

**Universität des Saarlandes
Lehrstuhl für Messtechnik**

3S GmbH – Sensors, Signal Processing, Systems

DBU-Projekt SiVERiS

Sichere Vermeidung von Lebensmittelverlusten durch Erkennung von Reife- und Verderbprozessen mit intelligenten Sensorsystemen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az
34806/01
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

**Prof. Dr. Andreas Schütze, Julian Joppich
(Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes)**
und

**Thorsten Conrad, Dr. Martin Leidinger
(3S GmbH – Sensors, Signal Processing, Systems)**

Saarbrücken, den 02.01.2023

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34806/01	Referat	36	Fördersumme	558.832 €
Antragstitel		Sichere Vermeidung von Lebensmittelverlusten durch Erkennung von Reife- und Verderbprozessen mit intelligenten Sensorsystemen			
Stichworte		Lebensmittelverschwendung, Lebensmittelbewertung, Sensor			
Laufzeit		Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
40 Monate		01.06.2019	30.09.2022	1	
Zwischenberichte		24.08.2020	13.08.2021		
Bewilligungsempfänger	Universität des Saarlandes Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät Lehrstuhl für Messtechnik Campus A5 1 66123 Saarbrücken			Tel	0681 302 4663
				Fax	0681 302 4665
				Projektleitung Prof. Dr. Andreas Schütze	
				Bearbeiter Julian Joppich	
Kooperationspartner	3S GmbH – Sensors, Signal Processing, Systems Saar-Lor-Lux-Straße 11 66115 Saarbrücken				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Weltweit geht jährlich etwa ein Drittel der produzierten Lebensmittel auf dem Weg vom Feld bis auf den Teller verloren. Nach aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen sind ca. zwei Drittel der in Deutschland jährlich anfallenden Lebensmittelabfälle vermeidbar. Generell gelten Privathaushalte als Hauptverursacher mit ca. zwei Dritteln der Lebensmittelabfälle. Dies bedeutet eine erhebliche Verschwendung von Arbeits- und Ressourcenaufwand sowie eine hohe unnötige Belastung der Umwelt durch die gesamte Produktions-, Verarbeitungs- und Transportkette. Lebensmittelverluste von Fleisch und Milchprodukten stellen dabei mit Abstand den größten Anteil an der gesamten Ressourcenverschwendung dar, sowohl bezogen auf den Flächenverbrauch als auch auf die CO₂-Äquivalente.</p> <p>Im Bereich der Politik wird bereits seit einigen Jahren eine kritische Auseinandersetzung über Aussage und Grenzen des Mindesthaltbarkeitsdatums (MHD) gefordert. Das MHD weist lediglich aus, wie lange ein Produkt bei fachgerechter Lagerung die vom Hersteller zugesicherten Eigenschaften behält. Die anhaltenden Diskussionen verdeutlichen einerseits, dass in der Bevölkerung weiterhin große Unsicherheit hinsichtlich der Unbedenklichkeit v. a. verarbeiteter Lebensmittel wie Milchprodukte herrscht und dass Verbraucher sich im Zweifelsfall nicht darauf verlassen, ein Produkt mit den eigenen Sinnen (v. a. Optik und Geruch) zweifelsfrei als verzehrfähig bewerten zu können. Andererseits wird deutlich, dass wichtige Warengruppen wie frisches Obst und Gemüse, aber auch und vor allem frische Fleischwaren und frischer Fisch, nicht mit einem MHD ausgewiesen (im Falle von verpacktem Frischfleisch und Fisch gilt das Verbrauchsdatum), und damit bei diesen Diskussionen nicht adressiert werden, obwohl sie einen nicht unerheblichen Teil der weggeworfenen Lebensmittelmenge ausmachen.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt - An der Bornau 2 - 49090 Osnabrück - Tel 0541/9633-0 - Fax 0541/9633-190 http://www.dbu.de					

Das durchgeführte Forschungsvorhaben trägt zum Schließen dieser Lücke bei, da Reife- und Verderbprozesse in allen drei Warengruppen (Milchprodukte, Obst und Gemüse, Frischfleisch) adressiert wurden. Das Ziel des Projektes war die Entwicklung einer adaptierbaren Geräteplattform zur (Geruchs-)Bewertung von Lebensmitteln; das mittelbare Ziel ist die Minimierung von Lebensmittelverlusten durch den Einsatz solcher Geräte, die eine Einschätzung der Verzehrbarkeit der Lebensmittel ermöglichen könnten.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die technische Lösung basiert im Wesentlichen auf dynamisch betriebenen Gassensoren, kombiniert mit einer intelligenten Auswertung. Gassensoren ermöglichen eine empfindliche Messung eines großen Spektrums an Gasen, bei anwendungsangepasster Auswahl und Betriebsweise der Sensoren sowie der Signalauswertung und einer geeigneten Kalibrierung ist auch eine hohe Selektivität, d.h. eine hohe Toleranz gegenüber Quereinflüssen, erreichbar, was für die betrachteten Anwendungsfälle, d.h. für die Erkennung des Lebensmittelzustands vor einem komplexen Hintergrund, sehr relevant ist. Die Anpassung und Erweiterung der in anderen Anwendungsfeldern teils schon erfolgreich eingesetzten Methoden auf die Überwachung von Lebensmitteln waren also ein wesentlicher Bestandteil des Vorhabens, die dafür nötigen Untersuchungen wurden im Projekt entsprechend durchgeführt:

Zunächst wurden Literaturrecherchen durchgeführt, um mögliche Einsatzszenarien (Use Cases) sowie Systemspezifikationen für die Geräteplattform zu definieren. Darauf aufbauend wurde einerseits eine Datenbank umgesetzt, in die Daten und Ergebnisse sowie alle dazugehörigen relevanten Meta- und Referenzdaten, die bei den folgenden Projektarbeiten gesammelt wurden, eingepflegt werden konnten. Andererseits wurde ein Messsystem aufgebaut sowie alternative, dynamische Sensorbetriebsweisen getestet. Das Messsystem wurde im Labor unter anderem mit einem Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS) als Referenzmesssystem zu einem komplexen Aufbau verschaltet. Damit konnten in Labormessreihen zu jedem Use Case einerseits Substanzen, die von Lebensmitteln bei verschiedenen Zuständen emittiert bzw. produziert werden, identifiziert werden, andererseits konnten verschiedene Gassensoren auf ihre Eignung zur Messung des Lebensmittelzustands (z.B. Reife, Verderb oder Beschädigung) untersucht werden. Diese Untersuchungen wurden mit zusätzlichen Gassensoren, die als GC-Detektoren eingesetzt wurden und erstmals auch dynamisch betrieben wurden, unterstützt; mit diesen GC-Gassensoren kann die Sensorreaktion auf einzelne Substanzen eines Gasgemischs eingeschätzt werden. Die in diesen Messreihen gewonnenen Daten wurden anschließend unter anderem zur Untersuchung geeigneter Methoden zur Datenvorverarbeitung, Merkmalsextraktion sowie relevanter Bewertungsalgorithmen genutzt. Weitere Projektarbeiten haben sich mit Konzepten zur Kalibrierung der Geräte befasst, sowohl im Rahmen einer Initialkalibrierung (im Werk/Labor), als auch mit einem mobilen Kalibriermittel im Feld. Ziel beider Kalibrierarten soll sein, die Geräte auf eine Anwendung hin zu trainieren bzw. trainierte Modelle (Bewertungsalgorithmen) zu überprüfen, was für die Funktion und die Akzeptanz der Sensorsysteme substantziell ist. Abschließend wurde für einen ausgewählten Use Case ein Demonstrator konzipiert, umgesetzt und dieser in anwendungsnahen Feldtests auf seine Funktion getestet. Bei diesen zuletzt genannten Arbeitsschritten flossen alle Ergebnisse und Erkenntnisse der vorangegangenen Arbeitspakete ein, nämlich Identifikation eines vielversprechenden Anwendungsbeispiels, Systemkonzeption, Sensorauswahl und -betriebsweise, Initial- und mobile Kalibrierung sowie die Modellbildung inkl. einer Validierung.

Die Ergebnisse wurden im Laufe des Projekts regelmäßig einem projektbegleitenden Ausschuss aus Experten aus den Bereichen Lebensmittelchemie, Qualitätskontrolle, Handel und Industrie vorgestellt und mit diesem diskutiert. Das weitere Vorgehen erfolgte auf Basis dieser Beratungen, um somit laufend einen Abgleich zwischen technischen Lösungen und Use Cases sicherzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Projektziele wurden in den meisten Fällen erreicht. So wurden potenzielle Use Cases ausgearbeitet und nach ausgiebigen Labormessungen mit verschiedenen neu umgesetzten oder angepassten Messgeräten, die eine sehr breit gehaltene Gassensorik aufwiesen und im Messaufbau durch Analytik ergänzt wurden, der vielversprechendste Anwendungsfall für eine praxisnahe Erprobung (Erkennung von verletzten oder schimmelnden Orangen im Handel) ausgewählt. Darauf basierend konnte ein Demonstrator aufgebaut und dessen Funktion in anwendungsnahen Testmessungen mit Orangen evaluiert werden, mit dem Ziel, geschimmelte oder verletzte Früchte aussortieren zu können, um die Ansteckung weiterer Früchte frühzeitig zu unterbinden. Gleichzeitig wurden Konzepte zur Kalibrierung ausgearbeitet und sowohl im Sinne einer Initialkalibrierung als auch im Sinne einer mobilen Rekalibrierung im Feld am Demonstrator überprüft.

Es zeigten sich in vielen Fällen interessante und vielversprechende Anknüpfungspunkte, beispielsweise im Falle der für die anwendungsnahen Testmessungen ausgewählten Orangen, aber auch bei der in den Labormessungen untersuchten Milch, bei der eine (begrenzte) Bewertung mittels Sensorsystemen möglich war, was eine mögliche Alternative zum Mindesthaltbarkeitsdatum sein könnte; letzteres wird von Verbrauchern vielfach falsch verstanden, was durch eine voreilige Entsorgung zu vermeidbaren Lebensmittelverlusten führt. In einigen Fällen konnten außerdem Verknüpfungen zwischen der humansensorischen Bewertung, der GC-MS-Analytik und den Gassensordaten identifiziert werden. Bei weiteren Lebensmitteln, die im Rahmen der Labormessreihen untersucht wurden, zeigten sich jedoch teils auch uneindeutige Ergebnisse, und teils auch Einschränkungen bzgl. der Analytik (inkl. der GC-Gassensoren) oder der Methodik zur Zustandsbewertung, die bei zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden sollten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Projektergebnisse wurden auf verschiedenen nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt und diskutiert. Eine Veröffentlichung in einem Fachjournal wird derzeit vorbereitet.

3S konnte mit den laufenden Projektergebnissen auf potenzielle Kunden zugehen und die Thematik bei Herstellern von Lebensmitteln bzw. bei Herstellern von Maschinen für den Lebensmittelbereich (z.B. Verpackungsanlagen) erfolgreich ansprechen und platzieren. Auch in verwandten Themen wie z.B. der Prüfung der Dichtheit von Lebensmittelverpackungen konnten mit den Ergebnissen des Vorhabens gute Anknüpfungspunkte gefunden werden. Der Demonstrator wurde mehreren potenziellen Kunden als Technologie-Demo vorgestellt und konnte die Funktionalität der Gassensor-Technologie gut veranschaulichen.

Fazit

Abschließend kann festgehalten werden, dass die ausgearbeiteten und erprobten Konzepte zur Ermittlung interessanter Use Cases, der dafür auszuwählenden Gassensoren und der anzuwendenden Kalibriermethoden vielversprechend für eine weitere Entwicklung hin zu ausgewählten Anwendungen sind. Beide Projektpartner werden einige der oben angesprochenen offenen Punkte sowie weitere Aspekte in einem EU-weiten Folgeprojekt ab 2023 weiter untersuchen und die Arbeiten an dieser Thematik somit weiter vertiefen und erweitern.

Inhalt

Abkürzungen	6
Zusammenfassung.....	7
I. Einführung/Motivation.....	8
II. Methodik/Vorgehensweise/Projektlauf.....	8
III. Projektergebnisse.....	10
1) Erarbeitung von Use Cases und Systemspezifikationen und deren Evaluierung	10
2) Datenbank und Frontend für qualitätsrelevante Daten von Lebensmitteln.....	13
3) Multifunktionales Sensor-Framework zur breiten Applikationserkundung.....	19
4) Bestimmung potentieller Markergase mittels analytischer Messungen	24
5) Kalibriermethoden	31
6) Durchführung von Messreihen an Lebensmitteln zur Schaffung einer breiten Datenbasis	35
7) Etablierung einer Korrelation zwischen den Sensorsignalen und dem Lebensmittelzustand ..	38
8) Aufbau eines Demonstrators als Showcase	41
9) Feldtests, Machbarkeitsuntersuchungen.....	44
10) Projektmanagement und Öffentlichkeitsarbeiten	48
IV. Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen.....	49
V. Fazit/Ausblick	51
Literaturverzeichnis.....	52
Abbildungsverzeichnis.....	54
Tabellenverzeichnis	57

Abkürzungen

CO ₂	Kohlendioxid
ECO	EnvironmentalCheckerOutdoor, Messgerät der 3S
GC-MOS	Kopplung von →MOS-Gassensoren mit →GC(-MS)
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
LMT	Lehrstuhl für Messtechnik
MFC	Massenflussregler (<i>mass flow controller</i>)
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
MOS	Metalloxid-Halbleiter (<i>metal oxide semiconductor</i>)
NH ₃	Ammoniak
OCS	OdorCheckerSpot, Messgerät der 3S
PCA	Hauptkomponentenanalyse (<i>principal component analysis</i>)
PLSR	Partial Least Squares Regression
RMSE	Root Mean Squared Error
SOMSA	<i>Selective odorant measurement by sensor array</i> ; hier allgemeiner gefasst als →GC-MOS
SVR	Support Vector Regression

Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlussbericht zum Projekt SiVERiS fasst die wesentlichen Arbeiten und Ergebnisse der gesamten Projektlaufzeit (Juni 2019 bis einschließlich September 2022) zusammen.

Im Forschungsprojekt SiVERiS wurden die Eigenschaften von Lebensmitteln bezüglich ihrer Gasemissionen vor dem Hintergrund der möglichen Nutzung dieser Erkenntnisse zur Vermeidung von Lebensmittelverlusten und -verschwendung untersucht. Es wurden Gassensorsysteme und Referenz-Analytikmethoden zur Detektion dieser Gasemissionen in verschiedenen Reife- bzw. Frischezuständen von Lebensmitteln eingesetzt und weiterentwickelt, mit dem Ziel, diese Methoden zur objektiven Einschätzung der Verzehrbarkeit von Lebensmitteln einzusetzen.

In drei möglichen Einsatzbereichen für diese Technologien wurden Untersuchungen durchgeführt: als Frischesensor für den Kühlschrank, für die Akutprüfung von Milchprodukten, und zur Qualitätskontrolle im Lebensmittel-Handel.

Die Ausgasungen von verschiedenen Lebensmittel-Proben aus den genannten Szenarien wurden mittels verschiedener Gassensor-Verfahren gemessen, insbesondere Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren mit dynamischen Betriebsmodi wurden hier eingesetzt. Als Referenzverfahren diente die Gaschromatografie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) zur genaueren stofflichen Aufschlüsselung der Gasemissionen. Zusätzlich wurden Gassensoren als alternative Detektormethode parallel zur Massenspektrometrie evaluiert. Mit Hilfe der Referenzdaten wurden die Methoden zum Betrieb und zur Auswertung der Gassensorik für den Anwendungsbereich „Lebensmittel“ getestet und optimiert, insbesondere der temperaturdynamische Betrieb für Halbleiter-Gassensoren und Methoden des maschinellen Lernens für die übergreifende Signalverarbeitung.

Zur praxisnahen Erprobung der entwickelten Technologien und Verfahren wurde ein Demonstrator-System aufgebaut, mit dem im Use Case „Handel“ die Erkennung von geschädigten Orangen innerhalb einer Charge von Früchten getestet und erfolgreich angewendet wurde.

I. Einführung/Motivation

Weltweit geht jährlich etwa ein Drittel der produzierten Lebensmittel auf dem Weg vom Feld bis auf den Teller verloren. Nach aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen sind ca. zwei Drittel der in Deutschland jährlich anfallenden Lebensmittelabfälle vermeidbar. Eine im Jahr 2015 veröffentlichte WWF-Studie [1] beziffert die Menge der in Deutschland pro Jahr weggeworfenen Lebensmittel auf gut 18 Mio. Tonnen, von denen nahezu 10 Mio. Tonnen vermeidbar gewesen wären. Generell gelten Privathaushalte als Hauptverursacher mit ca. zwei Dritteln der Lebensmittelabfälle. Dies bedeutet eine erhebliche Verschwendung von Arbeits- und Ressourcenaufwand sowie eine hohe unnötige Belastung der Umwelt durch die gesamte Produktions-, Verarbeitungs- und Transportkette. Lebensmittelverluste von Fleisch und Milchprodukten stellen dabei mit Abstand den größten Anteil an der gesamten Ressourcenverschwendung dar, sowohl bezogen auf den Flächenverbrauch als auch auf die CO₂-Äquivalente.

Im Bereich der Politik wird bereits seit einigen Jahren eine kritische Auseinandersetzung über Aussage und Grenzen des Mindesthaltbarkeitsdatums (MHD) gefordert. Das MHD weist lediglich aus, wie lange ein Produkt bei fachgerechter Lagerung die vom Hersteller gewünschten Eigenschaften behält. Die anhaltenden Forderungen zeigen, dass in der Bevölkerung weiterhin große Unsicherheit hinsichtlich der Unbedenklichkeit v. a. verarbeiteter Lebensmittel wie Milchprodukte herrscht und dass Verbraucher sich im Zweifelsfall nicht darauf verlassen, ein Produkt mit den eigenen Sinnen (v. a. Optik und Geruch) zweifelsfrei als verzehrfähig bewerten zu können.

Auch wenn das MHD eine bedeutende Stellschraube im Kampf gegen die Lebensmittelverschwendung ist, werden wichtige Warengruppen wie frisches Obst und Gemüse, aber auch und vor allem frische Fleischwaren und frischer Fisch, die jeweils nicht mit einem MHD ausgewiesen werden (im Falle von verpacktem Frischfleisch und Fisch gilt das Verbrauchsdatum), bei diesen Diskussionen nicht adressiert, obwohl sie einen nicht unerheblichen Teil der weggeworfenen Lebensmittelmenge ausmachen.

Das durchgeführte Forschungsvorhaben trägt zum Schließen dieser Lücke bei, da Reife- und Verderbprozesse in allen drei Warengruppen (Milchprodukte, Obst und Gemüse, Frischfleisch) adressiert wurden.

II. Methodik/Vorgehensweise/Projektlauf

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung einer adaptierbaren Geräteplattform zur (Geruchs-)Bewertung von Lebensmitteln; das mittelbare Ziel ist die Minimierung von Lebensmittelverlusten durch den Einsatz solcher Geräte, die eine Einschätzung der Verzehrfähigkeit der Lebensmittel ermöglichen könnten. Planmäßig sollte die technische Lösung im Wesentlichen auf dynamisch betriebenen Gassensoren basieren, kombiniert mit einer intelligenten Auswertung. Gassensoren ermöglichen eine empfindliche Messung eines großen Spektrums an Gasen, bei anwendungsangepasster Auswahl und Betriebsweise der Sensoren sowie der Signalauswertung ist auch eine hohe Selektivität, d.h. eine hohe Toleranz gegenüber Quereinflüssen, erreichbar, was für die betrachteten Anwendungsfälle sehr relevant ist.

Um das Projektziel zu erreichen, sollten zunächst über Literaturrecherchen Einsatzszenarien (Use Cases) sowie Systemspezifikationen für die Geräteplattform definiert werden (AP 1). Darauf aufbauend sollte einerseits eine Datenbank umgesetzt werden, in die Daten und Ergebnisse sowie alle dazugehörigen relevanten Meta- und Referenzdaten, die bei den folgenden Projektarbeiten gesammelt werden, eingepflegt werden können (AP 2). Andererseits sollte ein Messsystem aufgebaut sowie

alternative, dynamische Sensorbetriebsweisen getestet werden (AP 3). Gleichzeitig sollten Möglichkeiten zur Bestimmung der emittierten bzw. produzierten Substanzen bei verschiedenen Zuständen von Lebensmitteln durch Rückmessung mit einem GC-MS realisiert und getestet werden (AP 4). Als zusätzliche Erweiterung sollten Gassensoren als GC-Detektoren eingesetzt werden, um die Sensoren bzgl. ihrer Fähigkeit, bestimmte Substanzen messen zu können, charakterisieren zu können (AP 4). Die Arbeiten in dieser Richtung sollten in Messreihen zu jedem definierten Use Case münden, mit einer Auswahl an Lebensmitteln und unter realistischen Lagerungsbedingungen (AP 6). Die hierbei gewonnenen Daten sollten unter anderem zur Untersuchung geeigneter Methoden zur Datenvorverarbeitung, Merkmalsextraktion sowie relevanter Bewertungsalgorithmen genutzt werden (AP 7). Weitere Projektarbeiten sollten sich mit Konzepten zur Kalibrierung der Geräte befassen, sowohl im Rahmen einer Initialkalibrierung (im Werk/Labor), als auch mit einem mobilen Kalibriermittel im Feld (AP 5). Ziel beider Kalibrierarten soll sein, die Geräte auf eine Anwendung hin zu trainieren bzw. trainierte Modelle (Bewertungsalgorithmen) zu überprüfen. Abschließend sollte für einen ausgewählten Use Case ein Demonstrator konzipiert und umgesetzt werden (AP 8) und dieser in anwendungsnahen Feldtests auf seine Funktion getestet werden (AP 9). In diesen beiden Arbeitspaketen fließen alle Ergebnisse und Erkenntnisse der vorangegangenen Arbeitspakete zusammen, nämlich Identifikation eines vielversprechenden Anwendungsbeispiels, Systemkonzeption, Sensorauswahl und -betriebsweise, Initial- und mobile Kalibrierung sowie die Modellbildung inkl. einer Validierung.

Die Ergebnisse sollten außerdem im Laufe des Projekts regelmäßig einem projektbegleitenden Ausschuss aus Experten aus den Bereichen Lebensmittelchemie, Qualitätskontrolle, Handel und Industrie vorgestellt und mit diesem diskutiert werden. Das weitere Vorgehen sollte auf Basis dieser Beratungen erfolgen, um somit laufend einen Abgleich zwischen technischen Lösungen und Use Cases sicherzustellen.

Das Vorhaben wurde im Großen und Ganzen entsprechend dieses Plans umgesetzt. Die tatsächlich durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse sind im folgenden Kapitel (III., Projektergebnisse) je Arbeitspaket zusammengefasst.

III. Projektergebnisse

Die Projektarbeiten und -Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln nach Arbeitspaketen gegliedert dargestellt.

Arbeitspaket 1	Beginn (Projektmonat)	M 01
	Ende (Projektmonat)	M 31
1) Erarbeitung von Use Cases und Systemspezifikationen und deren Evaluierung		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	6	1

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Einsatzszenarien für Gassensorik zur Zustandserkennung für Lebensmittel und damit zur Vermeidung von Lebensmittelverlusten ausgewählt und bearbeitet.

Zu den drei ursprünglichen Ideen „Frischesensor“, „Akutprüfung“ und „Handel“ wurden detailliertere Anwendungsbeispiele erarbeitet und getestet. In Tabelle 1 sind die finalen Ziel-Lebensmittel der Use Cases zusammengefasst. Die Use Cases werden anschließend genauer beschrieben. Die Ergebnisse der dazugehörigen Messreihen sind in AP 6 zu finden.

Tabelle 1: Übersicht über die erarbeiteten Use Cases im Projekt.

Use Case	Anwendungsszenario	Ziel-Lebensmittel	Ziel	Lebensmittel getestet	Experimentelle Details
Frischesensor	Haushalte: integriertes System im Kühlschrank zur Überwachung des Innenraums	Offen gelagerte Produkte	Verzehrempfehlung bzgl. Reife/Verderb	Champignons, Erdbeeren, Eier	Boxen im Kühlschrank Gekühlt 2x2 2-4 Wochen
Akutprüfung	Haushalte: integriertes oder gesondertes Gerät zur Analyse verpackter Produkte	Milchprodukte	Bewertung der Verzehrbarkeit	Milch („nicht-ESL“), Joghurt, Schlagsahne	Produkt in Extra-Kammer Jeden Tag neue Packung 10-30 Tage
Handel	Handel: Mobiles Gerät zur Überprüfung in Obst-/Gemüseabteilung oder Frischetheke, Lager, Wareneingang	Obst und Gemüse, ggf. Fleisch/Fisch	Rabattierung sehr reifer bzw. Separation verderbender oder beschädigter Produkte	Bananen, Orangen, Zwiebeln, + weitere	Boxen im Kühlschrank Ungekühlt 2x2 2-4 Wochen

Use Case „Frischesensor“

Beschreibung des Szenarios

Dieser Use Case beschreibt die Erfassung des Frischezustands von Lebensmitteln, die offen im Kühlschrank gelagert werden, z.B. Obst, Gemüse und auch aus Frischegründen in entsprechenden Fächern gelagertes Fleisch (bzw. auch Fisch).

Mit einem Frischesensor in Kühlschränken soll eine integrale Erfassung der Kühlschrankatmosphäre realisiert werden. Hierzu soll ein sehr günstiges Sensorsystem (z.B. auf Basis von MOS-Sensoren) im Kühlschrankinneren (z.B. in Frischefächern oder dem Umluftkanal) platziert werden. Das Detektions-szenario zielt also insbesondere auf die Erkennung von Reifemarkern vor einem teils deutlich schwankenden Hintergrund (bspw. sonstige haushalts- oder länderspezifische Belegung des Kühlschranks, Raucherhaushalte, renovierte Räume etc.). Bei dieser Messaufgabe spielt die Unterdrückung der Störgrößen eine große Rolle, was ggf. mit einem Teach-in des Systems vor Ort realisiert werden muss.

Als Ergebnis der Messung bzw. der kontinuierlichen Überwachung soll eine Verzehrempfehlung oder ein Hinweis auf einen bevorstehenden Verderb einer Lebensmittelklasse gegeben werden. Durch die integrale Messung der Gesamt-Atmosphäre kann je nach Kühlschrankbelegung keine genaue Identifikation eines gealterten Lebensmittels erfolgen, sondern nur der Zustand einzelner Lebensmittelklassen ermittelt werden.

Ideen für spätere Umsetzung

Das System soll dem Benutzer Rückmeldung über die Frische von offen gelagerten Lebensmitteln im Kühlschrank geben. Wenn anhand der Gassensor-Daten eine hohe Reife einer Lebensmittel-Klasse ermittelt wird, soll das System die Lebensmittel-Klasse und den Reifegrad anzeigen, ggfs. zusätzlich auch eine Handlungsempfehlung. Mögliche Ausgaben (als Text / Bild / Farbgebung) könnten sein:

Gut+	Gut	Reif	Überreif	Verdorben
Lebensmittel noch längere Zeit essbar	Lebensmittel sollte bald verzehrt werden	Lebensmittel sollte geprüft und ggfs. sofort verzehrt werden	Lebensmittel sollte geprüft werden, Verzehr wird nicht mehr empfohlen	Lebensmittel prüfen, Verzehr wahrscheinlich nicht mehr möglich

Die kontinuierliche Überwachung der Gase im Kühlschrank muss dabei nicht zwangsläufig nur aus Einzelmessungen mit festem Messintervall bestehen. Interessant kann hier auch sein, Signalverläufe über gewisse Zeiträume zu betrachten. Die Gasatmosphäre im Kühlschrank ändert sich z.B. schlagartig, wenn dieser geöffnet wird, es dauert nach dem Schließen einige Zeit bis wieder ein Gleichgewicht eintritt. Hier kann auch das Zeitverhalten der Sensorsignale über den Einlaufzeitraum betrachtet und ausgewertet werden.

Für eine möglichst einfache und kostengünstige Umsetzung muss das Sensorsystem im Kühlschrank platziert werden, ohne das verfügbare Kühlschrankvolumen zu beeinträchtigen. Optionen wären hier z.B. ein Lüftungskanal in der Rückwand oder die Tür oder eine Zwischendecke im Kühlschrank; ggfs. ist auch eine Platzierung in einem abgeschlossenen Unter-Volumen („Frischefach“) möglich. Hierfür ist eine Zusammenarbeit mit dem Kühlschrank-Hersteller notwendig, da das System in das Design des Kühlschranks integriert werden muss.

Das Sensorsystem muss vor Auslieferung zur Erkennung von Verderb-Prozessen der wichtigsten Lebensmittelgruppen trainiert sein, ggfs. ist ein Teach-in zur Anpassung an den lokalen Gashintergrund möglich und notwendig.

Use Case „Akutprüfung“ von Milchprodukten

Beschreibung des Szenarios

Milchprodukte sind ein klassisches Beispiel für Produkte, die ein Mindesthaltbarkeitsdatum (MHD) besitzen, nicht selten aber deutlich länger verzehrbar sind, zur Sicherheit von Verbrauchern nach Überschreiten des MHD jedoch weggeworfen werden. In diesem Use Case soll daher die Grundlage geschaffen werden, um über ein Hand- oder Standgerät eine Untersuchung des Headspaces eines zuvor hermetisch verpackten Milchproduktes und damit eine sichere Bewertung der Verzehrbarkeit eines Produktes zu ermöglichen. Dabei ist die sichere Erkennung weniger Markersubstanzen wahrscheinlich von größerer Bedeutung als die Unterdrückung von Störeinflüssen, da diese durch möglichst direkte Vermessung des Headspaces der Produkte weitgehend reduziert werden sollen. Die Bewertung muss sicher und robust sein und darf keine falsch negativen Ergebnisse liefern.

Ideen für spätere Umsetzung

Die Ansätze und Funktionsmuster können später von Herstellern Weißer Ware aufgegriffen werden und in deren Geräteserien integriert werden. Ein gesondertes oder integriertes Gerät kann dann Kunden bei der Entscheidung bzgl. der Verzehrbarkeit helfen.

Use Case „Handel“

Beschreibung des Szenarios

Zur Überwachung von Obst und Gemüse an Frischetheken bzw. Obst- und Gemüseabteilungen in Supermärkten oder im Bereich der Wareneingangskontrolle bzw. Lagerkontrolle soll eine Lösung konzipiert und verifiziert werden, die die Reife und den Verderb der zu überwachenden Lebensmittel bewerten kann. Damit kann durch Separation von verderbenden bzw. Rabattierung von sehr reifen Lebensmitteln Verlusten entgegengewirkt werden. Die hierbei zu messenden Markersubstanzen müssen dazu einzeln und in Relation zueinander auch vor einem sehr komplexen und variablen Hintergrund erkannt werden können.

Ideen für spätere Umsetzung

Ein in diesem Use Case entwickeltes möglicherweise mobiles, batteriebetriebenes Sensorsystem kann entweder gepumpt oder per Diffusion funktionieren und, ggf. kombiniert mit einer Kamera, künftig dafür sorgen, manuell betrieben oder robotergestützt Theken abzufahren und dringend verzehrbedürftiges oder gar faules Obst und Gemüse zu identifizieren und zu separieren.

Arbeitspaket 2	Beginn (Projektmonat)	M 02
	Ende (Projektmonat)	M 15
2) Datenbank und Frontend für qualitätsrelevante Daten von Lebensmitteln		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	7	2

Zur organisierten Erfassung und Speicherung von Messdaten zu Gasmessungen an Lebensmitteln wurde eine Datenbank erstellt. Die Struktur dieser Datenbank ist eng angelehnt an die spezifischen Parameter von Lebensmitteln als Messobjekte. Zur Ermittlung dieser Parameter wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt, um die relevanten Prozesse bei der Alterung und bei Schädigungen von Lebensmitteln zu ermitteln und daraus interessante Markergase abzuleiten.

Literaturrecherche

Verschiedene Lebensmittel-Arten zeigen sehr unterschiedliche Verhalten. Diese sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

Fleisch

Wenn Fleisch verdirbt, so ist dies oft eine Folge mangelnder Hygiene. Rohes Fleisch verdirbt sehr schnell, deshalb ist es umso wichtiger, während der Schlachtung und Lagerung penibel auf die Hygiene und Lagertemperatur zu achten.

Beim Verderben von Fleisch dringen Bakterien oder Schimmelpilze in das Fleisch ein und verändern durch ihren Stoffwechsel und Vermehrung die Beschaffenheit des Fleisches und machen es für Menschen ungenießbar. Typische Mikroorganismen sind Darmbakterien wie z.B. Enterobakterien, Mikrokokken, fäkale Streptokokken, Pseudomonaden, Laktobazillen sowie aerobe Sporenbildner, die nach dem Schlachten das Fleisch besiedeln. [2] Diese Mikroorganismen können unterschiedliche flüchtige organische Verbindungen während des Verderbens von Fleisch bilden, diese werden in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Einige Mikroorganismen und potenziell produzierte Verbindungen. [3]

Verbindung	Mikroorganismus	Quellen
Methanol	Pseudomonaden	Freeman et al. (1976) [4]
Ethanol	B. thermosphacta Enterobakterien Pseudomonaden Milchsäurebakterien	Blickstad (1983) [5] Broch u. Molin (1989) [6] Dainty et al. (1989) [7] Eilamo et al. (1998) [8] Freeman et al. (1976) [4]
1-Hexanol	Milchsäurebakterien	Casaburi et al. (2011) [9]
Hexanal	Milchsäurebakterien	Casaburi et al. (2011) [9]
2-Propanon (Aceton)	Milchsäurebakterien	Eilamo et al. (1998) [8]
Ethanal (Acetaldehyd)	Milchsäurebakterien	Pothakos et al. (2014) [10]
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure)	Milchsäurebakterien	Broch u. Molin (1989) [6] Nychas et al. (2008) [11]

Ethansäure (Essigsäure)	B. thermosphacta Milchsäurebakterien	Blickstad und Molin (1984) [12] Blickstad (1983) [5] Borch und Molin (1989) [6] Dainty und Hibbard (1985) [13] Dainty und Hofman (1983) [14] Nychas et al. (2008) [11] Pothakos et al. (2014) [10]
Butansäure	Milchsäurebakterien	Casaburi et al. (2011) [9]
Schwefelwasserstoff	Pseudomonaden	Freeman et al. (1976) [4]
Dimethylsulfid, Methanthiol	Milchsäurebakterien Pseudomonaden Enterobakterien	Casaburi et al. (2011) [9] Dainty et al. (1989) [7] Eilamo et al. (1998) [8] Garcia-Lopez et al (1998) [15] McMeekin (1982) [16] Nychas et al. (2008) [11]

Reifen von Obst und Gemüse

Bei Obst und Gemüse ist es das Reifehormon Ethylen (/Ethen), das die Früchte dazu bringt, ihre Stoffwechselaktivität zu beschleunigen. Ethylen bewirkt eine erhöhte Permeabilität der Zellwände, dadurch steigt die Atmung der Zellwände und der Sauerstoffbedarf nimmt zu [17]. Ethylen baut außerdem den grünen Farbstoff Chlorophyll ab, sodass andere Pigmente zunehmen.

Die meisten nachreifenden Obst- und Gemüsesorten wie Bananen, Äpfel, Pfirsiche und Tomaten sondern das Reifehormon Ethylen, Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserdampf ab. Nicht nachreifende Sorten wie Erdbeeren oder Zwiebeln geben Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid ab. Bei Äpfeln und Bananen steigt mit Fortschreiten des Reifeprozesses der Ethanolgehalt [18].

Milchprodukte

Auch bei Milchprodukten sind die Emissionen abhängig von den vorliegenden Mikroorganismen oder Enzymen. Diese können absichtlich eingebracht worden sein (z.B. Milchsäurebakterien bei Joghurt oder Enzyme bei Labkäse) und/oder trotz sorgfältiger Verarbeitung und keimreduzierender Behandlung vorhanden sein (z.B. bei pasteurisierter Milch). Typische unerwünschte Mikroorganismen bei Milchprodukten sind hitzeresistente Bakterien, coliforme Bakterien, Milchsäurebakterien und einige Pilze (Schimmel oder Hefen) [19]. Die von diesen Mikroorganismen produzierten Gase umfassen neben Alkoholen (u.a. Ethanol), Aldehyden (u.a. Acetaldehyd), Säuren (u.a. Milchsäure) und Ketonen (u.a. Aceton und Butanon) auch einige Ester sowie Gase (bspw. Kohlendioxid und Wasserstoff) [19, 20].

Datenbankstruktur

Eine Datenbankstruktur für Messdaten aus verschiedenen Datenquellen wurde erstellt. Diese unterschiedlichen Quellen stellen hier vorerst sehr unterschiedliche Messsysteme dar, mit denen Lebensmittelgasungen gemessen werden können. Im Projekt sind die zwei hauptsächlichen Quellen Gas-sensor-Systeme und analytische Systeme, genauer ein GC-MS (Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer). Die Datenstruktur ist so allgemein gehalten, dass auch Daten aus anderen Quellen (z.B. anderen analytischen Verfahren) eingepflegt werden können. Zudem ist eine einfache Erweiterbarkeit gewährleistet.

Jede Messung erhält einen Eintrag in die Datenbank, durch die Struktur sind die Datensätze nach verschiedenen Parametern filterbar (z.B. nach Art des vermessenen Lebensmittels oder nach Art des verwendeten Messgeräts).

Die Struktur der Daten-Informationen ist die folgende:

- Allgemeine Informationen zur Messung
 - Institution
 - Datum der Durchführung
 - ID der Messung
 - Kurzbeschreibung
 - Literaturverweis
- Gassensorsystem(e) (auch mehrere möglich)
 - Sensorprinzip (auch mehrere möglich)
 - Sensortyp (auch mehrere möglich)
- Analytik-System (auch mehrere möglich)
 - Methode
 - Gerätetyp
 - Gefundene Hauptkomponenten
- Informationen zu Lebensmittelprobe(n)
 - Art des Lebensmittels
 - Reifezustand
 - Verarbeitung
 - Lagerdauer
 - Lagertemperatur
- Messdaten
 - Beschreibung
 - Dateien

Mittels der Datenbank kann ein Benutzer die für sich relevanten Messungen herausfiltern und von diesen die Messdaten (Dateien) herunterladen. Als Beispiel könnte sich ein Benutzer alle Messungen, bei denen Bananen mittel GC-MS vermessen wurden, anzeigen lassen.

Implementierung

Die Datenbank ist so aufgebaut, dass jeweils eine Messung einen Eintrag darstellt. Die Einträge lassen sich nach Datenfeldern wie Datum, Lebensmittel-Typ oder Sensorsystem filtern und sortieren.

Neben dem Anzeigen der bisherigen Einträge und dem Eintragen neuer Messungen sind weitere Aktionen möglich:

- Suche nach / Filterung der Messungen anhand bestimmter Parameter (z.B. Art des vermessenen Lebensmittels oder des eingesetzten Sensorprinzips)
- Gemeinsamer Download von Messdaten entsprechend gefilterter Messungen
- Update von Einträgen
- Löschen von Einträgen

Zur Bedienung der beschriebenen Funktionen wurden Benutzeroberflächen/Eingabemasken erstellt, mit denen Datensätze entsprechend erstellt, durchsucht und bearbeitet werden können.

Bei der Eingabemaske für die Lebensmittel (Abbildung 1) wurde darauf geachtet, möglichst viele Eingabeoptionen durch begrenzte Auswahlmöglichkeiten vorzugeben, um fehlerhafte Eingaben, unterschiedliche Schreibweisen oder Eingaben in unterschiedlichen Sprachen vorzubeugen. Bei den Lebensmitteln sind Lebensmittelgruppen vorgegeben (Obst, Gemüse, Fleisch, ...), sowie in jeder Gruppe eine Auswahl an möglichen Einträgen wie z.B. verschiedene Fisch-Arten in der Gruppe Fisch/Meeresfrüchte. Weiterhin können vom Benutzer weitere Angaben hinzugefügt werden, wie z.B. Probenmenge, humansensorische Bewertung und Lagerbedingungen vor der Messung.

Sample Description

Food Group	Food	Specifics	Processing	Amount [g]	Look [0..10]	Smell [0..10]	Store Duration [d]	Store Temperature [°C]	Action
Fish / Seafood	Salmon	with skin	raw	120	9	8	1	7	<input type="button" value="delete"/>
Fish / Seafood	Tuna		raw	150	8	8	1	7	<input type="button" value="delete"/>
Fish / S	<input type="text" value="select"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text" value="sele"/>	<input type="text" value="sele"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="button" value="Add"/>

- other
- Fruit
- Vegetable
- Fish / Seafood
- Meat
- Dairy products
- Grain / Cereal Products
- Nut

Abbildung 1: Eingabemaske für untersuchte Lebensmittel.

Die Eingaben für Sensorsysteme (Abbildung 2) und Analytik-Systeme (Abbildung 3) sind ähnlich aufgebaut, mit Auswahlmöglichkeiten aus Dropdown-Menüs, wo es sinnvoll ist (z.B. beim Funktionsprinzip der genutzten Gassensoren). Es ist möglich, mehrere Sensorsysteme und/oder Analytik-Systeme unabhängig voneinander anzugeben.

Sensors

SensorSystems		Sensors of System: Beispiel-Sensorsystem		
Systeme	Action	Prinzip	Type	Action
Beispiel-Sensorsystem	<input type="button" value="Delete"/>	Metal oxide semiconductor	Sensirion SGP30	<input type="button" value="delete"/>
		Metal oxide semiconductor	UST GGS1333	<input type="button" value="delete"/>
<input type="text"/>	<input type="button" value="Add"/>	<input type="text" value="select an option"/>	<input type="text"/>	<input type="button" value="Add"/>

Abbildung 2: Eingabemaske für Sensorsysteme.

Bei den Analytik-Systemen können zusätzlich die gefundenen Haupt-Komponenten eingetragen werden (siehe Abbildung 3).

Analysis

Device

Method	Model	Action
GC/MS	GC/MS 1	delete
<input type="text"/>	<input type="text"/>	Add

Constituents of: GC/MS 1

Name	Cas-Number	Action
Formaldehyd	50-00-0	delete
Hydrogen sulfide	7783-06-4	delete
<input type="text"/>	<input type="text"/>	Add

Chemical Characterisation of: Hydrogen sulfide

Functional Group	Chemical Class	Action
Groups containing sulfur	Sulfide	delete
<input type="text"/>	<input type="text"/>	Add

Abbildung 3: Eingabemaske für Analytik-Systeme.

Die Datenbank kann mit vielen Filtermöglichkeiten nach Einträgen durchsucht werden (siehe Abbildung 4). Nach Auswahl der gewünschten Filter, von denen auch mehrere kombiniert werden können, werden die passenden Datensätze aufgelistet, im Beispiel alle Datensätze, die Äpfel als Test-Lebensmittel enthalten. Per „Download“-Button können die Datenbank-Informationen sowie die zugehörigen Messdateien der ausgewählten Messungen gemeinsam heruntergeladen werden.

SiVERiS Selection

Operator2	Field	Operator1	Arg1	Arg2	Action
	Food	IS_ELEMENT_OF	Apple		delete
<input type="text" value="select an option"/>	<input type="text" value="select an option"/>	<input type="text" value="select an option"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	add

[Select](#)

Selected Measurements

Show entriesSearch:

Reporter	Institution	Date	Title	Food	Sensorsystem	Analysis	
AA	3S	2021-03-01	Messung1	Apple	System1	GC/MS	show
GH	3S	2021-01-05	Versuch7	Apple	Testsystem A	GC/MS	show
MDL	3S	2021-06-16	Apfel-Variation	Apple	Testsystem A	No analysis	show

Showing 1 to 3 of 3 entries

First Previous **1** Next Last[Download all selected Measurements](#)

Abbildung 4: Maske für das Durchsuchen der Datenbank und Abrufen von Datensätzen.

Arbeitspaket 3	Beginn (Projektmonat)	M 04
	Ende (Projektmonat)	M 28
3) Multifunktionales Sensor-Framework zur breiten Applikationserkundung		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	18	6

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Sensorsysteme aufgebaut, mit denen die unterschiedlichen Messungen durchgeführt wurden.

Aufgrund der Komplexität und Vielseitigkeit der geplanten Spanne an Anwendungen wurden mehrere Gassensorprinzipien ausgewählt und entsprechende Sensorelemente in Kombination eingesetzt, um die unterschiedlichen Ausgasungen gut erfassen und bewerten zu können. Unter anderem wurden Sensoren ausgewählt, die breitbandig auf eine Vielzahl von Gasen reagieren. Dies sind insbesondere die Halbleiter-Gassensoren, die durch ihr Funktionsprinzip zunächst eine geringe Selektivität aufweisen und viele verschiedene Gase erfassen.

Folgende Sensortypen wurden eingesetzt und bestehende Hardware-Plattformen zum Betrieb dieser Sensoren angepasst:

- Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (breitbandig, insb. für organische Verbindungen; mehrere Typen wurden eingesetzt)
- Elektrochemische Zellen (erhöhte Selektivität, z.B. für NH₃ oder H₂S)
- Photoionisationsdetektoren (breitbandig)
- Infrarotabsorption (recht selektiv, z.B. für CO₂)

Sensorsystem OCS

Für die ersten Labormessungen wurde auf Basis einer bestehenden 3S-Sensorplattform (OCS, Odor-CheckerSpot, siehe Abbildung 5 rechts) ein Messgerät aufgebaut, in dem zwei Halbleitersensoren eingesetzt werden konnten.

Für Messreihen mit vielen verschiedenen Proben wurde eine externe Zusatz-Hardware entwickelt und aufgebaut. Diese erlaubt es, den Gaseingang des Messgeräts auf einen von 32 Probenanschlüssen zu schalten, indem vom Gerät das entsprechende Ventil angesteuert und dadurch geöffnet wird. Dieser Ventil-Multiplexer (MUX, siehe Abbildung 5 links) wird über einen GPIO-Port mit acht digitalen Signalen angesteuert. Die Ausgangs-Bitmaske des Messgeräts wird dann in der MUX-Elektronik so umgesetzt, dass eins der 32 Ventile geschaltet wird. Durch eine entsprechende Konfiguration des Messablaufs können somit 32 Proben mit leicht versetzten Zeitfenstern automatisiert vermessen werden, was die Durchführung umfangreicher Testmessungen vereinfacht (siehe auch Abbildung 6).



Abbildung 5: Messgerät (OCS, rechts) und externer Ventil-Multiplexer (links).



Abbildung 6: links: OCS-Messgerät im Labor vor dem GC-MS des LMT; rechts: Kühlschrank mit Frischeboxen, im untersten Fach befindet sich der zum Messgerät gehörige Multiplexer zur Ventilsteuerung sowie die Ventilblöcke.

Die Systemsoftware des Messgeräts wurde so erweitert, dass eine einfache Anpassung der relevanten Parameter für eine Messung möglich ist. Diese sind Sensorbetrieb (Temperaturzyklen), Ansteuerung der Pumpe zur Einstellung des Gasflusses und Festlegung des Messablaufs durch interne Umschaltung des Gasstroms sowie externe Umschaltung des Gasstroms über den Ventil-Multiplexer.

Sensorsystem ECO

Im Verlauf der Labormessreihen (AP 6) wurde ein weiteres Sensorsystem in den Versuchsaufbau integriert, basierend auf dem 3S-Gerät ECO (EnvironmentalCheckerOutdoor, siehe Abbildung 7). Das System wurde für das Projekt so erweitert, dass von allen beschriebenen Sensortypen mindestens ein Vertreter eingesetzt werden konnte; in der finalen Ausbaustufe konnte mit folgender Sensorkonfiguration gemessen werden:

- 3x Metalloxid-Halbleiter-Sensor, davon 2 im temperaturzyklischen Betrieb
- 1x Photoionisations-Detektor
- 2x Elektrochemische Zelle
- 1x Infrarot-Absorptions-Sensor (für CO₂)
- 1x Partikel / Feinstaub
- Temperatur / Feuchte / Druck

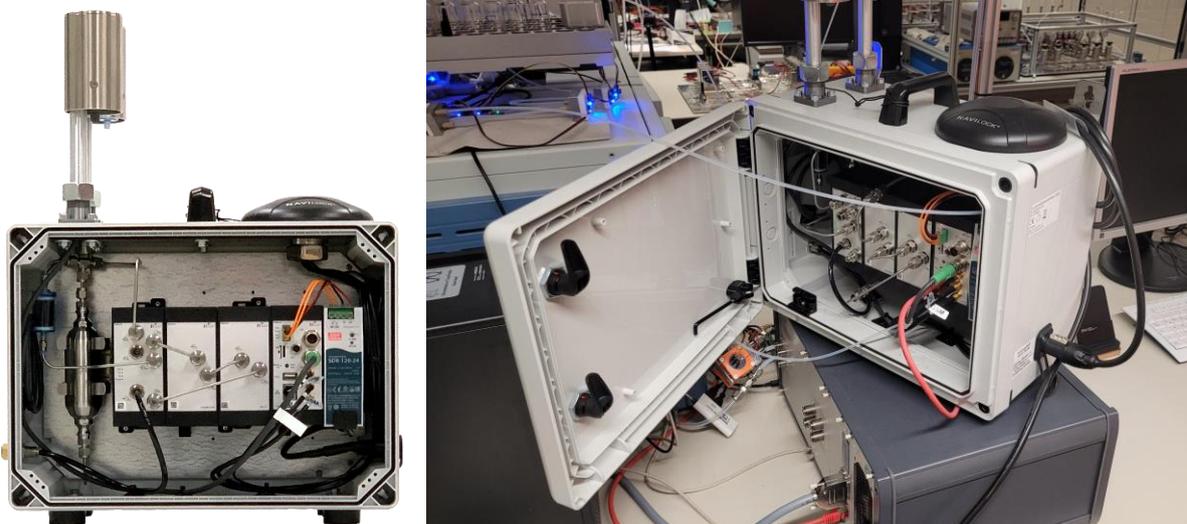


Abbildung 7: links: ECO-System, rechts: modifiziertes System im Messaufbau im LMT-Labor.

Sensorsystem LMT

Außerdem wurde ein drittes Sensorsystem ergänzt (siehe Abbildung 8). Dieses Sensorsystem ist eine Eigenentwicklung des LMT (Hardware/Software) [21] und ermöglicht die Hinzunahme weiterer Sensoren zum Test ihrer Eignung, ohne sie in die oben genannten Messgeräte einbauen zu müssen. Mit diesem Sensorsystem wurden einige digital angesteuerte Gassensoren der aktuellen Generation hinzugefügt und in einigen Messreihen (AP 4 und AP 6) untersucht.

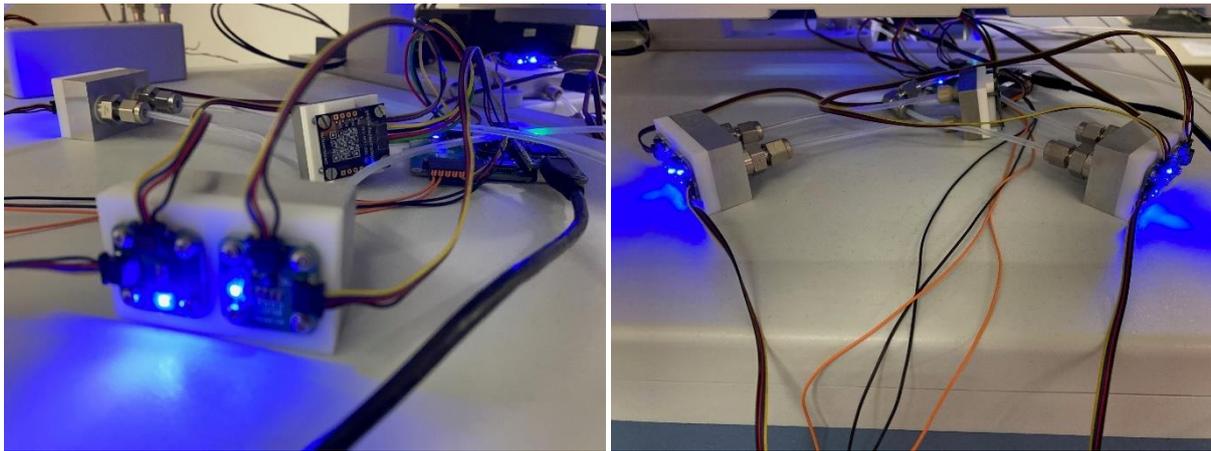


Abbildung 8: Sensorsystem des LMT aus Baseboard, Sensorkammern und (Test-)Sensoren.

Sensorbetriebsmodus

Einige der verwendeten Metalloxid-Halbleiter-Sensoren wurden mit einem erweiterten Betriebsmodus versehen, sie wurden temperaturzyklisch betrieben. Hierbei wird der Heizer des Sensors in einem festen Zeitintervall, z.B. 1 Minute, zyklisch auf einem vorgegebenem Temperaturprofil gefahren. Das Temperaturprofil besteht in aller Regel aus Schritten mit einer hohen Temperatur und Schritten mit verschiedenen niedrigeren Temperaturen. Die Temperaturvariation verändert die Reaktion der sensitiven Schicht auf das zu messende Gasgemisch und ermöglicht die Steigerung von Empfindlichkeit und Selektivität, da sich konzentrations- und gasartabhängige Signalmuster ergeben.

Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen beispielhaft die Zyklen und das sich ergebende Sensorsignal (für Fisch bzw. für Hackfleisch) im Verlaufe des Verderbs für zwei verschiedene Sensortypen.

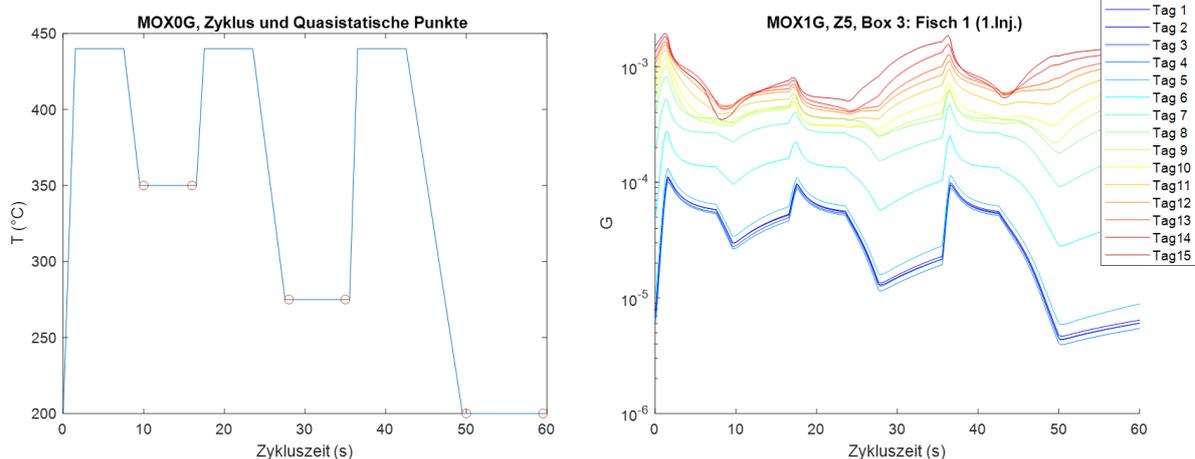


Abbildung 9: Temperaturzyklus (links) und Sensorsignal (rechts) für Fisch des 3S-Messgeräts (OCS).

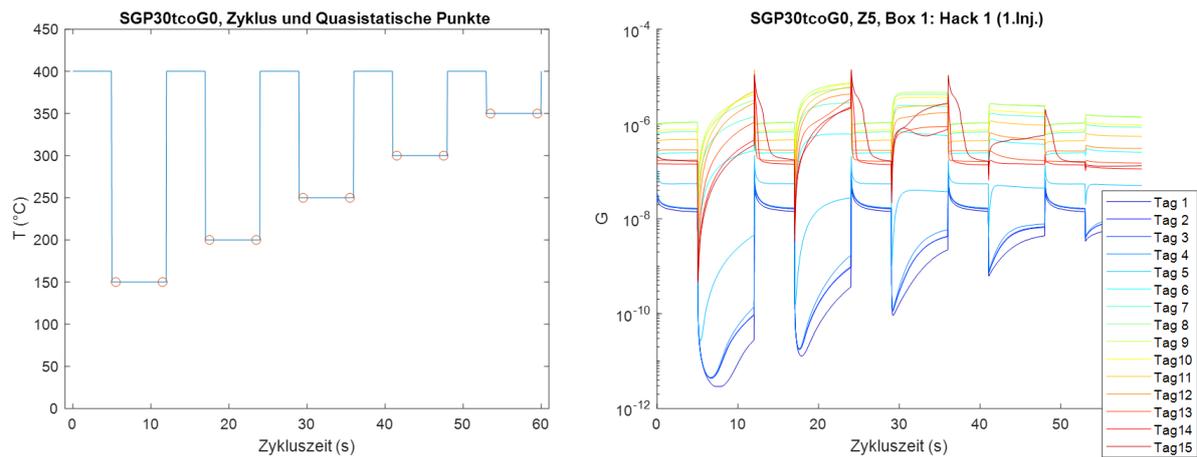


Abbildung 10: Temperaturzyklus (links) und Sensorsignal (rechts) für Hackfleisch eines Test-Sensors (Sensorsystem des LMT).

Man sieht, dass die Sensorsignale zum einen dem Temperaturverlauf folgen und zum anderen sehr stark vom Zustand des vermessenen Lebensmittels abhängig sind. Mit zunehmender Alterung der Proben ändern sich sowohl die Wertebereiche als auch die Formen der Messkurven erheblich. Daraus lassen sich Parameter (sogenannte Merkmale) extrahieren, die in verschiedenen Signalverarbeitungsmethoden eingesetzt werden können (siehe auch AP 7).

Darüber hinaus wurden Untersuchungen zur dynamischen Betriebsweise von Elektrochemischen (EC) Zellen durchgeführt, v.a. zur Zyklovoltammetrie. Allerdings waren die Ergebnisse nicht zufriedenstellend, was vermutlich vor allem an dem ungünstigen Signal-Hintergrund-Verhältnis liegt (die EC-Zellen besitzen eine sehr große Kapazität, die entstehenden (Ent-)Ladeströme verdecken quasi die zu messenden kleinen Ströme der dynamischen Gasreaktionen). Aus diesem Grund wurden EC-Zellen in den nachfolgenden Messreihen stets statisch betrieben.

Arbeitspaket 4	Beginn (Projektmonat)	M 09
	Ende (Projektmonat)	M 24
4) Bestimmung potentieller Markergase mittels analytischer Messungen		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	2	8

Die Literaturrecherchen, die auch schon im Rahmen von AP 2 durchgeführt wurden (siehe u.a. Tabelle 2), ergaben eine Reihe charakteristischer Volatile bzw. möglicher Marker im Headspace von Lebensmitteln, abhängig vom Zustand. Hierbei sind übergreifend über verschiedene Lebensmittelklassen bspw. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Organische Säuren und Ester zu nennen. Außerdem können z.B. bei Fisch und Fleisch Schwefelverbindungen, bei Obst Ethylen, und in einigen Fällen Kohlendioxid und Wasserstoff vorkommen. Entsprechend universell und anpassbar musste im Projekt der Aufbau und die Methode zur Ermittlung möglicher Markersubstanzen konzipiert werden.

Messaufbau

Aufbauend auf das Sensorframework aus AP 3 wurde entsprechend in den Räumlichkeiten des LMT ein Messaufbau realisiert, in dem neben der dort vorgestellten Messhardware (v.a. OCS, u.a. mit Sensoren, Pumpe, Ventilsteuerung) auch ein GC-MS zur Bestimmung der während der Alterung von Lebensmitteln freigesetzten Volatile eingesetzt wird. Der Gesamtaufbau ist in Abbildung 11 schematisch gezeigt. Das OCS ermöglicht die individuelle Vermessung von bis zu 32 Frischhalteboxen, die in einem Kühlschrank lagern und an vier Ventilblöcke angeschlossen sind. Die Probe wird zunächst durch den sogenannten Sampling Port geleitet, an dem der Autosampler des GC-MS per gasdichter Spritze eine Probe entnehmen kann. Anschließend gelangt die Probe über die zusätzlichen Gassensorsysteme (ECO und LMT-Systeme) zum OCS.

Durch die Integration vieler unterschiedlicher Geräte und Systeme war es erforderlich, eine Synchronisationseinheit („Elektronik“ in der schematischen Zeichnung) zu entwickeln, die die Ventilsteuerung erkennt, die Probennahme des GC-MS-Autosamplers mit dieser synchronisiert und die Informationen zur Ventilsteuerung und GC-Injektion an eines der Sensorsysteme weiterleitet. Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigen einige Fotos der einzelnen Aufbaukomponenten.

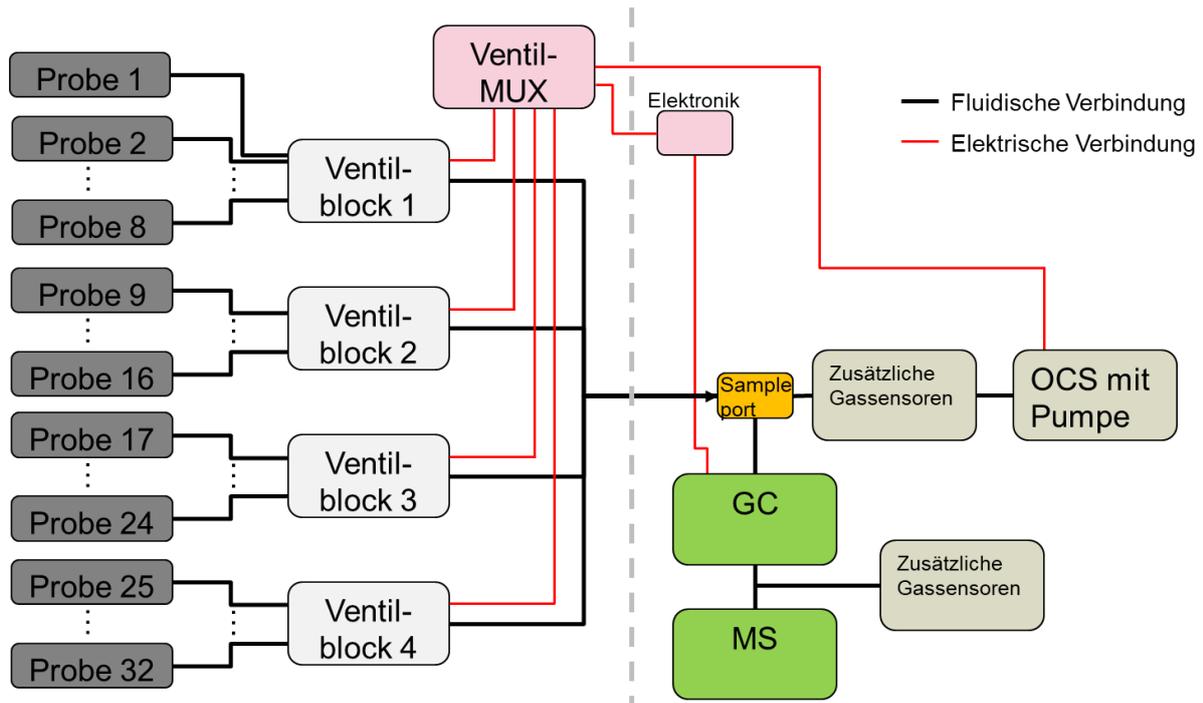


Abbildung 11: Schema des Messaufbaus mit Probenboxen, Ventilblöcken, dem Sample Port, GC-MS, Gassensorsystemen und dem OCS, inklusive der fluidischen und elektronischen Verbindungen zur Steuerung und Synchronisation.

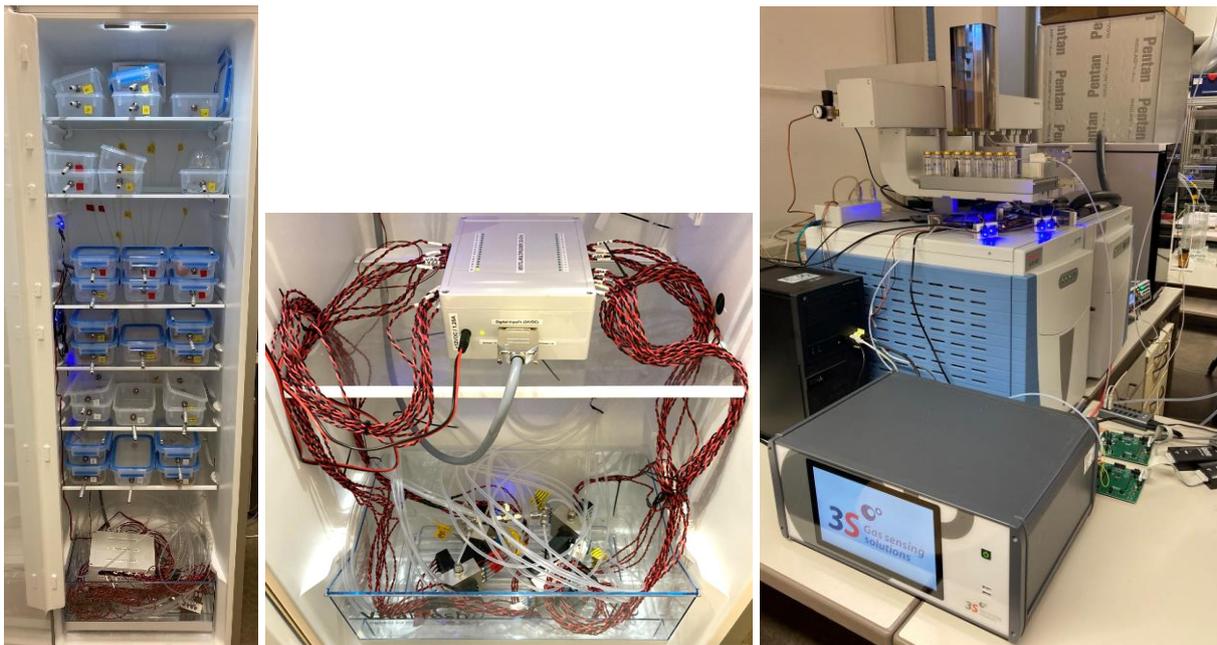


Abbildung 12: Fotos entsprechend der Schemazeichnung (Abbildung 11): Kühlschrank mit Lebensmittelboxen (links), angeschlossen an von einem Ventilmultiplexer gesteuerte Ventilblöcke (Mitte), und OCS vor dem GC-MS inkl. Autosampler, auf dem weitere Sensorsysteme liegen; diese sind auch in Abbildung 13 näher gezeigt.

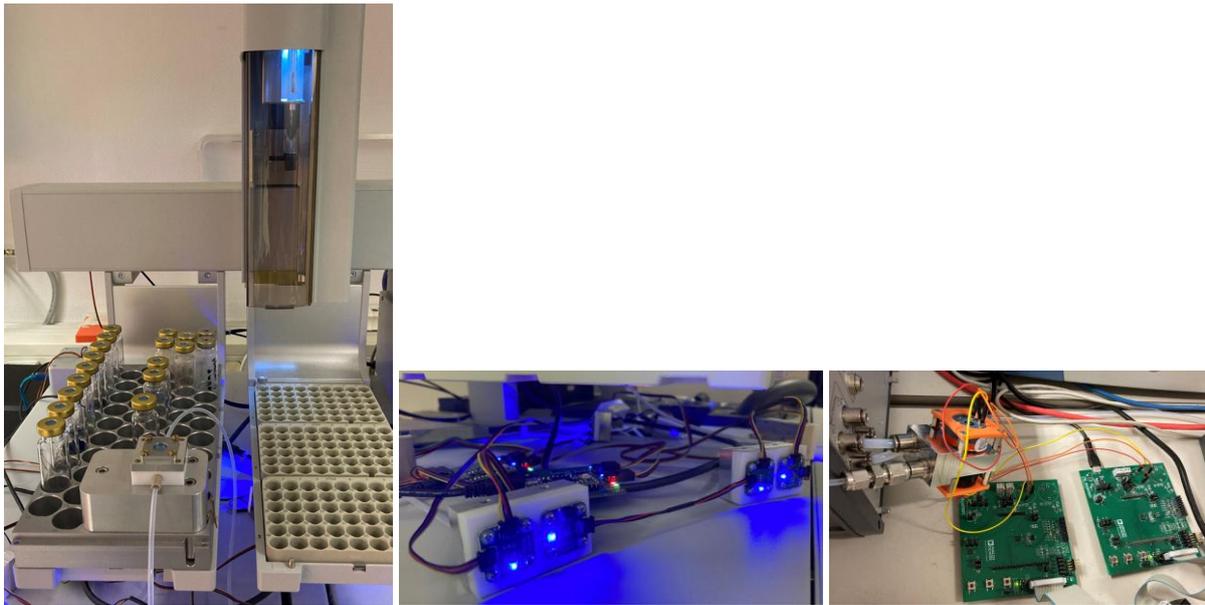


Abbildung 13: Sample Port auf dem Vial-Halter des GC-MS-Autosamplers (links) und die dahinter angeschlossenen Sensorsysteme, sowohl mit Halbleitersensoren (Mitte) als auch mit elektrochemischen Zellen (rechts, hinter dem OCS).

Für die Messungen an Milchprodukten wurde ein Teil des Aufbaus (nämlich die einzelnen Probenboxen im Kühlschrank) durch eine Messkammer ersetzt, in der der Headspace in der Packung eines Milchproduktes durch eine Kanüle zugänglich gemacht werden kann (siehe Abbildung 14).

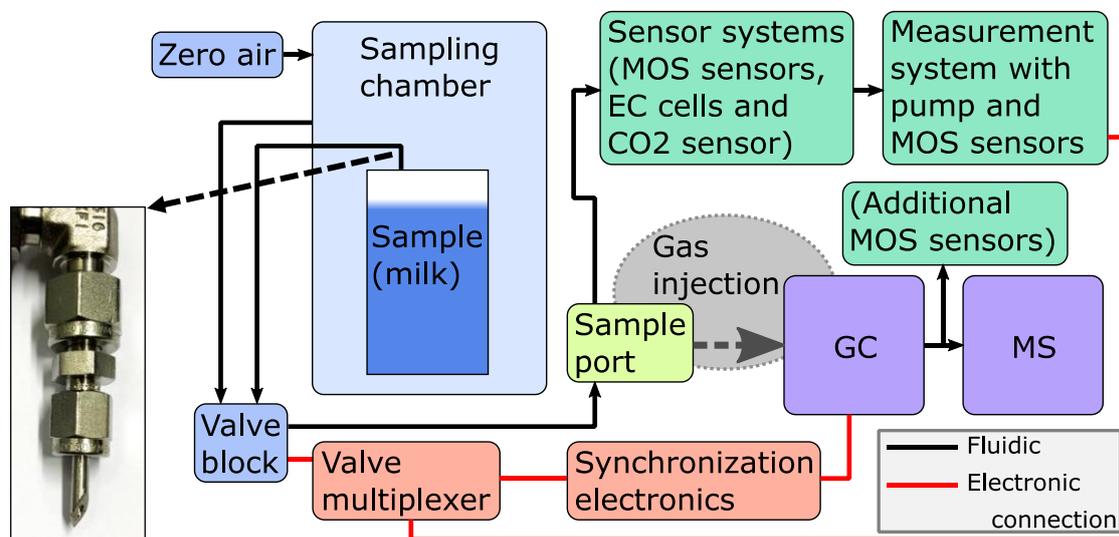


Abbildung 14: Schematische Darstellung des angepassten Aufbaus für die Vermessung der Milchprodukte. Die Lebensmittelboxen sind einer Messkammer gewichen, in der ein Milchprodukt platziert werden kann, und der Headspace wird mittels einer Kanüle (siehe Foto) zugänglich gemacht. Angepasst aus [SiVERiS4].

GC-MOS-Konzept

Die in Abbildung 11 (und entsprechend in Abbildung 14) zwischen GC und MS eingezeichneten „zusätzliche[n] Gassensoren“ sind die sogenannten GC-MOS-Sensoren. Hierbei werden Gassensoren als GC-Detektoren eingesetzt; die Sensoren detektieren demnach die im GC aufgetrennten Komponenten (im Gegensatz zu den anderen Sensoren, die stets das Gasgemisch aus den Boxen messen). Damit

MOS-Gassensoren sinnvoll als GC-Detektoren eingesetzt werden können, ist es wichtig, dass Sensor(en) und Aufbau möglichst gut auf den geplanten Einsatz abgestimmt sind.

Hierfür wurde ein Detektormodul konstruiert, das möglichst wenig Totvolumen besitzt und die GC-Probe mit einem sogenannten Make-Up-Gas (hier: Luft) zu dem/den Gassensor(en) transportiert (siehe Abbildung 15). Das kleine Totvolumen ist wichtig, damit Peakverbreiterungen und Verschleppungseffekte möglichst vermieden werden. Das Make-Up-Gas wird benötigt, da MOS-Gassensoren nur mit ausreichend viel Sauerstoff funktionieren und aus der GC-Säule hauptsächlich Helium kommt. Die GC-Probe hinter der Trennsäule wird durch geeignet ausgelegte Restriktionen in einem Verhältnis von etwa 1:1 zwischen den GC-MOS-Sensoren und dem Massenspektrometer aufgeteilt (gesplittet), sodass GC-MOS-Sensoren und MS in etwa zeitgleich messen (siehe Abbildung 16).

Es wurden sowohl Prinzipmessungen zur Evaluation der Funktion durchgeführt (siehe Abbildung 17), als auch das System in der in diesem AP gezeigten Messreihe (siehe Abbildung 18) sowie in den späteren Messreihen (AP 6) eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass das umgesetzte Konzept funktioniert und wertvolle Informationen zur Interaktion verschiedener Gassensoren mit einzelnen Substanzen liefern kann.

Zusätzlich wurden Arbeiten zur Verwendung von Temperaturzyklen oder -sprüngen des im Detektormodul eingesetzten Gassensors durchgeführt, jedoch zeigten sich hierbei bislang keine wesentlichen Vorteile, die den erhöhten Aufwand rechtfertigen würden. Es wird vermutet, dass der Sensor oder die Elektronik nicht schnell genug sind, um potenziell vorhandene Vorteile ausnutzen zu können; eine weitere Optimierung der Sensorelektronik oder der Sensorauswahl könnten hier möglicherweise zum Erfolg führen. Im weiteren Verlauf wurde daher auf den statischen Betrieb der GC-MOS-Sensoren gesetzt.

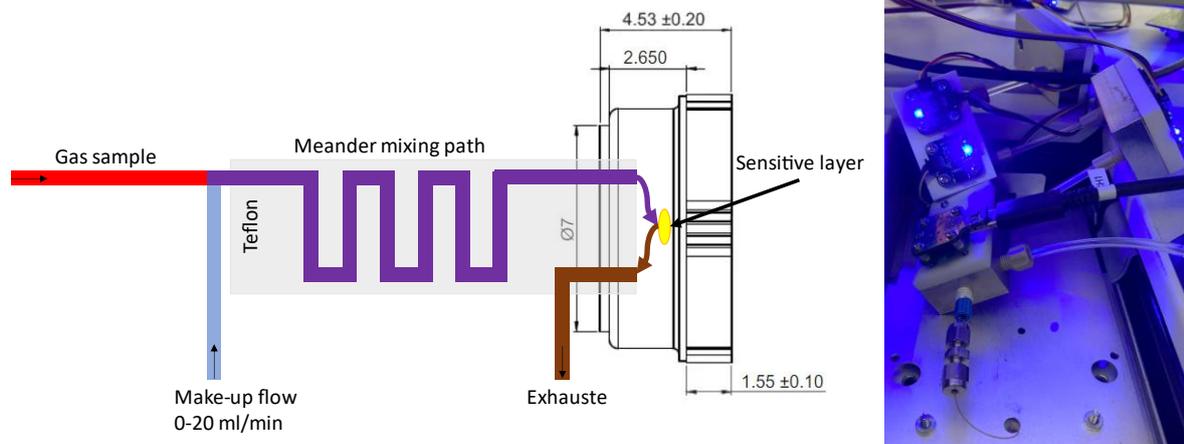


Abbildung 15: Detektormodul: Schema mit Gasprobe aus dem GC, Make-Up-Fluss (Nullluft), Mischstrecke, dem Halbleitersensor und der Abluft (links), sowie ein Foto des Detektormoduls und weiterer, dahinter angeschlossener Gassensoren (rechts).

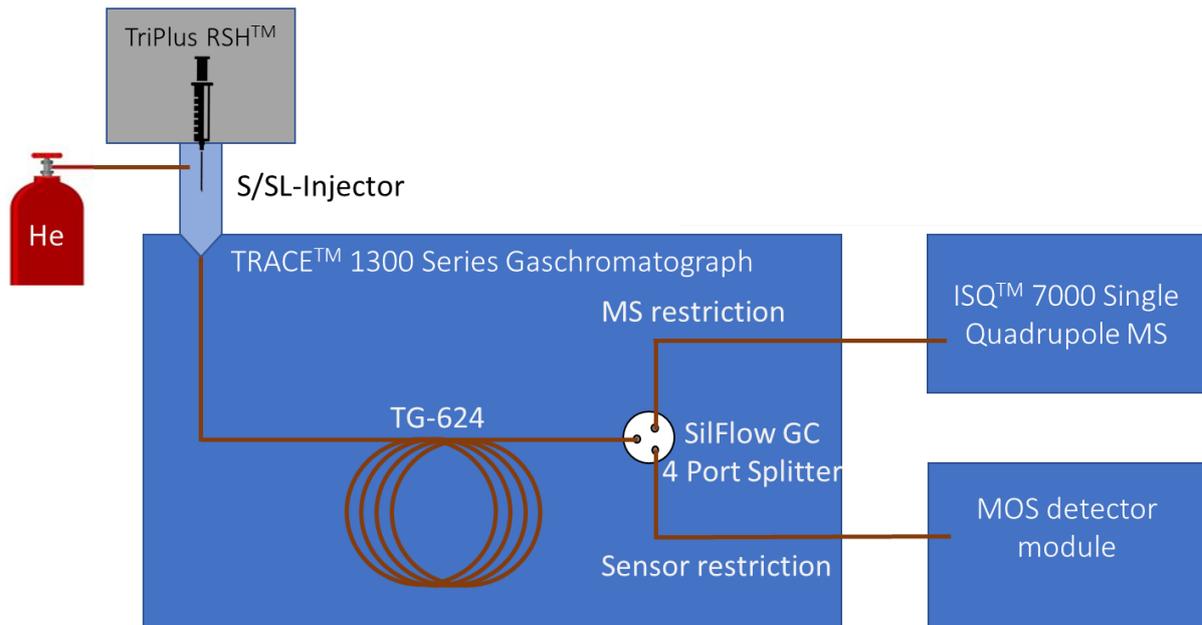


Abbildung 16: Schema des GC-MOS-Prinzips: der Fluss wird hinter der GC-Säule gesplittet, d.h. zwischen Massenspektrometer und Detektormodul (siehe Abbildung 15) aufgeteilt. [22]

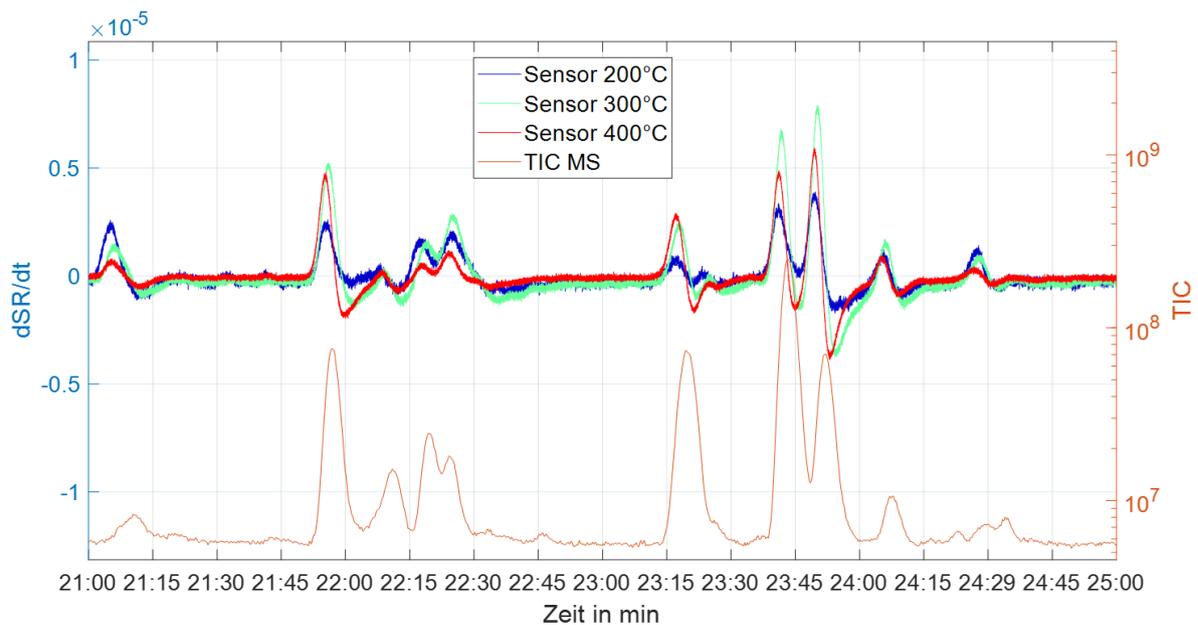


Abbildung 17: Ausschnitt einer GC-MOS-Prinzipmessung mit einem VOC-Gemisch: Unterschiedliche Sensortemperaturen des AS-MLV-P2 (ScioSense) erzeugen komponentenabhängig unterschiedlich hohe Peaks (genauer: hier ist Ableitung des Sensor-signals gezeigt); der Total Ion Current (TIC) des MS ist zur Referenz gezeigt. [22]

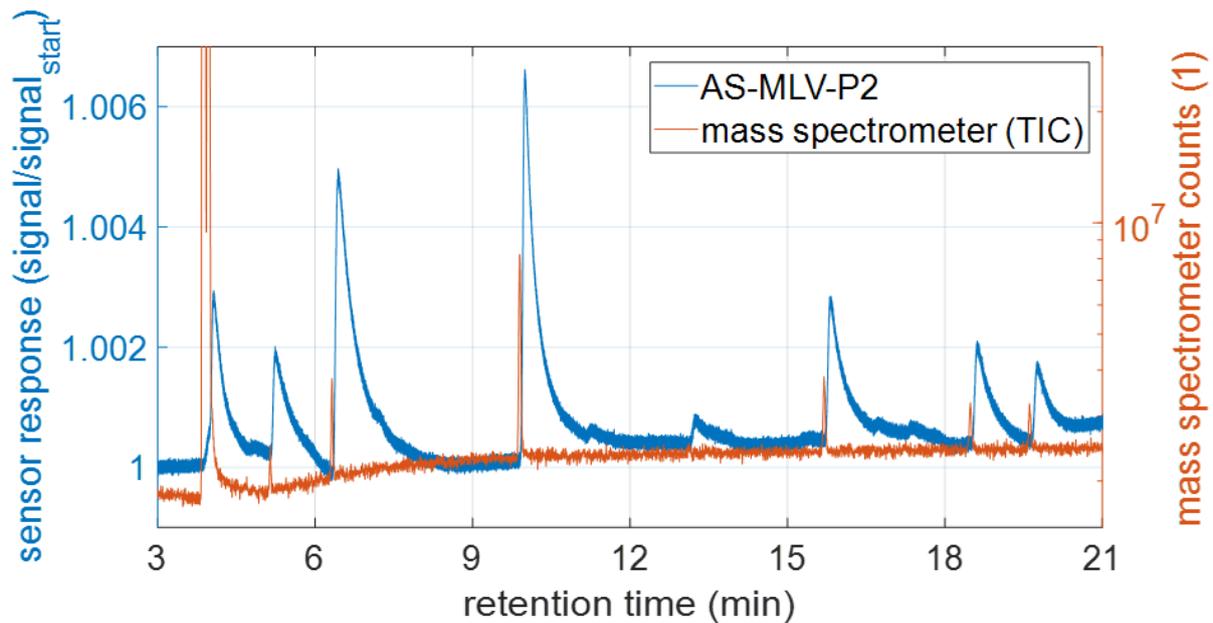


Abbildung 18: Gegenüberstellung des AS-MLV-P2-Sensorsignals (genauer: hier ist die Response gezeigt) mit dem TIC des MS in einem eingeschränkten Retentionszeitbereich einer Testmessung mit Bananen (nach 9 Tagen Lagerung im Kühlschrank). Angepasst aus [SiVERiS1].

Methodenentwicklung

Die Arbeiten dieses Arbeitspakets wurden mit einer Messreihe zur finalen Methodenentwicklung abgeschlossen. Hierbei wurden Hackfleisch (zuvor tiefgekühlt), Fisch (Kabeljau, zuvor tiefgekühlt), Bananen (intakt und verletzt) sowie Mandarinen (intakt und verletzt) über 16 Tage Lagerung im Kühlschrank bei einer Temperatur von 6 °C täglich automatisiert vermessen. Dabei wurden der Grundfluss des OCS, die GC-MS-Synchronisation sowie die verschiedenen Sensorsysteme passend eingestellt. Hierbei wurde als optimale Verzögerung zwischen Ventilöffnung und GC-MS-Probennahme 2 min festgelegt; außerdem wurden zwischen den Messungen Spülschritte eingeführt, um Verschleppungseffekte zu minimieren. Mit dieser Messreihe konnten sowohl die Identifikation einiger potentieller Markergase (u.a. Sulfide beim Verderb von Hackfleisch und Fisch, verschiedene Ester bei der Reife von Bananen, Limonen bei Beschädigung von Mandarinen) als auch die Funktion des GC-MOS-Ansatzes demonstriert werden (siehe Abbildung 19), darüber hinaus konnten erste Erkenntnisse zur lebensmittelspezifischen Eignung verschiedener temperaturzyklisch betriebener MOS-Gassensoren gewonnen werden (Beispiele siehe Abbildung 20 und Abbildung 21).

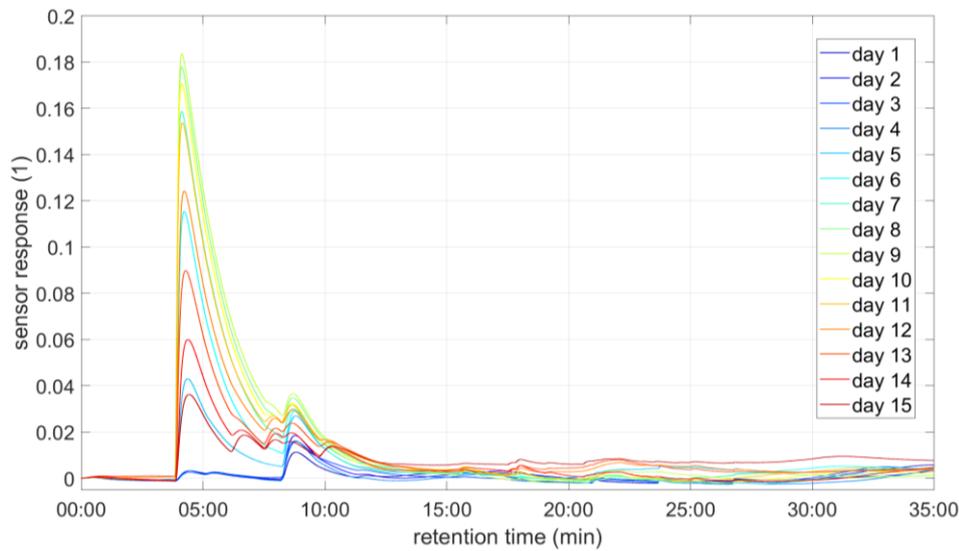


Abbildung 19: Signal (Sensor-Response) eines GC-MOS-Sensors (AS-MLV-P2) während des Verderbs von Hackfleisch. Der erste wachsende und später wieder kleiner werdende Peak kann Schwefelwasserstoff zugeordnet werden, die kleineren Peaks dahinter teilweise weiteren Schwefelverbindungen.

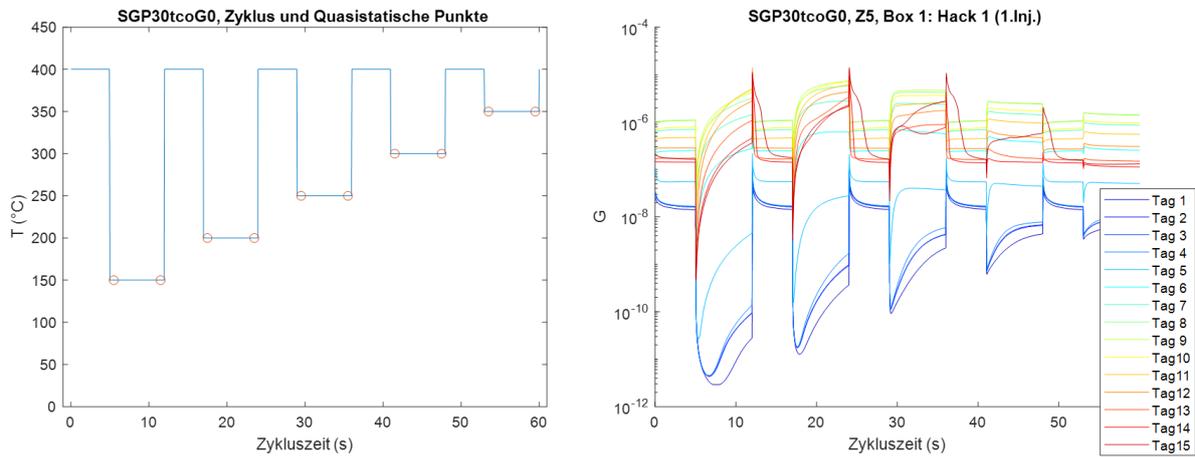


Abbildung 20: Beispiel für einen Temperaturzyklus eines Halbleitersensors (links, SGP30) und das sich ergebende Signal während des Verderbs von Hackfleisch (rechts). Die Änderung des Signalmusters deckt sich in etwa mit dem Verlauf des Schwefelwasserstoff-Peaks aus Abbildung 19.

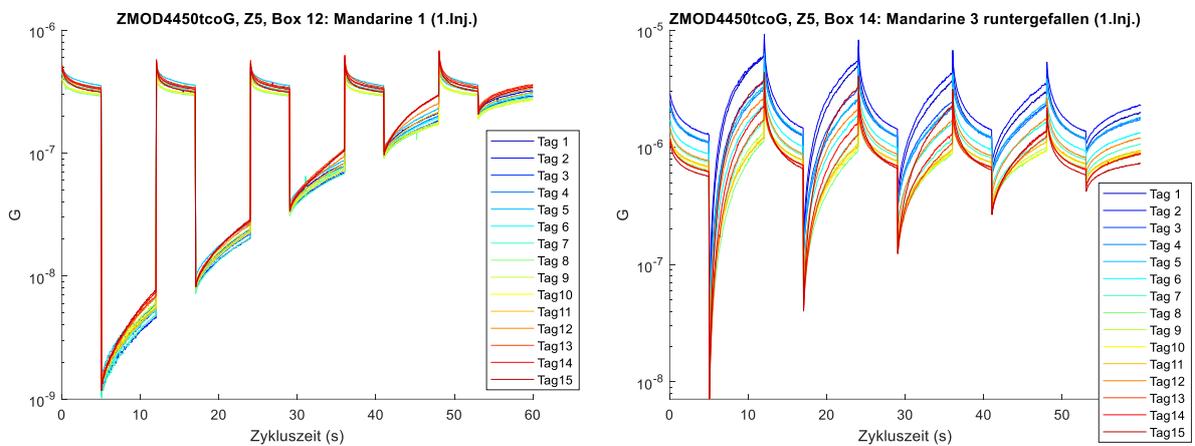


Abbildung 21: Sensorsignal eines anderen Halbleitersensors (ZMOD4450) für intakte (links) und beschädigte (rechts) Mandarine in Laufe der Messreihe. Bei der beschädigten Mandarine ergibt sich direkt eine starke Signaländerung, während bei der intakten Mandarine kaum eine Entwicklung zu sehen ist. Die Signaländerung kann mithilfe des GC-MS hauptsächlich auf Limonen zurückgeführt werden.

Arbeitspaket 5	Beginn (Projektmonat)	M 18
	Ende (Projektmonat)	M 24
5) Kalibriermethoden		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	2	5

Die Kalibrierung ist ein sehr wesentlicher Aspekt bei Sensorsystemen. Speziell Daten breitbandiger Gassensoren, die auf viele verschiedene Gase reagieren, müssen durch ein initiales Training auf die Messgröße abgebildet werden (siehe auch AP 7). Dafür müssen sowohl die relevanten Zielkomponenten und deren Konzentrationen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen passend angeboten als auch realistische, anwendungsnahe Hintergrundvariationen abgedeckt werden. Andererseits ist ein durch ein initiales Training erhaltenes Modell zeitlich meist nur begrenzt anwendbar, da durch Drift (durch Alterung), Vergiftung (durch Reaktion mit Komponenten, die eine irreversible Änderung der reaktiven Sensorschicht und damit der Empfindlichkeit zur Folge haben, beispielsweise Siloxane) oder Defekt der Sensoren die Rohdaten in einer Form verändert werden können, dass eine erfolgreiche Abbildung nicht mehr möglich ist. Daher muss die Ausgabe eines solchen Modell nach einiger Zeit überprüft werden, um Rückschlüsse auf möglicherweise notwendige Anpassungen ziehen zu können (siehe auch Abbildung 22). Dafür kommt entweder eine Wiederholung der Initialkalibrierung in Frage, oder eine Rekalibrierung im Feld mithilfe eines mobilen Kalibriermittels; letzteres ist unter anderem zur Minimierung der Wartungszeit zu bevorzugen, kann aber auch bei großen oder vielen verteilten Geräten von Vorteil sein, da diese nicht zurück zum Hersteller oder in ein Labor transportiert werden müssen.

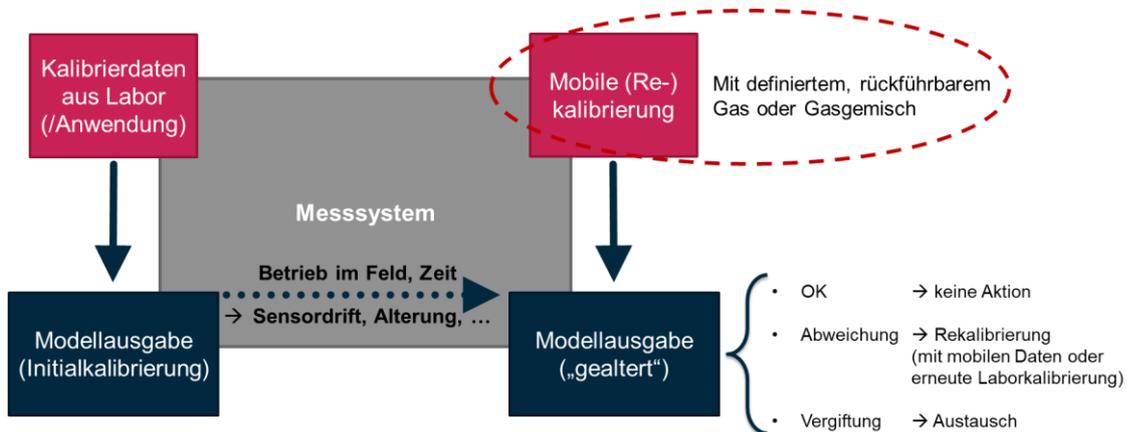


Abbildung 22: Diagramm zum Zusammenhang zwischen Initialkalibrierung und Rekalibrierung. Die Modellausgabe der Initialkalibrierung kann nach einer gewissen Betriebszeit im Feld derart verändert sein, dass beispielsweise eine Rekalibrierung notwendig wird. Dies kann im Feld mit der mobilen Kalibrierung geprüft und durchgeführt werden.

Initialkalibrierung

Die Initialkalibrierung wäre theoretisch möglich durch Mischung der Komponenten in einer Gasmischanlage [23]. Auf diesen Ansatz setzt der LMT in vielen Projekten seit vielen Jahren erfolgreich. Allerdings setzt dies einerseits voraus, dass Zielkomponenten und Hintergrundkomponenten inkl. der relevanten Konzentrationsbereiche bekannt sind, und andererseits, dass diese Komponenten bei den gewünschten Konzentrationen in einer Gasmischanlage einstellbar sind. Dabei gibt es viele Variablen (z.B. auch Fluss, mögliche MFC-Stellwerte), von denen nicht alle frei wählbar sind. Zu letzteren zählen auch die Konzentrationen der Zielkomponenten in Prüfgasflaschen, die mit einem praktisch verwendbaren Druck bestellbar sein müssen. Gerade schwerflüchtige Substanzen können hier Probleme bereiten. Alternativen wie die Bereitstellung aus der flüssigen (oder festen) Phase über eine Phasengleichgewicht, bereitgestellt in einer Waschflasche oder über Permeationsröhrchen in einem Permeationsofen, sind möglich, sind aber quantitativ schwerer einstellbar, und teilweise ist der Konzentrationsbereich hier zu niedrigen Konzentrationen hin begrenzt.

Es gibt also eine Vielzahl sowohl von Möglichkeiten als auch von Einschränkungen, die bei einer anwendungsnahen Kalibrierung auf eine bestimmte Messgröße, hier die Frische oder Verzehrbareit eines bestimmten Lebensmittels, berücksichtigt werden müssen. Allerdings sind die Konzentrationen der Zielkomponenten bzw. deren Verhältnisse trotz der Arbeiten in AP 4 nicht in allen behandelten Use Cases bzw. bei allen Lebensmitteln bekannt, da dazu für jede Komponente eine eigene Kalibrierung notwendig wäre, oder die Zielkomponenten-Gemische sind häufig sehr komplex; außerdem sind oft auch Komponenten relevant, die nicht leicht in Prüfgasflaschen bestellbar sind.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen des Projektes stattdessen auf eine Initialkalibrierung mit Realproben gesetzt (siehe auch AP 9). Das Messsystem lernt also anhand echter Lebensmittel in verschiedenen Zuständen die entsprechenden Signalmuster, was zumindest im Falle der in AP 9 behandelten Orangen sowohl einfacher als auch vielversprechender war, da eine Übertragbarkeit von Kalibrierung zu Einsatz im Feld anders als bei einer Kalibrierung mit künstlichen Gasmischungen im Labor aufgrund der kleineren Anzahl unbekannter Variablen direkt bzw. zumindest wahrscheinlicher gegeben ist. Dieses Konzept deckte sich zudem mit dem Modelltraining auf Basis der Daten aus den Messreihen (AP 6 und 7), wo ebenfalls Sensordaten erfolgreich auf Zustandsbewertungen verderbender, reifender oder verletzter Lebensmittel abgebildet werden konnten. Mit dem gewählten Ansatz war es außerdem möglich, zeitlich flexibler zu arbeiten, da durch teils große pandemiebedingte Lieferverzögerungen Prüfgasflaschen schlecht einplanbar waren und auch kurzfristig auf bestimmte Lebensmittel umgestellt werden konnte, ohne einen sehr großen Aufwand bei der Abbildung der analytisch identifizierten komplexen Komponentengemische auf künstlich erstellte Prüfgasmischungen je Lebensmittel investieren zu müssen. Indirekt wurde das Konzept eines auf einer Gasmischanlage basierenden Rekombinats jedoch bei der mobilen Kalibrierung umgesetzt, wie im Folgenden und in AP 9 erläutert wird.

Mobile Kalibrierung

Die Initialkalibrierung mit Realproben wurde ergänzt mit einem Konzept für eine mobile (Re-)Kalibrierung. Die Anforderungen sind neben der Bereitstellung eines definierten Gases oder Gasgemisches (ggf. mit variablem Mischungsverhältnis) über ein ausreichend lange Zeit (aufgrund der Sensorzyklen mindestens einige Minuten) auch ein möglichst kleiner Einfluss durch Temperatur, (Füll-)Druck oder Zeit. Es wurden zunächst drei unterschiedliche Ansätze diskutiert, die im Folgenden kurz umrissen werden.

Der erste Ansatz basiert auf der Nutzung des Headspace über einer Lösung. Durch Lösen einer oder mehrerer Substanzen in einer Matrix (meist flüssig) mit einer definierten Konzentration stellt sich ein berechenbarer Partialdampfdruck über der Lösung ein. Dieses Phasengleichgewicht wird nachgeliefert, solange eine ausreichende Stoffmenge in der Matrix gelöst ist. Mit diesem Ansatz besitzt der LMT Erfahrungen, allerdings ist die Headspace-Konzentration stark temperaturabhängig, außerdem verändert sich diese mit fortschreitender Nutzung durch Erschöpfung des „Vorrats“ in der Matrix, was vor allem bei leichtflüchtigen Substanzen relevant ist. Hinzu kommt, dass der Ansatz eher ungeeignet ist für eine kontinuierliche Absaugung des Volumens, da es dann zu einem Übergang von einem statischen zu einem dynamischen Gleichgewicht kommt.

Der zweite Ansatz wäre eine verkleinerte Version einer Gasmischanlage, was zwar maximale Flexibilität ermöglichen würde und in Form stationärer Gasmischanlagen aus den Laboren des LMT und der 3S bekannt ist, mit der benötigten Hardware (unter anderem Massenflussregler und Ventile) und den Gasflaschen allerdings komplex, unhandlich und teuer wäre.

Der dritte und gewählte Ansatz setzt auf einen kleinen Druckluftspeicher (siehe Abbildung 23), der z.B. an den Gasmischanlagen des LMT mit einer beliebigen Prüfgasmischung individuell und flexibel gefüllt werden kann, bevor er an den Nutzungsort transportiert und zur Kalibrierung genutzt wird. Trotz der geringen Größe (0,4 l, was eine hohe Mobilität ermöglicht) und des moderaten Drucks (max. 4 bar) kann eine ausreichend lange Nutzungszeit gewährleistet werden (ca. 1 h). Somit stellt sich ein guter Kompromiss aus Komplexität und Flexibilität ein, außerdem sind die Volumina wiederverwendbar. Die Rückführbarkeit der eingestellten Konzentrationen ist prinzipiell durch die überwachten Stellwerte der Massenflussregler und die zertifizierten Prüfgasflaschen-Konzentrationen gegeben; eine Ergänzung durch GC-MS-Analytik ist möglich und bei zuvor nicht getesteten Mischungen sinnvoll, um beispielsweise Adsorptionseffekte auszuschließen. Um diesen Effekt zu reduzieren, werden die Volumina vor der eigentlichen Füllung einige Gaswechsel lang mit der abzufüllenden Gasmischung durchspült. Die Einschränkung besteht darin, dass entweder ein Massenflussregler (alternativ: Steigröhrchen) mitgeführt werden muss, oder es muss ein Massenflussregler im Messsystem integriert sein; dies ist auch in dem Demonstrator der Fall, an dem dieses Konzept getestet wurde (Schema siehe Abbildung 24, Ergebnisse siehe AP 9). Die Handhabung ist somit sehr leicht, es ist lediglich ein Schlauch über einen Steckverbinder an den MFC des Geräts anzuschließen (siehe auch Abbildung 25) und ein Hahn am Volumen zu öffnen. Der Fülldruck ist über ein Manometer ablesbar. Es wurden drei Varianten aufgebaut (siehe Abbildung 26), die auf verschiedene Systeme zurückgreifen, um jeweils potenzielle Vor- und Nachteile bezüglich Handhabung und Stabilität sowie mögliche Auswirkungen auf das abgefüllte Gasgemisch in der Praxis testen zu können.



Abbildung 23: Eines der aufgebauten Kalibriervolumina („Metall-Version“). Der Druckluftspeicher ist mit einem Barometer versehen und kann beidseitig mit Kugelhähnen verschlossen werden. Ein Ende ist mit dem passenden Schlauch zum Anschließen an den Demonstrator versehen.

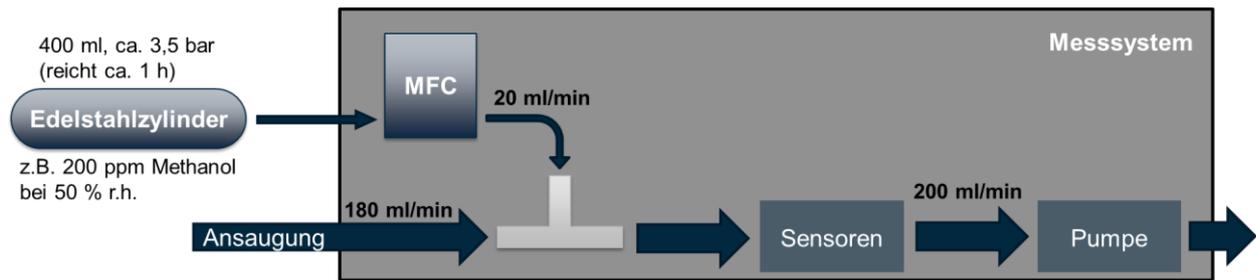


Abbildung 24: Schema des Aufbaus zur mobilen Kalibrierung auf Basis eines Druckluftzylinders. Das Messsystem besitzt, wie der im Projekt umgesetzte Demonstrator, einen Massenflussregler (MFC), der einen definierten Fluss des Kalibriergemischs aus dem Zylinder in den Strom der zu vermessenden Luft eindostiert, bevor dieser die Sensoren erreicht. Durch das Flussverhältnis ergibt sich eine Verdünnung, im vorliegenden Fall von 1:10.



Abbildung 25: Halterung (links) und Anschluss (blau, am Massenflussregler links) für die Kalibriervolumina am Demonstrator.



Abbildung 26: Alle drei aufgebauten Kalibriervolumina. Es wurde eine reine metall-/PTFE-gedichtete Edelstahl-Version (unten), eine Metall-Version mit verschiedenen Dichtungsmaterialien (Mitte) und eine Version aus kunststoffbasierten Pneumatik-Bauteilen (hinten) aufgebaut.

Die aufgebauten Kalibriereinheiten wurden später mit Limonen, Methanol und/oder Ethanol (für den Use Case Handel zur Erkennung von defekten/geschimmelten Orangen) gefüllt und am Demonstrator getestet. Dies wird in AP 9 näher betrachtet.

Arbeitspaket 6	Beginn (Projektmonat)	M 24
	Ende (Projektmonat)	M 29
6) Durchführung von Messreihen an Lebensmitteln zur Schaffung einer breiten Datenbasis		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	6	4

Es wurden für jeden Use Case repräsentative Lebensmittel ausgewählt und Messreihen zur Überwachung der Alterung, Reife, des Verderbs und auch von Defekten durchgeführt; die Details zu den Use Cases, die ausgewählten Lebensmittel und die aus den Use Cases abgeleiteten experimentellen Details wurden bereits in AP 1 in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Messreihen orientierten sich an dem in AP 4 erarbeiteten Messkonzept mit Gassensorik und GC-MS-Analytik. Ergänzt wurde eine humansensorische Bewertung (täglich, nach Möglichkeit von mehreren Personen) bzgl. des Aussehens, des Geruchs und der Essbarkeit der Lebensmittel, jeweils auf einer Skala von 1 bis 10, wobei 10 frisch/essbar ist; die Grenze zwischen essbar und nicht essbar liegt bei 5,5. Bei den Milchprodukten wurde zusätzlich der pH-Wert gemessen; bei den Eiern wurden zusätzlich Schwimmtests durchgeführt. In der Regel wurden von jedem Produkt einer Bezugsquelle zwei Boxen vermessen (Test der Reproduzierbarkeit), ebenso wurden immer Produkte gleicher Art aus mindestens zwei verschiedenen Quellen bezogen und vermessen (Test der Übertragbarkeit). Bei Lebensmitteln, die deutlich unter 100 g wiegen (bspw. Erdbeeren, Champignons und teilweise Zwiebeln), wurden jeweils ca. 100 g abgewogen und gemeinsam in eine Frischhaltebox gegeben, jedoch stets nur ganze Exemplare, keine zugeschnittenen Stücke. Beim Use Case Handel wurde der Kühlschrank ausgeschaltet, durch das klimatisierte Labor war dennoch eine stabile Klimatisierung (von knapp über 20 °C) gegeben.

Die vermessenen Lebensmittel und kurze Einschätzungen zu den Ergebnissen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Abbildung 27 bis Abbildung 30 zeigen einige Ergebnisse der Referenzmethoden, Ergebnisse zu den Gassensordaten werden beispielhaft in AP 7 gezeigt; detailliertere Darstellungen der Ergebnisse können auch den entsprechenden Veröffentlichungen [SiVERiS3, SiVERiS4] entnommen werden.

Die Daten und Ergebnisse wurden in der Folge genutzt, um die vielversprechendsten Anwendungsszenarien zu identifizieren (relevant für AP 8 und AP 9), potenzielle Markergase für die (mobile) Kalibrierung zu ermitteln (für AP 5 und AP 9), die zu einem Anwendungsfall bzw. den Markergasen optimal passenden Sensoren auszuwählen (für den Demonstrator, AP 8) und Bewertungsalgorithmen vorzubereiten (AP 7). Es wurde schließlich der Use Case Handel ausgewählt, die Feldtests fanden mit Orangen statt, und die mobile Kalibrierung wurde mit Limonen, Ethanol und Methanol getestet; weitere Informationen sind den entsprechenden Arbeitspaketen zu entnehmen.

Tabelle 3: Zusammenfassung der bei den Messreihen verwendeten Lebensmittel je Use Case und der erzielten Ergebnisse.

Use Case	Lebensmittel	Einschätzung
Frischesensor (Kühlschrank)	Champignons	Keine relevanten Komponenten, Sensordaten weniger vielversprechend
	Erdbeeren	Interessant, viele Komponenten (v.a. verschiedene Ester; bei Verderb Ethanol), Sensordaten vielversprechend, Regressionsmodell für Essbarkeit erfolgreich, Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Erdbeer-Gruppen begrenzt möglich
	Eier	Keine Ergebnisse (kein eindeutiger Verderb, keine Peaks, Sensordaten ohne relevante Signaländerungen)
Akutprüfung (Milchprodukte)	Vollmilch (nicht „länger haltbar“)	Einige Komponenten identifiziert, Modelltraining mit Sensordaten auf Essbarkeit erfolgreich, aber deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Produkten, sowohl in den Sensordaten als auch in den Referenzdaten, bzw. allgemein beim Verderbsverlauf
	Joghurt	Kein Verderb festgestellt; keine relevanten Komponenten; keine relevanten Signaländerungen
	Sahne	Kein Verderb festgestellt; keine relevanten Komponenten; keine relevanten Signaländerungen
Handel	Bananen	Viele Komponenten, jedoch Zustand für uns nicht leicht festzustellen; außerdem Beeinflussung der Lagerungsbedingungen auf Ergebnis beobachtet
	Orangen	Verletzung und Schimmel detektierbar, eindeutige Komponenten (v.a. Limonen bei Verletzung bzw. Limonen, Methanol, Ethanol bei Verderb/Schimmel), Signaländerung sehr deutlich
	Zwiebeln	Komponenten (u.a. Methanol) bei Beschädigung, ansonsten uneindeutig (sowohl Bewertungen als auch Sensordaten)

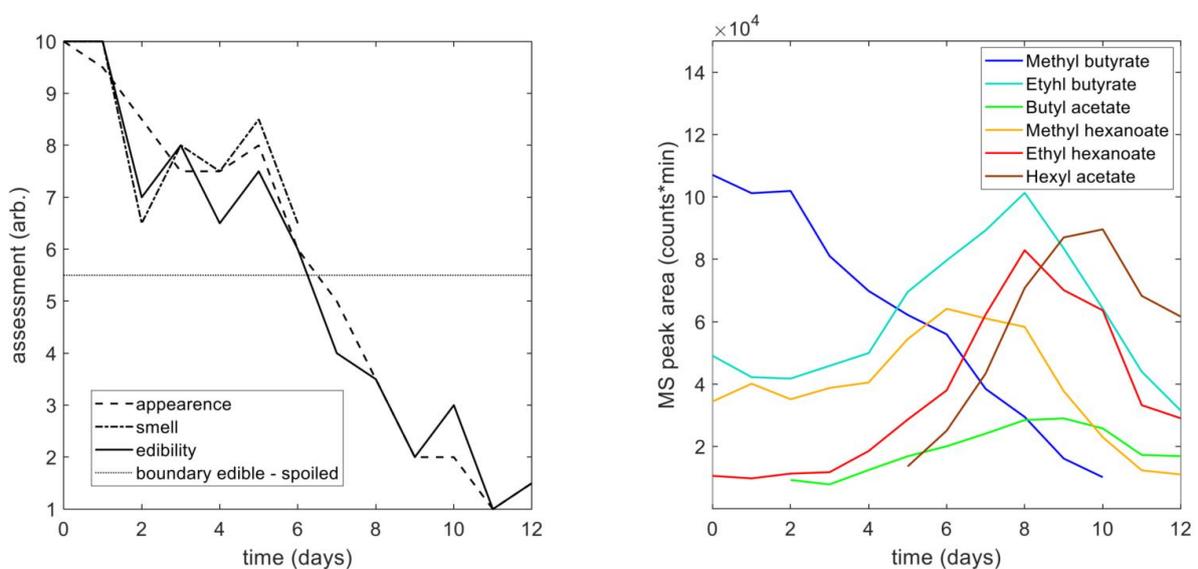


Abbildung 27: Bewertungen (Aussehen, Geruch, Essbarkeit; links) und GC-MS-Peakflächen der relevanten Komponenten (rechts) der Erdbeeren im Verlauf der 13-tägigen Lagerung im Kühlschrank. Nach ca. 6 Tagen wurde die Essbarkeits-Schwelle unterschritten. Um diesen Zeitbereich herum sind auch relevante Änderungen der Peakflächen messbar. [SiVERiS3]

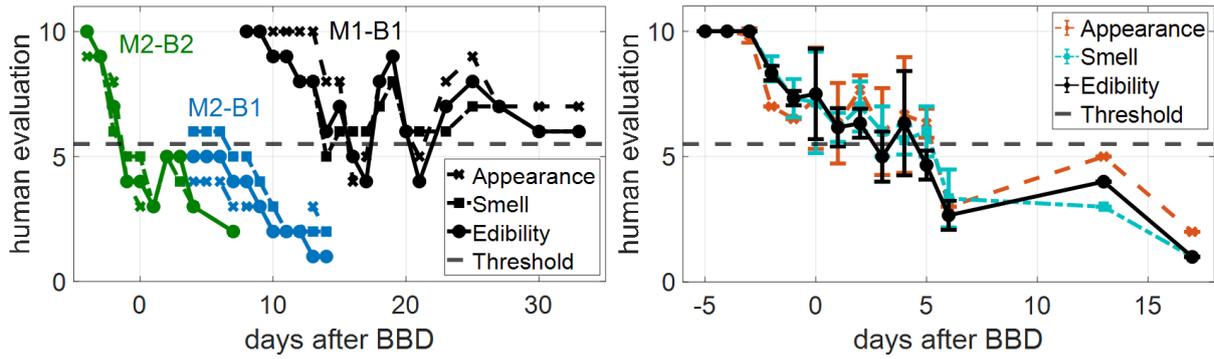


Abbildung 28: Bewertungen (Aussehen, Geruch, Essbarkeit) der Milch-Messreihen, relativ zum Mindesthaltbarkeitsdatums (BBD). Es wurden zwei Messreihen durchgeführt, die drei Chargen der ersten Messreihe (Hersteller 1 und 2 (M1 bzw. M2), von Hersteller 2 zwei Chargen (M2-B1 und -B2)) sind links gezeigt, rechts die Charge der zweiten Messreihe (Hersteller 2, Charge 3, M2-B3). Es wurde immer ein Verderb festgestellt, der Verlauf ist aber jeweils unterschiedlich. [SiVERiS4]

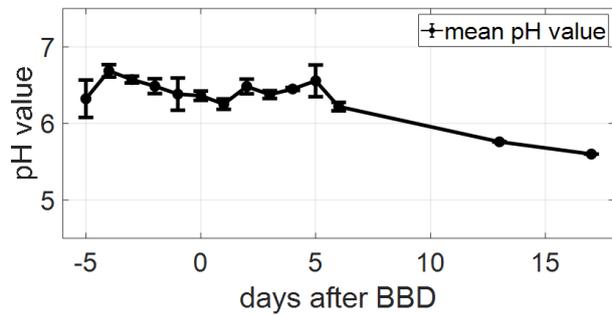


Abbildung 29: pH-Werte der Milch-Messreihe 2 (M2-B3). Erst später ergänzte Messungen zeigen eine relevante Absenkung des pH-Wertes. [SiVERiS4]

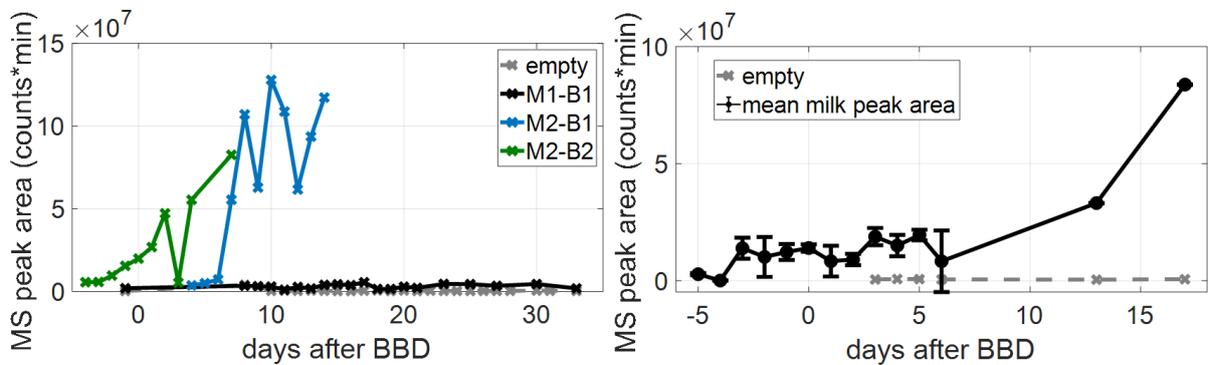


Abbildung 30: CO₂-Peakflächen der Milch-Messreihen (analog zu den Bewertungen und pH-Werten aus Abbildung 28 und Abbildung 29), relativ zum Mindesthaltbarkeitsdatums (BBD). Auch hier sind die Verläufe relativ unterschiedlich, insbesondere ist keine relevante CO₂-Produktion bei M1-B1 erkennbar. [SiVERiS4]

Arbeitspaket 7	Beginn (Projektmonat)	M 28
	Ende (Projektmonat)	M 31
7) Etablierung einer Korrelation zwischen den Sensorsignalen und dem Lebensmittelzustand		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	6	4

Mit den in AP 6 erzeugten Daten wurden einige Schritte der Modellbildung getestet und somit die Algorithmusentwicklung für die Feldtests vorbereitet.

Zur Vorverarbeitung der Rohdaten wurde der Leitwert der Halbleitersensoren berechnet und logarithmiert. Vom so erhaltenen logarithmierten Sensorleitwert wurden entsprechend des am LMT entwickelten Sensormodells Merkmale extrahiert. Hierbei ist vor allem die Steigung zu Beginn der Tieftemperaturphasen zu nennen, für die gezeigt werden konnte, dass eine (begrenzte) Proportionalität zur Zielgaskonzentration besteht [24]; daneben wurden auch Mittelwerte berechnet. Außerdem wurden weitere Merkmalsextraktionsmethoden getestet; unter anderem wurde sowohl diese sogenannte modellbasierte Merkmalsextraktion als auch eine datenbasierte Merkmalsextraktion, bei der der Zyklus in gleich große Abschnitte aufgeteilt und für jeden Bereich Mittelwert und Steigung berechnet werden, angewandt. Die Merkmalsextraktion ist ein wesentlicher Schritt, der die hochdimensionale Datenbasis verkleinert, was in der eigentlichen Modellbildung die Gefahr von einer Überanpassung verringert; andersherum werden bei einer kleineren Dimensionalität der Eingangsdaten weniger Trainingsdaten benötigt, was gerade bei aufwendig zu generierenden Datensätzen relevant ist. Bei nicht-zyklischen Sensoren wie dem CO₂-Sensor wurde lediglich der Mittelwert des Signals über eine Minute als Merkmal berechnet. Für die eigentliche Modellbildung wurden die Merkmale standardisiert, damit alle Merkmale/Sensoren das gleiche Gewicht besitzen.

Der Merkmalsextraktion (und -standardisierung) kann eine Merkmalsselektion folgen, was vor allem bei der datenbasierten Merkmalsextraktion zu besseren (stabileren) Ergebnissen führen kann. Die automatisierte Selektion basiert auf der Bildung einer Rangliste anhand von Gewichtungsfaktoren, die je nach gewählter Methode im Rahmen einer Korrelation oder einer Regression ermittelt werden, und das rekursive Streichen der Merkmale, die am „unwichtigsten“ sind; anschließend wird je Merkmalsatz ein Modell berechnet und, anhand eines wählbaren Kriteriums, das „beste“ Modell (und damit der „beste“ Merkmalsatz) ausgewählt. [25]

Allgemein wurden sowohl Modelle zur Klassifizierung (bzgl. der Essbarkeit, testweise aber auch bzgl. der Lebensmittel) als auch zur Quantifizierung trainiert. Zur Klassifizierung wurde vor allem die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA) als überwachtes Verfahren eingesetzt, der eine Hauptkomponentenanalyse (PCA, principal component analysis) zur Dimensionsreduktion vorgeschaltet werden kann. Zur Quantifizierung wurden die Partial Least Squares Regression (PLSR) und die Support Vector Regression (SVR) getestet, teils in Verbindung mit der automatisierten Merkmalsselektion. Vor dem Training wurden immer Teile der Trainingsdaten abgespalten (entweder zufällig ganze Messtage, Zustände, etc., oder ganze Messreihen, wie im Falle der Milch-Messungen (siehe Abbildung 32)) und als Validierungs- und Testdatensätze verwendet. Das ist wichtig, um einerseits Hyperparameter (wie Dimensionen innerhalb der Modelle oder des Projektionsraums) einstellen und andererseits die Übertragbarkeit des

trainierten Modells auf unbekannte Daten und damit den Grad der (Über-)Anpassung einschätzen zu können. Es gibt hierbei nicht eine einzelne beste Modell-Lösung für alle Fälle, die optimale Kombination ist immer abhängig von den betrachteten Lebensmitteln, der Sensorauswahl und der Fragestellung, also der gewünschten Ausgabe. Beispiele sind in Abbildung 31 bis Abbildung 33 gezeigt.

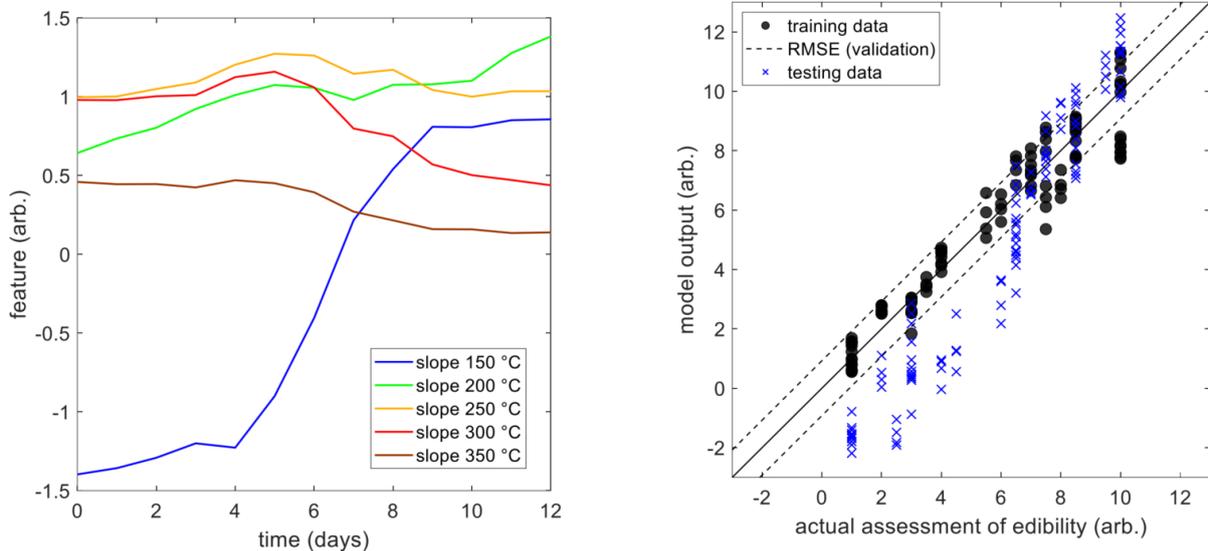


Abbildung 31: Beispiel für die Entwicklung ausgewählter Merkmale (hier verschiedene Steigungen zu Beginn der Tieftemperaturphasen) während des Verderbs von Erdbeeren (entsprechend Abbildung 27) sowie ein aus allen Merkmalen berechnetes Regressions-Modell (PLSR) bzgl. der Essbarkeit der Erdbeeren. Die blauen Datenpunkte sind Daten einer nicht-trainierten Erdbeer-Charge; die Essbarkeit wird bei fortschreitendem Verderb leicht unterschätzt. Werden diese Daten in das Modelltraining aufgenommen, erreicht man insgesamt wieder kleinere Regressionsfehler. [SiVERiS3]

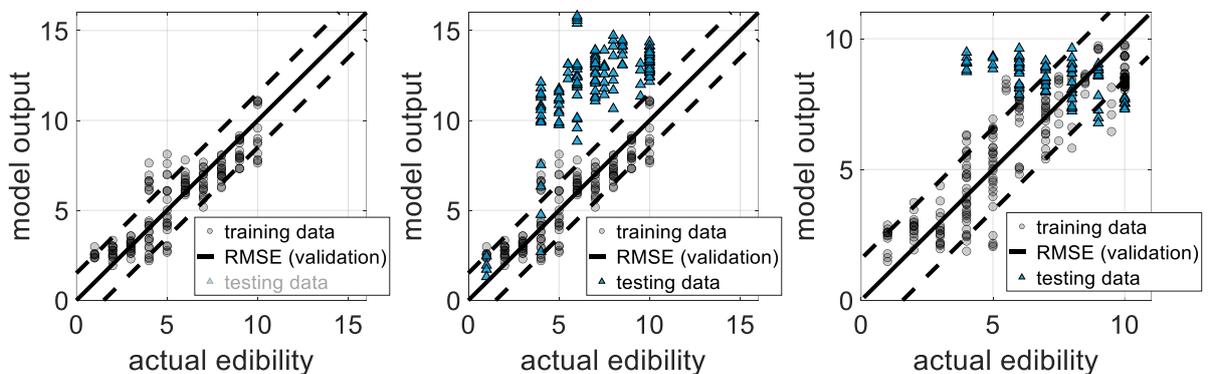


Abbildung 32: Beispiele zur Übertragbarkeit der Milch-Messungen. Wird eine PLSR nur mit Messreihe 1 (mit M1-B1, M2-B1 und -B2) trainiert (links), ergeben sich ausreichend kleine Fehler (RMSE), die Projektion von Messreihe 2 (Mitte) ist jedoch nicht erfolgreich (nur sehr verdorbene Milch wird in etwa richtig projiziert). Ähnliches gilt für die Projektion der Milch von M1(-B1) in ein ausschließlich mit M2 trainiertes Modell (rechts). Ein gemeinsames Modell ist in Abbildung 33 (links) gezeigt.

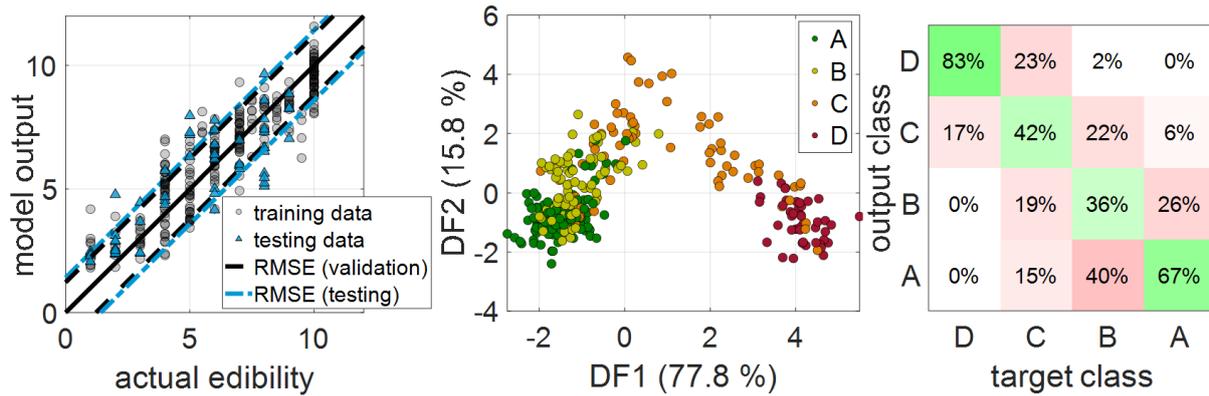


Abbildung 33: Modelle der Milch-Messungen. Die PLSR (links) erreicht nach einer automatisierten Merkmalsselektion Regressionsfehler (RMSE) von knapp über 1 (auf der Skala der Essbarkeit), ohne Merkmalsselektion sind die Fehler etwa 0,5 höher. Eine LDA (Mitte) erreicht eine Trennung der beiden „frisch/essbar“-Gruppen (A und B) von der „nicht essbar“-Gruppe (D), während die „gerade so nicht essbar“-Gruppe (C) zwischen diesen relativ geschlossenen Gruppen verläuft bzw. diese verbindet. Fehlklassifikationen finden sich vor allem zwischen B und A, es gibt jedoch z.B. keine Fehlklassifikation von „nicht essbar“ (D) als „(noch) essbar“ (siehe Confusion Matrix, rechts). [SiVERiS4]

Arbeitspaket 8	Beginn (Projektmonat)	M 31
	Ende (Projektmonat)	M 33
8) Aufbau eines Demonstrators als Showcase		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	4	1

Zur anwendungsnahen Erprobung der entwickelten Technologien und Verfahren wurde ein Demonstratorsystem aufgebaut, das Messungen an Lebensmitteln in realen Einsatzszenarien mit integrierter Prozesssteuerung erlaubt. Der aufgebaute Demonstrator ist auf den Use Case „Handel“ ausgerichtet und ermöglicht die Vermessung ganzer Probenkisten, in denen sich Früchte befinden.

Aufbau

Der Demonstrator (Abbildung 34) ist ein eigenständiges System, bestehend aus folgenden Komponenten:

- Sensorsystem mit mehreren Gassensoren, integrierter Pumpe und Datenanbindung an einen Server
- Auf Tischplatte integrierte Messkammer, in die eine Kiste mit den zu vermessenden Proben eingeschoben wird
- Taster zum Start des Messablaufs
- Spülsystem aus Filter, Lüfter und Verrohrung zum Spülen der Messkammer mit gereinigter Luft
- Fluidik zur Ankopplung eines Kalibriergases zur Online-Kalibrierung des Systems
- Stromversorgung



Abbildung 34: Übersicht über die Komponenten und Teilsysteme des Demonstrator-Aufbaus.

Funktionsweise

Die Proben, z.B. mehrere Orangen, werden in eine Kiste eingelegt. Die Kiste wird dann in die Messkammer geschoben, diese ist durch Streifenvorhänge abgeschlossen, wodurch Eindringen von Raumluft in die Kammer minimiert werden soll. Im Standby-Zustand wird die Messkammer aktiv mit gefilterter Luft belüftet, um Einflüsse aus der Umgebung zu minimieren, z.B. Ausgasungen durch andere Lebensmittel oder Putzmittel. Durch Betätigung des außen angebrachten Tasters wird das Messprogramm des Systems gestartet.

In der ersten Phase des Messablaufs läuft die Lüftung zunächst weiter, um eventuell beim Einschieben der Probe eingebrachte unerwünschte Gase aus der Umgebung rauszuspülen. Nach einer Minute ist das Spülen abgeschlossen und die Belüftung wird abgeschaltet. Damit beginnt die eigentliche Messphase, in der die Luft aus der Messkammer vom Sensorsystem abgesaugt und zu den Gassensoren geführt wird.

Zwei der Gassensoren sind temperaturzyklisch betrieben, ein Messzyklus dauert hier 30 s. Die weiteren statisch betriebenen Sensoren haben unterschiedliche Abtastraten im Bereich weniger Sekunden.

Abbildung 35 zeigt 5 min Signalabschnitte bei einer Testmessreihe, eine der Signalkurven wurde dabei mit einer künstlichen Ethanol-Probe in der Messkammer aufgenommen.

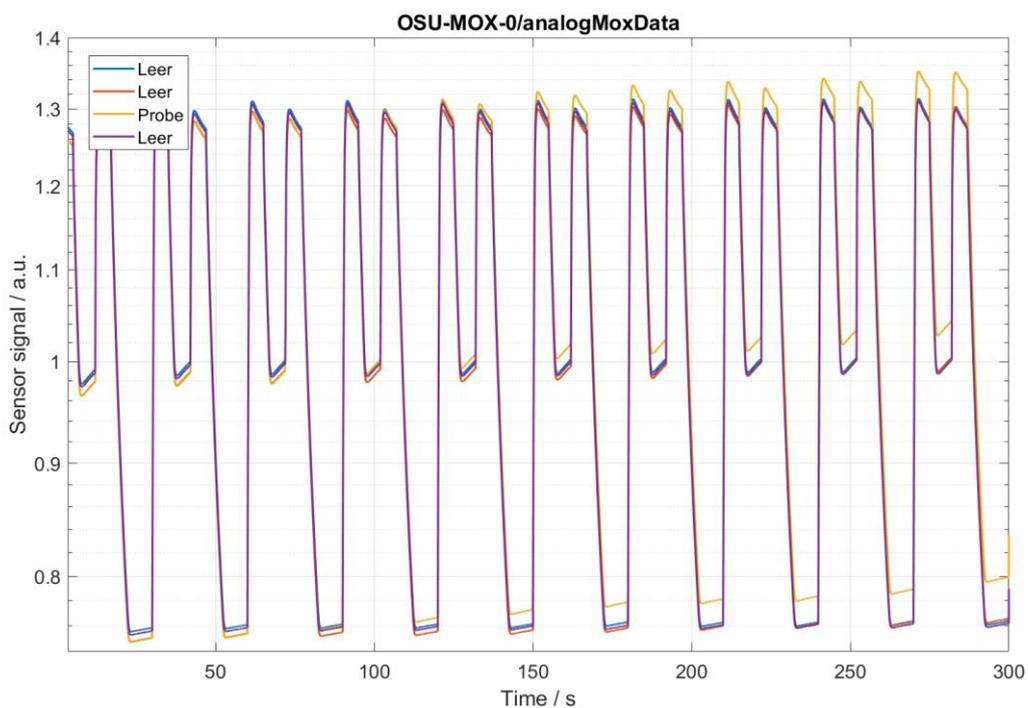


Abbildung 35: Sensorsignale eines temperaturzyklisch betriebenen Sensors während der Messphase, drei Durchläufe bei leerer Messkammer und ein Durchlauf mit Probe.

Im Beispiel sieht man einen deutlichen Anstieg über den Verlauf der Signalzyklen; der letzte Zyklus der dargestellten Messphasen ist in Abbildung 36 im Detail dargestellt.

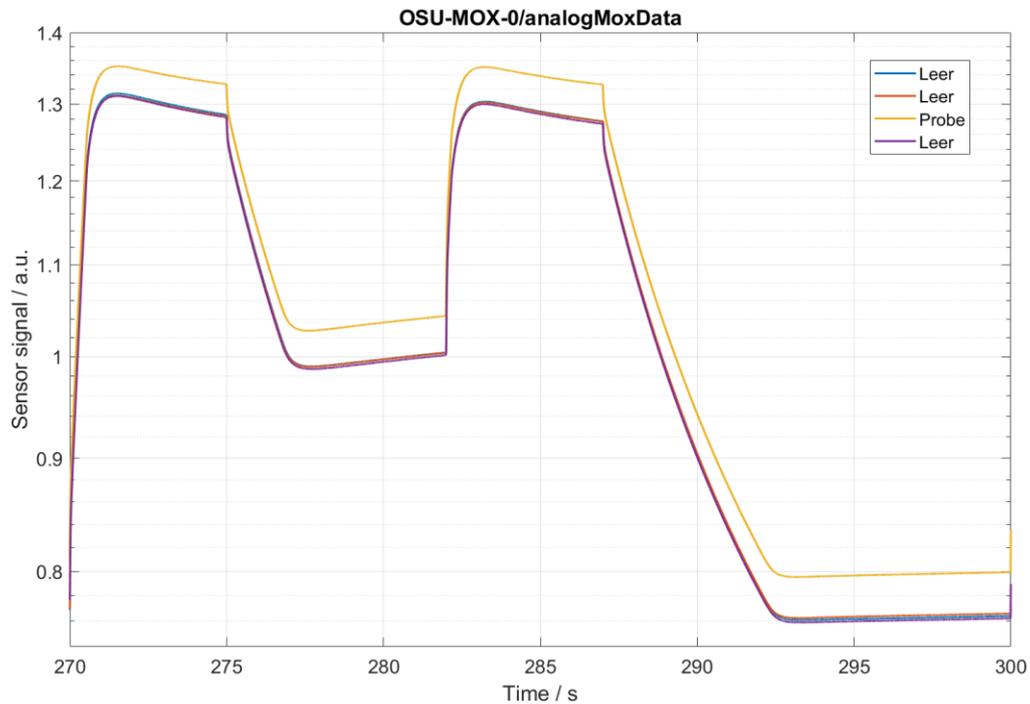


Abbildung 36: Letzter Signalzyklus der dargestellten Messphasen (Abbildung 35) mit und ohne Probe in der Messkammer.

Die Änderungen, die die Probe am Sensorsignal verursacht, sind hier im Wesentlichen an der Signalthöhe sichtbar, aber auch in den Steigungen der Signalabschnitte gibt es kleine Änderungen.

Diese zyklischen Signale sowie die Signale der weiteren Sensoren wurden im weiteren Verlauf als Eingangsdaten für die multidimensionale Signalverarbeitung bei Messungen mit Lebensmittelproben genutzt.

Arbeitspaket 9	Beginn (Projektmonat)	M 33
	Ende (Projektmonat)	M 36
9) Feldtests, Machbarkeitsuntersuchungen		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	3	1

Basierend auf den Ergebnissen aus AP 6 wurde für die Feldtests der Use Case „Handel“ ausgewählt, genauer die Erkennung von verletzten und/oder geschimmelten Orangen unter einer Vielzahl intakter Früchte; der Demonstrator wurde entsprechend für die Vermessung von Obstkisten ausgelegt (siehe AP 8). Die Feldtests wurden beim LMT durchgeführt, um die Funktion und die Handhabung des Geräts zu untersuchen und ausreichend Daten für das Training und die Validierung des Demonstratormodells sammeln zu können (siehe Abbildung 37); außerdem wurde (wie in AP 6) parallel mit weiteren Sensoren gemessen, um zusätzliche Aspekte (beispielsweise einen verkürzten Sensorzyklus) flexibel testen zu können; gleichzeitig konnte so die mobile Kalibrierung ohne große Anfahrtswege am Demonstrator erprobt werden.



Abbildung 37: Demonstrator in den Räumlichkeiten des LMT während der Feldtests bzw. Trainingsmessungen mit Orangen.

Details zur Durchführung

Die Versuche wurden vor allem mit gekauften Orangen durchgeführt, darunter fielen sowohl konventionelle als auch Bio-Früchte, teilweise auch Saftorangen, und in einem Fall Clementinen, um die Übertragbarkeit zu anderen Zitrusfrüchten zu testen. Die schimmeligen Exemplare waren entweder in den gekauften Netzen enthalten, oder sie sind während der Messungen spontan geschimmelt, einige wurden auch von einem Supermarkt zur Verfügung gestellt. Für eine breite Datenbasis wurden neben der Art der Orangen (Quelle, Sorte, konventionell und biologisch) und des Zustands (intakt, Druckstelle, offene Verletzung, Schimmel) auch das Verletzungsalter und die Schimmelfläche, die Anzahl intakter und verletzter/geschimmelter Orangen und deren Positionen in der Obstkiste variiert. Die mobile Kalibrierung wurde so integriert, dass die Kalibriervolumen mit Limonen, Methanol oder Ethanol sowie Mischungen aus Limonen und Methanol in verschiedenen Mischungsverhältnissen alleine und (hauptsächlich für Methanol und Ethanol) additiv auf Orangen (intakte sowie intakte mit verletzten) angeboten wurden. Basierend auf den Untersuchungen in AP 6 wurde davon ausgegangen, dass diese Substanzen bzw. Mischungen ähnliche Signale wie verletzte oder geschimmelte Orangen erzeugen sollten; die genutzten Konzentrationsbereiche wurden aus den Labormessreihen abgeschätzt. Abbildung 38 zeigt beispielhaft den Signalverlauf einiger Kalibrationsmessungen.

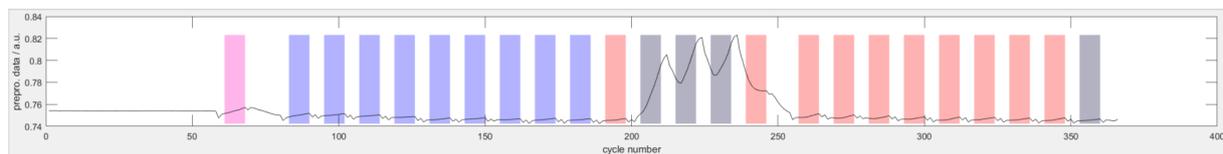


Abbildung 38: Beispiel für den Signalverlauf eines Gassensors bei verschiedenen angebotenen Orangen(gruppen). Während sich das Signal während der Präsentation intakter Orangen kaum ändert (blau) und auch Druckverletzungen zu nur geringer Erhöhung führen (rot), führen offene Verletzungen (pink) und vor allem Schimmel (graue Bereiche in der Mitte) zu deutlicheren Ausschlägen.

Ergebnisse

Die Daten wurden verwendet, um Modelle zu trainieren, entsprechend der in AP 7 vorbereiteten Methoden. Bei der Erstellung der Modelle wurden auch Aspekte wie die nötige Wartezeit zwischen Einschleusen der Kiste und erfolgreiche Bewertung untersucht. Insgesamt lassen sich die Gruppen „Nur intakte Orangen“, „Orangen mit Orange(n) mit Druckstelle“, „Orangen mit offen verletzter/n Orange(n)“ und „Orangen mit geschimmelter/n Orangen(n)“ relativ gut trennen (siehe Abbildung 39). Die größte Überschneidung bzw. die meisten Fehlklassifikationen existieren bei Orangen mit einer Druckstelle sowie bei geschimmelten Orangen, die jeweils verletzten Orangen zugeordnet werden (siehe Abbildung 40). Außerdem gehen alle Gruppen ineinander über. Diese beiden Punkte sind jedoch erwartbar, da einerseits offen verletzte Orangen größtenteils dieselben Substanzen emittieren wie Orangen mit einer Druckstelle, nur in höheren Konzentrationen (was, mit zusätzlichen Substanzen, auch auf geschimmelte Orangen zutrifft), und die Konzentrationen nach Verletzungen zeitlich abnehmen, und da andererseits der Hintergrund durch die stark variable Anzahl an intakten Orangen veränderlich ist; es sind also tatsächlich keine diskreten Zustände bzw. scharf abgrenzbare Gruppen. Außerdem waren in dem abgebildeten Beispiel tatsächlich alle geschimmelten Orangen solche, die zuvor verletzt worden waren. Fehlklassifizierungen zwischen der „OK“- und allen „Nicht OK“-Gruppen sind jedoch selten (siehe Abbildung 40).

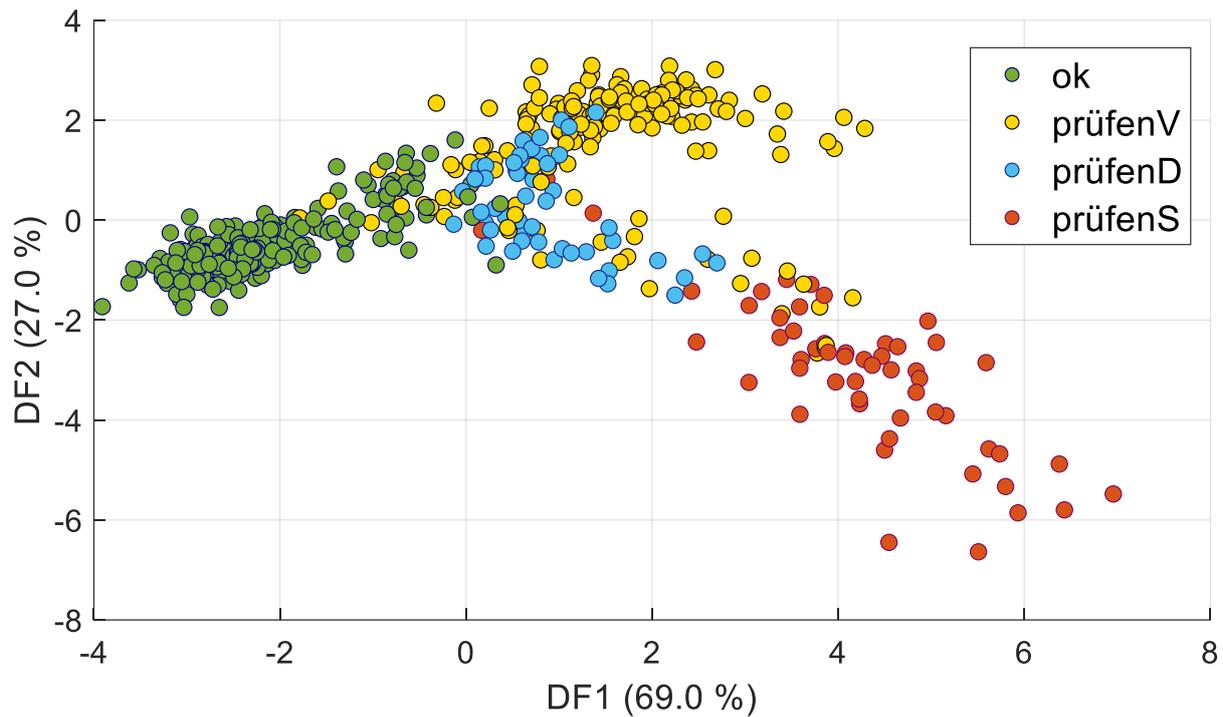


Abbildung 39: LDA für die Demonstratormessungen mit Orangen. Sowohl Gruppen mit offenen verletzten Orangen („prüfenV“) als auch mit geschimmelten Orangen („prüfenS“) sind relativ gut von intakten Orangen („ok“) getrennt, Daten der Orangen mit Druckstelle („prüfenD“) verlaufen in etwa dazwischen, und auch einige Daten verletzter Orangen werden teilweise in die anderen Gruppen projiziert. Diese Beobachtungen sind jedoch erwartbar, da der Hintergrund an intakten Orangen stark variiert wurde, und da die in diesem Beispiel gemessenen geschimmelten Orangen auch offene Verletzungen aufwiesen. Darüber hinaus werden bei Druckstellen und offenen Verletzungen teilweise dieselben Substanzen emittiert, und mit zusätzlichen Substanzen auch bei geschimmelten Orangen, und in allen Fällen sind die Konzentrationen zeitabhängig, sind also zwangsläufig nicht diskrete Zustände bzw. scharf abgrenzbare Gruppen.

Accuracy: 78.27%

	ok	prüfenV	prüfenD	prüfenS
ok	92.9% 1221	7.4% 105	6.0% 25	1.3% 6
prüfenV	5.3% 69	78.4% 1110	55.2% 230	24.5% 114
prüfenD	1.8% 24	8.9% 126	38.8% 162	2.4% 11
prüfenS	0.0% 0	5.3% 75	0.0% 0	71.8% 334
	ok	prüfenV	prüfenD	prüfenS

Target Class

Abbildung 40: Confusion Matrix der LDA aus Abbildung 39. Vor allem Druckverletzung („prüfenD“) und teils Schimmel („prüfenS“) werden offenen Verletzungen („prüfenV“) zugeordnet. Die Fehlklassifikationen zwischen intakten Orangen („ok“) und allen „nicht-ok“-Gruppen sind jedoch sehr gering.

Die Daten der bei den Messungen integrierten Kalibriervolumina wurden mit einigen Orangen-Daten gemeinsam ausgewertet, um die erfolgreiche Annäherung der Sensorsignale für Orangen bzw. der entsprechenden Modellausgabe mit den Kalibriervolumina bewerten zu können. Ein Ergebnis ist in Abbildung 41 abgebildet. Das mit Orangen trainierte LDA-Modell zeigt, ausgehend von intakten Orangen („ok“), erneut verschiedene Verschiebungsrichtungen für verletzte („prüfenD“ und „prüfenV“) und geschimmelte („prüfenS“) Orangen. Kalibriervolumina mit Nullluft („NLO“) liegen nahe der intakten Orangen („ok“). Methanol und Ethanol („M200“ bzw. „E200“, jeweils 200 ppm) liegen wie erwartet in der Richtung geschimmelter Orangen; eine geringere Konzentration hätte wahrscheinlich zu einer noch besseren Übereinstimmung geführt. Orangen mit Druckstellen („prüfenD“) können teils mit Limonen („L30“, 30 ppm) angenähert werden. Mischungen aus Methanol und Limonen (hier beispielhaft 100 ppm + 15 ppm) führen hierbei zu keinem Vorteil; d.h., für eine Überprüfung des Modells auf die korrekte Ausgabe für intakte, verletzte oder geschimmelte Orangen scheinen jeweils einzelne Gase in einer passenden Konzentration ausreichend zu sein. Zur Annäherung der offen verletzten Orangen („prüfenV“) ist wahrscheinlich noch eine weitere Substanz nötig, diese zeigen im dreidimensionalen Raum in eine leicht verschobene Richtung, in die die getesteten Kalibriersubstanzen alleine nicht reichen.

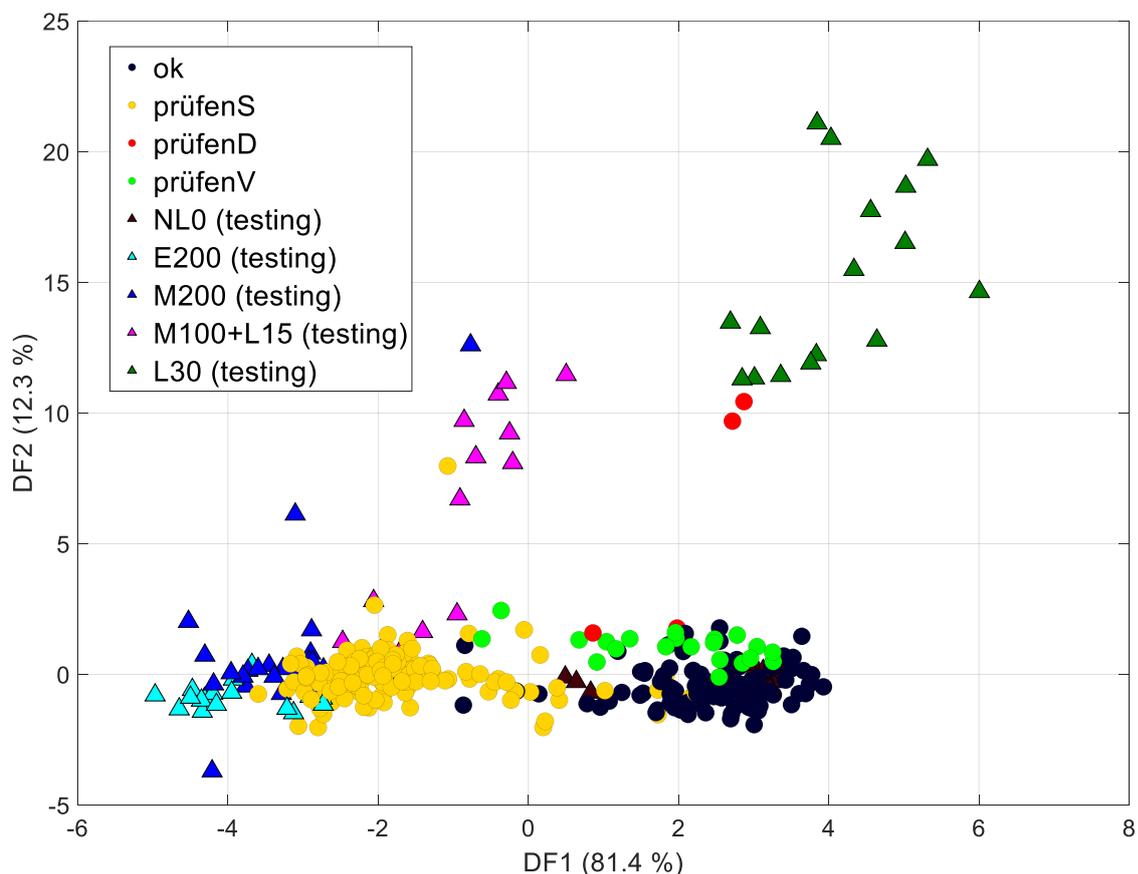


Abbildung 41: LDA, trainiert für einige Orangen (ok, verletzt und geschimmelt; schwarz, rot/hellgrün bzw. gelb), Kalibriervolumina mit verschiedenen Füllungen wurden projiziert (Dreiecke). Methanol und Ethanol („M200“ bzw. „E200“; blau bzw. cyan) liegen in derselben Richtung wie geschimmelte Orangen, die Konzentrationen sind tendenziell größer als nötig. Bei den Datenpunkten für Limonen („L30“, dunkelgrün) werden auch einige druckverletzte Orangen projiziert, die Konzentration scheint jedoch auch hier zu hoch gewesen zu sein. Mischungen aus Methanol und Limonen haben hier keinen Vorteil gegenüber reinem Methanol bzgl. der Annäherung an geschimmelte Orangen. Offen verletzte Orangen sind im dreidimensionalen Raum noch in eine etwas andere Richtung verschoben, hier müsste eine bessere Anpassung weiter untersucht werden.

Arbeitspaket 10	Beginn (Projektmonat)	M 01
	Ende (Projektmonat)	M 36
10) Projektmanagement und Öffentlichkeitsarbeiten		
Partner	3S	LMT
Personenmonate je Partner	3	1

Siehe Kapitel IV.

IV. Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen

Die Arbeiten und Ergebnisse des Projektes wurden vor allem im wissenschaftlichen Kontext präsentiert. Die entsprechenden Aktivitäten werden in Tabelle 4 zusammengefasst. Die dazugehörigen Referenzen sind unter der Tabelle zu finden (Abschnitt Veröffentlichungen).

Tagungen

Tabelle 4: Öffentlichkeitsarbeit: Tagungen, Vorträge und Posterbeiträge über das Projekt.

Datum	Tagung	Inhalt	Referenz
22.-25.06.2020	Sensor and Measurement Science International, pandemiebedingt abgesagt	Poster über die Prinzipmessungen an Hackfleisch	[SiVERiS1]
03.-06.05.2021	Sensor and Measurement Science International, online	Vortrag über den Versuchsaufbau inkl. der GC-MOS-Sensoren, Ergebnisse beispielhaft für Hackfleisch	[SiVERiS2]
29.05.-01.06.2022	International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Aveiro, Portugal	Vortrag über die Messungen inkl. der humansensorischen Referenz, Ergebnisse beispielhaft für Erdbeeren	[SiVERiS3]
05.-07.12.2022	Dresdner Sensor-Symposium, Dresden	Vortrag über die Ergebnisse der Milchmessungen (Akutprüfung), inkl. GC-MS, pH-Werten und Humansensorik	[SiVERiS4]

Veröffentlichungen

- [SiVERiS1] My Sa Marschibois, Tilman Sauerwald, Martin Leidinger, Thorsten Conrad, Andreas Schütze: Smart gas sensor systems can help to reduce food waste. *Konferenzband der Sensor and Measurement Science International (SMSI) 2020*, S. 199-200; DOI: 10.5162/SMSI2020/P1.3
- [SiVERiS2] Julian Joppich, My Sa Marschibois, Tobias Baur, Oliver Brieger, Caroline Schultealbert, Martin Leidinger, Thorsten Conrad, Andreas Schütze: Monitoring food aging in a refrigerator with GC/MS and gas sensor systems. *Konferenzband der Sensor and Measurement Science International (SMSI) 2021*, S. 121-122; DOI: 10.5162/SMSI2021/B3.3
- [SiVERiS3] Julian Joppich, Oliver Brieger, Ksenia Karst, Daniel Becher, Christian Bur, Andreas Schütze: MOS Gas Sensors for Food Quality Monitoring using GC-MS and Human Perception as Reference. *Konferenzband des International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN) 2022*, ID 8060, S. 1-4; DOI: 10.1109/ISOEN54820.2022.9789619
- [SiVERiS4] Julian Joppich, Zhuo Su, My Sa Marschibois, Ksenia Karst, Christian Bur, Andreas Schütze: MOS Sensors for Spoilage Detection of Milk using GC-MS and Human Perception as Reference (MOS-Sensoren für die Verderbserkennung von Milch mit GC-MS und Humansensorik als Referenz). *Konferenzband des 16. Dresdner Sensor-Symposium (DSS) 2022*, S. 17-22; DOI: 10.5162/16dss2022/2.3

Geplant

Beitrag im MDPI Sensors Special Issue „Instrumental Odor Perception“; geplanter Inhalt: Labor- und Demonstratormessungen zu Orangen inkl. Kalibriervolumina; geplante Einreichung ca. zum Jahreswechsel 2022/2023.

Vermarktung/Kundenansprachen

3S konnte mit den laufenden Projektergebnissen auf potenzielle Kunden zugehen und die Thematik bei Herstellern von Lebensmitteln bzw. bei Herstellern von Maschinen für den Lebensmittelbereich (z.B. Verpackungsanlagen) erfolgreich ansprechen und platzieren. Auch in verwandten Themen wie z.B. der Prüfung der Dichtheit von Lebensmittelverpackungen konnten mit den Ergebnissen des Vorhabens gute Anknüpfungspunkte gefunden werden.

Der Demonstrator wurde mehreren potenziellen Kunden als Technologie-Demo vorgestellt und konnte die Funktionalität der Gassensor-Technologie gut veranschaulichen.

Projektbeirat

Der Projektbeirat bestand aus Vertretern aus den Bereichen Lebensmittelchemie/-analytik, Lebensmittelrecht/-sicherheit, Gerätehersteller Weiße Ware sowie Handel und Transport. Im Rahmen der regelmäßigen Treffen (vor Ort und digital) haben die Projektpartner wertvolle Impulse für die jeweils folgenden Projektarbeiten erhalten. Außerdem konnte einige Ausschussware direkt im Handel abgeholt werden, was realitätsnahe Messungen ermöglichte.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Sitzungstermine und die dabei schwerpunktmäßig behandelten Themen.

Tabelle 5: Übersicht über Treffen mit dem Projektbeirat.

Datum	Ort	Inhalt
11.11.2019	Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik	Kick-off, Vorstellung des Projektes, der Partner und des Beirats, Zusammenfassung der geplanten Vorgehensweise sowie der ersten Ergebnisse
19.01.2021	Online (<i>MS Teams</i>)	Vorstellung des Zwischenstands, v.a. der Arbeiten und Ergebnisse in AP 1,2,3,4
10.03.2022	Online (<i>MS Teams</i>)	Vorstellung des Zwischenstands, v.a. der Arbeiten und Ergebnisse in AP 3,6,7
05.10.2022	Online (<i>MS Teams</i>)	Abschluss, Überblick über die Projektergebnisse, detailliertere Darstellung v.a. der Arbeiten und Ergebnisse in AP 5,7,8,9

V. Fazit/Ausblick

Im vorliegenden Bericht wurden die Ergebnisse des Fördervorhabens SiVERiS dargestellt. Die Projektziele wurden in den meisten Fällen erreicht. So wurden potenzielle Use Cases ausgearbeitet und nach ausgiebigen Labormessungen mit verschiedenen neu umgesetzten oder angepassten Messgeräten, die eine sehr breit gehaltene Gassensorik aufwiesen und im Messaufbau durch Analytik ergänzt wurden, der vielversprechendste Anwendungsfall für eine praxisnahe Erprobung ausgewählt. Darauf basierend konnte ein Demonstrator aufgebaut und dessen Funktion in anwendungsnahen Testmessungen mit Orangen evaluiert werden, mit dem Ziel, geschimmelte oder verletzte Früchte aussortieren zu können, um die Ansteckung weiterer Früchte frühzeitig zu unterbinden. Hierbei wurden auch zuvor ausgearbeitete Methoden zur Modellbildung angewandt. Gleichzeitig wurden Konzepte zur Kalibrierung ausgearbeitet und sowohl im Sinne einer Initialkalibrierung als auch im Sinne einer mobilen Rekalibrierung im Feld am Demonstrator überprüft.

Es zeigten sich in vielen Fällen interessante und vielversprechende Anknüpfungspunkte, beispielsweise im Falle der für die anwendungsnahen Testmessungen ausgewählten Orangen, und ebenso bei der in den Labormessungen untersuchten Milch, bei der eine (begrenzte) Bewertung mittels Sensorsystemen möglich war, was eine mögliche Alternative zum Mindesthaltbarkeitsdatum sein könnte; letzteres wird von Verbrauchern vielfach falsch verstanden, was durch eine voreilige Entsorgung zu vermeidbaren Lebensmittelverlusten führt. In einigen Fällen konnten Verknüpfungen zwischen der humansensorischen Bewertung, der GC-MS-Analytik und den Gassensordaten identifiziert werden. Bei weiteren Lebensmitteln, die im Rahmen der Labormessreihen untersucht wurden, zeigten sich jedoch teils auch uneindeutige Ergebnisse, und teils auch Einschränkungen bzgl. der Analytik oder der Methodik zur Zustandsbewertung. So wäre eine Erweiterung der eingesetzten Referenzmethoden (GC-MS, Humansensorik, pH-Werte) durch lebensmittelchemische oder mikrobiologische Methoden denkbar, ebenso die Einbindung von Experten bei der Bewertung des Lebensmittelzustands. Die Analytik könnte durch eine anreichernde Probennahme ergänzt werden, um die Nachweisgrenze zu verschieben; dies steigert zwar das Verständnis, ist aber im Hinblick auf die direkte, d.h. ebenso nicht anreichernde Vermessung mit den Sensoren wahrscheinlich nicht wesentlich. Optimierungspotential konnte auch bei dem GC-MOS-Konzept identifiziert werden, wo die dynamische Betriebsweise der Sensoren noch nicht erfolgreich realisiert werden konnte. Die genannten Punkte könnten das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Lebensmittelzustand und aufgenommenen Gassensordaten und damit die Auswahl von Sensoren und Anwendungen weiter steigern. Tatsächlich werden einige dieser Fragestellungen in einem Folgeprojekt (SERENADE – „Sensors and Eco-friendly food-grade materials for a sustainable and smart food storage and quality monitoring“, EU-Projekt im Rahmen eines MSCA Doctoral Networks), an dem wieder beide Partner (3S und LMT) beteiligt sind, weiter untersucht, vertieft und erweitert.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die ausgearbeiteten und erprobten Konzepte vielversprechend für eine weitere Entwicklung hin zu ausgewählten Anwendungen sind. Hierbei ist wesentlich, weiterhin den Bedarf, die Umstände und Anforderungen der Zielanwendung, beispielsweise also des Handels, einzubeziehen, um eine anwendungsorientierte, bedarfsgerechte Lösung anbieten zu können, die das Ziel einer Reduktion von Lebensmittelverlusten effektiv erreicht.

Literaturverzeichnis

[SiVERiS1-SiVERiS4] siehe Kapitel IV, Abschnitt Veröffentlichungen, Seite 49.

- [1] S. Noleppa, M. Carlsburg: *Das große Wegschmeißen: Vom Acker bis zum Verbraucher, Ausmaß und Umwelteffekte der Lebensmittelverschwendung in Deutschland*. Studienbericht, WWF Deutschland, 2015
- [2] <https://www.fleischwirtschaft.de/fachbegriffe/Verdorbenes-Fleisch-4063> (08.05.2020)
- [3] C. Franke: *Untersuchung der Dynamik flüchtiger organischer Verbindungen von Schutzgas-verpacktem Fleisch als Grundlage für Intelligente Verpackungen*. Dissertation, TU München, 2017
- [4] L. R. Freeman, G. J. Silverman, P. Angelini, C. Jr. Merritt, W. B. Esselen: „Volatiles produced by microorganisms isolated from refrigerated chicken at spoilage“. *Applied and Environmental Microbiology* 32(2) (1976), S. 222-231
- [5] E. Blickstad: „Growth and end product formation of two psychrotrophic Lactobacillus spp. and Brochothrix thermosphacta ATCC 11509T at different pH values and temperatures“. *Applied and Environmental Microbiology* 46(6) (1983), S. 1345-1350
- [6] E. Borch, G. Molin: „The aerobic growth and product formation of Lactobacillus, Leuconostoc, Brochothrix, and Carnobacterium in batch cultures“. *Applied Microbiology and Biotechnology* 30(1) (1989), S. 81-88
- [7] R. H. Dainty, R. A. Edwards, C. M. Hibbard, J. J. Marnewick: „Volatile compounds associated with microbial growth on normal and high pH beef stored at chill temperatures“. *Journal of Applied Bacteriology* 66 (1989), S. 281-289
- [8] M. Eilamo, A. Kinnunen, K. Latva-Kala, R. Ahvenainen: „Effects of packaging and storage conditions on volatile compounds in gas-packed poultry meat“. *Food Additives and Contaminants* 15(2) (1998), S. 217-228
- [9] A. Casaburi, A. Nasi, I. Ferrocino, R. Di Monaco, G. Mauriello, F. Villani, D. Ercolini: „Spoilage-related activity of Carnobacterium maltaromaticum strains in air-stored and vacuum-packed meat“. *Applied and Environmental Microbiology* 77(20) (2011), S. 7382-7393
- [10] V. Pothakos, C. Nyambi, B.-Y. Zhang, A. Papastergiadis, B. de Meulenaer, F. Devlieghere: „Spoilage potential of psychrotrophic lactic acid bacteria (LAB) species: Leuconostoc gelidum subsp. gasicomitatum and Lactococcus piscium, on sweet bell pepper (SBP) simulation medium under different gas compositions“. *International Journal of Food Microbiology* 178 (2014), S. 120-129
- [11] G. J. E. Nychas, P. N. Skandamis, C. C. Tassou, K. P. Koutsoumanis: „Meat spoilage during distribution“. *Meat Science* 78(1-2) (2008), S. 77-89
- [12] E. Blickstad, G. Molin: „Growth and end-product formation in fermenter cultures of Brochothrix thermosphacta ATCC 11509 and two psychrotrophic Lactobacillus spp. in different gaseous atmospheres“. *Journal of Applied Bacteriology* 57(2) (1984), S. 213-220

- [13] R. H. Dainty, R. A. Edwards, C. M. Hibbard: „Time course of volatile compound formation during refrigerated storage of naturally contaminated beef in air“. *Journal of Applied Bacteriology* 59(4) (1985), S. 303-309
- [14] R. H. Dainty, F. Hofman: „The influence of glucose concentration and culture incubation time on end-product formation during aerobic growth of *Brochothrix thermosphacta*“. *Journal of Applied Bacteriology* 55(2) (1983), S. 233-239
- [15] M L. García-Lopez, M. Prieto, A. Otero: „The physiological attributes of Gramnegative bacteria associated with spoilage of meat and meat products“. In: A. Davies und R. G. Board (Hrsg.): *The microbiology of meat and poultry*. London und New York: Blackie Academic & Professional, 1998, S. 35-84
- [16] T. A. McMeekin: „Developments in food microbiology“. In: R. Davies (Hrsg.): *Microbial spoilage of meats*. London: Applied Science, 1982, S. 1-40
- [17] <https://www.chemieunterricht.de/dc2/ch/ethylen.htm> (07.04.2020)
- [18] <https://www.scinexx.de/dossierartikel/ethylen> (07.05.2020)
- [19] O. Erkmen, F. Bozoglu: „Spoilage of milk and milk products“. In: *Food Microbiology: Principles into Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, S. 307-336.
- [20] M. E. Morgan: „The chemistry of some microbially induced flavor defects in milk and dairy foods“. *Biotechnology and Bioengineering* 18(7) (1976), S. 953-965.
- [21] T. Baur, C. Schultealbert, A. Schütze, T. Sauerwald: „Device for the detection of short trace gas pulses“. *Tech. Mess.* 85(7-8) (2018), S. 496-503
- [22] O. Brieger, J. Joppich, C. Schultealbert, T. Baur, C. Bur, A. Schütze: „Microstructured MOS Gas Sensor as GC Detector“. *Konferenzband des International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN) 2022*, ID 8144, S. 1-2
- [23] M. Leidinger, N. Helwig, T. Sauerwald, A. Schütze: „Gasmischanlage zur automatischen Generierung von VOC-Spurengasen über einen weiten Konzentrationsbereich“. In: A. Schütze, B. Schmitt (Hrsg.): *Tagungsband des XXVIII. Messtechnisches Symposium des Arbeitskreises der Hochschul-lehrer für Messtechnik*, Shaker Verlag, Aachen, 2014, S. 167-175
- [24] C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, T. Sauerwald: „Facile Quantification and Identification Techniques for Reducing Gases over a Wide Concentration Range Using a MOS Sensor in Temperature-Cycled Operation“. *MDPI Sensors* 18(3):744 (2018)
- [25] T. Baur, J. Amann, C. Schultealbert, A. Schütze: „Field Study of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Temperature Cycled Operation for Selective VOC Monitoring in Indoor Air“. *Atmosphere* 12(5):647 (2021)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eingabemaske für untersuchte Lebensmittel.	16
Abbildung 2: Eingabemaske für Sensorsysteme.	16
Abbildung 3: Eingabemaske für Analytik-Systeme.....	17
Abbildung 4: Maske für das Durchsuchen der Datenbank und Abrufen von Datensätzen.	18
Abbildung 5: Messgerät (OCS, rechts) und externer Ventil-Multiplexer (links).....	20
Abbildung 6: links: OCS-Messgerät im Labor vor dem GC-MS des LMT; rechts: Kühlschrank mit Frischeboxen, im untersten Fach befindet sich der zum Messgerät gehörige Multiplexer zur Ventilsteuerung sowie die Ventilblöcke.....	20
Abbildung 7: links: ECO-System, rechts: modifiziertes System im Messaufbau im LMT-Labor.....	21
Abbildung 8: Sensorsystem des LMT aus Baseboard, Sensorkammern und (Test-)Sensoren.	22
Abbildung 9: Temperaturzyklus (links) und Sensorsignal (rechts) für Fisch des 3S-Messgeräts (OCS). 22	
Abbildung 10: Temperaturzyklus (links) und Sensorsignal (rechts) für Hackfleisch eines Test-Sensors (Sensorsystem des LMT).....	23
Abbildung 11: Schema des Messaufbaus mit Probenboxen, Ventilblöcken, dem Sample Port, GC-MS, Gassensorsystemen und dem OCS, inklusive der fluidischen und elektronischen Verbindungen zur Steuerung und Synchronisation.	25
Abbildung 12: Fotos entsprechend der Schemazeichnung (Abbildung 11): Kühlschrank mit Lebensmittelboxen (links), angeschlossen an von einem Ventilmultiplexer gesteuerte Ventilblöcke (Mitte), und OCS vor dem GC-MS inkl. Autosampler, auf dem weitere Sensorsysteme liegen; diese sind auch in Abbildung 13 näher gezeigt.....	25
Abbildung 13: Sample Port auf dem Vial-Halter des GC-MS-Autosamplers (links) und die dahinter angeschlossenen Sensorsysteme, sowohl mit Halbleitergassensoren (Mitte) als auch mit elektrochemischen Zellen (rechts, hinter dem OCS).....	26
Abbildung 14: Schematische Darstellung des angepassten Aufbaus für die Vermessung der Milchprodukte. Die Lebensmittelboxen sind einer Messkammer gewichen, in der ein Milchprodukt platziert werden kann, und der Headspace wird mittels einer Kanüle (siehe Foto) zugänglich gemacht. Angepasst aus [SiVERiS4].	26
Abbildung 15: Detektormodul: Schema mit Gasprobe aus dem GC, Make-Up-Fluss (Nullluft), Mischstrecke, dem Halbleitergassensor und der Abluft (links), sowie ein Foto des Detektormoduls und weiterer, dahinter angeschlossener Gassensoren (rechts).....	27
Abbildung 16: Schema des GC-MOS-Prinzips: der Fluss wird hinter der GC-Säule gesplittet, d.h. zwischen Massenspektrometer und Detektormodul (siehe Abbildung 15) aufgeteilt. [22].....	28
Abbildung 17: Ausschnitt einer GC-MOS-Prinzipmessung mit einem VOC-Gemisch: Unterschiedliche Sensortemperaturen des AS-MLV-P2 (ScioSense) erzeugen komponentenabhängig unterschiedlich hohe Peaks (genauer: hier ist Ableitung des Sensorsignals gezeigt); der Total Ion Current (TIC) des MS ist zur Referenz gezeigt. [22]	28
Abbildung 18: Gegenüberstellung des AS-MLV-P2-Sensorsignals (genauer: hier ist die Response gezeigt) mit dem TIC des MS in einem eingeschränkten Retentionszeitbereich einer Testmessung mit Bananen (nach 9 Tagen Lagerung im Kühlschrank). Angepasst aus [SiVERiS1].	29
Abbildung 19: Signal (Sensor-Response) eines GC-MOS-Sensors (AS-MLV-P2) während des Verderbs von Hackfleisch. Der erste wachsende und später wieder kleiner werdende Peak kann Schwefelwasserstoff zugeordnet werden, die kleineren Peaks dahinter teilweise weiteren Schwefelverbindungen.....	30

Abbildung 20: Beispiel für einen Temperaturzyklus eines Halbleitersensors (links, SGP30) und das sich ergebende Signal während des Verderbs von Hackfleisch (rechts). Die Änderung des Signalmusters deckt sich in etwa mit dem Verlauf des Schwefelwasserstoff-Peaks aus Abbildung 19.....	30
Abbildung 21: Sensorsignal eines anderen Halbleitersensors (ZMOD4450) für intakte (links) und beschädigte (rechts) Mandarine in Laufe der Messreihe. Bei der beschädigten Mandarine ergibt sich direkt eine starke Signaländerung, während bei der intakten Mandarine kaum eine Entwicklung zu sehen ist. Die Signaländerung kann mithilfe des GC-MS hauptsächlich auf Limonen zurückgeführt werden.	30
Abbildung 22: Diagramm zum Zusammenhang zwischen Initialkalibrierung und Rekalibrierung. Die Modellausgabe der Initialkalibrierung kann nach einer gewissen Betriebszeit im Feld derart verändert sein, dass beispielsweise eine Rekalibrierung notwendig wird. Dies kann im Feld mit der mobilen Kalibrierung geprüft und durchgeführt werden.....	31
Abbildung 23: Eines der aufgebauten Kalibriervolumina („Metall-Version“). Der Druckluftspeicher ist mit einem Barometer versehen und kann beidseitig mit Kugelhähnen verschlossen werden. Ein Ende ist mit dem passenden Schlauch zum Anschließen an den Demonstrator versehen.	33
Abbildung 24: Schema des Aufbaus zur mobilen Kalibrierung auf Basis eines Druckluftzylinders. Das Messsystem besitzt, wie der im Projekt umgesetzte Demonstrator, einen Massenflussregler (MFC), der einen definierten Fluss des Kalibrierungsgemisches aus dem Zylinder in den Strom der zu vermessenden Luft einspeist, bevor dieser die Sensoren erreicht. Durch das Flussverhältnis ergibt sich eine Verdünnung, im vorliegenden Fall von 1:10.	34
Abbildung 25: Halterung (links) und Anschluss (blau, am Massenflussregler links) für die Kalibriervolumina am Demonstrator.....	34
Abbildung 26: Alle drei aufgebauten Kalibriervolumina. Es wurde eine reine metall-/PTFE-gedichtete Edelstahl-Version (unten), eine Metall-Version mit verschiedenen Dichtungsmaterialien (Mitte) und eine Version aus kunststoffbasierten Pneumatik-Bauteilen (hinten) aufgebaut.....	34
Abbildung 27: Bewertungen (Aussehen, Geruch, Essbarkeit; links) und GC-MS-Peakflächen der relevanten Komponenten (rechts) der Erdbeeren im Verlauf der 13-tägigen Lagerung im Kühlschrank. Nach ca. 6 Tagen wurde die Essbarkeits-Schwelle unterschritten. Um diesen Zeitbereich herum sind auch relevante Änderungen der Peakflächen messbar. [SiVERiS3]	36
Abbildung 28: Bewertungen (Aussehen, Geruch, Essbarkeit) der Milch-Messreihen, relativ zum Mindesthaltbarkeitsdatums (BBD). Es wurden zwei Messreihen durchgeführt, die drei Chargen der ersten Messreihe (Hersteller 1 und 2 (M1 bzw. M2), von Hersteller 2 zwei Chargen (M2-B1 und -B2)) sind links gezeigt, rechts die Charge der zweiten Messreihe (Hersteller 2, Charge 3, M2-B3). Es wurde immer ein Verderb festgestellt, der Verlauf ist aber jeweils unterschiedlich. [SiVERiS4]	37
Abbildung 29: pH-Werte der Milch-Messreihe 2 (M2-B3). Erst später ergänzte Messungen zeigen eine relevante Absenkung des pH-Wertes. [SiVERiS4]	37
Abbildung 30: CO ₂ -Peakflächen der Milch-Messreihen (analog zu den Bewertungen und pH-Werten aus Abbildung 28 und Abbildung 29), relativ zum Mindesthaltbarkeitsdatums (BBD). Auch hier sind die Verläufe relativ unterschiedlich, insbesondere ist keine relevante CO ₂ -Produktion bei M1-B1 erkennbar. [SiVERiS4].....	37
Abbildung 31: Beispiel für die Entwicklung ausgewählter Merkmale (hier verschiedene Steigungen zu Beginn der Tieftemperaturphasen) während des Verderbs von Erdbeeren (entsprechend Abbildung 27) sowie ein aus allen Merkmalen berechnetes Regressions-Modell (PLSR) bzgl. der Essbarkeit der Erdbeeren. Die blauen Datenpunkte sind Daten einer nicht-trainierten Erdbeer-Charge; die Essbarkeit wird bei fortschreitendem Verderb leicht unterschätzt. Werden diese Daten in das Modelltraining aufgenommen, erreicht man insgesamt wieder kleinere Regressionsfehler. [SiVERiS3]	39

Abbildung 32: Beispiele zur Übertragbarkeit der Milch-Messungen. Wird eine PLSR nur mit Messreihe 1 (mit M1-B1, M2-B1 und -B2) trainiert (links), ergeben sich ausreichend kleine Fehler (RMSE), die Projektion von Messreihe 2 (Mitte) ist jedoch nicht erfolgreich (nur sehr verdorbene Milch wird in etwa richtig projiziert). Ähnliches gilt für die Projektion der Milch von M1(-B1) in ein ausschließlich mit M2 trainiertes Modell (rechts). Ein gemeinsames Modell ist in Abbildung 33 (links) gezeigt. 39

Abbildung 33: Modelle der Milch-Messungen. Die PLSR (links) erreicht nach einer automatisierten Merkmalsselektion Regressionsfehler (RMSE) von knapp über 1 (auf der Skala der Essbarkeit), ohne Merkmalsselektion sind die Fehler etwa 0,5 höher. Eine LDA (Mitte) erreicht eine Trennung der beiden „frisch/essbar“-Gruppen (A und B) von der „nicht essbar“-Gruppe (D), während die „gerade so nicht essbar“-Gruppe (C) zwischen diesen relativ geschlossenen Gruppen verläuft bzw. diese verbindet. Fehlklassifikationen finden sich vor allem zwischen B und A, es gibt jedoch z.B. keine Fehlklassifikation von „nicht essbar“ (D) als „(noch) essbar“ (siehe Confusion Matrix, rechts). [SiVERiS4] 40

Abbildung 34: Übersicht über die Komponenten und Teilsysteme des Demonstrator-Aufbaus. 41

Abbildung 35: Sensorsignale eines temperaturzyklisch betriebenen Sensors während der Messphase, drei Durchläufe bei leerer Messkammer und ein Durchlauf mit Probe. 42

Abbildung 36: Letzter Signalzyklus der dargestellten Messphasen (Abbildung 35) mit und ohne Probe in der Messkammer. 43

Abbildung 37: Demonstrator in den Räumlichkeiten des LMT während der Feldtests bzw. Trainingsmessungen mit Orangen. 44

Abbildung 38: Beispiel für den Signalverlauf eines Gassensors bei verschiedenen angebotenen Orangen(gruppen). Während sich das Signal während der Präsentation intakter Orangen kaum ändert (blau) und auch Druckverletzungen zu nur geringer Erhöhung führen (rot), führen offene Verletzungen (pink) und vor allem Schimmel (graue Bereiche in der Mitte) zu deutlicheren Ausschlägen. 45

Abbildung 39: LDA für die Demonstratormessungen mit Orangen. Sowohl Gruppen mit offen verletzten Orangen („prüfenV“) als auch mit geschimmelten Orangen („prüfenS“) sind relativ gut von intakten Orangen („ok“) getrennt, Daten der Orangen mit Druckstelle („prüfenD“) verlaufen in etwa dazwischen, und auch einige Daten verletzter Orangen werden teilweise in die anderen Gruppen projiziert. Diese Beobachtungen sind jedoch erwartbar, da der Hintergrund an intakten Orangen stark variiert wurde, und da die in diesem Beispiel gemessenen geschimmelten Orangen auch offene Verletzungen aufwiesen. Darüber hinaus werden bei Druckstellen und offenen Verletzungen teilweise dieselben Substanzen emittiert, und mit zusätzlichen Substanzen auch bei geschimmelten Orangen, und in allen Fällen sind die Konzentrationen zeitabhängig, sind also zwangsläufig nicht diskrete Zustände bzw. scharf abgrenzbare Gruppen. 46

Abbildung 40: Confusion Matrix der LDA aus Abbildung 39. Vor allem Druckverletzung („prüfenD“) und teils Schimmel („prüfenS“) werden offenen Verletzungen („prüfenV“) zugeordnet. Die Fehlklassifikationen zwischen intakten Orangen („ok“) und allen „nicht-ok“-Gruppen sind jedoch sehr gering. 46

Abbildung 41: LDA, trainiert für einige Orangen (ok, verletzt und geschimmelt; schwarz, rot/hellgrün bzw. gelb), Kalibriervolumina mit verschiedenen Füllungen wurden projiziert (Dreiecke). Methanol und Ethanol („M200“ bzw. „E200“; blau bzw. cyan) liegen in derselben Richtung wie geschimmelte Orangen, die Konzentrationen sind tendenziell größer als nötig. Bei den Datenpunkten für Limonen („L30“, dunkelgrün) werden auch einige druckverletzte Orangen projiziert, die Konzentration scheint jedoch auch hier zu hoch gewesen zu sein. Mischungen aus Methanol und Limonen haben hier keinen Vorteil gegenüber reinem Methanol bzgl. der Annäherung an geschimmelte Orangen. Offen verletzte Orangen sind im dreidimensionalen Raum noch in eine etwas andere Richtung verschoben, hier müsste eine bessere Anpassung weiter untersucht werden. 47

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die erarbeiteten Use Cases im Projekt.	10
Tabelle 2: Einige Mikroorganismen und potenziell produzierte Verbindungen. [3].....	13
Tabelle 3: Zusammenfassung der bei den Messreihen verwendeten Lebensmittel je Use Case und der erzielten Ergebnisse.	36
Tabelle 4: Öffentlichkeitsarbeit: Tagungen, Vorträge und Posterbeiträge über das Projekt.....	49
Tabelle 5: Übersicht über Treffen mit dem Projektbeirat.....	50