

Qualitätssicherung in Lebensmitteln mit chemischen Sensoren

Jürg Peter Müller, Mark Jaeggi, Stefan Spichiger, Ursula E. Spichiger-Keller

Früchte, Gemüse oder andere Rohstoffe für die Lebensmittel verarbeitende Industrie sind in deren Zusammensetzung von den konkreten Wachstumsbedingungen abhängig. Die Industrie muss jedoch immer eine gleich bleibende sensorische Qualität gewährleisten können. Damit die Schwankungen bei den Rohstoffen ausgeglichen werden können, müssen vor, während und nach der Produktion Analysen gemacht werden. Da für die sensorische Beurteilung Summenparameter wie beispielsweise die Süss- oder Salzigkeit relevant sind, können Degustationen nicht ohne weiteres durch Einzelparameter messende chemische Analysen ersetzt werden.

Werden jedoch mit Hilfe von Sensorarrays mehrere Einzelparameter gleichzeitig

gemessen und erfolgt eine anschliessende Datenverarbeitung über Neuronale Netze, so kann die sensorische Qualität letztlich doch kontinuierlich mit technischen Systemen überwacht werden.

Signalgenerierung durch chemische Sensoren

Chemische Sensoren ermöglichen die kontinuierliche Konzentrationsbestimmung von einzelnen Komponenten wie zum Beispiel von Glucose, Lactat, Glutamat und Natrium- oder Kaliumionen. Je nach zu messender Komponente werden unterschiedliche Messprinzipien eingesetzt.

Enzymatische Biosensoren

Neutrale oder geladene organische Moleküle werden oft über enzymatische Biosensoren gemessen. Bei amperometrisch-enzymatischen Biosensoren erfolgt die Erkennung des Analyten mit Hilfe der Substratspezifität von oxidierenden oder re-

duzierenden Enzymen. Vorteilhaft werden Oxidasen oder Reduktasen ohne Bedarf an Coenzymen verwendet. So können Glucose, Lactat, Glutamat, Sulfid oder andere Moleküle über die entsprechenden Oxidasen oxidiert werden. Die dabei auf das Enzym transferierten Elektronen werden bei der anschliessenden Regeneration des Enzyms nicht auf molekularen Sauerstoff übertragen, sondern über so genannte Mediator-moleküle auf die ableitende Platinelektrode (siehe Abb. 1). Der dadurch induzierte konzentrationsabhängige Strom in der Grössenordnung von Nano- bis Mikroampere wird gemessen und ausgewertet.

Ionenselektive Elektroden

Bei klinischen Analysen von Blutelektrolyten werden seit mehr als zwanzig Jahren erfolgreich Ionenselektive Elektroden (ISE) eingesetzt. In anderen Anwendungsbereichen kommen ISE mehr und mehr ebenfalls zur Anwendung. Gemessen werden können

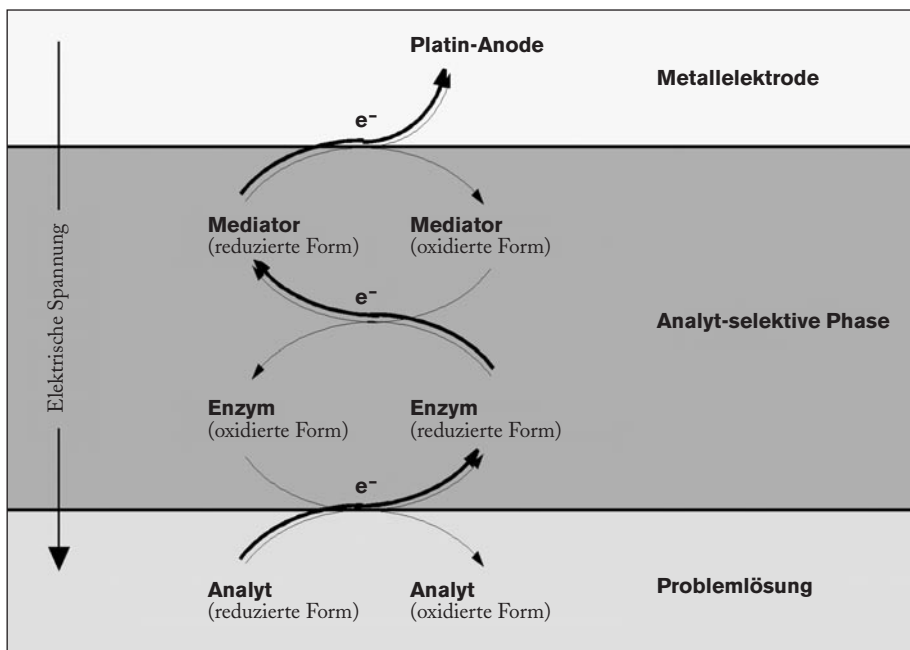


Abb. 1: Elektronentransfer in mediierten Biosensoren

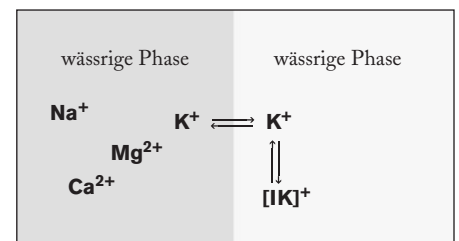


Abb. 2: Extraktion und selektive Bindung des Analyten an den Ionophoren I am Beispiel eines Kaliumsensensors

Alkali-, Erdalkali-, Schwermetall- und weitere Ionen. Der bekannteste Vertreter von ISE's ist die pH-Elektrode. Im Gegensatz zu dieser wird das Signal bei der Mehrzahl der Ionen jedoch nicht über eine Glasmembran, sondern über eine Flüssigmembran aus PVC und einem Weichmacher erzeugt. In der lipophilen Phase des Weichmachers ist ein so genannter Ionophor gelöst, welcher das Analyt selektiv und reversibel binden kann (siehe Abb. 2). Dadurch wird die Extraktion des hydrophilen Analyt in die lipophile Membran gefördert, so dass durch die aufgenommene Ladung an der äusseren Membranoberfläche ein konzentrations-abhängiges Grenzflächenpotential erzeugt wird. Dieses Potential wird schliesslich gemessen.

Signalverarbeitung

Es ist schwierig, aufgrund der Anzahl und der Komplexität der Sensoren mit konventionellen Datenanalysetechniken die Signale von Sensorarrays zu verarbeiten. Neuronale Netze jedoch werden für die Analyse komplexer Daten und für das Erkennen von Mustern eingesetzt.

Ein allgemeiner Ansatz in der Sensoranalyse besteht darin, einen Array von Sensoren einzusetzen, wobei jeder Sensor im Array auf einen spezifischen Analyten rea-

Das Neuronale Netz stellt ein Datenverarbeitungssystem dar, welches durch die Funktionalität biologischer Nervensysteme inspiriert wurde. Das Netz ist durch eine grosse Zahl von einzelnen, stark miteinander verknüpften Verarbeitungselementen (Neuronen) aufgebaut.

giert. Mit diesem Ansatz müssen mindestens so viele Sensoren im Array sein, wie Analyten gemessen werden sollten. Durch die Kombination eines Sensorarrays mit einem Neuronalen Netz wird die Zahl der detektierbaren Analyten im allgemeinen grösser als die Anzahl Sensoren im Array.

Wie arbeitet ein künstliches Neuronales Netz?

Das Neuronale Netz stellt ein Datenverarbeitungssystem dar, welches durch die Funktionalität biologischer Nervensysteme inspiriert wurde. Das Netz ist durch eine grosse Zahl von einzelnen, stark miteinander verknüpften Verarbeitungselementen (Neuronen) aufgebaut. Neuronale Netze lernen wie Menschen aus Beispielen. Lernen in diesem Sinn heisst, die Systemparameter (Gewichte oder Synapsen) anzupassen. Das künstliche Neuron ist ein einfach aufgebautes Prozessorelement, welches die mit einem

Gewicht multiplizierten Eingänge summiert, über eine charakteristische Funktion abbildet (Sigmoidfunktion) und als Ausgangssignal weitergibt (siehe Abb. 3).

Ein künstliches Neuronales Netz besteht aus vielen Neuronen, die alle vorwärts gerichtet miteinander verbunden sind (feed-forward Netz; siehe Abb. 4). Das Netz wird an eine Problemstellung durch Veränderung der Gewichte angepasst. Dies geschieht im Netztraining.

Ein Sensorarray besteht aus mehreren Sensorelementen, wobei jeder eine spezifische Eigenschaft aus der Probe bestimmt. Jede Probe, die dem Sensorarray präsentiert wird, erzeugt ein bestimmtes Muster an den Ausgängen des Sensorarrays (siehe auch Abb. 5). Durch die Präsentation von vielen verschiedenen Proben kann eine Datenbasis mit Mustern aufgebaut werden. Aus dieser Datenbasis werden Trainingssets und Verifikationssets generiert. Diese Sets sind Samm-

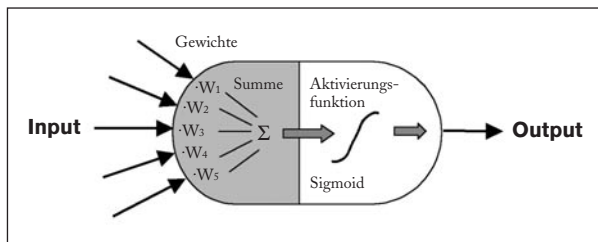


Abb. 3: Aufbau künstliches Neuron

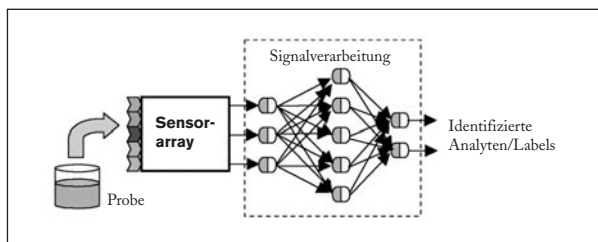


Abb. 4: Künstliches neuronales feed-forward Netz kombiniert mit einem Sensorarray

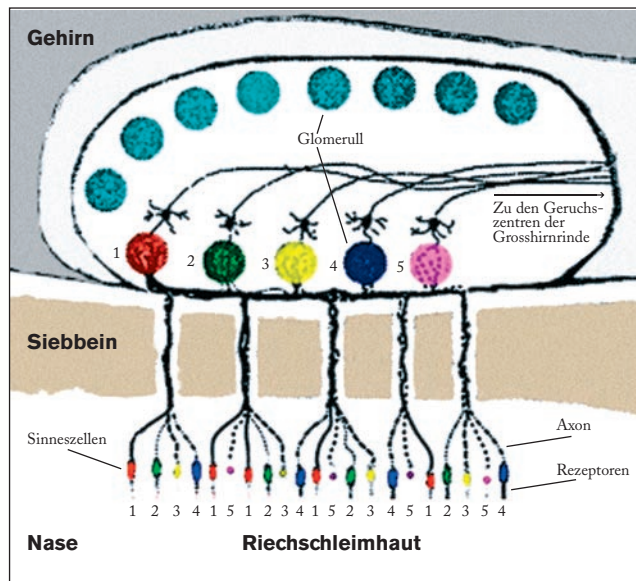


Abb. 5: Vergleich der Arbeitsweise einer natürlichen und einer künstlichen Nase. Beide Systeme arbeiten mit einem Array von Sensoren, welche in einem Neuronales Netz gewichtet werden (bei der Nase die Glomerulle), und senden dann die aus verschiedenen Parametern kombinierten Signale an eine Überwachungseinheit

In der Lebensmittelindustrie ist der Einsatz von solchen Nasen und Zungen noch wenig verbreitet. Doch gerade die künstlichen Zungen, welche für die Messung von Flüssigproben eingesetzt werden, können in der Lebensmittelindustrie neue Wege zur Qualitätssicherung öffnen.

lungen von Identifikationsmustern. Die Trainingssets werden zur Konfiguration des Neuronalen Netzes eingesetzt. Das Ziel des Trainings ist die Zuordnung von Mustern aus dem Sensorarray zu den Proben zu lernen. Mit den Verifikationssets kann überprüft werden, wie gut die Zuordnung mit dem trainierten Neuronalen Netz möglich ist.

Einsatz künstlicher Neuronaler Netze

Für künstliche Neuronale Netze existieren Lernalgorithmen, das heisst geeignete Netze passen sich einem Problembereich lernend an, eine problemspezifische Programmierung des Systems entfällt. Hier ist einschränkend anzumerken: Für unterschiedliche Probleme sind verschiedene Netztopologien jeweils günstiger oder ungünstiger. Allein dieses Problem erfordert Aufwand und Sachkenntnis beim Einsatz künstlicher Neuronaler Netze.

Der zweite Vorteil des Ansatzes liegt darin, dass Neuronale Netze mit unsicheren und unvollständigen Eingaben umgehen können. Gerade in der sensorischen Beurteilung von Lebensmitteln ist dies häufig der Fall. Generell eignen sich Neuronale Netze gut zum Erkennen von Mustern, aber

Eigenschaften künstlicher Neuronaler Netze

- Lernfähigkeit: NN verfügen über anwendungsunabhängige Lernverfahren, welche sich durch Adaption der Gewichte anpassen.
- Abbildung: NN können nichtlineare Zusammenhänge darstellen deren Gültigkeit über die Trainingsdaten hinausgeht.
- Fehlertoleranz: NN können unpräzise Informationen verarbeiten.
- Leistung: Der Trainingsprozess ist zeitaufwändig, in der Anwendungsphase zeichnen sich die NN jedoch durch einfache Algorithmen aus.

weniger gut dazu, komplexe Folgerungsbeziehungen zu modellieren.

Konkrete industrielle Anwendungen

Da der Aufbau solcher oben erwähnten Arrays und Neuronaler Netze sehr dem Aufbau von Zungen und Nasen gleicht, werden diese Systeme oft als künstliche Zungen oder Nasen bezeichnet.

Auf dem Gebiet der künstlichen Nasen sind die Entwicklungen schon recht weit. So entwickeln verschiedene Armeen ferngesteuerte Drohnen, welche künstliche Nasen mit sich tragen, um Kampfgase frühzeitig zu detektieren. In Abbildung 6 sind Muster abgebildet, welche verschiedene Gase bei einem gleich bleibenden Sensorarray typischerweise angeben. So können nun mit demselben Sensorarray verschiedene Gase detektiert werden.

In der Lebensmittelindustrie ist der Einsatz von solchen Nasen und Zungen noch wenig verbreitet. Doch gerade die künstlichen Zungen, welche für die Messung von Flüssigproben eingesetzt werden, können in der Lebensmittelindustrie neue Wege zur Qualitätssicherung öffnen.

Künstliche Zungen dienen insbesondere der Qualitätssicherung bei Rohstoffen, in

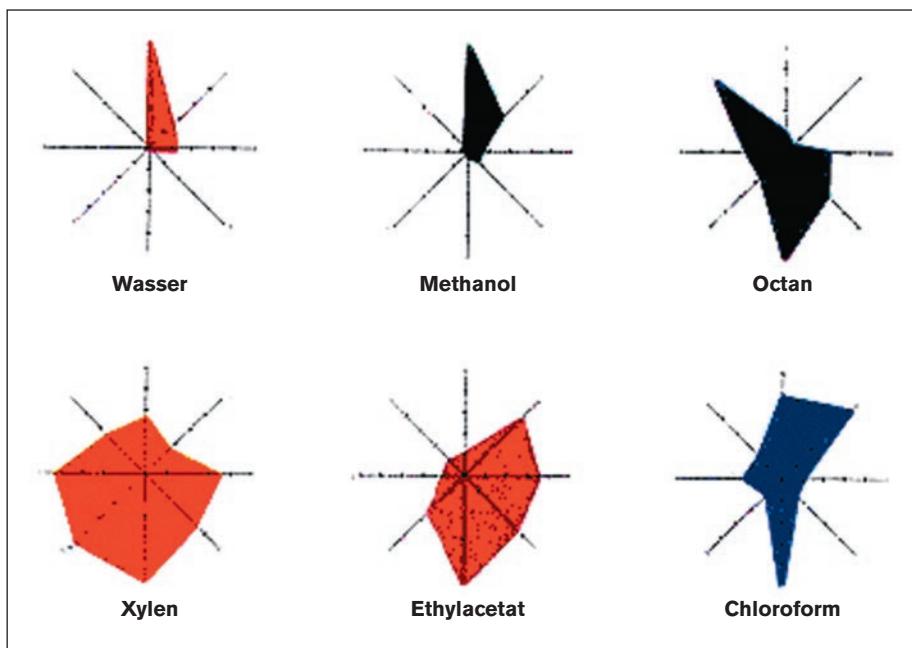


Abb. 6: Beispiel von typischen Gasmustern einer künstlichen Nase. Auf jedem Strahl ist das Signal eines einzelnen Sensors abgebildet

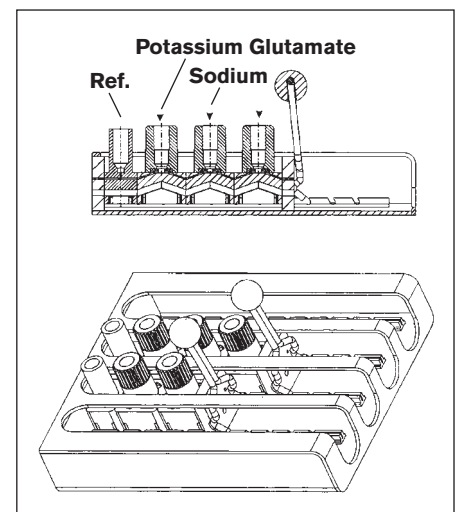


Abb. 7: Setup für Sensorarrays. In jedem der drei Durchflusskanäle können fünf Sensoren eingesetzt werden. Das Durchflusssystem eignet sich sehr gut für kontinuierliche Messungen (Quelle: Sensorix AG)

den Produktionslinien und bei den Endprodukten. Mit der richtigen Wahl eines Sensorarrays können verschiedene komplexe Empfindungen wie Bitterkeit, Süßigkeit und Salzigkeit aufgelöst werden. So wird heute zum Beispiel bei Kaffeebohnen über gewisse Summenparameter das Herkunftsland bestimmt, oder es werden Schokoladen miteinander verglichen.

In einem EU-Projekt mit der Bezeichnung MICS (Miniaturised Integrated Chemical Sensors) wurde auf diese Weise eine künstliche Zunge für die Qualitätssicherung von Tomatensauce entwickelt. Neben Alpha M.O.S. und Unilever war in diesem Projekt auch das Zentrum für Chemische Sensoren (CCS) der ETH Zürich involviert. Für diese Zunge wurden am CCS Sensoren und Sensorarrays für die Salzigkeit, die Süßigkeit, die Bitterkeit, das Fleischaroma (UMAMI) und die Ranzigkeit entwickelt. Dabei kamen verschiedene Sensoren zum Einsatz. So wurden zum Beispiel die oben beschriebenen Ionenselektiven Elektroden für die Bestimmung von Kalium- und Natriumionen eingesetzt. Wie erwähnt werden beide Sensoren in der klinischen Chemie schon seit über 20 Jahren als Methode zur Erfassung der Einzelparameter benutzt. Kombiniert

ergeben diese beiden Parameter jedoch Aufschluss über die Salzigkeit. Die Süßigkeit wurde mit dem Glucosegehalt korreliert. Dies ist sicher ein vereinfachtes Modell, denn es vernachlässigt alle anderen Zucker. Wird jedoch der Anteil der verschiedenen Zucker in den Früchten und Gemüsen betrachtet, dann ist die Glucose doch derjenige Zucker, welcher am stärksten vertreten ist und mit welchem in einem Produktionsprozess die Süßigkeit korrigiert werden kann. Für die Eingangskontrolle von Milch oder Früchten könnte das Array mit einem Galactose- oder Fructose-Sensor ergänzt werden. Um die Glucose zu messen, wurde ein oben beschriebener enzymatisch-amperometrischer Biosensor in Form einer so genannten Screen-Printed Elektrode eingesetzt. Das Fleischaroma wurde über den Glutamatgehalt bestimmt, wobei auch hier ein enzymatischer Biosensor verwendet wurde.

Diese verschiedenen Sensoren können zu einem Array zusammengefasst und mit Hilfe eines Neuronalen Netzes verarbeitet werden. Damit ein möglichst aussagekräftiges Bild einer Probe erzeugt werden kann, muss jeweils für jede Problemstellung ein geeignetes Sensorarray zusammen gestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass die un-

terschiedlichen Sensoren nicht dieselbe Lebensdauer aufweisen, mechanisch nicht gleich robust sind und dass verschiedene Messtechniken wie die Potentiometrie, Amperometrie, Calorimetrie und Optik in einem Setup vereinigt sein können. Dies kann zu teuren Arrays führen, und es ist entscheidend, dass jeder Sensor für sich austauschbar ist (siehe Abb. 7 und 8).

Zusammenfassung

Seit längerem werden künstliche Zungen und Nasen insbesondere auch für Anwendungen in der Lebensmitteltechnologie entwickelt, wobei früher jeweils ein durch nicht-selektive Sensoren erzeugtes Signalmuster generiert wurde. Zunehmend werden nun mehrere selektive Sensoren zu Arrays zusammengefasst und über Neuronale Netze trainiert, so dass direkt Angaben zu sensorischen Qualitätsmerkmalen gemacht werden können wie beispielsweise der Salzigkeit oder des Fleischaromas.

Lebensmittelsensorik beruht auf der komplexen Wahrnehmung von Inhaltsstoffen durch den Menschen. Künstliche Sensoren können entsprechend nur durch das Zusammenspiel von Chemie, Elektronik und Signalverarbeitung die menschliche Sensorik nachahmen. Sie bieten aber im Gegenzug den Vorteil einer personenunabhängigen Prüfung, welche nicht den Schwankungen der menschlichen Wahrnehmung unterliegt. Eine objektive Prüfung von sensorischen Qualitätsmerkmalen wird dadurch möglich und erlaubt auch automatisierte Eingriffe während der Produktion von Lebensmitteln.

Jürg Peter Müller ist Dozent für Biochemie und Sensortechnik, Mark Jaeggi Dozent für Mess- und Automatisierungstechnik, beide an der Hochschule Wädenswil.
Stefan Spichiger forscht für die CEO C-CIT AG in Wädenswil und Ursula E. Spichiger-Keller ist Leiterin Zentrums für Chemische Sensoren an der ETH Zürich.

Informationen:
Prof. Mark Jaeggi
Prorektor Forschung und Entwicklung
Dozent für Mess- und Automatisierungstechnik
Hochschule Wädenswil
Postfach 335
CH-8820 Wädenswil
Telefon 01 789 97 07
Telefax 01 789 99 50
www.hsw.ch
m.jaeggi@hsw.ch



Abb. 8: Verschiedene Stabsensoren sind zusammengefasst und in einer Eintauchsonde vereinigt, welche direkt in die Proben getaucht werden kann. (Quelle: YSI Inc.)