einflüssen durch eine enzymatische Umwandlung von Fettsäuren gebildet werden, gehören Hexanal, 2-trans-Hexenal und 3-cis-Hexenal. Bei den Alkoholen sind 1-Butanol, 2-Methylbutanol, Hexanol und 2-Hexenol von Bedeutung. Weitere Aromastoffe des Apfels sind β -Damascenon und α -Farnesen (Belitz & Grosch, 1992).

Apfelsorten

Heutzutage gibt es in Deutschland ungefähr 1.500 Apfelsorten, von denen 60 wirtschaftlich bedeutend aber lediglich 30 bis 40 Sorten im Gartenhandel erhältlich sind. Die verschiedenen Apfelsorten werden grundsätzlich in Sommer-, Herbst- und Winterapfelsorten unterschieden. Es sind für die Untersuchungen die folgenden häufig verzehrten Apfelsorten ausgewählt worden: 'Elstar', 'Pinova', 'Golden Delicious', 'Jonagold', 'Royal Gala', 'Idared' und 'Shampion'.

Heilpflanze

Schon in der mittelalterlichen Medizin wurde der Apfel als Heilpflanze genutzt. Der inklusive Schale verzehrte Apfel hat einen gastroprotektiven Effekt und die dabei diagnostizierten adstringierenden, abführenden und keimtötenden Wirkungen werden als heilkräftig eingestuft (Referenz-Guide für Arzneipflanzen und Heilkräuter, 1999). Die Apfelfaser enthält einen hohen Anteil an Ballaststoffen (Pektin) und an sekundären phenolischen Pflanzeninhaltsstoffen (Flavonoid Quercetin). Die präventive Wirkung dieser Substanzen wird durch Studien und epidemiologische Daten belegt, so dass sich bei regelmäßigem Verzehr von Äpfeln das Risiko an Herz- und Gefäßerkrankungen, Asthma und Lungenfunktionsstörungen, Diabetes mellitus und Krebs (insbesondere Darm- und Lungenkrebs) zu erkranken, reduziert (Fix, 2009; McCann et al., 2007).

3.1.3 Tomate

Die Tomate als Beere (lat.: *Solanum lycopersicum*, Systematik in Tabelle 3), ist eine Pflanzenart aus der Familie der Nachtschattengewächse. Ehemalige botanische Namen und Synonyme sind auch: *Lycopersicon esculentum*, *Solanum esculentum* oder *Lycopersicon lycopersicum*.

Die verschiedenen Tomatentypen können nach ihrer Fruchtform (z. B. Eier-, Fleisch- oder Kirschtomate), ihrer Größe (Gewicht bis $m = 1\text{ kg}$), ihrer Farbe (und Farbverteilung), ihrem Wuchstyp (z. B. Busch-, Strauch- oder Stabtomate), ihrem Reifetyp oder ihrer Verwendung (z. B. Zierpflanze, Hobbyanbau oder Industrieverwertung) unterschieden werden.

Tabelle 3 Systematik der Tomate (Seybold, 2005; Zander et al., 2002)

Ordnung:	<i>Solanales</i> (Nachtschattenartige)
Familie:	<i>Solanaceae</i> (Nachtschattengewächse)
Gattung:	<i>Solanum</i> (Nachtschatten)
Sektion:	<i>Solanum sect. Lycopersicon</i> (Tomaten)
Art:	<i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate)
Varietät (Biologie)/Zuchtform/Sorte:	‘Kirschtomate’

Habitus

Tomatenpflanzen (Abbildung 4) sind krautige, einjährige, zweijährige oder gelegentlich auch ausdauernde Pflanzen, die zunächst aufrecht, später aber niederliegend und kriechend wachsen. Die einzelnen Äste können dabei bis zu vier Meter und die Hauptlaubblätter bis zu 35 cm lang werden. Die Behaarungen der Stängel und Laubblätter bestehen aus einfachen, einzelligen Trichomen, die der Pflanze einen starken Geruch verleihen. Die Blütenstände werden bis zu 10 cm lang, bestehen aus fünf bis 15 ungeteilten Blüten mit konisch geformten Knospen. Die aus dem Fruchtknoten entstandenen Früchte sind meist kugelförmig und zweikammerig. Sie reifen zu einem kräftigen Rot, Gelb oder Dunkelorange heran, sind zunächst behaart, verkahlen aber im weiteren Reifeprozess. Die Früchte enthalten eine Vielzahl von Samen. Sie sind eiförmig, blass braun und mit haarähnlichen Auswüchsen der äußeren Zellen der Samenhülle besetzt.

**Abbildung 4** *Solanum lycopersicum*, Sorte ‘Kirschtomate’.

Inhaltsstoffe

Der Hauptbestandteil der Tomate ist Wasser mit etwa 92 %. An Kohlenhydraten kommen hauptsächlich Zucker und Stärke vor. Während der Reifung nehmen der Gehalt an Stärke ab und der an Zucker zu. Weiterhin werden bei den Ballaststoffen teilweise die wasserunlöslichen Polypektine enzymatisch zu wasserlöslichen Pektinen abgebaut, was zum Weichwerden der Tomate führt (Franzke, 1996).

Tomaten sind mit einem Gehalt von 0,4 % relativ säurereich. Dominierende organische Säuren sind die Äpfel- und Citronensäure.

Detaillierte Inhaltsstoffe der Tomate sind in der nachfolgenden Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Inhaltsstoffe pro 100 g Tomate (Der Rat der europäischen Gemeinschaften, 1990; Ernährung - Nährwerttabellen, 2010)

Brennwert	74 kJ (18 kcal)
Fett	0,2 g
Eiweiß	1,0 g
Kohlenhydrate	2,8 g
- davon Zucker	2,5 g
Ballaststoffe	0,9 g
Vitamine, Mineralstoffe und Spurenelemente	
- Vitamin C	26 mg
- Vitamin E	0,5 g
- Kalium	244 mg
- Chlor	58 mg
- Phosphor	28 mg
- Eisen	525 µg
- Zink	180 µg

Neben den Hauptbestandteilen, den Vitaminen, Mineralstoffen und Spurenelementen enthalten Tomaten sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe. Das Carotinoid Lycopin verleiht den Tomaten die charakteristische rote Färbung und gilt als krebsvorbeugend (Giovannucci et al., 2002). Das Tomatenaroma wird bestimmt durch eine große Anzahl flüchtiger Verbindungen. Hierbei sind vor allem 3(Z)-Hexenal, β -Ionon, Hexanal, β -Damascenon, 1-Penten-3-on und 3-Methylbutanal zu nennen.

3.2 Nachernteverhalten klimakterischer Früchte

3.2.1 Allgemeine Faktoren

Das Nachernteverhalten pflanzlicher Produkte wird durch produktimmanente und äußere Faktoren bestimmt. Die produktimmanenten Faktoren sind durch den Genotyp, sowie das Produktionssystem und das Mikroklima am Wachstumsort bedingt. Zur Charakterisierung des Nachernteverhaltens lassen sich folgende Parameter heranziehen (Ahrens, 1991):

- Mechanische Beschädigung,
- Wasserverlust,
- Inhaltsstoffverluste.

- Mechanische Eigenschaften,
- Mikrobielle Einflüsse.

Nachernteverluste werden durch abiotische und biotische Faktoren verursacht. Abiotische Faktoren sind Umweltfaktoren, an denen keine Lebewesen beteiligt sind. Zu den abiotischen Umweltfaktoren zählen Oxidationen (Fett- und Vitaminabbau), Ausbleichungen, Vergrünungen (durch Licht), Verdunstungen (Wasser und Aromastoffe), Gefrieren (Klima) oder Überhitzung (Temperatur). Die biotischen Faktoren sind durch die Wechselwirkungen zwischen Arten und Ökosystem, z. B. durch tierische Schädlinge, physiologische (Atmung) oder mikrobielle Vorgänge, gekennzeichnet.

3.2.2 Reifegas Ethylen

Die Entdeckung des Ethylens (Abbildung 5) beziehungsweise dessen Wirkung war eher zufällig. Schon in der Antike wurde beobachtet, dass einige Früchte nachreifen. Beispielsweise die alten Ägypter haben Feigen angeschnitten, um den Reifeprozess zu stimulieren. In China hingegen wurde in geschlossenen Räumen Weihrauch verbrannt, um die Reifung von Birnen zu verbessern (Abeles et al., 1992). Im Jahr 1901 stellte dann Neljubow fest, dass Erbsenkeimlinge in der gashaltigen Laborluft dazu geneigt sind, eher horizontal anstatt aufrecht zu wachsen (Neljubov, 1901). Die Pflanzen haben dabei eine Hemmung des Längenwachstums und eine Verdickung der Stängel gezeigt. Neljubow führte diese Beobachtungen auf die Wirkung von Ethylen und Acetylen zurück. Da Ethylen eine stärkere Wirkung erzielt, wird das Acetylen später vernachlässigt. Doubt entdeckte im Jahr 1917, dass das Ethylen die Abszission vermehrt anregt (Doubt, 1917). Im Jahr 1934 berichtete Gane, dass Pflanzen Ethylen synthetisieren können (Gane, 1934). Dann sind 1935 die

wichtigsten physiologischen Einflüsse von Ethylen durch Crocker erkannt worden. Es wurde nachgewiesen, dass das Gas für die Fruchtreife und die Seneszenz des vegetativen Gewebes verantwortlich ist (Crocker et al., 1935). Diese Entdeckung führte dann zu ersten Anwendungen als Reifehormon.

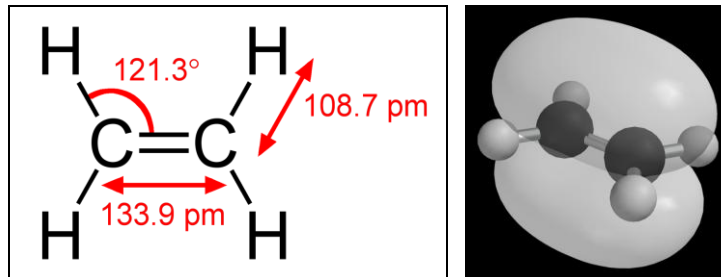


Abbildung 5 Struktur von Ethylen (Chemie erleben!, 2001-2009).

Sowohl durch biotische als auch durch abiotische Stressfaktoren wird in reifenden und nachreifenden Früchten das gasförmige Phytohormon Ethylen freigesetzt. Bei der Nachreifung findet eine autokatalytische Rückkopplung der Ethylensynthese statt. Das bedeutet, dass Ethylen seine eigene Biosynthese anregt. Die sich selbst verstärkende Synthese und die Diffusion von Ethylen sorgen für eine Synchronisation und Beschleunigung des Reifungsprozesses (Bleecker & Kende, 2000). Bedingt durch die Ethylensynthese werden außerdem das Chlorophyll in der Pflanze ab- und andere Pigmente aufgebaut. Damit ändert sich dann die Farbe der Fruchtwand. Die Ethylenbildung kann abhängig von der Frucht von 100 nL/kg·h bis mehr als 100 µL/kg·h betragen (Properties and Recommended Conditions for Storage of Fresh Fruits and Vegetables, 2002). Das gaschromatographische Messprinzip zur Bestimmung von Ethylen ist in Kapitel 4.2 dargestellt.

Biosynthese

Ethylen entsteht in höheren Pflanzen aus der Aminosäure L-Methionin durch den Yang-Zyklus (Abbildung 6). Die Aktivierung des Methionins erfolgt durch die Aktivität der S-Adenosylmethionin-Synthetase mit ATP zu S-Adenosylmethionin. Zwei spezifische Schritte sind an der Ethylenbiosynthese beteiligt. Aus S-Adenosylmethionin entsteht die zyklische Aminosäure 1-Aminocyclopropan-1-carboxylsäure (ACC). Die Reaktion lässt sich durch die ACC-Synthase katalysieren, wobei Pyridoxalphosphat als Kofaktor dieser Umwandlung wirkt. Die Bildung von ACC ist in der Regel limitierend für die Ethylenbiosynthese. Die ACC-Synthase wird in Pflanzen durch eine Multigenfamilie kodiert. Verschiedene Signale, welche die Ethylenbildung beeinflussen, führen zu einer verstärkten Expression einzelner Mitglieder der ACC-Synthase-Genfamilie. Die Umwandlung von ACC zu Ethylen erfolgt durch die ACC-

Oxidase. Da die Reaktion sauerstoffabhängig ist, kann unter vollständigem Sauerstoffabschluss keine Ethylensynthese erfolgen. Eisen(II) ist ein Kofaktor und Ascorbat ein Kosubstrat dieser ACC-Ethylen-Umwandlung. Kohlendioxid aktiviert das Enzym. ACC-Oxidasen werden in Pflanzen ebenfalls durch kleine Multigenfamilien kodiert.

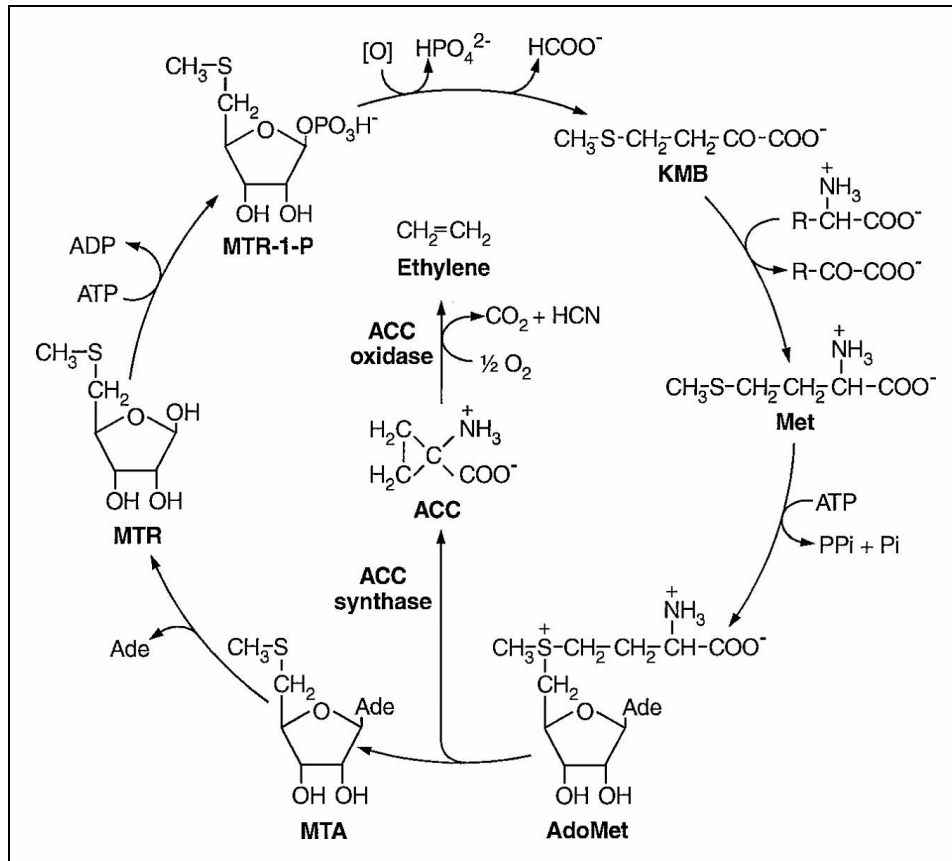


Abbildung 6 Ethylenbiosynthese – Yang-Zyklus (Miyazaki & Yang, 1987).

Die Ethylenkonzentration hängt von der Syntheserate und von der Diffusion des Gases ab. Ethylen selbst wird nicht aktiv transportiert. Es gibt keinen Abbau von Ethylen. Die Stimulierung der Ethylensynthese durch verschiedene Signale, wie Auxin oder mechanische Einflüsse, findet über eine Aktivierung der ACC-Synthase statt und beruht auf erhöhter Genexpression. Die ACC-Oxidase ist in den meisten vegetativen Geweben konstitutiv vorhanden. In einigen Fällen wird allerdings auch die ACC-Oxidase unter dem Einfluss von Ethylen verstärkt gebildet (positive *feedback* Regulation) (Abeles et al., 1992; Bleecker et al., 2000).

3.2.3 Transpiration

Nach der Ernte von Obst und Gemüse sind Transpiration und Respiration verantwortlich für den Wasserverlust, die Mazeration der Zellwände und außerdem beschleunigen diese die Seneszenz (Ben-Yehoshua, 1987). Diese Prozesse variieren abhängig von der Obst- und

Gemüsesorte. Besonders bei klimakterischen Früchten wird die Transpiration nach der Ernte als Hauptgrund für Nachernteverluste angegeben (Kadau, 2005). Bei pflanzlichen Produkten finden die Transpiration und die Respiration über Spaltöffnungen (Stomata) auf der Fruchthaut statt. Wie in Abbildung 7 am Beispiel eines Laubblattes dargestellt, besteht die (Frucht-)Haut dabei aus Epidermis und Kutikula. Die hydrophobe Kutikula ist eine oft etwas gefaltete Wachsschicht, die bei Pflanzen den Außenwänden der Epidermiszellen aufliegt. So wird das pflanzliche Gewebe vor Wasserverlusten geschützt und die mechanische Festigkeit der Epidermis erhöht. Häufig ist zur Abdichtung ein wachsartiges Cutin in die Kutikula ein- oder ihr aufgelagert (Heldt, 2003; Schopfer et al., 2005).

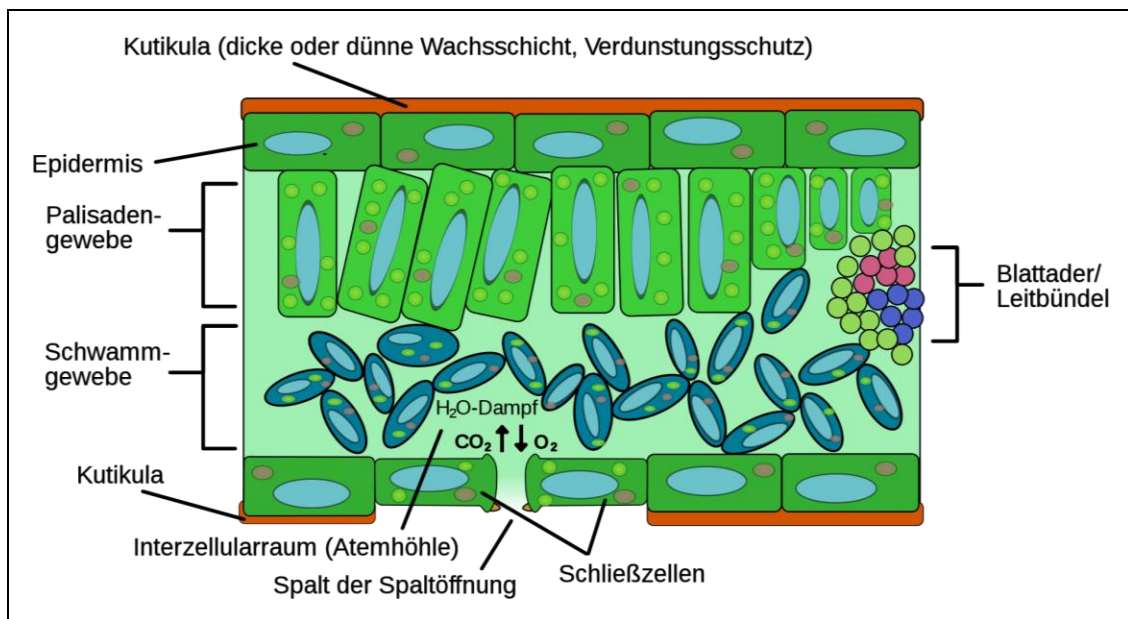


Abbildung 7 Schematische Darstellung der Kutikula im Aufbau eines Laubblattes
(Weiler et al., 2008).

Die Transpiration der Ernteprodukte ist direkt abhängig von ihrer Größe und Oberfläche, der relativen Luftfeuchtigkeit und diese wiederum von der Temperatur, die die Wasserdampfhaltefähigkeit der Umgebungsluft bestimmt. Mit dem Absinken des Wassergehalts in der Luft vergrößert sich die Differenz des Wasserpotenzials eines hygroskopischen Materials. Jedes hygroskopische Material hat eine spezifische Wasseraktivität (Scharnow, 1986). Die Wasseraktivität a_w (1) ist definiert als das Verhältnis des Wasserdampfdrucks über einem Material e zu dem Wasserdampfdruck über reinem Wasser e'_w bei einer bestimmten Temperatur:

$$(1) \quad a_w = \frac{e}{e'_w}$$

a_w Wasseraktivität

e Wasserdampfdruck über Material in Pa

e'_w Wasserdampfdruck des Wassers über reiner Phase in Pa

Die Pflanze muss bei steigender Temperatur mehr Wasser verdunsten (Verdunstungskälte), um ihre Temperatur zu halten und somit eine Degeneration der Zellbestandteile zu verhindern. Weitere Faktoren für die Wasserverluste sind die Windgeschwindigkeit und die Lichtintensität. Die folgende Penman-Monteith-Gleichung (2) zeigt die Abhängigkeit des Transpirationsflusses E von der zugeführten Strahlungsenergie und Faktoren wie der stomatären Leitfähigkeit, des Wärmeaustausches mit der Luft oder der Wärmeleitung zwischen Pflanze und Umgebung. Die Gleichung verknüpft die Wasserflüsse bei der Transpiration und Evaporation mit Energieflüssen (Strahlungsbilanz und Wärmeflüsse) (Allen et al., 1998):

$$(2) \quad E = \frac{\alpha (A_n - G) + \zeta_L \cdot c_p \cdot g_H \cdot \delta_e}{\lambda [\alpha + (\chi \cdot g_H / g_w)]}$$

E Transpiration ($\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

A_n Nettoeinstrahlung ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

G Bodenwärmestrom ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

ζ_L Dichte der Luft ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

c_p Wärmekapazität der Luft ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

δ_e Wasserdampfdruckdifferenz der Luft ($\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$), $e_o - e$

g_w Stomatäre Leitfähigkeit ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

g_H Wärmeleitfähigkeit der Luft ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

α Steigung der Wasserdampfdruckkurve ($\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$), $e = f(T)$

χ Psychrometerkonstante ($\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$)

λ Verdunstungswärme von H_2O ($\approx 40 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$)

Bei einer erhöhten Windgeschwindigkeit erfolgt ein schnellerer Abtransport des Wasserdampfes. Bei stehender Luft hingegen kann sich um die Stomata eine wassergesättigte Atmosphäre bilden und somit die Verdunstungsrate senken. Bei erhöhter Lichtintensität steigen vor allem die Temperatur und in Folge dessen die Verdunstungsrate der Pflanze. Die Photosynthese wird vermehrt angeregt und der Kohlendioxidbedarf in der Pflanze nimmt zu. Das Kohlendioxid assimiliert auf dem gleichen Weg durch die Stomata in die Pflanze, auf dem das Wasser transpiriert (Schopfer et al., 2005).

Die analytischen Methoden zur Bestimmung der Transpiration und zur Regulation der klimatischen Nacherntebedingungen von klimakterischen Früchten sind in Kapitel 4.3 beschrieben.

4 Stand der Technik

4.1 Verfahren zum Monitoring des Nachernteverhaltens

Entlang der Wertschöpfungskette von Lebensmitteln werden innovative Sensorsysteme verwendet. Sie speichern im Allgemeinen Daten zum Produkt, Produzenten, Herstellungszeitpunkt und zur Rohstoffqualität. Gegebenenfalls können sie auch die Temperatur messen und als RFID-System Informationen drahtlos übertragen. Diese Sensoren lassen sich also zur Qualitätskontrolle und konstanten Qualitätssicherung einsetzen. Qualität wird in diesem Zusammenhang definiert als: „das Vermögen einer Gesamtheit inhärenter Merkmale eines Produkts, eines Systems oder eines Prozesses zur Erfüllung von Forderungen von Kunden und anderen interessierten Parteien“ (DIN EN ISO 9000:2005-12, 2008). Die Qualität ist also von großer Bedeutung für die Wertschöpfung in einer Produktionsstufe, welche den Ertrag einer wirtschaftlichen Tätigkeit misst. Sie resultiert aus der Differenz zwischen der Endleistung und der zur Leistungserbringung notwendigen Vorleistungen. Die Leistungen unterschiedlicher Verkehrsträger und logistischer Dienstleister können gebündelt werden, um unter Ausnutzung der spezifischen Leistungsvorteile zeit-, kosten- und umweltoptimale Transportketten zwischen Herstellern und Verbrauchern aufzubauen (Supply-Chain-Management) (Heiserich, 2002).

Integrierte RFID-Sensorsysteme ermöglichen bei ausgewählten Lebensmitteln ein temporäres Monitoring des spezifischen Qualitätszustandes. Während der Transport- und Lagerungsprozesse von leicht verderblichen pflanzlichen Frischeprodukten ist die Anwendung dieser neuartigen RFID-Sensorsysteme kaum geeignet. Die Kontrolle und Überwachung der klimakterischen Früchte erfolgt mit den RFID's summarisch. Die besonderen Anforderungen an den Transport und die Lagerung von Früchten über einen längeren Zeitraum entstehen jedoch dadurch, dass es sich dabei um lebende Organismen mit einem Stoffwechsel handelt. Ein detailliertes Monitoring soll also die Aufrechterhaltung des Stoffwechsels während der Nachernteprozesse ermöglichen.

In der Nachernteperiode sind die klimatischen Umgebungsbedingungen während der Transport- und Lagerungsprozesse durch die unterschiedlichen Temperaturen, Luftfeuchten, Luftströmungen und Gaszusammensetzungen in Produktnähe charakterisiert (Qing et al., 2008; Zude et al., 2006). Durch gezielte Einflussnahme auf die Atmosphäre des Lagerraums (z. B. Reduzierung der Temperatur, Steuerung der Luftfeuchtigkeit, Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration und Reduzierung der Sauerstoffkonzentration) wird die Aktivität der am Atemstoffwechsel beteiligten Enzyme gesenkt und dadurch der Stoffwechsel der Früchte während der Lagerung verzögert. Ein weiterer Vorteil einer solchen kontrollierten Atmosphäre (Controlled Atmosphere - CA) besteht darin, dass Fraßschädlinge innerhalb der Lagerräume ver-

nichtet werden. Die Fruchtatmung lässt sich mit Hilfe der klimatischen Umgebungsbedingungen steuern. Jedoch wird die Kohlendioxidanalytik in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

Die Detektion der Kenngrößen Temperatur und Luftfeuchtigkeit erfolgt üblicherweise mit verschiedenartigen Sensoren. Die vorwiegend angewandten Temperatursensoren sind Widerstandsthermometer aus Platin (Pt 100) und haben einen nahezu temperaturlinearen Widerstandsverlauf. Die Feuchtesensoren hingegen arbeiten meist nach dem Prinzip eines feuchtigkeitsabhängigen Kondensators. Sensoren zum Monitoring der Kenngrößen Temperatur und Luftfeuchte während des Nachernteprozesses müssen sich durch hohe Genauigkeit, schnelle Ansprechzeit, Langzeitstabilität, Anwenderfreundlichkeit und geringe Systemkosten auszeichnen. Ausgehend von diesen Eigenschaften sind diverse Temperatur- und Feuchtesensoren auf dem Markt verfügbar. Allerdings benötigen diese Sensoren entweder einen erhöhten Energiebedarf oder eine serielle Wire-Schnittstelle für die Signalausgabe (direkte Verbindung zur Auswerteeinheit).

Zu den Wasserverlusten von Frischeprodukten während der Transport- und Lagerungsprozesse wurden Untersuchungen mit einfachen Verdunstungskugeln durchgeführt (Linke & Geyer, 2007). Allerdings können die Feuchtigkeitsdefizite und daraus resultierend das Transpirationsverhalten mit diesen Verdunstungskugeln nicht *in-situ* kontrolliert, überwacht und aktiv beeinflusst werden. Damit ist der Einsatz von Sensoren mit drahtloser, elektronischer Signalübertragung zum Monitoring der klimatischen Nacherntebedingungen von essenzieller Bedeutung.

Da der Verbraucher das Obst im Einzelhandel letztendlich frisch erhalten soll, muss bei den Früchten außerdem das spezifische Nachernteverhalten analysiert werden (Zude et al., 2008; Zude et al., 2011). Die Ermittlung des Reifezustandes der Früchte vor der Ernte trägt dazu zur optimalen Erntezeitbestimmung und bei der Überwachung von Nachernteprozessen zu einer erheblichen Verbesserung der Kenntnisse für den entsprechend richtigen Umgang bei (Qing et al., 2008; Zude et al., 2006). Während der Produktion beeinflussen die Umwelt- und physiologischen Faktoren die Qualitätsmerkmale in Bezug auf die Festigkeit, den Geschmack, die Farbe und die Haltbarkeit (Herold, 2009). Auch bei den Früchten, die in der gleichen Region angebaut werden, kann eine hohe Variabilität in den Qualitätsparametern aufgrund des unterschiedlichen Mikroklimas, wie die Verfügbarkeit von Wasser, auftreten. Die herkömmliche Fruchtqualitätsprüfung von frisch geerntetem und gelagertem Obst ist oft auf das Messen der Fruchtfleischfestigkeit und des Gehaltes an löslicher Trockenmasse begrenzt, da im Einzelhandel nur diese Qualitätsparameter als Mindestwerte gefordert werden. Die Untersuchung des Reifeverhaltens der Früchte mittels Sensoren führt also zu erheblichem praktischen Nutzen. Eine verbreitete destruktive Methode zur Fruchtfleischfestigkeitsanalyse ist der Magness-Taylor Punktionstest, der auf den Druckverformungs-

eigenschaften des Fruchtfleisches basiert. Für den Fruchtgeschmack wird der Gehalt an löslicher Trockenmasse durch die refraktometrische Messung des Fruchtsaftes bestimmt. Zerstörungsfreie Methoden zur Messung dieser Parameter wären also vorteilhaft, um sowohl die Qualität einer größeren Anzahl von Früchten ermitteln als auch die Fruchtreife und -qualität einzelner Früchte *in-situ* überwachen zu können (Herold, 2009). Deshalb wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv an der Entwicklung zerstörungsfreier Sensoren zur Qualitätsmessung von Obst und Gemüse geforscht (Abbott, 1999; Chen & Nattuvetty, 1980; De Baerdemaeker, 1989; Finney, 1970). Die Fruchtfleischfestigkeit kann so zerstörungsfrei mittels akustischer Impuls-Resonanz-Frequenztechniken (Abbott & Liljedahl, 1994; Felföldi et al., 2004; Huarng et al., 1993; Landahl & De Baerdemaeker, 2002) oder spektral (Lu, 2004; Peng & Lu, 2006; Qing et al., 2007) untersucht werden. Der Gehalt an löslicher Fruchttrockenmasse wird ebenfalls mit spektraloptischen Messmethoden (Birth, 1978; Cael et al., 1974; Dull et al., 1989; Kawano, 1994; Olsen et al., 1969; Wise & Gallagher, 1996) bestimmt. Aber keiner der vorgeschlagenen Ansätze kann alle notwendigen Informationen, insbesondere zur Fruchtreife und -qualität, liefern. Folglich befassen sich die unterschiedlichen Messprinzipien nicht nur mit der Fruchtfleischfestigkeit und der Fruchtsüße, sondern auch die flüchtigen aromatischen Verbindungen und Farbpigmente der Früchte wurden untersucht, um die verfügbaren Informationen über die Fruchtreife und die Fruchtqualität zu verbessern (Di Natale et al., 2002). Spektralphotometrische Untersuchungen des Chlorophylls, der Carotinoide und der Anthocyane ergaben dazu Absorptionen innerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs von 400 bis 750 nm (Bellon et al., 1993; Cael et al., 1974; Herold, 2009; Kawano, 1994; Knee, 1972; Lammertyn et al., 1998; Merzlyak et al., 1999; Peirs et al., 2005; Zude-Sasse et al., 2000; Zude, 2003b). Die reifegradabhängige Abnahme des Chlorophyllgehaltes (Birth & Hecht, 1987; Ji, 2000; Knee, 1972; Matile et al., 1999; McGlone et al., 2002; Merzlyak et al., 1999; Miller & Zude, 2004; Olsen et al., 1969; Temma et al., 2002; Zude-Sasse et al., 2002) beispielsweise kann durch die Verschiebung des Reflexionspunktes (red-edge) auf der Wellenlängenskala (Gitelson et al., 1996; Lichtenthaler et al., 1996) im nahen Infrarotbereich beschrieben werden. Diese physikalischen Parameter wurden durch chemische Analysen des Fruchtchlorophyllgehaltes bewiesen (Gitelson et al., 1996; Knee, 1972; Merzlyak et al., 1999; Zude-Sasse et al., 2002; Zude, 2003a). So können kombinierte spektralanalytische Messmethoden (Herold, 2009; Qing et al., 2008; Zude et al., 2006) oder auch Multigassensoren verschiedene Technologien zur zerstörungsfreien Qualitätsbestimmung von Obst bzw. Früchten darstellen (Benedetti et al., 2009; Zude et al., 2003; Zude, 2006a). Allerdings zeichnen sich die spektralanalytischen Methoden vorwiegend durch stationäre oder diffizil anwendbare Messgeräte aus, während für die Multigassensoren eine stetige Energieversorgung sichergestellt werden muss. Diese Messmethoden sind außerdem

an kostenintensive Geräte gekoppelt. Es ist demzufolge erforderlich, kostengünstige miniaturisierte Sensoren zur Bestimmung von Reifequalitätsmerkmalen zu entwickeln.

Dahingehend wird das Reifegas Ethylen als Kenngröße für das Nachernteverhalten klimakterischer Früchte betrachtet. Die Detektion von emittiertem Ethylen kann zu einem kontinuierlichen und zerstörungsfreien Reifemonitoring beitragen. Die derzeitigen Analyse- und Detektionsmöglichkeiten des Ethylens werden im Folgenden detailliert beschrieben.

4.2 Instrumentelle und chemische Analytik zur Bestimmung von Ethylen

Instrumentelle Analytik

Ausgewählte instrumentelle Verfahren zur Messung von Ethylen sind die Gaschromatographie (GC-FID) (Abeles et al., 1992), die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (Wahl et al., 2006) und die Chemilumineszenzmethode (Quickert et al., 1975). Alternativ zu diesen Messverfahren existieren Metalloxid-Halbleiter- (Berger & Fischer, 2008; Giberti et al., 2004; Ivanova et al., 2005; Jadsadapattarakul et al., 2010), Infrarot-, photoakustische (Schilt et al., 2009) und elektrolytische Gassensoren (Blanke, 2008; Jordan & Hauser, 1997), mit denen Ethylen ebenfalls nachgewiesen werden kann. Diese Sensoren sind allerdings nicht als ganzheitliche Messsysteme einsetzbar. Auch in Verbindung mit einer ausgefeilten Messelektronik eignen sie sich aufgrund ihrer schlechten Selektivität nicht zur *in-situ* Ethylenmessung (Benecke & Lang, 2010). Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die genannten Ethylenmessgeräte und deren Nachweisgrenzen.

Tabelle 5 Übersicht über Ethylenmessgeräte und deren Nachweisgrenzen (Blanke, 2008)

Messgerätetyp	Nettopreise (ca.)	Nachweisgrenze
Gaschromatograph (GC-FID)	15.000 €	0,01- 0,02 ppm
Photoakustischer Sensor	50.000 €	0,006 ppb
Infrarot-Sensor	1.000 €	40 ppm
Metalloxid-Halbleiter-Ethylensensor	1.500 €	0,2 ppm
Elektrolytischer Gassensor	6.000 €	1 ppb

Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID)

Die Gaschromatographie ist wie andere chromatographische Verfahren eine Trennmethode, die zur Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen eingesetzt wird. Gaschromato-

graphische Analysen von Mischungen flüchtiger organischer Verbindungen sind anderen Analyseverfahren hinsichtlich Präzision (Wiederholbarkeit, Reproduzierbarkeit) und Richtigkeit deutlich überlegen. Bei der Identifizierung der zu untersuchenden Substanzen erlaubt die GC-FID eine spezifische Detektion bei niedrigen Nachweisgrenzen (Schomburg, 1987). In der Literatur finden sich einige Arbeiten, die die Qualifizierung und Quantifizierung mittels GC-FID und GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) beschreiben (Grosjean et al., 1998; Izumi et al., 1988; Kato et al., 2009; Pouloupoulos et al., 2001; Zorn et al., 2000).

Das gaschromatographische Messprinzip basiert auf der Trennung eines Gasgemisches in einer innenwandbeschichteten Dünnschichtkapillarsäule (wall coated open tubular columns, WCOT) durch molekülspezifische Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Beim Transport des Gasgemisches in einem Trägergasstrom (mobile Phase) durch die Säule haben die einzelnen Komponenten eine spezifische Verweilzeit in der stationären Phase, wodurch sich eine spezifische Retentionszeit ergibt. Die einzelnen Komponenten eluieren nacheinander aus der Säule und werden von einem Detektor zeitlich getrennt nachgewiesen. Durch die Gaschromatograph-Flammenionisationsdetektor (GC-FID)-Kopplung können beispielsweise sehr geringe Substanzmengen selektiv nachgewiesen werden. Die erhaltenen Peaks lassen nach erfolgter Kalibrierung einen Rückschluss auf die Konzentration des Analyten in der zu untersuchenden Probe zu. Dabei wird die Signalintensität als integrierte Peakfläche ausgewertet.

Schematischer Aufbau:

Die Module eines Gaschromatographen sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Unterschiede gaschromatographischer Systeme liegen in der Art des verwendeten Trägergases, des Probeneingabesystems sowie der eingesetzten Trennsäulen und Detektoren.

Die zu untersuchende gasförmige Probe wird in den Injektor direkt injiziert. Durch ein fließendes, chemisch inertes Trägergas werden die Substanzen in die Trennsäule transportiert, die im GC-Säulenofen eingebaut ist. Der Analyt wird ausschließlich durch die Säule transportiert. Die mobile Phase tritt nicht in Wechselwirkung mit dem Analyten. Als Trägergas finden Inertgase wie Helium, Argon, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff Anwendung. Der Säulenofen dient dazu, die Trennsäule präzise bei einer definierten Temperatur zu temperieren. Am Ende der Säule folgt der sensitive Flammenionisationsdetektor. Die erhaltenen elektrischen Signale werden in einem Computersystem mit entsprechender Auswertesoftware graphisch dargestellt.

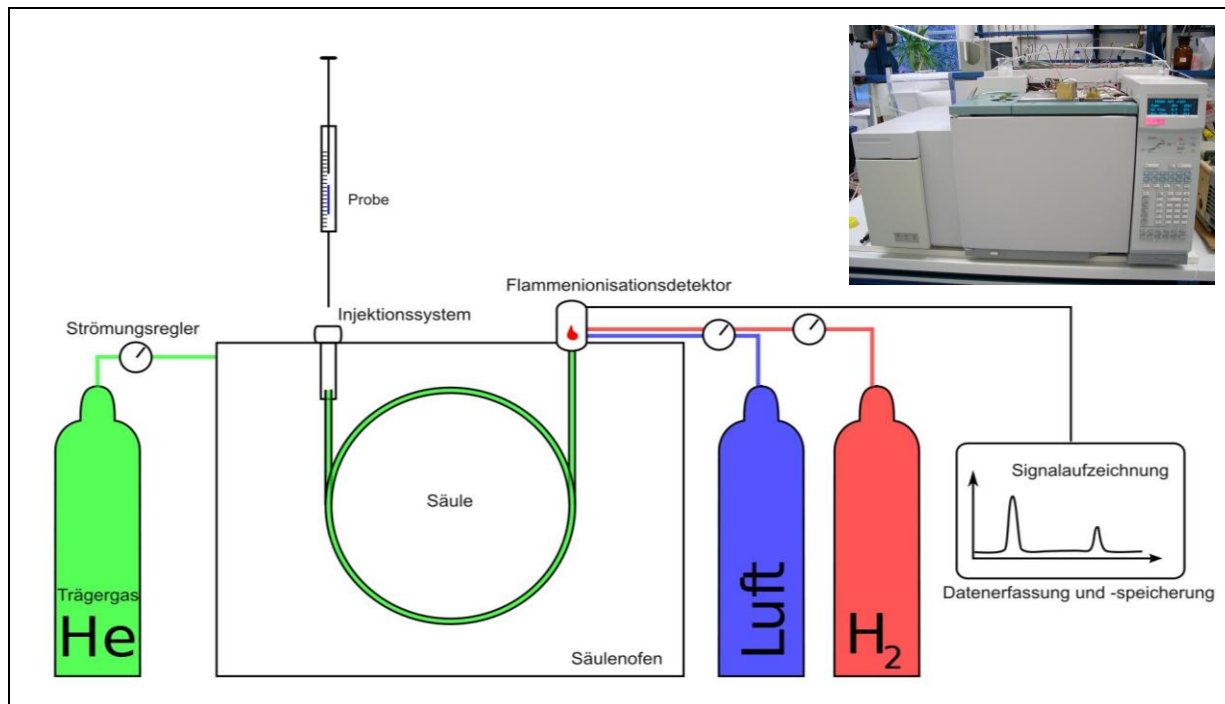


Abbildung 8 Schematische Darstellung eines gaschromatographischen Systems
(Skoog & Leary, 1996).

Injektionssystem:

Der Injektor (Abbildung 9) dient der Aufgabe des zu untersuchenden Stoffgemisches auf die Trennsäule.

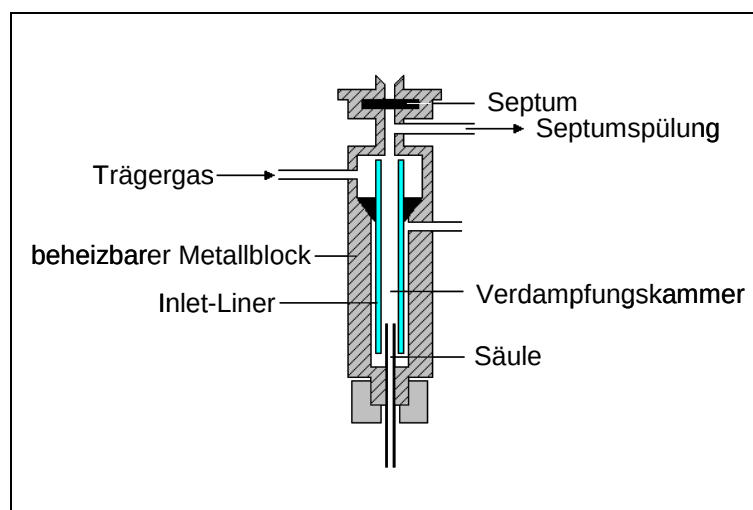


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines Injektionssystems
(Gas Chromatography, 2010; Skoog & Leary, 1996).

Mit einer Beheizbarkeit des Injektorblocks bis zu 450 °C können flüssige Proben verdampft oder adsorbierte Proben desorbiert werden. Gasförmige Proben können direkt auf die Säule

bzw. in den Trägergasfluss injiziert werden. Die beheizte Verdampfungskammer dient der Verbesserung des Gastransports und verbindet das Trägergas mit der Säule. Der Injektorblock ist nach außen mit einem Silicongummi (Septum) abgedichtet. Mit einem Einstich durch dieses Septum wird die Probe in das System (Trennsäule) eingeführt (Otto, 1995).

Flammenionisationsdetektor (FID):

Der Flammenionisationsdetektor (FID) ist ein massenstromabhängiger Detektor für organisch gebundene Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffen. Da der FID auf die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Zeiteinheit anspricht, ist das Signal der Masse der erzeugten Ionen in der detektierten Substanz proportional (Otto, 1995). Das Messprinzip des destruktiven Detektors beruht auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Ionenstroms bei der Zuführung organischer Verbindungen. Eine schematische Darstellung des FID gibt die folgende Abbildung 10.

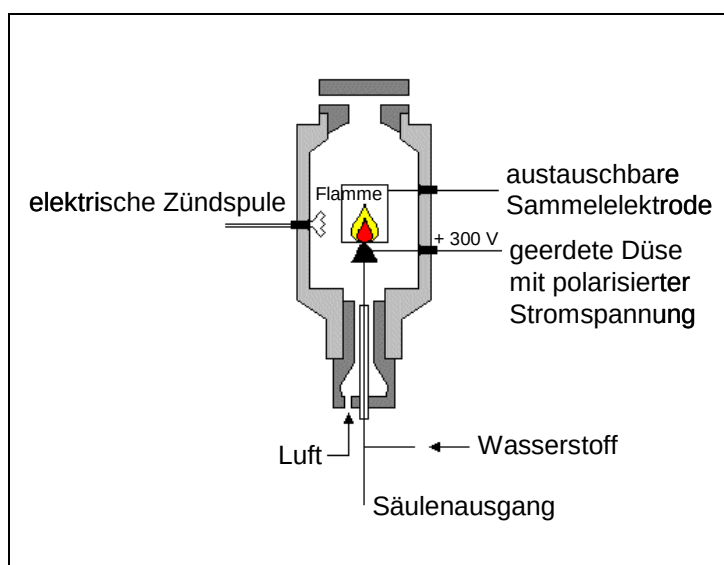


Abbildung 10 Schematische Darstellung eines FID
(Gas Chromatography, 2010; Skoog & Leary, 1996).

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Wasserstoffflamme entsteht ein sehr geringer Ionenstrom. Die aus der Trennsäule austretenden organischen Verbindungen werden in der Wasserstoffflamme pyrolysiert und fragmentiert. Wenn dieser Flamme ein kohlenwasserstoffhaltiges Messgas zugeführt wird, steigt der Ionenstrom proportional zu dem Kohlenstoffgehalt an. Bei der anschließenden Oxidation durch Sauerstoff, der von außen an die Flamme gelangt, kann es durch folgende Reaktion zur Bildung von Ionen und Elektronen kommen (Tabelle 6). Der Ionenstrom wird über eine Sammelelektrode als Spannungsabfall aufgezeichnet.

Tabelle 6 Reaktionen im Flammenionisationsdetektor

Radikale durch Pyrolyse	$\text{CH}_3^\bullet, \text{CH}_2^\bullet, \text{CH}^\bullet, \text{C}^\bullet$
Angeregte Moleküle und Radikale	$\text{O}_2^*, \text{OH}^*$
Ionisierung	$\text{CH}_2^\bullet + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ $\text{CH}^\bullet + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$ $\text{CH}^\bullet + \text{O}_2^* \rightarrow \text{CHO}_2^+ + \text{e}^-$ $\text{C}^\bullet + \text{OH}^* \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^-$

Chemilumineszenzmethode

Die Messmethode der Chemilumineszenz ist charakterisiert durch die Reaktion von Ozon mit Ethylen, wobei Ozon mit Hilfe eines Ozongenerators im Überschuss zur Verfügung gestellt wird. Bei dieser stark exothermen Reaktion in einer Reaktionskammer entsteht aus Ethylen und Ozon angeregtes Formaldehyd (HCHO^*), das beim Übergang in den Grundzustand Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 500 nm emittiert. Die entstehende Lumineszenzstrahlung wird mit einem rauscharmen, blauempfindlichen Photomultiplier gemessen. Das Photomultipliersignal wird durch einen Verstärker (Diskriminator) auf ein 5-V-Digitalsignal konvertiert und anschließend durch einen Impulszähler angezeigt (VDI-Richtlinie 2468-4, 1978).

Photoakustische Sensoren

Der Analyt wird definierter Laserstrahlung in der Messzelle des photoakustischen Sensors ausgesetzt. Die Wellenlänge ist auf eine Absorptionslinie des zu detektierenden Gases abgestimmt. Sind Ethylenmoleküle in der Zelle vorhanden, so absorbieren sie die Laserstrahlung und werden nicht nur zu Schwingungen oder Rotationen angeregt, sondern ein großer Teil dieser Anregungsenergie wird durch Stöße der Moleküle in Bewegungsenergie der Stoßpartner umgewandelt. Dies entspricht einer Temperaturerhöhung des Gases, die von einer kleinen Ausdehnung und Kontraktion des Trägergases begleitet wird. Wird die Laserstrahlung mit Hilfe eines Choppers moduliert, variieren die Gasschwingungen mit dieser Modulationsfrequenz. Die sich durch diese Gasschwingungen ausbildende Schallwelle kann dann mit einem sehr empfindlichen Mikrofon nachgewiesen werden. Die Stärke des Schallsignals ist direkt proportional zur Konzentration des zu detektierenden Gases Ethylen. Wird schließlich als Modulationsfrequenz eine akustische Eigenfrequenz der Messzelle gewählt, kommt es zu einer Ausbildung stehender Wellen. Die Messzelle wirkt so gleichzeitig als Resonator. Die auf diese Weise verstärkte Welle ermöglicht die außerordentlich niedrigen

Nachweisgrenzen. Die Signalstärke hängt dementsprechend stark von der Geometrie der Messzelle ab (Baumann et al., 2008).

Infrarotsensoren

Ein weiteres Messprinzip für einen Ethylengassensor ist die Infrarotabsorption. Die Infrarotstrahlung regt die Bindungen der Moleküle zu Schwingungen und Rotationen an. Während einer Molekülschwingung ändert sich das Dipolmoment der Verbindung. Das zeitlich veränderte Dipolmoment tritt mit der elektrischen Komponente der elektromagnetischen IR-Strahlung in Wechselwirkung und absorbiert diese. Die Absorptionen werden als negative Peaks in den IR-Spektren dargestellt.

Bei den IR-Sensoren wird durch ein Heizelement eine breitbandige Wärmestrahlung abgestrahlt. Die Strahlung geht durch die zu untersuchenden Gasgemische und die entsprechenden Wellenlänge (z. B. 1650 cm^{-1} für C=C-Doppelbindungen) wird absorbiert, z. T. gebündelt pyroelektrisch detektiert (Hildenbrand et al., 2008; Schrüfer, 2007). Der Sensor selbst erfasst die von dem Gas abgestrahlte Energie und lenkt diese auf einen oder mehrere Infrarot-Detektoren (Photodioden). Dort wird die IR-Energie in elektrische Signale umgewandelt, die dann auf Grundlage der Kalibrierung des Sensors und des eingestellten Emissionsgrades in Messwerte umgerechnet werden.

Metalloxid-Halbleitergassensoren (MOX)

Wird ein Halbleitergassensor einem Gasgemisch ausgesetzt, so reagiert dieser mit der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der gasempfindlichen Sensorschicht. Als sensitive Schicht werden oftmals halbleitende Metalloxide (z. B. SnO_2 , ZnO , WO_3 , TiO_2 , Ga_2O_3) oder organische Halbleiter (z. B. Phthalocyanine, Porphyrine) eingesetzt. Da diese einen relativ großen Bandabstand haben, müssen die oftmals dotierten Metalloxidschichten im Betrieb auf Temperaturen zwischen 200 °C und 700 °C und die organischen Halbleiterschichten auf 50 °C bis 200 °C geheizt werden, damit eine gute Eigenleitfähigkeit einsetzt. Dabei findet eine reversible Absorption von Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche der Sensorschicht statt. Bei diesen hohen Temperaturen können die absorbierten Sauerstoffmoleküle dem Leitungsband des Detektors Elektronen entziehen, wodurch ein Zustand verringerter Leitfähigkeit entsteht. Treten nun Gase wie z. B. Ethylen mit der Oberfläche des Sensors in Kontakt, findet unter Verbrauch der Sauerstoffmoleküle eine Oxidation statt. Dabei werden die Elektronen wieder an das Leitungsband zurückgegeben. Es stellt sich eine erhöhte Leitfähigkeit ein (Eberheim, 2003).

Elektrolytische Gassensoren

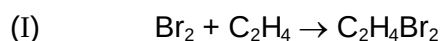
Bei dieser Sensortechnologie wird die Ethylenkonzentration in der Luft mit einem elektrokatalytischen Sensor bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Oxidation von Ethylen zu Kohlendioxid und Wasser an einer goldbeschichteten Anode mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt. Der Nullpunkt wird hierbei mit einer eingebauten Ethylenabsorbersäule (Trocken- und Kaliumpermanganatsäulen) kalibriert. Dieses innovative mobile Sensorsystem kann mit Netzstrom oder mit einem Akkumulator betrieben werden. Außerdem wird entweder ein Kalibriergas vor Ort benötigt oder der Sensor muss während des Transports zum Einsatzort angeschaltet bleiben, um die Ex-ante-Kalibrierung nicht zu verlieren (Blanke, 2008).

Chemische Analytik

Eine Alternative zur herkömmlichen instrumentellen Bestimmung von Ethylen stellen die chemischen Nachweisverfahren dar. Die Nachweisreaktionen basieren auf einer strukturellen Eigenschaft des Reifegases Ethylen. Das Monoolefin und dessen Derivate können je Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) zwei Elektronen zur Verfügung stellen. Aufgrund dieser reaktiven strukturellen Voraussetzung wirkt Ethylen auf einige ausgewählte Substanzen reduzierend.

Reaktion von Ethylen mit Brom

Zum Nachweis der Doppelbindung wird Ethylen in Bromwasser eingeleitet. Die Alkenmoleküle addieren an jedem Kohlenstoffatom der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung nach dem Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition ein Brom-Atom. Als Reaktionsprodukt bildet sich das entsprechende Halogenalkan:



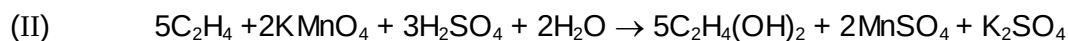
Brom und Ethylen reagieren zu 1,2-Dibromethan, was eine Entfärbung des braunen Bromwassers zur Folge hat. Die Uneindeutigkeit dieses Nachweises beruht auf der Tatsache, dass allerdings auch andere reduzierend wirkende Verbindungen (Phenole, Ethylenderivate) eine Bromlösung entfärben.

Reaktion von Ethylen mit Kaliumpermanganat

Die sogenannte Baeyer-Probe dient ebenfalls zum allgemeinen Nachweis von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Das Alken wird in eine Kaliumpermanganatlösung im schwach alkalischen oder

sauren Milieu eingeleitet, worauf sich die Lösung braun färbt bzw. farblos wird. Es entstehen ein cis-1,2-Ethandiol und Braunstein bzw. Mangan(II)-Ionen. Die Analyse der Farbänderung von Kaliumpermanganat ist jedoch durch seine chemische Instabilität gekennzeichnet (Holleman & Wiberg, 1995).

Im sauren Medium:



Im basischen Medium:



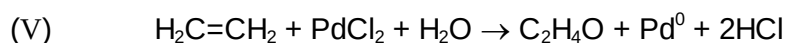
Reaktion von Ethylen mit Platinkomplexen

Platinkomplexe vermögen ungesättigte organische Verbindungen unter Bildung von π -Komplexen zu koordinieren (Zhang et al., 2002). Reaktionen mit Platinkomplexen verlaufen fast immer nach einem Outer-Sphere-Mechanismus. Dies bedeutet, dass es an der C=C-Doppelbindung zu einer *anti*-Addition kommt. Ein Inner-Sphere-Elektronenaustausch ist hierbei ungünstig, da der Ligandenaustausch bei Platin zu langsam ist (Holleman et al., 1995; Nagel, 1981):



Reaktion von Ethylen mit Palladiumchlorid

Palladiumchlorid hat eine besondere Bedeutung als homogener Katalysator im Wacker-Hoechst-Prozess (Jira, 2009) für die technisch durchgeführte Luftoxidation von Alkenen zu Aldehyden und Ketonen erlangt (Holleman et al., 1995). Bei der Reaktion von Palladiumchlorid mit Ethylen ändert sich die Oxidationszahl des Palladiums. Palladium(II) wird zu elementarem Palladium reduziert. Die damit verbundene Farbänderung wird zur Analyse genutzt.



Aufgrund des eingesetzten Palladiumchlorids ist die Untersuchung der Ethylenkonzentration durch diese Farbreaktion allerdings sehr kostenintensiv.

Reaktion von Ethylen mit Ammoniumheptamolybdat und Palladiumsulfat

Besonders deutlich reagiert das Reduktionsmittel Ethylen mit den Molybdänverbindungen. Vom Molybdän sind verschiedene Oxide mit den Oxidationszahlen von +4 bis +6 bekannt (Riedel, 1990). Unter definierten Bedingungen können angesäuerte Molybdatsuspensionen zu charakteristischen tiefblauen Lösungen, dem Molybdänblau, reduziert werden, wobei diese Hydroxid-Oxid-Spezies mit Oxidationszahlen zwischen +5 und +6 vorliegen. Das bei der Reduktionsreaktion eingesetzte Palladium wirkt dabei katalytisch (Kim & Shiratori, 2006; Klein et al., 2006; Shinohara et al., 2006). Die Molybdänblaureaktion mit Ethylen ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

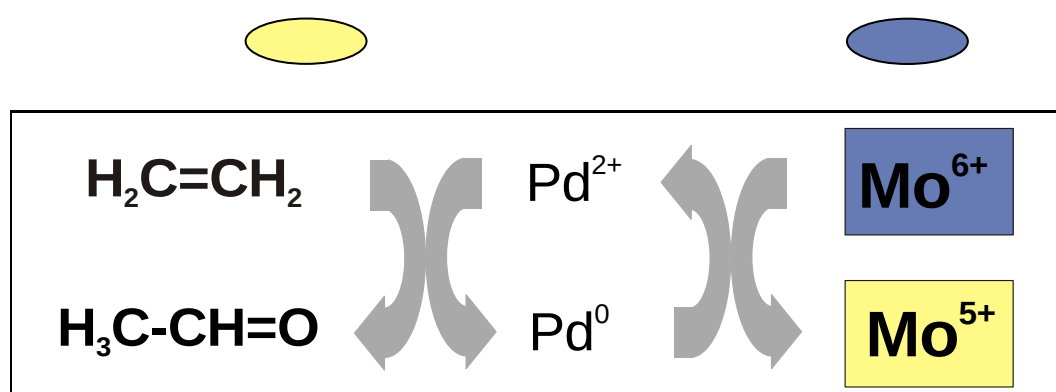
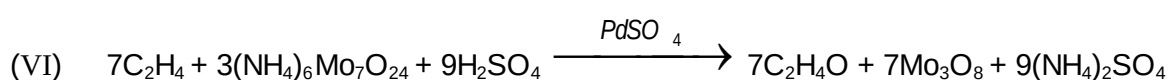


Abbildung 11 Schematische Darstellung der Molybdänblaureaktion (Kim et al., 2006).

4.3 Instrumentelle Analytik zur Charakterisierung der Transpiration

Die Untersuchung der Transpiration beim Nachernteverhalten klimakterischer Früchte wird mittels Temperatur- und Feuchtesensoren realisiert. Als Sensor ist definiert: „Eine optisch-/mechanisch-/chemisch-elektronische Komponente, die eine gemessene physikalische Größe oder einen chemischen Effekt in ein analoges elektrisches Signal umwandelt“ (Das große Online-Lexikon für Informationstechnologie, 2010).

Es wurden spezielle Feuchte- und Temperatursensoren mit Datenfernübertragung („funkgekoppelte Miniatur-Datalogger“ – Abbildung 12) untersucht und weiterentwickelt.



Abbildung 12 Sensor: Funkgekoppelter Miniatur-Datalogger (Esys GmbH, 2007).

Diese miniaturisierten Datalogger enthalten einen resistiven Temperatursensor (Pt 100-Thermoelement) und einen kapazitiven Polymersensor. Im Gegensatz zu herkömmlichen Radio Frequency Identification (RFID)-Systemen ist der Sensor geeignet, Programm gesteuert *in-situ* Messungen der Feuchte durchzuführen. Durch die Funkkommunikation mittels energiesparender Module ist eine Funkdatenübertragung mehrerer miniaturisierter Sensoren bis 30 m Reichweite und bei einer Betriebsdauer von 3 Wochen bis 12 Monaten online möglich. Die Funk-Online-Anzeige erfolgt über einen USB-gebundenen Receiver. Eine spezifische Software ermöglicht die graphische Auswertung der erhaltenen Signale.

Messprinzip:

Kapazitive Polymersensoren nutzen zur Messung der Gasfeuchte eine Änderung der Kapazität eines feuchteempfindlichen Kondensators. Grundsätzlich wird dabei die hohe Dielektrizitätszahl von Wasser genutzt. Zwischen zwei Metallelektroden wird ein hygroskopisches Polymer platziert, welches bis zu vier Prozent seiner Masse an Wasser in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte U_w aufnimmt. Die Wassermoleküle sind Dipole, die sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ausrichten und dieses vermindern bzw. die Kapazität erhöhen. Die Kapazitätsänderung kann mittels entsprechender Schaltungen (Impedanzmessung) bestimmt und daraus die Gasfeuchte anhand einer empirischen Kalibrierfunktion ermittelt werden. Bei Polymersensoren ist diese Kapazitätsänderung direkt proportional zu der relativen Feuchte U_w . Die relative Feuchte (3) in Bezug auf Wasser ist bei gleichem Gesamtdruck und gleicher Temperatur das in Prozent angegebene Verhältnis des Wasserdampfpartial- zum Sättigungsdampfdruck bei Sättigung über Wasser (VDI/VDE-Richtlinie 3514-1, 2007):

$$(3) \quad U_w = \frac{e'}{e_w(T) \cdot f_w(p, T)} \cdot 100$$

U_w Relative Feuchte in %

- e' Realer Wasserdampfpartialdruck in Pa
- e_w Sättigungsdampfdruck über Wasser in Pa
- f_w Enhancement-Faktor
- p Gesamtdruck
- T Temperatur

In Abbildung 13 ist die Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte von der Temperatur ersichtlich. Mit steigender Temperatur nimmt die Wasserdampfmenge, die zur Sättigung benötigt würde, zu. Der maximale Wasserdampfgehalt steigt an. Daraus resultiert, dass die relative Luftfeuchtigkeit eines gegebenen Luftvolumens bei Erwärmung abnimmt (Glück, 1991).

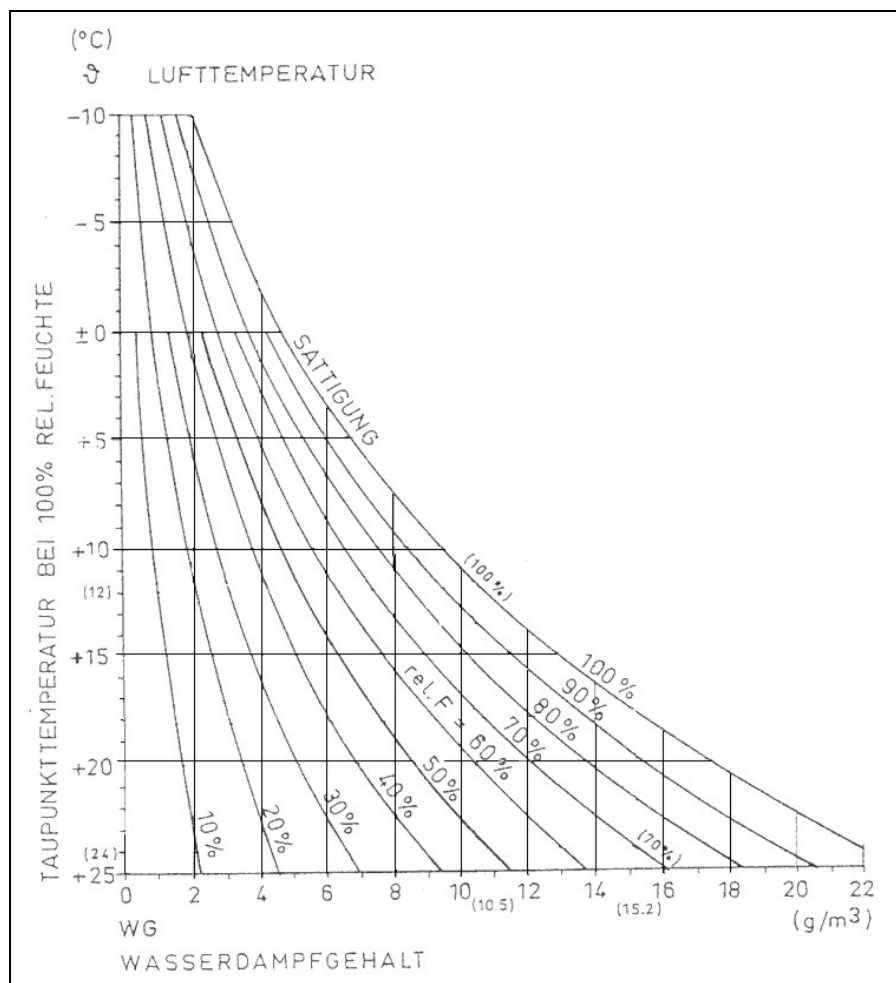


Abbildung 13 Dampfsättigungskurve von Wasser (Rauch, 2007).

5 Experimenteller Teil

5.1 Bestimmung von Ethylen

5.1.1 Opto-chemischer Reifeindikator

Die zur Entwicklung der opto-chemischen Reifeindikatoren notwendigen Reagenzien sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Als Trägermaterial wird ein spezifisches Fasermaterial verwendet. Der Glasfaserfilter GF 6 (Whatman GmbH) hat einen Durchmesser von $d = 55$ mm. Für die Anwendung in Systemen mit unterschiedlichen Luftfeuchten werden die angefärbten Glasfaserfilter zusätzlich mit einer Schutzfolie (Parafilm „M“ – Laboratory Film, American National™) versehen.

Tabelle 7 Liste der verwendeten Reagenzien

Reagenz	Summenformel	Molare Masse	Reinheit	Lieferant
Palladium(II)sulfat	PdSO_4	202,46 g/mol	98 %	Sigma-Aldrich
Ammoniummolybdat-tetrahydrat	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1234,86 g/mol	$\geq 99,0$ %	Sigma-Aldrich
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	34,02 g/mol	30 %	Merck

Angelehnt an die Literaturvorschriften (Biltz & Biltz, 1920; Glemser & Lutz, 1951; Gmelin, 1935; Kim et al., 2006; Klein et al., 2006) wurden einzelne Lösungen aus den in Tabelle 7 angegebenen Reagenzien hergestellt. Aus den einzelnen Lösungen der Reagenzien lässt sich die Indikatorsuspension in optimaler Zusammensetzung für die Ethylen detektion bei Äpfeln entwickeln.

Als Hauptreagenz wird dabei eine Ammoniummolybdatlösung eingesetzt. Die nach den Vorgaben ausgewählte Ammoniummolybdatlösung zeichnet sich bei den Untersuchungen durch eine deutliche blaue Färbung nach der Reduktion durch Ethylen aus. Entsprechend des von den Äpfeln in unterschiedlichen Konzentrationen emittierten Ethylens folgt eine Variation der Ammoniummolybdatlösung bei pH-Werten zwischen pH 1,4 und pH 1,5 (Taschen-pH-Meter, Hanna Instruments). Die anschließend verwendeten Reagenzien Palladiumsulfat und Wasserstoffperoxid werden in ihrer Zusammensetzung bis zur Stabilisierung der Molybdänfärbreaktion optimiert. Danach lassen sich die Kolorationslösungen mit 5 mL Ammoniummolybdat- und je 50 μL Wasserstoffperoxid- und Palladiumsulfatlösung präparieren.

Die ausgestanzten Glasfaserfilterabschnitte werden mit diesen Indikatorsuspensionen getränkt und dann im kalten Luftstrom getrocknet. Die getrockneten Filter können hinterher

direkt oder indirekt bei den zu untersuchenden Äpfeln angewendet werden. Bei dem direkten Kontakt ist jeder einzelne Apfel mit einem Indikatoretikett versehen. Für die indirekte Untersuchungsmethode wird das Indikatoretikett vor der Verpackung als Schutz vor zu hoher Luftfeuchtigkeit in eine Folie eingeschweißt und anschließend in einem Lagerraum positioniert. Der Indikator ändert in Korrelation zur Menge des einwirkenden Ethylens seine Farbe.

Diese Farbänderung lässt sich mit einem Farberkennungssensor colorControl LT1 (eltrotec GmbH) bestimmen. Dabei wird das modulierte Weißlicht einer LED über einen Lichtleiter auf die Indikatoroberfläche projiziert. Ein Teil des vom Messobjekt rückgestreuten Lichts wird mit einem True-Color-Detektorelement erfasst. Die Auswertung der Farbmessung der je nach Ethylenkonzentration unterschiedlichen Blau-Farbstufen erfolgt nach dem $L^*a^*b^*$ -Farbenraum-Modell (CIELAB-Farbenraum). Die $L^*a^*b^*$ -Farben werden durch die Luminanzkomponente (L^* – Helligkeit) und die zwei Farbkomponenten (a^* – von Grün bis Rot, b^* – von Blau bis Gelb) bestimmt (DIN 6174:2007-10, 2007). Durch das $L^*a^*b^*$ -Farbenraum-Modell sind eine parametrisierte Farbmessung und Datenausgabe über eine serielle Schnittstelle des Farberkennungssensors möglich.

5.1.2 Gaschromatographie

Für die Entwicklung einer Referenzmethode mittels GC-FID wird der Gaschromatograph Hewlett Packard HP 6890 genutzt. Die gaschromatographischen Parameter sind hinsichtlich des zu untersuchenden Reifegases Ethylen optimiert worden (Tabelle 8).

Tabelle 8 Analysebedingungen des verwendeten Gaschromatographen

Injektion	EPC (elektronische Pneumatik), purged packed inlet $T_{\text{Injektor}} = 150\text{ °C}$
Detektion	Flammenionisationsdetektor (FID) $T_{\text{Detektor}} = 250\text{ °C}$
Analytische Trennsäule	HP/Plot-Q (30 m x 0,53 mm x 40 μm) Temperaturbereich $T_{\text{Säule}} = -60\text{ °C}$ bis 270 °C Säulenvordruck $p_{\text{Säule}} = 0,3\text{ bar} = 30\text{ kPa}$
Trärgas	Helium Fließgeschwindigkeit $v_{\text{Helium}} = 4,5\text{ mL/min}$
Temperaturprogramm	$T_{\text{Ethylen}} = 40\text{ °C}$

Die ausgewählte Kapillarsäule ermöglicht mit Helium als Trärgas stabile Trennungen bei 40 °C . Eine externe Kalibrierung (Tabellen 10 und 11) erfolgt, indem mit Hilfe eines Gasge-

nerators (Gasmisch- und Dosiersystem des Kalibriermessplatzes für Gas- und Feuchtesensoren, Siga GmbH) das Standardprüfgas mit synthetischer Luft in verschiedenen Konzentrationen generiert und dann direkt über eine 250 μL Probenschleife in den Gaschromatographen injiziert wird. Die verwendeten Standardprüfgase zeigt die Tabelle 9.

Die erhaltenen GC-Detektorsignale sind als Peaks in den Chromatogrammen (Abbildung 16) dargestellt. Bei einer Retentionszeit von $t_{\text{Ret}} = 3,7 \text{ min}$ werden mit den ausgewerteten Peakflächen die Kalibriergeraden für Ethylen erstellt.

Tabelle 9 Liste der verwendeten Prüfgase

Prüfgas	Bezeichnung	Trärgas	Konzentration	Unternehmen
Ethylen 3.5	CRYSTAL-Gemisch	synthetische Luft	$49,8 \pm 1,0 \text{ Mol ppm}$ $49,8 \pm 1,0 \text{ mL/m}^3$	Air Liquide
Ethylen N35	CRYSTAL-Gemisch	synthetische Luft	$5030 \pm 100 \text{ Mol ppm}$ $5030 \pm 100 \text{ mL/m}^3$	Air Liquide

Während der direkten oder indirekten manuellen Probenahmen kommt zur Analyse des Probenmaterials eine gasdichte Injektionsspritze (SGE Analytical Science, Syringe) zum Einsatz. Das zu untersuchende Gasgemisch lässt sich entweder direkt aus dem Apfelkerngehäuse oder indirekt aus einem geschlossenen Glas einem definierten Volumen $V_{\text{Glas}} = 5 \text{ L}$ als simulierte Lagerungs- und Verpackungsbox entnehmen.

Anschließend werden Probenvolumina von $V_{\text{Inj}} = 1 \text{ mL}$ injiziert und gaschromatographisch analysiert. Aus den Peakflächen der Chromatogramme werden die jeweiligen Ethylengehalte und -emissionen anhand der Kalibriergeraden ermittelt.

5.1.3 Probenmaterial

In der Tabelle 10 sind handelsübliche Apfelsorten aufgeführt. Dabei wurden systematische Analysen an den Apfelsorten 'Elstar', 'Pinova' und 'Golden Delicious' durchgeführt. Die 'Jonagold', 'Royal Gala', 'Idared' und 'Shampion'-Äpfel hingegen wurden lediglich sporadisch untersucht.

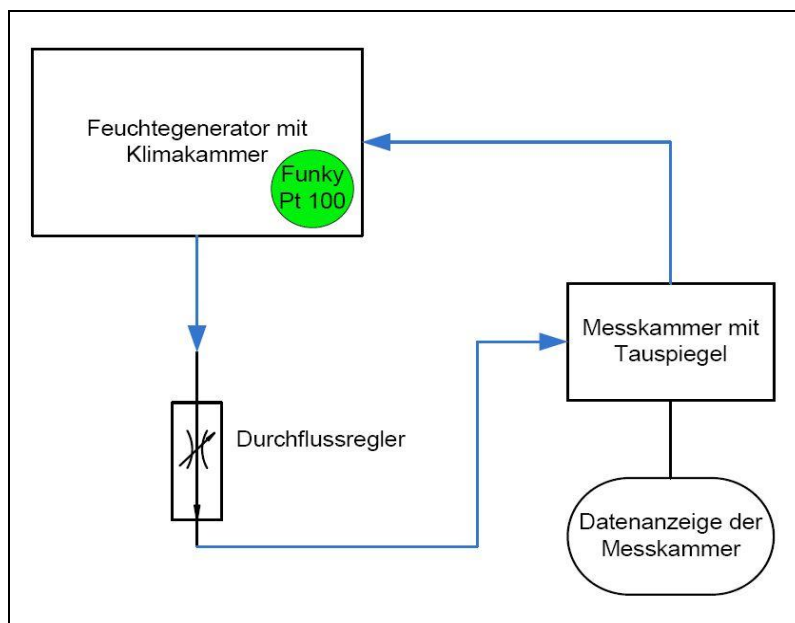
Tabelle 10 Eigenschaften und Herkunft der untersuchten Apfelsorten

Apfelsorte	Eigenschaften	Ursprungsland
'Elstar'	aromatisch, saftig, leicht säuerlich	Niederlande
'Pinova'	saftig, süßsäuerlich, aromatisch, würzig	Deutschland
'Golden Delicious'	sehr süß	USA
'Jonagold'	süß, feinsäuerlich, aromatisch	USA
'Royal Gala'	süß	Neuseeland
'Idared'	feinsäuerlich	USA
'Shampion'	feinsäuerlich, aromatisch	Tschechien

5.2 Bestimmung von Temperatur und Feuchte

5.2.1 Validierung der Temperatur- und Feuchtesensoren

Für diese Untersuchungen wird eine Messeinrichtung verwendet, die schematisch in Abbildung 14 dargestellt ist. Die Versuchsaufbauten sind detailliert im Anhang A1 abgebildet.

**Abbildung 14** Schema der Messeinrichtung zur Kalibrierung von Temperatur- und Feuchtesensoren.

Das im Folgenden vorgestellte akkreditierte Referenzverfahren analysiert das Sensorverhalten mit Hilfe eines Feuchtgenerators und einem Taupunkthygrometer. Durch den Feuchtgenerator (Vaportron H-100L, Digilog Instruments) wird ein Luftstrom in verschiedenen Konzentrationen befeuchtet. Über einen Durchflussmesser und -regler strömt der generierte

Luftstrom anschließend durch die Messkammer zu einem Taupunkthygrometer (Dewmet TDH, Michell Instruments), der als Referenz dient. In einem Taupunkthygrometer ist eine polierte Metalloberfläche (Spiegel) einem mit Feuchte beladenen konstanten Gasfluss ausgesetzt. Der Tauspiegel wird, vorzugsweise mit Peltierelementen, soweit gekühlt bis der Taupunkt erreicht ist und es zur Kondensatbildung in Form von Wasser oder Eis kommt. Durch eine optische Überwachung lässt sich die Kondensation durch die Abnahme der Reflexion auf dem Tauspiegel registrieren und die Temperatur des Tauspiegels auf den Taupunkt einregeln.

Als Taupunkttemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der der aktuelle Wasserdampfgehalt gleich dem Sättigungsdampfdruck ist und die Kondensation einsetzt. Die relative Luftfeuchtigkeit (4) kann dann wie folgt berechnet werden (VDI/VDE-Richtlinie 3514-1, 2007):

$$(4) \quad U_w = \frac{e'_w(p, Tp)}{e'_w(T)} \cdot 100$$

U_w	Relative Feuchte in %
e'_w	Sättigungsdampfdruck bei Tp in Pa
e_w	Sättigungsdampfdruck bei T in Pa
T	Temperatur
Tp	Taupunkttemperatur
p	Gesamtdruck

Über den Vergleich der angegebenen Sensor- mit der ermittelten Taupunktfeuchte werden die Sensoreigenschaften bestimmt.

Bei der Kalibrierung der Sensoren erfolgt die Temperaturmessung gleichzeitig in der Messkammer mit einem kalibrierten Pt 100-Thermoelement.

5.2.2 Modell Verdunstungsmesskugel – „Künstliche Frucht“

Das zur Untersuchung des Nachernteverhaltens entwickelte Modell einer Verdunstungsmesskugel ist als Schema in Abbildung 15 dargestellt. Eine äußere Plastikkugel wird mit einem hygroskopischen Fasermaterial gefüllt. Eine weitere kleinere Plastikkugel in seinem inneren Kern enthält den Temperatur- und Feuchtesensor. Das hygroskopische Material weist dabei einen Wasseranteil von ungefähr 20 % des Eigengewichts auf. Es findet ein Gasaustausch zwischen der äußeren und inneren Atmosphäre statt. Durch die Spaltöffnungen in der äußeren Plastikschaale erfolgt die Verdunstung des angefeuchteten Fasermaterials unter verschiedenen Bedingungen. Durch die Wahl der Anzahl und Größe der Spaltöffnungen

gen kann die Verdunstungsrate beeinflusst werden. Parallel dazu wird über adäquate Löcher in der Oberfläche der inneren Plastikkugel mit dem Sensor die Temperatur und Feuchtigkeit gemessen.

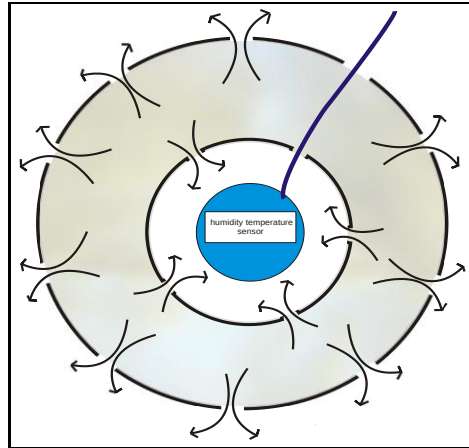


Abbildung 15 Schematische Darstellung der „künstlichen Frucht“ (Verdunstungsmesskugel).

Zur Charakterisierung des Verdunstungsverhaltens klimakterischer Früchte wurden handelsübliche Tomaten als Probenmaterial ausgewählt. Da sich bei verschiedenen Bedingungen ähnliche Verdunstungsraten für die Tomaten und die Verdunstungsmesskugeln ergeben, werden diese Kugeln auch als „künstliche Früchte“ bezeichnet. Um das Nachernteverhalten klimakterischer Früchte simulieren zu können, sind Analysen bei äußeren (Luft)Temperaturen von $T = 8\text{ °C}$, 20 °C und 30 °C und bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten (in einer Verpackung) durchgeführt worden. Die ermittelten Sensordaten werden den Verdunstungs- bzw. Transpirationsraten von Tomaten gegenübergestellt. Die Untersuchungen der Masse- bzw. Wasserdefizite erlauben Aussagen zu einer Vergleichbarkeit von natürlichen und künstlichen Früchten.

6 Ergebnisse

6.1 Ethylen als Reifegas klimakterischer Früchte

6.1.1 Gaschromatographische Referenzmethode (GC-FID)

Als Referenzanalyse zur Bestimmung des Ethylengehaltes in dem zu untersuchenden Probenmaterial ist eine gaschromatographische Methode (GC-FID) erstellt und validiert worden. Die bei der entwickelten Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor-Untersuchung erhaltenen Signale werden als Peaks in den Chromatogrammen abgebildet. Ein solches Chromatogramm für den Nachweis von Ethylen ist exemplarisch in Abbildung 16 dargestellt.

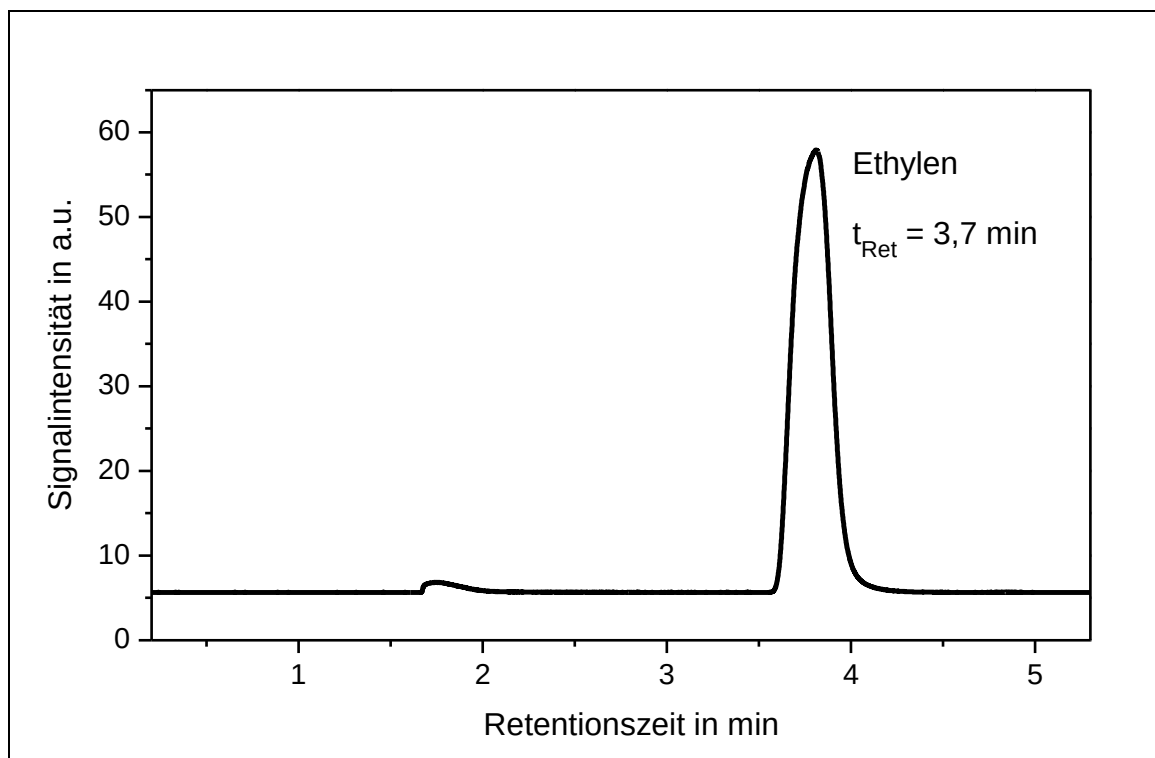


Abbildung 16 Chromatogramm Ethylen bei $t_{\text{Ret}} = 3,7 \text{ min}$.

Validierung der Referenzmethode und Erstellen einer Kalibriergerade

Zur Bestimmung der Reifegaskonzentration in den zu untersuchenden Proben wird Ethylen als Standardprüfgas zur externen Kalibrierung verwendet. Die verschiedenen generierten Prüfgaskonzentrationen werden den ausgewerteten Peakflächen der ermittelten Chromatogramme (Abbildung 17) gegenübergestellt. Durch diese Korrelation (Tabellen 11 und 12) ergeben sich die in den Abbildungen 18 und 19 dargestellten Kalibriergeraden mit einer Standardabweichung von $s = \pm 1,4 \%$.

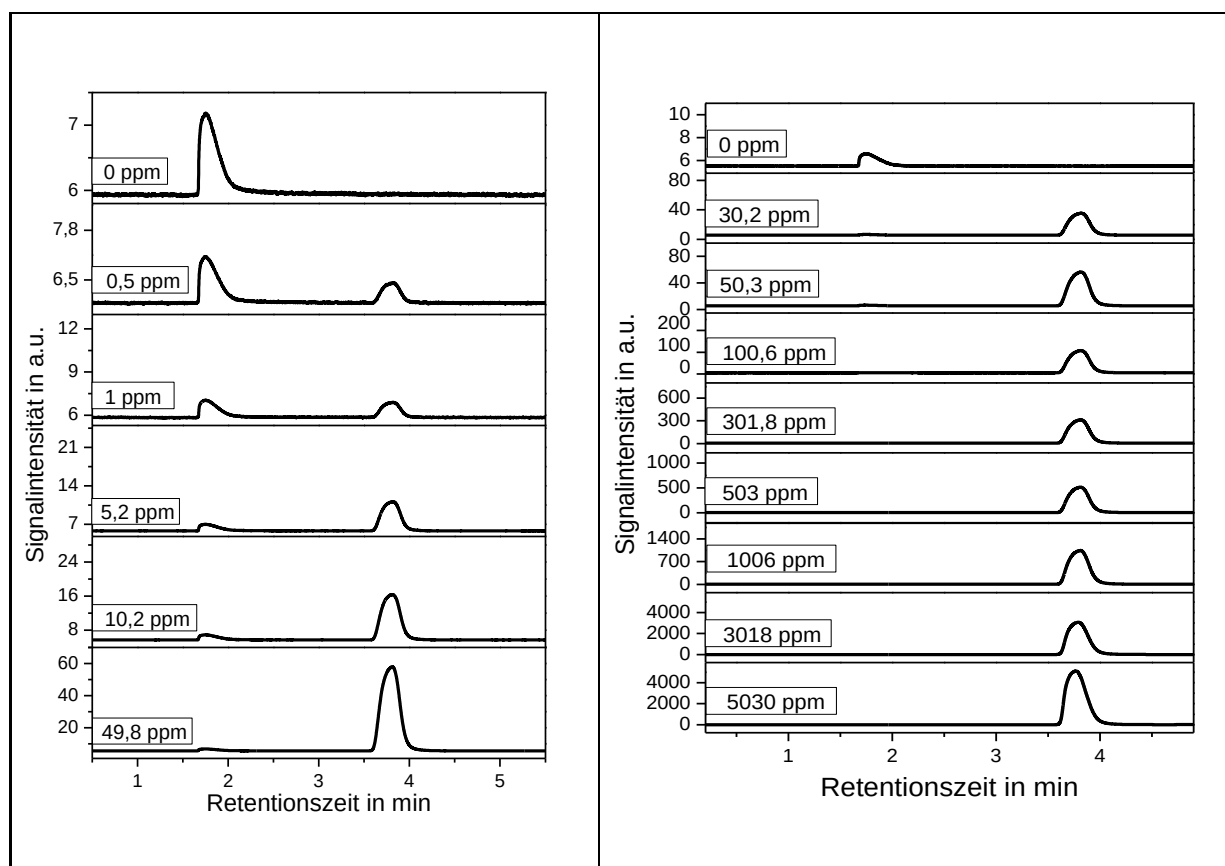


Abbildung 17 Chromatogramme der Kalibriergeraden.

Tabelle 11 Kalibriergerade Prüfgas 1 – Ethylen mit einer maximalen Konzentration $c_{\max} = 49,8 \text{ ppm}_V$

Ethylenkonzentration in $\text{ppm}_V (\mu\text{L/L})$	Ethylenpeakfläche in Flächeneinheiten
0	0
0,5	7,2
1	15
5,2	76,2
10,2	152,2
25,1	377
49,8	750,8

$\Rightarrow$ Lineare Funktion Prüfgas 1: $y (49,8 \text{ ppm}_V) = 15,1 x - 0,7$
 $\text{Peakfläche} = 15,1 \cdot x \text{ ppm}_V - 0,7$

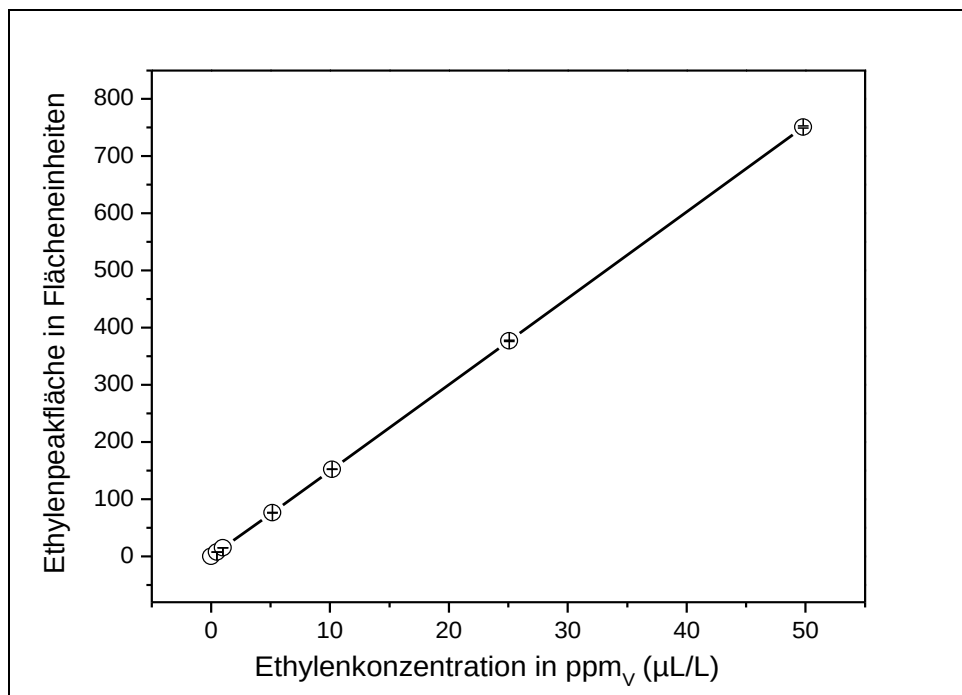


Abbildung 18 Kalibriergerade Prüfgas 1.

Tabelle 12 Kalibriergerade Prüfgas 2 – Ethylen mit einer maximalen Konzentration $c_{\max} = 5030 \text{ ppm}_v$

Ethylenkonzentration in ppm _v (µL/L)	Ethylenpeakfläche in Flächeneinheiten
0	0
30,2	420,3
50,3	711
100,6	1424,9
301,8	4272,1
503	7086,1
1006	14496,6
3018	42912,3
5030	71606

⇒ Lineare Funktion Prüfgas 2: $y (5030 \text{ ppm}_v) = 14,2 x + 1,7$
Peakfläche = $14,2 \cdot x \text{ ppm}_v + 1,7$

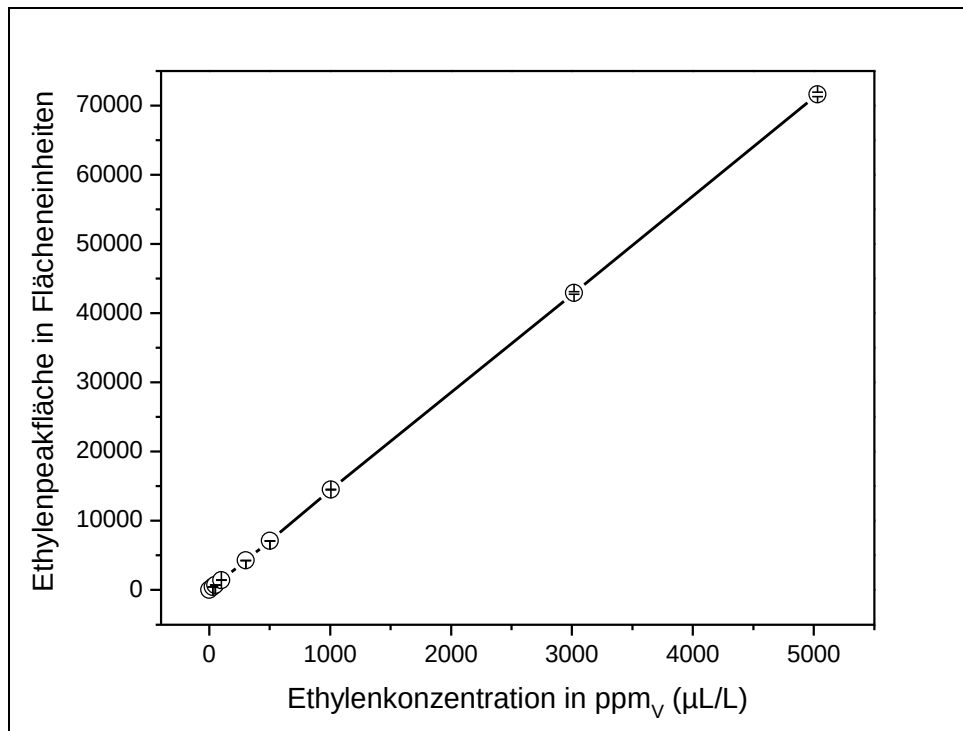


Abbildung 19 Kalibriergerade Prüfgas 2.

Aus den Kalibrierdaten mit den Prüfgasen 1 und 2 wird der jeweilige mathematische Zusammenhang als lineare Funktion ermittelt. Die Bestimmung der Ethylenkonzentrationen von den zu untersuchenden klimakterischen Früchten erfolgt so über die beiden Geradengleichungen y ($49,8 \text{ ppm}_v$) = $15,1 x - 0,7$ und y (5030 ppm_v) = $14,2 x + 1,7$.

Da bei den Äpfeln manuell Probenvolumina von $V_{inj} = 1 \text{ mL}$ und durch die Probenschleife systematisch $V_{inj} = 250 \text{ µL}$ injiziert werden, ist bei der Berechnung der Ethylenkonzentrationen ein Divisionsfaktor mit $f_D = 4$ einzubeziehen. Die Ethylenkonzentrationen unterscheiden sich im Folgenden in den Ethylengehalt im Inneren (Kerngehäuse) und die Ethylenemission in der Umgebungsluft der Äpfel.

Berechnung der Nachweisgrenze

Aus den Daten der Kalibriergerade Prüfgas 1 (Abbildung 18) lässt sich die Bestimmungsgrenze ermitteln. Die Bestimmungsgrenze eines analytischen Verfahrens ist definiert als die kleinste Konzentration einer Substanz, die mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit $P \approx 0,95$ (Danzner et al., 2001), ausgedrückt als relativer Vertrauensbereich, bestimmt werden kann. Der Wert der Bestimmungsgrenze ist daher abhängig vom größten zufälligen Fehler, der bei der Angabe von Ergebnissen noch toleriert werden kann (Funk et al., 1992). Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze (8) ist die Nachweisgrenze (7) zu erstellen. Zur Bestim-

mung der Nachweisgrenze wird der Vertrauensbereich VB_x (5) wie folgt festgelegt (Funk et al., 1992):

$$(5) \quad VB_x = s_{x_0} \cdot \tau \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(x_1 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \approx 0,011 \text{ ppm}_V$$

VB_x Vertrauensbereich

x Kalibrierdaten, $x_1 = 0,5 \text{ ppm}_V$ (s_y als Standardabweichung für y_1)

N Anzahl der Kalibrierdatenpaare

s_{x_0} Verfahrensstandardabweichung, berechnet mit Prüfgas 1 (Abbildung 18) (Funk et al., 1992):

$$(6) \quad s_{x_0} = \frac{s_y(x_1)}{b_{\text{Anstieg Kalibriergerade}}} = \frac{0,058}{15,1} \approx 3,8 \cdot 10^{-3}$$

τ t-Verteilung $\tau = 2,571$ (Funk et al., 1992)

bei Prognoseintervall $P = 95 \%$ und Freiheitsgrad $f = N - 2 = 5$

Die Nachweisgrenze (7) entspricht dann dem Prüfwert, der aus dem doppelten Vertrauensbereich berechnet wird (Cammann, 2001):

$$(7) \quad x_{NG} = 2 \cdot VB_x$$

x_{NG} Nachweisgrenze

Mit einem Vertrauensbereich von $VB_x = 0,011 \text{ ppm}_V$ ergibt sich eine Nachweisgrenze $x_{NG} = 0,022 \text{ ppm}_V$. Die Bestimmungsgrenze $x_{BG} = 0,066 \text{ ppm}_V$ errechnet sich wie folgt (Cammann, 2001):

$$(8) \quad x_{BG} = 3 \cdot x_{NG}$$

x_{BG} Bestimmungsgrenze

Aus dem Volumenanteil σ lässt sich die Massenkonzentration β bestimmen. Mit der universellen Gasgleichung und der Bedingung $p = 1013 \text{ hPa}$ und $T = 293,15 \text{ K}$ wird für Ethylen mit der molaren Masse $M_{\text{Eth}} = 28,054 \text{ g/mol}$ die Massenkonzentration (9) berechnet:

$$(9) \quad \beta = \frac{M \cdot \sigma \cdot p}{R \cdot T} \approx 0,077 \text{ mg/m}^3$$

- β Massenkonzentration in mg/m^3
 M Molare Masse $M = 28,054 \text{ g/mol}$
 σ Volumenanteil $\sigma = 0,066 \text{ ppm}_v$ ($\sigma = 0,066 \text{ }\mu\text{L/L}$)
 p Druck $p = 1013 \text{ hPa}$
 T Temperatur $T = 293,15 \text{ K}$
 R Universelle Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$

Damit errechnet sich die Bestimmungsgrenze $x_{\text{BG}} \approx \mathbf{0,07 \text{ ppm}_v} \triangleq 0,08 \text{ mg/m}^3 = \mathbf{0,08 \text{ }\mu\text{g/L}}$.

Untersuchung des Reifeprozesses von klimakterischen Früchten

Die Ethylenproduktion der klimakterischen Früchte (exemplarisch Äpfel) wird sowohl in Lagerungsversuchen als auch durch Probenahme direkt aus dem Kerngehäuse analysiert. Zusätzlich wird das Reifeverhalten der Äpfel anhand ihres Gewichtsverlustes untersucht. Dabei sind in einer zweijährigen Zeitspanne, jeweils von August bis Oktober, unter regulären Erntebedingungen mehrmals wöchentlich Proben von einer kommerziellen Apfelplantage in Glinde/Brandenburg (Abbildung 20) bezogen worden. Im Jahr 2007 wurden erste orientierende Untersuchungen durchgeführt, so dass im Jahr 2008 systematische Probenahmen folgen konnten.



Abbildung 20 Apfelplantage Glinde/Brandenburg.

Auf der ausgewählten Plantage werden die Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova' zur Herstellung von Apfelsaft, -most und -nektar angebaut.

Innerhalb der Apfelplantage unterscheiden sich die abzuerntenden Apfelbäume in ihrem Standort (Abbildung 21). Aufgrund des starken Gefälles innerhalb der Baumreihen werden die zu untersuchenden Apfelproben in Hang-, Mitte- (zwischen Hang und Tal) und Tallage unterteilt. Die Auswirkungen sind bei der Betrachtung der Habitus der Bäume deutlich erkennbar. Die Bäume unterscheiden sich in ihrer Größe, ihren Blättern (Anzahl, Größe, Farbe) und Früchten. Dabei sind die Bäume in der Tallage durch großen Wuchs, mehr Blätter und kleinere Früchte gekennzeichnet. Hingegen weisen die Bäume in der Hanglage kleinen Wuchs, wenig Blätter und größere Früchte auf.

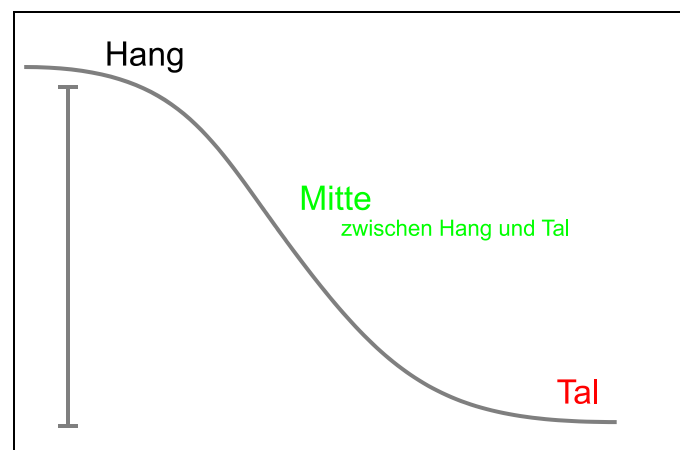


Abbildung 21 Schematisches Profil der Apfelplantage in Glinow.

Dieses Aussehen lässt sich auf die Unterschiede im Mikroklima zurückführen. Die abiotischen Faktoren wie Licht und Temperatur beeinflussen die Apfelbäume unterschiedlich. In Hanglage wirken sie sich stärker aus als im Talbereich. Allerdings wird der Boden in Richtung Tal feuchter. Dies spricht für eine bessere Wasserspeicherung in der Tallage.

Direkte Probenahme: Ethylenbildung im Kerngehäuse der Äpfel

Die Analyse der Ethylenbildung im Kerngehäuse der Äpfel gibt einen Hinweis auf den Beginn des Reifeprozesses am Baum. Da mit den kontinuierlichen Probenahmen jeweils Anfang August begonnen und bis zur deutlichen Bildung von Ethylen fortgefahren wurde, kann festgestellt werden, zu welchem Zeitpunkt Ethylen im Apfel gebildet wird und wann der Reifeprozess einsetzt. Die dazu durchgeführte gaschromatographische Untersuchung ist in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die Abbildungen 22 und 23 zeigen den Reifeverlauf der Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova' in den ersten 30 bzw. 38 Untersuchungstagen der Jahre 2007 und 2008.

Der Reifeverlauf in den beiden Jahren wird für die Apfelsorte 'Elstar' in der folgenden Abbildung 22 vergleichend über einen Zeitraum von 30 Tagen graphisch dargestellt.

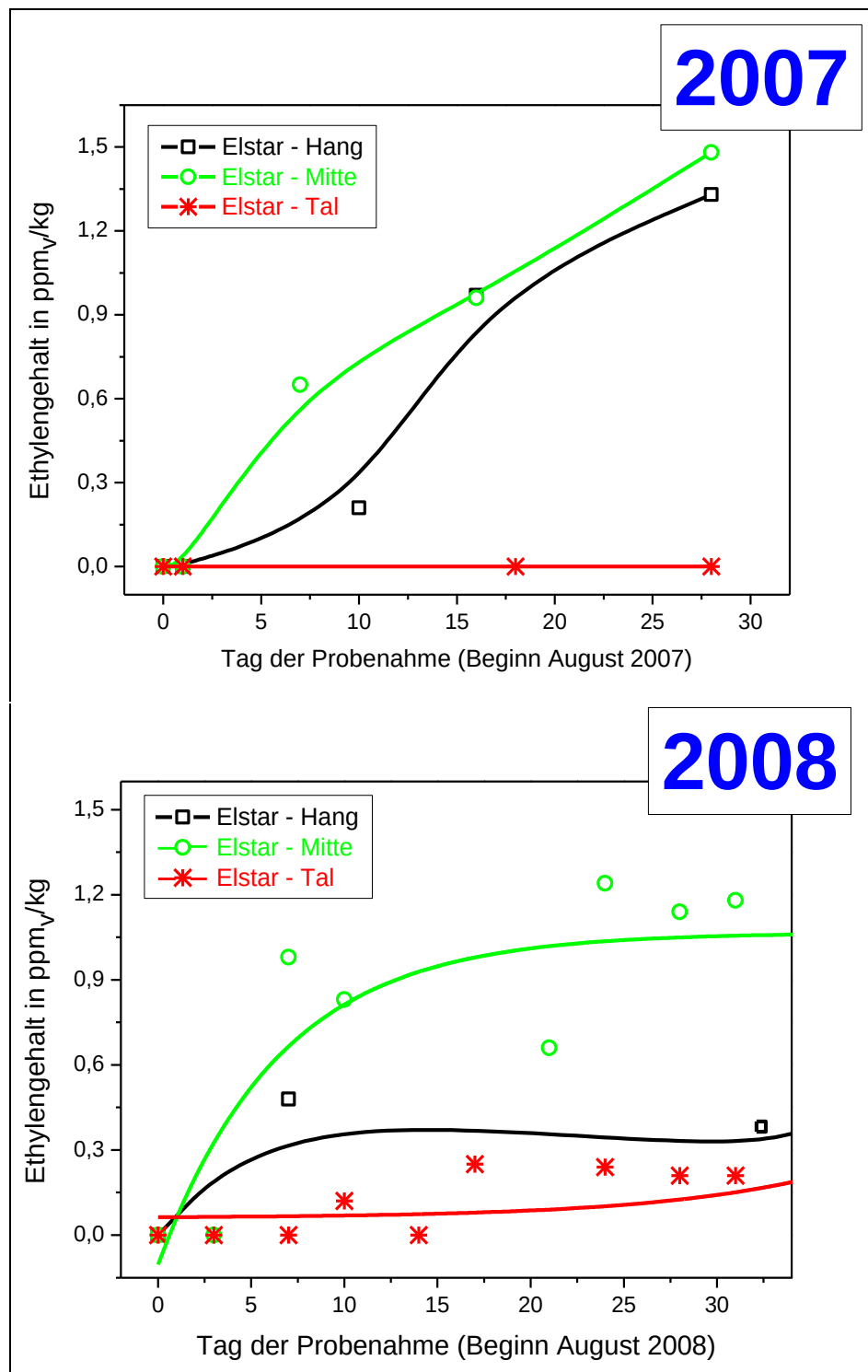


Abbildung 22 Beginn der Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte 'Elstar'.

Im Jahr 2007 ist der 'Elstar'-Apfel bis Mitte September komplett geerntet worden. Diese Apfelsorte neigt im Allgemeinen zu einer frühen Fruchtreife. Bei den frühzeitig überreifen 'Elstar'-Äpfeln entstehen während des Stoffwechselprozesses Ausscheidungen, die als fett-

haltige Schutzschicht auf der Schale deutlich ausgeprägt sind. Diese charakteristische äußere Wachsschicht enthält neben Estern höherer Fettsäuren mit höheren Alkoholen, Kohlenwasserstoffe, freie Fettsäuren, freie Alkohole, Ketone und Aldehyde. Da die schützende Wachsschicht aufgrund der vorherrschenden klimatischen Bedingungen (viel Sonne) im Jahr 2007 beschleunigt gebildet wird, wurde eine frühe Ernte forciert und die Probenahme nach 30 Tagen beendet. Im zweiten Jahr wurde die Ethylenbildung 60 Tage verfolgt. Der vollständige Reifeverlauf für das Jahr 2008 ist im Anhang A2 abgebildet.

Während der beiden Jahre werden nach 30 Untersuchungstagen ähnliche Ethylengehalte in den Kerngehäusen der 'Elstar'-Äpfel nachgewiesen. Im ersten Jahr 2007 wird das gebildete Ethylen bis $c_{\text{'Elstar'2007}} = 1,5 \text{ ppm}_v/\text{kg}$ und im zweiten Jahr 2008 bis $c_{\text{'Elstar'2008}} = 1,3 \text{ ppm}_v/\text{kg}$ Apfel detektiert. Nach 60 Untersuchungstagen ist im Jahr 2008 ein Ethylengehalt von $c_{\text{'Elstar'2008}} = 2,5 \text{ ppm}_v/\text{kg}$ Apfel ermittelt worden (Anhang A2).

Die Unterschiede in der Ethylenbildung ergeben sich aus den Standorten der 'Elstar'-Apfelbäume. Im Jahr 2007 ist festzustellen, dass die Äpfel in der Mitte- und der Hanglage deutlich schneller reifen als in der Tallage. Bei den Früchten der Mittelage wird nach sieben Tagen die Bildung von Ethylen nachgewiesen. In der Hanglage beginnt der Reifeprozess nach zehn Tagen. Bei den Äpfeln der Tallage kann in dem untersuchten Zeitraum im Jahr 2007 kein Ethylen detektiert werden. Die Untersuchungen im Jahr 2008 bestätigen zum Teil die Ergebnisse vom Jahr 2007. Auch im Jahr 2008 beginnt nach sieben Tagen das Reifen der Früchte in der Mittelage. Bei den Äpfeln der Hanglage können geringe Ethylengehalte ebenfalls nach sieben Tagen ermittelt werden. Der tatsächliche Beginn des Reifeprozesses wird jedoch nach 38 Tagen festgestellt. Für die Äpfel der Tallage können im Gegensatz zum Jahr 2007 Ethylengehalte nach 49 Tagen nachgewiesen werden (Anhang A2).

Die Ursache für das unterschiedliche Reifeverhalten der Äpfel sind die klimatischen Bedingungen, denen die Bäume auf der Plantage ausgesetzt sind. Während die Apfelbäume der Tallage in dem schattigen Bereich liegen, wird das Reifeverhalten der Äpfel in den Hang- und Mittelagen durch die Sonneneinstrahlung gefördert. Im Gegensatz zu den Äpfeln der Hanglage profitieren die Äpfel der Mittelage dann zusätzlich von der größeren Wasserspeicherung des Bodens in der Tallage, so dass bei diesen der Reifeprozess frühzeitiger beginnen kann.

Der Reifeverlauf der Apfelsorte 'Pinova' ist über einen Zeitraum von 38 Untersuchungstagen in den Jahren 2007 und 2008 in Abbildung 23 dargestellt. Da die beiden Apfelsorten nebeneinander auf der gleichen Plantage angebaut werden, ist das Wachstum der Früchte den identischen klimatischen Umweltbedingungen ausgesetzt. Dementsprechend gelten im Jahr 2007 für die Früchte des 'Pinova'-Baumes die gleichen sonnigen Einflussfaktoren. Die Ernte hat frühzeitig begonnen, so dass die Probenahme im Jahr 2007 nach 38 Tagen beendet wer-

den musste. Im Jahr 2008 wurde die Ethylenbildung über einen Zeitraum von 60 Tagen untersucht. Der Anhang A3 zeigt den vollständigen Reifeverlauf im Jahr 2008.

Im Vergleich zum 'Elstar' ist bei der Spätapfelsorte 'Pinova' (Genussreife November) eine verzögert einsetzende Fruchtreife festzustellen. Nach 38 Tagen werden in beiden Jahren Ethylengehalte bis $c_{\text{'Pinova'}} = 0,8 \text{ ppm}_V/\text{kg}$ nachgewiesen. Bei den weiteren Untersuchungen im Jahr 2008 lassen sich Ethylengehalte bis $c_{\text{'Pinova'2008}} = 6,9 \text{ ppm}_V/\text{kg}$ detektieren.

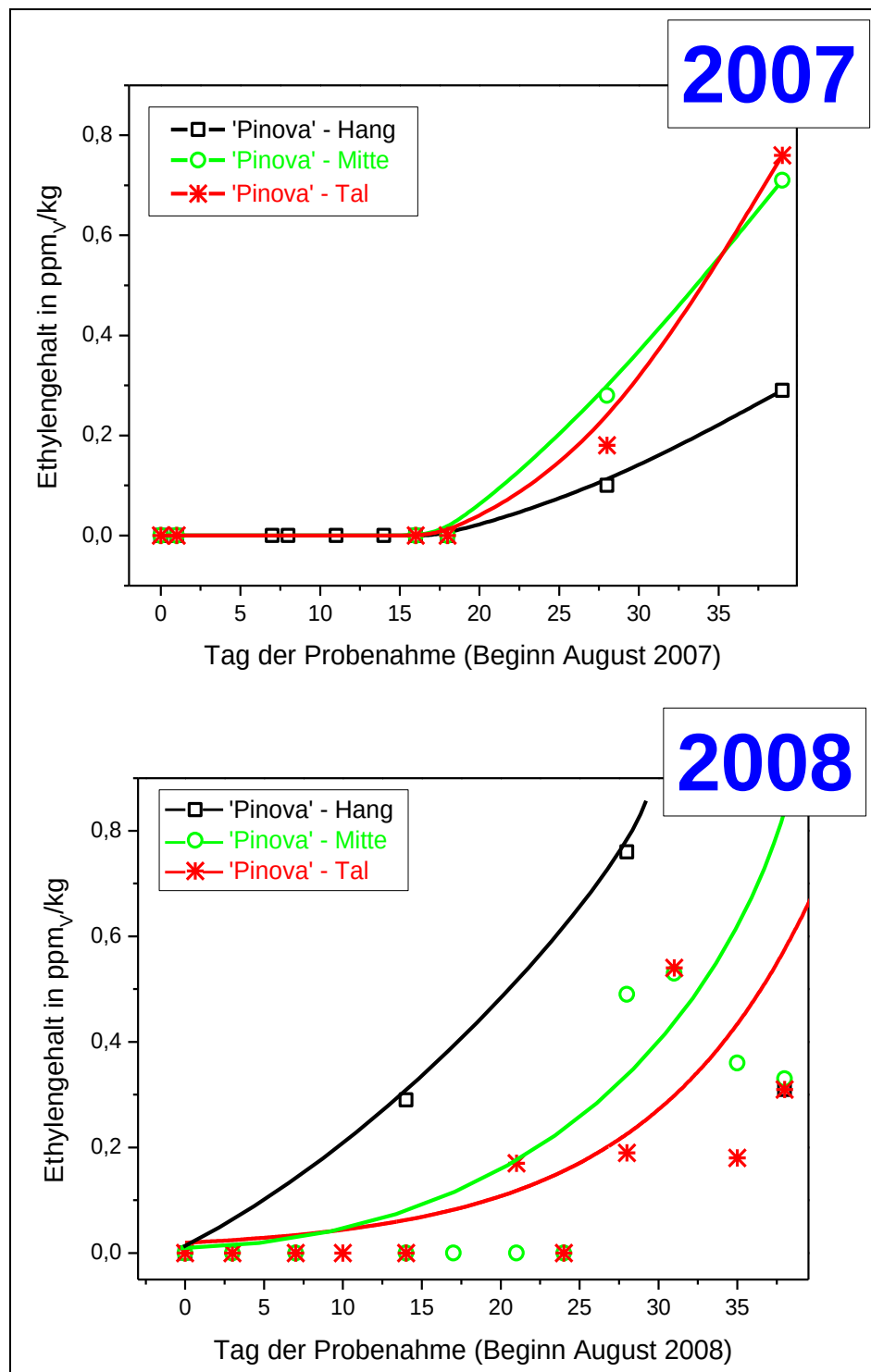


Abbildung 23 Beginn der Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte 'Pinova'.

Der graphische Verlauf der Abbildung 23 zeigt im Jahr 2007 einen Reifebeginn der 'Pinova'-Äpfel nach 28 Tagen gleichzeitig in den drei Baumlagen. Im Jahr 2008 ist beim 'Pinova'-Apfel zu beobachten, dass der Reifeprozess in Hanglage früher beginnt. Nach 14 Tagen können erste Ethylengehalte bei den Äpfeln in Hanglage detektiert werden. Bei den Äpfeln der Mitte- und Tallage beginnt die Reifung nach 28 bzw. 31 Tagen. Wie in Anhang A3 dargestellt, ist im Gegensatz zum 'Elstar' allerdings der Standort des 'Pinova'-Apfelbaums in den verschiedenen Hanglagen von geringerer Bedeutung.

Aus den ausgewerteten Daten lassen sich ideale Erntezeitpunkte für beide Apfelsorten formulieren. In Abhängigkeit von der Verwendung ist der optimale Erntezeitraum für den Apfel 'Elstar' im Bereich Anfang bis Mitte September festzulegen. Die Apfelsorte 'Pinova' sollte hingegen erst ab Anfang Oktober geerntet werden. Im Vergleich dazu sind in der Literatur (Die beliebtesten Apfelsorten und wann man sie erntet, 2009) die Pflückreifen der beiden Apfelsorten angegeben. Im Allgemeinen wird die Pflückreife durch die Erfahrungswerte der landwirtschaftlichen Unternehmen bestimmt. Die für den 'Pinova'-Apfel angegebene Pflückreife der Literatur im Oktober stimmt mit den gaschromatographisch ermittelten Daten der Erntezeitpunkte überein. Im Gegensatz zum 'Pinova'-Apfel ist der 'Elstar'-Apfel mit einer Pflückreife Ende September bis Anfang Oktober festgelegt. Die zu den Literaturangaben (Die beliebtesten Apfelsorten und wann man sie erntet, 2009) differenzierenden Erntezeitpunkte könnten ihre Ursache in den unterschiedlichen Anbaugebieten und klimatischen Bedingungen haben. Diese Annahme wird durch weitere Literaturdaten bestätigt (Herold et al., 2005; Wackwitz, 2004; Wilcke, 2002). Bei spektralphotometrischen Untersuchungen des Reifeszustandes der 'Elstar'-Äpfeln der gleichen Obstplantage beispielsweise sind identische Erntezeitpunkte bestimmt worden. In der Literatur (Herold et al., 2005) beschreibt Herold anhand von verschiedenen Messmethoden die 'Elstar'-Äpfel im Jahr 2005 in einem „überreifen“ Zustand ab der Kalenderwoche 39 (letzte Septemberwoche).

Indirekte Probenahme: Ethylenemission während der Lagerung der Äpfel

Der Reifegrad der zu untersuchenden Äpfel lässt sich während der Lagerungsphase durch die Analyse der Ethylenemission beschreiben. In Korrelation mit dem Seneszenzverhalten kann der Nachernteprozess charakterisiert werden. Die Seneszenz wird durch den Masseverlust der klimakterischen Früchte bestimmt. Wie in Abbildung 24 dargestellt, können im Jahr 2007 nach 30 Tagen Wasserverluste bis $\Delta m_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = 17 \%$ dokumentiert werden. Während der Lagerung unter konstanten Umgebungsbedingungen haben die Äpfel, unabhängig von Apfelsorte und Apfelbaumstandort, eine gleichbleibende Transpiration.

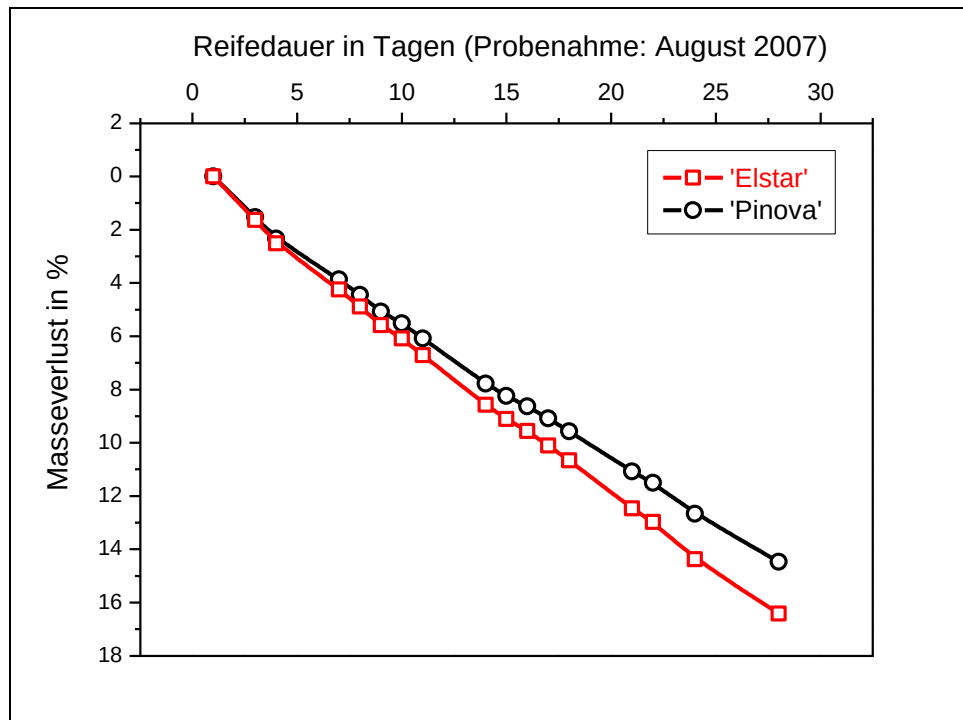


Abbildung 24 Transpirationsverhalten während der Lagerung der Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova'.

Das Nachreifeverhalten der Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova' ist mittels des emittierten Reifegas nach einer definierten Zeit in geschlossenen Systemen als Lagerungssimulationen untersucht worden. Mit Hilfe der Kalibrierung (Abbildungen 18 und 19) können zeitabhängig Ethylenemissionen bestimmt werden. Die dabei ermittelte Ethylenemissionsrate ER wird in Bezug auf das Gewicht der Äpfel und das Volumen der Gläser angegeben:

$$(10) \quad ER = \frac{c_{\text{Ethylen}} \cdot \left(V_{\text{Glas}} - \frac{m_{\text{Apfel}}}{\zeta_{\text{Apfel}}} \right)}{m_{\text{Apfel}} \cdot t_{\text{Lagerung}}}$$

ER Ethylenemissionsrate in $\mu\text{L}/\text{kg} \cdot \text{h}$

c_{Ethylen} Emittierte Ethylenkonzentration in ppm_v ($\mu\text{L}/\text{L}$)

V_{Glas} Glasvolumen (Lagerungssimulation), $V_{\text{Glas}} = 5 \text{ L}$

m_{Apfel} Gewicht der Äpfel in kg

ζ_{Apfel} Dichte des Apfels, $\zeta = 0,8 \text{ kg}/\text{L}$ (Die Dichte von Stoffen, 2008)

t_{Lagerung} Lagerungszeit in Stunden (h)

In Abbildung 25 werden vergleichend die einsetzenden Ethylenemissionen während der Lagerungsversuche in den Jahren 2007 und 2008 der Apfelsorte 'Elstar' dargestellt. Die umfassenden Darstellungen der Ethylenemissionsraten der 'Elstar'-Äpfel sind in den Anhängen A4 und A5 abgebildet.

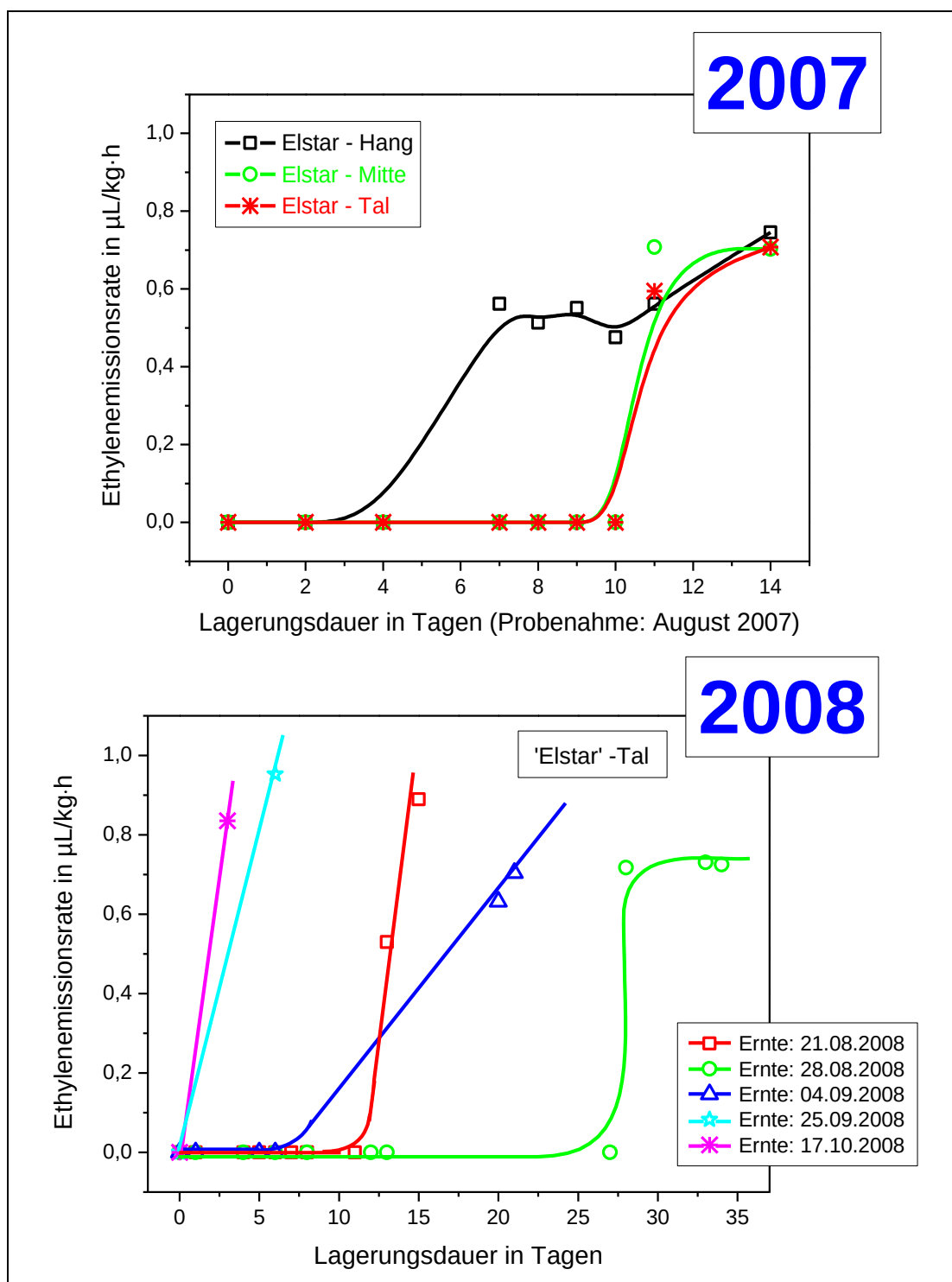


Abbildung 25 Lagerung 'Elstar'.

Bei den Analysen im Jahr 2007 wurde festgestellt, dass bei den Äpfeln der Sorte 'Elstar' in Hanglage ab dem 7. Tag und in Mitte- und Tallage ab dem 11. Tag nach der Ernte der Nachreifeprozess ($ER_{\text{'Elstar'2007}} = 0,6 - 0,7 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$) beginnt. Nach 36 Tagen lassen sich dann jedoch bei den Äpfeln in Hanglage nur geringe Emissionsraten mit $ER_{\text{'Elstar'2007}} = 4,7 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ dokumentieren, während die Ethylenemissionsraten in den Mitte- und Tallagen schon früher, nach 28 Tagen, deutlich ansteigen. Letztlich werden Ethylenemissionen mit $ER_{\text{'Elstar'2007}} = 51,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ in der Mittelage und mit $ER_{\text{'Elstar'2007}} = 47 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ in der Tallage detektiert (Anhang A4). Dies ist durch den geringen Probenumfang im ersten Jahr zu erklären. Außerdem hat vielleicht ein verfrühter Erntezeitpunkt der Aktivierung des Nachreifeprozesses der Hangäpfel entgegengewirkt. Die Ethylenbildung sollte schon vor der Ernte begonnen haben, da sich das Phytohormon autokatalytisch beeinflusst.

Im Jahr 2008 ist die Nachreifedauer über mehrere Erntezeitpunkte in einer kontinuierlichen Reihenfolge dokumentiert worden. Um gleichmäßige Umweltbedingungen gewährleisten zu können, wurden die 'Elstar'-Äpfel ausschließlich von den Apfelbäumen im Tal-Bereich geerntet. Die graphische Darstellung der Lagerungsversuche im Jahr 2008 (Abbildung 25) zeigt deutlich, dass sich die Nachreife der Mitte August geernteten Äpfel verzögert. Die Ethylenbildung $ER_{\text{'Elstar'2008}} = 0,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ kann bei den Mitte August geernteten Äpfel nach 13 Tagen detektiert werden. Bei den Anfang September geernteten 'Elstar'-Äpfeln beginnt der Nachreifeprozess nach sechs Tagen ($ER_{\text{'Elstar'2008}} = 0,9 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$), hingegen reifen die Ende September geernteten Äpfel sofort nach (2 Tage, $ER_{\text{'Elstar'2008}} = 0,8 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$). Die Untersuchung des Nachreifeverhaltens der 'Elstar'-Äpfel wurde nach der Detektion von Fäulnis bzw. Schimmel beendet. Die bei den simulierten Lagerungsversuchen im Jahr 2008 ermittelten Ethylenemissionsraten sind mit ihrer Anzahl der Lagerungstage in der folgenden Tabelle 13 und im Anhang A5 abgebildet.

Tabelle 13 Ethylenemissionsraten im Nachreifeprozess der Apfelsorte 'Elstar'

Erntezeitpunkt	Lagerung in Tagen	Ethylenemissionsrate in $\mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$
21.08.2008	40	13,7
28.08.2008	97	5,2
04.09.2008	90	6,5
25.09.2008	69	5,0
17.10.2008	49	5,5

Bei der Apfelsorte 'Elstar' sind die geringen Ethylenemissionsraten (Tabelle 13) im Jahr 2008 ebenfalls auf die frühe Fruchtreife zurückzuführen. Die in dem „überreifen“ Zustand auftretende Wachsschicht der Apfelschale hemmt die Emission des Reifegases Ethylen.

Vergleichend zu der Ethylenabgabe bei dem Apfel 'Elstar' wird der Nachreifeprozess der Sorte 'Pinova' in Abbildung 26 betrachtet.

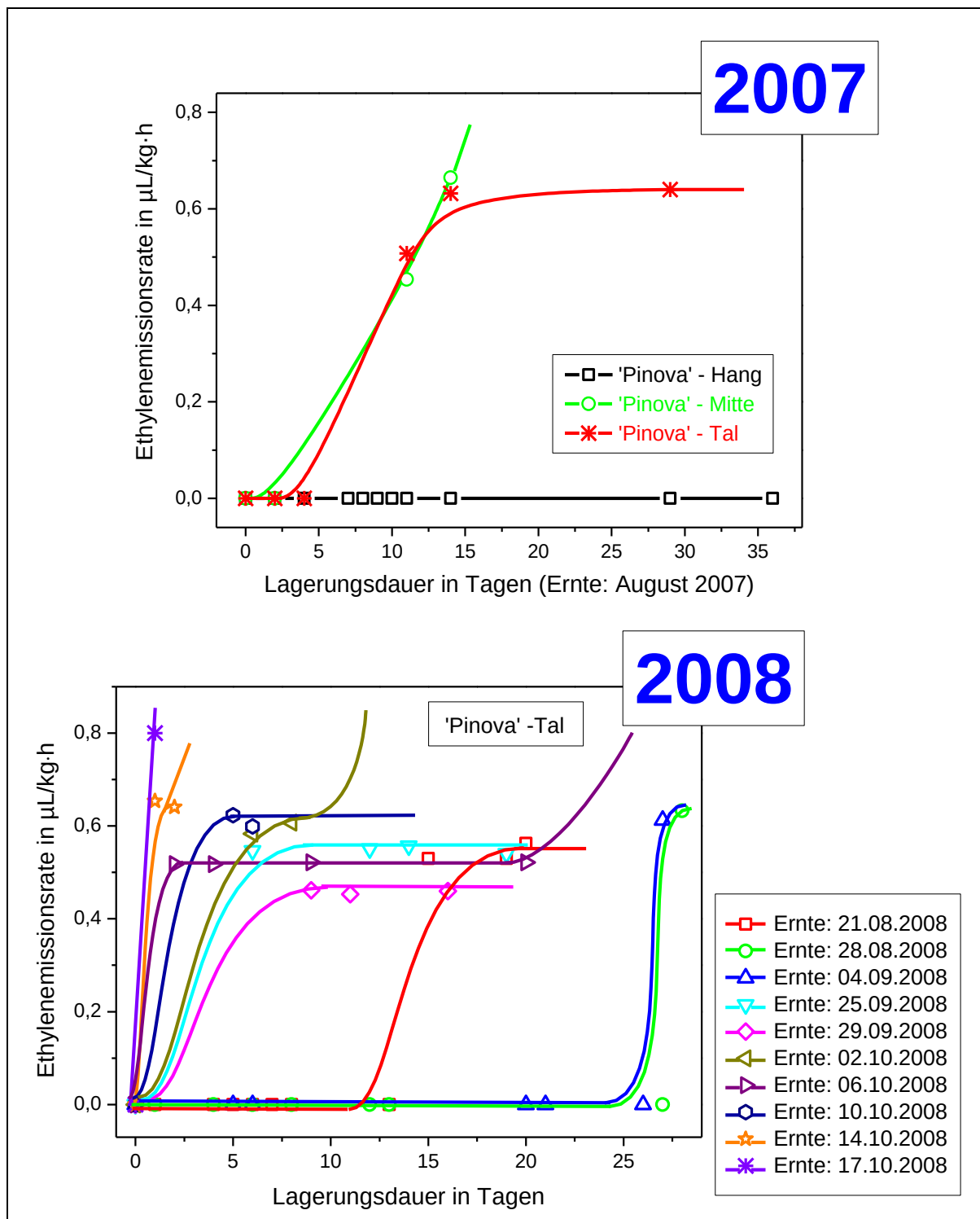


Abbildung 26 Lagerung 'Pinova'.

Die Ethylenanalysen im Jahr 2007 zeigen bei den Äpfeln in den Mitte- und Tallagen einen Reifebeginn mit einer Ethylenemissionsrate $ER_{\text{'Pinova' } 2007} = 0,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nach elf Tagen. Bei den Äpfeln der Hanglage kann das Reifegas nach der Ernte nicht nachgewiesen werden. Die

geringen Ethylenemissionsraten bis $ER_{\text{'Pinova'2007}} = 0,7 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nach 29 Tagen sind auf den frühen Erntezeitpunkt zurückzuführen. Wie bei den parallel durchgeführten Untersuchungen des Kerngehäuses beginnt der Reifeprozess des Spätapfels 'Pinova' erst Anfang Oktober. Somit ist bei den zu untersuchenden Äpfeln die Bildung des Reifegases Ethylens bis zu dem Erntezeitpunkt Anfang August 2007 nicht angeregt worden. Die Analyse des Nachreifeverhaltens über die Ethylenbildung im Apfel wurde unter den gleichen Lagerungsbedingungen im Jahr 2008 wiederholt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen des Nachreifeverhaltens im Jahr 2008 bestätigen die Ergebnisse des vorangegangenen Jahres. Eine deutlich erkennbare Ethylenbildung setzt bei dem zu untersuchenden Apfel 'Pinova' der Tallage erst ab Anfang Oktober ein (Abbildung 26). In dem Zeitraum von Mitte bis Ende September werden nach 15 Tagen geringe Ethylenemissionsraten mit $ER_{\text{'Pinova'2008}} = 0,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ bestimmt. Anfang Oktober werden Ethylenemissionsraten mit $ER_{\text{'Pinova'2008}} = 0,6 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nach sechs Tagen, mit $ER_{\text{'Pinova'2008}} = 2,0 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nach 14 Tagen und mit $ER_{\text{'Pinova'2008}} = 10,2 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ nach 53 Tagen ermittelt (Anhang A6). Bei den Mitte Oktober geernteten Äpfeln liegt die Ethylenemission nach einem Tag bei $ER_{\text{'Pinova'2008}} = 0,8 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ und nach 49 Tagen bei $ER_{\text{'Pinova'2008}} = 4,8 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$. Es ist erneut festzustellen, dass der Nachreifeprozess erheblich vom Erntezeitpunkt beeinflusst wird.

Die folgende Tabelle 14 und Anhang A6 zeigen die ermittelten Ethylenemissionsraten des Apfels 'Pinova' bis zum Beginn von Schimmelbildung und Fäulnis.

Tabelle 14 Ethylenemissionsraten im Nachreifeprozess der Apfelsorte 'Pinova'

Erntezeitpunkt	Lagerung in Tagen	Ethylenemissionsrate in $\mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$
21.08.2008	40	0,6
28.08.2008	97	0,6
04.09.2008	90	0,6
25.09.2008	69	0,6
29.09.2008	65	0,5
02.10.2008	64	9,5
06.10.2008	60	4,8
10.10.2008	56	0,7
14.10.2008	52	3,5
17.10.2008	49	4,8

Die Literatur gibt Gehalte für die Ethylenproduktion bei ausgewählten Äpfeln während des Lagerungsprozesses von $ER_{Lit} > 100 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ an. Diese Konzentrationen werden für die Apfelsorten 'Yellow Newtown', 'Grimes Golden' und 'McIntosh' dokumentiert (Properties and Recommended Conditions for Storage of Fresh Fruits and Vegetables, 2002). Für die Ethylenemissionen der Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova' sind keine Literaturdaten bekannt. Somit wurden bei den durchgeführten Untersuchungen erstmalig Ethylenemissionsraten für den Apfel 'Elstar' bis $ER_{maxE} = 51,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ und für den Apfel 'Pinova' bis $ER_{maxP} = 10,2 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ ermittelt.

Als eine mögliche Ursache der zu den Literaturangaben abweichenden Ergebnisse sind die verschiedenen Lagerungsbedingungen zu nennen. Die Untersuchungen des Nachernteverhaltens der Äpfel wurden unter verkürzten Lagerzeiten (40 bis 90 Tage) und nicht kontinuierlichen Lagerungsbedingungen ($U_W = 55 \pm 5 \%$, $T = 20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Außerdem sind die Ethylenemissionen in einem simulierten Lagerungssystem mit geschlossenen Gläsern bestimmt worden.

Des Weiteren ist die Unsicherheit der gaschromatographischen Methode mit einer gasdichten Injektionsspritze von $u_{\text{Injektionsspritze}} \approx \pm 1 \%$ zu beachten. Durch die manuelle Probenahme und Injektion muss ein zusätzlicher Unsicherheitsbeitrag einbezogen werden. Es ergibt sich eine Gesamtunsicherheit $u_{\text{Gesamtinjektion}} \approx \pm 15 \%$.

6.1.2 Opto-chemischer Reifeindikator

Mit einer präzisen Dokumentation der Ethylenemission kann der Reifeprozess entlang der Transportkette überwacht werden. Dazu sind entweder eine manuelle Probenahme und die Analyse der Probe im Labor mit der GC oder die Verwendung kostenintensiver Ethylensensoren notwendig. Zum Online-Monitoring der Ethylenemission ist ein kostengünstiger opto-chemischer Reifeindikator entwickelt worden. Bei dem neu entwickelten opto-chemischen Reifeindikator wird die Reduktionswirkung (reaktive Doppelbindung) des Ethylens an Molybdän-Chromophoren genutzt. Die weiß bis hellgelb gefärbten Peroxomolybdate reagieren mit zunehmender Ethyleneinwirkung über eine hellblaue zu einer intensiv blau gefärbten Molybdänverbindung (Molybdänblau). In Abbildung 27 sind mikroskopische Aufnahmen der Reifeindikatoren vor und nach Beginn des Reifeprozesses von Äpfeln dargestellt.

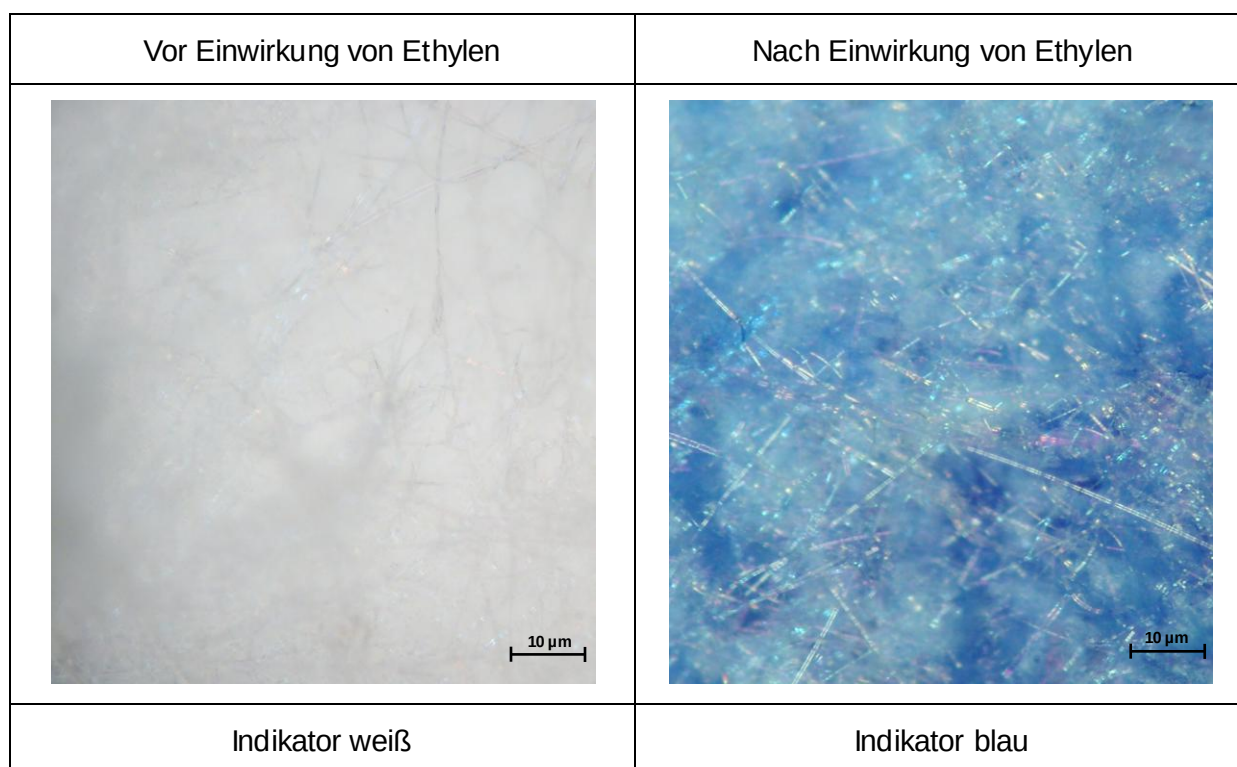


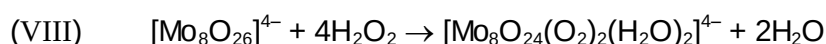
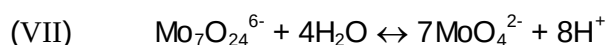
Abbildung 27 Mikroskopische Aufnahme der Indikatoren.

Darstellung des opto-chemischen Reifeindikators

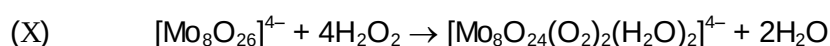
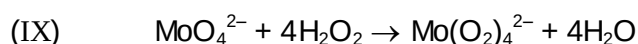
Die opto-chemischen Reifeindikatoren sind unter den im experimentellen Teil (Kapitel 5.1.1) beschriebenen Bedingungen entwickelt und präpariert worden. Zur Herstellung der Chromophorlösung wurde als Hauptreagenz eine Ammoniumheptamolybdatlösung verwendet.

Die bei der Farbänderung der Molybdänoxide ablaufenden chemischen Reaktionen mit Ethylen sind nicht vollständig bekannt und werden gegenwärtig im Detail noch untersucht

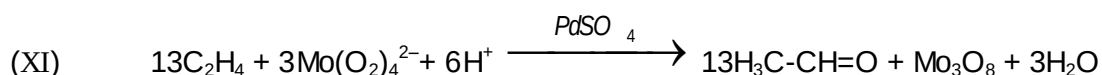
(De-Liang et al., 2010). Im sauren Medium ($\text{pH} < 7$) bilden wässrige Ammoniummolybdatverbindungen unter Ammoniakabspaltung ein instabiles Gleichgewichtsgemisch aus verschiedenen Molybdaten, Polymolybdaten bzw. -Hydraten, wie $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ oder $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ (VII, VIII) (Holleman et al., 1995; Kim et al., 2006; Klein et al., 2006). Deren Anteil im Gleichgewichtsgemisch ändert sich in Abhängigkeit vom Mo/ H_2O -Verhältnis und dem pH-Wert (Pope, 1983).

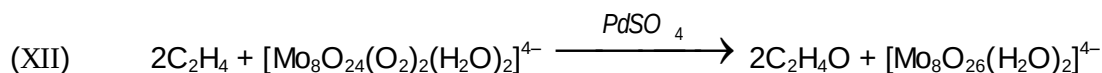


Die auf Isopolymolybdaten basierenden Farbindikatoren sind sensitiv gegen diverse andere reduzierende Substanzen. Ebenfalls können Licht, Temperatur und Luftfeuchtigkeit die Farb-reaktion beeinflussen. Dies kann zu einer geringen Stabilität oder unerwünschten Verfärbungen bereits ohne die Gegenwart von Ethylen führen. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass durch den Einsatz von Peroxymolybdaten stabile und robuste Reifeindikatoren hergestellt werden können. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid, durch das auch die Umwandlungs- und Zusammenlagerungsprozesse der Polymolybdate inhibiert werden, führt dann zur Bildung von Peroxomolybdaten. Die Bildung verschiedener Peroxymolybdate in Abhängigkeit vom pH-Wert kann durch die folgenden Gleichungen (IX) und (X) beispielhaft beschrieben werden (Holleman et al., 1995; Kim et al., 2006; Klein et al., 2006):

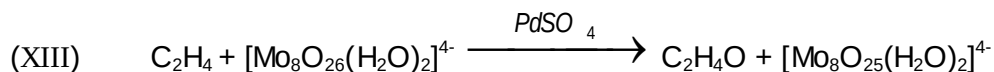


Das Peroxomolybdat MoO_4^{2-} bildet sich bei einem pH-Wert < 1 , während aus einer sauren Ammoniummolybdatlösung bei pH 1,5 bis 2,8 $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausgefällt wird (Trysberg & Stomberg, 1981). Das Peroxomolybdat tendiert dann zu höheren Koordinationszahlen, was zur Bildung von reaktionsträgen Dihydrat-Komplexen führen kann. Durch die anschließende Zugabe von Palladiumsulfat wird die Reaktionsfähigkeit der Molybdatlösung wieder erhöht, denn Palladium(II)-Ionen wirken bei der Reduktion von Molybdän durch Ethylen katalytisch. Der Einfluss von Ethylen führt dann zu einer Zersetzung des Peroxomolybdates zu einem blau kolorierten Chromophor (XI, XII) (Holleman et al., 1995; Kim et al., 2006; Klein et al., 2006).





Danach erfolgt bei dem entstandenen $[Mo_8O_{26}(H_2O)_2]^{4-}$ eine partielle Reduktion von Molybdän (VI) zu verschiedenen Spezies mit gemischten Oxidationszuständen (XIII).



Für Molybdänblau sind natürlich auch weitere, komplexere Arten mit einer relativen Molmasse von mehr als 800, wie $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{(25 \pm 5)-}$ (Müller et al., 1995), und Molybdänionen mit verschiedenen intermediären Oxidationszuständen, wie $MoO_2(OH)$, Mo_3O_8 , $Mo_4O_{10}(OH)_2$, Mo_4O_{11} , bekannt (Csanyi, 1989). Dennoch ist die Reduktion der Molybdän(VI)-Ionen durch Ethylen bei den Peroxymolybdaten im Vergleich zu den Polymolybdaten verzögert. Dies kann durch eine höhere, protektive Sauerstoffkoordinierung der Molybdänionen verursacht werden (Zhou et al., 2004). Außerdem findet eine frühzeitige Reaktion von Ethylen mit der Peroxygruppe statt.

Laut Literaturangaben sollen dann für das Molybdän in der nichtstöchiometrischen Hydroxid-Oxid-Spezies (Molybdänblau) Oxidationszahlen zwischen +5 und +6 vorliegen (Hollemann et al., 1995; Riedel, 1990). Um dies zu verifizieren, wurden nähere Untersuchungen zu den in der Literatur angegebenen Oxidationsstufen mittels Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) durchgeführt.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden ein Material bzw. dessen Oberfläche in Bezug auf die Elementzusammensetzung und dessen chemischen Bindungszustand analysiert. Durch die Röntgenstrahlen werden energiereiche Elektronen in ihren Bahnen angeregt, transportiert und herausgeschleudert. Mit der dabei detektierten kinetischen Energie E_{kin} dieser Elektronen lässt sich die Bindungsenergie BE bestimmen:

$$(11) \quad \boxed{BE = h \cdot \nu - E_{kin}}$$

BE Bindungsenergie der Elektronen

$h\nu$ Energie der Röntgenstrahlen

E_{kin} kinetische Energie der „ausgetretenen“ Elektronen

Die Bindungsenergie BE ist charakteristisch für das Orbital des Atoms, aus dem das Elektron stammt. Sie ist abhängig von der Elektronegativität, der Kristallstruktur und dem Bindungspartner (Hüfner, 2003).

In den erhaltenen ESCA-Spektren treten aufgrund der Wechselwirkung des Bahndrehimpulses eines Elektrons in einem Atom mit dem Spin des Elektrons die p-, d- und f-Photoelektronenlinien als Doublett auf. Durch diese Spin-Bahn-Kopplung kann der Betrag des Gesamtdrehimpulses die Werte $\pm 1/2$ annehmen. In den p- und d-Orbitalen entsprechen dann die Bezeichnungen $3/2$ bzw. $5/2$ den Gesamtdrehimpulsen des jeweiligen Elektrons in einem Flächenverhältnis von 1:2 oder 2:3 (Barr, 1994; Briggs & Seah, 1990; Moulder et al., 1992).

Bei der Analyse des in Abbildung 27 dargestellten ungefärbten Indikators wurden für das Molybdän- $3p_{3/2}$ -Orbital Bindungsenergien von $BE(\text{Mo } 3p_{3/2}) = 398,5 \text{ eV}$ bis $BE(\text{Mo } 3p_{3/2}) = 402,5 \text{ eV}$ detektiert. Die Bindungsenergie $BE(\text{Mo } 3p_{3/2}) = 398,5 \text{ eV}$ entspricht der in der Literatur (Barr et al., 1983) angegebenen Oxidationszahl +6. Diese Oxidationszahl weist das Molybdän in $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ oder MoO_3 auf. Für das Molybdän mit der Oxidationszahl +4 (MoO_2) wird eine Bindungsenergie $BE(\text{Mo } 3p_{3/2}) = 396,1 \text{ eV}$ festgelegt (Sarma & Rao, 1980). Im Gegensatz zu den ungefärbten ergibt dann die ESCA der Molybdänblau-gefärbten Indikatoren (Abbildung 27) für das Molybdän- $3p_{3/2}$ -Orbital die Bindungsenergie $BE(\text{Mo } 3p_{3/2}) = 399,8 \text{ eV}$. Dieser Bindungsenergie konnten in der NIST-Datenbank (X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2007) keine Oxidationszahlen zugeordnet werden.

So kann bei Molybdänblau eine eindeutige Aussage zu den vorherrschenden Oxidationszahlen zwischen +5 und +6 nur über das Molybdän- $3d_{5/2}$ -Orbital getroffen werden (Anwar et al., 1989; Anwar et al., 1990; Fiedor et al., 1992; Werfel & Minni, 1983). Die Bestimmung der Bindungsenergie des Mo- $3d_{5/2}$ -Orbitals ist jedoch erheblich durch das Signal des Schwefel-2s-Orbitals behindert (Abbildung 28). Das ermittelte Element Schwefel wird durch die Verwendung von Schwefelsäure bei der Herstellung der angesäuerten Molybdatlösung in das System eingetragen. Um das Molybdän in Molybdänblau dennoch charakterisieren und mit den in der NIST-Datenbank (X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2007) dargestellten Oxidationszahlen vergleichen zu können, sind ESCA mit salzsaurem Molybdän durchgeführt worden. Dazu wurde eine salzsaure Molybdänsäurelösung (MoO_3) mit Zinkgranalien reduziert.

Die Abbildung 29 zeigt das Mo- $3d_{5/2}$ -ESCA-Spektrum der ebenfalls deutlich blau gefärbten schwefelfreien Molybdänverbindung. Die enthaltenen Peaks sind gefittet dargestellt, da es bei oxidierten Spezies zu einer additiven Überlagerung der einzelnen Signale kommt. Durch ein Fit-Programm werden die untergrundkorrigierten Summensignale in die Signale der Spezies zerlegt (Peakentfaltung).

Mit Hilfe der Peakentfaltung werden die zwei Bindungsenergien $BE(\text{Mo } 3d_{5/2}) = 233,40 \text{ eV}$ und $BE(\text{Mo } 3d_{5/2}) = 232,15 \text{ eV}$ ermittelt. Das Intensitätsverhältnis der beiden Bindungszustände ist dabei ca. 4:1. Molybdän mit der Bindungsenergie $BE(\text{Mo } 3d_{5/2}) = 232,15 \text{ eV}$ kann nach der NIST-Datenbank (X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2007) als Mo(VI) interpretiert werden. Der zweite Bindungszustand $BE(\text{Mo } 3d_{5/2}) = 233,40 \text{ eV}$ weist zum Einen bei MoO_3 (Wagner et al., 2007) auf Mo(VI) hin. Zum Anderen wird bei Mo_4O_{11} (Shimoda et al., 1989) der für das Molybdänblau spezifische intermediäre Oxidationszustand zwischen Mo(V) und Mo(VI) für das Molybdän bestimmt.

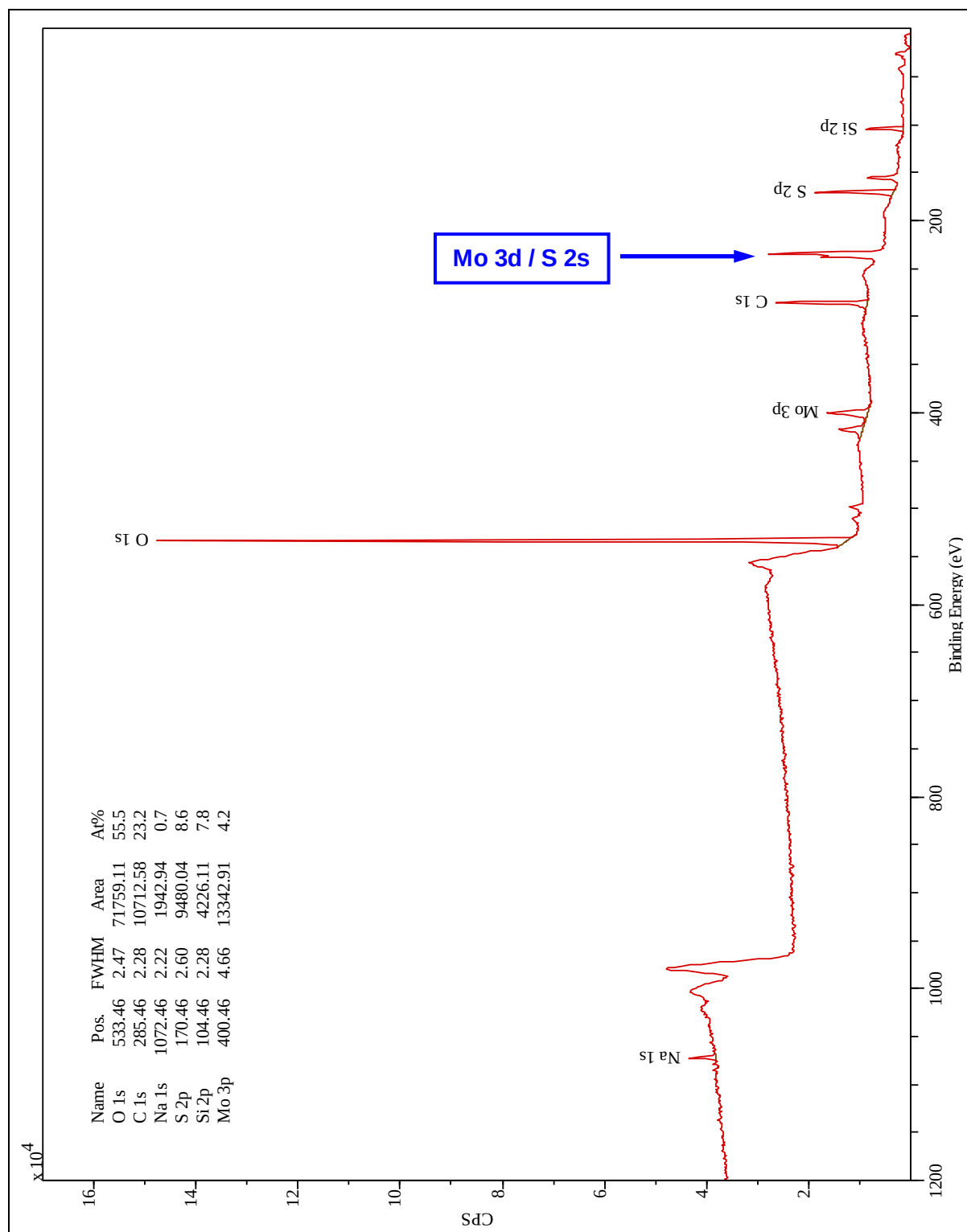
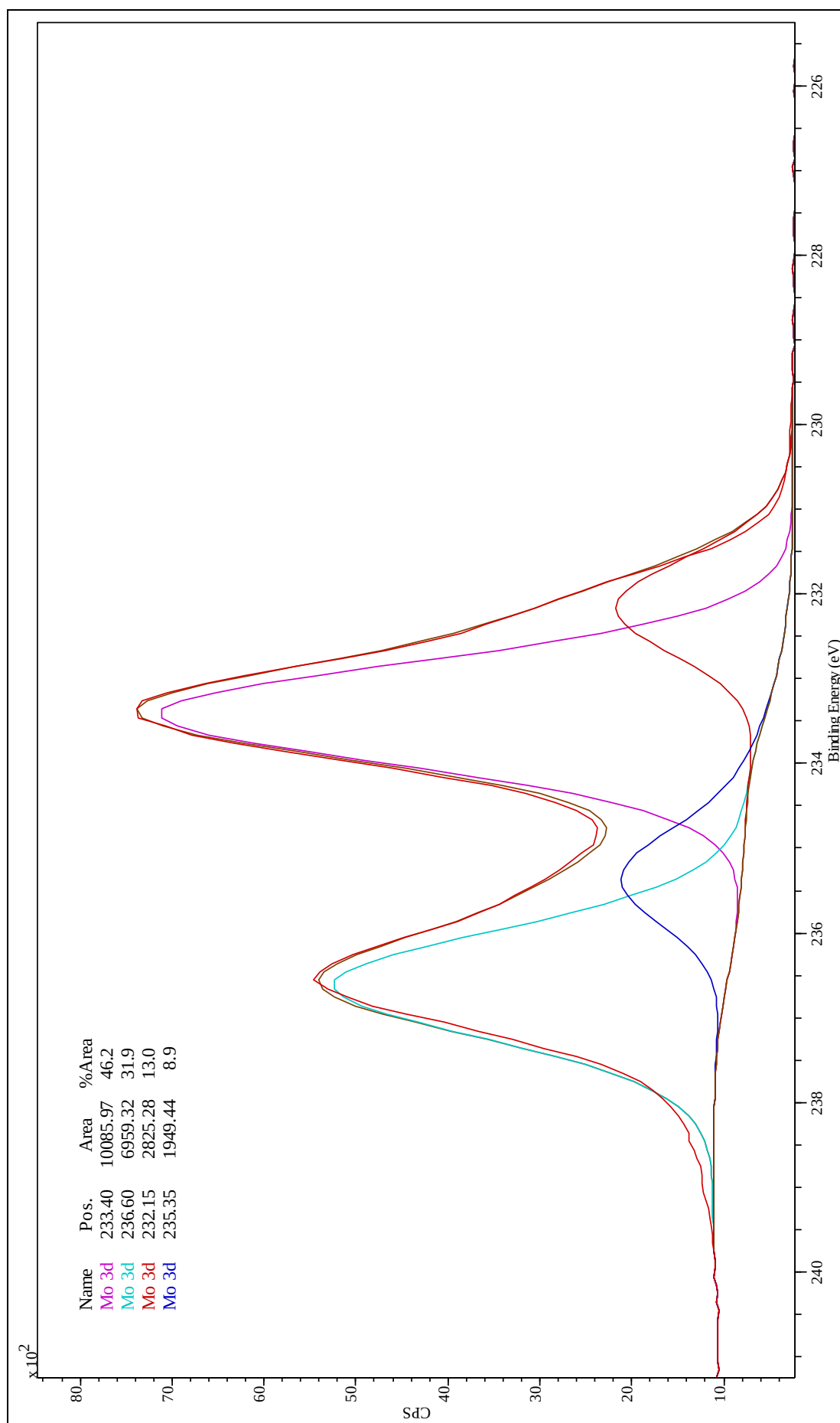


Abbildung 28 ESCA-Spektrum von Molybdänblau, schwefelhaltig.

Abbildung 29 ESCA-Spektrum (gefittet) von Mo 3d_{5/2}, schwefelfrei.

Visualisierung des Reifeverhaltens während der Lagerung von Äpfeln

Das Reifeverhalten von klimakterischen Früchten kann mit Hilfe des Reifeindikators über den zuvor vorgestellten Farbwechsel von weiß oder hellgelb nach blau in Korrelation zur gebildeten Ethylenmenge verfolgt werden. Die Ethylenemission wird dabei unter simulierten Lagerungsbedingungen detektiert. Dazu wurden die 5 L-Analysengläser mit Äpfeln der Sorte 'Royal Gala' bestückt und anschließend verschlossen. Die Ethylenprobenahme erfolgte im Abstand von ca. 20 Stunden mittels gasdichter GC-Injektionsspritze. Mit Hilfe der externen Kalibrierung lassen sich verschiedene Konzentrationen an dem Reifegas gaschromatographisch bestimmen. Die Ethylenemission der Äpfel wurde parallel dazu über den sich in den Gläsern befindlichen opto-chemischen Reifeindikatoren visuell erfasst. Die Farbänderungen des Indikators sind dann mittels eines Farberkennungssensors (Abbildung 30) nach dem $L^*a^*b^*$ -Farbenraum-Modell (DIN 6174:2007-10, 2007) ausgewertet worden.

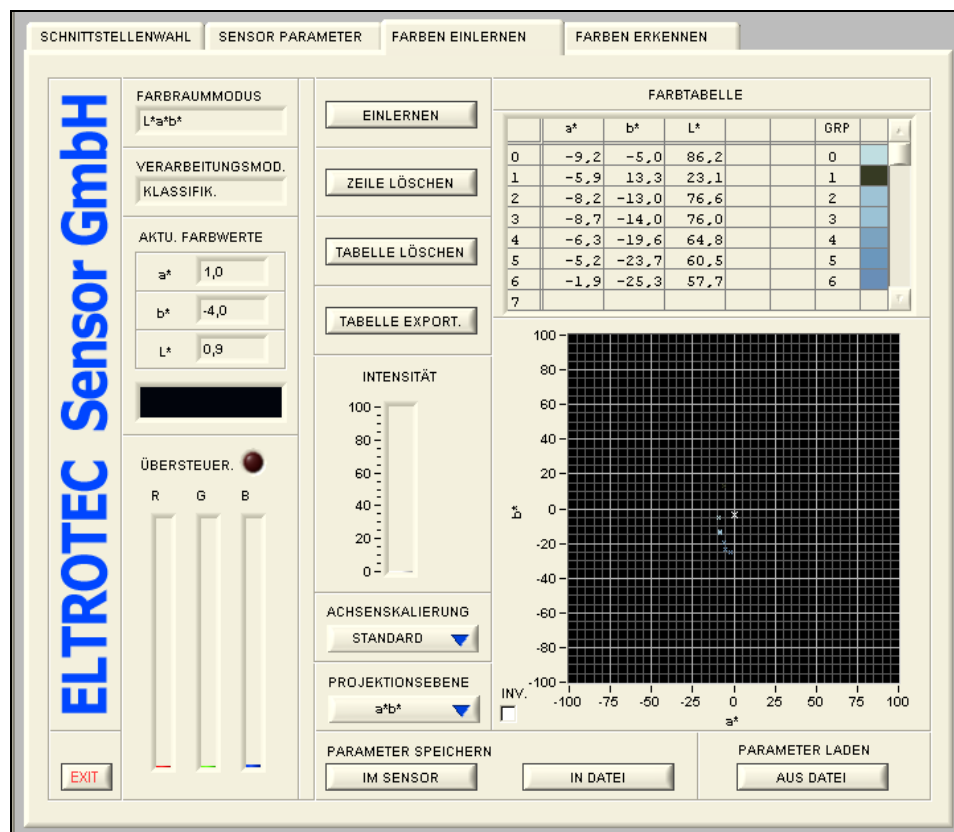


Abbildung 30 Software-Plattform des Farberkennungssensors.

Mit Hilfe der in Abbildung 30 dargestellten Softwareplattform wird der Reifegrad der Äpfel über die mit dem Farberkennungssensor ermittelten unterschiedlich intensiv gefärbten Blaufarbstufen angezeigt. Hierbei ist beispielhaft das Screening des Reifeprozesses über zehn Tage mit dem Reifeindikator 2 (pH 1,45) abgebildet. Die durch die Software erstellte Farbtabelle ermöglicht die Einordnung in den Reifezustand der zu untersuchenden Äpfel. Die Auswertung der Blaufarbstufen erfolgt über die Komponenten b^* und L^* . Die Komponente a^* wird

vernachlässigt, da sie nahezu konstant ist. Die Abhängigkeiten der Farbwechselreaktionen von den Ethylengasgehalten sind in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt.

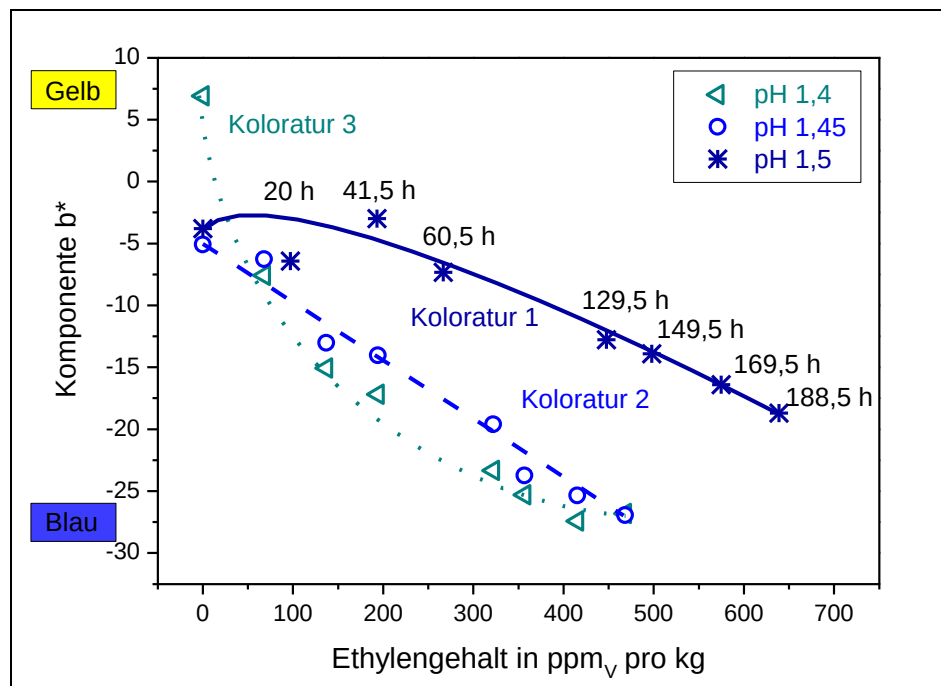


Abbildung 31 Abhängigkeit der Blaufärbung von dem akkumulierten Ethylengehalt.

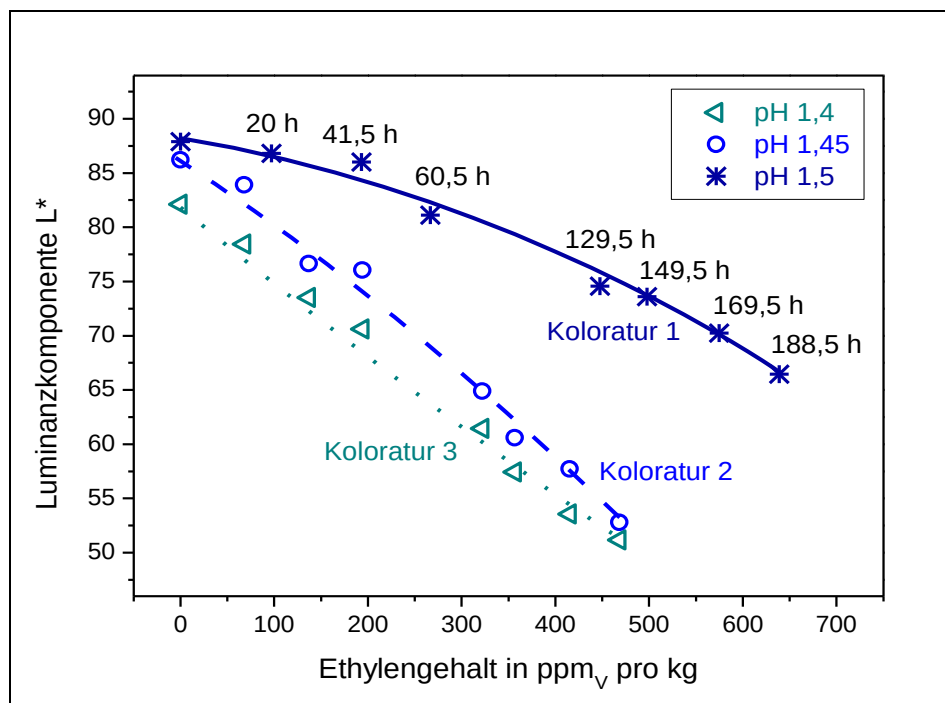


Abbildung 32 Abhängigkeit der Luminanz von dem akkumulierten Ethylengehalt.

Die Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit der Komponente b^* von dem emittierten Ethylengehalt. Bei steigender Reifegasemission sinkt die b^* -Komponente in Richtung Blau. Das gleiche Verhalten zeigt die Luminanzkomponente. Die Luminanzkomponente L^* nimmt ebenso mit steigender Ethylenemission (Abbildung 32) ab, weil sich die Blaufärbung verstärkt (Tabellen 15-17).

Tabelle 15 Opto-chemischer Reifeindikator mit Molybdatlösung pH = 1,5 – Koloratur 1

Ethylengehalt in ppm _v /kg	Lagerungszeit in h	Komponente b^*	Luminanz- komponente L^*
0		-3,8	87,9
97	20	-6,4	86,8
193	41,5	-3,0	86,0
266,7	60,5	-7,3	81,1
447,6	129,5	-12,8	74,6
497,8	149,5	-13,9	73,6
575	169,5	-16,4	70,3
638,8	188,5	-18,7	66,5

Tabelle 16 Opto-chemischer Reifeindikator mit Molybdatlösung pH = 1,45 – Koloratur 2

Ethylengehalt in ppm _v /kg	Lagerungszeit in h	Komponente b^*	Luminanz- komponente L^*
0		-5,1	86,2
68	20	-6,3	83,9
136,9	41,5	-13,0	76,7
194,3	60,5	-14,0	76,1
322,1	129,5	-19,6	64,9
356,7	149,5	-23,7	60,6
415,5	169,5	-25,4	57,7
468,4	188,5	-26,9	52,8

Tabelle 17 Opto-chemischer Reifeindikator mit Molybdatlösung pH = 1,4 – Koloratur 3

Ethylengehalt in ppm _V /kg	Lagerungszeit in h	Komponente b*	Luminanz- komponente L*
0		6,9	82,1
68	20	-7,6	78,4
136,9	41,5	-15,1	73,5
194,3	60,5	-17,2	70,6
322,1	129,5	-23,3	61,4
356,7	149,5	-25,3	57,4
415,5	169,5	-27,4	53,6
468,4	188,5	-26,8	51,2

Die Sensitivität der verwendeten Chromophore wird durch die unterschiedlichen pH-Werte beeinflusst. Bei einer Molybdatlösung mit pH = 1,5 verschiebt sich nach einem akkumulierten Ethylengehalt von $c_{\text{Ethylen}} = 497,8 \text{ ppm}_V/\text{kg}$ Apfel die b*-Komponente von $b^* = -3,8$ auf $b^* = -13,9$; während die Luminanz von $L^* = 87,9$ auf $L^* = 73,6$ sinkt. Nach weiteren 40 Stunden nehmen b* und L* proportional zur gebildeten Ethylenmenge ab. Für pH = 1,45 sind die b*-Komponente mit $b^* = -5,61 \rightarrow b^* = -26,9$ und die Luminanz mit $L^* = 86,2 \rightarrow L^* = 52,8$ nach einer Ethylenemission von $c_{\text{Ethylen}} = 468,4 \text{ ppm}_V/\text{kg}$ detektiert worden. Der Reifeindikator bei pH = 1,4 zeigt bei einer akkumulierten Ethylenendosis von $c_{\text{Ethylen}} = 468,4 \text{ ppm}_V/\text{kg}$ eine Abnahme der b-Komponente von $b^* = 6,9$ auf $b^* = -26,8$ und eine Verringerung der Luminanz von $L^* = 82,1$ auf $L^* = 51,2$.

Bei gleicher Ethylenemission und gleicher Lagerungsdauer ist die Molybdatlösungen mit pH = 1,5 (Koloratur 1) weniger intensiv blau gefärbt (höhere b*-Komponente, höherer Luminanzwert) als die Farblösungen 1 und 2 mit niedrigeren pH-Werten. Die deutlich sichtbaren Bläufärbungen bei den Reifeindikatoren mit den Molybdatlösungen pH = 1,4 und pH = 1,45 lassen auf höhere Konzentrationen an Molybdänblau schließen. Das dabei gebildete Molybdänblau erlaubt Rückschlüsse auf die Ethylenemission während des Reifeprozesses. Also kann mit Hilfe der variablen Reifeindikatoren in Abhängigkeit der zu erwartenden Ethylenemission das Reifeverhalten von klimakterischen Früchten kontinuierlich charakterisiert werden. Das Monitoring der beschriebenen Farbwechselreaktionen von weiß oder hellgelb nach blau kann einen Beitrag zur Transparenz entlang der Wertschöpfungskette leisten. Durch diese erhaltenen Informationen können Qualitätsverluste im Nachernteprozess vermieden werden.

Visualisierung des Reifeverhaltens in Korrelation zur deskriptiven Lebensmittel-sensorik

Das durch den opto-chemischen Reifeindikator charakterisierte Reifeverhalten von klimakterischen Früchten wird mit Hilfe der deskriptiven Lebensmittelsensorik validiert. Die Sensorik in der Lebensmittelanalytik beschäftigt sich mit der Bewertung von Eigenschaften mit den Sinnesorganen. Dabei werden bei der Lebensmittelprüfung der Gesichts-, der Tast-, der Geruchs-, der Geschmacks- und der Gehörsinn angewendet.

Die sensorische Prüfung ist innerhalb der Lebensmitteluntersuchung methodisch eine eigenständige Analyse, die in ihrer Bedeutung anderen analytischen Untersuchungsmethoden entspricht und in ihrer Wertstellung gleichrangig ist. Bei der beschreibenden Lebensmittelprüfung (deskriptive Sensorik) wird eine Probe oder ein Produkt sensorisch begutachtet und einfach beschrieben. Ziel der deskriptiven Lebensmittelprüfung ist die neutrale Beschreibung von sensorischen Produkteigenschaften und -eindrücken. Reguläre Prüfverfahren basieren auf der „Einfach Beschreibenden Prüfung“, welche nach § 64 Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) und als DIN-Norm DIN 10964 definiert ist. Diese Prüfung umfasst eine Beschreibung der äußeren Beschaffenheit zur späteren Identifizierung und eine Beschreibung des Geruchs. Bei nahezu allen Proben erfolgt außerdem eine Beschreibung des Geschmacks (DIN 10964:1996-02, 1996).

Die Korrelation zwischen dem Reifeindikator und der sensorischen Wahrnehmung ist unter Verwendung von un- bis überreifen Äpfeln der Sorte 'Golden Delicious' analysiert worden. Zur Bestimmung des Reifegasgehaltes wird jeweils ein opto-chemischer Reifeindikator an den zu untersuchenden Äpfeln fixiert (Indikatoretikett). Dabei sind Reifeindikatoren mit den verschiedenen Molybdatlösungen pH 1,4, pH 1,45 und pH 1,5 verwendet worden. Zum Vergleich wird der Ethylengehalt zusätzlich gaschromatographisch bestimmt. Dazu wurde das Ethylen direkt aus dem Kerngehäuse entnommen, da die Korrelation zwischen dem individuellen Ethylengehalt, der Farbänderung des Reifeindikators und der sensorischen Wahrnehmung untersucht werden soll.

Die Probenahme zur Ethylenbestimmung erfolgt parallel zur sensorischen Prüfung im Abstand von zwei Tagen. Mit Hilfe der externen GC-Kalibrierung und der visuellen Erfassung der opto-chemischen Reifeindikatoren sind verschiedene Reifegasgehalte ermittelt und ausgewertet worden. Die gaschromatographisch bestimmten Ethylengehalte sind in Abbildung 33 dargestellt. Dabei ist die Abhängigkeit der Ethylenbildung von der Dauer der Lagerung deutlich zu erkennen.

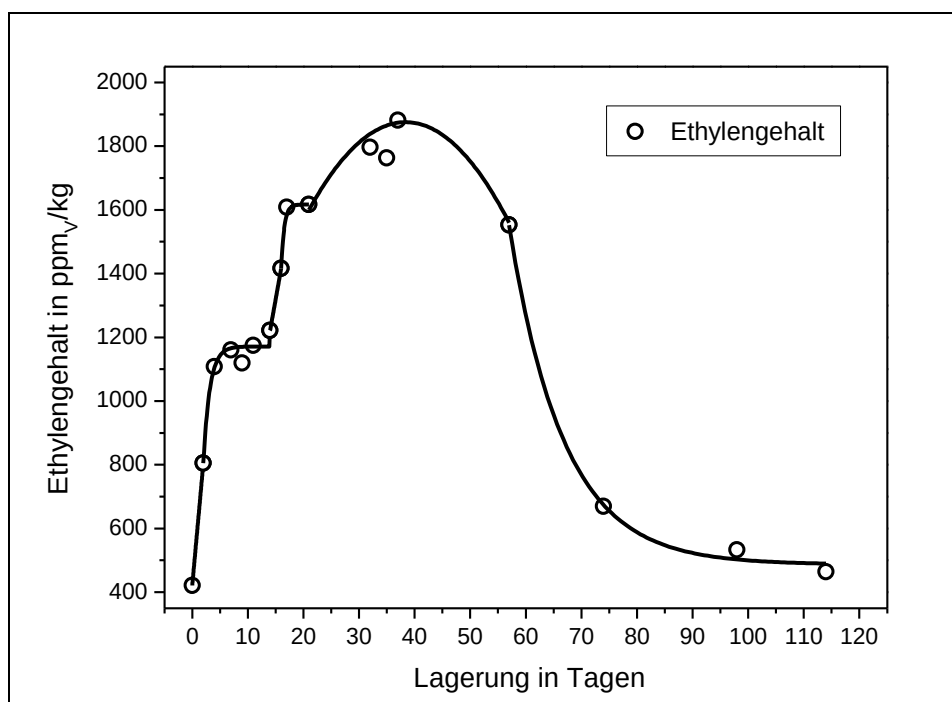


Abbildung 33 Ermittelter Ethylengehalt der Apfelsorte 'Golden Delicious'.

Für die deskriptive Lebensmittelprüfung sind nach der DIN 10964 „Einfach Beschreibende Prüfung“ durch zehn ausgewählte Probanden in einem Zeitraum von 37 Tagen die äußere Beschaffenheit, der Geruch und der Geschmack beschrieben und beurteilt worden. Zusätzlich wurde der vorherrschende Reifezustand eingeschätzt. Die im Anhang A7 abgebildete Statusbeschreibung der Äpfel ermöglicht eine spätere Bewertung und Vergleichbarkeit der Reifeindikatoren.

Die sensorische Lebensmittelprüfung umfasst unter dem Aspekt der äußeren Beschaffenheit eine Begutachtung der Form, der Farbe sowohl im natürlichen als auch im angeschnittenen Zustand und der Konsistenz der Schale und des Fruchtfleisches. Der Geruch ist ebenfalls hinsichtlich der Darreichungsform, ob in natürlicher oder aufgeschnittener Form, untersucht worden. Nach einer allgemeinen Abschätzung des Apfelgeschmacks wurden die Geschmacksrichtungen süß, sauer, bitter, aromatisch und saftig beurteilt. Dabei können die in definierbare Qualitätskriterien unterscheidbaren Eigenschaften auf einer Skala von eins bis fünf eingestuft werden.

Damit ergeben sich für die Qualitätskriterien Konsistenz der Schale, Konsistenz des Fruchtfleisches und die Geschmacksvarianten süß, sauer, bitter, aromatisch und saftig die in Abbildung 34 dargestellten Zusammenhänge. Da die Äpfel wenig sauer oder bitter sind und sich somit während der Untersuchung dazu kaum Unterschiede zeigen, werden diese Geschmackskriterien in der Auswertung der sensorischen Prüfung vernachlässigt.

Die Auswertung der sensorischen Apfelprüfung hinsichtlich der äußeren Beschaffenheit ergibt für die Apfelsorte 'Golden Delicious' eine kugelige bis hochgebaut-konische Form (Apfel-formen, 2009).

Während des Reifens der Äpfel verändert sich die Farbe der Schale (natürlicher Zustand) von hellgrün nach gelb-orange, während das Fruchtfleisch (aufgeschnittener Zustand) anhaltend weiß bis hellgelb bleibt. Die feste Konsistenz der Schale und des Fruchtfleisches nimmt ab. Der Festigkeitsgrad verändert sich von „fest“ nach „soft, schrumpelig“. Für die graphische Darstellung wird daraus der Weichheitsgrad auf einer Skala von eins bis fünf definiert. Dieser Weichheitsgrad steigt für die Schale von 1 auf 4,8 und für das Fruchtfleisch von 1 auf 4,5.

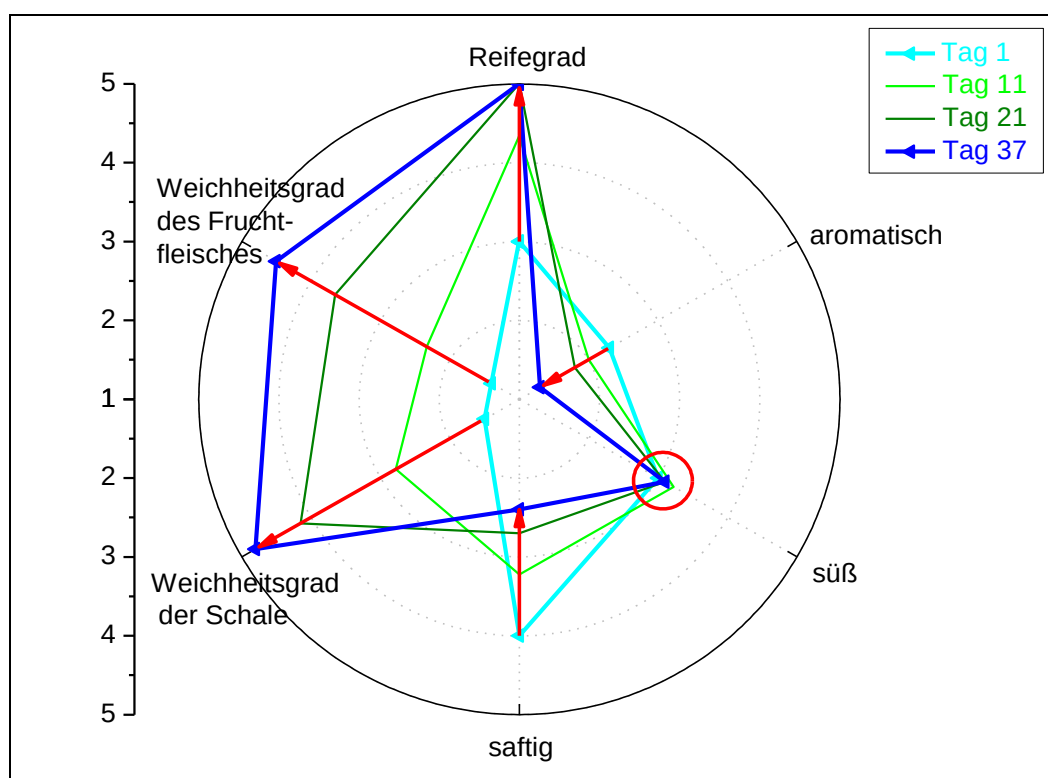


Abbildung 34 Auswertung Apfelsorte 'Golden Delicious' nach den sensorischen Qualitätsstufen 1 → 5.

Wie in Abbildung 35 dargestellt, geht die subjektive Beurteilung der Apfelkonsistenz durch die Probanden mit dem Anstieg des Ethylengehaltes während der Lagerung einher. Durch die Analyse der Konsistenz wird der Wasserverlust der Äpfel während des Reife- und damit einhergehend der Seneszenz verdeutlicht. Die Seneszenz wird außerdem durch den wahrgenommenen Geruch bestätigt. Sowohl der äußere (Schale) als auch der innere Geruch (Fruchtfleisch) verändern sich von „aromatisch und frisch“ zu „muffig, alt und pappig“.

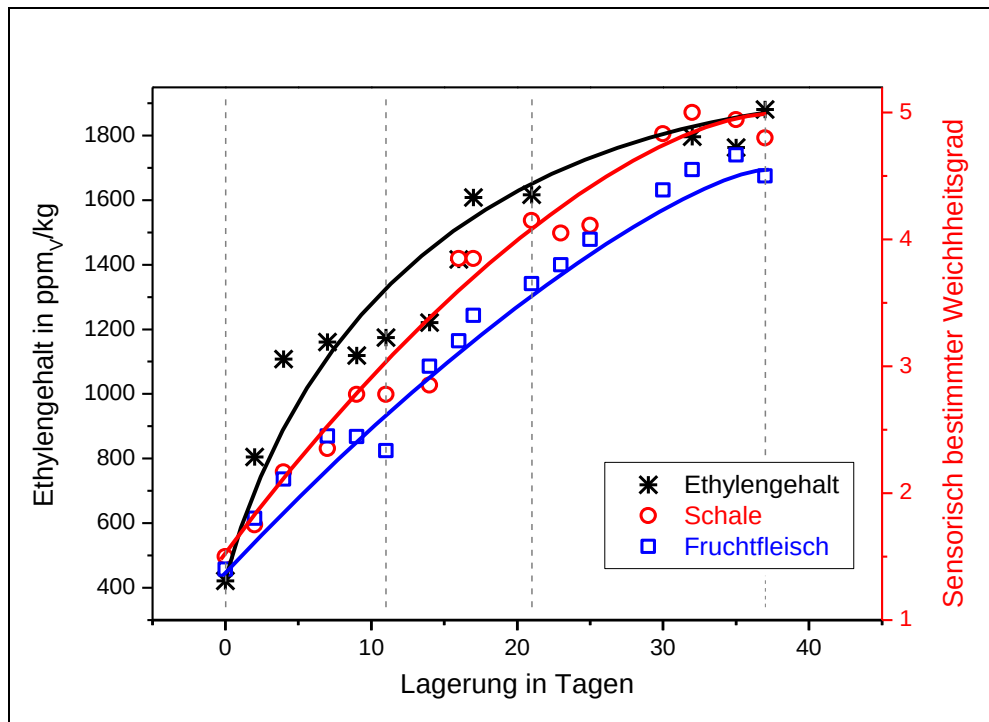


Abbildung 35 Apfelsorte 'Golden Delicious': Vergleich Ethylengehalt und Konsistenz.

Die Analyse der geschmacklichen Eigenschaften süß, aromatisch und saftig nach der Skaleneinteilung eins bis fünf beweist ebenfalls den Fortschritt im Reifeprozess. Zu Beginn der Untersuchung werden die Äpfel als „süß, knackig und fruchtig“ eingeschätzt, hingegen weist die Beurteilung am Ende in Richtung „mehlig, muffig/alt, süß und pelzig“. Dazu zeigt die Abbildung 34 eine stufenweise Abnahme des Aromas von 2,5 auf 1,7 und der Saftigkeit von 4,5 auf 2,6. Bei der abschließenden Beurteilung der Äpfel hinsichtlich ihres Aromas ist ein leicht abnehmender Trend zu erkennen.

Der sensorische Aromatest ist allerdings starken Streuungen unterlegen, da die sehr subjektive Bewertung des aromatischen Aspekts aufgrund der unterschiedlichen sinnlichen Wahrnehmungen der Probanden vorgenommen wurde. Dagegen ist der starke Qualitätsverlust in Bezug auf die Saftigkeit auf den zunehmenden Wasserverlust der Äpfel zurückzuführen. Mit fortschreitender Reifung nimmt die Festigkeit, durch die Probanden als Weichheitsgrad geprüft, der Probe ab und das geschmackliche Empfinden sinkt in Richtung der minimalen Skalenstufe.

Der Zusammenhang zwischen dem ermittelten Reifegasgehalt und den sensorischen Geschmackskriterien wird in Abbildung 36 demonstriert. Hierbei ist zu erkennen, dass der süße Geschmack des Apfels während der sensorischen Untersuchung nahezu konstant bleibt. Dieses Qualitätsmerkmal ist typisch für die Apfelsorte 'Golden Delicious'. Laut Literaturangaben (Bundessortenamt, 2000) ist der Winterapfel 'Golden Delicious' durch einen gleich bleibenden süßaromatischen Geschmack gekennzeichnet.

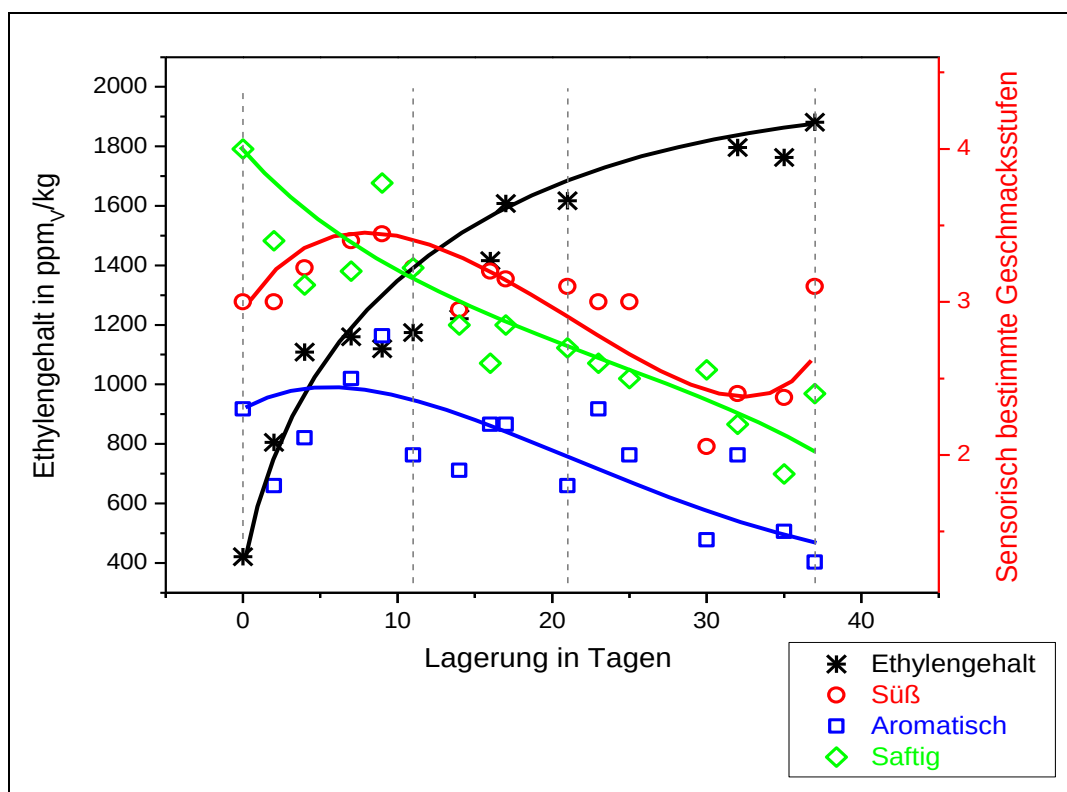


Abbildung 36 Apfelsorte 'Golden Delicious': Vergleich Ethylengehalt und Geschmackskriterien.

Die folgende Abbildung 37 zeigt den Vergleich zwischen der sich bildenden Ethylenkonzentration und dem subjektiv bewerteten Reifegrad durch die Probanden. Dazu beurteilten die Probanden den Reifegrad der jeweiligen Äpfel auf einer Skala von eins bis fünf.

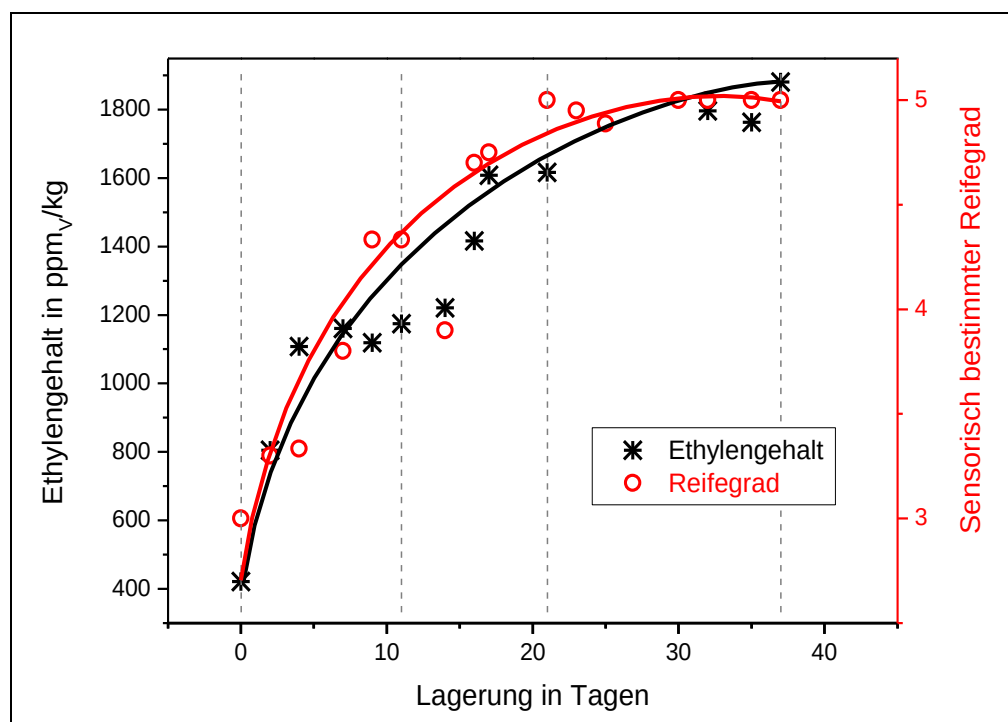


Abbildung 37 Apfelsorte 'Golden Delicious': Vergleich Ethylengehalt und sensorisch bestimmter Reifegrad.

Die Äpfel in einem Skalenbereich von eins sind dabei sensorisch unreif, während bei dem Skalenwert fünf eine Überreife der Äpfel festgestellt wird. Bei den Untersuchungen steigt der sensorische Reifegrad der Äpfel in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung proportional zum ermittelten Ethylengehalt an. Diese Korrelation bestätigt die zuvor beschriebenen sensorischen Lebensmittelprüfungen der Äpfel.

Zusammenfassend ergibt sich aus der sensorischen Untersuchung der Apfelsorte 'Golden Delicious' kein idealer Zeitpunkt für die Genussreife. Die zu analysierenden Äpfel sind gleichbleibend süß und erhalten ihr Aroma über einen langen Zeitraum. Mit Hilfe der Konsistenz lassen sich nur Aussagen über die beginnende Seneszenz treffen. Lediglich die Begutachtung der farblichen Veränderung der äußeren Beschaffenheit lässt auf einen fortschreitenden Reifeprozess schließen. Bei der Apfelsorte 'Golden Delicious' wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass bei einer deutlichen Gelbfärbung die Genussreife erreicht ist.

Allerdings ist der Apfel durch eine enorme Sortenvielfalt gekennzeichnet. Bei vielen dieser Apfelsorten ist schon bei der Pflückreife (Ernte) eine deutliche Verfärbung der Schale zu beobachten. So ist die zur Bestimmung des idealen Erntezeitpunktes gaschromatographisch untersuchte Apfelsorte 'Elstar' (Kapitel 6.1.1) beispielsweise schon als Frucht am Baum deutlich rötlich gefärbt.

Um das Reifeverhalten der Apfelsorten generell bestimmen zu können, ist der opto-chemische Reifeindikator in Korrelation zur Ethylenbildung und zur deskriptiven Sensorikprüfung entwickelt worden.

In den Abbildungen 38 bis 40 werden diese Korrelationen dargestellt. Die Blaufärbung des opto-chemischen Reifeindikators als Etikett auf den Äpfeln wird über den untersuchten Zeitraum von 37 Tagen deutlich sichtbar. Nicht nur der Ethylengehalt nimmt während des Lagerungsprozesses kontinuierlich zu, auch der durch die Probanden sensorisch beurteilte Reifegrad steigt an. Durch die Verwendung als direkt kontaktierten Reifeindikator (Indikatoretikett) wird ein schnelles Monitoring mit Hilfe optischer Methoden ermöglicht.

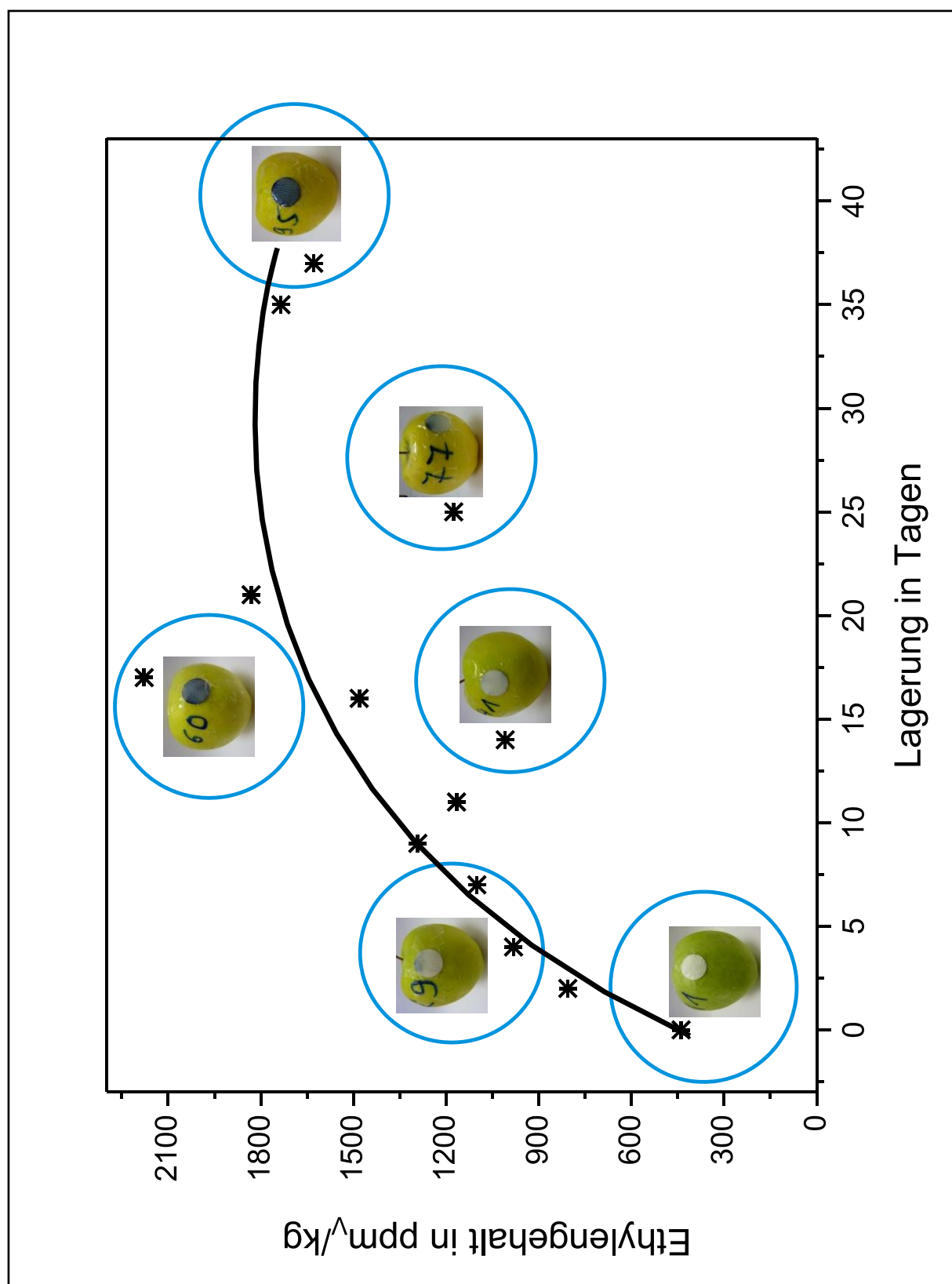


Abbildung 38 Opto-chemischer Reifeindikator bei pH = 1,4.

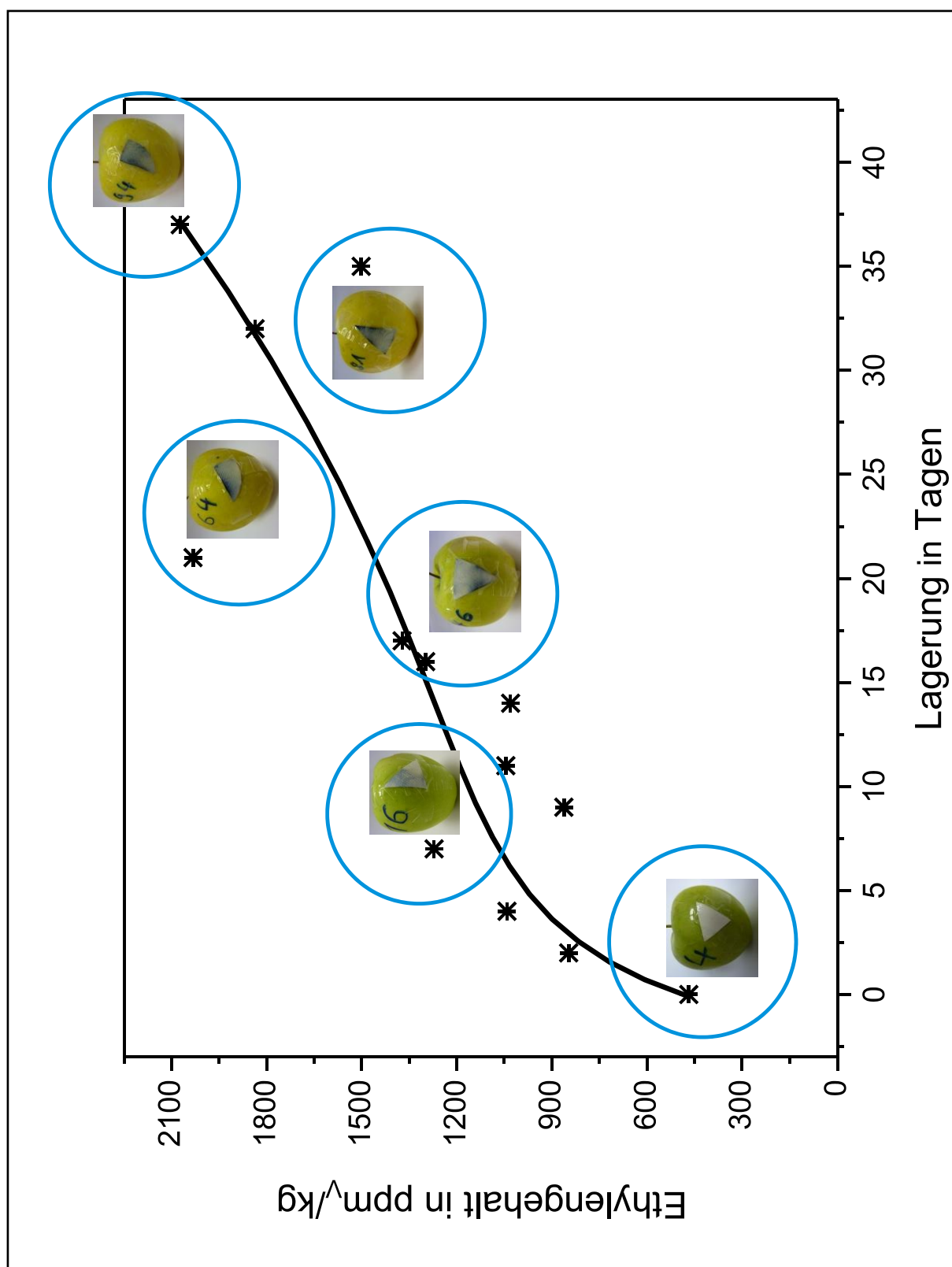


Abbildung 39 Opto-chemischer Reifeindikator bei pH = 1,5.

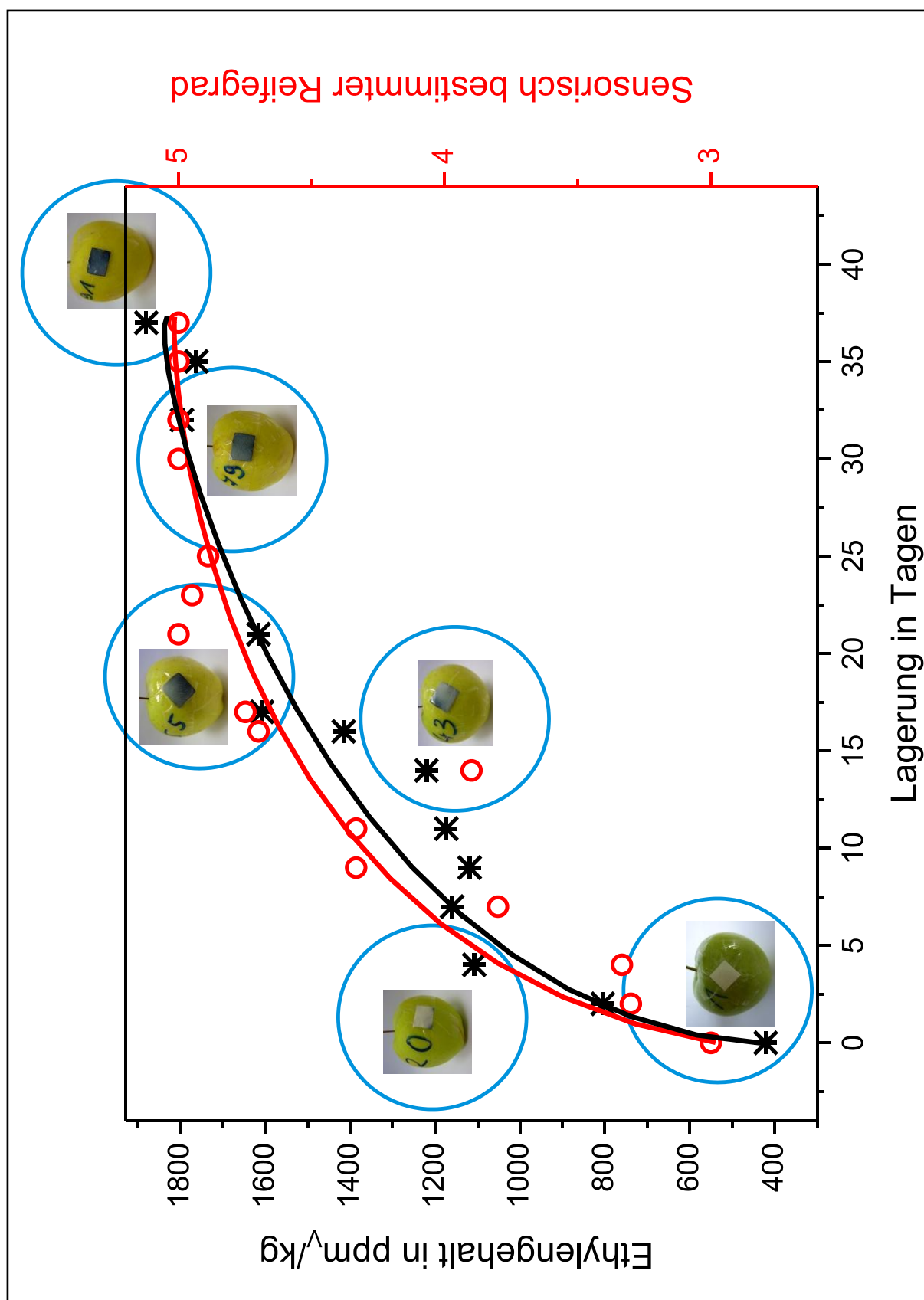


Abbildung 40 Opto-chemischer Reifeindikator bei pH = 1,45.

Die Visualisierung des Reifeverhaltens von 'Golden Delicious'-Äpfeln ist mit den drei verschiedenen Varianten des opto-chemischen Reifeindikators realisierbar. In Abbildung 38 wird die Korrelation des opto-chemischen Reifeindikators bei $\text{pH} = 1,4$ zum gaschromatographisch untersuchten Ethylengehalt dargestellt. Während des Reifeprozesses steigt der Anfangsethylengehalt von $c_{\text{Ethylen}} \approx 400 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$ nach zehn bis 15 Tagen auf ein vorerst konstantes Niveau bei $c_{\text{Ethylen}} \approx 1000 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$. Dabei zeigen die Reifeindikatoren keine Veränderungen. Besonders deutlich ist die Abhängigkeit des Reifeindikators von dem Ethylengehalt nach 25 Tagen bei dem nummerierten „Apfel 77“. Trotz der weit fortgeschrittenen Lagerungsdauer liegt der gaschromatographisch analysierte Ethylengehalt bei $c_{\text{Ethylen}} \approx 1100 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$. Somit ist nicht genügend Reifegas für die Farbänderung freigesetzt worden. Lediglich eine schwache Blaufärbung ist erkennbar. Jedoch schon nach einer Lagerung von 16 - 20 Tagen ist die maximale Abgabe an Ethylen detektiert worden, wobei der Gehalt innerhalb der Tage 16 und 17 deutlich ansteigt. Der sprunghafte Anstieg der akkumulierten Ethylenmenge auf $c_{\text{Ethylen}} \approx 2000 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$ wird ebenfalls durch eine rapide Blaufärbung des Indikators bewiesen.

Allerdings wirkt sich die enorm schnelle Blaufärbung des Reifeindikators nachteilig auf die exakte Bestimmung des Reifegrades der zu untersuchenden Äpfel aus. Da sich keine Zwischenfarbstufen ausgebildet haben, können durch den opto-chemischen Reifeindikator bei $\text{pH} = 1,4$ nur Aussagen über Anfangs- (unreif) oder Endreifestadium (ausgereift) von klimakterischen Früchte getroffen werden. Deshalb sind die Äpfel der Sorte 'Golden Delicious' außerdem mit einem opto-chemischen Reifeindikator bei $\text{pH} = 1,5$ (Abbildung 39) untersucht worden. Bei diesen Reifeindikatoren beginnt eine leichte Blaufärbung nach sieben Tagen. Hierbei wird ein Anstieg des akkumulierten Ethylengehalts von $c_{\text{Ethylen}} \approx 450 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$ auf $c_{\text{Ethylen}} \approx 1200 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$ detektiert. Während der gesamten Lagerungsdauer sind verschiedene Blau-Farbstufen erkennbar. In Richtung zunehmender Ethylenemission wird der Blauton intensiver.

Bei dem opto-chemischen Reifeindikator bei $\text{pH} = 1,5$ kann kein deutliches Endreifestadium der Äpfel nachgewiesen werden, da eine ausgeprägte dunkelblaue Färbung ausbleibt. Um das Reifeverhalten klimakterischer Früchte nachhaltig beeinflussen zu können, muss diese während des gesamten Lagerungsprozesses ermittelt und analysiert werden können. Daher wurden weitere Untersuchungen mit den Äpfeln der Sorte 'Golden Delicious' durchgeführt. Dazu zeigt die Abbildung 40 den Zusammenhang zwischen dem Ethylengehalt während der Lagerung, der Farbänderung des opto-chemischen Reifeindikators bei $\text{pH} = 1,45$ und dem sensorisch beurteilten Reifegrad durch die zehn Probanden. Nach 17 Tagen und einer akkumulierten Ethylenmenge von $c_{\text{Ethylen}} \approx 350 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$ auf $c_{\text{Ethylen}} \approx 1500 \text{ ppm}_V/\text{kg Apfel}$ wird die chemische Umsetzung zu Molybdänblau sichtbar. Dabei ist das Indikatoretikett

pigmentiert blau gefärbt. Bei weiterer Lagerung ist nach 37 Tagen sowohl bei der gaschromatographischen Untersuchung als auch beim Monitoring mittels Indikator ein wesentliches Fortschreiten des Reifeprozesses zu erkennen. Der Reifeindikator weist eine detailliert stufenweise bis schließlich durchgängige Blaufärbung auf. Dieser intensiv dunkelblaue Farbton des Reifeindikators im Endreifestadium wird bei einem Ethylengehalt von $c_{\text{Ethylen}} \approx 2100 \text{ ppm}_V/\text{kg}$ Apfel detektiert. Dazu steigt der subjektiv bewertete Reifezustand der Äpfel (Skala 1 bis 5) ebenfalls in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung proportional zum ermittelten Ethylengehalt an.

Der opto-chemischen Reifeindikator bei $\text{pH} = 1,45$ ermöglicht also eine schnelle zerstörungsfreie Detektion und ein kontinuierliches Monitoring des Reifeverhaltens von Äpfeln der Sorte 'Golden Delicious' während einer Lagerungsdauer von $t_{\text{Lagerung GD}} \approx 40$ Tagen.

6.2 Temperatur und Feuchte als klimatische Bedingungen im Nachernteprozess

6.2.1 Validierung der Temperatur- und Feuchtesensoren

Zur Erfassung der klimatischen Bedingungen von Obst und Gemüse in der Nachernteperiode während der Transport- und Lagerungsprozesse sind spezielle „funkgekoppelte Miniatur-Datalogger“ als Temperatur- und Feuchtesensoren untersucht worden. Um die Messung der Temperatur und der Gasfeuchte in Fruchtnähe zu gewährleisten, werden die miniaturisierten Sensoren unter den in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Messbedingungen kalibriert und validiert. Die Validierung beinhaltet dabei Untersuchungen zum Verhalten und zu den Eigenschaften der verwendeten Temperatur- und Feuchtesensoren. Dementsprechend wurden diese portablen Sensoren hinsichtlich des Ansprech-, Hysterese-, Betauungs-, und Luftströmungsverhaltens untersucht.

Anzeige der Feuchte und Temperatur

Die vom Sensor detektierten Messgrößen relative Feuchte und Temperatur werden bei zu- und abnehmender Feuchte, wie beispielhaft in Abbildung 41 folgt, angezeigt. Der durch den Feuchtegenerator generierte angefeuchtete Luftstrom ist im Bereich relativer Feuchte von 20 bis 85 % über einen definierten Zeitraum von $t = 6 \text{ h}$ variiert worden.

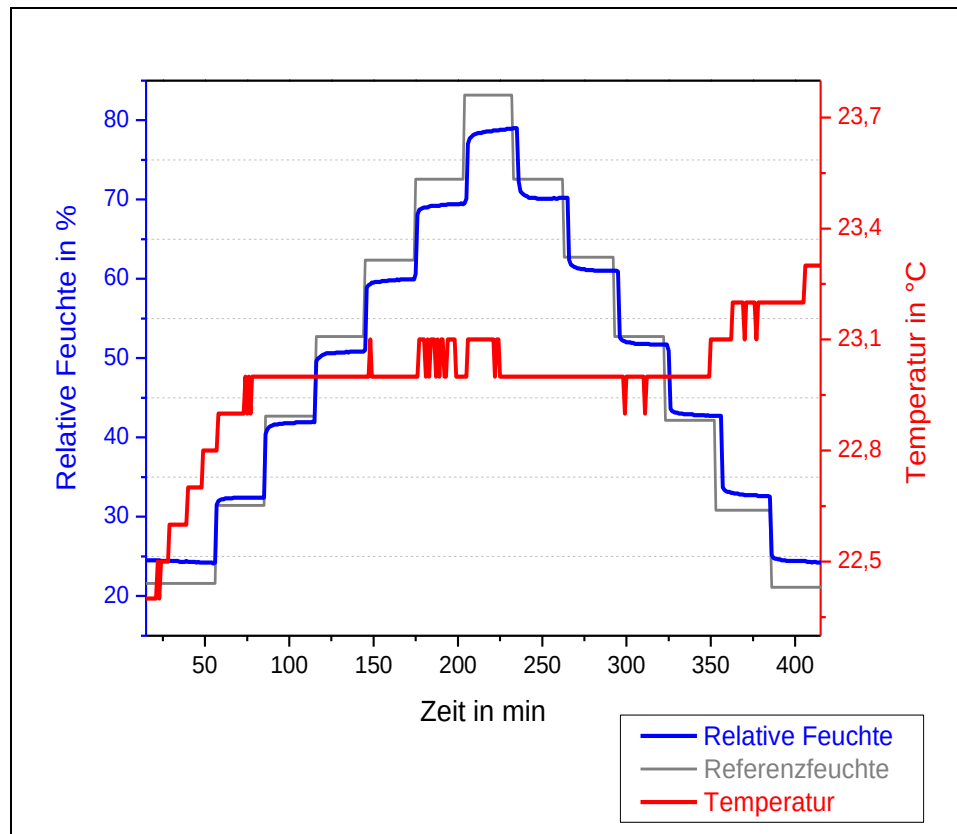


Abbildung 41 Anzeige des Sensors bei Feuchteänderung.

Ansprechverhalten und Hysterese

Das zeitliche Ansprech- und Abklingverhalten des Temperatur- und Feuchtesensors ist in Abbildung 42 dargestellt. Die Ansprechzeit ist definiert als die Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt eines sprunghaften Anstiegs des Volumenanteils am Sensoreingang des Gerätes im angewärmten Zustand und dem Zeitpunkt, an dem die Änderung des Messsignals eine festgelegte Anzeige von 90 % des Anfangswertes erreicht (DIN EN 45544-1:1999, 2000). Dementsprechend ist anschließend die Abklingzeit die Zeit, die erforderlich ist, um ein konstantes Signal des Sensors zu den Anfangsbedingungen rückwirkend zu erhalten.

Die Ansprechzeit ist bei ansteigender Gasfeuchte (relative Feuchte $U_w = 50\% \rightarrow 80\%$) detektiert worden. Innerhalb von 50 Sekunden (t_{90}) wird 90 % des Endwertes erreicht. Bei absinkender Feuchte $U_w = 80\% \rightarrow 50\%$ (Abklingzeit) wird eine längere Zeitspanne $t_{10} = 212\text{ s}$ beansprucht. Die Ansprechzeit ist gerätebedingt kürzer als die Abklingzeit, da die Abklingzeit durch einen verlangsamten Trocknungsprozess in der Messkammer verzögert wird.

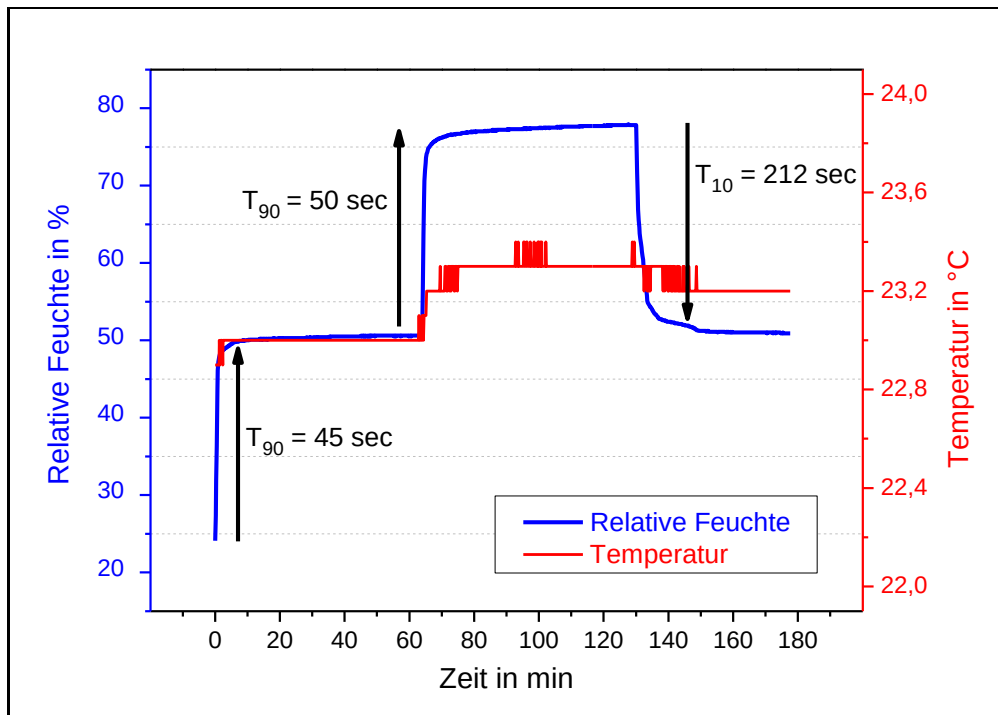


Abbildung 42 Ansprech- und Abklingverhalten des Sensors.

Der Temperatur- und Feuchtesensor zeigt eine geringe Hysterese der angezeigten Werte zwischen zu- und abnehmender Gasfeuchte (Abbildung 43). Durch dieses spezifische Hystereseverhalten sind alle in Feuchtesensoren verwendeten hygroskopischen Polymere aufgrund der auftretenden Kapillarkondensation gekennzeichnet.

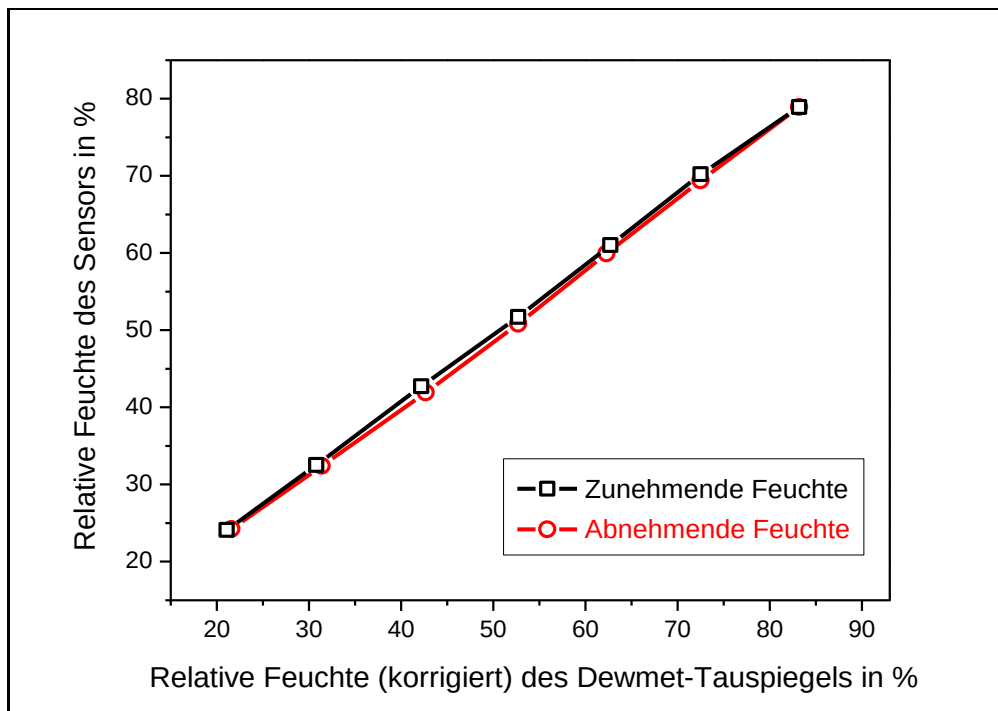


Abbildung 43 Hysterese des Sensors.

Abweichung vom Referenzwert

Im Bereich geringer und hoher relativer Feuchte treten Abweichungen der Anzeige des Sensors zum Referenzwert von bis zu 4 % auf (Abbildung 44). Bei geringen Gasfeuchten werden erhöhte und bei hohen Gasfeuchten verringerte Werte angezeigt. Dies kann seine Ursache in der generierten Kapazitätsänderung des Polymersensors oder in einer internen Kalibrierung haben, bei der eine unzulängliche Approximation des tatsächlichen Kapazitäts-Feuchteverlaufs vorgenommen wird.

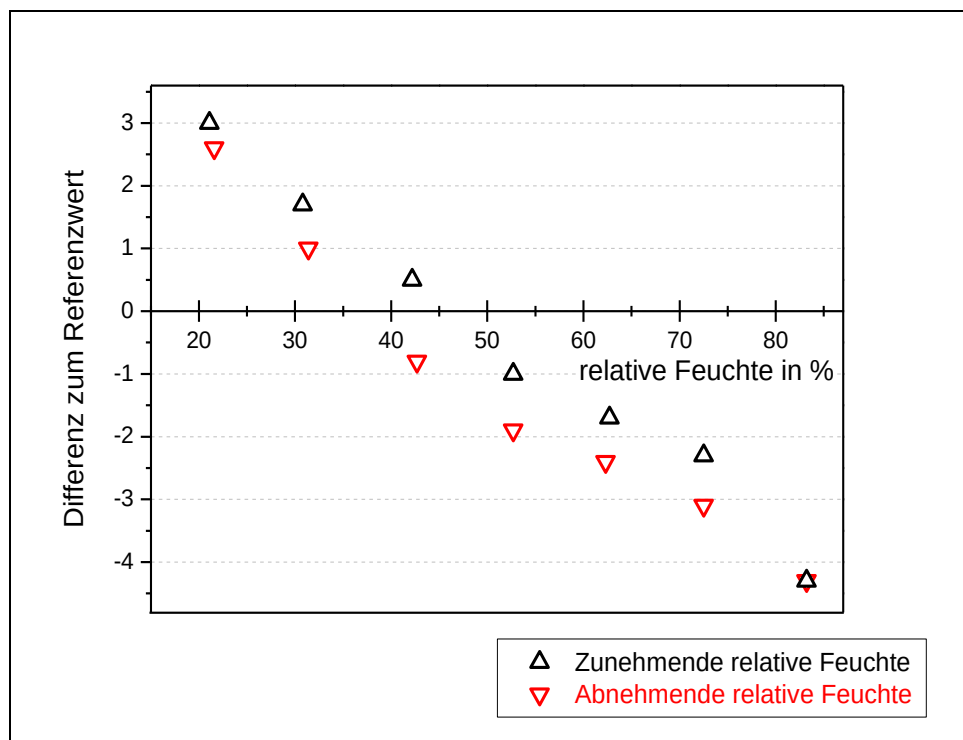


Abbildung 44 Abweichungen der Anzeige des Sensors vom Referenzwert.

Hochfeuchtebereich und Betauung

Bei Untersuchungen im Hochfeuchtebereich ist der Sensor über einen Zeitraum von $t = 1,5$ h Feuchten von > 90 % bis hin zur Betauung ausgesetzt worden. Hierbei wird die Gastemperatur herabgesetzt, so dass eine Übersättigung der befeuchteten Luft eintritt.

In Abbildung 45 ist deutlich dargestellt, dass der Temperatur- und Feuchtesensor diese hohe Konzentration an Feuchtigkeit nicht eindeutig anzeigt ($t_{\text{Betauung}} = 60 - 90$ min). Die Anzeige steigt nur sehr langsam auf maximal 95 % relativer Feuchte, wobei die Abweichungen im hohen Feuchtebereich zwischen 3 und 5 % liegen. Eine Betauung bzw. eine relative Feuchte von $U_w = 100$ % wird nicht detektiert.

Anschließend sind die Gastemperatur wieder erhöht und erneut Messdaten bei absteigender und aufsteigender Feuchte aufgenommen worden.

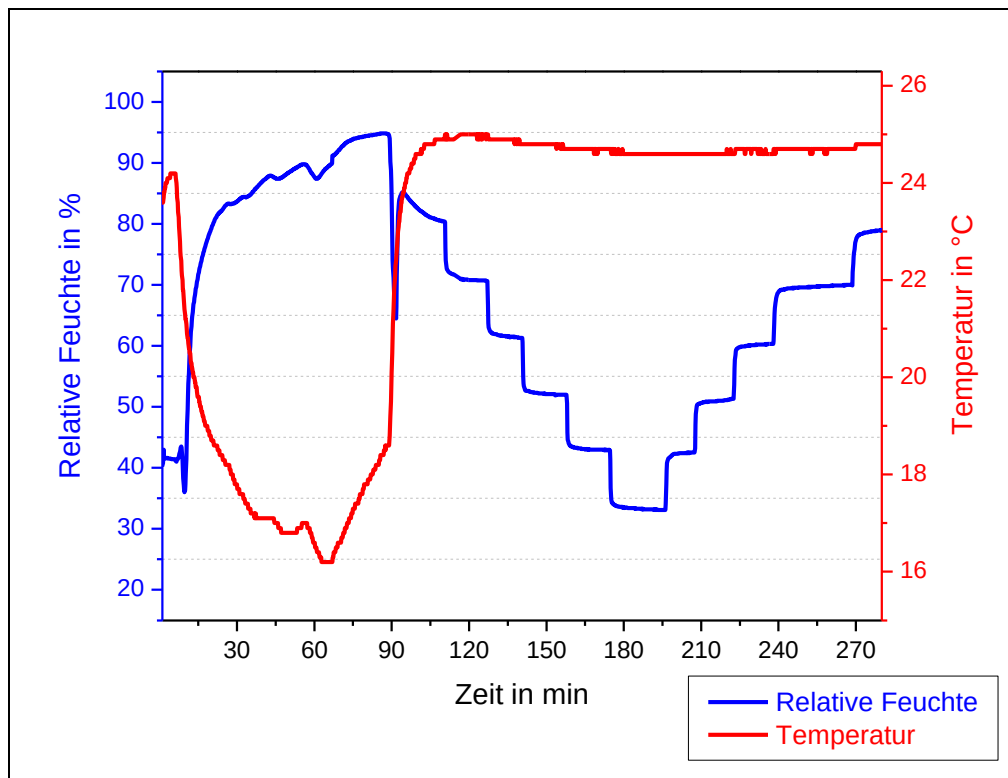


Abbildung 45 Anzeige des Sensors während Hochfeuchtebelastung und Betaung.

Verhalten bei umströmender Luft

In Abbildung 46 ist das Verhalten der Temperatur- und Feuchtesensoren bei überströmender Luft dargestellt. Bei der Messung wird ein Kraftfahrzeug als simulierte Versuchseinrichtung genutzt. Die durch das Auto erzeugten Geschwindigkeiten von 0 m/s, 8 m/s, 11 m/s und 14 m/s korrelieren mit den zirkulierenden Luftgeschwindigkeiten um das Auto. Dieser überströmenden Luft sind die zu untersuchenden Sensoren ausgesetzt worden. Bei den Untersuchungen ist kein Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit nachweisbar. Lediglich die bei Feuchtemessungen spezifischen Abweichungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden festgestellt.

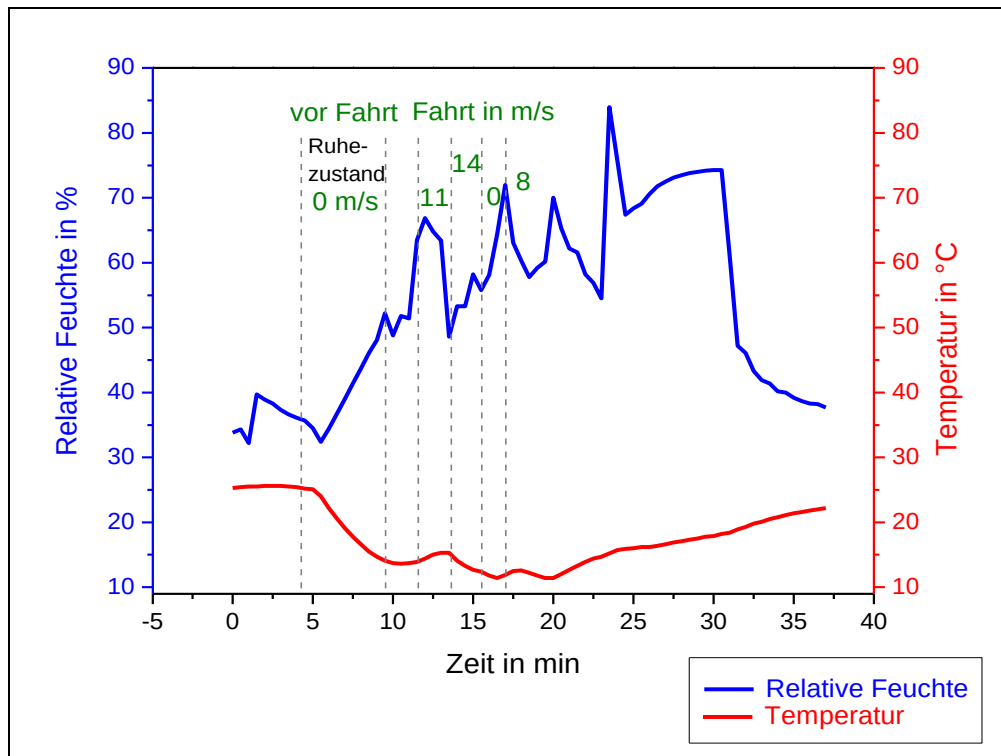


Abbildung 46 Anzeige des Einflusses eines zirkulierenden Luftstroms auf den Sensor.

Exemplarstreuungen

Die Exemplarstreuungen der einzelnen Sensoren wurden bei drei verschiedenen Temperatur- und Feuchtesensoren untersucht. Dazu sind die Sensoren in der Messkammer bei analogen Bedingungen und einem einheitlichen Gasfeuchte-Zeit-Programm analysiert worden. Die Abbildung 47 zeigt, dass die Sensoren den zeitlichen Verlauf der Gasfeuchte in der Messkammer widerspiegeln und ein vergleichbares Ansprechverhalten aufweisen. Es sind minimale Abweichungen untereinander bei den detektierten relativen Feuchten zu beobachten. Die Exemplarstreuung beträgt bis zu 1,5 %. Damit wird eine für Polymersensoren typische Spezifikation erreicht. Die Ursachen für die Divergenzen liegen hierbei in den unterschiedlichen Kapazitätswerten der Sensoren oder in den veränderten Temperaturen.

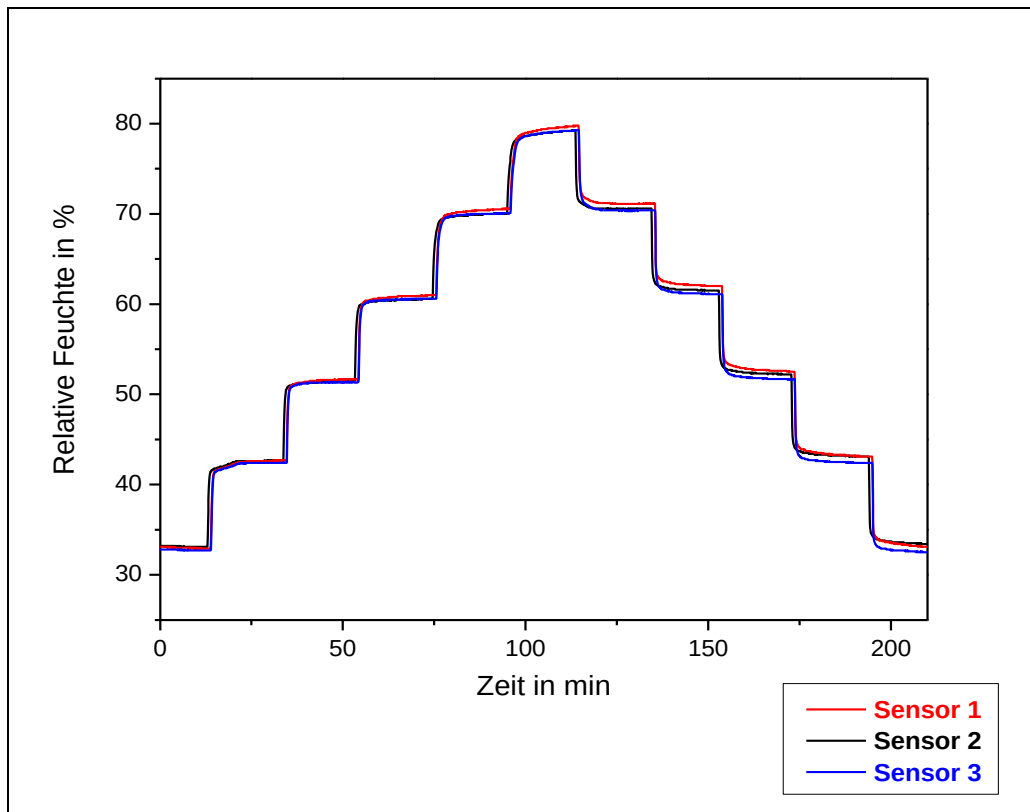


Abbildung 47 Anzeige der relativen Feuchte verschiedener Sensoren.

6.2.2 Modell Verdunstungsmesskugel – „Künstliche Frucht“

Durch die Validierung der miniaturisierten Temperatur- und Feuchtesensoren kann die Analyse der klimatischen Umgebungsbedingungen während der Transport- und Lagerungsprozesse durchgeführt werden. Eine generelle Klimakontrolle in Fruchtnähe lässt sich sicherstellen. Um jedoch das Nachernteverhalten pflanzlicher Produkte charakterisieren, detailliert überwachen und protokollieren zu können, muss besonders die fruchtspezifische Transpiration berücksichtigt werden.

Eine Möglichkeit des Monitorings des Feuchtigkeitsverlustes bei klimakterischen Früchten wurde anhand von Tomaten untersucht. Bei Tomaten liegt die Wasseraktivität aufgrund des hohen Wassergehaltes bei $a_w = 0,9$. Durch die Transpirationsprozesse verringert sich der a_w -Wert, die Gleichgewichtsfeuchte der direkt umgebenden Luft steigt an und die Tomaten trocknen. Bei ständiger Frischluftzufuhr, welche eine relative Luftfeuchte besitzt, die geringer als die Gleichgewichtsfeuchte ist, geben die Tomaten immer mehr Wasserdampf ab (Verdunstungsschwund). Dies führt bei relativen Luftfeuchten $U_w < 80 \%$ zu Masseverlusten und Qualitätsminderungen. Im Gegensatz dazu besteht bei relativen Feuchten $U_w > 90 \%$ die Gefahr von einsetzendem Verderb. Die Tomaten können leicht faulen oder es kommt vermehrt zur Schimmelbildung (Daßler & Heitmann, 1991). Somit erfordert die Lagerung von

Tomaten eine bestimmte Lagerklima-Kondition, die durch spezifische Temperaturen, Feuchtigkeiten und Lüftungen charakterisiert sind.

Dazu wurde ein Modell einer speziellen Verdunstungsmesskugel mit elektronischem Signal zur Simulation des Nachernteverhaltens von Tomaten entwickelt. Das elektronische Signal der Verdunstungsmesskugel kann dabei per Funk übertragen werden. Durch das vorliegende Modell der Verdunstungsmesskugel wird eine Korrelation zwischen Masseverlust (Wasserdampfabgabe) der Tomaten und der ermittelten relativen Feuchte durch die Sensoren im Inneren der Kugel beschrieben. Um dabei die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden die relativen Masseverluste zueinander korreliert. In den folgenden Abbildungen sind die relativen Masseverluste von Tomaten und von den Verdunstungsmesskugeln bei verschiedenen Umgebungsbedingungen vergleichend dargestellt.

Die Abbildung 48 zeigt einen Vergleich der relativen Masseverluste von Tomaten und Verdunstungsmesskugeln bei Normalbedingungen.

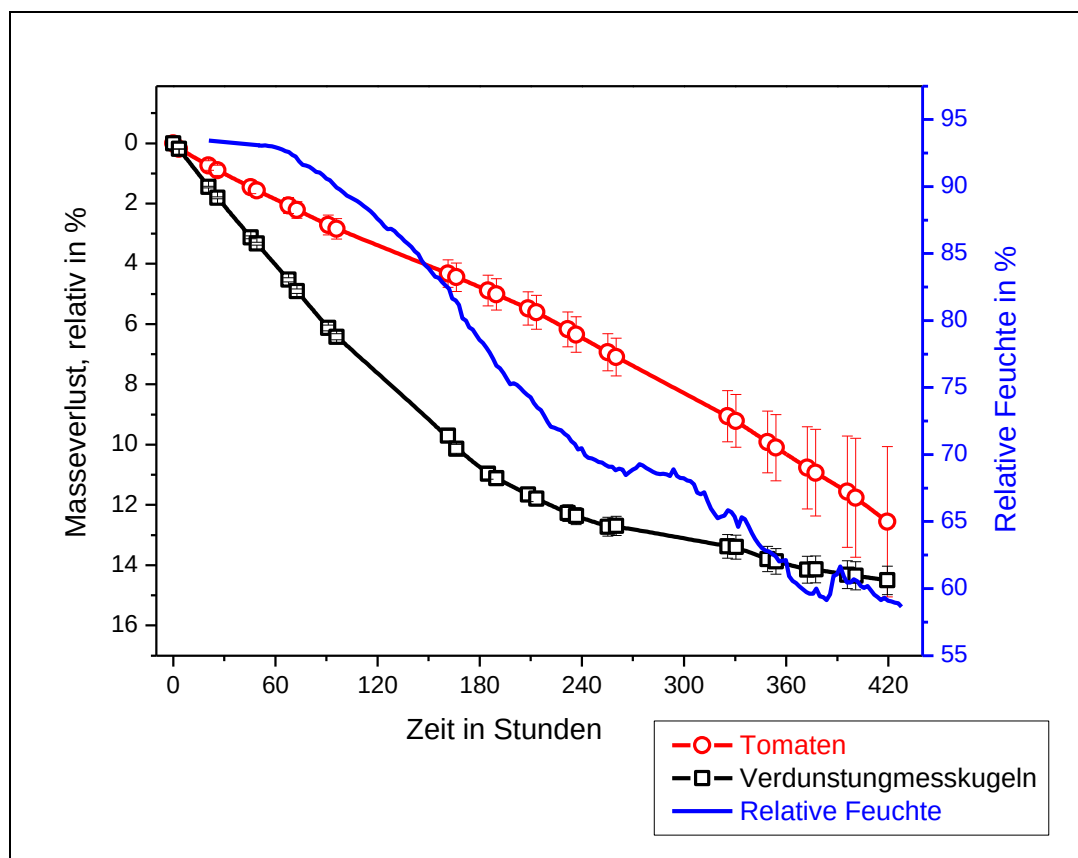


Abbildung 48 Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei Normalbedingungen.

Die Normalbedingungen werden mit einer Temperatur von $T = 20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von $U_W \approx 55 \pm 5 \text{ %}$ definiert. Die Masseverluste der Tomaten werden nach 410 Stunden (17 Tage) bei $\Delta m_{\text{rel}} = 12,5 \text{ %}$ detektiert, während die Verdunstungsmesskugeln eine relative Massenabnahme von $\Delta m_{\text{rel}} = 14,5 \text{ %}$ aufweisen. Durch diese analogen Wasserdampf-

emissionen wird von einem vergleichbaren Transpirationsverhalten der Tomaten und der Verdunstungsmesskugeln ausgegangen. Die parallel dazu detektierte relative Feuchte weist eine Abnahme von $U_w \approx 93\%$ auf $U_w \approx 58\%$ auf. Ähnlich wie die Tomate gibt das hygroskopische Fasermaterial in der Verdunstungsmesskugel solange Wasser an die Umgebungsluft ab, bis die Gleichgewichtsfeuchte erreicht ist. Mit der Korrelation der relativen Wasserverluste ist also ein Online-Monitoring des Transpirationsverhaltens von Tomaten bei Normalbedingungen möglich. Da sich jedoch die Transport- und Lagerungsprozesse systematisch ändern können, sind ebenfalls Untersuchungen bei erhöhten und bei niedrigen Temperaturen durchgeführt worden (Abbildungen 49 und 50).

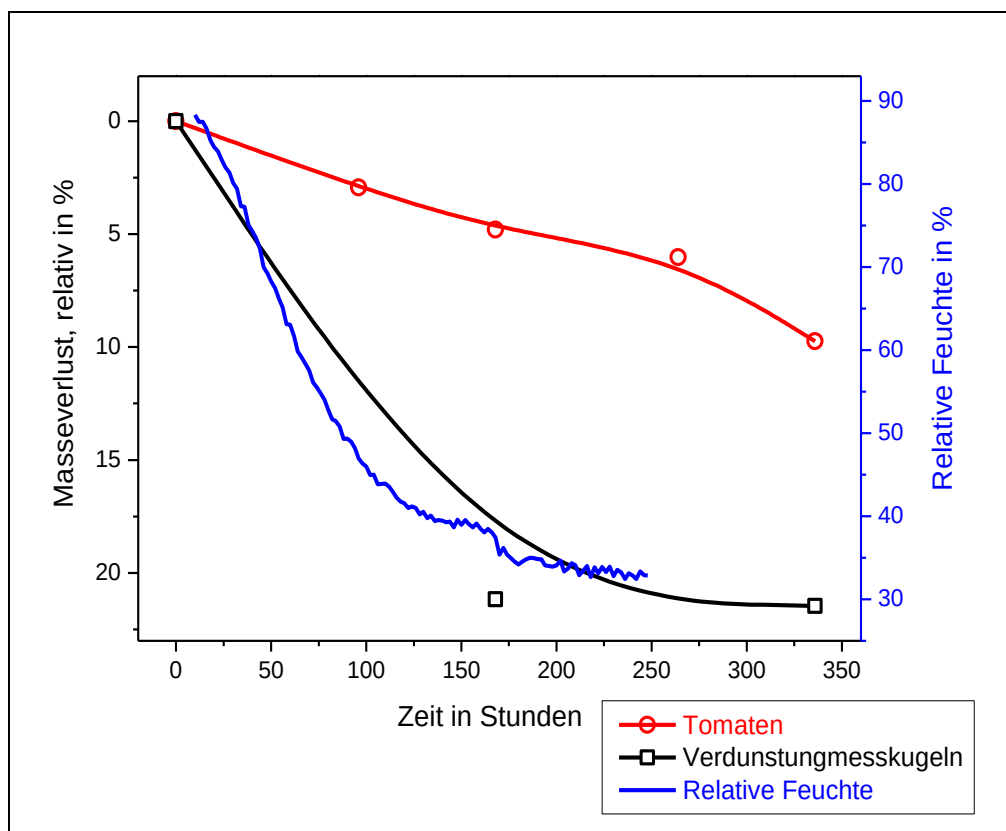


Abbildung 49 Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel
bei erhöhten Temperaturen $T = 30\text{ °C}$.

Wie in Abbildung 49 dargestellt, ist bei Umgebungsbedingungen mit erhöhter Temperatur $T = 30\text{ °C}$ der Wasserverlust der Verdunstungsmesskugeln höher als der der Tomaten. Der relative Masseverlust liegt nach 340 Stunden (14 Tage) bei den Tomaten bei $\Delta m_{\text{rel}} \approx 10\%$ und bei den Verdunstungsmesskugeln bei $\Delta m_{\text{rel}} \approx 21,5\%$. Die angezeigte relative Feuchte des Sensors im Inneren der Verdunstungsmesskugel nimmt schon nach 260 Stunden (11 Tage) rapide von $U_w \approx 95\%$ auf $U_w \approx 58,5\%$ ab. Während der Untersuchungen stellt sich die Gleichgewichtsfeuchte bei höheren Temperaturen ($T = 30\text{ °C}$) wesentlich schneller ein als bei niedrigeren Temperaturen. Im Gegensatz zu den Verdunstungsmesskugeln können

sich die Tomaten kurzzeitig vor erhöhtem Verdunstungsschwund durch das Schließen ihrer Poren in der Kutikula schützen. Aufgrund der unterschiedlichen Verdunstungsraten ist das Monitoring des Transpirationsverhaltens von Tomaten mit diesen Verdunstungsmesskugeln bei erhöhten Temperaturen nicht möglich.

In Abbildung 50 wird der Vergleich der relativen Masseverluste bei niedrigen Temperaturen $T = 8\text{ °C}$ dargestellt. Bei den Tomaten werden nach 600 Stunden (25 Tage) relative Masseverluste mit $\Delta m_{\text{rel}} = 11,5\%$ ermittelt, während bei den Verdunstungsmesskugeln eine relative Masseabnahme von $\Delta m_{\text{rel}} = 14\%$ detektiert wird. Die ähnlichen Wasserverluste weisen auf ein vergleichbares Transpirationsverhalten hin und die durch den Sensor gemessene relative Feuchte ($U_W \approx 95\% \rightarrow 58,5\%$) ermöglicht ein Monitoring der Lagerungsprozesse bei niedrigen Temperaturen ($T = 8\text{ °C}$).

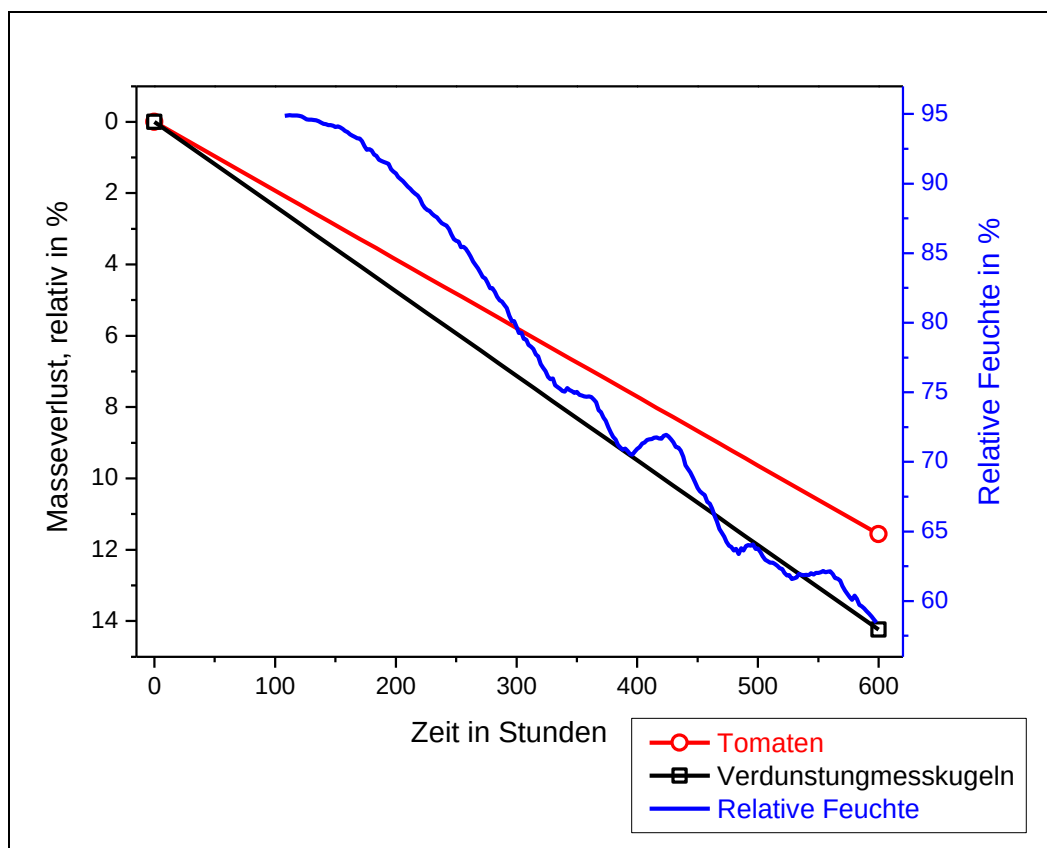


Abbildung 50 Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei niedrigen Temperaturen $T = 8\text{ °C}$.

Um das Transpirationsverhalten klimakterischer Früchte während der Transportprozesse detailliert beschreiben zu können, sind Untersuchungen unter adäquaten simulierten Umgebungsbedingungen durchgeführt worden. Die Abbildung 51 zeigt dazu die graphische Darstellung der Korrelation der relativen Masseverluste der Tomaten zu den Verdunstungsmesskugeln unter simulierten Transportbedingungen. In einem Transportkarton sind nach 384 Stunden (16 Tage) für die Tomaten relative Masseverluste von $\Delta m_{\text{rel}} = 15\%$ und für die Ver-

dunstungsmesskugeln von $\Delta m_{\text{rel}} = 16 \%$ bestimmt worden. Die durch den Sensor im Inneren der Verdunstungsmesskugel angegebene relative Feuchte nimmt von $U_w \approx 93 \%$ bis zur Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte auf $U_w \approx 56 \%$ ab. Dementsprechend ist die Verdunstungsrate der Tomaten und der Modellkugeln bei höheren Feuchtigkeiten in dem Transportkarton analog zu dem Transpirationsverhalten bei Normalbedingungen. Auch unter simulierten Transportbedingungen kann mit diesem Modell der „künstlichen Frucht“ ein Online-Monitoring des Nachernteverhaltens hinsichtlich der Transpirationsprozesse gewährleistet werden.

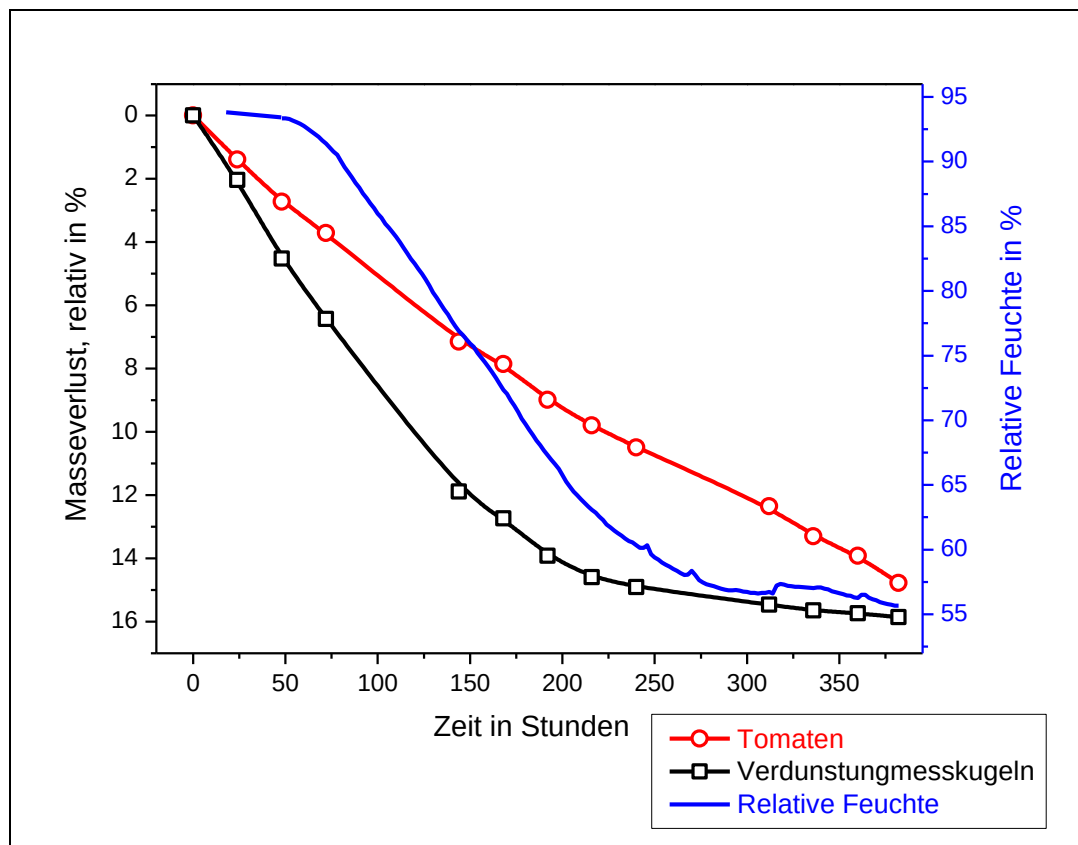


Abbildung 51 Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei simulierten Transportbedingungen.

7 Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zu einem durchgängigen Frischemonitoring von klimakterischen Früchten zu leisten, um die Produktqualität während des Nachernteprozesses gewährleisten zu können. Daher sind zum Einen kostengünstige Reifeindikatoren für ein kontinuierliches Ethylenmonitoring entwickelt worden. Zum Anderen sind innovative Verdunstungsmesskugeln mit kombinierten Temperatur- und Feuchtesensoren für die Kontrolle der klimatischen Umgebungsbedingungen entwickelt und validiert worden. Nachfolgend werden die Aufgabenschwerpunkte einer zusammenfassenden Bewertung unterzogen.

Adaption einer quantitativen Referenzmethode zur Detektion des Reifegases Ethylen mittels Gaschromatographie (GC-FID)

Die Detektion des Reifegases Ethylen kann analytisch mittels Gaschromatographie verfolgt werden. Angelehnt an die Literaturvorgaben (Kato et al., 2009; Pouloupoulos et al., 2001; von Dahl & Baldwin, 2007) wurde eine gaschromatographische Referenzmethode zur Quantifizierung von Ethylen adaptiert und entwickelt. Für die Charakterisierung der Referenzmethode wurde aus der Kalibriergerade Prüfgas 1 (Abbildung 18) die Bestimmungsgrenze ermittelt. Zur Beurteilung der Bestimmungsgrenze werden die zu unterteilenden Bereiche der verschiedenen Ethylenproduktionsraten (Properties and Recommended Conditions for Storage of Fresh Fruits and Vegetables, 2002) bei den klimakterischen Früchten während des Nachernteprozesses herangezogen. Diese sind in der folgenden Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18 Literaturangaben zu den Ethylenemissionsraten von klimakterischen Früchten (Properties and Recommended Conditions for Storage of Fresh Fruits and Vegetables, 2002)

Emissionsbereich	ER in $\mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ bei 20°C
VL – very low	< 0,1
L – low	0,1 – 1,0
M – moderate	1,0 – 10,0
H – high	10 - 100
VH – very high	> 100

Mit einer Bestimmungsgrenze von $x_{\text{BG}} = 0,07 \text{ ppm}_v$ bzw. $x_{\text{BG}} = 0,08 \mu\text{g/L}$ können Ethylenemissionen bereits ab dem „very low“ – Bereich validiert nachgewiesen werden. Die entwickelte Referenzmethode mittels GC-FID ist somit für die Detektion von Ethylen bei Äpfeln und anderen klimakterischen Früchten geeignet.

Die zeitabhängige Ethylenbildung und -emission sind während des Reifeprozesses klimakterischer Früchte anhand von Äpfeln mittels GC-FID untersucht und dokumentiert worden. Bei den durchgeführten Untersuchungen lassen sich an den ausgewählten Äpfeln Ethylenemissionsraten bis zu $ER_{\max} = 51,5 \mu\text{L/kg}\cdot\text{h}$ ermitteln. Es wurde festgestellt, dass das Nachreifeverhalten von der Menge des gebildeten Ethylens in den Äpfeln abhängig ist. Erst wenn der Reifeprozess am Apfelbaum begonnen hat, ist ein Nachreifen der Äpfel möglich.

Entwicklung eines Ethylenindikators für klimakterische Früchte

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Ethylenindikator für klimakterische Früchte entwickelt. Dazu ist eine selektive Reduktionswirkung von Ethylen auf spezifische Chromophore untersucht worden. Die Farbwechselreaktion mit Ammoniumheptamolybdat wurde im Vergleich zu den anderen chemischen Nachweisverfahren, wie die Reaktionen mit Brom, Kaliumpermanganat, Palladiumchlorid oder Platinkomplexen, ausgewählt. Es ist im Gegensatz zu Bromwasser ungiftig und selektiv, zu Kaliumpermanganat chemisch stabil und weniger lichtempfindlich, zu Palladiumchlorid kostengünstiger und zu den Platinkomplexen wesentlich reaktiver.

Die Zusammensetzung der verwendeten Komponenten und die Konzentrationen der Chromophore ermöglichen eine Variation der Sensitivität und Bestimmungsgrenzen in Abhängigkeit der zu analysierenden Ethylenemissionen. Außerdem konnte die Querempfindlichkeit hinsichtlich einiger abiotischer Umweltfaktoren (Wärme, Licht) ausgeschlossen werden. Die Zusatzreagenzien Wasserstoffperoxid und Palladiumsulfat dienen der Stabilität und wirken katalytisch. Als Substrat für den Reifeindikator wurde säureresistentes Glasfaserfilter verwendet. Der Einfluss der erhöhten Luftfeuchtigkeit als wesentliche Störkomponente der Farbreaktion von weißgelb nach blau lässt sich durch eine Schutzfolie inhibieren.

Damit kann ein auf den Molybdänfarbwechselreaktionen basierender Ethylenindikator geeignet sein, die Ethylenemission in Lebensmittelverpackungen anzuzeigen und Rückschlüsse auf den Reife- bzw. Frischegrad der klimakterischen Früchte für den Endverbraucher zu zulassen.

Applikation des Ethylenindikators zur Detektion der Ethylenemission während der Transport- und Lagerungsprozesse

Die Ethylenemission von klimakterischen Früchten wird in Korrelation zu den simulierten Transport- und Lagerungsbedingungen mittels Gaschromatographie und der neu entwickelten Reifeindikatoren analysiert. Der zuvor vorgestellte Farbwechsel des Reifeindikators von weiß nach blau wird in Abhängigkeit zu der gebildeten Ethylenmenge bei Äpfeln verfolgt. Die opto-chemischen Reifeindikatoren sind zum Einen visuell erfasst und zum Anderen mittels eines Farberkennungssensors ausgewertet worden.

Der opto-chemische Reifeindikator ist geeignet, im Vergleich zu den in der Praxis angewandten Sensoren, Spektralanalysen und CA-Systemen, das Reifeverhalten von Äpfeln kontinuierlich während der Lagerung *in-situ* zu charakterisieren. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Sensoren, wie photoakustische und elektrolytische Sensoren, Infrarot-Sensoren und Halbleitersensoren (Kapitel 4.2) kann der Reifeindikator den fortschreitenden Reifeprozess ohne interne (Batterien) oder externe Energieversorgung anzeigen. Der Vorteil gegenüber der spektralanalytischen Messmethode mit einem Spektralphotometer liegt in der unkomplizierten Anwendung. Weiterhin wurde mit dem opto-chemischen Reifeindikator eine kostengünstige Möglichkeit zur Ethylen-detektion entwickelt.

Das Verhalten der Reifesensoren zur Überwachung von Transportprozessen, im Handel und beim Endverbraucher ist bisher noch nicht untersucht worden. So ist als Beitrag für eine kontinuierliche Transparenz entlang der gesamten Wertschöpfungskette eine Applikation der variablen Ethylenindikatoren vorstellbar. Am neuseeländischen Markt ist dazu spezielle Verpackung mit Sensoretikett (ripeSense^R, 2010) getestet worden, um das Kaufverhalten von Verbrauchern zu verbessern. Dieses Etikett verändert seine Farbe in Abhängigkeit zum Reifegrad von rot nach gelb. Im Vergleich zu dem universell einsetzbaren Molybdänreifeindikator wird die Verpackung mit Sensoretikett hingegen nur bei Birnen angewendet.

Zudem wurde eine Charakterisierung des Reifeverhaltens von Äpfeln durch den opto-chemischen Reifeindikator in Korrelation zu einer sensorisch deskriptiven Lebensmittelprüfung durchgeführt. Der sensorische Reifezustand der Äpfel steigt in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung proportional zur gaschromatographisch ermittelten Ethylenemission an. Es verändern sich die Farbe der Schale und des Fruchtfleisches, sowie der Geruch und der Geschmack. Parallel dazu wird eine intensive Blaufärbung der anhaftenden opto-chemischen Reifeindikatoren auf den Äpfeln mit zunehmender Ethylenemission über einen definierten Lagerungszeitraum deutlich. Somit ist der direkt auf eine Frucht aufgebrachte Ethylenreifeindikator (als Indikatoretikett) für ein zerstörungsfreies und kontinuierliches Monitoring des Reifeprozesses von Äpfeln geeignet.

Validierung innovativer Temperatur- und Feuchtesensoren für das Online-Monitoring der klimatischen Umgebungsbedingungen während des Transports und der Lagerung

Durch die Validierung der innovativen Miniatorsensoren können die Temperatur- und Gasfeuchtemessung in Fruchtnähe gewährleistet werden. Es wurden in einem Bereich der relativen Feuchte von 20 bis 80 % Abweichungen bis zu 4 % vom Referenzwert festgestellt. Der Sensor hat eine Ansprechzeit von einer Minute, während die Abklingzeit 3,5 min beträgt. In einem Feuchtebereich > 90 % sind keine genauen Messwerte detektierbar, Die Anzeige der Betauung ist problematisch und es werden längere Abklingzeiten (fünf bis zehn Minuten) ermittelt. Die umströmende Luft hat im praktischen Einsatz kein Einfluss auf die Sensoranzeige. Es wurden Exemplarstreuungen verschiedener Sensoren von bis zu 1,5 % bestimmt. Die speziell entwickelten portablen, kostengünstigen und energiearmen Sensoren ermöglichen bei einer Online-Betriebsdauer von 3 Wochen bis 12 Monaten eine drahtlose Messdatenübertragung der klimatischen Bedingungen zur Langzeitprotokollierung und -überwachung der Distributionskette von klimakterischen Früchten. Im Gegensatz dazu können die in der Logistik üblicherweise eingesetzten RFID-Sensorsysteme nur die Temperaturmessdaten per Funk übertragen.

Entwicklung eines *in-situ* Transpirationssensors

Um das Nachernteverhalten pflanzlicher Frischeprodukte hinsichtlich der fruchtspezifischen Transpiration charakterisieren zu können, sind in der Literatur (Linke et al., 2007) Untersuchungen mit einfachen Verdunstungsmesskugeln durchgeführt worden. Diese mit wasserhaltigem Granulat gefüllten Verdunstungsmesszellen verbleiben in Fruchtnähe während des Transportprozesses. Damit soll eine aktive Einflussnahme auf ungünstige Umgebungsbedingungen in der Nacherntekette möglich sein. Allerdings kann die Qualitätskontrolle hier nur durch Gewichtsprüfung und daraus resultierend festgestellte Feuchtigkeitsdefizite realisiert werden. Das Nachernteverhalten von klimakterischen Früchten kann dabei nicht kontinuierlich online überwacht werden. Außerdem können durch die Granulatkugeln keine definierten Messdaten zu den klimatischen Umgebungsbedingungen, Temperatur und Feuchte, während des Nachernteprozesses erfasst werden. Damit ist eine aktive Beeinflussung der Nacherntebedingungen nicht möglich.

Aus diesem Grund wurde eine spezielle Verdunstungsmesskugel mit elektronischem Signal und Datenfernübertragung entwickelt. Zur Simulation des Nachernteverhaltens von Tomaten werden dabei die relativen Masseverluste (Wasserdampfabgabe) und die ermittelte relative Feuchte durch die Sensoren im Inneren der Kugel korreliert. Mit der Korrelation der relativen

Wasserverluste ist ein *in-situ* Online-Monitoring des Transpirationsverhaltens von Tomaten bei Normalbedingungen, bei niedrigen Temperaturen ($T = 8\text{ °C}$) und bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten im verpackten Zustand (Kartonage) möglich.

8 Fazit und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wird die Entwicklung von kostengünstigen und effizienten Reifeindikatoren für den *in-situ* Ethylennachweis beschrieben. Außerdem ist die Untersuchung der kombinierten Temperatur- und Feuchtesensoren zum Online-Monitoring der klimatischen Bedingungen entlang der Logistikkette von essenzieller Bedeutung. Sowohl die mit den Temperatur- und Feuchtesensoren als auch die mit den Reifesensoren gewonnenen Informationen können kontinuierlich Qualitätsverluste im Nachernteprozess vermeiden. Mit dem Online-Monitoring des Nachernteverhaltens und einem datenbankgestützten Qualitätskontrollsystem können diese Sensoren einen Beitrag zu einer fundierten Haltbarkeitsprognose leisten.

Weiterführend zu dieser Arbeit sollte der Reaktionsmechanismus der Molybdänfarbwechselreaktion des opto-chemischen Reifeindikators detailliert analysiert werden. Dies kann sich beispielsweise durch die Röntgenbeugung oder die Elektronenmikroskopie realisieren lassen. Mit der Röntgenbeugung oder der Elektronenmikroskopie werden die strukturellen und Oberflächeneigenschaften von oberflächenaktiven Oxidpartikeln in Abhängigkeit von den Darstellungs- und Nachbehandlungsbedingungen untersucht (Flegler et al., 1995; Riedel, 1990).

Mit Hilfe der Ergebnisse aus diesen Untersuchungen kann ein Prototyp eines innovativen Ethylensensors, bestehend aus dem Reifeindikator und einem elektronischen Farberkennungssensor, entwickelt werden. Die elektronische Farbmessung sollte mit einem miniaturisierten Spektrometer bzw. einem optischen Detektor bei geringem Energieverbrauch und geringer Baugröße realisiert werden. Aus diesem Prototyp eines Ethylensensors lässt sich wiederum durch eine geeignete Sensorfusion mit den kombinierten Temperatur- und Feuchtesensoren ein ganzheitliches und kostengünstiges Sensorsystem zur Qualitätskontrolle in der Wertschöpfungskette klimakterischer Früchte bereitstellen.

Dabei sind jedoch der Einfluss von sehr großen Temperaturschwankungen auf den fusionierten Sensor und das unterschiedliche Nachernteverhalten weiterer klimakterischer Früchte zu beachten. Insbesondere bei den komplexeren klimakterischen Früchten, wie Avocados oder Oliven, können, aufgrund ihrer Inhaltsstoffe, ungünstige Nacherntebehandlungen zu Schimmelbildung führen. Die dabei eventuell entstehenden Mykotoxine oder anderen Abbauprodukte beeinflussen möglicherweise die Ethyldetektion des Sensors. Aber auch die für den Menschen physiologisch bedeutsamen sekundären Pflanzeninhaltsstoffe, z. B. Carotinoide in Aprikosen, können Auswirkungen auf die Sensorfunktion haben.

Außerdem beschreibt die vorliegende Dissertation die Entwicklung eines anwendbaren Modells einer portablen Verdunstungsmesskugel für den Nachernteprozess. In weiteren Untersuchungen der klimatischen Bedingungen sind diese elektronischen Verdunstungsmesskugeln zu optimieren. Zudem ist zu prüfen, inwiefern sich dieses Modell der „künstlichen Frucht“ an reale Transport- und Lagerungsbedingungen anpassen lässt.

9 Anhang

A Weitere Abbildungen

A1 Messeinrichtung für die Evaluierung von Temperatur- und Feuchtesensoren

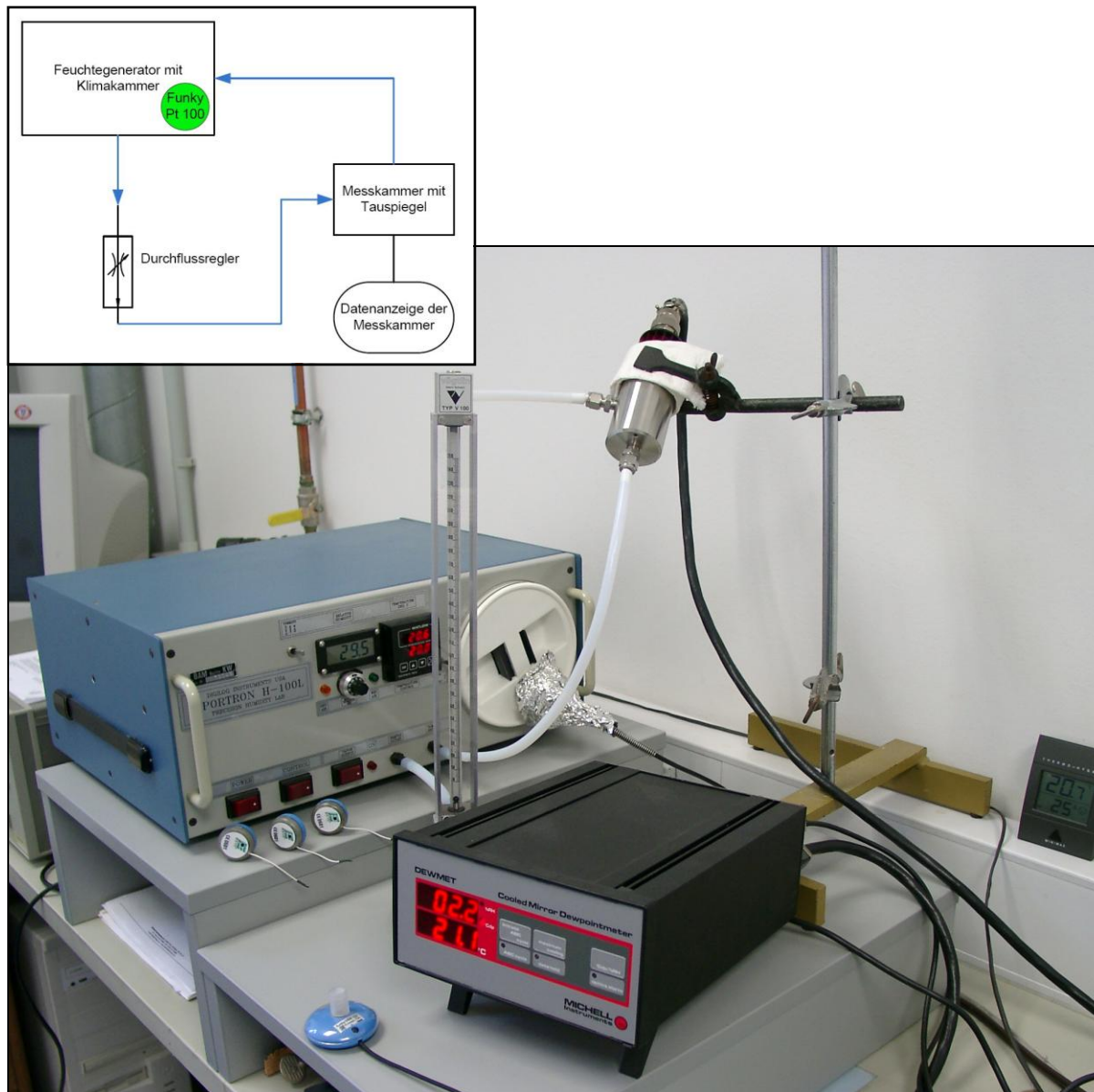
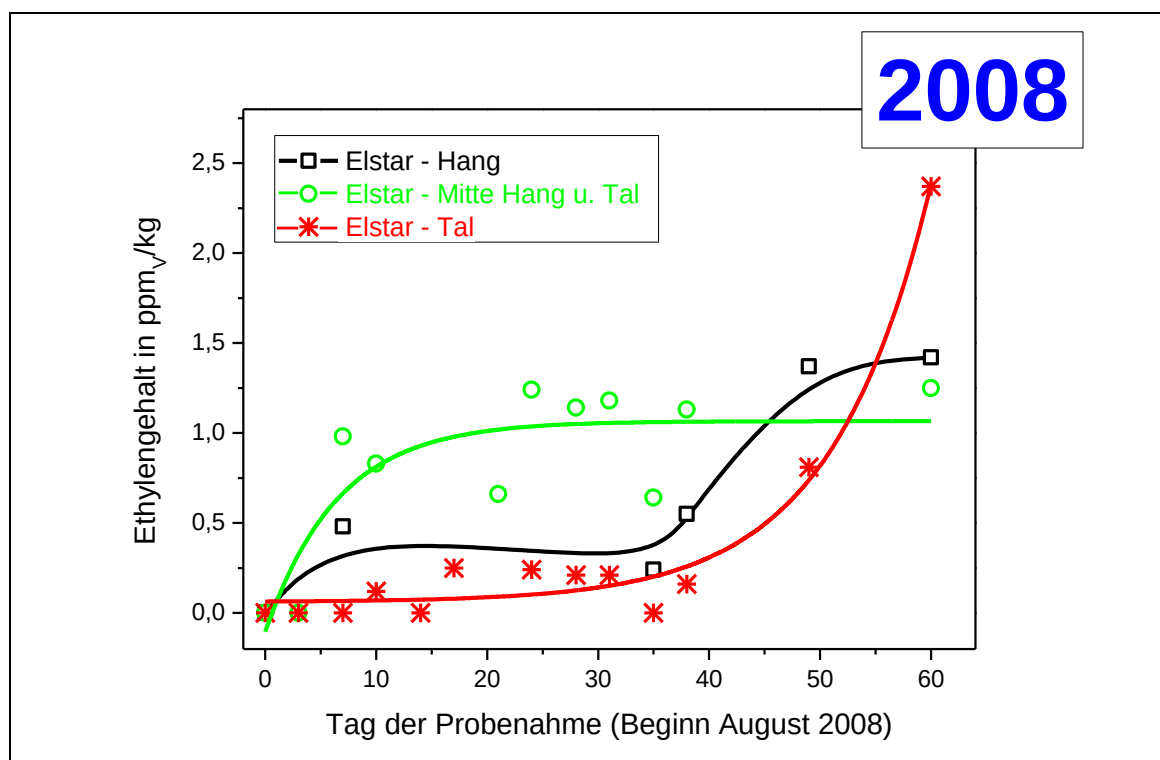
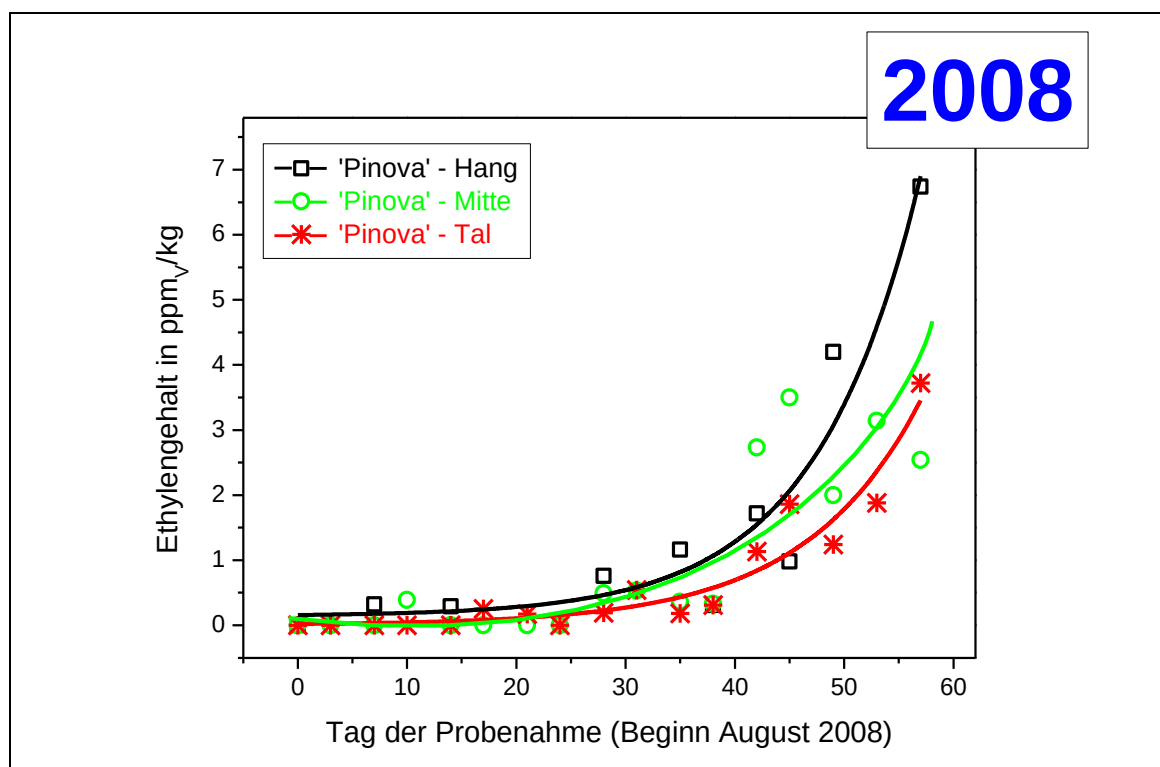
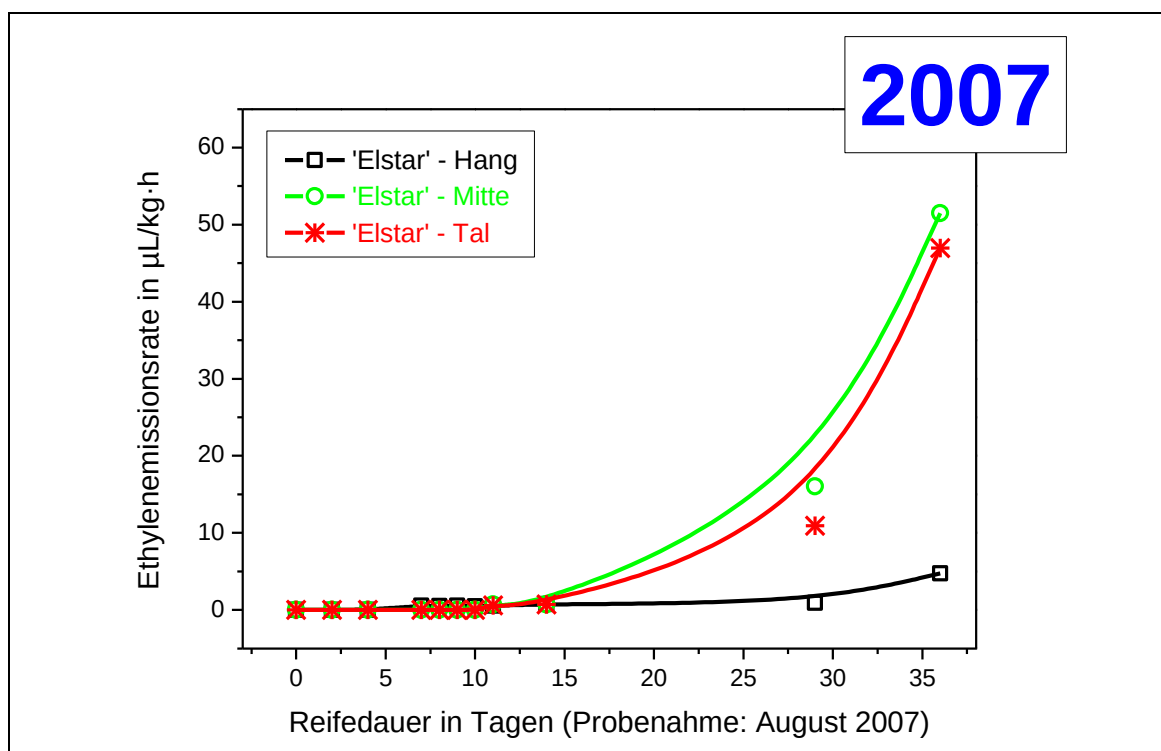
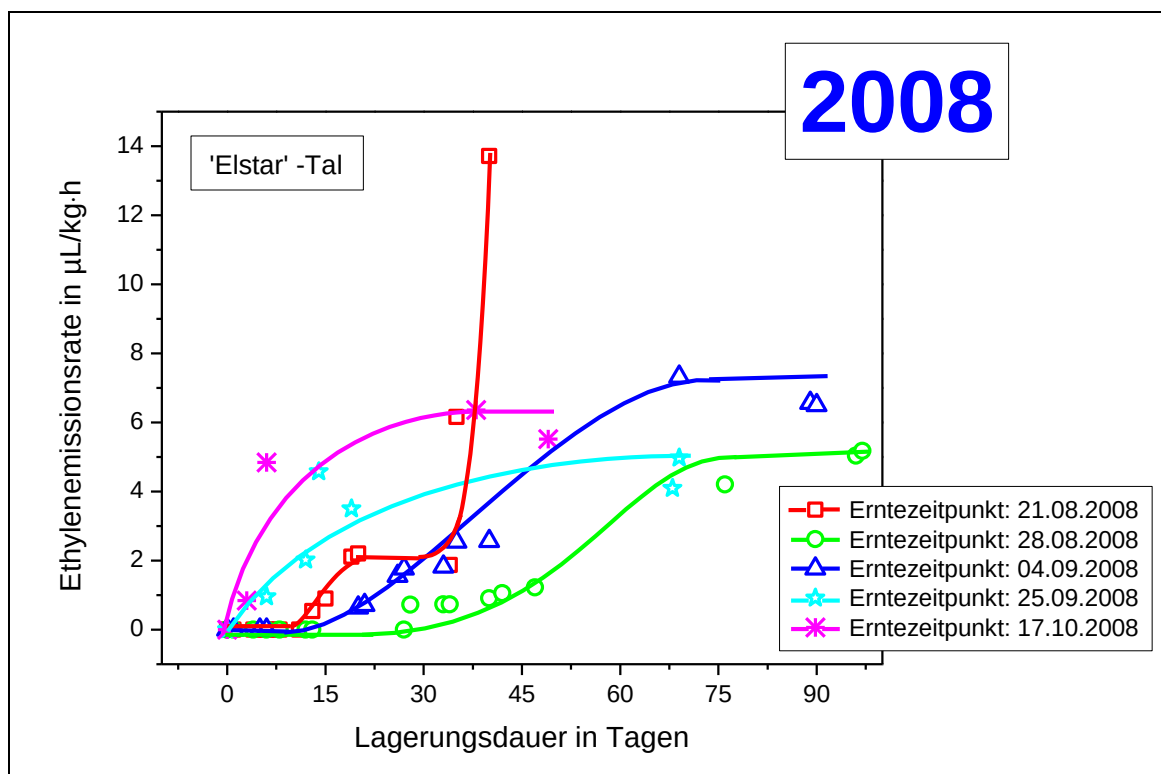


Abbildung 52 Versuchsaufbauten zur Kalibrierung der Sensoren.

A2 Ethylengehalt Kerngehäuse 'Elstar' 2008**Abbildung 53** Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte 'Elstar' 2008.**A3 Ethylengehalt Kerngehäuse 'Pinova' 2008****Abbildung 54** Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte 'Pinova' 2008.

A4 Ethylenemission Lagerung 'Elstar' 2007**Abbildung 55** Ethylenemissionsrate während der Lagerung der Apfelsorte 'Elstar' 2007.**A5 Ethylenemission Lagerung 'Elstar' 2008****Abbildung 56** Ethylenemissionsrate während der Lagerung der Apfelsorte 'Elstar' 2008.

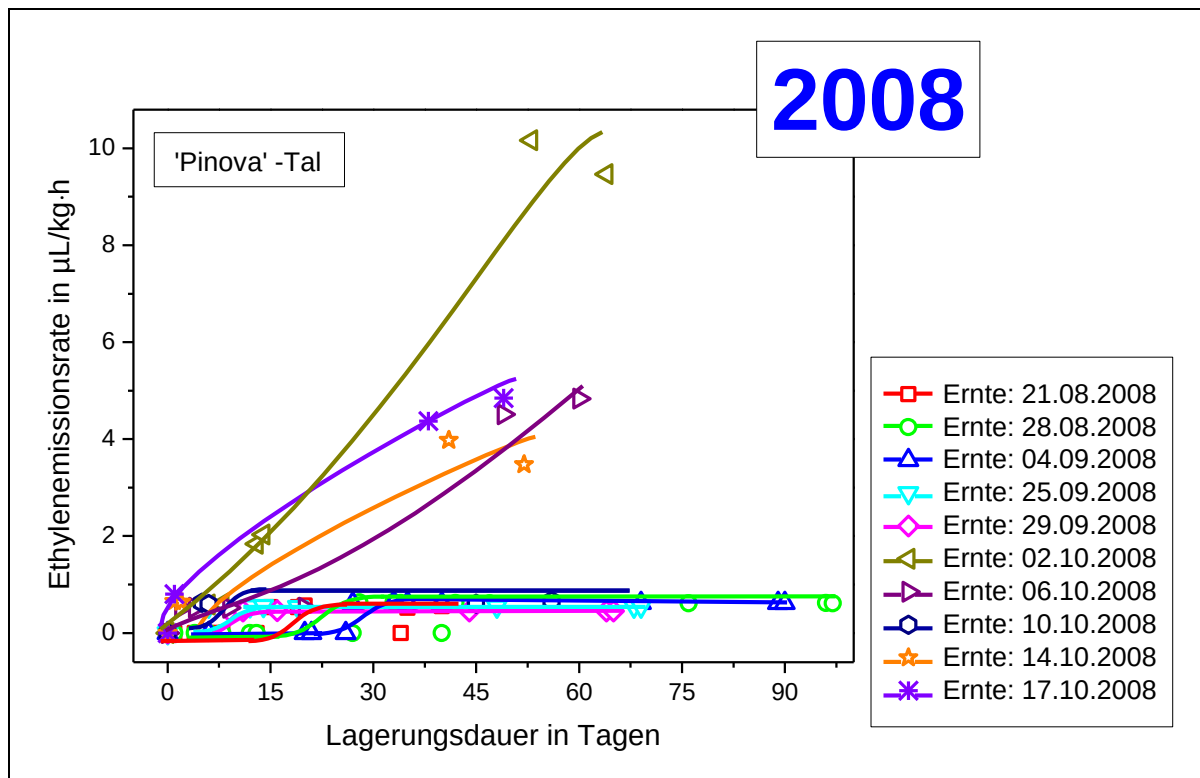
A6 Ethylenemission Lagerung 'Pinova' 2008

Abbildung 57 Ethylenemissionsrate während der Lagerung der Apfelsorte 'Pinova' 2008.

A7 Statusbeschreibung der Äpfel mittels deskriptiver Lebensmittelsensorik

Anzahl der Probanden: 10 (Alter: 18-60, 4 Männer und 6 Frauen)

Untersuchungszeitraum: 37 Tage

Bewertungsbogen***Organoleptische Prüfung ausgewählter Äpfel der Sorte 'Golden Delicious'*****Äußere Beschaffenheit (Apfel ganz, Schale):**

Form	
Farbe	

	1 – fest	2	3	4	5 – soft, schrumpelig
Festigkeit der Schale					

Äußerer Geruch (Apfel ganz, Schale):

z. B.: süß, aromatisch, fruchtig, blumig, pappig, muffig, faulig, alt, zitronig, frisch

Innere Beschaffenheit (Apfel aufgeschnitten, Fruchtfleisch):

Farbe des Fruchtfleisches	
---------------------------	--

	1 – fest	2	3	4	5 – soft, schrumpelig
Festigkeit des Fruchtfleisches					

Innerer Geruch (Apfel aufgeschnitten, Fruchtfleisch):

z. B.: süß, aromatisch, fruchtig, blumig, pappig, muffig, faulig, alt, zitronig, frisch

Geschmack:

z. B.: süß, aromatisch, fruchtig, muffig, alt, knackig, mehlig, adstringierend [rau, pelzig]

	1 – minimal	2	3	4	5 – maximal
süß					
sauer					
bitter					
aromatisch					
saftig					

Wie schätzen Sie den Reifegrad des vorliegenden Apfels ein?

unreif		mittelreif		vollreif

B Verzeichnis der Formeln

Formel (1)
$$a_w = \frac{e}{e_0}$$

Formel (2)
$$E = \frac{s(R_n - G) + \zeta_L \cdot c_p \cdot g_H \cdot \delta_e}{\lambda [s + (\chi \cdot g_H / g_w)]}$$

Formel (3)
$$U_w = \frac{e'}{e_w(T) \cdot f_w(p, T)} \cdot 100$$

Formel (4)
$$U_w = \frac{e'_w(p, T_p)}{e_w(T)} \cdot 100$$

Formel (5)
$$VB_x = s_{x0} \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(x_1 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Formel (6)
$$s_{x0} = \frac{s_y(x_1)}{b_{\text{AnstiegKalibriergerade}}}$$

Formel (7)
$$x_{NG} = 2 \cdot VB_x$$

Formel (8)
$$x_{BG} = 3 \cdot x_{NG}$$

Formel (9)
$$\beta = \frac{M \cdot \sigma \cdot p}{R \cdot T}$$

Formel (10)
$$R = \frac{c_{\text{Ethylen}} \cdot \left(V_{\text{Glas}} - \frac{m_{\text{Apfel}}}{\rho_{\text{Apfel}}} \right)}{m_{\text{Apfel}} \cdot t_{\text{Lagerung}}}$$

Formel (11)
$$BE = h \cdot \nu - E_{\text{kin}}$$

C Verzeichnis der Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

a. i.	arbitrary intensity (willkürliche Intensität)
ATB	Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BE	Bindungsenergie
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CA	Controlled Atmosphere
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage (Internationale Beleuchtungskommission)
DGE	Deutsche Gesellschaft für Ernährung
DIN	Deutsches Institut für Normung
e ⁻	Elektron
EG-BasisVO	Basis-Verordnung der Europäischen Gemeinschaften
EPC	Electronic Pneumatics Control
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESYS	Elektronische Systemtechnik
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
FAO	Food and Agriculture Organization (Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation)
FDA	US Food and Drug Association
FID	Flammenionisationsdetektor/-detektion
GC	Gaschromatograph(ie)
GF	Glasfaserfilter
H	High
HP	Hewlet Packard
Hrsg.	Herausgeber
IR	Infrarot
IT	Informationstechnologie
LED	Light Emitting Diode
LFGB	Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch
L	Low
M	Moderate
MOX	Metalloxid
MS	Massenspektrometrie

NIST	National Institute of Standards and Technology (X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2007)
Pt 100	Platindraht-Sensoren (Widerstand $Z = 100 \, \Omega$)
RFID	Radio Frequency Identification
TM	Unregistered Trade Mark
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe (Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa)
USA	United States of America (Vereinigte Staaten von Amerika)
USB	Universal Serial Bus
VDE	Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VH	Very High
VL	Very Low
WCOT	Wall Coated Open Tubular Columns
WG	Wasserdampfgehalt
WHO	Weltgesundheitsorganisation
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Chemische Abkürzungen

ACC	1-Aminocyclopropan-1-carboxylsäure
AdoMet	S-Adenosyl-methionin
ATP	Adenosintriphosphat
KMB	S-Methyl-alpha-ketobuttersäure
Met	Methionin
MTA	Methylthioadenosin
MTR	Methylthioribose
MTR-1-P	Methylthioribose-1-phosphat

D Verzeichnis der Symbole

a^*	Koordinate im Farbenraum, rot-grüne Achse
a_w	Wasseraktivität
A_n	Nettoeinstrahlung
b	Anstieg der Kalibriergerade
b^*	Koordinate im Farbenraum, gelb-blaue Achse
$C_{\text{'Elstar'2007}}$	Ethylengehalt 'Elstar' 2007
$C_{\text{'Elstar'2008}}$	Ethylengehalt 'Elstar' 2008
$C_{\text{Ethy len}}$	Ethylengehalt, Ethylenkonzentration
C_{max}	Maximaler Ethylengehalt
C_p	Wärmekapazität der Luft
$C_{\text{'Pinov a'2007}}$	Ethylengehalt 'Pinova' 2007
$C_{\text{'Pinov a'2008}}$	Ethylengehalt 'Pinova' 2008
d	Durchmesser
e	Wasserdampfdruck über reiner Phase
e_o	Wasserdampfdruck des Wassers über reiner Phase
e'	Realer Wasserdampfpartialdruck
e'_w	Sättigungsdampfdruck des Wassers über reiner Phase bei T_p
e_w	Sättigungsdampfdruck des Wassers über reiner Phase
E	Transpiration
E_{kin}	kinetische Energie der „ausgetretenen“ Elektronen
ER	Ethylenemissionsrate
$ER_{\text{'Elstar'2007}}$	Ethylenemissionsrate 'Elstar' 2007
$ER_{\text{'Elstar'2008}}$	Ethylenemissionsrate 'Elstar' 2008
ER_{Lit}	Angegebene Ethylenemissionsrate in der Literatur
ER_{max}	Maximale Ethylenemissionsrate
ER_{maxE}	Maximale Ethylenemissionsrate 'Elstar'
ER_{maxP}	Maximale Ethylenemissionsrate 'Pinova'
$ER_{\text{'Pinov a'2007}}$	Ethylenemissionsrate 'Pinova' 2007
$ER_{\text{'Pinov a'2008}}$	Ethylenemissionsrate 'Pinova' 2008
f	Freiheitsgrad
f_w	Enhancement-Faktor
g_w	Stomatäre Leitfähigkeit
g_H	Wärmeleitfähigkeit
G	Bodenwärmestrom
$h\nu$	Strahlungsenergie
L^*	Luminanzkoordinate im Farbenraum, Helligkeitsachse

m	Masse
m_{Apfel}	Masse des Apfels
Δm_{rel}	Relativer Masseverlust
M	Molare Masse
M_{Eth}	Molare Masse Ethylen
M_{rel}	Relative molare Masse
N	Anzahl der Kalibrierdatenpaare
p	Druck
$p_{\text{Säule}}$	Vordruck der GC-Säule
P	Signifikanzniveau, statistische Wahrscheinlichkeit (Prognoseintervall)
R	Universelle Gaskonstante
rel. F.	Relative Feuchte
s	Standardabweichung
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	Standardabweichung für den y-Wert
t	Zeit
t_{Betauung}	Betauungszeit
$t_{\text{Lagerung GD}}$	Lagerungsdauer der Apfelsorte 'Golden Delicious'
t_{Ret}	Retentionszeit
t_{10}	Abklingzeit
t_{90}	Ansprechzeit
T	Temperatur
T_{Detektor}	Detektortemperatur
T_{Ethylen}	Temperatur Ethylen
T_{Injektor}	Injektortemperatur
$T_{\text{Säule}}$	Temperatur der GC-Säule
T_p	Taupunkttemperatur
u	Unsicherheit
U_w	Relative (Luft)Feuchte
V	Volumen
V_{Glas}	Glasvolumen
V_{Inj}	Injektionsvolumen
VB_x	Vertrauensbereich
x	x-Wert (Kalibrierdaten) einer Funktion $f(x)$
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
x_{NG}	Nachweisgrenze
y	y-Wert (Messdaten) einer Funktion $f(x)$

Z	Elektrischer Widerstand
α	Steigung der Wasserdampfdruckkurve
β	Massenkonzentration
δ_e	Wasserdampfdruckdifferenz der Luft
ζ	Dichte
ζ_{Apfel}	Dichte des Apfels
ζ_L	Dichte der Luft
χ	Psychrometerkonstante
λ	Verdunstungswärme von H_2O
v_{Helium}	Fließgeschwindigkeit Helium
ϑ	Taupunkttemperatur
σ	Volumenanteil
τ	t-Verteilung
$\S$	Paragraph

E Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1	Qualitätskontrollsystem einer Distributionskette von Äpfeln	3
Abbildung 2	Fruchtentwicklung und Reifeverlauf beim Apfel (Zude, 2006b)	7
Abbildung 3	<i>Malus x domestica</i> , Sorte 'Elstar'	9
Abbildung 4	<i>Solanum lycopersicum</i> , Sorte 'Kirschtomate'	12
Abbildung 5	Struktur von Ethylen (Chemie erleben!, 2001-2009)	15
Abbildung 6	Ethylenbiosynthese – Yang-Zyklus (Miyazaki & Yang, 1987).	16
Abbildung 7	Schematische Darstellung der Kutikula im Aufbau eines Laubblattes (Weiler et al., 2008).	17
Abbildung 8	Schematische Darstellung eines gaschromatographischen Systems (Skoog & Leary, 1996).	24
Abbildung 9	Schematische Darstellung eines Injektionssystems (Gas Chromatography, 2010; Skoog & Leary, 1996)	24
Abbildung 10	Schematische Darstellung eines FID (Gas Chromatography, 2010; Skoog & Leary, 1996)	25
Abbildung 11	Schematische Darstellung der Molybdänblaureaktion (Kim et al., 2006).	30
Abbildung 12	Sensor: Funkgekoppelter Miniatur-Datalogger (Esys GmbH, 2007). .	31
Abbildung 13	Dampfsättigungskurve von Wasser (Rauch, 2007).	32
Abbildung 14	Schema der Messeinrichtung zur Kalibrierung von Temperatur- und Feuchtesensoren.	36
Abbildung 15	Schematische Darstellung der „künstlichen Frucht“ (Verdunstungsmesskugel).	38
Abbildung 16	Chromatogramm Ethylen bei $t_{Ret} = 3,7$ min.	39
Abbildung 17	Chromatogramme der Kalibriergeraden.	40
Abbildung 18	Kalibriergerade Prüfgas 1.	41
Abbildung 19	Kalibriergerade Prüfgas 2.	42
Abbildung 20	Apfelplantage Glindow/Brandenburg.	44
Abbildung 21	Schematisches Profil der Apfelplantage in Glindow.	45
Abbildung 22	Beginn der Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte 'Elstar'. ...	46
Abbildung 23	Beginn der Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte 'Pinova'. .	48
Abbildung 24	Transpirationsverhalten während der Lagerung der Apfelsorten 'Elstar' und 'Pinova'	50
Abbildung 25	Lagerung 'Elstar'.	51
Abbildung 26	Lagerung 'Pinova'.	53
Abbildung 27	Mikroskopische Aufnahme der Indikatoren.	56
Abbildung 28	ESCA-Spektrum von Molybdänblau, schwefelhaltig.	61

Abbildung 29	ESCA-Spektrum (gefittet) von Mo 3d _{5/2} , schwefelfrei.	62
Abbildung 30	Software-Plattform des Farberkennungssensors.....	63
Abbildung 31	Abhängigkeit der Blaufärbung von dem akkumulierten Ethylengehalt.	64
Abbildung 32	Abhängigkeit der Luminanz von dem akkumulierten Ethylengehalt. ...	64
Abbildung 33	Ermittelter Ethylengehalt der Apfelsorte ‘Golden Delicious’.	68
Abbildung 34	Auswertung Apfelsorte ‘Golden Delicious’ nach den sensorischen Qualitätsstufen 1 → 5.....	69
Abbildung 35	Apfelsorte ‘Golden Delicious’: Vergleich Ethylengehalt und Konsistenz.....	70
Abbildung 36	Apfelsorte ‘Golden Delicious’: Vergleich Ethylengehalt und Geschmackskriterien.....	71
Abbildung 37	Apfelsorte ‘Golden Delicious’: Vergleich Ethylengehalt und sensorisch bestimmter Reifegrad.	71
Abbildung 38	Opto-chemischer Reifeindikator bei pH = 1,4.	73
Abbildung 39	Opto-chemischer Reifeindikator bei pH = 1,5.	74
Abbildung 40	Opto-chemischer Reifeindikator bei pH = 1,45.	75
Abbildung 41	Anzeige des Sensors bei Feuchteänderung.	78
Abbildung 42	Ansprech- und Abklingverhalten des Sensors.	79
Abbildung 43	Hysteresis des Sensors.....	79
Abbildung 44	Abweichungen der Anzeige des Sensors vom Referenzwert.....	80
Abbildung 45	Anzeige des Sensor während Hochfeuchtebelastung und Betauung.	81
Abbildung 46	Anzeige des Einflusses eines zirkulierenden Luftstroms auf den Sensor.....	82
Abbildung 47	Anzeige der relativen Feuchte verschiedener Sensoren.	83
Abbildung 48	Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei Normalbedingungen.....	84
Abbildung 49	Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei erhöhten Temperaturen T = 30 °C.	85
Abbildung 50	Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei niedrigen Temperaturen T = 8 °C.	86
Abbildung 51	Vergleich Tomaten und Verdunstungsmesskugel bei simulierten Transportbedingungen.	87
Abbildung 52	Versuchsaufbauten zur Kalibrierung der Sensoren.	95
Abbildung 53	Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte ‘Elstar’ 2008.....	96
Abbildung 54	Ethylenbildung im Kerngehäuse der Apfelsorte ‘Pinova’ 2008.	96

Abbildung 55	Ethylenemissionsrate während der Lagerung der Apfelsorte 'Elstar' 2007.....	97
Abbildung 56	Ethylenemissionsrate während der Lagerung der Apfelsorte 'Elstar' 2008.....	97
Abbildung 57	Ethylenemissionsrate während der Lagerung der Apfelsorte 'Pinova' 2008.....	98

F Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1	Systematik des Apfels (Seybold, 2005; Zander et al., 2002)	8
Tabelle 2	Inhaltstoffe pro 100 g Apfel (Der Rat der europäischen Gemeinschaften, 1990; Ernährung - Nährwerttabellen, 2010)	10
Tabelle 3	Systematik der Tomate (Seybold, 2005; Zander et al., 2002)	12
Tabelle 4	Inhaltstoffe pro 100 g Tomate (Der Rat der europäischen Gemeinschaften, 1990; Ernährung - Nährwerttabellen, 2010)	13
Tabelle 5	Übersicht über Ethylenmessgeräte und deren Nachweisgrenzen (Blanke, 2008)	22
Tabelle 6	Reaktionen im Flammenionisationsdetektor	26
Tabelle 7	Liste der verwendeten Reagenzien	33
Tabelle 8	Analysebedingungen des verwendeten Gaschromatographen	34
Tabelle 9	Liste der verwendeten Prüfgase	35
Tabelle 10	Eigenschaften und Herkunft der untersuchten Apfelsorten	36
Tabelle 11	Kalibriergerade Prüfgas 1 – Ethylen mit einer maximalen Konzentration $c_{\max} = 49,8 \text{ ppm}_V$	40
Tabelle 12	Kalibriergerade Prüfgas 2 – Ethylen mit einer maximalen Konzentration $c_{\max} = 5030 \text{ ppm}_V$	41
Tabelle 13	Ethylenemissionsraten im Nachreifeprozess der Apfelsorte 'Elstar'	52
Tabelle 14	Ethylenemissionsraten im Nachreifeprozess der Apfelsorte 'Pinova'	54
Tabelle 15	Opto-chemischer Reifeindikator mit Molybdatlösung pH = 1,5 – Koloratur 1	65
Tabelle 16	Opto-chemischer Reifeindikator mit Molybdatlösung pH = 1,45 – Koloratur 2	65
Tabelle 17	Opto-chemischer Reifeindikator mit Molybdatlösung pH = 1,4 – Koloratur 3	66
Tabelle 18	Literaturangaben zu den Ethylenemissionsraten von klimakterischen Früchten (Properties and Recommended Conditions for Storage of Fresh Fruits and Vegetables, 2002)	88

G Literaturverzeichnis

- Abbott, J. A. (1999). Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 15(3), 207-225.
- Abbott, J. A., Liljedahl, L. A. (1994). Relationship of sonic resonant frequency to compression tests and Magness-Taylor firmness of apples during refrigerated storage. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 37, 1211-1215.
- Abeles et al. (1992). *Ethylene in Plant Biology*. New York: Academic Press.
- Ahrens, E. (1991). Aspekte zum Nachernteverhalten und zur Lagerungseignung. In: Meier-Ploeger, A., Vogtmann, H. (Hrsg.): *Lebensmittelqualität - ganzheitliche Methoden und Konzepte*, vol. 2 (pp. 113-146). Verlag C.F. Müller, Karlsruhe.
- Akerlof, G. (1970). The Market for 'Lemons': Quality Uncertainty and the Market Mechanism. *Quarterly Journal of Economics*, 84(3), 488-500.
- Allen et al. (1998). Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements. *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) - Irrigation and drainage*, 56, 17-86.
- Anwar et al. (1989). Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of MoO₃ studied by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). *Journal of Materials Science*, 24, 3087-3090.
- Anwar et al. (1990). An XPS study amorphous MoO₃/SiO films deposited by co-evaporation. *Journal of Materials Science*, 25, 1784-1788.
- Apfelformen: (2009). <http://dnx274.dyndns.org/apfel7/apfel2.html>. *Der Apfel*. (Zugriff: 02.11.2009, 08:15 MEZ).
- Barr et al. (1983). A spectroscopic investigation of cerium molybdenum oxides. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions*, (9), 1825-1829.
- Barr, T. L. (1994). *Modern ESCA: the principles and practice of x-ray photoelectron spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton.
- Baumann et al. (2008). Multiphysik-Software realisiert FE-Modellierung photoakustischer Zellen - Lauschangriff auf Luftschadstoffe. *KEM - Informationsvorsprung für Konstrukteure*, 9, 150-151.
- Belitz, H.-D., Grosch, W. (1992). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer-Verlag, Berlin.
- Bellon et al. (1993). Feasibility and performances of a new, multiplexed, fast and low-cost fiber-optic NIR spectrometer for on-line measurement of sugar in fruits. *Applied Spectroscopy*, 47(7), 1079-1083.
- Ben-Yehoshua, S. (1987). Transpiration, Water Stress and Gas Exchange. In: Weichmann, J.: *Postharvest Physiology of Vegetables*. Marcel Dekker, New York.

- Benecke, W., Lang, W. (2010). Sensorik für die Fruchtlogistik. Universität Bremen, Microsystems Center Bremen (MCB) - Institut für Mikrosensoren, -aktoren und -systeme (IMSAS), Bremen.
- Benedetti et al. (2009). Detecting of Fruit Ripeness in the Orchard, Packing House and Retail Store of the Future. In: *13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*, vol. 1137 (pp. 430-431): AIP Conference Proceedings.
- Berger, O., Fischer, W. (2008). Substoichiometric sensors for CO₂ and ethylene control. In: *Proceedings Eurosensors XXII* (pp. 1060-1063). Dresden, Germany.
- Biltz, H., Biltz, W. (1920). *Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie*. Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig.
- Birth, G. S. (1978). Non destructive quality evaluation of agricultural products - Introduction. *Journal of Food Protection*, 41, 48-49.
- Birth, G. S., Hecht, H. G. (1987). The Physics of Near-Infrared Reflectance. In: *Williams, P., Norris, K.: Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries* (pp. 1-15). American Association Cereal Chemists, St. Paul.
- Blanke, M. (2008). Tragbares Ethylenmessgerät mit hoher Auflösung durch neue Sensortechnologie *Erwerbs-Obstbau*, 50(3), 77-84.
- Bleecker, A. B., Kende, H. (2000). Ethylene: a gaseous signal molecule in plants. *Annual Review of Cell and Developmental Biology*, 16, 1-18.
- Blum, K. (2009). Ach du grüner Schimmel! , *Stuttgarter Zeitung*. Stuttgarter Zeitung Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- Bogdanovic, R. (2009). Qualitätsstandards für Obst und Gemüse: Risiko für Kleinbauern? , *Pressemitteilung*. Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung e.V, Berlin.
- Bölsche et al. (2000). Frankenfood aus dem Labor. *Der Spiegel*, vol. 49. SPIEGEL ONLINE GmbH, Hamburg.
- Briggs, D., Seah, M. P. (1990). *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Michigan.
- Bundessortenamt (2000). *Beschreibende Sortenliste Kernobst - Apfel, Birne*. Landbuch Verlag, Hannover.
- Cael et al. (1974). Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrate. *Carbohydrate Research*, 32(1), 79–91.
- Cammann, K. (2001). *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg und Berlin.
- Chemie erleben! (2001-2009). <http://www.experimentalchemie.de>. *Experimentalchemie.de*. (Zugriff: 10.03.2010, 14:30 MEZ).

- Chen, P., Nattuvetty, V. R. (1980). Light transmittance through a region of an intact fruit. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 519-522.
- Crocker et al. (1935). Similarities in the effects of ethylene and the plant auxins. *Contributions from Boyce Thompson Institute*, 7, 231-248.
- Csanyi, L. (1989). Peroxide derivatives of molybdenum(VI) in acidic solution. *Transition Metal Chemistry*, 14, 289-302.
- Danzer et al. (2001). *Chemometrik - Grundlagen und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg.
- Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union (2002). Verordnung (EG) Nr. 178/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Januar 2002 zur Festlegung der allgemeinen Grundsätze und Anforderungen des Lebensmittelrechts, zur Errichtung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit und zur Festlegung von Verfahren zur Lebensmittelsicherheit. *vol. L 31* (pp. 1-24). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union (2004a). Verordnung (EG) Nr. 852/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über Lebensmittelhygiene. *vol. L 139* (pp. 1-54). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union (2004b). Verordnung (EG) Nr. 853/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 mit spezifischen Hygienevorschriften für Lebensmittel tierischen Ursprungs. *vol. L 139* (pp. 55-205). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union (2004c). Verordnung (EG) Nr. 854/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 mit besonderen Verfahrensvorschriften für die amtliche Überwachung von zum menschlichen Verzehr bestimmten Erzeugnissen tierischen Ursprungs. *vol. L 226* (pp. 83-128). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union (2004d). Verordnung (EG) Nr. 882/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz. *vol. L 191* (pp. 1-52). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Das große Online-Lexikon für Informationstechnologie (2010).
<http://www.itwissen.info/definition/lexikon/Sensor-sensor.html>. *IT-Wissen*.
(Zugriff: 17.02.2010, 10:25 MEZ).

- Daßler, E., Heitmann, G. (1991). *Obst und Gemüse - Eine Warenkunde*. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg.
- De-Liang et al. (2010). Polyoxometallate als Bausteine für funktionelle Nanosysteme. *Angewandte Chemie International Edition English*, 122, 1780-1803.
- De Baerdemaeker, J. (1989). The use of mechanical resonance measurements to determine fruit texture. *Acta Horticulturae*, 258, 331-335.
- Der Rat der europäischen Gemeinschaften (1990). Richtlinie 90/496/EWG des Rates vom 24. 09. 1990 über die Nährwertkennzeichnung von Lebensmitteln. (pp. 0040-0044). Amtsblatt Nr. L 276 vom 06/10/1990.
- Di Natale et al. (2002). Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: application to the measurement of peach fruit characteristics. *Analytica Chimica Acta*, 459(1), 107-117.
- Die beliebtesten Apfelsorten und wann man sie erntet: (2009).
<http://www.heimwerker.de/heimwerker/heimwerker-beratung/garten-und-pflanzen/gartenpflege/gartenpflege-im-herbst/apfelsorten-ernte.html>.
Apfelsorten in Deutschland: Marketing Factory Digital GmbH, CMA Centrale Marketing-Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH. (Zugriff: 22.05.2009, 11:50 MEZ).
- Die Dichte von Stoffen (2008). <http://www.gary-krueger.de/sp/dichte.html>. *Mettnau-Schule - Zweijähriges Berufskolleg für Sozialpädagogik*. (Zugriff: 23.04.2009, 19:45 MEZ).
- DIN 6174:2007-10 (2007). Farbmimetrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum. Beuth-Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 10964:1996-02 (1996). Sensorische Prüfverfahren - Einfach beschreibende Prüfung. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN 45544-1:1999 (2000). Arbeitsplatzatmosphäre - Elektrische Geräte für die direkte Detektion und direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe, Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 9000:2005-12 (2008). Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- Doubt, S. L. (1917). The Response of Plants to Illuminating Gas. *Botanical Gazette*, 63(3), 209-224.
- Dull et al. (1989). Use of near infrared analysis for nondestructive measurements of dry matter in potatoes. *American Potato Journal*, 66, 215-225.
- Eberheim, A. (2003). Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten. Inauguraldissertation. *Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen*. Gießen.
- Ernährung - Nährwerttabellen (2010). <http://www.lexolino.de>. *Lexolino - Enzyklopädie*. (Zugriff: 25.01.2009, 09:00 MEZ).

- Esys GmbH (2007). Funkgekoppelte Miniatur-Datenlogger für Temperatur und Feuchte. Elektronische Systemtechnik * Hard- und Software GmbH, Berlin.
- Felföldi et al. (2004). Dynamic surface firmness measurement with high precision. *Hungarian Agricultural Engineering*, 17, 80-82.
- Fiedor et al. (1992). Use of ESCA valence bands to infer structural information about the molybdenum phase in supported molybdenum catalysts. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 96, 10967-10970.
- Finney, E. E. (1970). Mechanical resonance within red delicious apples and its relation to fruit texture. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 231, 177-180.
- Fix, M. (2009). „An Apple A Day...“ – warum Äpfel nie Krebs bekommen. *einblick*, vol. 23 (pp. 22-23): Deutsches Krebsforschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft.
- Flegler et al. (1995). *Elektronenmikroskopie.: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Franzke, C. (1996). *Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. B. Behr's Verlag GmbH & Co, Hamburg.
- Funk et al. (1992). *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Gäbler, R.(2005). Klimaregelung für den Transport und die Lagerung von verderblichen Gütern, PCT/DE01/01064, Deutschland.
- Gane, R. (1934). Production of ethylene by some fruits. *Nature*, 134, 1008.
- Gas Chromatography: (2010). <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/>. *Resources for Analytical Science*: Sheffield Hallam University (UK), Faculty of Health and Wellbeing, Biosciences Division. (Zugriff: 25.01.2009, 15:00 MEZ).
- Giberti et al. (2004). Monitoring of ethylene for agro-alimentary applications and compensation of humidity effects. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103, 272-276.
- Giovannuci et al. (2002). A Prospective Study of Tomato Products, Lycopene and Prostate Cancer Risk. *Journal of National Cancer Institute*, 94, 391-398.
- Gitelson et al. (1996). Detection of red-edge position and chlorophyll content by reflectance measurements near 700 nm. *Journal of Plant Physiology*, 148, 501-508.
- Glemser, O., Lutz, G. (1951). Über Molybdänblau. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 264(1), 17-33.
- Glück, B. (1991). *Zustands- und Bauwerte (Wasser, Dampf, Luft)*. Verlag für Bauwesen GmbH, Berlin.
- Gmelin, L. (1935). Molybdän. In: *Ausgabe 53 von Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry*, vol. 53: Verlag Chemie.

- Grosjean et al. (1998). Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 32(20), 3371-3379.
- Heiserich, O.-E. (2002). *Logistik: Eine praxisorientierte Einführung*. Betriebswirtschaftlicher Verlag Dr. Th. Gabler, Wiesbaden.
- Heldt, H.-W. (2003). *Pflanzenbiochemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Herold, B. (2009). Monitoring and Mapping of Fresh Fruit and Vegetable Using VIS Spectroscopy. In: Zude, M.: *Optical Monitoring of Fresh and Processed Agricultural Crops*, vol. 1 (pp. 157-191). CRC Press, Boca Raton.
- Herold et al. (2005). Spectral Measurements on 'Elstar' Apples during Fruit Development on the Tree. *Biosystems Engineering*, 91(2), 173-182.
- Hildenbrand et al. (2008). A compact optical multichannel system for ethylene monitoring. *Microsystem Technologies*, 14(4-5), 637-644.
- Holleman, A. F., Wiberg, E. (1995). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin und New York.
- Huang et al. (1993). Determination of acoustic vibration modes in apples. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 36, 1423-1429.
- Hüfner, S. (2003). *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg.
- Ivanova et al. (2005). Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111-112, 63-70.
- Izumi et al. (1988). Levels of IAA, Cytokinins, ABA and Ethylene in Rice Plants as Affected by a Gibberellin Biosynthesis Inhibitor, Uniconazole-P. *Plant and Cell Physiology*, 29(1), 97-104.
- Jadsadapattarakul et al. (2010). Improved selectivity, response time and recovery time by [0 1 0] highly preferred-orientation silicalite-1 layer coated on SnO₂ thin film sensor for selective ethylene gas detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144, 73-80.
- Ji, B. P. (2000). Non-destructive detecting farm produce by means of NIR spectrum. *Machinery for Cereals Oil and Food Processing*, 6, 31-33.
- Jira, R. (2009). Acetaldehyd aus Ethylen - ein Rückblick auf die Entdeckung des Wacker-Verfahrens. *Angewandte Chemie*, 121(48), 9196-9199.
- Jordan, L. R., Hauser, P. C. (1997). Amperometric sensor for monitoring ethylene. *Analytical Chemistry*, 69, 558-562.
- Kadau, R. (2005). Untersuchungen zu qualitätsbeeinflussenden, nacherntephysiologischen und phytopathologischen Prozessen bei Convenience-Produkten während der Kurzzeitlagerung am Beispiel von Spargel (*Asparagus officinalis* L.). Dissertation. *Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Humboldt-Universität zu Berlin*. Berlin.

- Kato et al. (2009). Atmospheric trace gas measurements during SEEDS-II over the northwestern pacific *Deep-Sea Research Part II*, 56(26), 2918-2927.
- Kawano, S. (1994). Non destructive NIR quality evaluation of fruits and vegetables in Japan. *NIR News*, 5(1), 10-12.
- Kim, J.-H., Shiratori, S. (2006). Fabrication of Color Changeable Film to Detect Ethylene Gas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(5A), 4274-4278.
- Klein et al. (2006). Non-Invasive Colorimetric Ripeness Indicator, US 2006/01275543 A1. In: Arizona Board of Regents on behalf of The University of Arizona, *United States Patent Application Publication*. USA.
- Knee, M. (1972). Anthocyanin, carotenoid, and chlorophyll changes in the peel of Cox's Orange Pippin apples during ripening on and off the tree. *Journal of Experimental Botany*, 23, 184-196.
- Lammertyn et al. (1998). Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Jonagold apples using NIR-spectroscopy. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 41, 1089-1094.
- Landahl, S., De Baerdemaeker, J. (2002). Dependence of stiffness measured with the acoustic impulse response technique on state of development of apples. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering* (pp. 475-480). Institut für Agrartechnik Bornim eV, Potsdam-Bornim.
- Lebensmittel-Skandale in Europa (2007).
http://www.khd-research.net/Food/LM_Skandale_1.html.
(Zugriff: 29.04.2009, 09:00 MEZ).
- Lichtenthaler et al. (1996). Non-destructive determination of chlorophyll content of leaves of a green and an aurea mutant of tobacco by reflectance measurements. *Journal of Plant Physiology*, 148, 483-493.
- Lindemann, G. (2006). Lebensmittelsicherheit in der EU und in Deutschland – Vom Acker oder Stall bis zum Tisch des Verbrauchers. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 1(2), 71-72.
- Linke, M., Geyer, M. (2007). Kontrolle des Nachernteverhaltens von Obst und Gemüse mit Verdunstungsmesszellen - Monitoring the postharvest behaviour of fruit and vegetables by means of atmospheric evaporation devices. *Landtechnik*, 62(3), 156-157.
- Lu, R. (2004). Multispectral imaging for predicting firmness and soluble solids content of apple fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 31, 147-157.
- Matile et al. (1999). Chlorophyll degradation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50, 67-95.

- McCann et al. (2007). Anti-cancer properties of phenolics from apple waste on colon carcinogenesis in vitro. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 1224–1230.
- McGlone et al. (2002). Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post-storage quality indices for 'Royal Gala' apple. *Postharvest Biology and Technology*, 25, 135-144.
- Merzlyak et al. (1999). Nondestructive optical detection of pigment changes during leaf senescence and fruit ripening. *Plant Physiology*, 106, 135-141.
- Miller, W. M., Zude, M. (2004). NIR-based sensing to identify soluble solids content of Florida citrus. *Applied Engineering in Agriculture*, 20, 321-327.
- Miyazaki, J. H., Yang, S. F. (1987). The methionine salvage pathway in relation to ethylene and polyamine biosynthesis. *Physiologia Plantarum*, 69(2), 366-370.
- Moulder et al. (1992). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation.
- Müller et al. (1995). $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25 \pm 5)-}$: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000. *Angewandte Chemie International Edition English*, 34(19), 2122-2124.
- Nagel, U. (1981). Einfache Synthese von $(\eta^2\text{-Ethen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin(0)}$. *Chemische Berichte*, 115(5), 1998-1999.
- Neljubov, D. (1901). Ueber die horizontale Nutation der Stengel von *Pisum sativum* und einiger anderen Pflanzen. *Beihefte zum Botanischen Zentralblatt*, 10, 128-139.
- Olsen et al. (1969). Segregation of 'Golden Delicious' apples for quality by light transmission. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 821-828.
- Otto, M. (1995). *Analytische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim und New York.
- Peirs et al. (2005). Effect of natural variability among apples on the accuracy of vis-NIR calibration models for optimal harvest date predictions. *Postharvest Biology and Technology*, 35, 1-13.
- Peng, Y. K., Lu, R. F. (2006). New approaches of analyzing multispectral scattering profiles for predicting apple fruit firmness and solubles solids content, Paper No. 066234. *Meeting Presentation of American Society of Agricultural and Biological Engineers*. July 9-12, Oregon, USA.
- Pope, M. T. (1983). *Heteropoly and oxometalates*. Springer Verlag, New York.
- Poulopoulos et al. (2001). Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels. *Atmospheric Environment*, 35(26), 4399-4406.
- Properties and Recommended Conditions for Storage of Fresh Fruits and Vegetables (2002). <http://postharvest.ucdavis.edu/Producefacts/index.shtml>. Postharvest Technology Research Information Center, Department of Plant Science, UC Davis, University of California. (Zugriff: 22.02.2010, 08:30 MEZ).

- Qing et al. (2007). Predicting soluble solid content and firmness in apple fruit by means of laser light scattering images. *Journal of Food Engineering*, 82, 58-67.
- Qing et al. (2008). Non-destructive analyses of apple quality parameters by means of laser-induced light backscattering imaging. *Postharvest Biology and Technology*, 48(2), 215-222.
- Quickert et al. (1975). Modification of a chemiluminescent ozone monitor for the measurement of gaseous unsaturated hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 3, 323-328.
- Referenz-Guide für Arzneipflanzen und Heilkräuter (1999). <http://www.liberherbarum.com>. *Liber Herbarum II*. (Zugriff: 26.02.2009, 20:05 MEZ).
- Rauch, P. (2007). Relative Luftfeuchtigkeit. http://www.projekt2001.de/bautens/formel/rel_luftfeucht.html. *Ingenieurbüro Arbeitsgestaltung und Baubiologie Peter Rauch*. (Zugriff: 11.03.2009, 12:35 MEZ).
- Riedel, E. (1990). *Anorganische Chemie*. Verlag de Gruyter, Berlin und New York.
- ripeSense^R (2010). <http://www.ripesense.com/index.html>. *The next revolution in fresh produce marketing*. (Zugriff: 07.06.2009, 13:10 MEZ).
- Sarma, D. D., Rao, C. N. R. (1980). XPS studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 20(1), 25-45.
- Scharnow, R. (1986). *Codiertes Handbuch der Güter des Seetransports*. Ingenieurhochschule für Seefahrt Warnemünde/Wustrow. Rostock.
- Schilt et al. (2009). Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene Sensor. *Applied Physics B*, 95, 813-824.
- Schomburg, G. (1987). *Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Schopfer et al. (2005). *Pflanzenphysiologie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Schrüfer, E. (2007). *Elektrische Meßtechnik: Messung elektrischer und nichtelektrischer Größen*. Carl Hanser Verlag, München.
- Seybold, S. (2005). *Die wissenschaftlichen Namen der Pflanzen und was sie bedeuten*. Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Shimoda et al. (1989). Deconvolution of Mo 3d X-ray photoemission spectra $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$: Agreement with prediction from bond length-bond strength relationships. *Journal of Materials Science Letters*, 8(9), 1089-1091.
- Shinohara et al. (2006). Fabrication of indicating film for hand-held ethylene gas sensor. In: *The 23rd Sensor Symposium on Sensors, Micromachines and Applied Systems*, vol. C2-5 (pp. 153-157). The Institute of Electrical Engineers of Japan, Takamatsu, Japan.

- Skoog, D. A., Leary, J. J. (1996). *Instrumentelle Analytik*. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg.
- Temma et al. (2002). Development of a portable near infrared sugar-measuring instrument. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 10, 77-83.
- Trysberg, L., Stomberg, R. (1981). Studies on peroxomolybdates. *Acta Chemica Scandinavica A*, 35, 823-825.
- VDI-Richtlinie 2468-4 (1978). Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Ozon-Konzentration; Chemilumineszenz-Verfahren; Bendix Ozone Monitor 8002. *VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren*. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, Fachbereich Umweltmesstechnik. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- VDI/VDE-Richtlinie 3514-1 (2007). Gasfeuchtemessung - Kenngrößen und Formelzeichen. In: VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA), *VDI-Handbuch Raumlufttechnik, VDI-Handbuch Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen - Band 5: Spezielle Verfahrenstechniken, VDI/VDE-Handbuch Fertigungsmesstechnik*. VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik - Fachbereich Prozessmesstechnik und Strukturanalyse. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- von Dahl, C. C., Baldwin, I. T. (2007). Deciphering the Role of Ethylene in Plant-Herbivore Interactions. *Journal of Plant Growth Regulation*, 26(2), 201-209.
- Wackwitz, W.-D. (2004). Welche Böden für den Obstbau? , *Grüne Schriftenreihe 173: Kleingärtnerische Nutzung durch Obstbau*, vol. 26 (pp. 7-16). Bundesverband Deutscher Gartenfreunde e.V, Dresden.
- Wagner et al. (2007). National Institute of Standards and Technology: X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- Wahl et al. (2006). Ultra-sensitive ethylene post-harvest monitor based on cavity ring-down spectroscopy. *Optics express*, 14, 1673-1684.
- Weiler et al. (2008). *Allgemeine und molekulare Botanik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Werfel, F., Minni, E. (1983). Photoemission study of the electronic structure of Mo and Mo oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16, 6091-6100.
- Wilcke, C. (2002). Ernteterminbestimmung und Qualitätsvorhersage bei Äpfeln. *Berichte aus dem Obstbau*, vol. 7 (pp. 24-36). Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Dresden.
- Wise, B. M., Gallagher, N. B. (1996). The process chemometrics approach to chemical process fault detection and supervision. *Processing and Control*, 6, 329-348.
- X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2007). <http://srdata.nist.gov/xps/>. *National Institute of Standards and Technology*. (Zugriff: 22.02.2010, 14:00 MEZ).

- Zander et al. (2002). *Handwörterbuch der Pflanzennamen. Dictionary of plant names. Dictionnaire des noms de plantes*. Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Zhang et al. (2002). Ethylene Detection Using Nanoporous PtTiO₂ Coatings Applied to Magnetoelastic Thick Films. *Sensors*, 2, 331-338.
- Zhou et al. (2004). Peroxomolybdate(VI)-citrate and -malate complex interconversions by pH-dependence. Synthetic, structural and spectroscopic studies. *Dalton Transactions*, 9, 1393-1399.
- Zorn et al. (2000). Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on Titania-Based Thin-Films. *Environmental Science & Technology*, 34, 5206-5210.
- Zude-Sasse et al. (2000). Comparative study on maturity prediction in 'Elstar' and 'Jonagold' apples. *Gartenbauwissenschaft*, 65(6), 260-265.
- Zude-Sasse et al. (2002). An approach to non-destructive apple fruit chlorophyll determination. *Postharvest Biology and Technology*, 25, 123-133.
- Zude et al. (2003). Wie reif ist die Frucht? - Bestimmung des Fruchtzustandes im Lager mit Hilfe von Multigas-Sensoren. *Landtechnik*, 58(3), 134-135.
- Zude et al. (2006). Non-destructive tests on the prediction of apple fruit flesh firmness and soluble solids content on tree and in shelf life. *Journal of Food Engineering*, 77(2), 254-260.
- Zude et al. (2008). NIRS as a tool for precision horticulture in the citrus industry. *Biosystems Engineering*, 99(3), 455 - 459.
- Zude et al. (2011). Non-destructive analysis of anthocyanins in cherries by means of Lambert–Beer and multivariate regression based on spectroscopy and scatter correction using time-resolved analysis. *Journal of Food Engineering*, 103(1), 68-75.
- Zude, M. (2003a). Comparison of indices and multivariate models to nondestructively predict the fruit chlorophyll by means of visible spectrometry in apples. *Analytica Chimica Acta*, 481, 119-126.
- Zude, M. (2003b). Non-destructive prediction of banana fruit quality using VIS/NIR spectroscopy. *Fruits*, 58(3), 135-142.
- Zude, M. (2006a). Qualitätsanalyse von Früchten durch Licht. *ZGFLL - Fachzeitschrift für die gesamte Frische- und Lebensmittel-Logistik und benachbarte Gebiete*, 1(1), 39-48.
- Zude, M. (2006b). Überwachung der Fruchtqualität mit elektrochemischen und optischen Sensoren. 4. Workshop - Genauigkeit und Zuverlässigkeit von Gassensoren in der Anwendung. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.