



**Technische Universität München
Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik**

Einfluss der Handelsbeleuchtung auf die Qualität
lichtempfindlicher Lebensmittel am Beispiel von
Brühwurst und Kaffeesahne

Nadine Böhner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Prof. Dr. M. Minceva

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. H.-C. Langowski
2. Prof. Dr. H. Rohm

Die Dissertation wurde am 05.10.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 04.02.2019 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Horst-Christian Langowski für die Betreuung dieser Arbeit und der Unterstützung beim Anfertigen der Dissertation bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Zweitprüfer Herrn Prof. Dr. Harald Rohm für das Interesse an meiner Arbeit sowie Frau Prof. Dr. Mirjana Minceva für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Klaus Rieblinger und Herrn Dr. Gottfried Ziegleder, die durch ihre Betreuung und den hilfreichen Diskussionen und Ratschlägen diese Arbeit begleitet haben.

Für die freundschaftliche Zusammenarbeit möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Studenten der Abteilung QL bedanken.

Mein besonderer Dank gilt der Mensa-Crew für die schöne tägliche Auszeit.

Vielen herzlichen Dank auch an meine Kollegen Julian Thielmann und Bernd Kramer für die vielen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen, die das Erstellen dieser Dissertation erleichtert haben. Mein weiterer Dank gilt meinen Kollegen Thorsten Tybussek, Maria Kunde und Christine Neumeier, für die Unterstützung bei analytischen Fragen, die oftmals spontane Hilfe und die schöne Zeit im Labor. Des Weiteren möchte ich mich bei Sonja Riedmaier für die Kekse und moralische Unterstützung bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mich während der ganzen Zeit immer unterstützt und an mich geglaubt haben und dadurch sehr zum Gelingen der Dissertation beigetragen haben.

Kurzfassung

In den Verkaufsauslagen des Einzelhandels werden Lebensmittel dem Licht der Handelsbeleuchtung ausgesetzt. Durch den Lichteinfluss treten im Lebensmittel Qualitätsverluste auf, welche unter anderem von der Art der Beleuchtung, der Produktverpackung und den Inhaltsstoffen des Lebensmittels abhängig sind. Besonders empfindlich sind Produkte, die Photosensibilisatoren enthalten und zusätzlich mit Sauerstoff in Berührung kommen.

Ziel dieser Arbeit war es, die kritischen Wellenlängen für die jeweilige Produktgruppe zu identifizieren, so dass daraufhin die Verpackungen, bzw. die Verkaufsbeleuchtungen optimiert werden können, um die Qualität der Lebensmittel während der Auslage im Einzelhandel länger zu erhalten.

Die beiden untersuchten Lebensmittel, Kaffeesahne und Brühwurst, enthalten Photosensibilisatoren, die Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 520 nm (Riboflavin) und 200 bis 650 nm (denat. Nitrosylmyoglobin) absorbieren. Tageslichtleuchtstoffröhren emittieren in diesem Wellenlängenbereich stärker als die anderen untersuchten Metallelampen oder LEDs wodurch der Qualitätsverlust durch Belichtung mit Tageslichtleuchtstoffröhren verstärkt wurde.

Der Qualitätsverlust bei Kaffeesahne startete direkt mit dem Einsetzen der Belichtung. Das Verpackungsmaterial kann zwar einen Teil der emittierten Strahlung absorbieren und somit das Produkt schützen, jedoch hat sich gezeigt, dass bereits bei 10 bis 20 % Lichttransmission im sichtbaren Bereich die Produkte innerhalb kurzer Zeit durch das Licht der Verkaufsbeleuchtung geschädigt werden. Dabei zeigte sich, dass der Qualitätsverlust der Kaffeesahne in unterschiedlichen Verpackungsmaterialien in den Portionspackungen aus PS am stärksten war. Die Geschwindigkeit der Photooxidation bei gleichbleibendem Sauerstoffangebot war von der Photosensibilisatorkonzentration abhängig. Der Einfluss der Bestrahlungsstärke war hingegen gering.

Die Photooxidation der Brühwurst war bezüglich der Sauerstoffaufnahme linear abhängig von der vorgelegten Sauerstoffkonzentration im Kopfraum. Hinsichtlich der Farbänderung an der Wurstopberfläche waren bereits ab einem O_2 -Gehalt von $0,3\%_{v/v}$ alle Nitrosylmyoglobinmoleküle oxidiert, so dass ein höherer O_2 -Gehalt keinen stärkeren Farbverlust herbeiführte. Die Qualität der Brühwurst wurde gemindert, sobald Sauerstoff in der Verpackung enthalten war und es zur Lichtexposition kam. Energiereiches blaues Licht führte zum stärksten Qualitätsabbau, wogegen die Lichtfarben Rot und Amber, welche nicht vom Nitrosylmyoglobin absorbiert werden, erst bei hohen Bestrahlungsstärken zum deutlichen Qualitätsverlust führten.

Abstract

In retail sales, food is exposed to the light of various types of lighting. Due to the influence of light quality losses occur in the products, which are dependent on the type of lighting, the packaging material and the food ingredients. Particularly sensitive are products that contain photosensitizers and come into contact with oxygen.

The aim of this work was to identify the critical wavelengths for each product group so that the packaging or sales lighting could then be optimized to maintain the quality of the food during retail sales.

The two studied foods, coffee cream and cured boiled sausage, contain photosensitizers that absorb light in the wavelength range of 200 to 520 nm (riboflavin) and 200 to 650 nm (denatured nitrosylmyoglobin). Daylight fluorescent tubes emit more light in this wavelength range than the other studied metal halide lamps or LEDs, thereby increasing the quality loss due to exposure.

The quality loss of coffee cream started immediately with exposure. The packaging material absorbed some of the emitted wavelength and thus protected the product. However, it was shown that even with 10 to 20% visible light transmission, the products were quickly damaged by the light of the tested sales lighting. It was found that the quality loss of the coffee cream in the PS cups was strongest. The rate of photooxidation with constant oxygen supply was dependent on the photosensitizer concentration. In contrast, the influence of the irradiance was low.

The photooxidation of the cured boiled sausage was linearly dependent on the oxygen concentration in the headspace with regard to oxygen uptake. In terms of discoloration on the sausage surface, all nitrosylmyoglobin molecules were already oxidized with headspace oxygen concentrations $\geq 0,3\%_{v/v}$, so that a higher content of O_2 did not result in greater color loss. The quality of the cured boiled sausage was reduced as soon as oxygen was contained in the packaging and light exposure began. With increasing oxygen content in the packaging and increasing light intensity, the quality of the sausage was reduced. Blue LED light led to the highest quality degradation, whereas the light colors red and amber, which were not absorbed by nitrosylmyoglobin, only lead to a significant loss of quality at high irradiance levels.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	ii
Kurzfassung	iii
Abstract	iv
Abbildungsverzeichnis	viii
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
Einheitenverzeichnis	xv
Verzeichnis der Konstanten	xvi
1 Einleitung	1
1.1 Lebensmittelverpackungen und Handelsbeleuchtungen	1
1.2 Natürliche Photosensibilisatoren in Lebensmitteln	2
1.3 Ziel und Inhalt der Arbeit	3
2 Stand des Wissens	5
2.1 Haltbarkeit von Lebensmitteln	5
2.1.1 Lebensmittelverderb und Qualitätsverlust	5
2.1.2 Fettoxidation allgemein	6
2.1.3 Autoxidation	9
2.1.4 Photooxidation	11
2.1.5 Photosensibilisatoren	13
2.1.6 Enzymkatalysierte Oxidation	15
2.2 Milch und Milchprodukte	16
2.2.1 Milch	16
2.2.2 Milchaufbereitung	16
2.2.3 Milchfett	17
2.2.4 Kaffeesahne	19
2.2.5 Lichtanfälligkeit von Milchprodukten	21
2.3 Fleisch und Fleischwaren	24
2.3.1 Fleisch	24
2.3.2 Fleischqualität	24

2.3.3	Myoglobin	25
2.3.4	Brühwurst	28
2.3.5	Brühwurstherstellung	28
2.3.6	Funktionelle Eigenschaften des Nitrits in der Brühwurst	29
2.3.7	Lichtanfälligkeit von Fleischwaren	30
2.4	Licht	34
2.4.1	Optische Grundlagen	34
2.4.2	Radiometrie und Photometrie	35
2.4.3	Farbwahrnehmung	38
2.4.4	Farbtemperatur	39
2.4.5	Farbmessung	39
2.5	Künstliche Beleuchtung	41
2.5.1	Leuchtstoffe	42
2.5.2	Lampen	43
2.6	Verpackung	47
2.6.1	Verpackungsfunktionen	47
2.6.2	Verpackungsmaterial	48
3	Material und Methoden	51
3.1	Material	51
3.1.1	Kaffeesahne	51
3.1.2	Brühwurst	51
3.1.3	Modellverpackung	52
3.1.4	Handelsbeleuchtung	54
3.1.5	Chemikalien und Apparaturen	56
3.2	Messgeräte und Methoden	58
3.2.1	Messung der Emissionsspektren mittels Kompakt-Array-Spektrometer	58
3.2.2	Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Gase in Messzellen	58
3.2.3	Bestimmung des CO ₂ - und O ₂ -Gehalts	61
3.2.4	Farbmessung	62
3.2.5	Farbbewertung von Brühwurst durch ein ungeschultes Panel	62
3.2.6	Bestimmung des Riboflavingehalts	64
3.2.7	Bestimmung des Hexanalgehalts mittels Headspace-GC	65
3.2.8	Bestimmung flüchtiger Verbindungen mittels Trap-HS-GC-MS	66
3.2.9	Transmissions- und Absorptionsmessungen mittels Spektralphotometer	67
3.2.10	Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit von Kaffeesahne mittels Spektralphotometer	68
3.2.11	Berechnung des spezifischen Strahlungsflusses	68
3.2.12	Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Packstoffen	68
3.2.13	Berechnung der Quantenausbeute	69
3.2.14	Statistische Auswertung	69

4	Ergebnisse und Diskussion	71
4.1	Lichteinfluss auf Kaffeesahne	71
4.1.1	Eigenschaften der Handelsbeleuchtung	71
4.1.2	Eigenschaften der Verpackungen für Kaffeesahne	74
4.1.3	Einfluss der Beleuchtung auf die Konzentration des Gelöstsauerstoffs	76
4.1.4	Einfluss der Beleuchtung auf die Riboflavinkonzentration	79
4.1.5	Einfluss der Beleuchtung auf den Hexanalgehalt	84
4.2	Einfluss unterschiedlicher Riboflavinkonzentrationen und Bestrahlungsstärken auf die Qualität von Kaffeesahne	87
4.2.1	Sauerstoffaufnahme	87
4.2.2	Riboflavinabbau in der Kaffeesahne mit zudotiertem Riboflavin . . .	91
4.2.3	Formale Quantenausbeute	98
4.3	Lichteinfluss auf Brühwurst	101
4.3.1	Qualitätsmerkmale der Brühwurst und der Verpackung	101
4.3.2	Eigenschaften der Handelsbeleuchtung	103
4.3.3	Einfluss der Handelsbeleuchtung auf die Farbe	105
4.3.4	Einfluss der Handelsbeleuchtung auf die Sauerstoffaufnahme	108
4.3.5	Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Kopfraum	111
4.3.6	Einfluss der Lichttransmission	113
4.3.7	Einfluss bestimmter Wellenlängen und Sauerstoffkonzentrationen im Kopfraum	116
4.3.8	Einfluss der Bestrahlungsstärke und Lichtfarbe	121
4.3.9	Formale Quantenausbeute	125
4.4	Vergleich der Licht- und Sauerstoffempfindlichkeit von Kaffeesahne und Brüh- wurst	128
5	Zusammenfassung	131
6	Ausblick	136
	Literaturverzeichnis	138
	Anhang I: Publikationen des Autors	153

Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiel-Lebensmittel mit ihren handelsüblichen Verpackungen	4
2.1	Triacylglycerid mit 3 veresterten Fettsäuren. R_1 , R_2 und R_3 stellen die Alkylreste der Fettsäuren dar	7
2.2	Sauerstoffzustände mit jeweiliger Anregungsenergie und Lebensdauer nach [21]	12
2.3	Strukturformeln und Absorptionsspektren von Chlorophyll a und b	13
2.4	Strukturformel und Absorptionsspektren von Myoglobin in unterschiedlichen Formen	14
2.5	Strukturformeln und Absorptionsspektrum von Riboflavin	15
2.6	Strukturformel der am häufigsten vorkommenden cis-9,trans-11-konjugierten Linolsäure	18
2.7	Mechanismus der Typ I- und Typ II-Photooxidation mit Riboflavin als Photosensibilisator nach [154]	21
2.8	Mechanismus der Dimethyldisulfid-Bildung durch die Singulett-Sauerstoff-Oxidation von Methionin nach [84]	22
2.9	Schematische Darstellung von Myoglobin nach [22]	25
2.10	Schematische Darstellung der Reaktionen von Myoglobin nach [21]	26
2.11	Myoglobin mit unterschiedlichen Bindungszuständen und dem entsprechenden Farbeindruck nach [13, 132]	27
2.12	Produktionsschema von Brühwurst mit den entsprechenden Temperaturbereichen nach [94]	29
2.13	Photooxidation von Nitrosylmyoglobin zu Metmyoglobin bei Belichtung mit 436 nm über 80 min nach [122]	31
2.14	Mechanismus der aeroben Photooxidation von MbNO im Vergleich zur thermischen Oxidation nach [118, 122]	33
2.15	Strahlungsfluss beim Durchgang durch eine Glasscheibe nach [145]	37
2.16	Relativer spektraler Hellempfindlichkeitsgrad des menschlichen Auges für photoptisches Sehen $V(\lambda)$ und skoptisches Sehen $V'(\lambda)$ nach DIN 5031 [56]	38
2.17	CIE-Normfarbtafel mit Planckschen Kurvenzug nach [51]	40
2.18	Dreidimensionaler CIE-Lab-Farbraum [82]	41
2.19	Energieniveauschema bei der Anregung eines Leuchtstoffs nach [145]	42
2.20	Photonenenergie und Wellenlänge optischer Strahlung mit den Bandabständen gebräuchlicher Halbleiter nach [106]	45
2.21	Übersicht über die Möglichkeiten der Erzeugung von weißem Licht mittels LED nach [146]	46

2.22	Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten bei 23 °C und 100 µm Folienstärke für Massenkunststoffe (rot, magenta) und spezielle Verpackungskunststoffe nach [99]	49
3.1	Sauerstoffmesszelle mit Brühwurst und PreSens Messdot	52
3.2	Lichttransmissionsspektren der Messzellendeckel aus Glas (—) und Acrylglas (PMMA) (...)	53
3.3	Kompakt-Array-Spektrometer a) und Einkoppeloptik b)	58
3.4	Optische Sauerstoff-Messprinzip basierend auf dem Effekt der „dynamischen Lumineszenz-Löschung“ durch molekularen Sauerstoff nach PreSens [134] . .	59
3.5	Anordnung von Messzelle, Referenzgefäß und Druckmesser zur Bestimmung des Kopfraumvolumens in der Messzelle	60
3.6	Auswertung der Oberflächenfarbe und der Vergrauungstiefe von Lyoner mit der DigiEye-Software	63
3.7	Schematische Darstellung einer Permeationskammer zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Hohlkörpern nach [55]	68
4.1	Emissionsspektren der Lampen für Milchprodukte bei Bestrahlungsstärken von 2,8 W/m ² [29]	73
4.2	Transmissionsspektren der Kaffeesahneverpackungen und Absorptionsspektrum von Riboflavin [29]	74
4.3	Gelöstsauerstoffkonzentration in der Kaffeesahne in (a) Portionspackungen, (b) Kännchen und (c) Glasflaschen belichtet mit unterschiedlichen Leuchtmitteln	77
4.4	Riboflavinkonzentration in der Kaffeesahne in (a) Portionspackungen, (b) Kännchen und (c) Glasflaschen belichtet mit unterschiedlichen Leuchtmitteln	81
4.5	Lichttransmission der Kaffeesahne bei einer Schichtdicke von 0,1 mm	82
4.6	Hexanalkonzentration in der Kaffeesahne in (a) Portionspackungen, (b) Kännchen und (c) Glasflaschen belichtet mit unterschiedlichen Leuchtmitteln . . .	85
4.7	Gesamtsauerstoffaufnahme der Kaffeesahne mit unterschiedlichen Anfangsriboflavinkonzentrationen (1,2 bzw. 5,6 und 9,2 mg/kg) belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m ²) (n=3)	88
4.8	Gesamtsauerstoffaufnahme der Kaffeesahne mit unterschiedlichen Anfangsriboflavinkonzentrationen belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken (0,08 bis 0,70 W/m ²) (n=3)	89
4.9	Headspace-GC-MS Spektrum von frischer und belichteter Kaffeesahne (28 d mit Tageslichtleuchtstoffröhren mit 2,8 W/m ²)	93
4.10	Hexanalgehalt in Kaffeesahne mit 1,2, 5,6 und 9,2 mg/kg Riboflavin belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m ²) mit 20 % _{v/v} O ₂ über 29 d	94
4.11	Änderung des (a) 1-Pentanol- und (b) Propanalgehalts in Kaffeesahne mit 1,2, 5,6 und 9,2 mg/kg Riboflavin belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m ²) mit 20 % _{v/v} O ₂ über 29 d	95

4.12	Änderung des (a) Dimethylsulfid- und (b) Dimethyldisulfidgehalts in Kaffeesahne mit 1,2, 5,6 und 9,2 mg/kg Riboflavin belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m ²) mit 20 % _{v/v} O ₂ über 15 d	97
4.13	Formale Quantenausbeute bezogen auf die gesamte Kaffeesahne in der Messzelle mit unterschiedlichem Riboflavingehalt nach 1 (nicht schraffiert) und 6 Tagen (schraffiert) Belichtung mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken . .	99
4.14	Übersicht über die Kauf- und Verzehrseitscheidung von Brühwurst in 9 unterschiedlichen Vergrauungsstufen (a*-Werte) von 23 befragten Personen . .	102
4.15	Bilder der Brühwurst bei der Umfrage in den unterschiedlichen Vergrauungsstufen mit zugehörigem a*-Wert	102
4.16	Lichtverteilung auf die horizontale Produktauflagefläche in drei verschiedenen Handelskühltheken mit unterschiedlicher Beleuchtungsgeometrie	104
4.17	Emissionsspektren der Lampen für Wurstwaren bei Bestrahlungsstärken von 2,8 W/m ² [30]	106
4.18	a*-Werte der Brühwurst in Messzellen (0,5 % _{v/v} O ₂), belichtet mit 2,8 W/m ² durch Tageslichtleuchtstoffröhren, Metalldampflampen, LEDs, farboptimierte Leuchtstoffröhren und dunkel gelagerte Referenzproben [30]	107
4.19	Sauerstoffaufnahme durch Brühwurst (0,5 % _{v/v} O ₂) belichtet mit 2,8 W/m ² unter Tageslichtleuchtstoffröhren, Metalldampflampen, LEDs, farboptimierte Leuchtstoffröhren und dunkel gelagerte Referenzproben [30]	109
4.20	Δa*-Wert der Brühwurst belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (2,8 W/m ² , 24 h) mit unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen	112
4.21	Transmission von frischer und vergrauter Brühwurst in unterschiedlicher Dicke	114
4.22	Emissionsspektren der schmalbandigen LEDs und Absorptionsspektrum von Nitrosylmyoglobin (MbNO) in wässriger Lösung	117
4.23	Sauerstoffaufnahme durch Brühwurst mit 0,5, 1,0 und 2,0 % _{v/v} O ₂ im Kopfraum und Belichtung mit LEDs (3 W/m ² , 24 h)	118
4.24	Δa*-Wert der Brühwurst mit 0,5, 1,0 und 2,0 % _{v/v} O ₂ im Kopfraum und Belichtung mit LEDs (3 W/m ² , 24 h)	119
4.25	Sauerstoffaufnahme der Brühwurst bei 0,5 % _{v/v} O ₂ Anfangssauerstoffgehalt belichtet mit LEDs (0,5, 1,5 und 3,0 W/m ² , 24 h)	121
4.26	Δa*-Wert der Brühwurst bei 0,5 % _{v/v} O ₂ Anfangssauerstoffgehalt belichtet mit LEDs (0,5, 1,5 und 3,0 W/m ² , 24 h)	123
4.27	Vergrauungstiefe der Brühwurst nach belichteter Lagerung (24 h, 0,5 % _{v/v} O ₂) mit LEDs mit 1,5 W/m ² und 3,0 W/m ²	124
4.28	Formale Quantenausbeute durch Belichtung von Brühwurst mit LEDs und unterschiedlichen Bestrahlungsstärken 0,5, 1,5 und 3,0 W/m ² nach 24 h . . .	127

Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich der Beispiel-Lebensmittel in ihren wichtigsten Eigenschaften	4
2.1	Fettsäuren im Milchfett mit einem Anteil $> 0,3\%_{w/w}$ nach [21]	19
2.2	Übersicht einiger photometrische Äquivalente zu den radiometrischen Größen	38
3.1	Detaillierte Angaben zur untersuchten Kaffeesahne	51
3.2	Übersicht über die verwendeten Lampen, den Herstellern sowie den Produktspezifikationen	55
3.3	Chemikalienübersicht	56
3.4	Übersicht der verwendeten Apparaturen und Materialien	57
3.5	Gerätekomponenten und Hersteller der HPLC	64
3.6	Gerätekomponenten und Einstellungen der HPLC für die Riboflavinmessung	65
3.7	Gerätekomponenten und Hersteller des Headspace GC	65
3.8	Gerätekomponenten und Hersteller des Trap-HS-GC-MS	66
3.9	Einstellungen der Gerätekomponenten des Trap-HS-GC-MS zur Messung flüchtiger Verbindungen	67
4.1	Bestrahlungsstärken $[W/m^2]$ der Lampen zwischen den Wellenlängenbereichen von 300 bis 520 nm und 415 bis 455 nm	72
4.2	Eigenschaften der Kaffeesahne und der unterschiedlichen Verpackungsmaterialien [29]	76
4.3	Spezifischer Strahlungsfluss $\Phi_{KS} [J/g d]$ im Wellenlängenbereich zwischen 415 und 455 nm, welcher von der Verpackung transmittiert und von der Kaffeesahne absorbiert wird [29]	80
4.4	Spezifischer Strahlungsfluss $\Phi_{KS} [J/g d]$ der Tageslichtleuchtstoffröhren zwischen 415 bis 455 nm in den Messzellen im Vergleich zu den Kaffeesahneverpackungen	91
4.5	Riboflavingehalt in der Kaffeesahne nach belichteter Lagerung mit Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 0,08, 0,17, 1,4 und 2,8 W/m^2) in transparenten Erlenmeyerkolben; Tag 0: Anfangskonzentration	92
4.6	Berechnung weiterer relevanter Größen aus der Bestrahlungsstärke (Tageslichtleuchtstoffröhren)	98
4.7	Kumulierte Sauerstoffaufnahme $[mg/100 g]$ der Kaffeesahne mit unterschiedlichem Riboflavingehalt nach 1- und 6-tägiger Belichtung mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken	100

4.8	Bestrahlungsstärke [W/m^2] der Handelsbeleuchtung für Wurstwaren im Wellenlängenbereich von 300 bis 650 nm und 300 bis 550 nm sowie spezifischer Strahlungsfluss Φ_W [$\text{J}/\text{g d}$]	109
4.9	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.3 und Kap. 4.3.4. Lagerung der Brühwurst in Messzellen mit $2,8 \text{ W}/\text{m}^2$ für 24 h mit $0,5\%_{\text{v/v}}$ O_2 bei 5°C	110
4.10	Sauerstoffaufnahme durch Brühwurst nach Belichtung unter Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W}/\text{m}^2$) mit unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen im Kopfraum der Messzellen ($n=3$)	111
4.11	Vergrauungstiefe [cm] der Brühwurstscheibe (Dicke: 1 cm) nach 24, 48 und 72 h Belichtung durch Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W}/\text{m}^2$) mit unterschiedlichen Ausgangssauerstoffkonzentrationen im Kopfraum der Messzellen ($n=3$)	115
4.12	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.5 und Kap. 4.3.6. Lagerung der Brühwurst in Messzellen mit $2,8 \text{ W}/\text{m}^2$ für 24 h bei 5°C	116
4.13	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.7. Lagerung der Brühwurst in Messzellen mit $3 \text{ W}/\text{m}^2$ für 24 h bei 5°C	120
4.14	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.8. Lagerung der Brühwurst in Messzellen ($0,5\%_{\text{v/v}}$ O_2 , 24 h, 5°C)	125
4.15	Molmenge an Lichtquanten im Bereich zwischen 300 bis 650 nm und formale Quantenausbeute bezogen auf die Sauerstoffaufnahme der gesamten Brühwurst in der Messzelle während der belichteten Lagerung mit unterschiedlichen Lampen ($2,8 \text{ W}/\text{m}^2$, 24 h)	126
4.16	Sauerstoffaufnahme der Brühwurst belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W}/\text{m}^2$, 24 h) mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen im Kopfraum der Messzellen und Quantenausbeute bezüglich der Sauerstoffaufnahme bezogen auf 1 g Wurst und 300 bis 650 nm sowie die Quantenausbeute der Photooxidation von Nitrosylmyoglobin in wässriger Lösung nach Møller et al. (2002) [116]	127

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATP	Adenosintriphosphat
CCT	Correlated Color Temperatur, Farbtemperatur
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage, Internationale Beleuchtungskommission
CRI	Color Rendering Index, Farbwiedergabeindex
CLA	konjugierte Linolsäure
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
Gl.	Gleichung
HID	High Intensity Discharge Lamp, Hochdruckentladungslampe
HIPS	High Impact Polystyrene
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography
HS-GC	Headspace-Gaschromatographie
InGaN	Indium-Gallium-Nitrid
IR	Infrarot
MAP	Modified Atmosphere Packaging
n.a.	nicht angegeben
PA	Polyamid
Pckg	Packung
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PE-LD	Polyethylene-low density, Polyethylen niedriger Dichte

PE-HD	Polyethylene-high density, Polyethylen hoher Dichte
PS	Polystyrol
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat, Acrylglas
PP	Polypropylen
PVC-P	Polyvinylchlorid-plasticized; weiches Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
RH	relative humidity, relative Luftfeuchtigkeit
Tab.	Tabelle
Trap-HS-GC-MS	Trap-Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektrometrikopplung
TTI	Time-Temperature-Indicator
UHT	Ultra-High-Temperatur, Ultrahoherhitzung
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Spektralbereich
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Einheitenverzeichnis

Bezeichnung	Symbol	Einheit
Atomare Masseneinheit	m	Da; u
Beleuchtungsstärke	E	lx; lm/m ²
Bestrahlungsstärke	E _e	W/m ²
Brechzahl	n	[]
Druck	p	bar
Energie	W	J
Fläche	A	m ²
Leistung, Energiestrom	P	W
Masse	m	g; kg; t
Lichtmenge	Q	lm s
Lichtstrom	Φ	lm
Massenanteil	ω	% _{w/w}
Molare Masse	M	g/mol
Quantenausbeute	QA	mol/Einstein
Reflexionsfaktor	R(λ)	%
Spektraler Absorptionsgrad	α(λ)	%
Spektraler Reflexionsgrad	ρ(λ)	%
Spektraler Transmissionsgrad	τ(λ)	%
Spezifische Bestrahlungsstärke	E _λ	W/m ² nm
Stoffmenge	n	mol
Strahlungsenergie	Q _e	J
Strahlungsfluss	Φ _e	W
Strahlungsflussdichte	dΦ	W
Temperatur	T	°C; K
Volumen	V	L
Volumenprozent	φ	% _{v/v}
Wellenlänge	λ	nm
Zeit	t	s; h; d

Verzeichnis der Konstanten

Größe	Wert
Einstein	$E = 6,022 \cdot 10^{23}$ Lichtquanten = 1 mol Lichtquanten
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c_0 = 3 \cdot 10^8$ m/s
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ W/s ²
Spezifische Gaskonstante O ₂	$R_{S_{O_2}} = 259,8$ J/kg K

1 Einleitung

1.1 Lebensmittelverpackungen und Handelsbeleuchtungen

Lebensmittel gehören zur Gruppe der leichtverderblichen Konsumgüter. In Deutschland werden jährlich über die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet ca. 18 Mio. Tonnen Lebensmittel verworfen, da sie vor dem Verzehr nicht mehr den Ansprüchen des Verbrauchers entsprechen oder schon verdorben sind [125]. In den letzten Jahren hat sich das Kaufverhalten stark gewandelt: Der Verkauf über die Bedientheke ist zurückgegangen und der Absatzanteil von Lebensmitteln aus Selbstbedientheken angestiegen. Das Marktvolumen im Segment verpackter Lebensmittel hat sich von 2011 mit 73 826 Mio. Euro auf 78 561 Mio. Euro im Jahr 2014 erhöht, Tendenz steigend [57].

Die Verpackung soll die Produkte vor äußeren Einflüssen, wie z.B. Licht und Sauerstoff, schützen. Des Weiteren wird die Verpackung als Marketinginstrument und zur Information des Verbrauchers über die genaue Produktbezeichnung, Produktherkunft, die Inhaltsstoffe sowie des Mindesthaltbarkeitsdatum genutzt [137, 177]. Um die Waren vor Sauerstoff zu schützen werden Verpackungen mit einer modifizierten Atmosphäre (MAP - Modified Atmosphere Packaging) eingesetzt. Dabei wird die Umgebungsluft aus der Verpackung verdrängt und durch ein Schutzgasgemisch ersetzt [108]. Bei sauerstoffempfindlichen Gütern sollte die Sauerstoffdurchlässigkeit der Verpackung auf die Haltbarkeit der Produkte abgestimmt sein. Die Barriereigenschaften von Kunststoffen sind im Vergleich zu Glas oder Metall limitiert. Deswegen ist eine geeignete Auswahl der Packstoffe für das jeweilige Lebensmittel unabdinglich [97, 98].

Um Lebensmittel vor Licht zu schützen, sind lichtundurchlässige Verpackungen am geeignetsten, allerdings treffen diese oftmals auf Ablehnung des Verbrauchers. Die visuelle Begutachtung der Produkte ist die einzige Möglichkeit, sich einen Eindruck von der Frische der Lebensmittel zu machen, da eine Beurteilung des Geruchs, Geschmacks oder auch der Textur durch die Verpackung nahezu unmöglich ist. Deswegen werden häufig semitransparente, transparente oder lichtundurchlässige Verpackungsmaterialien mit Sichtfenster eingesetzt. Diese haben allerdings den Nachteil, dass sie das Produkt meistens nicht ausreichend vor dem schädlichen Einfluss der Handelsbeleuchtung schützen können.

Die Beleuchtung im Einzelhandel ist oftmals eine verkaufsfördernde Maßnahme. Viele Lebensmittel werden sehr hell beleuchtet, was im Sinne des Qualitätserhalts als besonders kritisch zu sehen ist. Das auf der Produktoberfläche auftreffende Licht wird nur teilweise reflektiert und der verbleibende Anteil absorbiert. Das absorbierte Licht kann zu photooxi-

dativen Reaktionen führen oder auch zur Erwärmung des Produkts beitragen.

Die Beleuchtungstechnik im Einzelhandel hat sich in den letzten Jahren enorm weiterentwickelt. Von der klassischen Leuchtstoffröhre und Hochdruckentladungslampe geht der jetzige Trend besonders in Richtung energiesparender LEDs.

Die klassischen Leuchtmittel sind in ihren spektralen Eigenschaften aufgrund der Funktionsweise und ihres Leuchtstoffs relativ unflexibel. Nur mit vorgeschalteten Filtern können einzelne für die Photooxidation relevante Wellenlängenbereiche aus dem erzeugten Licht herausgenommen werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass den Konsumenten kein falscher Eindruck der Produktfarbe vermittelt wird. Ein guter Farbwiedergabeindex ist besonders wichtig für Leuchten in Verkaufseinrichtungen, da dadurch die Eigenfarbe der Produkte hervorgehoben und eine Irreführung oder Täuschung des Verbrauchers verhindert wird [142].

Das typische Emissionsspektrum einer klassischen Leuchtstoffröhre zeigt einige diskrete Emissionsbanden, auch im UV-Bereich. Autooxidative Prozesse können durch dieses energiereiche Licht besonders schnell initialisiert werden [47]. LEDs hingegen emittieren keine Strahlung im UV- und Infrarotbereich.

Durch die LED-Technologie kann das Lichtspektrum der Lampen flexibler angepasst werden, wodurch sich viele neue Möglichkeiten bezüglich einer produktschonenden Warenbeleuchtung ergeben. Der Ausschluss des energiereichen Lichtes oder die Verwendung von Lampen, die in ihren spektralen Eigenschaften auf die Empfindlichkeit und das Erscheinungsbild der Produkte angepasst sind, kann zum Produktschutz beitragen und die Qualität der lichtexponierten Produkte in den Verkaufsauslagen merklich stabilisieren [30].

1.2 Natürliche Photosensibilisatoren in Lebensmitteln

Oftmals ist es unvermeidlich, dass Lebensmittel dem Licht ausgesetzt werden. Deswegen ist es von großem Interesse, die genauen Einflussfaktoren, die die lichtinduzierten Qualitätsverluste auslösen, zu kennen. Grund für den Qualitätsverlust sind oftmals die lichtempfindlichen Lebensmittelinhaltsstoffe wie zum Beispiel: Fette, Vitamine, Proteine, Farb- und Aromastoffe. Wenn diese durch das Verpackungsmaterial nicht ausreichend vor Licht geschützt werden, kann es durch lichtinduzierte Reaktionen schnell zum Qualitätsverlust kommen.

Eine Gruppe lichtempfindlicher Farbstoffe im Lebensmittel, die sogenannten Photosensibilisatoren, können diese Reaktionen katalysieren. Photosensibilisatoren können Lichtenergie bestimmter Wellenlängen absorbieren und gehen dabei vom energetischen Grundzustand in einen höher angeregten Zustand über. Anschließend übertragen die Photosensibilisatoren diese Energie auf andere Moleküle und gehen wieder in den Grundzustand zurück. Dieser Zyklus kann so oft durchlaufen werden, bis der Photosensibilisator selbst oxidiert wird und es zum Farbverlust im Lebensmittel kommt [52].

Die Energieübertragung vom Photosensibilisator kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen, entweder direkt auf das Substrat oder über den Sauerstoff auf das Substrat. Die Folgen der lichtinduzierten Reaktion können unterschiedlich ausgeprägt sein:

Bei fettreichen Lebensmitteln wie Ölen, Fleisch- und Milchprodukten kann es zur Fettoxidation kommen, wodurch (meist ranzige) Fehlgerüche gebildet werden. Außerdem ist der Verlust von essentiellen Fettsäuren aus ernährungsphysiologischer Sicht zu beachten.

Bei proteinreichen Lebensmitteln wie Milchprodukten und Fleisch kann durch das Einwirken von Licht und Sauerstoff die Proteinstruktur geschädigt und essentielle Aminosäuren wie zum Beispiel das Methionin oxidiert werden, wodurch es ebenfalls zur Bildung von Fehlgerüchen und zum Verlust dieser essentiellen Nährstoffe kommt. Zudem können die funktionellen Eigenschaften der Proteine verloren gehen. Der Farbverlust durch den Abbau des Photosensibilisators selbst ist ebenfalls eine qualitätsmindernde Folge der Photooxidation.

1.3 Ziel und Inhalt der Arbeit

Im Lebensmitteleinzelhandel werden die Waren teilweise einer hohen Lichtenergie ausgesetzt, da eine helle Warenpräsentation der Verkaufsförderung dient. Allerdings hat das „zur Schau stellen“ oftmals negative Folgen für die Produktqualität, wenn die Produkte in einer transparenten oder teiltransparenten Verpackung angeboten werden. In dieser Arbeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Handelsbeleuchtungen auf den Erhalt der Produktqualität an zwei sehr lichtempfindlichen Lebensmitteln aus den Gruppen der ungeröteten Wurstwaren (Brühwurst) und der Milchprodukte (Kaffeesahne) untersucht. Ein weiterer Einflussfaktor, der bei diesen qualitätsmindernden Reaktionen eine entscheidende Rolle spielt, ist der verfügbare Sauerstoff in der Verpackung. Mit Hilfe von Modellverpackungen wurden unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen im Kopfraum eingestellt und der Einfluss, sowie die Wechselwirkung mit dem einfallenden Licht untersucht.

Die beiden Beispiel-Lebensmittel unterscheiden sich in der Darbietungsform, sowie der Art und Konzentration des Photosensibilisators. Der wichtigste Photosensibilisator bei Milchprodukten ist das Riboflavin. Kaffeesahne hat mit 10 bis 12 % einen relativ hohen Fettgehalt und wird in unterschiedlichen Verpackungsvarianten angeboten. Diese weisen je nach Verpackungsmaterial unterschiedliche Sauerstoff- und Lichtdurchlässigkeiten auf. In dieser Arbeit wurde untersucht, welche Einflüsse das Verpackungsmaterial und die Art der Beleuchtung auf die Qualitätsveränderungen der Kaffeesahne haben. Da der Kaffeesahne Riboflavin zudosiert werden kann, wurden zudem die Auswirkungen der Photosensibilisatorkonzentration und der Bestrahlungsstärke auf die lichtinduzierten Reaktionen in flüssigen Lebensmitteln untersucht.

Das zweite Beispiel-Lebensmittel, die Brühwurst, wird hauptsächlich aufgeschnitten im Handel angeboten. Der wichtigste Photosensibilisator ist das denaturierte Nitrosylmyoglobin, welches durch „Umröten“ aus dem Fleischfarbstoff Myoglobin und dem zugesetzten Nitrit gebildet wird. Durch die feste Struktur der Wurst konnten lichtinduzierte Veränderungen an der Oberfläche untersucht und analysiert werden, in wie weit das Licht durch die Verpackung in die Brühwurst eintritt und oxidative Reaktionen hervorruft. Des Weiteren wurde mit Hilfe einer Modellverpackung der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks in der Verpackung auf den Qualitätserhalt der Brühwurst unter Lichteinfluss untersucht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit dienen dazu, die kritischen Wellenlängen für die jeweilige Produktgruppe zu identifizieren und zeigen auf, wie die Verpackungen der Produkte, bzw. die Verkaufsbeleuchtungen optimiert werden können, um die Qualität der Lebensmittel während der Auslage im Einzelhandel länger zu erhalten. Durch die LED-Technologie und die Kenntnis über die kritischen Wellenlängen sollte es möglich sein, die Beleuchtung im Einzelhandel bzw. das Emissionsspektrum der Lampen besser an die Produkte anzupassen.

Das Verständnis über den Zusammenhang zwischen Licht- und Sauerstoffempfindlichkeit der Lebensmittel soll bei der Auswahl optimierter Verpackungsmaterialien helfen und die Qualität der Produkte, besonders während er lichtexponierten Lagerung im Verkaufsregal, dadurch länger erhalten.

In Tabelle 1.1 werden noch einmal die wichtigsten Eigenschaften der Beispiel-Lebensmittel bezüglich des Qualitätserhalts zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Vergleich der Beispiel-Lebensmittel in ihren wichtigsten Eigenschaften

Eigenschaft	Brühwurst	Kaffeesahne
Konsistenz	fest	flüssig
Sensibilisator	denat. Nitrosylmyoglobin	Riboflavin
Absorptionsbereich des Sensibilisators	200-650 nm	200-520 nm
Sauerstoffgehalt in der Verpackung	0-2 %	0-20 %
Lichttransmission Verpackung	90-92 %	10-92 %
„lichtanfälliges“ Qualitätsmerkmal	Farbe	Geruch & Geschmack
Verpackungsart	Muldenverpackungen aus Kunststoffolie	Behälter aus Polystyrol, Polypropylen, Glas



(a) Brühwurstverpackung



(b) Kaffeesahneverpackungen

Abbildung 1.1: Beispiel-Lebensmittel mit ihren handelsüblichen Verpackungen

2 Stand des Wissens

2.1 Haltbarkeit von Lebensmitteln

Lebensmittel haben für gewöhnlich eine begrenzte Haltbarkeit. Jedoch versuchen die Lebensmittelhersteller - zum Beispiel durch verbesserte Rezepturen, optimierte Verpackungen oder Verbesserung der Lagerungs- und Transportbedingungen - die Haltbarkeitsdauer ihrer Produkte so weit wie möglich zu verlängern und den Verderb zu verzögern.

2.1.1 Lebensmittelverderb und Qualitätsverlust

Lebensmittel gelten als verdorben, wenn sie geruchlich, geschmacklich und optisch nicht mehr den Ansprüchen des Konsumenten entsprechen oder wenn sie eine gesundheitliche Gefahr darstellen. Auch der Verlust an Vitaminen oder die Veränderung der Textur limitieren die Qualität. Der Lebensmittelverderb hat unterschiedliche Ursachen und es kann zwischen drei Arten des Lebensmittelverderbs unterschieden werden [153]:

- Physikalischer Verderb
- Chemischer Verderb
- Mikrobiologischer Verderb

Unter **physikalischen Verderb** versteht man unter anderem das Einwirken von mechanischen Kräften, die z.B. dazu führen, dass Chips zerbrechen. Infolge von mechanischen Verletzungen kann es beim Obst an den Schadstellen zum Wasserverlust oder zur Farbveränderung kommen. Zudem kann bei einer Verletzung der Oberfläche das mikrobiologische Wachstum begünstigt und somit der mikrobiologische Verderb beschleunigt werden.

Eine Änderung des Wassergehalts führt oftmals zu unerwünschten Qualitätsveränderungen. Bei manchen Lebensmittel ist die Aufnahme von Wasser, z.B. bei Knäckebrot oder Gebäck, kritisch, da dieses dadurch die typische „knackige“ Konsistenz verliert. Bei anderen Lebensmittel ist der Wasserverlust eher problematisch, wie beispielsweise bei Obst oder Gemüse [153].

Die Temperatur ist ebenfalls ein bedeutender Verderbsfaktor. Wenn die Temperatur unter dem Gefrierpunkt liegt, kann das Wasser in den Zellen gefrieren und diese somit zum Platzen bringen. Höhere Temperaturen beschleunigen mikrobiologische und chemische Verderbsprozesse [64, 153].

Kristallisation kann ebenfalls zum Qualitätsverlust führen, wenn z.B. in Speiseeis die Eiskristalle wachsen, kann es zu unerwünschten Veränderungen in der Textur und im Mundgefühl kommen [153]. In Schokolade kann die Fettmigration und Rekristallisation von Kakaobutter zur Fetteifbildung an der Oberfläche führen [179, 181].

Eine Verringerung der Emulsionsstabilität und die damit verbundene Auftrennung in die einzelnen Phasen, wie z.B. in Milch, Mayonnaise oder Margarine, kann ebenfalls zum Verderb des Lebensmittels beitragen [153].

Durch den Einfluss von Licht kann die Haltbarkeit von Lebensmitteln beeinträchtigt werden. Dieser Verderbsfaktor Licht wird noch genauer im Kapitel 2.1.4 erläutert.

Zum **chemischen Verderb** kann es zum Beispiel durch die hydrolytische Spaltung von Kohlenhydraten und Proteinen kommen. Fettverderb und Vitaminverluste sind häufig Folge von oxidativen, lipolytischen oder hydrolytischen Reaktionen im Lebensmittel [64, 153]. Auf die Fettoxidation wird noch genauer in Kapitel 2.1.2 eingegangen.

Faktoren wie Sauerstoff, Temperatur, pH-Wert und a_w -Wert können zum chemischen Verderb beitragen. Licht kann diese chemischen Reaktionen zudem initiieren bzw. beschleunigen. Oftmals sind die Verderbsfaktoren für den chemischen Verderb analog zu den physikalischen Faktoren. Endo- oder exogene Enzyme können ebenfalls zum chemischen Verderb führen, wenn sie am Proteinabbau oder an der enzymatischen Bräunung beteiligt sind [153].

Der **mikrobiologischen Verderb** kann durch Bakterien, Pilze, Viren, Hefen und Parasiten ausgelöst werden. Es wird zwischen pathogenen und nicht-pathogenen Mikroorganismen unterschieden. Pathogene Mikroorganismen sind die häufigste Ursache für Lebensmittelvergiftungen. Pathogene Bakterien, wie *Salmonella*- oder *Shigella*-Arten können durch Lebensmittel auf den Menschen übertragen werden und Krankheiten verursachen.

Milchsäurebakterien oder Bakterien, welche Enzyme wie Lipasen oder Pektinasen bilden, können Lebensmittel verändern, lösen aber keine Krankheiten beim Menschen aus. Der mikrobielle Verderb von Lebensmitteln kann am effektivsten kontrolliert werden, wenn die Ausgangskeimzahl der verarbeiteten Zutaten möglichst gering ist, die Lagertemperatur angepasst wird, der pH-Wert und die Wasseraktivität reduziert werden und die Produkte durch geeignete Verpackungen vor Kontamination von außen oder durch antimikrobielle Zusatzstoffe geschützt werden [68, 96, 153].

2.1.2 Fettoxidation allgemein

Die Fettoxidation ist eine der häufigsten Verderbsursachen in frischen und verarbeiteten fett-haltigen Lebensmitteln. Da in fast allen Lebensmitteln, seien sie pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, Fette enthalten sind, sind viele Lebensmittel von der Fettoxidation betroffen [64]. Es gibt viele Faktoren, die die Fettoxidation beeinflussen. Dazu zählen primär die Fettsäurezusammensetzung, der Gehalt an Pro- oder Antioxidantien, die Temperatur, der Sauerstoffpartialdruck über dem Lebensmittel, der a_w -Wert, der Lichteinfluss sowie die exponierte

Oberfläche zum Licht und zum Sauerstoff.

Es können drei Arten der Fettoxidation unterschieden werden [40, 95]:

- die Autoxidation, eine Radikalkettenreaktion
- die lichtinduzierte Photooxidation
- die enzymkatalysierte Lipoxigenase-Oxidation

Die Folgen der Fettoxidation können sensorische Qualitätsminderungen durch Auftreten eines Fehlgeruchs und Fehlgeschmacks, sowie visuelle Fehler durch Verfärbungen oder Texturänderungen sein. Ernährungsphysiologisch betrachtet, kann durch Oxidation der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Vitaminen reduziert werden. Durch die Fettoxidation kann es zudem zur Schädigung und Oxidation von Proteinen und der verringerten Verwertbarkeit von essentiellen Aminosäuren sowie zu Fett/Protein-Wechselwirkungen kommen. Des Weiteren können Hydroperoxide, Aldehyde, Epoxide, trans-Fettsäuren und Cholesteroxide gebildet werden, die die Qualität des Lebensmittels mindern und zum Teil gesundheitsgefährdend sein können [12].

Lebensmittel enthalten unterschiedliche Lipide, neben den Mono-, Di- und Triacylglyceriden sind noch Phospholipide, Glykolipide, Wachse und andere Fette vorhanden. Die Triacylglyceride sind mengenmäßig die dominierende Lipidfraktion. Der Grundbaustein der Triacylglyceride ist der dreiwertige Alkohol Glycerin, der mit drei Fettsäuren einen dreisäurigen Ester bildet. In Abb. 2.1 ist die chemische Struktur beispielhaft für ein Triacylglycerid abgebildet. R_1 , R_2 und R_3 sind die Alkylreste der Fettsäuren, welche durch eine Esterbindung an das Glycerin gebunden sind [21].

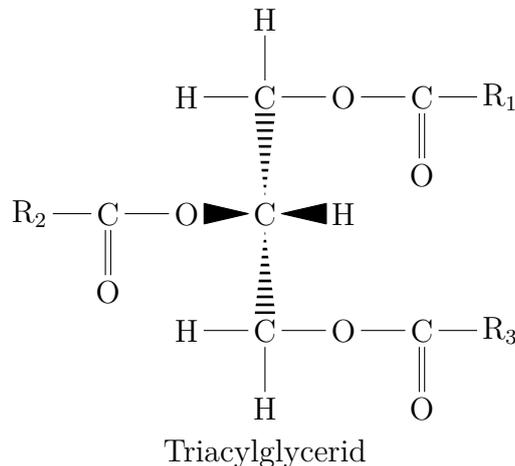


Abbildung 2.1: Triacylglycerid mit 3 veresterten Fettsäuren. R_1 , R_2 und R_3 stellen die Alkylreste der Fettsäuren dar

Viele Fette enthalten neben gesättigten zum Teil auch einfach ungesättigte oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Diese sind aufgrund ihrer Doppelbindung besonders anfällig für

Reaktionen mit Sauerstoff. Die Fettsäurezusammensetzung hat Einfluss auf die Oxidationsrate. Gesättigte Fettsäuren sind relativ stabil. Die Bindungsenergien der Doppelbindungen in den ungesättigten Fettsäuren sind geringer als in den Einfachbindungen der gesättigten Fettsäuren, wodurch diese leichter gespalten werden können. Mit einem hohen Gehalt an einfach ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren steigt die Oxidationsrate [70]. Das Verhältnis der Oxidationsgeschwindigkeit von Ölsäure (18:1) mit einer Doppelbindung im Vergleich zu Linolsäure (18:2) mit zwei Doppelbindungen liegt bei 1:12 bis 1:40 [64].

Je nach Fettsäure werden unterschiedliche geruchsaktive sekundäre Oxidationsprodukte gebildet. Gordon (2004) beschreibt, dass es einen signifikanten Unterschied zwischen den sekundären Oxidationsprodukten der ω -3-Fettsäuren und der ω -6-Fettsäuren bezüglich der Wahrnehmung von Fehlparfums gibt. Fettsäuren mit einer ω -3 Struktur wie die Linolensäure bilden weniger flüchtige Verbindungen, die als Fehlparfum wahrgenommen werden, als Linolensäure mit ihrer ω -6 Struktur [64].

Die Oxidationsstabilität eines Fettes ist nicht nur von der Anzahl und Lage der Doppelbindungen, sondern auch von der Position der Fettsäure am Triacylglyceridmolekül abhängig. An den Positionen R_1 und R_3 oxidieren ungesättigte Fettsäuren schneller als an Position R_2 (siehe Abb. 2.1)[64].

Die Temperatur hat ebenfalls einen Einfluss auf die Oxidationsrate, diese steigt mit zunehmender Temperatur [64].

Antioxidantien können die freien Radikale der Fettsäuren abfangen, wodurch sie das Kettenwachstum bei der Autoxidation verlangsamen bzw. stoppen. Verbindungen wie Tocopherole, Zitronensäure oder auch Vitamin C erhöhen das antioxidative Potential in Lebensmitteln [64]. Im Allgemeinen beruht die Wirkung der Antioxidantien (XH_2) auf dem Abfangen von Radikalen, indem sie selber in die oxidierte Form (X) übergehen (Gl. 2.1 und 2.2) [70].



Schwermetallionen kommen in geringen Konzentrationen in Lebensmitteln vor, da sie Bestandteil vieler Enzyme und anderer Metallproteine sind. Außerdem können Spuren von Metall bei der Verarbeitung von Lebensmitteln aus Apparaturen ins Lebensmittel übergehen. Schon diese ganz geringen Mengen können prooxidativ wirken. Wie hoch die Schwermetallkonzentration sein darf, bevor es zu unerwünschten Oxidationen kommt, hängt vom Schwermetall und der Fettsäurezusammensetzung ab. Sonnenblumen- oder Maiskeimöl, welche beide einen hohen Gehalt an Linolsäure haben, sollten weniger als 0,03 ppm Fe und 0,01 ppm Cu enthalten. Fette wie Butter, die einen höheren Öl- und Stearinsäuregehalt haben, sind weniger empfindlich. Hier liegen die Grenzkonzentrationen bei ca. 2 ppm Fe und 0,2 ppm Cu [21]. Aminosäuren, Peptide oder Hydroxyverbindungen können die Fettoxidation

hemmen, indem sie mit den Schwermetallen Komplexe bilden [70].

Hämoglobin, Myoglobin und Cytochrom C sind in tierischem Gewebe enthalten und können ebenfalls prooxidativ wirken. Häm(in)verbindungen können Hydroperoxide um eine Größenordnung schneller abbauen als Eisenionen und führen somit auch zu einer schnelleren Lipidperoxidation. Die relative Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von Linolsäurehydroperoxid bei pH 7 ist 14 für Fe^{II} und $1,1 \cdot 10^3$ für Myoglobin [21]. Diese Reaktionen sind oftmals die Ursache für die Ausbildung ranziger Aromadefekte bei der Lagerung von Fleisch, Fisch und Geflügel [70].

2.1.3 Autoxidation

Der Fettoxidation geht allgemein eine Induktionsperiode voraus, in der die Oxidationsrate sehr gering ist. Die Dauer der Induktionsperiode ist abhängig vom Gehalt an Pro- oder Antioxidantien. Schwermetallionen oder auch Häm(in)verbindungen verkürzen die Induktionsphase, da sie prooxidativ wirken. Nach der Induktionsperiode nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell zu [64]. Der Sauerstoffgehalt und die Fettsäurezusammensetzung haben dabei großen Einfluss auf die Induktionsperiode und die Geschwindigkeit der Autoxidation. Die Autoxidation selbst ist eine sehr komplexe Reaktion, die sich in Elementarschritte unterteilen lässt. Diese sind Kettenstart, Kettenwachstum, Kettenverzweigung und Kettenabbruch (siehe Gl. 2.3 bis 2.11) [21].

Kettenstart:

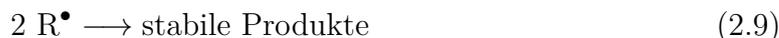


Kettenwachstum:



Kettenverzweigung:



Kettenabbruch:

Bei der Autoxidation werden beim Kettenstart Peroxy- (RO_2^\bullet), Alkoxy- (RO^\bullet) und Alkylradikale (R^\bullet) gebildet. Der Energieaufwand, der für die Abstraktion eines H-Atoms erforderlich ist, ist abhängig von der Position in der Fettsäure. Das Wasserstoffatom mit der schwächsten Bindung wird am ehesten abstrahiert. Am Beispiel der Linolsäure ist es das H-Atom am C11 (272 kJ/mol). Die Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen am C8 und C14 sind etwas stabiler (320 kJ/mol). Für die Dissoziation eines Wasserstoffatoms an einem Kohlenstoffatom ohne Doppelbindung in der Nähe, ist der größte Energieaufwand mit 422 kJ/mol erforderlich.

Bei der Linolsäure wird nach der Abstraktion eines H-Atoms am C11 das Radikal umgeformt in ein konjugiertes Pentadienylradikal am C9 oder C13 mit einer trans-Doppelbindung. Wärme, reaktive Sauerstoffspezies oder Schwermetallionen beschleunigen die Radikalbildung. Triplett-Sauerstoff kann mit dem Pentadienylradikal am C9 oder C13 reagieren und ein Peroxyradikal bilden. Beim Kettenwachstum können Peroxyradikale sehr leicht H-Atome von anderen Fettsäuren abstrahieren, wodurch sich Hydroperoxide mit der funktionellen Gruppe am C9 oder C13 bilden können. Außerdem können noch weitere Alkylradikale entstehen [21, 42, 91].

Die Primärprodukte der Autoxidation sind geruch- und geschmacklose Hydroperoxide. Bei der weiteren Reaktion, der Kettenverzweigung, die wenig Aktivierungsenergie benötigt und autokatalytisch verläuft, zerfallen die Hydroperoxide in weitere Radikale, welche wiederum Protonen von Fettsäuren abstrahieren und damit neue Radikale generieren können. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von Schwermetallionen oder Häm(in)verbindungen katalysiert.

Der schnelle Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Autoxidation nach der Induktionsperiode kann dadurch erklärt werden, dass bei Raumtemperatur ein einziges Radikal die Bildung von 100 Hydroperoxiden starten kann, bevor es zum Kettenabbruch kommt. Der Kettenabbruch erfolgt hauptsächlich durch die Kollision von zwei Peroxyradikalen, da bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck alle Alkylradikale über die schnelle Reaktion mit Sauerstoff in Peroxyradikale umgewandelt werden. Wenn der Sauerstoffpartialdruck geringer ist, wie beispielsweise im Inneren von Lebensmitteln oder in Schutzgasverpackungen, kann es auch zum Kettenabbruch kommen, wenn zwei Alkylradikale oder ein Alkyl- und ein Peroxyradikal miteinander reagieren und stabile Produkte bilden [21].

Die beschriebenen Reaktionen stellen nur die Anfangsphase der Autoxidation dar. Im weiteren Verlauf werden sekundäre und tertiäre Autoxidationsprodukte gebildet, die wiederum oxidieren können und somit die Reaktion komplexer machen [21]. In Lebensmitteln werden Qualitätsveränderungen erst bemerkbar, wenn sekundäre und tertiäre Oxidationsprodukte

auftreten, welche schon in geringen Konzentrationen starke Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen hervorrufen können.

Aus den primären Oxidationsprodukten, den Hydroperoxiden, entstehen im weiteren Verlauf der Autoxidation vorwiegend Aldehyde und Ketone. Einige der gebildeten Carbonylverbindungen, wie z.B. 2-Nonenal, trans-4,5-Epoxy-2-decenal und 1-Octen-3-on, haben sehr geringe Aromaschwellen, so dass sie auch schon in geringen Mengen zu sensorischen Beeinträchtigungen führen. Eine weitere mengenmäßig hervortretende und leicht zu detektierende Substanz ist das Hexanal. In wässriger Lösung kann Hexanal durch die protonenkatalysierte Spaltung des 13-Hydroperoxids der Linolsäure gebildet werden. In der wasserfreien Fettphase wird die homolytische Spaltung der Hydroperoxide bevorzugt, so dass Hexanal vermutlich ein tertiäres Oxidationsprodukt aus der Autoxidation des 2,4-Decadienal ist [21, 42].

Das leicht zu detektierende Hexanal kann somit als Leitsubstanz für die oxidativ bedingten Qualitätsänderungen in Lebensmitteln genutzt werden [64, 70].

Um die Oxidationsstabilität eines Lebensmittels zu messen, kann außerdem die Sauerstoffaufnahme rate bestimmt werden. Dabei wird in einer definierten Gasatmosphäre das ganzheitliche oxidative Verhalten vom Lebensmittel durch die Sauerstoffverbrauchsrate gemessen.

2.1.4 Photooxidation

Die Haltbarkeit von fetthaltigen Lebensmitteln kann durch Licht und Sauerstoff stark reduziert werden, wenn photosensibilisierende Verbindungen im Lebensmittel enthalten sind. Die Elektronenkonfiguration des Sauerstoffmoleküls spielt eine entscheidende Rolle bei der Photooxidation (siehe Abb.2.2). Der stabile energetisch niedrigste Grundzustand (${}^3\Sigma_g^-$) des Sauerstoffs ist der Triplett-Zustand (${}^3\text{O}_2$). Beim Triplett-Sauerstoff sind die beiden Spins der Valenzelektronen parallel angeordnet. Durch die beiden ungepaarten Elektronen sind die π^* -Orbitale nur halb besetzt, wodurch es zu dem diradikalischen Charakter des Sauerstoffs kommt. Der Sauerstoff im Grundzustand bevorzugt 1-Elektronen-Reaktionen mit Radikalen. Reaktionen mit Verbindungen im Singulett-Zustand, wie z.B. mit Fettsäuren laufen erschwert ab [113].

Wenn dem Sauerstoff im Triplett-Zustand 92 kJ/mol an Energie zugeführt wird, kann er in den angeregten 1. Singulett-Zustand (${}^1\text{O}_2$) übergehen. Der Übergang vom 1. Singulett-Zustand (${}^1\Delta_g$) in den Grundzustand (${}^3\Sigma_g^-$) ist durch Spin-Barrieren erschwert, wodurch der 1. Singulett-Zustand relativ langlebig ist. In der Gasphase sind es 45 bis 50 min bei 1 bis 13 mbar und in der Flüssigphase 10^{-6} bis 10^{-3} s [9, 21, 52].

Der zweite angeregte Singulett-Zustand (${}^1\Sigma_g^+$) hat eine Energiedifferenz von 155 kJ/mol zum Grundzustand, die beiden π^* -Orbitale sind einfach besetzt und die beiden ungepaarten Elektronen sind antiparallel ausgerichtet. Der Elektronenübergang ist aufgrund der antiparallelen Ausrichtung in den 1. Singulett-Zustand möglich, dadurch ist die Lebensdauer im Vergleich zum 1. Singulett-Zustand mit 7 bis 12 s in der Gasphase und 10^{-9} s in der Flüssigphase sehr kurz. Bei der Photooxidation spielt der 2. Singulett-Zustand allerdings kaum eine Rolle [21, 52].

	Besetzung der π^* -Orbitale	Lebensdauer (s)	
		Gasphase	Flüssigphase
2. Singulettzustand ($^1\Sigma_g$)	$\uparrow \downarrow$	7-12	10^{-9}
155 kJ/mol ↑ 1. Singulettzustand ($^1\Delta_g$)	$\uparrow\downarrow \circ$	$3 \cdot 10^3$	$10^{-6}-10^{-3}$
92 kJ/mol ↑ Grundzustand ($^3\Sigma_g$)	$\uparrow \uparrow$	∞	∞

Abbildung 2.2: Sauerstoffzustände mit jeweiliger Anregungsenergie und Lebensdauer nach [21]

Die direkte Oxidation von Fettsäuren mit Triplett-Sauerstoff zu einem Hydroperoxid erfordert eine große Energiemenge von 146 bis 273 kJ/mol und findet mit einer niedrigen Wahrscheinlichkeit statt [21]. Bei der Photooxidation ermöglicht ein Sensibilisator die Überwindung dieser Energie-Hürde. Ein Photosensibilisator kann durch die Energie eines Photons vom Grundzustand S_0 in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand S_1 übergehen. Durch Intersystem-Crossing kann der Photosensibilisator weiter in den angeregten Triplett-Zustand T_1 überführt werden. Die Lebensdauer vom T_1 -Zustand ist länger (μs) als die vom S_1 -Zustand (ns), wodurch die weitere Reaktion auf zwei verschiedenen Wegen ablaufen kann, entweder über die Typ I- oder Typ II-Photooxidation [52].

Bei der Typ I-Photooxidation wird der Photosensibilisator durch das Licht in den angeregten hochreaktiven Triplett-Zustand versetzt und kann dann direkt mit dem Substrat reagieren, indem durch Wasserstoffatomtransfer Radikale gebildet werden. Diese können im weiteren Verlauf die Autoxidation beschleunigen [39, 52].

Bei der Typ II-Photooxidation wird die Energie des angeregten Photosensibilisator T_1 auf den Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) übertragen, welcher dadurch in den Singulett-Zustand ($^1\text{O}_2$) angehoben wird. Der Singulett-Sauerstoff ist imstande, direkt mit ungesättigten Fettsäuren über eine „Cyclo-Addition“ zu reagieren. Aus jeder Fettsäure können doppelt so viele Hydroperoxide gebildet werden wie Doppelbindungen in der Fettsäure vorkommen [21]. Die Typ II-Photooxidation wird durch einen hohen Sauerstoffpartialdruck und eine geringe Substratkonzentration begünstigt.

Dagegen ist die Reaktion von Triplett-Sauerstoff (Autoxidation) mit ungesättigten Fettsäuren eine Reaktion über freie Radikale und unterscheidet sich somit deutlich von der Oxidation mit Singulett-Sauerstoff [114].

2.1.5 Photosensibilisatoren

Es gibt verschiedenste Verbindungen, die UV- oder sichtbares Licht absorbieren und als Photosensibilisatoren aktiv sind, z.B. Aromaten und organische Farbstoffe, wie Porphyrine und Phthalocyanine. Im Lebensmittel ist die Photooxidation oftmals eine unerwünschte Reaktion. Aber die Fähigkeit der Photosensibilisatoren, Energie bestimmter Wellenlängen aufzunehmen und auf andere Moleküle, die in diesem Bereich nicht absorbieren, zu übertragen, macht man sich z.B. bei der photodynamischen Therapie für die Behandlung von Tumoren zunutze [10, 52]. Bei der Herstellung künstlicher Lichtquellen werden ebenfalls Photosensibilisatoren eingesetzt, um die Anregungsenergie auf die Leuchtstoffe zu übertragen (siehe Kap. 2.5.1).

In Lebensmitteln wirksame Photosensibilisatoren sind meistens natürlich vorkommende Farbstoffe wie [20]:

Chlorophyll, der grüne Blattfarbstoff, welcher in Form von Chlorophyll a oder b im Lebensmittel vorkommen kann. Die Farbe wird durch ein konjugiertes System von 18 π -Elektronen hervorgerufen, wodurch das sichtbare Licht im blau/violetten und roten Spektralbereich absorbiert wird (Abb. 2.3). Aufgrund seiner lipophilen Eigenschaften kann Chlorophyll bei der Herstellung von Fett aus pflanzlichen Rohstoffen leicht ins pflanzliche Öl übergehen. Auch die Abbauprodukte des Chlorophylls, die Pheophytine oder Pheophorbide haben photosensibilisierende Wirkung und können zur schnellen Oxidation von Pflanzenölen beitragen [141, 166]. Chlorophyll kann über Kräuter in Lebensmittelrezepturen oder über die Kakaobutter in weiße Schokolade eingebracht werden. Es ist ebenfalls in Milch enthalten und kann somit neben dem Riboflavin für die Fettoxidation in Käse, Butter und anderen Milchprodukten verantwortlich sein [4, 173, 175].

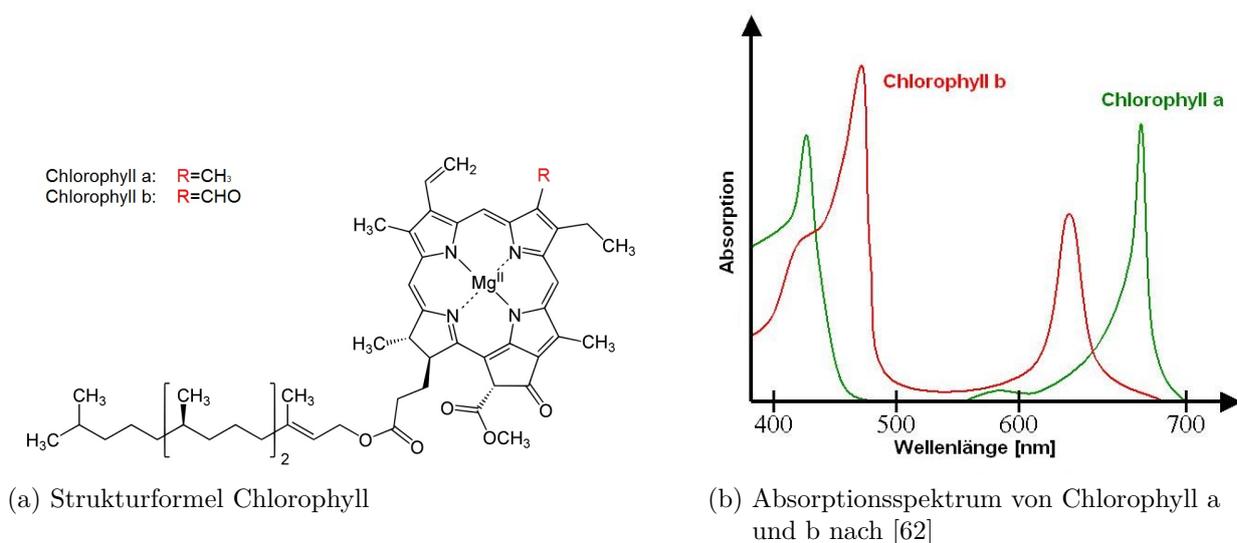
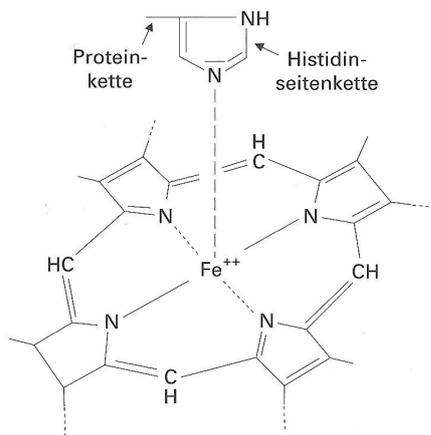
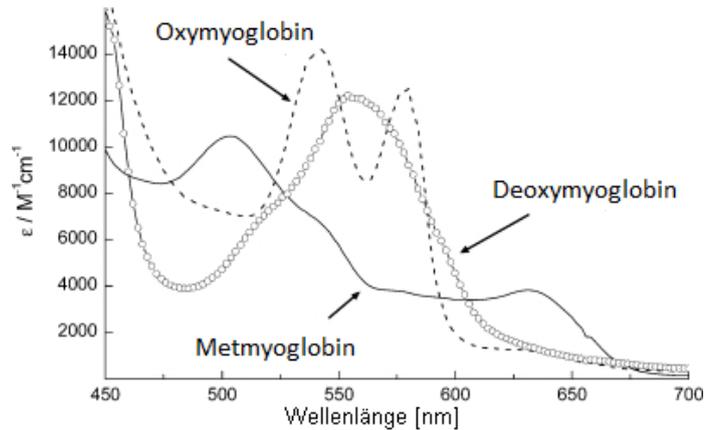


Abbildung 2.3: Strukturformeln und Absorptionsspektren von Chlorophyll a und b

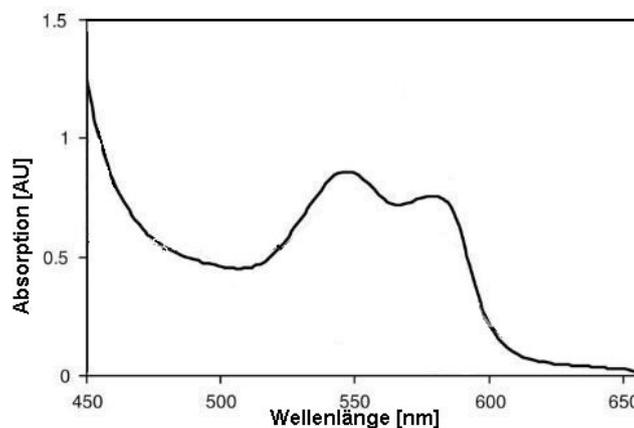
Myoglobin, der wasserlösliche rote Muskelfarbstoff, ist durch die unterschiedlichen Bindungszustände verantwortlich für die charakteristische Farbe von Fleisch und Wurstwaren (siehe Kap. 2.3.3 und 2.3.7). Die eigentliche Farbkomponente ist das Häm mit Eisen als Zentralatom. Das Myoglobin in den unterschiedlichen Bindungsformen absorbiert Licht im gesamten sichtbaren Spektralbereich, allerdings besonders stark im Bereich zwischen 300 und 650 nm (Abb. 2.4b). Das Häm (Abb. 2.4a) mit den unterschiedlichen Bindungszuständen weist eine verwandte Struktur zum Chlorophyll-Molekül (Abb. 2.3a) auf [166].



(a) Strukturformel Myoglobin nach [132]



(b) Absorptionsspektrum der unterschiedlichen Myoglobinformen nach [16]



(c) Absorptionsspektren von Nitrosylmyoglobin (MbNO) nach [122]

Abbildung 2.4: Strukturformel und Absorptionsspektren von Myoglobin in unterschiedlichen Formen

In umgeröteten Wurstwaren ist das denaturierte Nitrosylmyoglobin (MbNO) der wirksamste Photosensibilisator und absorbiert Licht im kurzwelligen Bereich bis 650 nm. Die Absorptionsspektren des Nitrosylmyoglobins (siehe Abb. 2.4c) und des denaturierten Nitrosylmyoglobins sind fast identisch [8].

Riboflavin, das wasserlösliche Vitamin B₂, ist ein gelbes Molekül, welches auch als Lebensmittelfarbstoff E101 zugelassen ist. Riboflavin absorbiert Licht zwischen 200 und 520 nm und hat im sichtbaren Spektralbereich zwei Absorptionsmaxima bei 366 und 436 nm. Riboflavin kann als Photosensibilisator Typ I- und Typ II-Photooxidation auslösen (siehe auch Kap. 2.2.5) [38, 39].

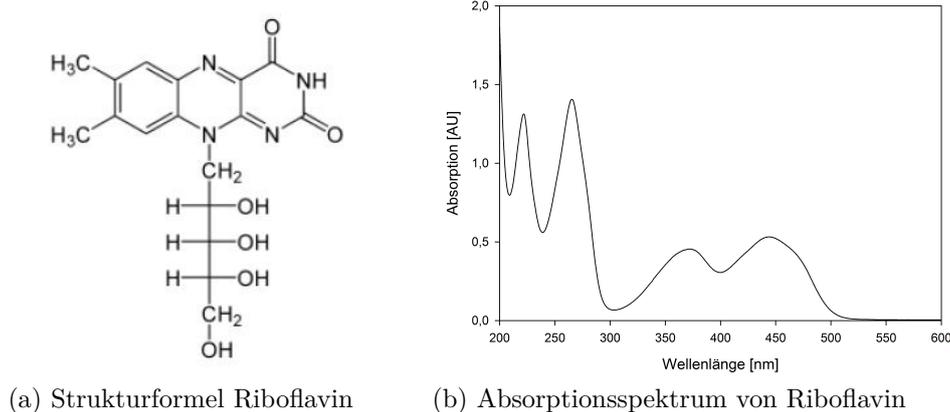


Abbildung 2.5: Strukturformeln und Absorptionsspektrum von Riboflavin

Jeder Photosensibilisator kann 10^3 bis 10^5 Singulett-Sauerstoff-Moleküle hervorbringen, bevor der Sensibilisator durch den Singulett-Sauerstoff selbst oder durch andere Reaktionen zerstört wird [52]. Der Singulett-Sauerstoff kann durch Quencher wieder in den Grundzustand überführt werden, da Quencher wie Carotinoide die Energie vom (1O_2) aufnehmen und selber in den angeregten Zustand übergehen können. Die aufgenommene Energie kann durch einen strahlungslosen Übergang wieder abgegeben werden und die Quencher können aus dem Grundzustand heraus wieder einen weiteren Singulett-Sauerstoff abfangen [21].

Die beiden Photosensibilisatoren Riboflavin und Myoglobin werden in Kap. 2.2.5 und 2.3.7 detailliert beschrieben.

2.1.6 Enzymkatalysierte Oxidation

Die Lipoxygenase ist ein Enzym, welches in vielen Pflanzen und auch im tierischen Gewebe vorkommt und die Oxygenierung bestimmter ungesättigter Fettsäuren zu Monohydroperoxiden katalysieren kann. Im Gegensatz zur Autoxidation ist die enzymkatalysierte Oxidation durch die Lipoxygenase substratspezifisch, selektiv in der Peroxidierung, pH-abhängig, hitzeempfindlich und hat eine um Größenordnungen höhere Geschwindigkeit im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C. Die Lipoxygenase kann nicht alle ungesättigten Fettsäuren peroxidieren, sie müssen ein 1-cis,4-cis-Pentadiensystem wie die Arachidonsäure, Linol- oder Linolensäure enthalten. Ölsäure kann demnach nicht durch das Enzym peroxidiert werden [21]. Die en-

zymkatalysierte Oxidation ist in der vorliegenden Arbeit nicht relevant.

2.2 Milch und Milchprodukte

2.2.1 Milch

Milch ist ein natürliches und weltweit verbreitetes Grundnahrungsmittel [170]. In Deutschland versteht man unter Milch das Drüsensekret der Kuh. In anderen Ländern wird, je nach Religion und Klima, auch Ziegen-, Schafs- oder Büffelmilch verzehrt. Die Zusammensetzung der Milch ist artspezifisch und hängt mit den klimatischen Bedingungen und der Wachstumsgeschwindigkeit der Säugetierarten, sowie dem Laktationsstadium zusammen [168].

Äußerlich betrachtet ist Milch eine weißliche bis gelblich-weiße, undurchsichtige Flüssigkeit. Die Farbe wird durch die Lichtstreuung bzw. Lichtabsorption an den Proteinmizellen und den Fetttropfchen in der Milch bestimmt [21]. Genauer betrachtet ist Milch ein Gemisch aus Wasser (87 bis 88 %) und darin verteilten Struktureinheiten, welche sich in Art und Größe unterscheiden. Der natürliche Fettanteil in der Rohmilch schwankt zwischen 3 und 6 %, Lactose ist in Konzentrationen von 4,8 bis 5,0 % enthalten und der Gesamteiweißgehalt beläuft sich auf 3,2 bis 3,6 %. Der Rest sind Nebenbestandteile, die zusammen nur 1 bis 1,5 % ergeben. Das wasserlösliche Vitamin B₂ kommt in Konzentrationen von 1,0 bis 2,0 mg/kg vor [168].

2.2.2 Milchaufbereitung

Nach der Anlieferung der Rohmilch wird diese zunächst gesammelt und gelagert (Vorsta-peln). Als nächstes werden milchfremde Bestandteile wie Tierhaare, Staub und somatische Zellen entfernt. Bei diesem Vorgang werden auch Mikroorganismen, die durch ihre Stoffwech-selaktivität Eiweißagglomerate gebildet haben, entfernt und somit die Keimzahl geringfügig reduziert. Die einfachste Reinigung erfolgt durch Siebe, wodurch allerdings nur grobe Ver-schmutzungen entfernt werden. Gründlichere Reinigungsschritte erfolgen dann durch Filter, Zyklone oder Separatoren. Nach der Milchreinigung, die jedoch keine wirksame Keimabtö-tung wie die durch Erhitzen ersetzt, folgt die Entrahmung [159].

Der Prozess der Rahmtrennung kann durch Zentrifugieren beschleunigt werden, so dass die Milch in eine Rahmphase und eine fettfreie Milchflüssigkeit aufgetrennt wird. Dabei wird der Dichteunterschied zwischen Milchfett ($\rho \approx 0,93 \text{ g/cm}^3$) und Magermilch ($\rho \approx 1,035 \text{ g/cm}^3$) ausgenutzt [159]. Zweck der Entrahmung ist:

- fettarme oder fettfreie Milch herzustellen
- das Milchfett für fettreiche Produkte zu konzentrieren
- den Fettgehalt zu standardisieren

Als nächstes erfolgt die Homogenisierung, damit sich die zuvor ungleichmäßig verteilten Phasen besser miteinander mischen lassen. Bei der Milchherstellung dient das Homogenisieren hauptsächlich dazu, die Fettkügelchen von 1 bis 10 μm auf 0,3 bis 1 μm zu zerkleinern [159, 165]. Dabei wird die Milch oder der Rahm unter Druck durch einen Homogenisierspalt von $\sim 0,1$ mm gedrückt. Durch die hohe Geschwindigkeit im engen Spalt entstehen Turbulenzen und Scherkräfte, die die größeren Teilchen verformen und schließlich zum Zerfall bringen. Durch den großen Druck, die hohe Geschwindigkeit und die hohen Grenzflächenspannungskräfte zwischen den Fettkügelchen und deren Membranen, sowie der wässrigen Phase bilden sich um die zerkleinerten Fettkügelchen direkt wieder neue Membranen, ohne dass freies Fett austritt. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die Temperatur beim Homogenisieren $> 30^\circ\text{C}$ beträgt, damit das Fett nicht kristallin vorliegt [159].

Durch die Zerkleinerung der Fettkügelchen erhöht sich deren Anzahl um mehr als das 100-fache und somit erhöht sich auch die Gesamtoberfläche um das 8 bis 10-fache. Das Aufrahmen des Fettes wird verhindert, bzw. stark verzögert und die Milch bleibt länger emulsionsstabil [81].

Das Homogenisieren hat neben der erhöhten Emulsionsstabilität auch noch die Vorteile, dass die Weißkraft durch die Erhöhung des Lichtreflexionsvermögens verstärkt, der Geschmack vollmundiger und die Milch leichter verdaulich wird. Allerdings erhöht sich auch die Lipaseanfälligkeit, wodurch es zu lipolytischen Veränderungen kommen kann. Zudem wird die Empfindlichkeit für lichtinduzierte Oxidationen erhöht, wodurch Geschmacksfehler wie „ranzig“, „seifig“ oder „Oxidationsgeschmack“ gebildet werden können. Durch das Homogenisieren wird die Milch außerdem mikrobiell anfälliger und die thermische Stabilität der Eiweiße wird reduziert [159, 168].

2.2.3 Milchfett

In frischer Rohmilch liegt das Fett im emulgierten Zustand als Fettkügelchen mit einem Fettkern aus Neutralfett vor. Dieser Fettkern wird von einer Schutzhülle umschlossen, welche zu einer hohen Emulsionsstabilität sowie zum Schutz vor Lipolyse beiträgt. Wenn die Fettkügelchenmembran beschädigt wird, liegt das Fett als freies Fett vor [81, 168].

Die Fettkügelchenmembran ist inhomogen strukturiert, hat ungefähr einen Querschnitt von 10 nm und setzt sich aus einer komplexen Mischung von Proteinen, Phospholipiden, Glykoproteinen, Triacylglyceriden, Cholesterol, Enzymen und anderen Minor Komponenten zusammen [109]. Die Phospholipiddoppelschicht-Membran umhüllt die Oberfläche des Fettkerns. Auf der Fettkern zugewandten Seite befinden sich Bereiche mit Hüllenproteinen, die allerdings keine durchgehende Hülle bilden. Die Phospholipiddoppelschicht trägt auf ihrer Oberfläche elektrische Ladungen, welche zusammen mit den Kohlenhydratresten der Glykolipide den Ansatz für eine Hydrathülle rund um die Fettkügelchen bilden und den emulgierten Zustand ermöglichen [50, 168].

Milchfett gehört zu den komplexesten natürlich vorkommenden Fetten und Ölen. Es besteht ungefähr zu 96 %_{w/w} aus Triacylglyceriden und zu 2 %_{w/w} aus Diglyceriden. Cholesterin ist weniger als 0,5 %_{w/w} enthalten. Der Gehalt an Phospholipiden liegt bei ungefähr 1 %_{w/w} und es liegen ungefähr 0,3 %_{w/w} freie Fettsäuren vor [81].

Es wurden über 400 verschiedene Fettsäuren im Milchfett gefunden, davon kommen allerdings nur 15 Fettsäuren in Konzentrationen über 1 %_{w/w} vor [103]. Das Fettsäurespektrum der Milch ist auch nicht immer gleich. Je nach Rasse, Laktationsstadium der Kuh, Qualität und Quantität des Futters sowie Jahreszeit, verändert sich die Fettsäurezusammensetzung [126]. Die Fettsäuren mit einem Anteil > 0,3 %_{w/w} sind in Tab.2.1 aufgeführt.

Theoretisch gesehen können durch die 400 unterschiedlichen Fettsäuren in der Milch $64 \cdot 10^6$ verschiedene Triacylglyceride im Milchfett vorkommen [81]. Die häufigsten Triglyceridzusammensetzungen bestehen aus 36, 38, 40 und 50 Kohlenstoffatomen [103]. Buttersäure und Capronsäure sind vorwiegend an Position 3 verestert, Laurinsäure und Myristinsäure an Position 2 und Palmitinsäure ebenfalls vorwiegend an Position 3. Die einfach ungesättigte Ölsäure (18:1) verestert überwiegend an Position 1 und 3. Diese Fettsäurebindungsmuster sind relativ jahreszeit- und länderunabhängig [103].

Die Linolsäure, eine zweifach ungesättigte Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen (18:2) kommt mit einem Anteil von ca. 2,11 %_{w/w} im Milchfett vor. Aufgrund ihrer Struktur und Geometrie können 20 verschiedene Isomere der Linolsäure in der Milch vorkommen. Das häufigste Isomer ist die cis-9, trans-11-konjugierte Linolsäure (Abb. 2.6) mit einem Anteil von ca. 90 %.

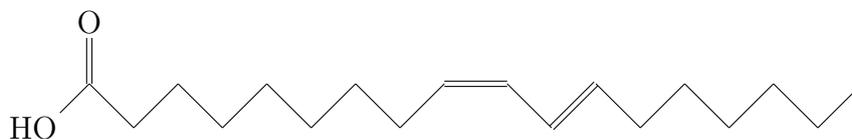


Abbildung 2.6: Strukturformel der am häufigsten vorkommenden cis-9,trans-11-konjugierten Linolsäure

Linolsäure ist aufgrund ihrer zwei Allylgruppen relativ oxidationsanfällig. Die Induktionsperiode bei 25 °C liegt bei 19 h und die relative Oxidationsgeschwindigkeit bei 1200 im Vergleich zur Stearinsäure (18:0). Ölsäure (18:1) mit nur einer Allylgruppe ist im Vergleich zur Linolsäure reaktionsträger. Die relative Oxidationsgeschwindigkeit mit 100 im Vergleich zur Stearinsäure ist viel geringer und die Induktionsperiode mit 82 h deutlich länger [21].

Milch ist außerdem ein vitaminreiches Lebensmittel. Die fettlöslichen Vitamine (Vitamin A, D, E) gehen beim Separieren in den Rahm über und die wasserlöslichen (Vitamin B₁, B₂, B₆, B₁₂, C, Nicotinamid, Pantothensäure, Biotin und Folsäure) bleiben in der Magermilch gelöst [159].

Tabelle 2.1: Fettsäuren im Milchfett mit einem Anteil $> 0,3\%_{w/w}$ nach [21]

Fettsäure	$\%_{w/w}$
gesättigt	
Buttersäure	2,79
Capronsäure	2,34
Caprylsäure	1,06
Caprinsäure	3,04
Laurinsäure	2,87
Myristinsäure	8,94
Pentadecansäure	0,79
Palmitinsäure	23,80
Heptadecansäure	0,70
Stearinsäure	13,20
15-Methylhexadecansäure	0,36
einfach ungesättigt	
9-cis-Tetradecensäure	0,72
9-cis-Hexadecensäure	1,46
8-cis-Octadecensäure	0,45
Ölsäure	25,50
11-cis-Octadecensäure	0,67
9-trans-Octadecensäure	0,31
10-trans-Octadecensäure	0,32
11-trans-Octadecensäure	1,08
13-trans-Octadecensäure	0,32
mehrfach ungesättigt	
Linolsäure	2,11
Linolensäure	0,38

2.2.4 Kaffeesahne

Kaffeesahne gehört zur Gruppe der Dauermilcherzeugnisse und kann als Alternative zu Kaffeeweißer, Kondensmilch, Sahne oder Vollmilch zum „Weißen“ von Kaffee benutzt werden. Die Kaffeesahne findet auch beim Kochen oder bei der Zubereitung anderer Getränke Verwendung. Im Jahr 2014 wurden in Deutschland 83 000 t Kaffeesahne produziert [37]. Hauptqualitätsmerkmale der Kaffeesahne sind die Stabilität im heißen Kaffee sowie die „Weißkraft“ [159]. In Deutschland muss der Fettgehalt von Kaffeesahne bei mindestens $10\%_{w/w}$ liegen. Im Handel sind Fettabstufungen von 15, 12 und $10\%_{w/w}$ Fett erhältlich. Kaffeesahne lässt sich im Gegensatz zur Schlagsahne nicht steif schlagen.

Traditionell wird Kaffeesahne in Glasflaschen oder Konservendosen angeboten, allerdings haben sich in den letzten 30 Jahren modernere Verpackungsvariationen aufgrund von Durchfluss-Sterilisationsverfahren mit anschließender aseptischer Abfüllung etabliert. Da die ge-

forderte Haltbarkeitsdauer von Kaffeesahne bei Raumtemperatur mehrere Monate beträgt, muss während der Lagerzeit eine gute Stabilität garantiert sein, also ein Aufrahmen bzw. Sedimentieren verhindert werden. Zudem sollte die Kaffeesahne auch im heißen Kaffee nicht ausflocken und keine sensorischen Mängel aufweisen. Diese Eigenschaften werden im Vergleich zur Schlagsahne durch den geringeren Fettgehalt von 10 bis 15 %_{w/w} und optimierten Prozessbedingungen während der Produktion erreicht. Um die Emulsion bei einem Fettgehalt ≥ 15 %_{w/w} stabil zu halten, werden häufig Salze, wie Phosphat oder Natriumcitrat, zugegeben [72].

Herstellung

Kaffeesahne wird aus Rohmilch hergestellt. Die ersten beiden Prozessschritte, die Reinigung und Entrahmung, erfolgen analog zu der Milchaufbereitung in Kap. 2.2.2. Im nächsten Prozessschritt wird der Fettgehalt der Kaffeesahne auf die gewünschten 10, 12 oder 15 %_{w/w} Fett eingestellt. Dazu werden die Sahne und die entrahmte Milch zu gewissen Teilen wieder vermischt. Anschließend gibt es zwei unterschiedliche Haltbarkeitsverfahren [159]:

1. Für Einwegverpackungen aus Kunststoff mit Packungsgrößen von 10 bis 250 ml wird die Kaffeesahne durchflussterilisiert, um alle vegetativen Mikroorganismen abzutöten und die Proteine zu stabilisieren. Bei hohen Temperaturen und langen Einwirkzeiten neigt vor allem das Casein zum Gerinnen, wodurch die Viskosität bis hin zum Gelieren ansteigt. Um dem entgegenzuwirken werden die Proteine durch Vorerhitzen denaturiert. Dafür gibt es verschiedene Temperatur-Zeit-Kombinationen, die neben dem hygienischen Aspekt eine schonende Produktbehandlung zum Ziel haben. Zuvor muss die Kaffeesahne allerdings noch homogenisiert werden um ein Aufrahmen zu verhindern und den Geschmack, sowie die Weißkraft und Stabilität zu verbessern. Dabei hat sich ein zweimaliges zweistufiges Homogenisieren als optimal herausgestellt. Die erste Stufe der Homogenisierung wird bei einem Druck von 200 bar und die zweite Stufe bei einem Druck von 50 bar durchgeführt. Die erste Homogenisierung erfolgt vor der Ultrahocherhitzung und die zweite nach der Wärmebehandlung. Dabei wird eine Fettkugelgröße von $< 0,6 \mu\text{m}$ angestrebt. Die zweite, aseptische Homogenisierung dient dazu, die bei der Erhitzung entstandenen Fett/Eiweiß-Konglomerate zu zerstören. Dadurch wird die Gerinnungsstabilität und die Weißkraft im heißen Kaffee erhöht und ein schwerkraftbedingtes Aufrahmen reduziert. Anschließend wird die Kaffeesahne aseptisch abgefüllt [159].
2. Für Glasflaschen oder Konservendosen wird die Kaffeesahne nach dem Einstellen des Fettgehalts bei 90 °C pasteurisiert, homogenisiert und dann in die jeweiligen Verpackungen abgefüllt und verschlossen. Das Sterilisieren der abgepackten Kaffeesahne erfolgt im Autoklaven. Dabei können auch Sporen, welche durch das Pasteurisieren nicht abgetötet werden oder Rekontaminationen, die beim Füllprozess in die Kaffeesahne gelangen können, abgetötet werden. Diese Produkte weisen meistens eine längere Haltbarkeit auf als die aseptisch abgefüllten Produkte in Kunststoffverpackungen [159].

2.2.5 Lichtanfälligkeit von Milchprodukten

Das wasserlösliche Riboflavin ist in vielen tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln (z.B. Hefe, Leber, Eier, Bier, Milch und Käse) enthalten und ist oftmals für den Qualitätsverlust verantwortlich, wenn die Lebensmittel Licht ausgesetzt werden [49, 154]. Auftreffendes Licht kann vom Lebensmittel absorbiert werden und die Lichtenergie zur Initiierung chemischer Reaktionen genutzt oder in Form von Wärme wieder abgegeben werden. Photosensibilisatoren, wie das Riboflavin, können die Lichtenergie aufnehmen und an andere Moleküle weitergeben, auch wenn diese das Licht nicht absorbieren können [39]. Riboflavin absorbiert UV-Licht und blaues Licht im Bereich von 200 bis 520 nm, wodurch die typische gelb-orange Farbe zustande kommt (siehe Kap. 2.1.5).

In Abb. 2.7 sind zwei unterschiedliche Mechanismen, wie Riboflavin als Photosensibilisator wirken kann, aufgezeigt.

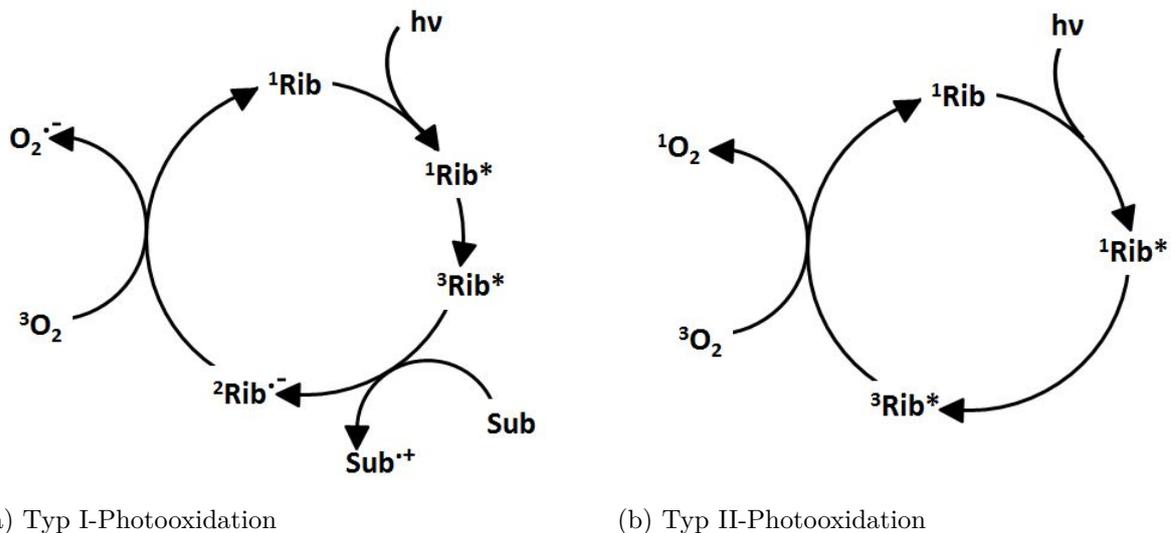


Abbildung 2.7: Mechanismus der Typ I- und Typ II-Photooxidation mit Riboflavin als Photosensibilisator nach [154]

Bei Lichtexposition kann die zugeführte Lichtenergie das Singulett-Riboflavin ^1Rib durch spin-erlaubte Übergänge in den kurzlebigen (ca. 5 ns in Wasser bei Raumtemperatur) angeregten Singulett-Zustand $^1\text{Rib}^*$ anheben. Durch Intersystem-Crossing kann anschließend das relativ langlebige (ca. 15 μs in Wasser bei Raumtemperatur) angeregte Triplett-Riboflavin $^3\text{Rib}^*$ gebildet werden [39, 155].

Bei der Typ I-Photooxidation reagiert das angeregte Triplett-Riboflavin $^3\text{Rib}^*$ direkt mit einem Substrat, indem ein Elektron vom Substrat abstrahiert wird. Das Substrat liegt folglich in oxidierten Form vor. Das Riboflavin kann anschließend noch ein weiteres Elektron

abstrahieren ($^2\text{Rib}^-$) oder noch ein Wasserstoffatom aufnehmen ($^2\text{RibH}^\cdot$) und dadurch radikalische Reaktionen initiieren. In Abb. 2.7a reagiert das reduzierte Riboflavin weiter mit Triplett-Sauerstoff und bildet das Superoxid-Anion, wodurch es wieder in den Grundzustand zurückkehrt (^1Rib). Dieser Kreislauf kann so lange durchlaufen werden, bis das Riboflavin durch Singulett-Sauerstoff, Superoxide, Peroxide oder Hydroxylradikale zerstört wird [39, 155].

Ein weiterer Reaktionsweg des angeregten Triplett-Riboflavin ist die Typ II-Photooxidation (Abb. 2.7b). Dabei wird die Energie durch spin-erlaubte Übergänge vom $^3\text{Rib}^*$ auf den Triplett-Sauerstoff $^3\text{O}_2$ übertragen, welcher dadurch in den angeregten Singulett-Zustand $^1\text{O}_2$ übergeht und weitere Oxidationen im Lebensmittel auslösen kann [33, 39]. Durch die Typ II-Photooxidation kann es zur Proteinoxidation kommen oder ungesättigte Fettsäuren können durch Cycloaddition zu Hydroperoxiden oxidiert werden [39].

Ob es überwiegend zu Typ I- oder II-Photooxidation kommt, ist abhängig vom Substrat und von der Sauerstoffkonzentration [92].

Lichtgeschmack ist ein typisches Fehl aroma, welches auch als „verbrannte Federn“ in Milch und Milchprodukten beschrieben wird. Es tritt schon nach wenigen Minuten auf, wenn diese Produkte dem Licht ausgesetzt sind. Jung et al. (1998) berichten bereits nach 15 min im Sonnenlicht und nach 1 h Belichtung mit Leuchtstofflampen (2400 lx) über ein schwefliges Fehl aroma in Magermilch. Verantwortlich dafür ist unter anderem das Dimethyldisulfid, welches aus der natürlich in Milch vorkommenden schwefelhaltigen Aminosäure Methionin durch Singulett-Sauerstoff-Oxidation gebildet wird (siehe Abb. 2.8)[84].

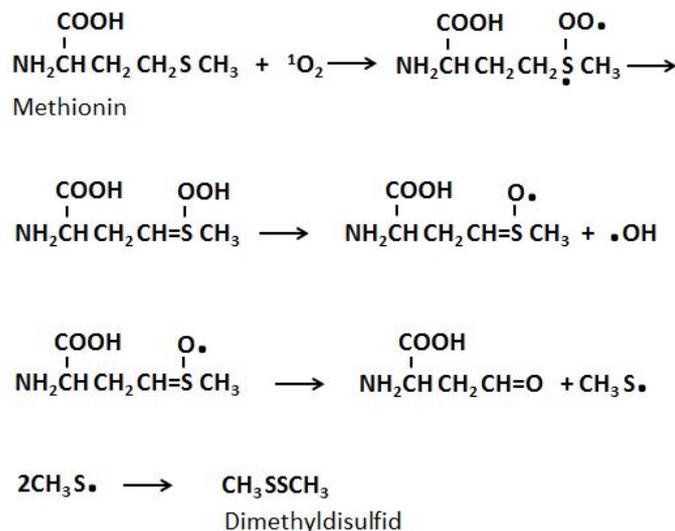


Abbildung 2.8: Mechanismus der Dimethyldisulfid-Bildung durch die Singulett-Sauerstoff-Oxidation von Methionin nach [84]

Ein weiteres Fehl aroma, welches das „verbrannte Federn“-Fehl aroma verdrängt und häufig nach längerer und intensiverer Belichtung auftritt, wird als „kartonartig“ beschrieben und

entsteht durch die Fettoxidation. Sekundäre Fettoxidationsprodukte wie Hexanal und Pentanal können unter anderem dieses Fehl aroma verursachen [39].

Methional wird ebenfalls als eine Verbindung beschrieben, die den typischen Lichtgeschmack in Milch und Milchprodukten verursacht [2]. Hoskin (1979) vermutet die Bildung von Methional durch eine Strecker-Abbau-ähnliche Reaktion des Methionins. Allerdings könnte der Strecker-Abbau auch ohne Licht stattfinden, aber Methional wird nur in belichteten Milchprodukten gebildet. Es ist daher noch nicht genau geklärt, ob diese Reaktion tatsächlich verantwortlich ist für die Methional-Bildung in Milch und Milchprodukten [76, 113].

Huang et al. (2004) haben die Bildung von Singulett-Sauerstoff und den Mechanismus des Riboflavin-Abbaus in wässrigen Lösungen durch Lichteinfluss (1000 lx) untersucht und festgestellt, dass der Riboflavinabbau durch Typ I und Typ II Photooxidation ausgelöst wird. Die Reaktionsrate zwischen Singulett-Sauerstoff und Riboflavin in wässriger Lösung beträgt $1,01 \cdot 10^{10}$ mol/L s wodurch der schnelle Riboflavinabbau in Lebensmitteln erklärt werden kann [77].

2.3 Fleisch und Fleischwaren

2.3.1 Fleisch

Unter dem Begriff Fleisch versteht man aus lebensmittelrechtlicher Sicht alle Teile von warmblütigen Tieren in frischem oder verarbeitetem Zustand, die zum Verzehr durch den Menschen geeignet sind [21]. Der Fleischkonsum war innerhalb der letzten 15 Jahre relativ konstant. Im Jahr 2015 wurden in Deutschland 59,2 kg Fleisch pro Kopf verzehrt [35]. Schweinefleisch hatte mit 36,9 kg den größten Anteil gefolgt von Geflügelfleisch 11,6 kg und Rind- und Kalbfleisch 9,1 kg [36].

Die Fleischzusammensetzung ist je nach Tierart und Teilstück unterschiedlich. Allgemein ist Wasser der Hauptanteil mit einem Gehalt zwischen ca. 60 bis 76 %_{w/w}. Der Proteinanteil liegt bei ca. 15 bis 23 %_{w/w} und der Fettanteil bei ca. 1 bis 30 %_{w/w} [21]. Für die Fleischfarbe ist hauptsächlich der Gehalt und die Zustandsform des Myoglobins verantwortlich. Allerdings beeinflussen auch andere Faktoren wie der pH-Wert, die Art des Muskels, der Gehalt an Antioxidantien, der oxidative Zustand des Fleisches sowie die Aktivität der Mitochondrien die Farbe des Fleisches [104].

2.3.2 Fleischqualität

Um hochwertige Fleischwaren herzustellen, ist es besonders wichtig, dass das Rohmaterial von guter Qualität ist. Die Schlachtier- und Schlachtkörperqualität und somit der prämortale Umgang mit den Schlachttieren sind wertgebend für eine gute Produktqualität. Vor und während der Schlachtung sollten die Tiere keinem Stress ausgesetzt werden, da es dadurch zu einer Vielzahl von qualitätsmindernden Einflüssen kommen kann. Unter anderem:

- Muskelblutungen
- erhöhter Adenosintriphosphat (ATP)-Verbrauch in den Muskeln, wodurch Störungen während der Totenstarre (rigor mortis) auftreten können [13]
- Abweichungen im pH-Wert des Schlachtkörpers während der Fleischreifung [149]

Der pH-Wert ist eine wichtige Messgröße zur Beurteilung der Fleischqualität. Da dem Muskel nach der Schlachtung kein Sauerstoff mehr zugeführt wird, nimmt der ATP-Gehalt im Muskel ab, was zur Folge hat, dass die Dehnbarkeit des Muskels reduziert und Milchsäure gebildet wird. Die Abnahme des pH-Wertes durch die Glykolyse ist durch die postmortale Milchsäurebildung zeit- und temperaturabhängig. Normalerweise stellt sich der pH-Wert bei Schweinefleisch nach 6 bis 12 h post mortem zwischen 5,4 und 5,8 ein. Bei der Brühwurstherstellung sollte der pH-Wert des Magerfleisches $\geq 5,7$ sein, da bei höheren pH-Werten die Wasserbindungsfähigkeit im Fleisch erhöht ist [75, 149].

2.3.3 Myoglobin

Myoglobin ist ein wasserlösliches Muskelprotein, welches hauptsächlich für die Farbe von Fleisch verantwortlich ist. Im lebenden Muskel bindet das Myoglobin Sauerstoff und transportiert diesen von der Zellmembran zu den Mitochondrien [163].

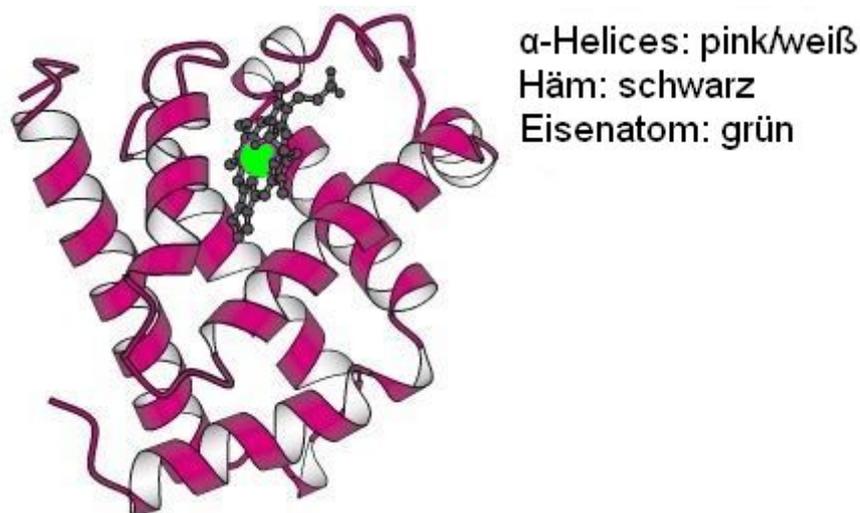


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung von Myoglobin nach [22]

Chemisch betrachtet ist das Myoglobin ein einkettiges globuläres Protein aus 153 Aminosäuren mit Häm als prosthetische Gruppe und einem Molekulargewicht von ca. 17 000 Da [89, 90]. Das Häm b, die funktionelle Gruppe des Myoglobins mit einem Eisenion (Häm-Eisen) als Zentralatom und einem Porphyrin-Molekül als Ligand ist in einer hydrophoben Tasche an die Aminosäure Histidin⁹³ (His⁹³) gebunden und ist für die Farbe des Myoglobins verantwortlich [21]. Die Globinkette besteht aus insgesamt acht α -Helices, welche die aufgewickelte Struktur um das Häm darstellen. Durch die Globinkette ist die Häm-Gruppe wasserlöslich und wird zudem vor äußeren Einflüssen geschützt (siehe Abb. 2.9).

Das Eisenion des Häms kann in reduzierter Form als Fe^{2+} oder oxidiert als Fe^{3+} vorliegen. Vier der sechs Bindungsstellen des Eisens sind an die Pyrrolgruppen des Protoporphyrin IX gebunden, die 5. Bindungsstelle an das His⁹³, wodurch das Häm an die Globinkette gebunden wird. An der 6. freien Bindungsstelle des Eisens können Sauerstoff oder andere Liganden wie Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Stickstoffmonoxid (NO) reversibel gebunden werden [163]. Durch die räumliche Anordnung der Bindungsstelle können nur kleine Moleküle binden. Je nach Ligand an der freien Bindungsstelle und Elektronenkonfiguration des Eisens können verschiedene chemische Formen vom Myoglobin mit unterschiedlichen Farbausprägungen unterschieden werden (siehe Abb. 2.10 und Abb. 2.11).

Das Myoglobin (Mb) mit unbesetzter 6. Bindungsstelle wird auch als Deoxymyoglobin bezeichnet (Abb. 2.11a) und hat die typische purpurrote Farbe eines frisch aufgeschnittenen Stück Fleisches. Das Eisen der Häm-Gruppe liegt in reduzierter Form als Fe^{2+} vor. Nach

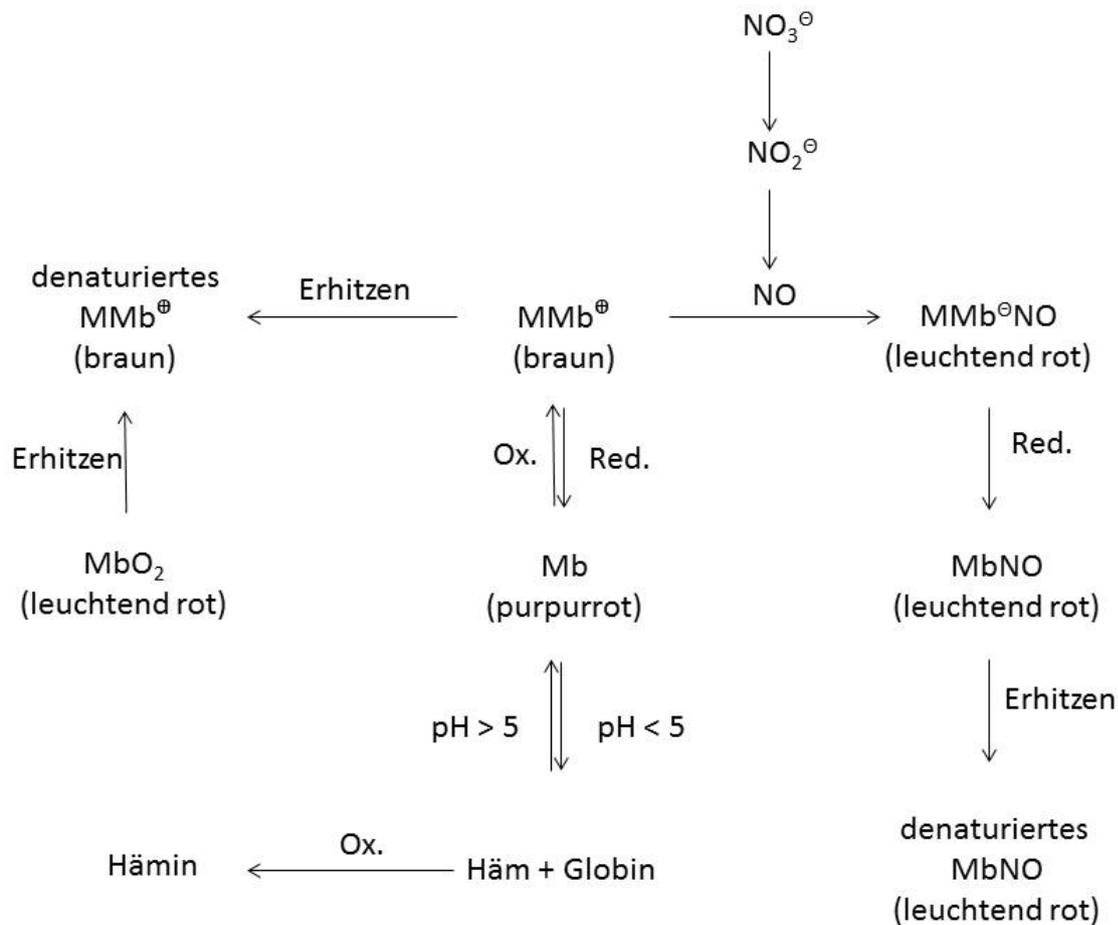


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Reaktionen von Myoglobin nach [21]

einigen Minuten an der Luft bindet sich Sauerstoff an der 6. Bindungsstelle, es wird Oxy-myoglobin (MbO_2) an der Fleischoberfläche gebildet (Abb. 2.11c). Das Eisen liegt weiterhin in reduzierter Form vor und die Farbe des Fleisches wird leuchtend rot. Diese Form des Myoglobins ist bei hohem Sauerstoffpartialdruck relativ stabil. Es ist ein Qualitätsmerkmal, wenn frisch angeschnittenes Fleisch einen ca. 1 cm breiten kirschroten Ring aufweist, so dass an der Oberfläche das kirschrote Oxymyoglobin und im Inneren das purpurne Deoxymyoglobin vorliegt. Die Eindringtiefe vom Sauerstoff ist nicht nur vom Partialdruck, sondern auch von der Temperatur, dem pH-Wert und dem Sauerstoffverbrauch bei anderen Atmungsprozessen abhängig [104].

Wenn der Sauerstoffpartialdruck niedrig oder das Fleisch älter ist, erfolgt eine langsame aber kontinuierliche Oxidation zu Metmyoglobin (MMb^\oplus). Das Eisen liegt dann in oxidierter Fe^{3+} Form vor und die Farbe des Fleisches wird bräunlich (Abb. 2.11b). Im frischen Fleisch kann das Metmyoglobin wieder zu Deoxymyoglobin reduziert werden. Verantwortlich dafür sind

eine Reihe noch nicht genau aufgeklärter enzymatischer und nicht-enzymatischer Reaktionen. Wenn das Fleisch älter wird und die Reduktionskapazität erschöpft ist, bleibt das Eisen oxidiert in der Metmyoglobinform und das Fleisch behält die unattraktive braune Farbe. Die Stabilität des Oxymyoglobins ist auch stark vom pH-Wert und der Temperatur abhängig. Bei niedrigerem pH-Wert und höherer Temperatur ist das Fleisch oxidationsanfälliger [21].

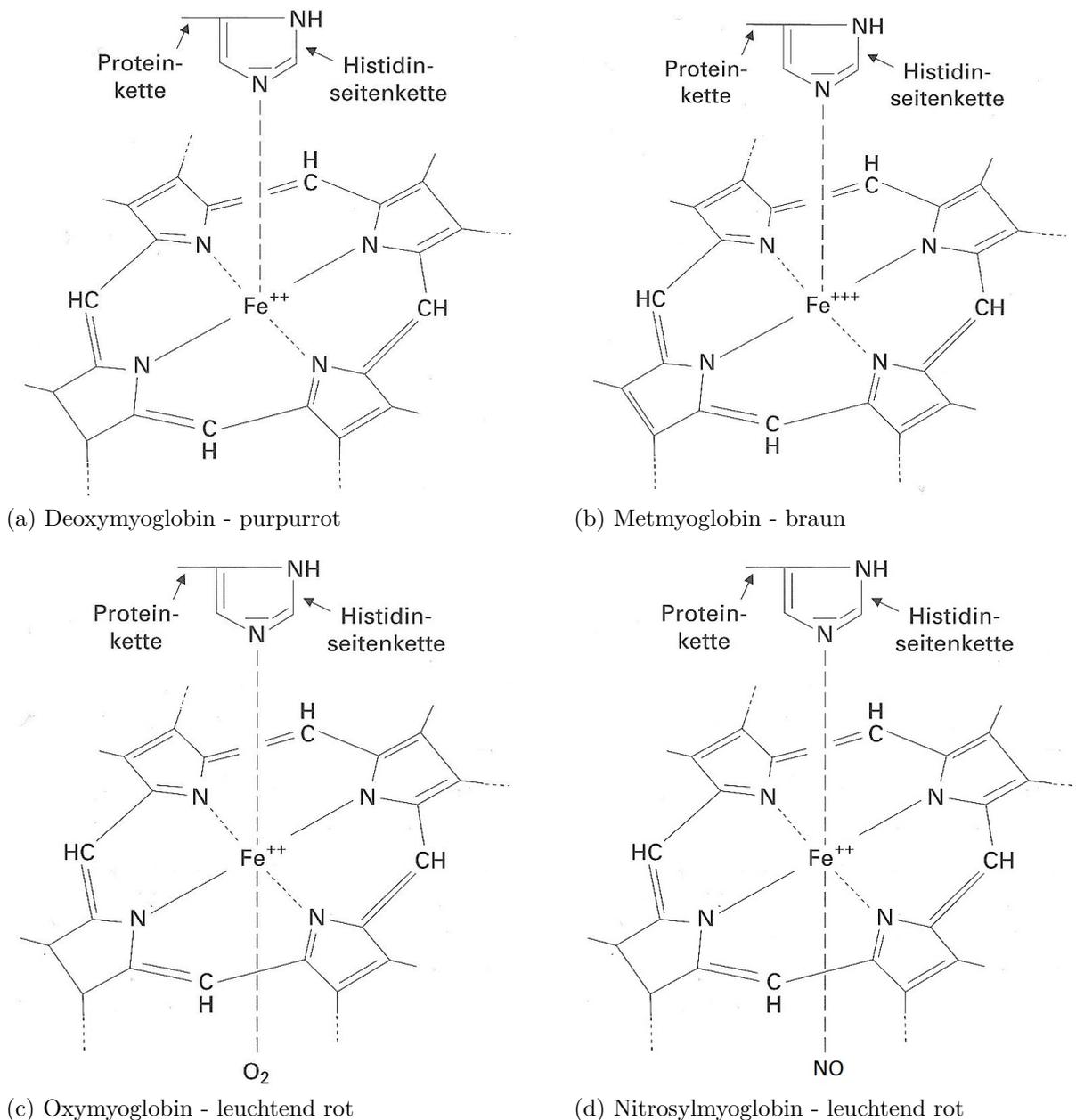


Abbildung 2.11: Myoglobin mit unterschiedlichen Bindungszuständen und dem entsprechenden Farbeindruck nach [13, 132]

Beim Pökeln wird durch die Zugabe von Nitrit das Myoglobin zunächst zu Metmyoglobin oxidiert. Das entstandene NO kann mit Mb und MMb[⊕] sehr stabile leuchtend rote Komplexe bilden (siehe auch Abb. 2.10). Dieser Vorgang wird auch als Umrötung bezeichnet [148]. In Abwesenheit von Sauerstoff und durch Zugabe von Reduktionsmitteln, wie zum Beispiel Ascorbat, kann die Reduktion von NO₂[⊖] zu NO und MMb[⊕] zu Mb beschleunigt und Nitrosylmyoglobin MbNO gebildet werden. Dieses ist in Abwesenheit von Sauerstoff sehr stabil (Abb. 2.11d). Wenn Sauerstoff verfügbar ist, wird das dissoziierte NO zu NO₂ oxidiert [21].

Die kirschrote Farbe von Frischfleisch ist für den Verbraucher ein Qualitätsmerkmal und ein Zeichen von Frische. Kohlenstoffmonoxid (CO) kann wie Sauerstoff an die 6. freie Bindungsstelle des Häms binden und hat im Vergleich zu Sauerstoff eine größere Affinität zum Myoglobin, wodurch ein stabilerer Farbkomplex, das Carboxymyoglobin gebildet wird. Dieses kann durch den Verbraucher optisch nicht vom Oxy-myoglobin unterschieden werden. Deshalb ist in vielen Ländern, unter anderem auch in Deutschland, das Abpacken oder Imprägnieren von Frischfleisch mit CO nicht zugelassen [46, 163].

2.3.4 Brühwurst

Brühwurst ist die beliebteste Wurstsorte in Deutschland und hatte im Jahr 2015 einen Anteil von 24,2% am Markt für verarbeitete Fleischwaren. Der Pro-Kopf-Verzehr lag bei 7,0 kg [53]. Die Angebotsform von Wurst- und Fleischwaren hat sich in den letzten Jahren stark gewandelt. Im Jahr 1990 wurden durch private Haushalte 61,0% der Fleischwaren lose an der Fleischtheke erworben und 30,4% der erworbenen Fleischwaren waren vorverpackt. In den folgenden 25 Jahren hat sich das Verhältnis umgekehrt. 2015 wurden nur noch 28,4% an der Fleischtheke erworben und 66,7% wurden vorverpackt verkauft [54].

2.3.5 Brühwurstherstellung

Brühwurst wird aus rotem Muskelfleisch und Fett durch Brühen, Backen, Braten oder durch andere Hitzebehandlung hergestellt. Verwendet wird hauptsächlich das Fleisch von Schwein, Rind oder Kalb.

Um Brühwurst mit einer möglichst guten Qualität zu produzieren, müssen die verwendeten Rohstoffe hochwertig sein. Für Brühwurst aus Schweinefleisch sollte das magere Schweinefleisch zart und saftig mit einer Marmorierung von 2 bis 4% sein. Die Oberfläche des Fleisches sollte kräftig rot und trocken sein und das Fleisch sollte eine gute Wasseraufnahmefähigkeit sowie ein gutes Wasserhaltevermögen aufweisen [17].

Ein typisches Herstellungsschema für Brühwurst ist in Abb. 2.12 dargestellt. Das zuvor durch Wolfen zerkleinerte Fleisch wird gekuttert und durch den Zusatz von Kochsalz und Kutterhilfsmitteln, wie Phosphat, Lactat, Acetat, Taträt und Citrat wird das Wasserbindungsvermögen des Bräts gesteigert. Die Salze dieser schwachen Säuren erhöhen den pH-Wert der Masse und binden entquellend wirkende Kationen. Starke Temperaturerhöhungen beim

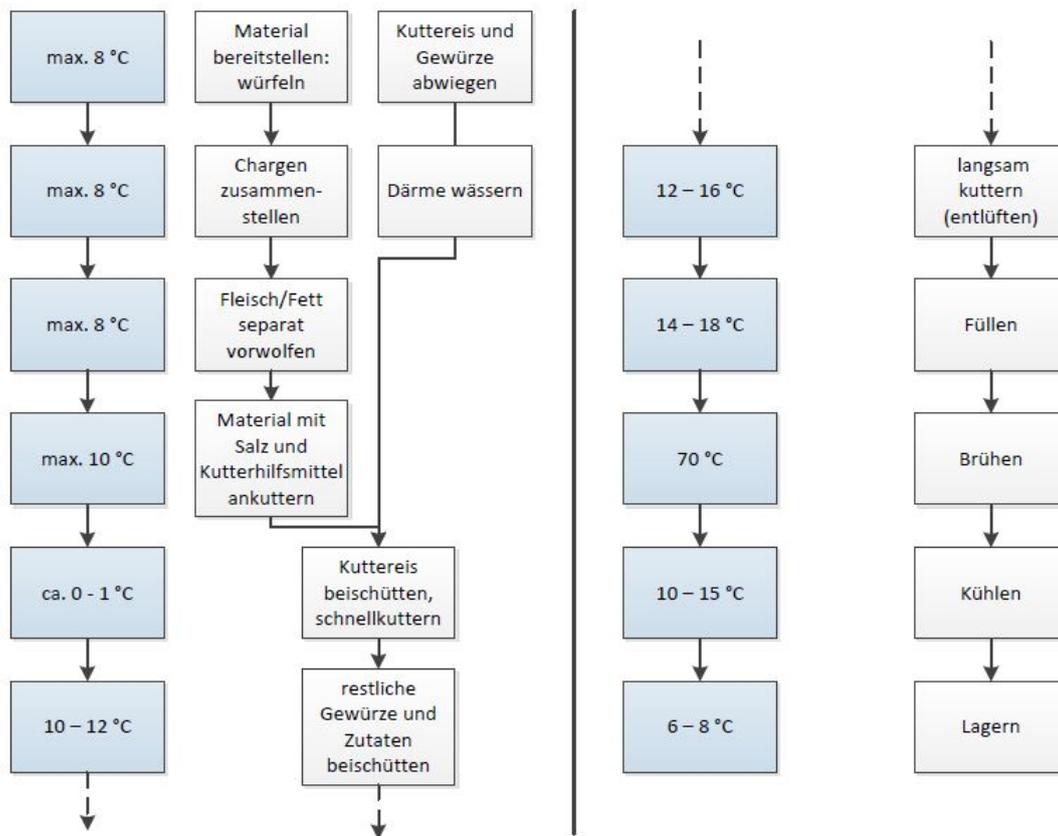


Abbildung 2.12: Produktionsschema von Brühwurst mit den entsprechenden Temperaturbereichen nach [94]

Kuttern verringern das Wasserbindungsvermögen, so dass die Temperatur gezielt durch den Zusatz von Eis, Eiswasser oder flüssigem Stickstoff niedrig gehalten wird. Dem Brät werden bei der Herstellung Pökelfstoffe und Pökelfhilfsstoffe wie beispielsweise Natriumnitrit zugesetzt, wodurch aus dem natürlichen Fleischfarbstoff Myoglobin das stabilere leuchtend rote Nitrosylmyoglobin gebildet wird (siehe auch Kapitel 2.3.3). Das zuvor aufgeschlossene Muskelprotein koaguliert während des Erhitzungsprozesses zusammenhängend, so dass die Wurst schnittfest wird und auch nach einer nochmaligen Erhitzung schnittfest bleibt. Die denaturierte Form des Nitrosylmyoglobins ist rosarot und typisch für Brühwurst und Kochschinken.

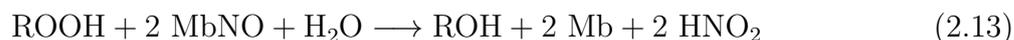
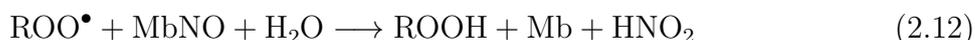
2.3.6 Funktionelle Eigenschaften des Nitrits in der Brühwurst

Bei der Herstellung von Brühwurst nimmt die Umrötung durch den Zusatz von Nitrit eine wichtige Rolle ein. Neben der Farbausbildung entsteht durch Nitrit auch das typische Pökellaroma. Außerdem besitzt Nitrit eine antimikrobielle Wirkung. Besonders effektiv schützt es vor dem sporenbildenden Bakterium *Clostridium botulinum*, welches durch die Bildung des Botulinumtoxins zu Lebensmittelvergiftungen führen kann [129]. Allerdings wird die mikrobiologische Stabilität nicht nur durch die Zugabe von Nitrit beeinflusst, auch andere

Faktoren wie der pH-Wert, der Gehalt an Kochsalz und anderer Reduktionsmittel sind zu beachten [167].

Der Mechanismus für den typischen Pökelgeschmack, der durch die Zugabe von Nitrit entsteht, ist noch nicht vollständig bekannt. Ein möglicher Grund für den geschmacklichen und geruchlichen Unterschied zwischen gepökelter und ungepökelter Wurst kann an der antioxidativen Wirkung des Nitrits liegen. Allerdings wird das typische Pökelaroma durch andere Antioxidantien nicht gebildet [148].

Nitrosylmyoglobin kann das Fleisch vor oxidativen Veränderungen schützen. Die Fettsäureperoxyradikale ROO^\bullet werden durch das Nitrosylmyoglobin unter Bildung von Myoglobin und salpetriger Säure abgefangen (Gl. 2.12 und 2.13). Durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln wie Ascorbat kann die salpetrige Säure zu NO reduziert werden, so dass wieder MbNO gebildet werden kann [21, 152].



Neben all den positiven Effekten (Pökelfarbe, Pökelaroma, antimikrobielle und antioxidative Wirkung) ist die Zugabe von Nitrit zur Umrötung auch kritisch zu betrachten, da sich im Produkt kanzerogene Nitrosamine bilden können. Diese können durch die Reaktion von Nitrit mit freien Aminosäuren und Aminen entstehen. Durch den Zusatz von Ascorbat kann die Bildung von Nitrosaminen reduziert werden [74]. Allerdings ist es sehr schwierig, die endogenen Faktoren, wie den Gehalt an freien Aminosäuren im Fleisch zu kontrollieren. Deshalb sollte bei der Produktion der Gehalt an Nitrat und Nitrit auf ein Minimum reduziert werden, so dass die positiven funktionellen Eigenschaften erhalten bleiben und die negativen minimiert werden [129].

2.3.7 Lichtanfälligkeit von Fleischwaren

Nitrosylmyoglobin und auch die denaturierte Form des Nitrosylmyoglobins sind sehr empfindlich gegenüber Licht und Sauerstoff [116]. Nitrosylmyoglobin absorbiert Licht zwischen 300 und 650 nm mit Absorptionsmaxima bei 421, 548 und 579 nm. Wenn diese beiden Farbpigmente oxidiert werden, entsteht ein grau-bräunlicher Farbkomplex, der unter anderem aus Metmyoglobin besteht [8, 115]. In Abb. 2.13 ist die Veränderung des Absorptionsspektrums von Nitrosylmyoglobin bei der Photooxidation aufgezeigt. Die typischen Absorptionsmaxima bei 548 und 579 nm verschwinden und bei 503 nm und im Bereich zwischen 605 und 660 nm bilden sich zwei Absorptionsbanden, die typisch für Metmyoglobin sind. Diese Oxidation und damit einhergehende Verfärbung von Wurstwaren durch Licht wird auch als Vergrauung bezeichnet [28]. Durch den Abbau des antioxidativen Nitrosylmyoglobins kann es neben der Farbänderung auch zu einer erhöhten Anfälligkeit für Oxidationen kommen [119]. Bei der lichtinduzierten Photooxidation von ungeröteten Wurstwaren ist die Vergrauung unabhängig vom Gehalt an CO_2 in der Schutzgasverpackung. Bei der thermischen Oxidation

hingegen kann die Vergrauung durch höhere CO_2 -Gehalte reduziert werden [117].

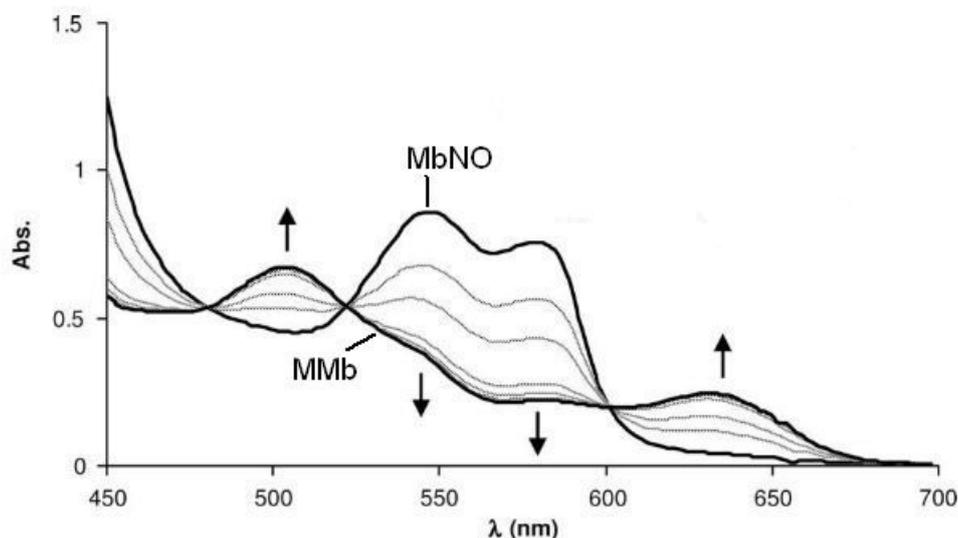


Abbildung 2.13: Photooxidation von Nitrosylmyoglobin zu Metmyoglobin bei Belichtung mit 436 nm über 80 min nach [122]

Andersen und Skibsted (1992) haben die Oxidationsrate von Nitrosylmyoglobin in wässriger Lösung bestimmt und festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Oxidation hauptsächlich vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur abhängig ist. Die Quantenausbeute der lichtinduzierten Reaktion von Nitrosylmyoglobin zu Metmyoglobin in luftgesättigter wässriger Lösung bei 5°C ist geringfügig abhängig von der Wellenlänge des Lichts ($6,9 \cdot 10^{-3}$ mol/Einstein bei 254 nm und $4,3 \cdot 10^{-4}$ mol/Einstein bei 546 nm). Sie ist außerdem proportional zum Sauerstoffpartialdruck und steigt mit zunehmender Viskosität an [8].

Møller et al. (2002) haben die Photooxidation bei definierten Wellenlängen (366, 436 und 546 nm) mit geringeren Sauerstoffkonzentrationen (0,1, 0,5 und 1,0 % O_2) in einer mit 20 % CO_2 / 80 % N_2 gesättigten wässrigen Nitrosylmyoglobin-Lösung untersucht. In der Umgebung, die der Schutzgasatmosphäre einer MAP-Verpackung für Brühwurst nachempfunden ist, ist die Photooxidationsrate linear abhängig vom Sauerstoffgehalt und zeigt nur eine geringe Wellenlängenabhängigkeit [116]. Pryor et al. (1997) und Møller et al. (2002) vermuten, dass das CO_2 in dem Gasgemisch zur Sättigung der wässrigen Nitrosylmyoglobinlösung durch die Bildung von Carbonat-Anion-Radikalen die Vergrauung beschleunigt [116, 135]. Außerdem ist es möglich, dass durch die lichtinduzierte Dissoziation von NO oder NO^- vom Nitrosylmyoglobin freie radikalische Reaktionen initiiert werden, welche die Vergrauung der Brühwurst beschleunigen [116].

Munk et al. (2010) beschreiben den Mechanismus des photochemischen Abbaus von Ni-

trotylmyoglobin zu Metmyoglobin und vergleichen diesen mit dem thermischen Abbau von Nitrosylmyoglobin nach Møller und Skibsted (2004)[118]. In Abb. 2.14 sind die Reaktionsmechanismen graphisch gegenübergestellt. Die Photooxidation und die thermische Oxidation unterscheiden sich im ersten Schritt durch die Dissoziation des NO^\bullet vom MbNO . Bei der Photooxidation wird die Energie $h\nu$ dafür durch die Photonen übertragen. Das NO^\bullet konkurriert mit dem O_2 um die Bindung am Fe^{II} , da die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen $k \sim 1,7 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für NO^\bullet und $k \sim 1,4 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für O_2 relativ ähnlich sind. Jongeward et al. (1988) beschreiben die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Wiederbindung des NO^\bullet an das Häm-Eisen mit $k \sim 1,6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und für O_2 mit $k \sim 2,9 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, so dass die Bindung des NO^\bullet dominieren müsste [83]. Trotzdem wird auch Oxymyoglobin (MbO_2) gebildet, das ebenfalls ein Reaktionsprodukt des zweiten Reaktionsschrittes bei der thermischen Oxidation ist. Es wird vermutet, dass noch ein weiterer Reaktionsschritt möglich ist (3. Schritt bei der photochemischen Oxidation in Abb. 2.14), eine spin-erlaubte Reaktion zwischen O_2 und NO^\bullet , wodurch ein Nitrosyldioxyld-Radikal ONOO^\bullet in der Tasche des Häms gebildet wird. Durch die Größe verhindert das Nitrosyldioxyld-Radikal ONOO^\bullet das Eindringen von Sauerstoff in die Häm-Tasche, so dass eine weitere Bildung von Oxymyoglobin verhindert wird. Der alternative Reaktionsweg wäre eine Elektronenübertragung vom Häm-Eisen auf das Nitrosyldioxyld-Radikal ONOO^\bullet , wodurch stabiles Nitrat gebildet wird und das Häm-Eisen dann in oxidiert Form vorliegt [122]. Die oxidierte Form des Häm-Eisens ist Metmyoglobin und ist, wie schon in Kap. 2.3.3 beschrieben, grau-bräunlich und für die Vergrauung der Wurst verantwortlich.

Die oberflächliche Vergrauung von gepökelten Wurstwaren kann schon innerhalb weniger Stunden auftreten, wenn Licht und kleinste Mengen an Sauerstoff vorhanden sind. Møller et al. (2000) haben in ihrer Studie den kritischen Sauerstoffgrenzwert für Kochschinken mit 1 mbar ermittelt, wenn der Kochschinken unter Leuchtstoffröhren mit 1000 lx gelagert wurde [115]. In der Praxis ist es oftmals problematisch den Restsauerstoffgehalt in MAP-Verpackungen unter 1 mbar zu halten. Beim Aufschneiden der Fleisch- und Wurstwaren kann sich Sauerstoff an der Oberfläche anlagern oder zwischen den Scheiben eingeschlossen werden, so dass dieser erst nach dem Verpacken in den Kopfraum übergeht und für Oxidationen zur Verfügung steht. Außerdem ist es aus verpackungstechnischer Sicht, durch die hohen geforderten Stückzahlen in der Produktion, relativ zeit- und kostenintensiv den gesamten Sauerstoff aus der Verpackung zu verdrängen.

Die Verwendung von Verpackungsmaterial mit einer geringen Sauerstoffdurchlässigkeit, sowie vorevakuieren in Kombination mit einer 4-5 tägigen Dunkellagerung kann die Vergrauung auch während der Lichtexposition im Verkaufsregal minimieren [5]. Allerdings ist die Dunkellagerung aufgrund der benötigten Lagerfläche und des erhöhten Zeitaufwands kostenintensiv [115].

In Vakuumverpackungen hat sich der Einsatz von CO_2 oder N_2 zum Spülen und zum Abpacken mit leichtem Überdruck, um den Sauerstoff aus der Vakuumverpackung zu verdrängen bzw. den ausgasenden Sauerstoff durch einen leichten Überdruck zu „verdünnen“, bewährt

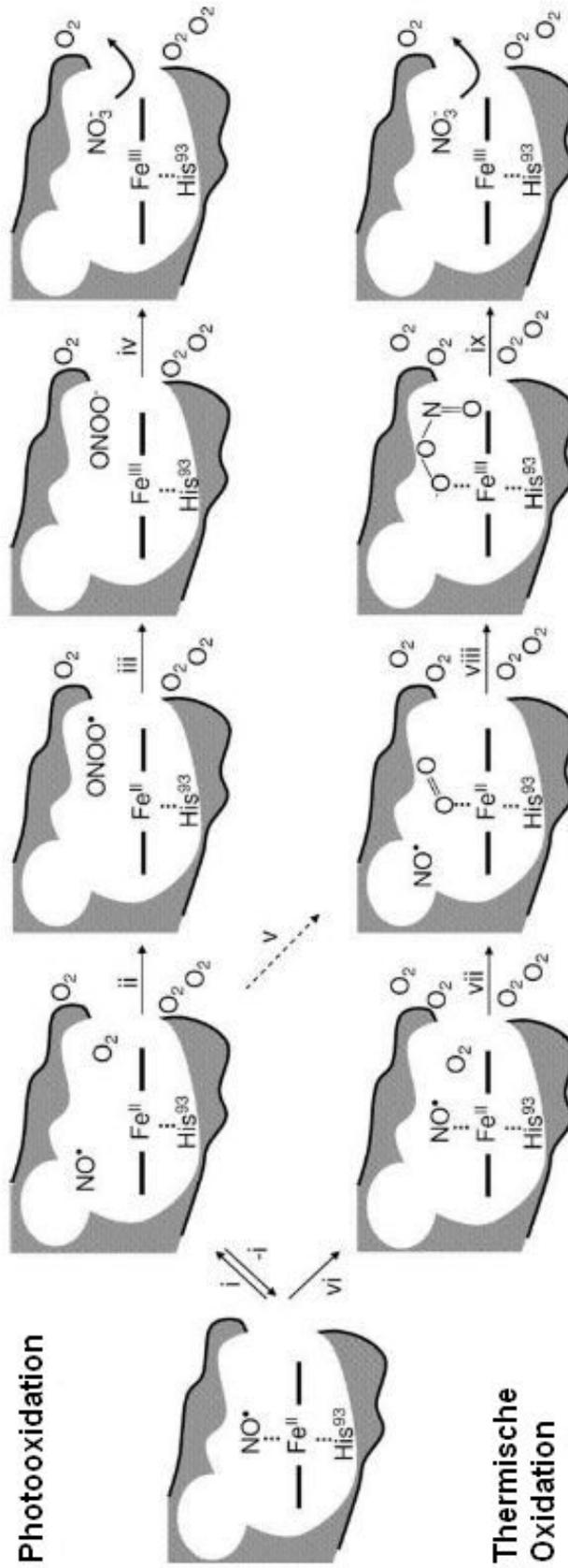


Abbildung 2.14: Mechanismus der aeroben Photooxidation von MbNO im Vergleich zur thermischen Oxidation nach [118, 122]

und verringert die Vergrauung [6].

Sauerstoffscavenger, die aktiv den Sauerstoff in der Verpackung reduzieren, können ebenfalls die Vergrauung von umgeröteten Wurstwaren verhindern. Allerdings sind Sauerstoffscavenger in vielen Ländern vom Kunden nicht akzeptiert und je nach Restsauerstoffgehalt in der Verpackung ist ebenfalls eine Dunkellagerung notwendig, um dem Scavenger genug Zeit zu geben, den Sauerstoff vollständig zu absorbieren [7, 63].

Eine weitere Möglichkeit um umgerötete Wurstwaren vor der Vergrauung zu schützen liefert die Verpackung selbst. Eine lichtundurchlässige Verpackung würde die lichtinduzierte Oxidation verhindern. Jedoch werden Produkte eher gekauft, wenn der Kunde das Produkt vor dem Kauf visuell begutachten kann. Deswegen werden Wurstwaren meistens in transparenten oder teiltransparenten Verpackungen angeboten [58, 65].

Nitrosylmyoglobin absorbiert Licht im Bereich von 300 bis 650 nm. Eine weitere Option, um die Produkte zu schützen, wäre es, die emittierte Strahlung der Lampen, die in diesem Bereich auf das Produkt auftrifft zu minimieren. Eine Verringerung der Helligkeit der Lampen wäre ebenfalls denkbar, hat aber den Nachteil, dass es für den Verbraucher angenehmer und attraktiver ist, wenn die Verkaufsauslagen hell beleuchtet sind [142]. Der Einsatz von farboptimierten Lampen für Fleischauslagen ist eine weitere Möglichkeit, die Ziel dieser Arbeit war und die im Ergebnis und Diskussionsteil noch weiter erläutert und diskutiert wird [31].

2.4 Licht

2.4.1 Optische Grundlagen

Unter dem Begriff Licht versteht man im Allgemeinen den engen Bereich der elektromagnetischen Wellen zwischen den Wellenlängen von ca. 380 bis 780 nm, der im menschliche Auge einen Sinneseindruck auslöst. Dieser Bereich wird auch als sichtbares Spektrum (VIS) bezeichnet und wird im kurzwelligen Bereich vom Ultravioletten Licht (UV), welches eine Wellenlänge von 100 bis 380 nm aufweist, abgegrenzt und im langwelligen Bereich vom Infraroten Licht (IR), welches von 780 nm bis 1 mm reicht [128].

Nach den zuerst von Planck (1900) und Einstein (1905) aufgestellten Prinzipien wird Licht in Form einzelner Lichtquanten (Photonen) emittiert und absorbiert [69, 71]. Die Energie E_{Ph} eines Lichtquants (Gl. 2.14) ist nach Einstein proportional zu der Frequenz ν der Welle und dem Planckschen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ W/s}^2$ [128]. Die Frequenz ist der Quotient der Lichtgeschwindigkeit $c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ und der Wellenlänge λ . Die Anzahl von Lichtquanten, die einem Mol entspricht, wurde zu Ehren Albert Einsteins mit der Hilfsmaßeinheit „Einstein“ benannt [69].

$$E_{Ph} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.14)$$

Emission entsteht durch eine Umordnung der äußeren Ladungen der Elektronenwolke. Normalerweise nehmen die Elektronen immer das niedrigste Energieniveau (Grundzustand) ein. Wenn auf das Atom Energie z.B. durch Zusammenstoß mit einem anderen Atom, Elektron oder Photon, übertragen wird, werden die Elektronen in ein höheres Energieniveau angehoben. Die Anregungsenergie entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen dem Grund- und angeregtem Zustand. Wenn das Elektron wieder in den Grundzustand zurückgeht, meistens nach ca. 10^{-9} bis 10^{-8} s, kann die freiwerdende Energie in Form von Wärme, Licht oder durch Übertragung auf andere Atome abgegeben werden. Wenn die Energieübertragung in Form von Licht erfolgt, also ein Photon emittiert wird, spricht man von Lumineszenz. Die Energie dieses Photons entspricht meist der zuvor zugeführten Anregungsenergie [69]. Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind besondere Formen der Lumineszenz. Bei der Fluoreszenz wird die aufgenommenen Energie unmittelbar (innerhalb von 10^{-7} s) nach der Energieübertragung wieder abgegeben. Das emittierte Photon ist energieärmer als das anregende Photon. Tritt dieser Effekt zeitlich verzögert auf (bis zu mehreren Stunden), spricht man von Phosphoreszenz [69].

2.4.2 Radiometrie und Photometrie

Die Messung und Bewertung von elektromagnetischer Strahlung kann radiometrisch und photometrisch erfolgen. Die Radiometrie ist eine rein physikalische Messung, während die Photometrie eine physiologisch-physikalische Messung ist, da die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für verschiedene Wellenlängen mit berücksichtigt wird [128].

Radiometrische Größen

Die radiometrischen grundlagenphysikalischen Größen, die für die Charakterisierung des Energieinhaltes der elektromagnetischen Strahlung verwendet werden, beziehen sich auf alle Wellenlängen. Um sie von den photometrischen Größen zu unterscheiden, werden sie mit dem Index e gekennzeichnet.

Die Strahlungsenergie Q_e [J] einer Strahlungsquelle wird in Form von elektromagnetischen Wellen abgegeben. Der Strahlungsfluss Φ_e ist die differentielle Energiemenge, die pro Zeitspanne von elektromagnetischen Wellen transportiert wird (Gl. 2.15).

Die Strahlungsflussdichte $d\Phi$, also die gesamte Leistung der eingehenden elektromagnetischen Energie, die auf eine Oberfläche dA trifft, wird als Bestrahlungsstärke E_e (Gl. 2.16) bezeichnet und ist in der vorliegenden Arbeit die wichtigste variable Größe der verwendeten Leuchtmittel [128]. $E_{e\lambda}$ ist die Bestrahlungsstärke, die bei einer bestimmten Wellenlänge auf eine Oberfläche auftrifft (Gl. 2.17).

$$\Phi_e = \frac{dQ_e}{dt} \quad \text{mit} \quad [\Phi_e] = \text{W} \quad (2.15)$$

$$E_e = \frac{d\Phi_e}{dA} \quad \text{mit} \quad [E_e] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (2.16)$$

$$E_{e\lambda} = \frac{d\Phi_{e\lambda}}{dA} \quad \text{mit} \quad [E_{e\lambda}] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{nm}} \quad (2.17)$$

Der Abstand zur Strahlungsquelle hat einen Einfluss auf die Bestrahlungsstärke. Die Bestrahlungsstärke einer Punktquelle nimmt mit $1/r^2$ ab [69].

Strahlungsdurchgang durch Medien

Elektromagnetische Strahlung kann von Medien absorbiert, transmittiert oder reflektiert werden. Wenn Strahlung von einer Fläche reflektiert wird, ist die Stärke der Reflexion abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche, von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel der Strahlung und kann durch den Reflexionsgrad beschrieben werden. Raue Oberflächen reflektieren die Strahlung diffus in alle Richtungen, wohingegen an glatten Oberflächen der Einfallswinkel des einfallenden Strahls gleich dem Reflexionswinkel des reflektierten Strahls ist [145].

Der Reflexionsgrad berechnet sich näherungsweise wie folgt:

$$\rho \approx \left(\frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (2.18)$$

Dabei beschreibt n die Brechzahl des Mediums, aus dem die Strahlung austritt und n' die Brechzahl des anderen Mediums (siehe auch Abb. 2.15). Der Reflexionsgrad ist bis ca. 30° unabhängig vom Einfallswinkel, so dass für kleine Einfallswinkel Gleichung 2.18 gültig ist. Bei Glas-Luft-Flächen kann man von einem Reflexionsgrad von 4 bis 6 % ausgehen [144].

Die Transmission, also der Durchgang der Strahlung durch ein Medium, ist in Abb. 2.15 am Beispiel einer Glasscheibe dargestellt. Der auftreffende Strahlungsfluss Φ_0 teilt sich beim Durchgang durch ein Medium in verschiedene Strahlungsflüsse auf. An den Grenzflächen von Medien mit unterschiedlicher optischer Dichte kommt es zur teilweisen Reflexion (Φ_{r1} und Φ_{r2}) und im Medium zur Absorption (Φ_a). Die Ausprägung der Absorption und Reflexion ist wellenlängenabhängig und kann durch spektrale Kennzahlen (photometrisch und radiometrisch) beschrieben werden.

Die Differenz zwischen auftreffendem Strahlungsfluss $(\Phi_\lambda)_0$ und durchgehendem Strahlungsfluss $(\Phi_\lambda)_t$ wird mittels des spektralen Transmissionsgrades $\tau(\lambda)$ beschrieben (Gl. 2.19). Der spektrale Gesamtreflexionsgrad $\rho(\lambda)$ ist die Summe der spektralen Reflexion an den Grenzflächen (Gl. 2.20). Der spektrale Absorptionsgrad $\alpha(\lambda)$ beschreibt den von der Glasscheibe absorbierten Strahlungsfluss (Gl. 2.21). Die Summe des reflektierten, absorbierten und transmittierten Strahlungsflusses ist gleich dem auffallenden Strahlungsfluss, da keine Energie verloren gehen kann [144].

$$\tau(\lambda) = \frac{d\Phi_t}{d\Phi_0} = \frac{(\Phi_\lambda)_t}{(\Phi_\lambda)_0} \quad (2.19)$$

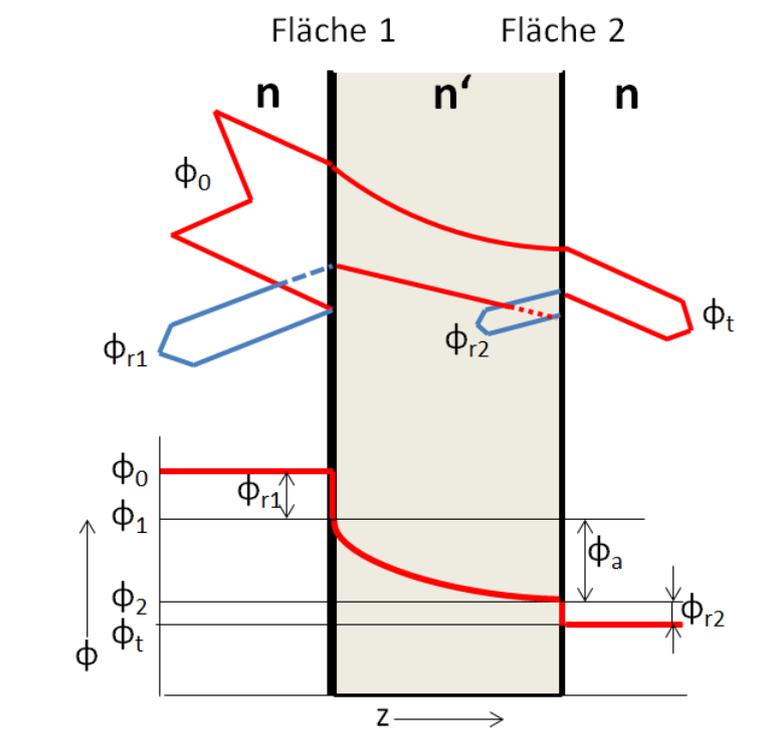


Abbildung 2.15: Strahlungsfluss beim Durchgang durch eine Glasscheibe nach [145]

$$\rho(\lambda) = \frac{d\Phi_r}{d\Phi_0} = \frac{(\Phi_\lambda)_r}{(\Phi_\lambda)_0} = \frac{(\Phi_\lambda)_{r1} + (\Phi_\lambda)_{r2}}{(\Phi_\lambda)_0} \quad (2.20)$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{d\Phi_a}{d\Phi_0} = \frac{(\Phi_\lambda)_\alpha}{(\Phi_\lambda)_0} \quad (2.21)$$

Photometrische Größen

Die photometrischen Größen beschränken sich nur auf den sichtbaren Anteil des optischen Spektrums. Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für verschiedene Wellenlängen (siehe Abb. 2.16) wird berücksichtigt. Die radiometrischen und photometrischen Größen können durch Gleichung 2.22 in Beziehung gesetzt werden, dabei ist $K(\lambda)$ die absolute spektrale Empfindlichkeit für monochromatische Strahlung der Wellenlänge λ [145]. Die photometrischen Äquivalente zu den radiometrischen Größen sind in Tab. 2.2 aufgeführt [128].

$$\text{photometrische Größe} = K(\lambda) \cdot \text{radiometrische Größe} \quad (2.22)$$

Das menschliche Auge besitzt im Gegensatz zu einem Photodetektor keine konstante spektrale Empfindlichkeit, daher ist die Nachweisempfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen unterschiedlich. Die Empfindlichkeit des Auges ist auch nicht bei jedem Menschen gleich,

Tabelle 2.2: Übersicht einiger photometrische Äquivalente zu den radiometrischen Größen

Radiometrische Größen			Photometrische Größen		
Bezeichnung	Symbol	Einheit	Bezeichnung	Symbol	Einheit
Strahlungsenergie	Q_e	J	Lichtmenge	Q	lm s
Strahlungsfluss	$\Phi_e = \frac{d\Phi_e}{dt}$	W	Lichtstrom	Φ	lm
Bestrahlungsstärke	$E_e = \frac{d\Phi_e}{dA}$	W/m ²	Beleuchtungsstärke	$E = \frac{d\Phi}{dA}$	lx oder lm/m ²

deshalb wurde durch die DIN 5031 der relative spektrale Helligkeitsempfindlichkeitsgrad festgelegt (Abb. 2.16) [56].

Der photoptische spektrale Hellempfindlichkeitsgrad $V(\lambda)$ (für das Tagsehen) des helladaptierten menschlichen Auges hat die maximale Empfindlichkeit bei der gelb-grünen Wellenlänge bei 555 nm. Wenn es dunkler wird, verschiebt sich die maximale Empfindlichkeit zum Grünen hin. Der skoptische spektrale Hellempfindlichkeitsgrad $V'(\lambda)$ (für das Nachtsehen) hat sein Maximum bei 507 nm. Unter hellem Tageslicht ist das Auge somit im grünen Spektralbereich am empfindlichsten. Um einen Reiz im Auge auszulösen ist nur ein geringer Strahlungsfluss zur Erregung der Zapfen, welche für das Helligkeitsehen verantwortlich sind, notwendig. Im roten und blauen Spektralbereich ist die Empfindlichkeit viel geringer als im grünen Bereich [127].

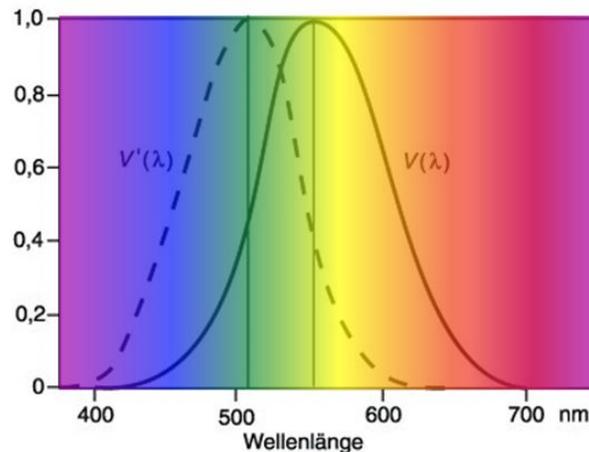


Abbildung 2.16: Relativer spektraler Hellempfindlichkeitsgrad des menschlichen Auges für photoptisches Sehen $V(\lambda)$ und skoptisches Sehen $V'(\lambda)$ nach DIN 5031 [56]

2.4.3 Farbwahrnehmung

Die Farbwahrnehmung oder Farbempfindung eines Gegenstands ist eine subjektive, physiologische und psychologische Reaktion des Menschen auf die verschiedenen Wellenlängenbereiche zwischen 380 bis 780 nm. Die Farbigkeit ist dabei keine Eigenschaft des Lichts selbst,

sondern sie wird durch die Sinneswahrnehmung im Auge, die Weiterleitung über die Nervenbahnen und der Reizverarbeitung im Gehirn, hervorgerufen [69]. Weißes Licht erscheint im menschlichen Auge als weiß, obwohl es ein Gemisch aller Farben des sichtbaren Spektrums ist. Ein Farbeindruck entsteht, wenn Lichtquanten bestimmter Energie des sichtbaren Spektrums von Molekülen absorbiert werden. Wenn ein Teil des polychromatischen Lichts einer Lichtquelle von einem Objekt absorbiert wird und ein anderer Teil reflektiert, dann kommt es zu einem farbigen Sinneseindruck im Auge.

2.4.4 Farbtemperatur

Die Farbe einer Lichtquelle kann durch die Farbtemperatur beschrieben werden und wird über die Temperatur eines Planckschen Strahlers oder Schwarzen Körpers definiert. Ein Schwarzkörperstrahler ist eine idealisierte thermische Strahlungsquelle, die die gesamte auftreffende elektrische Strahlungsenergie, unabhängig vom Einfallswinkel oder Wellenlänge, vollständig absorbiert [128]. Wird ein Schwarzer Strahler langsam erhitzt, durchläuft dieser einen Farbverlauf von rot über weiß ins bläuliche. Dieser Farbverlauf wird auch als Black-Body-Curve oder Planckscher Kurvenzug in der Normfarbtafel dargestellt (siehe Abb. 2.17). Das bedeutet, dass eine Lichtquelle mit einer bestimmten Farbtemperatur annähernd den gleichen Farbeindruck erzeugt und annähernd die gleiche Farbart hat, wie ein Schwarzer Strahler der gleichen Temperatur [145].

2.4.5 Farbmessung

Die Farbe und die spektrale Verteilung des sichtbaren Lichts haben einen großen Einfluss auf die vom menschlichen Auge wahrgenommenen Farben. Um die Farbe von Objekten zu bestimmen wird bei der Farbmessung der Anteil der reflektierten und transmittierten Strahlung vom Objekt gemessen. Um eine reproduzierbare Messung durchzuführen wurde für Farbmessungen die Normlichtart D65 mit einer Farbtemperatur von 6504 K festgelegt [23].

Je nach Art und Menge der Farbpigmente im Objekt ändert sich die Absorption der auftreffenden Strahlung und somit auch die Reflexion. Die Reflexion kann über die Wellenlänge aufgetragen und daraus ein Reflexionsfaktor $R(\lambda)$ berechnet werden. Die Reflexionskurve ist somit der „farbige Fingerabdruck“ des zu vermessenden Objektes. Um Farben konkret zu beschreiben oder zwei Objektfarben miteinander vergleichen zu können, müssen die Reflexionskurven durch mathematische Umformungen in Zahlen transformiert werden [23].

Die CIE (Internationale Beleuchtungskommission) hat 1931 die Tristimulus Farbwerte X, Y, Z etabliert. Diese basieren auf der Annahme, dass jede Farbe aus den 3 Grundfarben Rot, Grün und Blau besteht. Jede wahrnehmbare Farbe definiert sich somit durch die XYZ-Werte, die auch als Farbvalenz bezeichnet werden (Gl. 2.23). Dabei berechnen sich die Werte aus der spektralen Strahlungsverteilung $S(\lambda)$ der Lichtquelle, der spektralen Reflexion $R(\lambda)$

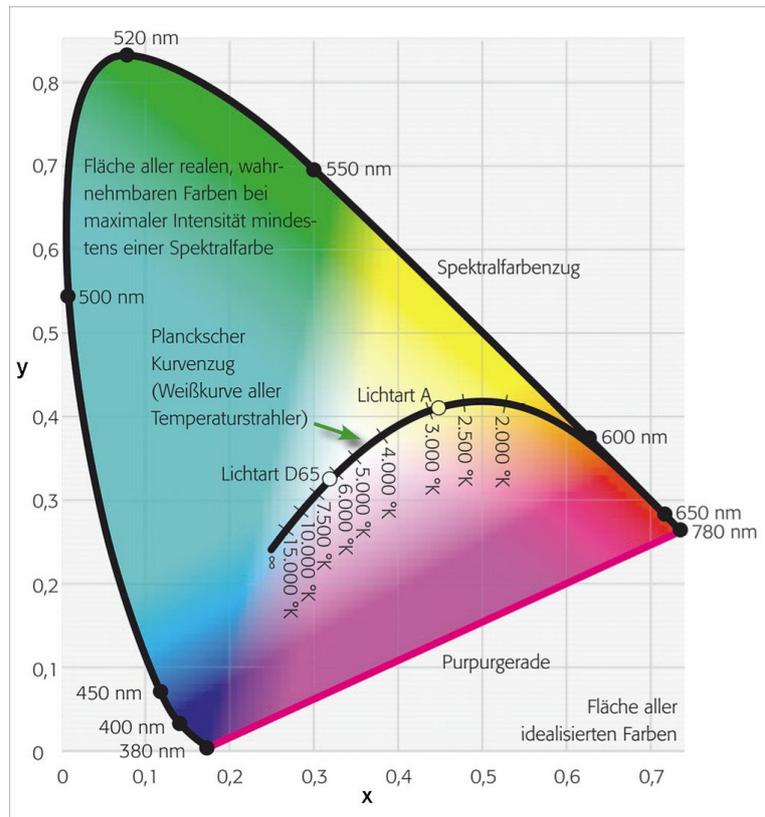


Abbildung 2.17: CIE-Normfarbtafel mit Planckschen Kurvenzug nach [51]

des Objektes und den drei Augenempfindlichkeitskurven $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ im Wellenlängenbereich von 380 bis 700 nm [23].

$$\begin{aligned} X &= \sum S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \\ Y &= \sum S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \\ Z &= \sum S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \end{aligned} \tag{2.23}$$

Anhand dieser drei Farbwerte (X, Y, Z) können alle Farben in einem Farbraum dreidimensional dargestellt werden. Um die vom Betrachter wahrgenommenen Farben auch zweidimensional darzustellen, wurde die CIE-Normfarbtafel (Abb. 2.17) entwickelt. Die Farbvalenz wird in Farbart, durch die Formeln 2.24 in x und y Koordinaten (Farbort), und Helligkeit aufgespalten. Dadurch ist eine zweidimensionale Darstellung mit der Normfarbtafel möglich [23, 145].

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \end{aligned} \tag{2.24}$$

Der Farbraum der Normfarbtafel (siehe Abb. 2.17) ist parabelförmig und die Spektralfarben

mit der höchsten Sättigung werden am Rand der Parabel dargestellt, alle anderen Farben befinden sich innerhalb der Parabelfläche. Ein Nachteil dieser Darstellung im Normvalenzsystem ist, dass ein visuell gleicher Farbunterschied bei verschiedenen Farbarten nicht die gleichen Abstände besitzt. Daher wurden noch weitere Farbsysteme eingeführt. Ein weit verbreitetes Farbsystem ist das CIE-Lab-System (siehe Abb. 2.18). Die Farbvalenz (X, Y, Z) wird nach Gl. 2.25 in das Lab-Farbsystem umgeformt. X_n, Y_n und Z_n sind die Tristimulus-Werte für Ideales Weiß.

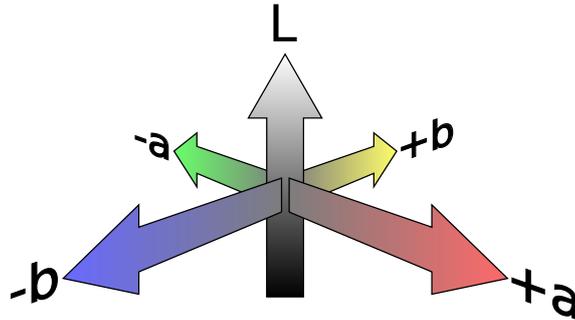


Abbildung 2.18: Dreidimensionaler CIE-Lab-Farbraum [82]

$$\begin{aligned} L^* &= 116(Y/Y_n)^{1/3} \\ a^* &= 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \\ b^* &= 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Um Farbunterschiede zweier Objekte im dreidimensionalen CIE-Lab-Farbraum zu bestimmen wird der Wert ΔE berechnet (Gl. 2.26 und 2.27). Δ beschreibt jeweils den Unterschied zwischen der Referenz (r) und der Probe (p).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.26)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L_p^* - L_r^*)^2 + (a_p^* - a_r^*)^2 + (b_p^* - b_r^*)^2} \quad (2.27)$$

2.5 Künstliche Beleuchtung

In den letzten Jahrzehnten gab es enorme Veränderungen im Bereich der künstlichen Beleuchtung. Bessho & Shimizu (2012) beschreiben diese Entwicklung als vier Generationen-Modell. Die erste Generation wird durch die einfache Glühbirne dargestellt, die Leuchtstofflampen werden als zweite Generation bezeichnet, darauf folgend die HID-Lampen (engl. High Intensity Discharge Lamps, Hochdruckentladungslampen) und die vierte und neueste Generation stellen die LEDs dar [25].

Lampen formen die zugeführte Energie zum Teil in Strahlungsenergie um. Dabei wird zwischen Temperaturstrahlern und Lumineszenzstrahlern unterschieden. Temperaturstrahler,

wie die Glühbirne, wandeln die zugeführte Energie zunächst in Wärme um. Dadurch fangen die Elektronen an zu schwingen und senden Photonen aus. Die Lichtausbeute einer 220 V Haushaltsglühbirne ist sehr gering und liegt etwa bei 14 lm/W, da ein Großteil der Energie in Infrarotstrahlung umgesetzt wird. Lumineszenzstrahler, wie Leuchtstoffröhren, Gasentladungslampen oder Leuchtdioden speichern die zugeführte Energie unmittelbar als potentielle Energie der Elektronen und geben sie als Strahlung wieder ab, wodurch die Lichtausbeute größer ist. Die Lichtausbeute einer Röhrenleuchtstofflampe liegt bei 50 bis 100 lm/W, da so gut wie keine Infrarotstrahlung erzeugt wird [145].

2.5.1 Leuchtstoffe

Die Erzeugung von Licht erfolgt in fast allen Entladungslampen durch Leuchtstoffe. Leuchtstoffe (engl. phosphors) sind für gewöhnlich Feststoffe die Energie in elektromagnetische Strahlung umwandeln [26]. In Leuchtstofflampen ist es ihre Aufgabe, Photonen der Anregungsenergiequelle zu absorbieren und in anderen meist energieärmeren Wellenlängenbereichen zu emittieren (Fluoreszenz).

Abbildung 2.19 zeigt das Energieniveauschema eines Leuchtstoffs bei der Anregung durch UV-Licht. Die Entladungsstrahlung des UV-Quants hebt das Elektron des Leuchtstoff in ein angeregtes Niveau. Von dort fällt das Elektron unter Aussendung eines längerwelligen Lichtquants in ein Zwischenniveau und schließlich strahlungslos in den Grundzustand zurück [145].

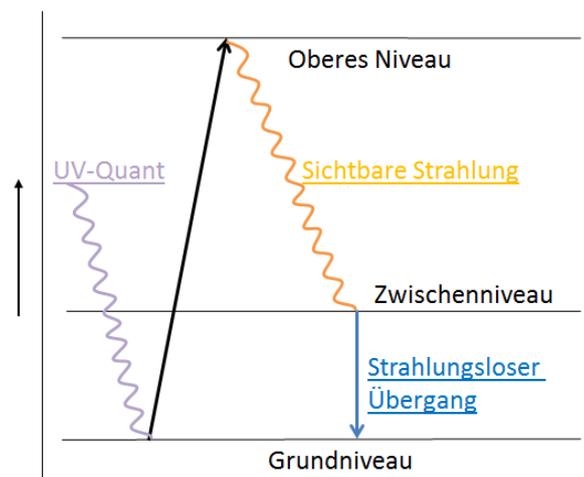


Abbildung 2.19: Energieniveauschema bei der Anregung eines Leuchtstoffs nach [145]

Die Farbwiedergabe, also die Fähigkeit, die Farbe eines beleuchteten Gegenstandes möglichst natürlich wieder zu geben, ist ein Qualitätsparameter für Leuchtmittel. Als Maß dafür gibt es den Farbwiedergabeindex CRI. Es ist ein Vergleichswert, welcher auf einer Farbreferenzskala aus acht Testfarben basiert. Einen CRI von 50-95 weisen Entladungslampen mit Leuchtstoffen als UV-Konverter auf. Dabei ist der CRI jedoch sehr von der Art der Leuchtstoffe

abhängig. Bei der Auswahl der Leuchtstoffe in den Lampen gilt es, einen guten Kompromiss zu finden, da eine Kombination von Linienemittern eine hohe Lichtausbeute bringt, während Breitbandemitter eine bessere Farbwiedergabe aufweisen. Zudem ist der CRI sehr stark von der spektralen Position des Emissionsmaximums abhängig [85, 102].

2.5.2 Lampen

Handelsbeleuchtung allgemein

Für die Ausleuchtung von Verkaufsräumen und Verkaufstheken im Einzelhandel spielt die Energieeffizienz und Lichtqualität der eingesetzten Lampen eine große Rolle. Die Eigenfarbe der Lebensmittel kann durch eine spezielle Beleuchtung hervorgehoben werden, so dass die Waren für den Kunden attraktiver aussehen und der Konsument durch die angenehme Atmosphäre zum Kauf angeregt wird. Durch die unterschiedlichen spektralen Zusammensetzungen des Lichts dieser produktspezifischen Lampen, können bei einer transparenten oder teiltransparenten Verpackung Wechselwirkungen mit dem Produkt auftreten.

Bosset et al. (1994) schreiben, dass die extrinsischen Faktoren wie das Lichtspektrum und die Intensität der Beleuchtung, der Winkel des Lichteinfalls, der Abstand zur Lichtquelle sowie die Lichttransmission und die Sauerstoffpermeation durch die Verpackung großen Einfluss auf die Haltbarkeit von Lebensmittel haben [32]. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Lampenarten genauer beschrieben.

Tageslichtleuchtstoffröhren

Tageslichtleuchtstoffröhren gehören zur Gruppe der Lumineszenzstrahler, genauer zu den Niederdruck-Entladungslampen. Der Leuchtkörper ist ein mit einem Tropfen Quecksilber und einem reaktionsträgen Edelgas, meistens Argon oder ein Gemisch aus Argon und Krypton, gefülltes Glasrohr, welches an der Innenseite mit einem Leuchtstoff beschichtet ist. An den Enden des Glasrohres befinden sich Elektroden aus Wolfram, die zum Aufbau eines elektrischen Feldes im Inneren des Glasrohres dienen. Die Stromzufuhr erfolgt durch ein Vorschaltgerät. Durch einen kurzen Spannungsstoß wird ein Teil der Quecksilberatome ionisiert. Dadurch kann Strom (ca. 200 bis 400 mA) von der einen Elektrode zur anderen fließen. Bei Raumtemperatur ist das Quecksilber flüssig, aber es stellt sich durch die Zündung ein Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase ein. Die anderen Gase weisen einen geringen Druck auf, wodurch die Erzeugung eines Plasmas begünstigt wird.

Bei der Entladung werden ca. 66 % der eingetragenen elektrischen Energie in Quecksilberlinienstrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm umgewandelt. 10 bis 20 % der eingetragenen Energie wird in Emission mit 185 nm umgewandelt [102, 161]. Die emittierte UV-Strahlung regt den Leuchtstoff auf der Innenseite des Glasrohres an und dieser beginnt im sichtbaren Spektrum zu fluoreszieren. Dadurch wird ein Großteil der UV-Strahlung in sichtbares Licht umgewandelt [161].

Je nach Zusammensetzung des Leuchtstoffs kann die Farbe des Lichts reguliert werden. In den 70er Jahren wurden die Seltene Erden Leuchtstoffe entdeckt. Das war der Beginn der

sogenannten Triphosphor-Leuchtstoffröhren. Sie weisen 3 Hauptemissionsbanden bei ungefähr 450 nm im blauen, 545 nm im grünen und bei ca. 610 nm im roten Spektralbereich auf. Dadurch kann ein CRI von 80-85 erreicht werden [102].

Die sogenannten Fünfbandenleuchtstoffe haben 5 Hauptemissionsbanden, die sehr nah aneinander liegen und somit das gesamte sichtbare Spektrum besser abdecken. Dadurch entsteht der Eindruck eines kontinuierlichen Spektrums, was zu einer besseren Farbwiedergabe mit einem CRI von ≥ 90 führt, allerdings ist die Effizienz geringer als bei den Triphosphor-Leuchten.

Leuchtstoffröhren können eine Mischung unterschiedlicher Leuchtstoffzusammensetzungen enthalten, wodurch Farbtemperaturen von 3000 bis 6500 K entstehen. Die Lichtfarbe kann somit von Kaltweiß bis Warmweiß variiert werden [102, 160].

Farboptimierte Leuchtstoffröhren

Farboptimierte Leuchtstoffröhren sind genauso aufgebaut wie Tageslichtleuchtstoffröhren, allerdings mit einer anderen Leuchtstoffzusammensetzung. Die Leuchtstoffe emittieren, abgestimmt auf die Farbe des zu beleuchteten Objektes, stärker im roten oder gelben Spektralbereich, je nach dem, ob z.B. Wurstwaren oder Milchprodukte beleuchtet werden.

Hochdruck-Entladungslampen

Hochdruck-Entladungslampen (HID-Lampen - engl. High Intensity Discharge) gehören zur Gruppe der Gasentladungslampen und bestehen aus einem gasgefüllten röhrenförmigen Entladungsgefäß aus Quarzglas. An den beiden Röhrenenden sind zwei Elektroden aus Wolfram angebracht, die zum Aufbau eines elektrischen Feldes im Inneren der Röhre dienen. Sofort nach Anlegen der Spannung ist die Stromdichte so hoch, dass direkt beim Start die Niederdruck-Entladung in eine Bogenentladung übergeht. Der Betriebsdruck bei den Hochdrucklampen liegt im stationären Zustand bei 10 bis 100 bar. Die Lampen werden mit unterschiedlichen Gasen betrieben. Als Startergas wird meistens Argon oder Krypton verwendet. Es dient dazu die Lampen zu erwärmen und die anderen Komponenten der Lampenfüllung zu verdampfen. Das Hauptgas ist meistens Quecksilber, da es einen hohen Wirkungsgrad aufweist.

In den meisten HID-Lampen, wie auch in den Hochdruck-Natriumdampflampen, sind noch weitere Elemente wie Natrium, Scandium, Dysprosium, Cäsium oder ähnliche verarbeitet, da sie effizientere Strahler im VIS Bereich sind. Durch den Einsatz dieser Metalle und Seltenen Erden unterscheiden sich die HID-Lampen von den Leuchtstofflampen. Die Gasentladung erzeugt direkt sichtbares Licht, so dass dieses nicht erst umgewandelt werden muss. Dadurch sind die Energieverluste der HID-Lampen geringer als bei den Leuchtstoffröhren. HID-Lampen haben eine gute Farbwiedergabe mit einem CRI von ≥ 90 und können Farbtemperaturen um 5200 K erreichen [59, 60].

LEDs

LEDs (engl. light-emitting diodes) oder auch Leuchtdioden sind einfache Halbleiterbauelemente, die das Licht eines diskreten Spektrums emittieren, sobald eine Gleichspannung angelegt wird. Durch Anlegen der Spannung verringert sich die Potentialschwelle zwischen p- und n-dotiertem Halbleiter und es kommt zum Elektronenübergang vom Valenzband ins Leitungsband.

Durch den Bandabstand des direkten Halbleiters wird die Wellenlänge des emittierten Lichts bestimmt. Unter Bandabstand oder Bandlücke versteht man den energetischen Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband des Halbleiters. Wenn ein Elektron vom Leitungsband zurück ins Valenzband fällt, spricht man von Rekombination. Es wird zwischen strahlungslosen und strahlenden Übergängen unterschieden. Bei direkten Halbleitern wird die bei der Rekombination freiwerdende Energie durch einen direkten Übergang meist in Form von Photonen abgegeben, also eine strahlende Rekombination [145].

Da keine Elektronen in dem Energiebereich zwischen den beiden Bändern angeregt werden können, muss die Energie des emittierten Photons die Energie der Bandlücke überschreiten. Blaue Leuchtdioden benötigen demnach Bandabstände von ca. 3 eV und Infrarot-LEDs hingegen nur 1,5 eV. Deswegen kann von einem Halbleitermaterial nur ein diskretes Spektrum emittiert werden, was bedeutet, dass das emittierte Licht nur einer bestimmten Farbe im elektromagnetischen Spektrum entspricht [145]. Die Lichtfarbe wird durch die Wahl des Halbleitermaterials für die p- und n-Schicht sowie durch Art und Konzentration der Dotieratome bestimmt. In Abb. 2.20 sind typische Halbleitermaterialien mit Photonenenergien, Bandabständen, ihrer Wellenlänge und zugehörigen Lichtfarbe aufgetragen.

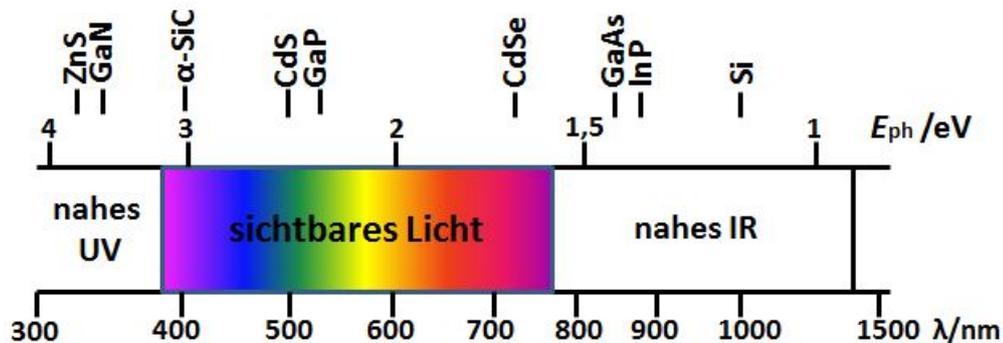


Abbildung 2.20: Photonenenergie und Wellenlänge optischer Strahlung mit den Bandabständen gebräuchlicher Halbleiter nach [106]

Weißes Licht, ohne den Einsatz eines Leuchtstoffs, direkt aus einem LED-Chip zu generieren ist bisher nicht möglich. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten weißes Licht mittels LEDs zu erzeugen. Abb. 2.21a zeigt die dichromatische Variante, bei der blaue und gelbe LEDs verwendet werden und sich daraus weißes Licht ergibt. Die am häufigsten angewendete Variante ist der Einsatz von blauen Indium-Gallium-Nitrid (InGaN) LEDs, welche mit einem gelben

Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) Leuchtstoff beschichtet sind [24]. In Abb. 2.21b ist als weitere Variante die Erzeugung von weißem Licht mit roten, grünen und blauen LEDs sowie die Verwendung von UV-LEDs und einem Dreifarbenleuchtstoff, welcher im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittiert, aufgezeigt.

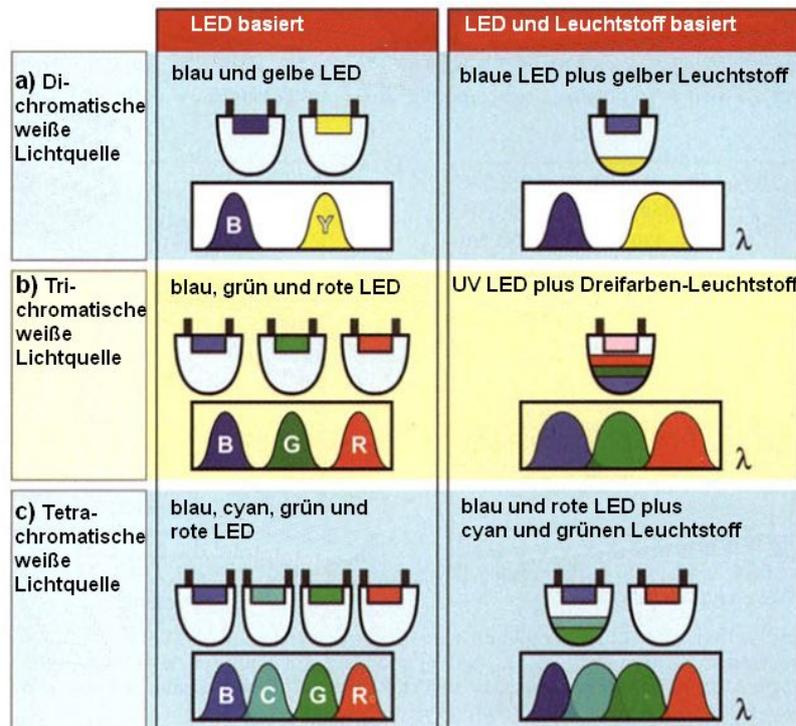


Abbildung 2.21: Übersicht über die Möglichkeiten der Erzeugung von weißem Licht mittels LED nach [146]

LEDs, die mit einem Leuchtstoff beschichtet sind, damit wie bei der Leuchtstofflampe die kurzwellige Strahlung in sichtbares Licht umgewandelt wird, weisen häufig Energieverluste von 10 bis 30% auf. Mit LEDs, welche mit drei optimierten LED-Chips betrieben werden, ist es möglich die gleiche Lichtausbeute einer 60 W Glühbirne mit 3 W zu erzeugen [146]. Um eine noch bessere Farbwiedergabe zu erlangen, können auch 4 farbige LEDs eingesetzt werden (siehe Abb. 2.21c), dabei wird eine cyanfarbige zu den roten, grünen und blauen LEDs hinzugefügt. Um die gleiche Lichtfarbe mit einer Leuchtstoffbeschichtung zu erzeugen wird eine blaue LED eingesetzt, welche mit einem cyan und grünen Leuchtstoff beschichtet ist, und zusätzlich eine rote LED zugeschaltet [146].

Die LED-Technologie bietet einige Vorteile gegenüber den „älteren“ Beleuchtungsgenerationen. LEDs zeichnen sich durch eine hohe Lichtausbeute und einen hohen Wirkungsgrad aus und sind somit energiesparend, haben eine lange Lebensdauer, eine geringe Größe, eine breite Farbpalette und können bei tiefen Temperaturen betrieben werden. Zudem enthalten sie kein umwelt- und gesundheitsgefährdendes Quecksilber, haben nur eine sehr geringe UV- und IR-Emission, sind leicht dimmbar und sind relativ resistent gegen Stöße und hohe

Luftfeuchtigkeit [25]. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich mit der LED-Technologie farbiges Licht einfach und dynamisch steuern lässt und somit ganz neue Anwendungsfelder eröffnet werden können. Die Entwicklungen der letzten Jahre und die Prognosen für die nächsten Jahre deuten darauf hin, dass sich diese Technologie weiter verbessern wird. Folglich können die Herstellungskosten weiter gesenkt werden, der Wirkungsgrad weiter erhöht und die Lichtqualität durch die Weiter- bzw. Neuentwicklung der Leuchtstoffe und Optimierung der LED-Chips verbessert werden [11, 48, 123, 130].

2.6 Verpackung

2.6.1 Verpackungsfunktionen

Lebensmittelverpackungen werden aus unterschiedlichen Materialien hergestellt, wie z.B. Glas, Metall, Kunststoff und Papier. All diese Stoffe haben unterschiedliche Eigenschaften und Funktionen. Da die Produkte bei uns im Einzelhandel von überall aus der Welt kommen, hat die Verpackung die Aufgabe, das Produkt während des Transports, während der Lagerung, während der Auslage im Supermarkt bis hin zum Verzehr durch den Konsumenten, zu schützen [131, 137].

Die Verpackung muss außerdem den rechtlichen Anforderungen entsprechen, welche in Gesetzen, Regeln, Vorschriften, Richtlinien und Normen des Verpackungsrechts verankert sind [27, 34]. Robertson (2012) beschreibt die vier Hauptfunktionen einer Verpackung als: Umhüllung, Schutz, Convenience und Kommunikation [137]. Die Verpackung sollte zum leichteren Transport dienen und außerdem die Lebensmittel vor äußeren Einflüssen schützen. Äußere Einflüsse können z.B. Wasser, Wasserdampf, Gase, Gerüche, Mikroorganismen, Licht, Schmutz, Erschütterungen oder Vibrationen sein [137].

Das Verpackungsmaterial kann zur Information und Kommunikation mit dem Kunden dienen, z.B. durch die Angabe des Haltbarkeitsdatums, der Nährwertangaben oder durch ein auffälliges Erscheinungsbild die Aufmerksamkeit des Kunden auf sich ziehen. Durch ein Logo oder einer besonderen Verpackungsgeometrie kann die Verpackung zur Wiedererkennung beim Kunden beitragen und somit das Marketing des Produktes unterstützen [108, 177].

Modified Atmosphere Packaging (MAP) ist eine Art des Verpackens, bei der die Atmosphäre in der Verpackung durch ein Schutzgas oder Schutzgasgemisch ersetzt wird um die Produkte länger haltbar zu machen. Auch die Vakuumverpackung wird zur Gruppe der MAP-Verpackungen gezählt [108].

Weitere Entwicklungen gehen in Richtung aktiver und intelligenter Verpackungssysteme. Unter aktiver Verpackung versteht man Verpackungssysteme, die aktiv die Atmosphäre in der Verpackung verändern, z.B. durch die Bindung von Ethylen in Obst- und Gemüseverpackungen, durch Sauerstoffscavenger oder durch die Einbringung von CO₂ oder Ethanol um das Mikroorganismenwachstum zu minimieren. Die Beschichtung des Verpackungsmaterials mit antimikrobiellen Substanzen oder die Verwendung von Verpackungsmaterial, welches se-

lektiv nur bestimmte Gase permeieren lässt, sind weitere Formen der aktiven Verpackung [61, 137, 147].

Unter intelligenten Verpackungen versteht man Verpackungen, die Indikatoren enthalten, die den Verbraucher über die Qualität oder Haltbarkeit der Produkte informiert. Time-Temperature-Indikatoren (TTIs) messen beispielsweise die Temperatur über der Lagerzeit und können z.B. durch Farbveränderungen anzeigen, ob die Produkte zu hohen Temperaturen ausgesetzt waren, die die Haltbarkeit im Vergleich zu den optimalen Lagerbedingungen reduzieren [147, 164, 169]. Gasindikatoren zeigen an, ob die Schutzgasatmosphäre z.B. in MAP-Verpackungen noch ausreichend ist um die angegebene Haltbarkeit der Produkte zu ermöglichen [112, 137].

In Japan und den USA werden aktive und intelligente Verpackungen bereits häufig eingesetzt, in Europa ist die Zulassung, der Preis und auch die Skepsis der Verbraucher gegenüber diesem Verpackungstyp oftmals ein Hindernis um diese Verpackungen am Markt zu etablieren [34, 137]. Durch Weiterentwicklung der Kunststoffe für Lebensmittelverpackungen eröffnen sich immer weiter neue Möglichkeiten die Lebensmittel länger haltbar zu machen.

2.6.2 Verpackungsmaterial

Konservendosen und Glasbehälter werden für Gase, Gerüche oder Wasserdampf als annähernd undurchlässig beschrieben, wohingegen papierbasierte Verpackungen als durchlässig bezeichnet werden. Kunststoffe haben in Abhängigkeit vom Polymer unterschiedliche Durchlässigkeiten für diese Verbindungen [138]. Kunststoffe, die häufig in Verpackungen Verwendung finden sind in Abb. 2.22 mit ihren jeweiligen Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten aufgetragen.

Je nach Empfindlichkeit der verpackten Produkte sollte das Verpackungsmaterial so ausgewählt werden, dass es den Produkten den jeweils erforderlichen Schutz bietet.

Kaffeesahneverpackungen

Kaffeesahne wird in Deutschland in Glas, Polystyrol (PS) und Polypropylen (PP)-Verpackungen angeboten. Die Portionspackungen werden aus PS hergestellt. Ataktisches PS ist ein amorpher Kunststoff und ist relativ steif und spröde. Durch den Zusatz von Synthetik kautschuk bei der Polymerisation kann High Impact Polystyrene (HIPS), ein Kunststoff, der im Gegensatz zum ataktischen PS opak und vom Material her sehr stabil ist, gewonnen werden. HIPS eignet sich gut zum Thermoformen. Die beiden Kunststoffe PS und HIPS weisen eine hohe Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit auf [99, 137]. Die Portionspackungen werden tiefgezogen und nach dem Füllen mit einem Aluminiumdeckel verschweißt, so dass die Kaffeesahne nicht auslaufen kann [137]. Darüber hinaus schützt der Aluminiumdeckel die Kaffeesahne vor dem direkten Lichteinfall durch die Handelsbeleuchtung.

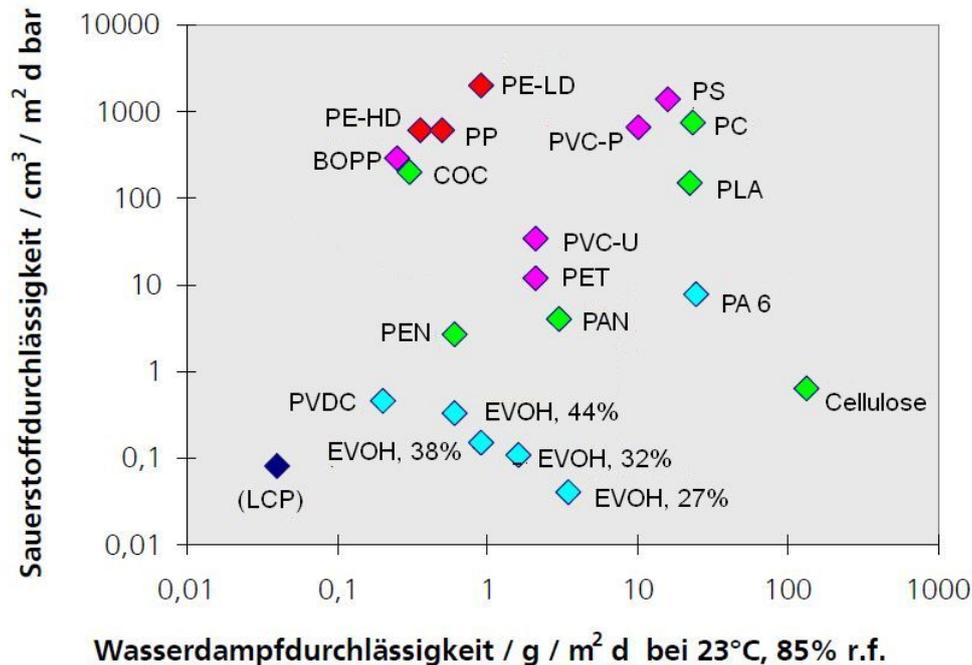


Abbildung 2.22: Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten bei 23 °C und 100 µm Foliendicke für Massenkunststoffe (rot, magenta) und spezielle Verpackungskunststoffe nach [99]

Die Kaffeesahne-Kännchen werden aus PP gefertigt. PP gehört ebenfalls zu den Standardkunststoffen. Die am häufigsten eingesetzte Form ist das isotaktische PP. Es weist eine hohe kristalline Struktur auf, ist relativ steif und sehr beständig gegen Hitze und Lösungsmitteln. Es kann blasgeformt oder im Spritzgussverfahren verarbeitet werden [137]. Die Kaffeesahne wird nach dem Formen durch den offenen Boden in die Kännchen gefüllt, welche anschließend mit einem Aluminiumdeckel versiegelt werden. Im Vergleich zu PS hat PP eine geringere Wasserdampfdurchlässigkeit und eine etwas niedrigere Sauerstoffdurchlässigkeit [99].

Eine weitere Verpackungsvariante für Kaffeesahne ist die Glasflasche. Glas ist ein amorphes Material bestehend aus einem Oxidnetzwerk mit Silicium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium [137]. Glas ist temperaturbeständig und hat gute optische Eigenschaften. Es lässt einen Großteil des sichtbaren Lichts durch. Die Kaffeesahne-Glasflaschen werden nach dem Füllen mit einem Aluminiumdeckel mit Drehverschluss verschlossen. Die Glasflasche ist sauerstoff- und wasserdampfdurchlässig. Nur durch den Verschluss, bzw. die Dichtung des Verschlusses, kann ein minimaler Austausch zwischen der Umgebung und dem Inneren der Glasflasche stattfinden [137].

Durch die Art der Verpackung ergeben sich zum Teil unterschiedliche Haltbarkeiten. Produkte die nach dem Verpacken noch hitzebehandelt werden, sind länger haltbar als aseptisch abgepackte Produkte [34]. Bei lichtempfindlichen Produkten spielen die Transmissionseigen-

schaften der Verpackung für Licht und Sauerstoff zudem eine wichtige Rolle.

Brühwurstverpackungen

Brühwurst wird als Stückware in Kunststoff- oder Naturdärmen in einer Umverpackung angeboten. Die zweite Angebotsform ist aufgeschnitten in transparenten, thermogeformten Trays oder Weichpackungen mit Deckelfolie und hohen Barriereigenschaften in Schutzgasatmosphäre abgepackt. Das Schutzgas bestehend aus 20 bis 30 % CO₂ und 70 bis 80 % N₂ soll die Brühwurst durch den CO₂-Anteil mikrobiologisch stabilisieren. N₂ fungiert als Stützgas, um das Zusammenfallen der Verpackung zu verhindern, wenn sich das CO₂ im Produkt löst oder das CO₂ durch das Verpackungsmaterial heraus permeiert. Darüber hinaus soll durch das Schutzgas der Sauerstoff aus der Verpackung verdrängt werden, da schon geringste Mengen zum Qualitätsverlust der Brühwurst führen können [108]. Deswegen ist es auch äußerst wichtig, dass durch das Verpackungsmaterial möglichst wenig Sauerstoff von Außen in die Verpackung permeieren kann.

Die thermogeformten Trays oder Weichpackungen bestehen üblicherweise aus: Trägerfolie/Barriere/Heißsiegelschicht. Als Trägerfolie wird meistens PA oder PP verwendet. Als thermoformbare Barrierschicht eignet sich EVOH oder PVDC. Die geläufigste Heißsiegelschicht besteht aus PE. Die Deckelfolien sind häufig analog dazu aufgebaut. Die Heißsiegelschichten sind oftmals so aufeinander abgestimmt, dass die Dichtigkeit gegeben ist, aber ein Öffnen durch „Peelen“ möglich ist [34]. Aufgrund der guten Barriereigenschaften des EVOH oder PVDC wird ein Eindringen des Sauerstoffs von Außen weitestgehend verhindert und das Schutzgas in der Verpackung gehalten [138].

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Kaffeesahne

Die Versuche in Kap. 4.1 wurden mit handelsüblicher Kaffeesahne durchgeführt. Eine Übersicht über die verwendeten Produkte ist in Tab. 3.1 dargestellt. Die Kaffeesahne wurde vom Großmarkt bezogen. Das vom Hersteller angegebene Mindesthaltbarkeitsdatum betrug bei allen Proben mindestens noch 12 Wochen. Die Kaffeesahne war im Großmarkt zusätzlich in Umkartons verpackt, so dass die Produkte bis dato vor Licht geschützt waren, bevor die eigentlichen Lagerversuche durchgeführt wurden. Da in dunkel gelagerter Kaffeesahne keine Qualitätsveränderungen im relevanten Zeitraum von maximal zwei Wochen beobachtet wurden, war für die Lagerstudie nicht relevant, wie groß der zeitliche Abstand zwischen Produktion und Beginn der Lagerversuche exakt war.

Tabelle 3.1: Detaillierte Angaben zur untersuchten Kaffeesahne

Produkt	Hersteller	Fettgehalt [%]	Verpackung/ Material	Inhalt [g]
Portionspackung	aro	10	Polystyrol mit Aluminiumdeckel	10
Kännchen	aro	12	Polypropylen, Boden aus Aluminium	200
Glasflasche	Saliter	10	Glasflasche mit Aluminiumdeckel	100

Im Hauptversuch wurde die Kaffeesahne in der Primärverpackung mit verschiedenen Handelsbeleuchtungen belichtet.

Die Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne wurde im Nebenversuch separat in Sauerstoffmesszellen (siehe 3.1.3) gemessen. Zur Bestimmung der Entwicklung flüchtiger Verbindungen mittels GC-MS (siehe 3.2.8) wurde die Kaffeesahne bei gleicher Temperatur und vergleichbaren Lichtintensitäten wie im Hauptversuch in 200 mL Erlenmeyerkolben gelagert.

3.1.2 Brühwurst

Die Versuche in Kap. 4.3 wurden mit handelsüblicher 800 g Stangen-Lyoner (Delikatess Lyoner, Gebirgsjäger, Hans Adler OHG, Deutschland) durchgeführt. Die Lyoner wurden vom Einzelhandel bezogen. Das vom Hersteller angegebene Mindesthaltbarkeitsdatum betrug bei allen Versuchsdurchläufen ca. 4 Wochen. Die Zutaten dieser Lyoner waren: 80 % Schweinefleisch, Trinkwasser, Speisesalz, Gewürze, Dextrose, Säureregulator, Natriumcitrate, Sta-

bilisator: Diphosphate; Antioxidationsmittel: Ascorbinsäure, Konservierungsstoff: Natriumnitrit. Die Lyoner war in einer nicht essbaren Wursthülle (PA-Verbund) abgepackt. Der Fettgehalt der Wurst lag bei 22 %. Davon waren 130 g/kg ungesättigte und mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Für die Versuche wurde die Wurst mit einer Aufschnittmaschine in 1 cm dicke Scheiben geschnitten und anschließend die Wursthülle entfernt. Die Lagerversuche wurden in Sauerstoffmesszellen als Modellverpackungen durchgeführt (siehe Kap. 3.1.3)

3.1.3 Modellverpackung

Ein Teil der Lager- und Belichtungsversuche wurde in Sauerstoffmesszellen, die als Modellverpackungen dienen, durchgeführt (siehe Abb. 3.1). Die Sauerstoffmesszellen, im Folgenden als Messzellen bezeichnet, dienen zur Bestimmung von Qualitätsveränderungen des Füllguts in Abhängigkeit von äußeren Parametern, wie Temperatur, Licht und Schutzgaszusammensetzung.

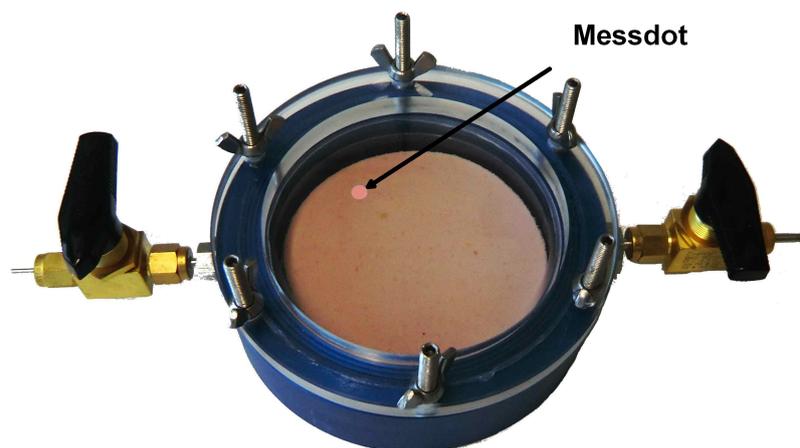


Abbildung 3.1: Sauerstoffmesszelle mit Brühwurst und PreSens Messdot

Die eloxierten, gasdichten Messzellen wurden durch spezielle transparente Deckel (PMMA oder Glas) mithilfe von Silikonfett luftdicht verschlossen und stellten somit ein weitgehend geschlossenes System dar. Die Lichttransmissionsspektren der Deckel sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die Glasdeckel waren bei Wellenlängen von ≤ 310 nm und die Acrylglasdeckel bei ≤ 350 nm annähernd lichtundurchlässig. Zwischen 310 bzw. 350 nm und 800 nm wurden ca. 90 % des einfallenden Lichts transmittiert. Durch zwei Ventile wurden Gase mit definierten Gaszusammensetzungen in die Messzelle geleitet. Im Inneren der Messzelle am transparenten Deckel wurde ein Sensor (Messdot) der Firma PreSens angebracht, mit dem der Sauerstoffpartialdruck gemessen werden konnte (siehe Abb.3.1 und Kap. 3.2.2).

Die Sauerstoffreaktion mit dem Füllgut wurde indirekt über die Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks im Kopfraum durch die PreSens Sauerstoffmesstechnik gemessen. Mittels dieses

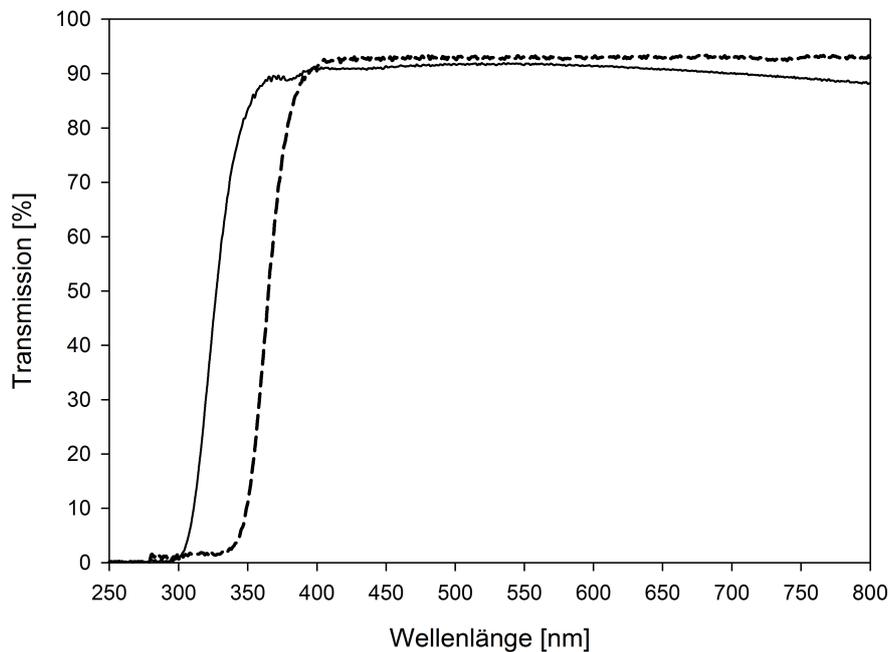


Abbildung 3.2: Lichttransmissionsspektren der Messzellendeckel aus Glas (—) und Acrylglas (PMMA) (---)

Messsystems war es möglich eine zerstörungsfreie Messung der Sauerstoffaufnahme der Proben im Inneren der Messzelle durchzuführen, ohne die Modellverpackung zu öffnen. Für die genaue Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs war die Kenntnis des Gasvolumens, der Sauerstoffpartialdrücke zu Beginn und während des Versuchs in der Messzelle, sowie die Kenntnis der Sauerstoff-Löslichkeit im Produkt Voraussetzung (siehe Kap. 3.2.2).

Der Einfluss unterschiedlicher Lampen und Wellenlängen auf das Füllgut konnte durch die transparenten Messzellendeckel mittels der Sauerstoffzehrung des Füllguts gemessen werden. Die Belichtungsversuche mit LEDs wurden mit Messzellendeckeln aus PMMA und die Versuche mit den anderen Handelsbeleuchtungen mit Glasdeckeln durchgeführt (siehe Kap. 3.1.4). Nach der Sauerstoffmessung konnten die Messzellen geöffnet und die Proben für weitere Messungen wie Farbe etc. verwendet werden.

Messzellen als Modellverpackung für Brühwurst

In den Messzellen kann der Sauerstoffgehalt genau eingestellt werden, was in einer Tiefzieh- oder auch Vakuumverpackung für aufgeschnittene Brühwurst oftmals schwierig ist. In einigen Studien wurde ein leichter Anstieg der Sauerstoffkonzentration nach dem Verpacken von Wurstwaren gemessen [100, 115]. In der vorliegenden Arbeit wurden, um solche Abweichungen im Kopfraum- und Gelöstsauerstoff auszuschließen und um den Einfluss von eingeschlossenem Sauerstoff z.B. zwischen zwei Scheiben, auszugleichen, die Messzellen mit

100 % Stickstoff gespült und 12 h dunkel bei 1 °C gelagert. Innerhalb dieser 12 h konnte der im Produkt gelöste Restsauerstoff und der eingeschlossene Sauerstoff in den Kopfraum übergehen. Anschließend wurden die Messzellen mit einem definierten Gasgemisch gespült und der Versuch bei 5 °C gestartet.

3.1.4 Handelsbeleuchtung

Die Belichtungsversuche wurden mit unterschiedlichen Leuchtmitteln durchgeführt (Tab. 3.1.4). Diese unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Funktionsweise und somit auch in ihren spektralen Eigenschaften. Die Spektren der einzelnen Leuchtmittel sind in den jeweiligen Unterkapiteln im Ergebnisteil dargestellt. Die Bestrahlungsstärken wurden über den Abstand der Proben zum Leuchtmittel eingestellt (0,3 bis 2,2 m). Die Intensitätsverteilung auf der belichteten Oberfläche wurde mit Hilfe eines Rasters mit 15 cm Punktabstand gemessen (siehe Kap. 3.2.1).

Die Kühltheken im Einzelhandel in Kap. 4.3.2 wurden ebenfalls mit diesem Raster mit einem Punktabstand von 15 cm auf der Auslageoberfläche ausgemessen.

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Lampen, den Herstellern sowie den Produktspezifikationen

Lampe	Leuchtmittelhersteller	Spezifikation
Tageslichtleuchtstoffröhre	OSRAM, Deutschland	Lumilux Cool Daylight, 30 W/865
farboptimierte Leuchtstoffröhre (Fleischwaren)	BÄRO, Deutschland	Basic Frischfarben-Leuchtstofflampe, Typ 30361, 36 W
farboptimierte Leuchtstoffröhre (Milchprodukte)	OSRAM, Deutschland	Lumilux Plus Interna, L 30 W/41-827
Hochdruck-Natriumdampfampe (Milchprodukte)	BÄRO, Deutschland	Carina-MBFL BÄRO Mini BFL 3320 50 W/825
Halogenmetallampflampe (Fleischwaren)	PHILIPS, Deutschland	MasterColour CDM-T-Elite 35 W/930; Leuchte: BÄRO Einbauleuchte Intara Caronda Basic mit UV-Filter
LED (Fleischwaren)	BÄRO, Deutschland	Food LED; Leuchte: BÄRO Einbauleuchte Intara Relanda
LED (Milchprodukte)	BÄRO, Deutschland	Ontero EC, 122 LED OvalBasic, max. 31 W
Deckenbeleuchtung Kühltheke Ruco Licht	PHILIPS, Deutschland	Master SDW-TG 50 W/ 825, Filterglas Ruco
Kühlthekenbeleuchtung, horizontal, von oben, IGLOO Typ Tobl 2,1W	OSRAM, Deutschland	Lumilux Cool Daylight, 58 W/865
Kühlthekenbeleuchtung vertikal, seitlich, IGLOO Typ KING 1,0DP-AT	OSRAM, Deutschland	Lumilux Cool Daylight, 58 W/865
Abmusterungsbox	BÄRO, Deutschland	Prototyp LED Box mit 6 verschiedenen Lichtfarben (blau: 452 nm, verde: 506 nm, grün: 520 nm, gelb: 590 nm, amber 620 nm, rot 635 nm)

3.1.5 Chemikalien und Apparaturen

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, Apparaturen und Hilfsmittel, soweit sie in Kap. 3 nicht genauer beschrieben, sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Chemikalienübersicht

Chemikalien	Reinheit [% _{w/w}]	Hersteller
Aceton	≥ 99,8	MERCK KGaA, Deutschland
Acetonitril	≥ 99,9	CHEMSolute [®] , Th. Greyer GmbH & Co.KG, Deutschland
Essigsäure	≥ 99,0	SIGMA-ALDRICH [®] , Deutschland
Hexanal	≥ 98,0	abcr GmbH, Deutschland
HPLC Wasser	100	CHEMSolute [®] , Th. Greyer GmbH & Co.KG, Deutschland
meta-Phosphorsäure	n.a.	MERCK KGaA, Deutschland
Myoglobin	≥ 90	SIGMA-ALDRICH [®] , Deutschland
Riboflavin	≥ 97	CARL ROTH GmbH & Co.KG, Deutschland
Gasgemische		
0,1 % _{v/v} O ₂ in N ₂		Linde AG, Deutschland
0,3 % _{v/v} O ₂ in N ₂		Linde AG, Deutschland
0,5 % _{v/v} O ₂ in N ₂		Linde AG, Deutschland
1 % _{v/v} O ₂ in N ₂		Linde AG, Deutschland
2 % _{v/v} O ₂ in N ₂		Linde AG, Deutschland
20 % _{v/v} O ₂ in N ₂		Linde AG, Deutschland

Tabelle 3.4: Übersicht der verwendeten Apparaturen und Materialien

Apparatur/Material	Spezifikation	Hersteller
Aufschnittmaschine	Euro 2500 Gastro	Gebr. Graef GmbH & Co. KG, Deutschland
Bördekappen	HS Sicherheitskappen	Macherey-Nagel GmbH & C. KG, Deutschland
Einwegspritzen	2 mL	Henke-Sass, Wolf GmbH, Deutschland
Eppendorf Caps	Safe Lock Tubes 2 mL	Eppendorf GmbH, Deutschland
Filter	Faltenfilter 602 H1/2	Schleicher & Schuell, Deutschland
Glasküvetten	Präzisionsküvette, Typ 100 OS	Hellma, Deutschland
Headspace Vials	20 mL, Crimp Top Vial	Thermo Scientific, USA
HPLC Vials	1,5 mL, Braunglas	VWR International GmbH, Deutschland
Mixer	KSW 3306	Clatronic, Deutschland
Pasteurpipetten	Glas	Brand GmbH & Co. KG, Deutschland
Pasteurpipetten	PE-LD 7 mL	VWR International GmbH, Deutschland
Petrischalen	92 x 16 mm	Sarstedt AG & Co., Deutschland
Schüttler	PSU-10i, Orbitaler Schüttler	Biosan, Lettland
Spritzenvorsatzfilter	PTFE, Porenweite: 0,45 µm	Berrytec GmbH, Deutschland
Thoma-Zählkammer	0,1 mm tief mit Deckglas	Paul Marienfeld GmbH & Co. KG, Deutschland
Vortexer	Vortex Genie 2	Scientific Industries, USA
Wägeschiffchen	PS naturfarben	Carl Roth GmbH & Co. KG, Deutschland
Zentrifuge	EBA 3S	Hettich, Deutschland
Zentrifugenröhrchen	15 mL, 120 x 17 mm PP	Sarstedt AG & Co., Deutschland

3.2 Messgeräte und Methoden

3.2.1 Messung der Emissionsspektren mittels Kompakt-Array-Spektrometer

Die emittierte Strahlung der Leuchtmittel wurde mit Hilfe des Kompakt-Array-Spektrometers CAS 140 CT-156 (Instrument Systems, Deutschland) gemessen. Die Einkoppeloptik leitet das Licht über einen Lichtleiter zu einem Photoelement aus Halbleitermaterial, das als photoelektrischer Empfänger für die Photonen dient. Die halbkugelförmige Einkoppeloptik ermöglicht die Messung von Flächenstrahlern, da auch seitliches Licht und Streulicht erfasst werden kann [166]. Über eine Glasfaser wird die Strahlung auf den Eintrittsspalt des Dioden-Array-Spektrometers gelenkt. Die Photonen treffen dort in Abhängigkeit der Wellenlänge auf ein lineares Array einzelner Photodioden, die proportional zur Zahl der auftreffenden Photonen ein Signal liefern. Die angegebene Messgröße ist die spezifische Bestrahlungsstärke in $\text{W}/\text{m}^2 \text{ nm}$ (siehe Kap. 2.4.2). Die Messdaten des Spektrums werden in Intervallen von $0,8 \text{ nm}$ angegeben. Der Messbereich für die einfallende Strahlung reicht von 300 bis 1100 nm . Das Gerät wurde mithilfe der SpecWin Light Software (Instrument Systems, Deutschland) gesteuert.

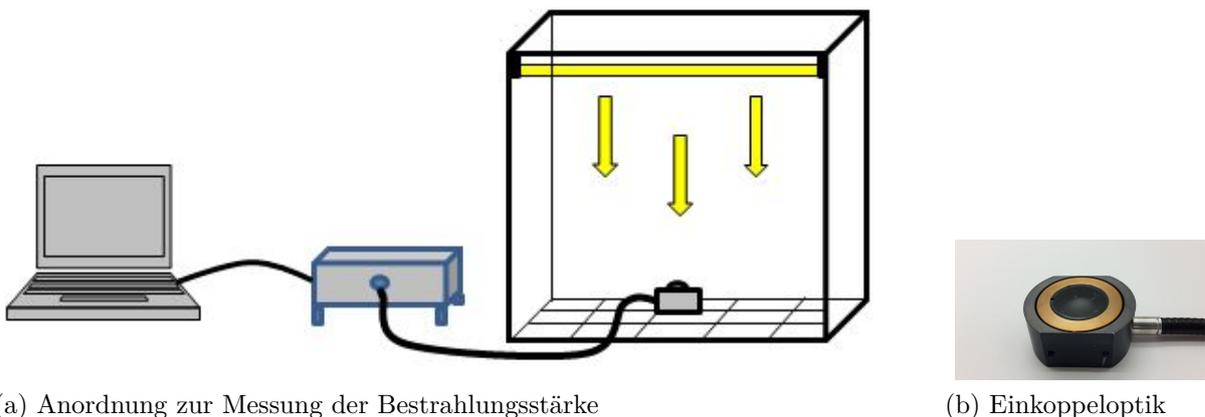


Abbildung 3.3: Kompakt-Array-Spektrometer a) und Einkoppeloptik b)

3.2.2 Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Gase in Messzellen

Sauerstoffmessgerät PreSens Fibox 3 für Kopfraummessung

Der Sauerstoffpartialdruck im Kopfraum der Messzellen wurde mithilfe des Fibox 3 LCD – trace (PreSens Precision GmbH, Deutschland) gemessen. Durch dieses nicht invasive Messsystem war es möglich, die Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks innerhalb eines geschlossenen Systems durch eine transparente Verpackung zu bestimmen ohne die Luftzusammensetzung in der Verpackung zu verändern. Ein Sensor (Messdot), der mit einem Lumineszenzfarbstoff ausgestattet ist, wurde dafür an die Innenseite der Verpackung angebracht. Die

Kalibrierdaten der Sensoren wurden bei jeder Messung in der Gerätesoftware hinterlegt. Für Sauerstoffgehalte zwischen 0 bis 100 % wurden PST 3 Messdots mit einer Detektionsgrenze von 15 ppb verwendet, für Sauerstoffgehalte < 4 % wurden PST 6 Messdots mit einer Detektionsgrenze von 1 ppb und einem Messbereich von 0 bis 4,2 % Sauerstoff verwendet.

Das Messprinzip beruht auf dem Effekt der sogenannten dynamischen Lumineszenz-Löschung durch Anwesenheit von molekularem Sauerstoff (Abbildung 3.4) [134]. Licht mit einer Anregungswellenlänge von 505 nm wird ausgehend vom Messgerät in Intervallen durch das Lichtleitfaserkabel auf den Messdot geleitet. Der Farbstoff wird durch die Photonen in einen angeregten Zustand überführt, aus dem er ohne Anwesenheit von Sauerstoff durch Lumineszenz wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Durch Kollision angeregter Farbstoffmoleküle des Messdots mit molekularem Sauerstoff als Quencher kann die Energie vom angeregten Farbstoff auf den Sauerstoff übertragen werden. Dadurch wird das Energieniveau des Sauerstoffs vom Grundzustand in den angeregten Tripletzustand angehoben. Durch den Energietransfer verringert sich die Intensität der emittierten Lumineszenz-Strahlung des Messdots und damit das Lumineszenzsignal. Bei höheren Sauerstoffgehalten verringern sich die Lumineszenzintensität und die Abklingzeit des Indikatorfarbstoffs.

Wenn der Sauerstoff von der Probe aufgenommen wird oder es zu oxidativen Reaktionen im Füllgut kommt, ändert sich der Sauerstoffpartialdruck im Inneren der Messzelle, das Lumineszenzsignal wird stärker und das Messgerät korreliert das Lumineszenzsignal mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle. Somit kann über einen längeren Zeitraum die Veränderung des Sauerstoffgehaltes gemessen werden, ohne dass das Messsystem geöffnet werden muss.

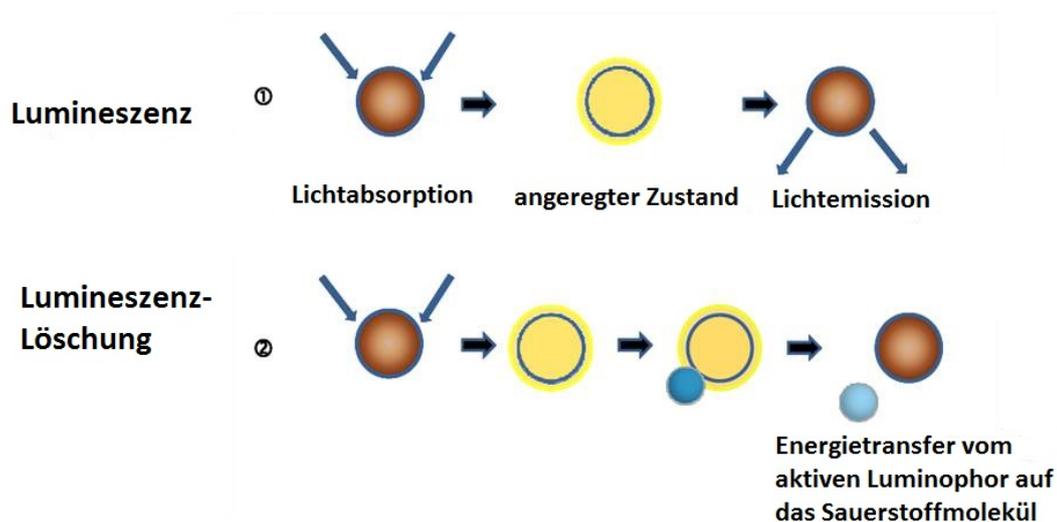


Abbildung 3.4: Optische Sauerstoff-Messprinzip basierend auf dem Effekt der „dynamischen Lumineszenz-Löschung“ durch molekularen Sauerstoff nach PreSens [134]

Kopfraumvolumenbestimmung in der Sauerstoffmesszelle

Um den Sauerstoffgehalt in der Messzelle zu berechnen muss zuerst das Kopfraumvolumen bestimmt werden. Für die Volumenbestimmung wurde ein Referenzgefäß mit bekanntem Volumen V_R mit der Messzelle und einem Barometer sowie einer Druckluftleitung verbunden (siehe Abb. 3.5). Das Barometer misst den Druck im Referenzgefäß.

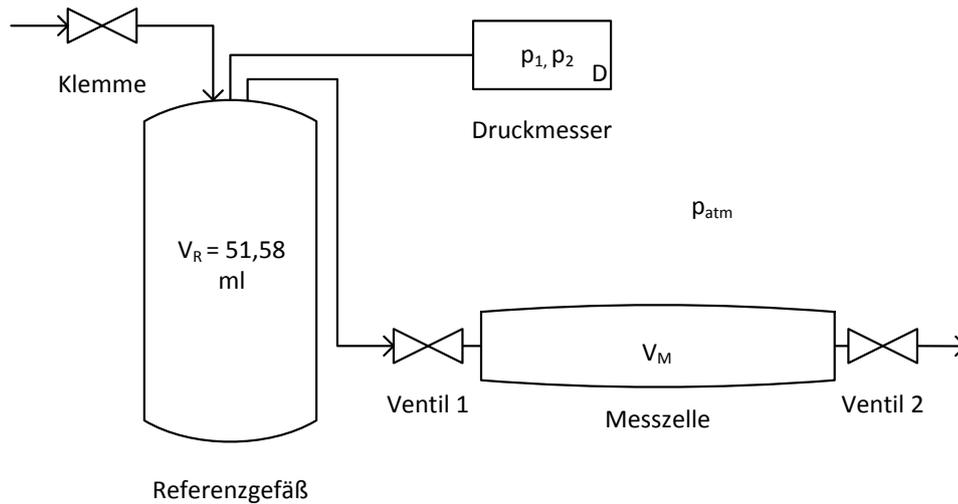


Abbildung 3.5: Anordnung von Messzelle, Referenzgefäß und Druckmesser zur Bestimmung des Kopfraumvolumens in der Messzelle

Zuerst wurde das Ventil 1 der Messzelle geschlossen und ein Überdruck p_1 im Referenzgefäß von 1200 bis 1300 mbar durch Öffnen der Klemme hergestellt. Ventil 2 war dabei geöffnet, so dass in der Messzelle der aktuelle Umgebungsdruck p_{atm} herrschte. Der Druck p_1 wurde gemessen. Anschließend wurde durch Schließen von Ventil 2 und Öffnen von Ventil 1 ein Druckausgleich zwischen Messzelle und Referenzgefäß herbeigeführt. Der Druck p_2 wurde gemessen. Grundlage bei der Gasvolumenbestimmung der Messzellen ist die thermische Zustandsgleichung idealer Gase (Gl. 3.1). Die Messzelle selbst und das Referenzgefäß bilden zusammen den Bilanzraum. Die Stoffmenge im Bilanzraum, sowie die Temperatur waren während der Messung konstant. Aus den Drücken der beiden Zustände und dem Referenzgefäßvolumen folgt somit das Kopfraumvolumen oder auch das Messzellenvolumen V_M (Gl. 3.3). Bei der Durchführung der Volumenbestimmung wurden pro Messzelle jeweils fünfmal beide Zustände durchlaufen und daraus ein Mittelwert für das Kopfraumvolumen der Messzelle gebildet. Für die Volumenbestimmung wurde N_2 verwendet oder sie wurde nach der Lagerung durchgeführt, um das Produkt in den Messzellen nicht mit Sauerstoff zu sättigen.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \text{konst.} \quad (3.1)$$

$$p_{\text{atm}} \cdot V_M + p_1 \cdot V_R = p_2 \cdot (V_M + V_R) \quad (3.2)$$

$$V_M = V_R \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_2 - p_{atm}} \quad (3.3)$$

Berechnung des Sauerstoffgehalts im Kopfraum der Messzelle

Für die Berechnung des Sauerstoffgehalts m_{O_2} im Kopfraum der Messzelle wird die allgemeine Gasgleichung idealer Gase verwendet (Gl. 3.4). Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in den Messzellen wurde mithilfe des PreSens Sauerstoffmessgerätes (siehe Kap. 3.2.2) gemessen und das Volumen V_M des Kopfraums der Messzelle durch die Gleichung 3.3 berechnet. Die Temperatur T entspricht der Lagertemperatur und für Sauerstoff wurde zusätzlich noch die molare Masse ($M_{O_2} = 31,9988 \text{ g/mol}$) benötigt. R_{SO_2} ist die spezifische Gaskonstante für Sauerstoff. Der gelöste Sauerstoffstoff im Produkt wird hierbei nicht betrachtet.

$$p_{O_2} \cdot V_M = n_{O_2} \cdot R_{SO_2} \cdot T \quad (3.4)$$

$$m_{O_2} = \frac{p_{O_2} \cdot V_M \cdot M_{O_2}}{R_{SO_2} \cdot T} \quad (3.5)$$

Sauerstoffmessgerät PreSens Microx TX3 trace für Flüssigkeitsmessungen

Der Sauerstoffgehalt in Flüssigkeiten wurde mithilfe des Microx TX3 trace (PreSens Precision GmbH, Deutschland) unter Verwendung eines mikroinvasiven Sensors PST 1 gemessen. Das Messprinzip beruht wie in 3.2.2 beschrieben ebenfalls auf Fluoreszenzlöschung. Allerdings wurde der Messdot nicht an der Innenseite der Verpackung angebracht, sondern befand sich am Ende einer Lichtleitfaser im Inneren einer Kanüle, durch welche die Lichtleitfaser geführt wurde. Mithilfe der Kanüle konnte die Verpackung oder ein Septum durchstoßen werden, anschließend die Lichtleitfaser mit dem anhaftenden Messdot ausgefahren und der Sauerstoffgehalt in der wässrigen Phase von Flüssigkeiten gemessen werden. Der Messbereich dieses Sensorsystems reicht von 1 bis 20 mg/L gelösten Sauerstoff in der wässrigen Phase von Flüssigkeiten. Die Gerätesoftware Oxyview-MEF14-V5.34 wurde vor der Messung mit den Sensordaten kalibriert.

3.2.3 Bestimmung des CO₂- und O₂-Gehalts

Der Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidgehalt in Schutzgasverpackungen wurde mit dem Gasanalysator Dansensor CheckMate 3 bestimmt. Dazu wurde eine Kanüle durch ein Septum in die Verpackung eingeführt und durch eine Pumpe wurden 6 mL Gas aus der Verpackung für die Bestimmung des Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidgehalts gezogen. Die O₂-Messung erfolgte mittels eines Zirkonium-Sensors, die Messung des CO₂ mit Hilfe von Infrarot-Absorption innerhalb des Messgeräts.

3.2.4 Farbmessung

Farbmessgerät DigiEye

Das DigiEye (VeriVide, UK) dient zur berührungslosen digitalen Farbmessung. Es besteht aus einem Belichtungskasten, dem DigiEye Cube, der mit dem standardisierten Normlicht D65 (siehe Kap. 2.4.4) diffus ausgeleuchtet wird, sowie einer Digitalkamera Nikon D90 (12 Megapixel), Beobachterwinkel 10° und einem Computer mit hochauflösendem Bildschirm. Die auf dem Belichtungskasten montierte Digitalkamera wird durch die Software gesteuert. Die Kameraeinstellungen (Belichtungszeit und Blende) wurden vor jeder Messung überprüft und mit Hilfe des Kalibriercharts Digitizer wurde das Messsystem täglich kalibriert um eine reproduzierbare Messung durchzuführen. Die RGB-Signale der Kamera werden mit Hilfe der Software in das CIE (International Commission on Illumination) $L^*a^*b^*$ -Farbsystem umgerechnet (siehe Kap. 2.4.5).

Farbmessung und Auswertung

Für die Oberflächenfarbmessung der Wurstproben wurde ein Kreis mit 6 cm Durchmesser definiert und der Mittelwert aller Pixel in diesem Kreis als $L^*a^*b^*$ -Wert berechnet (siehe Abb. 3.6a).

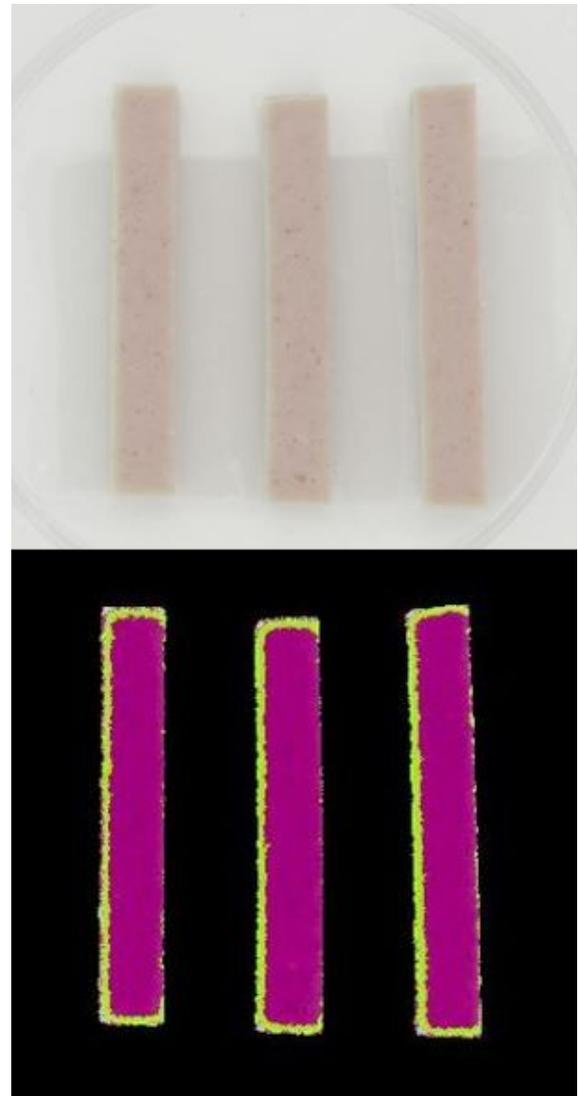
Für die Bestimmung der Vergrauungstiefe wurden zunächst folgende $L^*a^*b^*$ -Farbwerte ($L^* = 76,49$; $a^* = 12,38$; $b^* = 9,44$) mit einem Toleranzbereich von ± 10 als durchschnittliche Farbe von frischer Lyoner festgelegt. Die Wurstscheiben wurden quer durchgeschnitten und jedes Pixel, das von dieser definierten Farbe (in Abb. 3.6b pink) und dem vorgegebenen Toleranzbereich abwich, wurde durch die Software und die Anwendung ColorSorting gelb markiert. Durch den prozentualen Anteil der gelben Pixel zu den Pixeln der definierten Farbe (berechnet durch die Software), konnte auf Grundlage der Wurstscheibendicke von 1 cm die Vergrauungstiefe der einzelnen Wurstscheiben bestimmt werden.

3.2.5 Farbbewertung von Brühwurst durch ein ungeschultes Panel

Um die Verkaufs- und Verzehrsgrenze der Konsumenten in Abhängigkeit von der Brühwurstfarbe zu untersuchen, wurde die Brühwurst (siehe Kap. 3.1.2) in 1 cm dicke Scheiben geschnitten. Bei einer Scheibe wurde direkt nach dem Schneiden die Farbe mit dem DigiEye (siehe Kap. 3.2.4) bestimmt und anschließend mit 15 mbar vakuumiert und dunkel gelagert. Die anderen 8 Scheiben wurden offen in einer Petrischale im Abstand von 30 cm unter einer Tageslichtleuchtstoffröhre gelagert. Im Intervall von 30 min wurde jeweils eine Scheibe entnommen, die Farbe gemessen, vakuumiert und dunkel gelagert. Die vakuumierten Proben wurden anschließend einzeln einem ungeschulten Panel vorgelegt. Die 23 Panelisten sollten angeben, ob sie die Brühwurst mit der entsprechenden Farbe noch kaufen, bzw. verzehren würden.



(a) Messung der Oberflächenfarbe von frischer Lyoner (oben) und vergrauter Lyoner (unten)



(b) Messung der Vergrauungstiefe der Lyoner im Querschnitt. Originalbild oben, und nach dem ColorSorting unten. Die gelben Pixel zeigen die Vergrauung

Abbildung 3.6: Auswertung der Oberflächenfarbe und der Vergrauungstiefe von Lyoner mit der DigiEye-Software

3.2.6 Bestimmung des Riboflavingehalts

Der Riboflavingehalt wurde nach der Probenaufbereitung mittels High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC) gemessen.

Probenaufbereitung

Während der gesamten Aufbereitung wurden die Proben vor Licht geschützt. Analog zur Methode von Kneifel & Sommer (1985) wurden 2 g Probe in 15 mL Zentrifugenröhrchen eingewogen und 2 mL 3 %-ige meta-Phosphorsäure hinzugegeben [93]. Die Proben wurden 30 s auf dem Vortexer gemischt und anschließend 5 min geschüttelt. Die denaturierten Proteine und das Fett wurden durch Zentrifugieren bei 3000 g für 10 min von der wässrigen Phase, welche das Riboflavin enthält, getrennt. Anschließend wurde die klare wässrige Phase mit einer Pasteurpipette entnommen und durch einen Spritzenfilter in braune lichtgeschützte 1,5 mL HPLC-Vials filtriert. Die Proben wurden anschließend an der HPLC vermessen.

Für die Kalibrierung wurde eine Riboflavin Stammlösung (100 mg/L) mit Reinstwasser hergestellt. Es wurden daraus Verdünnungen (30, 15, 5, 2, 1, 0,2, 0,1 und 0,05 mg/L) hergestellt und 0,5 mL dieser Verdünnungen mit 1,5 mL 3 %-iger meta-Phosphorsäure versetzt und diese mit 2 mL riboflavinfreier Kaffeesahne (erzeugt durch zweiwöchiges Belichten mit 3 W/m² bei 5 °C) gemischt und aufbereitet wie oben beschrieben.

Bestimmung der Riboflavinkonzentration

Die Bestimmung der Riboflavinkonzentration erfolgte mittels HPLC. Die Gerätekomponenten und Einstellungen sind in Tab. 3.5 und 3.6 aufgelistet. Die Absorption im Detektor wurde bei 265 und 447 nm gemessen. Die Steuerung und Auswertung erfolgte mit der Software Chromeleon 6.80 (Dionex, CA, USA). Die Quantifizierung erfolgte durch externe Kalibrierung. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,03 mg/kg in Kaffeesahne.

Tabelle 3.5: Gerätekomponenten und Hersteller der HPLC

Gerätekomponenten	Hersteller
Solvent Rack SOR-100	Dionex, USA
integrierter Entgaser	Dionex, USA
Pumpe P 680A HPG-4	Dionex, USA
Autosampler ASI-100	Dionex, USA
Säulen-Ofen TCC-100	Dionex, USA
Photodiodenarray Detektor PDA 100	Thermo Scientific, USA

Tabelle 3.6: Gerätekomponenten und Einstellungen der HPLC für die Riboflavinmessung

Gerätekomponenten	Einstellungen/Hersteller
Säulenofen	Temperatur 20 °C
Vorsäule	SecurityGuard C18 4 x 3.0 mm ID (Phenomenex, CA, USA)
Trennsäule	C18 Nucleosil Säule (120-3 µm) mit 125 x 3,0 mm i.D. (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Deutschland)
Fließmittel	Wasser/ Acetonitril/ Essigsäure (85:15:0,5, v/v/v)
Flussrate	0,5 mL/min

3.2.7 Bestimmung des Hexanalgehalts mittels Headspace-GC

Hexanal ist ein flüchtiges Aldehyd mit einer geringen Geruchsschwelle (0,0045 mg/L in Wasser bei 20 °C) [21]. Mittels der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) können leichtflüchtige Substanzen wie Hexanal quantifiziert werden. Der HS-GC war mit folgenden Gerätekomponenten ausgestattet (Tab. 3.7)

Tabelle 3.7: Gerätekomponenten und Hersteller des Headspace GC

Gerätekomponenten	Hersteller
Headspace Autosampler HS 850	Fisons Instruments, Deutschland
Gaschromatograph GC 8000 TOP mit Flammenionisationsdetektor	CE Instruments, UK
Trennsäule	Gepackte Glassäule, 2 m x 2 mm ID, Chromosorb WNAW, 80/100 mesh

Probenaufbereitung

2 g Probe wurde in ein 20 mL Headspace-Vial eingewogen, mit 2 mL destilliertem Wasser analog zur Methode von Ziegler und Rieblinger (1999) versetzt und mit Septum-Bördelkappen verschlossen [180]. Für die Kalibrierung wurde eine wässrige 1000 mg/L Hexanal Stammlösung hergestellt und Verdünnungen mit Konzentrationen von 1,0 und 3,0 mg/L verwendet.

Bestimmung Hexanalkonzentration

Die Proben in den Vials wurden für 90 min auf 60 °C temperiert damit das leichtflüchtige Hexanal in den Kopfraum übergehen kann. Anschließend wurden 2,25 mL Gas aus dem Kopfraum der Vials in den Injektor mit einer Injektortemperatur von 250 °C injiziert. Die

Säulenofentemperatur während der Messung betrug 60 °C (isotherm) und Helium wurde als Trägergas für die Chromatographie mit einer Flussrate von 0,5 mL/min (290 kPa) verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Chromeleon 6.80 (Dionex, CA, USA). Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,05 mg/kg in Kaffeesahne.

3.2.8 Bestimmung flüchtiger Verbindungen mittels Trap-HS-GC-MS

Mittels der Trap-Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektrometrikopplung (Trap-HS-GC-MS) können leichtflüchtige Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden. Die Gerätekomponenten sind in Tab 3.8 aufgeführt.

Tabelle 3.8: Gerätekomponenten und Hersteller des Trap-HS-GC-MS

Gerätekomponenten	Hersteller
Autosampler TurboMatrix HS-40	Perkin Elmer, USA
Gaschromatograph GC-MS QP2010 Ultra	Shimadzu, Japan

Probenaufbereitung und Messung

In 20 mL Headspace-Vials wurde 5 g Kaffeesahne eingewogen und die Vials mit Septum-Bördelkappen verschlossen. Vor der Messung wurden diese für 20 min bei 60 °C im Autosampler temperiert. Die Geräteeinstellungen sind in Tab. 3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.9: Einstellungen der Gerätekomponenten des Trap-HS-GC-MS zur Messung flüchtiger Verbindungen

Gerätekomponente	Einstellungen
Autosampler TurboMatrix HS-40	
Temperaturen	Nadel (110 °C), Transfer (120 °C), Trap Lo (34 °C), Ofen (60 °C)
Zeiten	Druckaufbau (1 min), Abklingzeit (1 min), Trocknen (1 min), Desorptionszeit (0,2 min), Trap Temp. Halten (10 min)
Druck	Säule (30,0 kPa), Flas- (110,0 kPa), Desorption (30,0 kPa)
GC-MS QP2010 Ultra	
Trennsäule	Optima-WAX (J u.W Scientific, USA), 30 m x 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
Injektortemperatur	200 °C
Trärgas	Helium; 1,4 mL/min
Temperaturprogramm	35 °C; 1,5 °C/min auf 50 °C; 10 °C/min auf 80 °C; 20 °C/min auf 220 °C, 5 min
Interface-Temperatur	230 °C
Analysator	Zylindrischer Quadrupol mit Pre-Rods
Detektor	Secondary Electron Multiplier mit Conversion Diode
MS-Parameter	m/z-Bereich: 35-350, 5 scans/s; 1666 amu/s

3.2.9 Transmissions- und Absorptionsmessungen mittels Spektralphotometer

Zur Bestimmung der Transmissionsspektren von Verpackungen und Wurstscheiben wurden die zu vermessenden Proben in den Strahlengang des Uvikon XL Spektralphotometers (Goebel Instrumentelle Analytik GmbH) mit Ulbrichtkugel gebracht. Die Messungen über den Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm wurden in Abständen von 1 nm durchgeführt. Mit Hilfe der Ulbrichtkugel wurde neben dem direkt transmittierten Strahlungsanteil auch das Streulicht erfasst.

Gesteuert wird das Spektralphotometer mithilfe der LabPowerJ Software (Goebel Instrumentelle Analytik GmbH).

3.2.10 Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit von Kaffeesahne mittels Spektralphotometer

Zur Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit von Kaffeesahne wurde eine Thoma-Zählkammer mit einer Kammertiefe (entspricht der Schichtdicke) von 0,1 mm mit Kaffeesahne beschickt. Als Blindwert wurde die zweite Kammer mit destilliertem H₂O gefüllt und die Lichttransmission der beiden Kammern im Uvikon XL Spektralphotometer (siehe Kap. 3.2.9) vermessen.

3.2.11 Berechnung des spezifischen Strahlungsflusses

Der spezifische Strahlungsfluss für Kaffeesahne Φ_{KS} wurde für den Wellenlängenbereich von 415 bis 455 nm, in dem das Riboflavin absorbiert, nach Gl. 3.6 berechnet.

$$\Phi_{KS} = \frac{E_s \cdot T_s \cdot A}{m} \quad (3.6)$$

E_s : Bestrahlungsstärke der Leuchtmittel von 415 bis 455 nm

T_s : Lichttransmission des Verpackungsmaterials von 415 bis 455 nm

A: Oberfläche der Verpackung, durch die Licht in die Verpackung eindringen kann

m: Masse der Kaffeesahne in der Verpackung

3.2.12 Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Packstoffen

Die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Verpackungsbehältnissen wurde nach der Norm DIN 53380-3 durchgeführt [55]. Dabei wurde unter definierten Bedingungen die Menge des permeierten Sauerstoffs durch ein Verpackungsbehältnis gemessen (siehe Abb. 3.7). Bei Verpackungsmaterialien, deren Wanddicke nicht gleichmäßig ist (z.B. tiefgezogene Kunststoffschalen), ist die packungsbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit das auf den Normzustand bezogene Volumen an O₂, das je Zeit und Sauerstoffpartialdruck durch den Probekörper hindurchgeht. Die verwendete Einheit der Sauerstoffdurchlässigkeit q_H ist [cm³(STP)/Pckg d bar] gemessen bei 23 °C, 50 % RH.

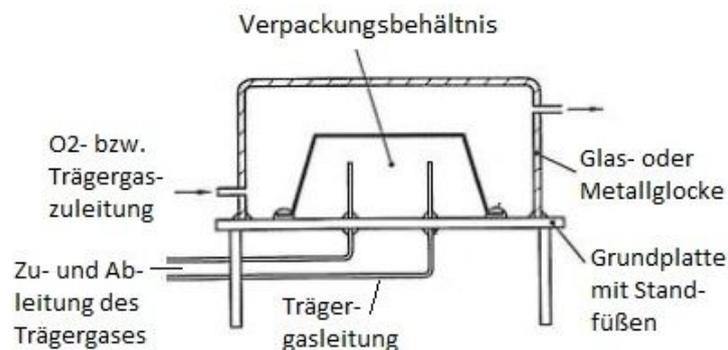


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Permeationskammer zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Hohlkörpern nach [55]

3.2.13 Berechnung der Quantenausbeute

Die Zahl der Lichtquanten, die auf die Probe in der Messzelle auftrifft und absorbiert werden kann, wurde nach Gl. 3.7 berechnet.

$$\text{Zahl der Lichtquanten} = \frac{\text{Energiegehalt bezogen auf die Fläche der Messzelle}}{\text{Energie des einzelnen Lichtquants}} \quad (3.7)$$

Der Energiegehalt bezogen auf die Fläche der Messzelle berechnet sich aus dem Integral der Bestrahlungsstärke von 300 bis 520 nm (Kaffeesahne) oder von 300 bis 650 nm (Brühwurst) im Intervall von 1 nm. Die Energie der einzelnen Lichtquanten wurde ebenfalls im zugehörigen Intervall von 1 nm berechnet.

Die formale Quantenausbeute QA gibt das Verhältnis der Anzahl umgesetzter Moleküle zur Anzahl absorbierter Photonen (Zahl der Lichtquanten) an [67, 154]. Die Anzahl der umgesetzten Moleküle bezieht sich in dieser Arbeit auf die vom Produkt aufgenommene/umgesetzte Sauerstoffmenge.

$$\text{QA} = \frac{\text{Anzahl umgesetzter Moleküle [mol]}}{\text{absorbierte Photonen [mol]}} \quad (3.8)$$

3.2.14 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Versuche mit Brühwurst wurde mit Hilfe der Software Sigma-Plot 12.5 durchgeführt.

Die Prüfung der Messergebnisse auf Normalverteilung wurde mit dem Shapiro-Wilk Test mit einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ durchgeführt. Beim Test auf Varianzhomogenität wurden die Mittelwerte der Variablen mit einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ überprüft. Wenn die Daten normalverteilt waren und die Gleichheit der Varianzen angenommen werden konnte, wurde der Einfluss zweier Faktoren, wie z.B. Lagerdauer und Sauerstoffgehalt, mittels der zweifaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) untersucht. Der paarweise Vergleich wurde mit Hilfe des Holm-Sidak Tests mit einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ durchgeführt.

Mittels der linearen Regressionsanalyse wurde geprüft, ob ein linearer Zusammenhang zwischen zwei Faktoren (z.B. Sauerstoffgehalt im Kopfraum und Sauerstoffaufnahme) besteht. Zuvor wurden die Daten mittels Shapiro-Wilk Test mit einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ auf Normalverteilung überprüft.

Die statistische Auswertung der Versuche mit Kaffeesahne wurde für die nicht normalverteilten Daten (Shapiro-Wilk Test ($P > 0,05$)) mit Hilfe der Software Software R 3.3.1 [136] durchgeführt.

Es wurden drei experimentelle quantitative Variablen (Gelöstsauerstoff-, Riboflavin- und Hexanalkonzentration) sowie zwei qualitative Faktoren (Art der Beleuchtung und Verpackungsmaterial) und ein diskreter quantitativer Faktor (Lagerzeit) untersucht. Um den Effekt jedes Faktors und die Wechselwirkung zu untersuchen wurde eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Das Signifikanzniveau wurde auf $\alpha = 0,05$ festgelegt.

Alle dargestellten Werte sind Mittelwerte aus drei unabhängigen Messungen ($n=3$) mit der jeweiligen Standardabweichung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Lichteinfluss auf Kaffeesahne

Kaffeesahne ist ein gutes Beispiel-Lebensmittel für lichtempfindliche Milchprodukte und eignet sich für die Untersuchung der Photooxidation an flüssigen Lebensmitteln. Durch den Einsatz verschiedenartiger Verpackungsmaterialien und die daraus resultierenden unterschiedlichen Licht- und Sauerstoffdurchlässigkeiten konnte der Licht- und Sauerstoffeinfluss in der Primärverpackung genauer untersucht werden. Die Auswirkung definierter Photosensibilisatorkonzentrationen konnte anhand der flüssigen Kaffeesahne bewertet werden, da das wasserlösliche Riboflavin der Kaffeesahne gut zudosiert werden konnte (siehe Kap 3.2.6). Der Effekt der Beleuchtung in unterschiedlichen Intensitäten in Kombination mit variierender Sensibilisatorkonzentration wurde in einer Modellverpackung untersucht.

Ein Teil der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurde in folgender Publikation veröffentlicht:

- Böhner, N., Adolf, L., Tybussek, T., Rieblinger, K., Verin, M., & Langowski, H. C. (2017). Influence of novel retail lighting on the quality of coffee cream in different types of packaging. *International Dairy Journal*, 64, 37-47 [29]

4.1.1 Eigenschaften der Handelsbeleuchtung

Die Eigenschaften der Handelsbeleuchtung für Milchprodukte und Wurstwaren werden getrennt beschrieben und diskutiert, da die Art und Platzierung der Leuchtmittel im Handel verschieden ist und auch Teil eigener Untersuchungen vor Ort war.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird der Einfluss unterschiedlicher Lampen auf die Produktqualität der Kaffeesahne in den unterschiedlichen Verpackungen untersucht und diskutiert.

Die elektromagnetische Energie im Bereich von 300 bis 900 nm, welche auf die verpackten Produkte auftraf, lag bei $2,8 \text{ W/m}^2$ und wurde durch den Abstand der Leuchtmittel zum Produkt eingestellt. Alle Lampen wurden über den Proben installiert, so dass die Belichtung von oben erfolgte. Die Position der Proben wurde regelmäßig gewechselt, so dass ein gleichmäßiger Lichteinfall gesichert war. Der Abstand der Lampen zu den Proben variierte je nach Leistung der Lampe zwischen 70 cm bis 2 m.

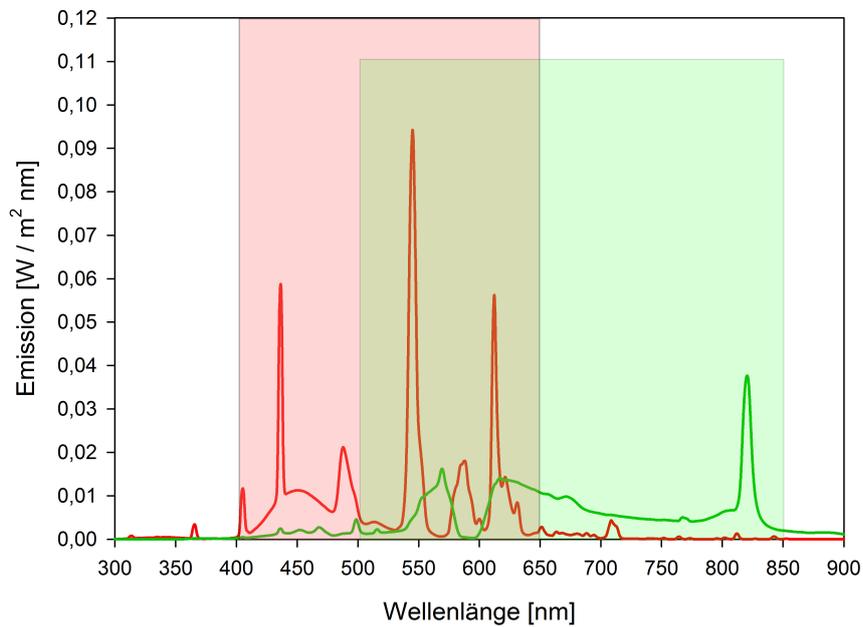
Die Emissionsspektren der untersuchten Lampen sind in Abb. 4.1 aufgetragen. Die Hochdruck-Natriumdampfampe und die LED unterscheiden sich deutlich von den Leuchtstoffröhren. Die LED hat keine Emission im UV- und IR-Bereich, aber dafür ein kontinuierliches Spektrum im sichtbaren Bereich. Die HD-Natriumdampfampe hat ebenfalls ein relativ kontinuierliches Spektrum mit einer Lücke zwischen 585 und 600 nm, eine geringere Emission zwischen 300 und 535 nm und einen deutlichen Emissionspeak im IR-Bereich. Die beiden Leuchtstoffröhren zeigen 3 Hauptemissionsbanden bei 435, 542 und 613 nm und die beiden Anregungsbanden des Quecksilbers bei 312 und 365 nm.

Die Hauptemissionsbereiche der untersuchten Lampen unterscheiden sich und liegen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen. Bei der Tageslichtleuchtstoffröhre ist die Hauptemission zwischen 400 und 650 nm und bei der farboptimierten Leuchtstoffröhre und LED zwischen 400 und 720 nm. Bei der HD-Natriumdampfampe liegt die Hauptemission zwischen 500 und 850 nm.

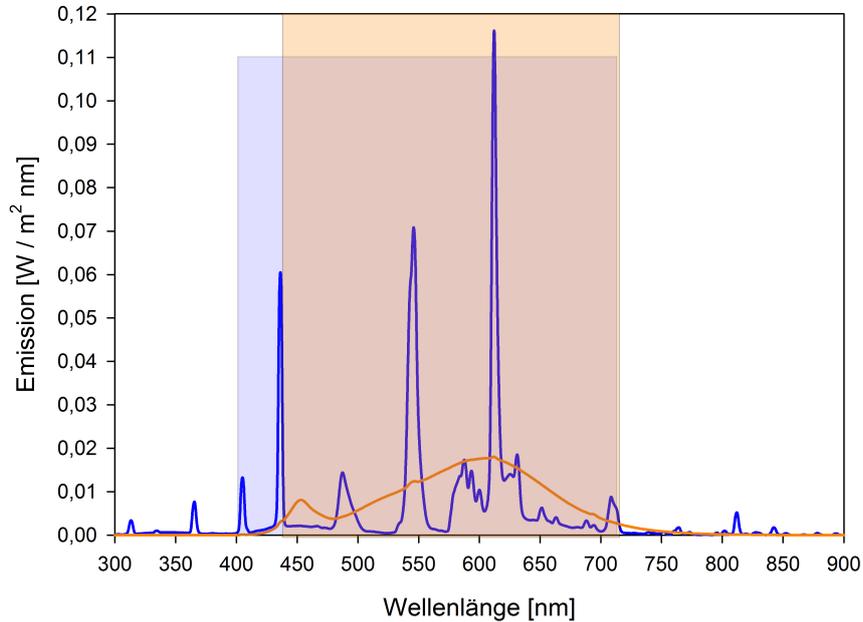
Riboflavin absorbiert Licht zwischen 200 und 520 nm. Die untersuchten Lampen zeigten keine Emission im Wellenlängenbereich <300 nm, daher ist in diesem Bereich auch keine Wechselwirkung mit dem Photosensibilisator zu erwarten. Die Tageslichtleuchtstoffröhre hat zwischen 300 bis 520 nm die höchste Bestrahlungsstärke ($1,17 \text{ W/m}^2$) im Vergleich zu den anderen Lampen. Die HD-Natriumdampfampe emittiert in diesem Bereich nur etwa $1/6$ der Energie ($0,20 \text{ W/m}^2$). Der Emissionsbereich zwischen 415 bis 455 nm, der besonders kritisch für den Riboflavinabbau ist [32], ist ebenfalls bei der Tageslichtleuchtstoffröhre mit $0,50 \text{ W/m}^2$ am höchsten und bei der LED ($0,14 \text{ W/m}^2$) und HD-Natriumdampfampe ($0,05 \text{ W/m}^2$) am geringsten (siehe Tab. 4.1).

Tabelle 4.1: Bestrahlungsstärken [W/m^2] der Lampen zwischen den Wellenlängenbereichen von 300 bis 520 nm und 415 bis 455 nm, über denen integriert wird

Wellenlängenbereich [nm]	Tageslichtleuchtstoffröhre	HD-Natriumdampfampe	LED	farboptimierte Leuchtstoffröhre
300-520	1,17	0,20	0,51	0,65
415-455	0,50	0,05	0,14	0,28



(a) Emissionsspektren von Tageslichtleuchtstoffröhren (—) und Hochdruck-Natriumdampflampen (—)



(b) Emissionsspektren von farboptimierten Leuchtstoffröhren für Milchprodukte (—) und LEDs (—)

Abbildung 4.1: Emissionsspektren der Lampen für Milchprodukte bei Bestrahlungsstärken von $2,8 \text{ W}/\text{m}^2$ über das gesamte Spektrum [29]. Die Wellenlängenbereiche mit der Hauptemission sind farbig hinterlegt

4.1.2 Eigenschaften der Verpackungen für Kaffeesahne

Im Einzelhandel wird Kaffeesahne in unterschiedlichen Verpackungen, von Einzelverpackungen für eine Tasse Kaffee bis hin zur 1 L -Verpackung im Verbundkarton, angeboten. In dieser Arbeit wurde Kaffeesahne in Portionspackungen aus PS mit einer Einzelpackungs-Füllmenge von 10 g mit Kaffeesahne in Glasflaschen (100 g) und Kaffeesahne in Verpackungen aus PP (200 g) verglichen.

Die untersuchten Verpackungen unterschieden sich deutlich in ihren Lichttransmissionseigenschaften. In Abb. 4.2 ist zu erkennen, dass die transparente Glasflasche die höchste Transmission mit ca. 90% im Wellenlängenbereich zwischen 300 bis 800 nm aufwies. Die anderen beiden Verpackungen aus PS und PP waren weiß pigmentiert und ließen kein nachweisbares Licht unter 400 nm durch. Von 420 bis 800 nm stieg die Transmission der Kännchen aus PP von 5% auf 15% und die der Portionspackung aus PS von 10% auf 20%.

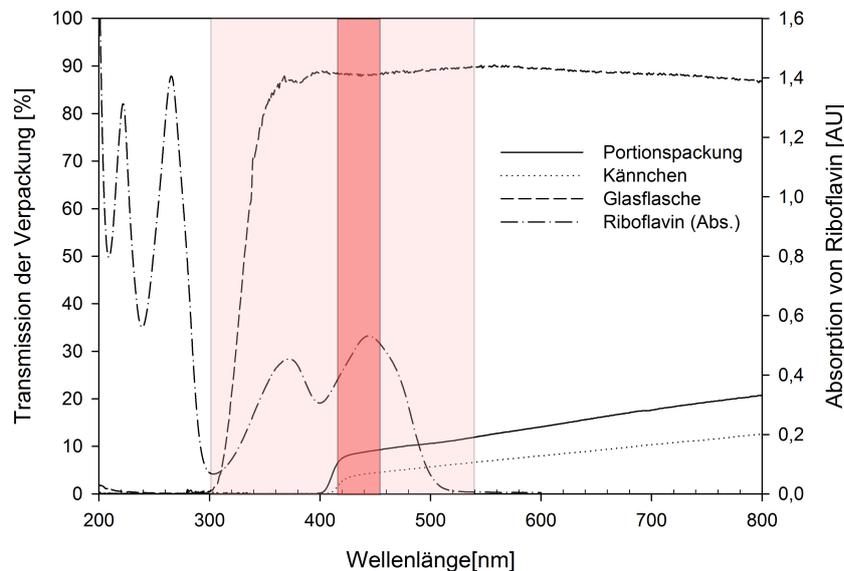


Abbildung 4.2: Transmissionsspektren der Kaffeesahneverpackungen und Absorptionsspektrum von Riboflavin [29]. Absorptionswellenlängenbereich von Riboflavin ist rosa hinterlegt und der kritische Bereich für den Riboflavinabbau (415 bis 455 nm) ist rot hinterlegt

Das Absorptionsspektrum von Riboflavin, welches ebenfalls in Abb. 4.2 aufgetragen ist, zeigt eine starke Absorption im UV-Bereich mit Peaks bei 223 und 268 nm. Im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen die Absorptionsmaxima bei 375 und 446 nm. Bosset et al. (1994) beschreiben den Bereich zwischen 350 und 520 nm als kritisch für die Initialisierung von photosensibilisierten Oxidationen. Insbesondere Strahlung im Bereich zwischen 415 und 455 nm ist für den Riboflavinabbau verantwortlich und in Abb. 4.2 rot hinterlegt [32].

Die Menge an verfügbarem Sauerstoff spielt beim Qualitätserhalt von Kaffeesahne ebenfalls eine entscheidende Rolle. Sauerstoff kann entweder schon im Produkt gelöst oder im Kopfraum der Verpackung durch den Abpackprozess verfügbar sein. Eine weitere Möglichkeit ist die Permeation von Sauerstoff durch das Verpackungsmaterial. Dass die verfügbare Menge an Sauerstoff die Stabilität und Haltbarkeit von Milchprodukten beeinflusst, wurde in unterschiedlichen Studien gezeigt [3, 111, 120, 137, 171]. Eine geringe Menge an verfügbarem Sauerstoff im Kopfraum sowie eine geringere Sauerstoffdurchlässigkeit der Verpackung konnten die Haltbarkeit der Milchprodukte verlängern.

Da die Photooxidation durch die Belichtung hauptsächlich an der Oberfläche stattfindet, ist davon auszugehen, dass sich ein Sauerstoffgradient in der Kaffeesahne einstellt. Allerdings kann durch die Sauerstoffpermeation von außen durch die Verpackung und dem Sauerstoffgehalt im Kopfraum wieder Sauerstoff nachgeliefert werden. Da diese Transportvorgänge aufgrund der unterschiedlichen Geometrie der Verpackungen und des unterschiedlichen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses allgemein schwer zu beschreiben sind, wurden die Proben vor der Bestimmung der Sauerstoff- und Riboflavinkonzentration umgerührt und der gelöste Sauerstoff sowie das Riboflavin in der Flüssigkeit dadurch homogen verteilt.

In Tab. 4.2 ist die Sauerstoffdurchlässigkeit der Verpackungsmaterialien aufgeführt. Die Kännchen haben mit $3,08 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{Pckg d bar}$ die höchste Sauerstoffdurchlässigkeit. Allerdings ist das Volumen der Verpackung bzw. auch die Füllmenge mit 200 g größer als in den Portionspackungen. Bei einem vollständigen Sauerstoffverbrauch durch die Kaffeesahne, also einem maximalen Sauerstoffgradienten, steht der Kaffeesahne in den Kännchen bei der oben genannten Sauerstoffdurchlässigkeit der Verpackung maximal $4,66 \text{ mg O}_2/\text{kg d}$ zur Verfügung. Dieser Wert ist in der vorliegenden Arbeit als „Maximal mögliche Sauerstoffaufnahme rate“ definiert. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Portionspackung ist mit $2,64 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{Pckg d bar}$ geringer, allerdings ist auch die Füllmenge geringer, so dass die maximal mögliche Sauerstoffaufnahme rate der Portionspackungen $69,98 \text{ mg O}_2/\text{kg d}$ beträgt. In den Portionspackungen steht somit theoretisch 15 mal mehr Sauerstoff für qualitätsmindernde Oxidationen zur Verfügung als in den Kännchen. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Glasflasche mit dem Metall-drehverschluss ist gegenüber dem Anfangswert von $3,2 \text{ mg/L}$ vernachlässigbar gering. Nach Buchner (2013) lässt eine $0,7 \text{ L}$ Glasflasche mit Metallschraubverschluss und PVC-Compound als Dichtmasse $1,8$ bis $2,2 \text{ mL/a}$ an Sauerstoff durch [34]. Dieser Sauerstoffdurchgang ist so gering, dass folglich für die Kaffeesahne in der Glasflasche hauptsächlich der Sauerstoff im Kopfraum und der Gelöstsauerstoff im Produkt für Oxidationsreaktionen zur Verfügung steht.

Tabelle 4.2: Eigenschaften der Kaffeesahne und der unterschiedlichen Verpackungsmaterialien [29]

	Portionspackung	Kännchen	Glasflasche
Verpackungsmaterial	PS mit Aludeckel	PP mit Aluboden	Glas mit Aludrehverschluss
Sauerstoffdurchlässigkeit [cm ³ (STP)/Pckg d bar] bei 23 °C, 50 % RH	2,31±0,01	3,08±0,05	0,023-0,0029*
Füllmenge [g]	10	200	100
Oberflächen/Volumen- Verhältnis [cm ² /mL]	2,64	0,91	1,47
Maximal mögliche Sauerstoffaufnahme [mg/kg d]	69,98	4,66	0,070 - 0,086**

* Literatur: Sauerstoffdurchlässigkeit: 0,023 bis 0,029 cm³(STP)/Pckg d bar bei 23 °C, 50 % RH [34]

**berechneter Wert aus [34]

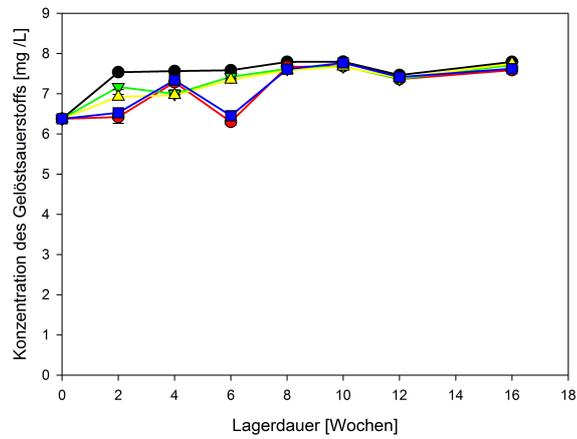
4.1.3 Einfluss der Beleuchtung auf die Konzentration des Gelöstsauerstoffs

In Abb. 4.3 ist die Konzentrationsänderung des Gelöstsauerstoffs in der wässrigen Phase der unterschiedlich verpackten Kaffeesahne für die Zeit während der Lagerung bei 20 °C aufgetragen.

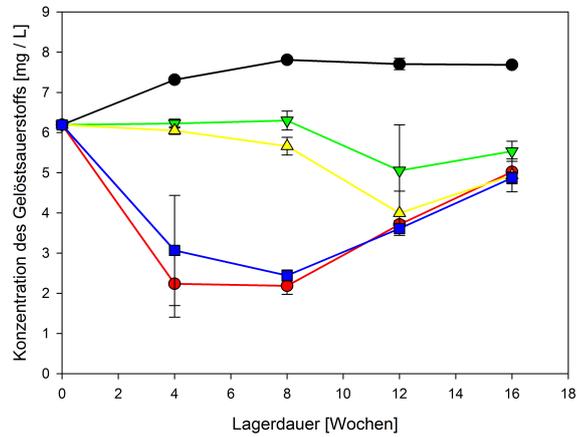
Um zu bestimmen, wie hoch die maximale Gelöstsauerstoffmenge in Kaffeesahne sein kann, wurde synthetische Luft (20 %_{v/v} O₂; 80 %_{v/v} N₂) mit 1 bar eingeleitet und anschließend der Sauerstoffgehalt gemessen. Der maximale Wert in der wässrigen Phase der Kaffeesahne lag bei 7,91 mg/L. Zum Vergleich liegt die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei 9,1 mg/L bei einem Sauerstoffpartialdruck von 212 mbar und 20 °C [44]. In Vollmilch konnten Mestdagh et al. (2005) einen Gelöstsauerstoffgehalt von ungefähr 6 mg/L in PET-Flaschen bestimmen [111].

Portionspackungen

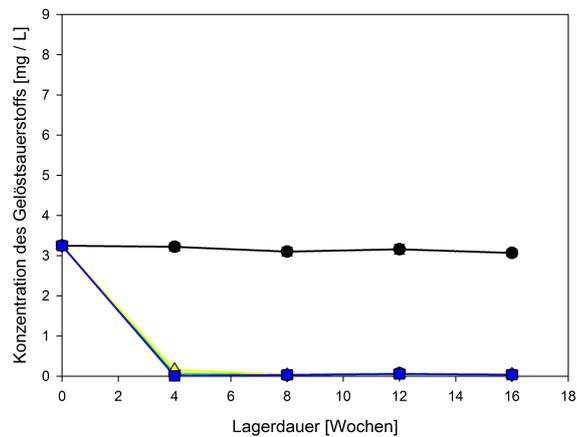
In Abb. 4.3a ist der zeitliche Verlauf der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der Kaffeesahne der Portionspackungen aufgetragen. Der Anfangswert lag bei 6,4 mg/L. Im Laufe der Lagerung stieg dieser Wert bei allen Proben, unabhängig von der Beleuchtung oder Dunkelagerung, bis nahe der Sättigungskonzentration an. Das bedeutet, dass die Permeationsrate des Sauerstoffs durch die Verpackung höher war als der Sauerstoffverbrauch durch Oxidation im Produkt.



(a) Portionspackungen



(b) Kännchen



(c) Glasflaschen

Abbildung 4.3: Gelöstsauerstoffkonzentration in der Kaffeesahne in (a) Portionspackungen, (b) Kännchen und (c) Glasflaschen belichtet durch Tageslichtleuchtröhren ●; HD-Natriumdampflampen ▼; LEDs ▲; farboptimierten Leuchtröhren ■ und dunkel gelagerte Referenzen ● gelagert über 16 Wochen (n=3) [29]

Kännchen

Bei der Konzentration des Gelöstsauerstoffs in der Kaffeesahne in den Kännchen (Abb. 4.3b) ist der Einfluss der unterschiedlichen Handelsbeleuchtungen deutlich sichtbar. Die Anfangskonzentration des Gelöstsauerstoffs in den Kännchen lag bei 6,2 mg/L. In den dunkel gelagerten Referenzen stieg der Sauerstoffgehalt bis zur Sättigung (7,9 mg/L) an. Die Einwirkung der HD-Natriumdampflampe und LED zeigte einen signifikanten Effekt ($P < 0,05$) in der Kaffeesahne über der Zeit im Vergleich zur Referenz. Innerhalb der ersten 8 Wochen blieb die Konzentration des Gelöstsauerstoffs annähernd konstant, danach fiel sie etwas ab und stieg nach 12 Wochen wieder leicht an. Die annähernd gleichbleibenden Werte in den ersten 8 Wochen deuten darauf hin, dass der Sauerstoffverbrauch und die Sauerstoffpermeationsrate gleich groß waren. Der leichte Abfall nach 8 Wochen deutet auf eine etwas höhere Oxidationsrate hin, im Vergleich zu den ersten 8 Wochen. In Abb. 4.4b ist zu erkennen, dass der Riboflavinabbau zwischen Woche 8 und 12 ebenfalls höher war, was auf eine etwas stärkere Oxidation hinweist.

In den Produkten, die mit den beiden Leuchtstoffröhren belichtet wurden, war innerhalb der ersten 4 Wochen der Lagerung ein starker Abfall der Konzentration des Gelöstsauerstoffs auf 2 mg/L messbar und blieb bis zur 8. Woche annähernd konstant. Der deutliche Abfall innerhalb der ersten 4 Wochen deutet auf eine starke Photooxidation hin. Der Sauerstoffverbrauch durch Oxidation war höher als die Sauerstoffpermeation durch die Verpackung. Moyssiadi et al. (2004) beschreiben ebenfalls einen starken Abfall des gelösten Sauerstoffs in Milch innerhalb der ersten 7 Tage von 7,5 auf 3,0 mg/L in transparenten und semi-transparenten PET und PE-HD-Flaschen bei einer Belichtung mit 825 lx [120].

Zwischen 4 und 8 Wochen war in der vorliegenden Arbeit der Sauerstoffverbrauch genau so hoch wie die Sauerstoffpermeationsrate. Im weiteren Verlauf war in der Kaffeesahne, welche mit den Leuchtstoffröhren belichtet wurde, ein Anstieg von 2 mg/L auf 5 mg/L zu verzeichnen. Offenbar nahm die Oxidationsgeschwindigkeit nach 8 Wochen ab, so dass wieder mehr Sauerstoff durch die Verpackung permeieren konnte als verbraucht wurde. Dieser Anstieg kann durch den Abbau des Riboflavins durch die Typ II Photooxidation erklärt werden (siehe auch Abb. 4.4b). Ohne Riboflavin verringert sich die Oxidationsgeschwindigkeit und es kann mehr Sauerstoff in die Verpackung hinein permeieren als verbraucht wird.

Die Belichtung mit Tageslichtleuchtstoffröhren und farboptimierten Leuchtstoffröhren initiierte eine stärkere Photooxidation in der Kaffeesahne als mit den LEDs oder HD-Natriumdampflampen. Dies kann durch die größere Energiemenge erklärt werden, die von den Leuchtstoffröhren im Bereich ausgeht, in dem Riboflavin Licht absorbiert (siehe Tab. 4.3). Ähnliche Ergebnisse haben Potts et al. (2017) in ihrer Studie gemessen. Die Gelöstsauerstoffkonzentration in Milch mit einem Fettgehalt von 2 % in PE-HD-Flaschen nahm in der Milch, welche mit Leuchtstoffröhren belichtet wurde schneller ab als in den Proben, welche mit LEDs belichtet wurden [133].

Glasflaschen

In den Glasflaschen (Abb. 4.3c) wurde der Sauerstoff in den belichteten Proben innerhalb

der ersten 4 Wochen von anfänglich 3,2 mg/L komplett aufgebraucht. Durch die transparente Flasche wurden 90 % der einfallenden Photonen im kritischen Bereich zwischen 350 und 520 nm transmittiert, wodurch es zur direkten Photooxidation kam, unabhängig von der Art der Beleuchtung. Im Gegensatz zu diesem signifikanten Abfall der Konzentration des Gelöstsauerstoffs in den belichteten Proben blieb die Sauerstoffkonzentration in den dunkel gelagerten Referenzproben während der gesamten Lagerdauer beim Ausgangswert von ca. 3 mg/L. Dies verdeutlicht, dass durch die Verpackung keine signifikanten Mengen an Sauerstoff von außen eindringen konnten und auch keine Oxidationsprozesse stattfanden.

Die dunkel gelagerten Referenzen aller Verpackungsvariationen zeigten keine signifikante Änderung ($P < 0,05$) in der Konzentration des Gelöstsauerstoffs in der Kaffeesahne über einer Lagerdauer von 16 Wochen. Dies verdeutlicht, dass der Sauerstoffverbrauch der Kaffeesahne durch das Licht ausgelöst wird. Folglich startet die Photooxidation zeitgleich mit dem Beginn der Belichtung. Dies wird auch durch die Ergebnisse von Moyssiadi et al. (2004) wie oben beschrieben, bestätigt [120].

4.1.4 Einfluss der Beleuchtung auf die Riboflavinkonzentration

In Abb. 4.4 sind die Riboflavinkonzentrationen der Kaffeesahne in den unterschiedlichen Verpackungen über der Lagerzeit aufgetragen. Der Unterschied im Riboflavinegehalt zwischen den einzelnen Verpackungsvariationen zu Beginn des Versuchs war durch die Kaffeesahne verschiedener Hersteller sowie durch den höheren Fettgehalt von 12 % in den Kännchen im Vergleich zu 10 % in den Portionspackungen und den Glasflaschen bedingt. Durch den 2 % höheren Fettgehalt in den Kännchen ist der Wasseranteil in der Kaffeesahne geringer und dadurch auch der Gehalt an wasserlöslichem Riboflavin.

Unabhängig von der Verpackung war bei allen belichteten Proben ein signifikanter Abfall der Riboflavinkonzentration über die Zeit zu beobachten, wohingegen der Riboflavinegehalt in den dunkel gelagerten Referenzen annähernd konstant blieb. Ähnliche Ergebnisse werden auch in der Literatur beschrieben. Saffert et al. (2006) lagerten Milch in unterschiedlich stark pigmentierten PET-Flaschen unter Leuchtstoffröhren. Während einer 10-tägigen Lagerung blieb der Riboflavinegehalt ausschließlich in den dunkel gelagerten Referenzen unverändert [140]. Intawiwat et al. (2010) verpackten pasteurisierte Milch entweder unter N_2 oder Luft und blendeten durch Filter bestimmte Wellenlängen aus dem sichtbaren Spektrum aus. Während der 20-stündigen Lagerung bei 4 °C wurde deutlich, dass der Riboflavinegehalt in den lichtgeschützten Proben oder unter den farbigen Filtern am wenigsten durch die Lagerung beeinflusst wurde [78].

Portionspackungen

Der Riboflavinabbau in Abhängigkeit der Belichtung und der Verpackungsvariante war in den Portionspackungen am stärksten. In Abb. 4.4a können die Verläufe in 3 Gruppen eingeteilt werden. Zum einen die dunkel gelagerten Referenzprodukte, deren Riboflavinegehalt sich während der gesamten Lagerdauer nicht signifikant veränderte, zum anderen die Produkte unter

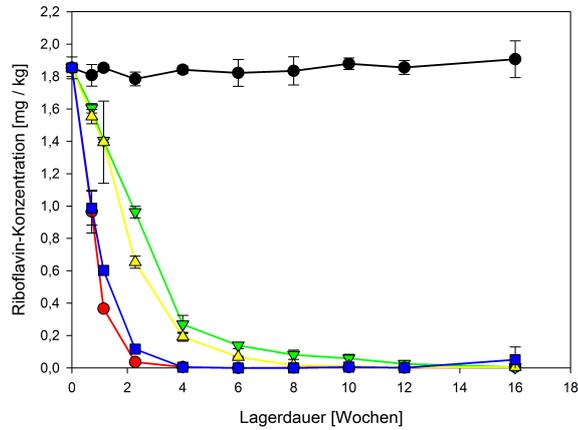
Tabelle 4.3: Spezifischer Strahlungsfluss Φ_{KS} [J/g d] im Wellenlängenbereich zwischen 415 und 455 nm, welcher von der Verpackung transmittiert und von der Kaffeesahne absorbiert wird [29]

	Tageslicht- leuchtstoffröhre	farboptimierte Leuchtstoffröhre	HD- Natriumdampf- lampe	LED
Portionspackung	0,94	0,53	0,09	0,26
Kännchen	0,15	0,08	0,01	0,04
Glasflasche	5,57	3,12	0,56	1,56

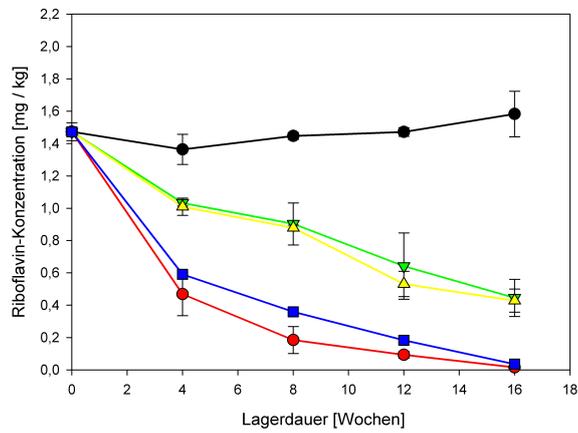
Einfluss der beiden Leuchtstoffröhren, welche den schnellsten Riboflavinabbau bewirkten. In den unter Leuchtstoffröhren exponierten Proben war der Riboflavingehalt nach 4 Wochen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 mg/kg. Die dritte Gruppe bilden die Produkte, die mit HD-Natriumdampfampfen und LEDs belichtet wurden. Diese Leuchtmittel verursachten ebenfalls einen deutlichen Riboflavinabbau, der allerdings etwas langsamer als bei den Leuchtstoffröhren war. Der starke Riboflavinabbau kann durch die Lichtdurchlässigkeit des Polystyrols von 10 bis 20 % im sichtbaren Spektralbereich erklärt werden. Betrachtet man den spezifischen Strahlungsfluss Φ_{KS} (Tab. 4.3) der einzelnen Lampen im kritischen Wellenlängenbereich von 415 bis 455 nm, der trotz Absorption des Verpackungsmaterials noch auf das Produkt auftritt (siehe auch Kap. 3.2.11), wird deutlich, dass die Energie, welche von der Tageslichtleuchtstoffröhre ausgeht und auf die Kaffeesahne in den Portionspackungen einwirkt, um das 10-fache größer ist als bei der HD-Natriumdampfampe. Die Energie der farboptimierten Leuchtstoffröhre ist um das 5-fache größer als die der HD-Natriumdampfampe und doppelt so hoch wie die der LED. Das heißt, alle lichtinduzierten Reaktionen, die über die Anregung des Riboflavins ablaufen, werden durch Exposition mit Leuchtstoffröhren gegenüber den anderen Lichtquellen beschleunigt.

Kännchen

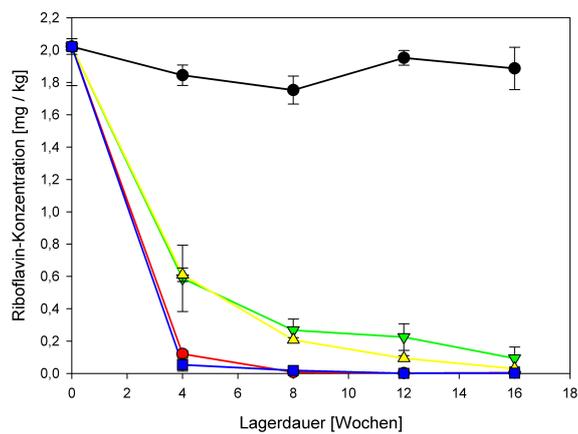
In den Kännchen (Abb. 4.4b) war der Abbau des Riboflavins langsamer als in den Portionspackungen und es sind ebenfalls die 3 Gruppen zu erkennen. Auch in den Kännchen war der Riboflavinabbau in der unter Leuchtstoffröhren exponierten Kaffeesahne am schnellsten. Allerdings war erst nach 16 Wochen das gesamte Riboflavin abgebaut. In der Kaffeesahne belichtet mit der HD-Natriumdampfampe und der LED war ebenfalls ein Abbau des Riboflavins messbar, allerdings war auch nach 16 Wochen Belichtung noch 0,5 mg/kg in den Kännchen nachweisbar. Der verlangsamte Abbau kann durch die geringere Lichtdurchlässigkeit der Kännchen im Vergleich zu den Portionspackungen erklärt werden. Der spezifische Strahlungsfluss Φ_{KS} , welcher auf die Kaffeesahne in den Kännchen einwirkte, war 6 mal geringer als der bei den Portionspackungen. Der spezifische Strahlungsfluss der farboptimierten Leuchtstoffröhre in den Kännchen war mit 0,08 J/g d genau so groß wie der, der auf die Kaffeesahne in der Portionspackung unter der HD-Natriumdampfampe einwirkte. Da jedoch der Riboflavinabbau in den Kännchen langsamer war als in den Portionspackungen, ist zu vermuten, dass der zur Verfügung stehende Sauerstoff ebenfalls einen Einfluss auf die



(a) Portionspackungen



(b) Kännchen



(c) Glasflaschen

Abbildung 4.4: Riboflavinkonzentration in der Kaffeesahne in (a) Portionspackungen, (b) Kännchen und (c) Glasflaschen belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren ●; HD-Natriumdampf lampen ▼; LEDs ▲; farboptimierten Leuchtstoffröhren ■ und dunkel gelagerte Referenzen ● gelagert über 16 Wochen (n=3) [29]

Geschwindigkeit der Photooxidation des Riboflavins hat. Die maximal mögliche Sauerstoffaufnahme ist, wie in Tab. 4.2 beschrieben, in den Portionspackungen 15 mal höher als in den Kännchen. Diese Vermutung steht im Gegensatz zu den Aussagen von Intawiwat et al. (2010) und Wold et al. (2009), die keinen Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Kopfraum auf den Abbau des Riboflavins in Milch und Butter messen konnten [78, 176].

Eventuell hat auch das Oberflächen- zu Volumenverhältnis einen Einfluss auf die unterschiedliche Riboflavin-Reduktion. Die Oberfläche beschreibt in diesem Fall die Fläche der Verpackung, welche mit Kaffeesahne bedeckt ist, so dass transmittierendes Licht auftreffen kann. In den Portionspackungen ist das Verhältnis Oberfläche zu Volumen 2,64 und in den Kännchen 0,91 (siehe Tab. 4.2). Bosset et al. (1994) schreiben, dass in undurchsichtigen Lebensmitteln und Getränken, wozu man Milch und Kaffeesahne zählen kann, die Photooxidation hauptsächlich an der lichtexponierten Oberfläche stattfindet. Dies würde die höhere Riboflavinabnahme in den Portionspackungen im Vergleich zu den Kännchen erklären, da in den Portionspackungen die lichtexponierte Oberfläche im Verhältnis zum Volumen größer ist als in den Kännchen [32].

Wenn die Oxidation hauptsächlich an der lichtexponierten Oberfläche stattfindet ist die Eindringtiefe des Lichts in die Kaffeesahne ebenfalls von Bedeutung. Mit Hilfe einer Thoma-Zählkammer (siehe Kap. 3.2.10) konnte die Lichtdurchlässigkeit der Kaffeesahne bei einer Schichtdicke von 0,1 mm gemessen werden. Wie in Abb. 4.5 dargestellt, lag die Lichttransmission im Wellenlängenbereich von 300 bis 550 nm zwischen 2 und 4%. Der relativ hohe Fettgehalt der Kaffeesahne, verringert vermutlich die Eindringtiefe des Lichts, da das Licht an den Fettkügelchen gebrochen werden kann.

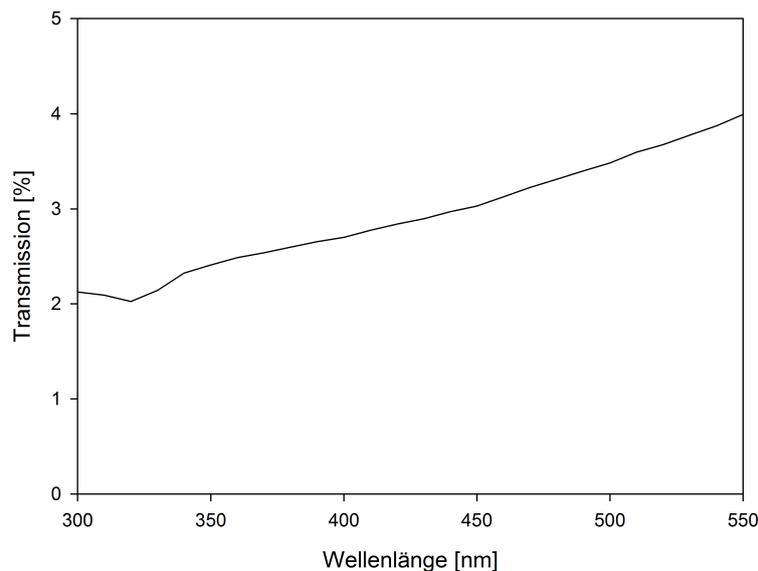


Abbildung 4.5: Lichttransmission der Kaffeesahne bei einer Schichtdicke von 0,1 mm

Buchner (2013) beschreibt eine zunehmende Lichtempfindlichkeit von homogenisierten Milchprodukten mit sinkendem Fettgehalt, da durch die höhere Anzahl der Fettkügelchen, das Licht stärker gebrochen wird und somit nicht so tief in das Produkt eindringen kann [34]. Durch die weiß pigmentierten Kaffeesahneverpackungen transmittieren maximal 15 % der Photonen im Wellenlängenbereich von 300 bis 520 nm, davon können maximal 4 % tiefer als 0,1 mm eindringen. Das deutet darauf hin, dass die Photooxidation hauptsächlich an der Oberfläche der Kaffeesahne stattfindet und das Oberflächen- zu Volumenverhältnis beim Riboflavinabbau in der Kaffeesahne eine bedeutende Rolle spielt.

Glasflaschen

Die Abnahme des Riboflavingehalts in der Kaffeesahne in Glasflaschen (Abb. 4.4c) war ähnlich schnell wie in den Portionspackungen. Nach 4 Wochen war in der Kaffeesahne, welche mit den Leuchtstoffröhren belichtet wurde, fast das gesamte Riboflavin abgebaut. Die Kaffeesahne, welche mit den LEDs und HD-Natriumdampflampen belichtet wurde, war erst nach 16 Wochen riboflavinfrei. Auch in den Glasflaschen hat sich der Riboflavingehalt in den dunkel gelagerten Referenzen über die gesamte Lagerdauer nicht geändert. Diese Ergebnisse werden durch eine Studie von Saffert et al. (2009), die einen vollständigen Riboflavinabbau in Vollmilch nach 12 Wochen Belichtung mit 700 lx in transparenten PET-Flaschen gemessen haben, wohingegen die dunkel gelagerten Kontrollproben unverändert im Riboflavingehalt waren, bestätigt. Die Glasflaschen haben im Vergleich zu den anderen Verpackungen eine sehr hohe Lichtdurchlässigkeit von ca. 90 % im sichtbaren Spektralbereich. Dadurch kommt es zu einem hohen spezifischen Strahlungsfluss zwischen 415 und 455 nm, welcher 6-mal höher ist als in den Kännchen und 40-mal höher als in den Portionspackungen (Tab. 4.3) und zur starken Riboflavinabnahme führt.

Der etwas langsamere Riboflavinabbau in den lichtdurchlässigen Glasflaschen, die mit LEDs und HD-Natriumdampflampen beleuchtet wurden kann im Vergleich zu den Portionspackungen vermutlich durch die geringere Sauerstoffverfügbarkeit in den Glasflaschen erklärt werden. Min and Boff (2002) berichten in ihrer Studie, dass der Riboflavinabbau in Milch während der belichteten Lagerung in Glasflaschen, welche mit Stickstoff beaufschlagt wurden, ebenfalls stattfand, allerdings langsamer als in Flaschen welche mit Luft beaufschlagt waren [113].

Durch den hohen spezifischen Strahlungsfluss bei den Leuchtstoffröhren und damit auch einer großen Anzahl an Photonen, können sehr viele Riboflavinmoleküle angeregt werden und die geringe Menge an verfügbarem Sauerstoff (3,2 mg/L) wird direkt für die Photooxidation Typ II verbraucht und dadurch auch das Riboflavin selber abgebaut.

Diese Untersuchung hat gezeigt, dass bei allen Verpackungen jede verwendete Lampe eine signifikante Reduktion der Riboflavinkonzentration in der Kaffeesahne über die Lagerzeit bewirkt. Allerdings geht der stärkste Effekt von den beiden Leuchtstoffröhren aus.

Bemerkenswert ist, dass in den Glasflaschen (Abb. 4.4c) der Riboflavinabbau auch ohne verfügbarem Sauerstoff (Abb. 4.3c) stattgefunden hat. Dies bedeutet, dass noch andere Reaktionen außer der Photooxidation für die Riboflavinabnahme verantwortlich sein müssen. Smith und Metzler (1963) beschreiben beispielsweise einen anaeroben lichtinduzierten Ribo-

flavinabbau und bezeichnen diesen Effekt als „Photobleaching“ [156, 157]. Bei der Belichtung von einer wässrigen Riboflavinlösung unter anaeroben Bedingungen werden einige chemische Reaktionen ausgelöst, wodurch die Ribityl-Seitenkette gespalten und das Isoalloxacin-Ringsystem reduziert wird, so dass die Farbe des Riboflavins ausbleicht [158].

4.1.5 Einfluss der Beleuchtung auf den Hexanalgehalt

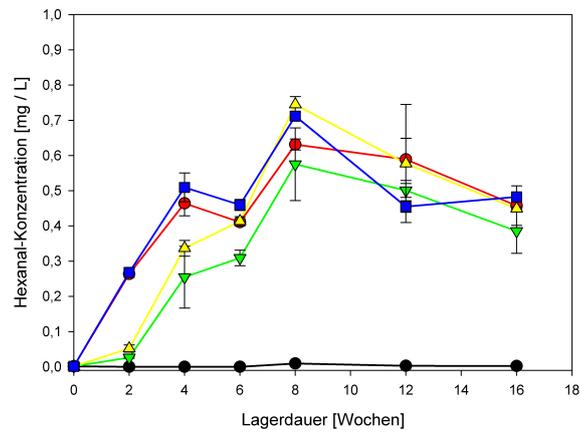
Bei der Oxidation von ungesättigten Fettsäuren entstehen leichtflüchtige sekundäre Fettoxidationsprodukte. In Milch können Verbindungen wie Pentanal, Hexanal, Heptanal und Octenol als Indikatorsubstanzen für Fettoxidation verwendet werden [171]. Diese Carbonylverbindungen, die bei der Lipidoxidation gebildet werden, korrelieren mit der sensorischen Wahrnehmung eines ranzigen Fehlparfums. Hexanal ist der am häufigsten verwendete Marker für den ranzigen Off-Flavor in Milchprodukten und anderen Lebensmitteln, obwohl die Substanz sensorisch weniger auffällig ist als viele andere mögliche Fettoxidationsprodukte [79, 88].

In dieser Arbeit wurde der Hexanalgehalt bestimmt, um die lichtinduzierte Fettoxidation in der Kaffeesahne zu beschreiben (siehe Kap. 3.2.7). In Abb. 4.6 ist der zeitliche Verlauf des Hexanalgehalts in der Kaffeesahne dargestellt. Unabhängig von der Verpackung wurde in keiner dunkel gelagerten Referenzprobe Hexanal gebildet. Dies unterstreicht die Ergebnisse der Gelöstsauerstoff-Messung (Kap. 4.1.3) und der Riboflavin-Messung (Kap. 4.1.4) und bestätigt, dass Licht einen starken Einfluss auf die qualitätsmindernden Reaktionen in der Kaffeesahne hat.

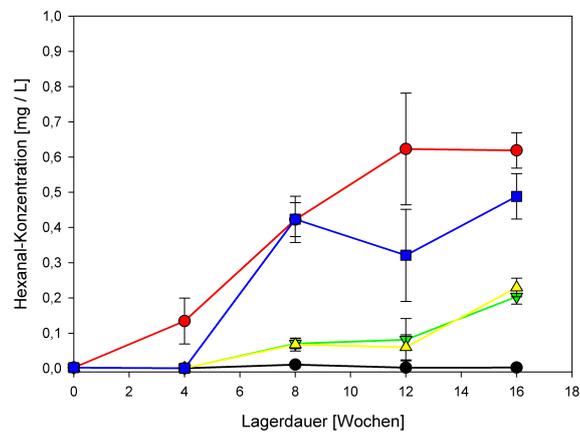
Portionspackungen

In Abb. 4.6a ist der Hexanalgehalt der Kaffeesahne in den Portionspackungen über der Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb der ersten 4 Wochen in den Proben belichtet mit den Tageslichtleuchtstoffröhren und den farboptimierten Leuchtstoffröhren das meiste Hexanal gebildet wurde. Nach 4 Wochen nahm der Hexanalgehalt leicht ab, was durch den vollständigen Abbau des Riboflavins innerhalb dieser Zeit erklärt werden kann (siehe Abb. 4.4a). Als Folge daraus verlangsamt sich die Photooxidation, welche mit Riboflavin als Photosensibilisator abläuft. Beauchamp et al. (2014) beschreiben einen Rückgang der Hexanalbildung, wenn die Belichtung unterbrochen wird [19]. Ohne Licht oder ohne Photosensibilisator kann keine Photooxidation stattfinden, so dass die verringerte Hexanalbildung mit der gleichzeitigen Weiterreaktion des Hexanals zu einer Abnahme des Gesamthexanalgehalts in der Kaffeesahne führte. Mestdagh et al. (2005) beschreiben einen ähnlichen Verlauf und vermuten, dass das Hexanal weiter zur Carbonsäure oxidiert wird [111]. Ein Maximum im Hexanalgehalt, gefolgt von einem Abbau des Hexanals und einem Anstieg im Hexansäuregehalt wurde auch von Ziegleder (1998) in Karton gemessen [178].

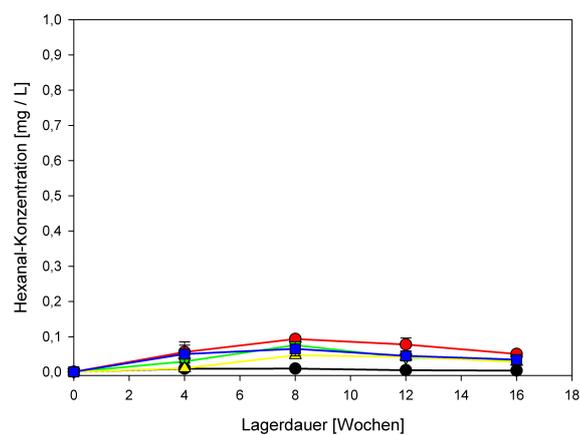
In der vorliegenden Arbeit stieg der Hexanalgehalt von Woche 6 bis 8 in der Kaffeesahne unter den Leuchtstoffröhren weiter an. Das bedeutet, dass auch ohne Riboflavin als Photosensibilisator Hexanal gebildet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass nach 6 Wochen noch andere Photosensibilisatoren in der Kaffeesahne aktiv sind, die die lichtinduzierte Oxi-



(a) Portionspackungen



(b) Kännchen



(c) Glasflaschen

Abbildung 4.6: Hexanal-Konzentration in der Kaffeesahne in (a) Portionspackungen, (b) Kännchen und (c) Glasflaschen belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren ●; HD-Natriumdampf Lampen ▼; LEDs ▲; farboptimierten Leuchtstoffröhren ■ und dunkel gelagerte Referenzen ● gelagert über 16 Wochen (n=3) [29]

dation auch ohne Riboflavin fortführen. Ähnliches wurde auch in einer Studie, in der Milch in unterschiedlichen PET-Flaschen belichtet gelagert wurde, beobachtet [175]. In einer transparenten 3-schichtigen PET-Flasche wurde dabei in 32 Tagen belichteter Lagerung der Riboflavingehalt von 1,8 mg/kg auf 0,15 mg/kg reduziert. Nach 41 Tagen war das Riboflavin fast vollständig abgebaut. Während dieser Zeit erreichte die Peroxidzahl ein Maximum und die Pentanal- und Hexanalkonzentrationen stiegen weiter an, auch ohne Riboflavin als Photosensibilisator. Wold et al. (2006) und Wold et al. (2015) erklären den Anstieg der sekundären Oxidationsprodukte mit der Photooxidation durch andere wirksame Photosensibilisatoren wie Chlorophylle oder Porphyrine, die ebenfalls in Milchprodukten enthalten sein können [174, 175]. Chang und Dando (2018) haben in ihrer Studie Magermilch mit sichtbarem Licht mit Wellenlängen über 480 nm belichtet und deutliche sensorische Veränderungen gemessen, obwohl das Riboflavin bei diesen Wellenlängen nur minimal angeregt wurde. Diese Untersuchungen verdeutlichen ebenfalls, dass andere Photosensibilisatoren in der Milch deutliche Qualitätsverluste herbeiführen können [41]. In dieser vorliegenden Arbeit wurden allerdings keine anderen Photosensibilisatoren neben dem Riboflavin genauer untersucht. Eine weitere Erklärung für den Anstieg der Hexanalkonzentration nach 6 Wochen ist, dass durch die Photooxidation ausreichend Radikale gebildet wurden, so dass die Photooxidation direkt in die Autoxidation übergeht, bzw. dass die Autoxidation erst von der Photooxidation überlagert wurde, so dass der Effekt erst nach vollständigem Abbau des Riboflavins sichtbar wurde. Bei der Beleuchtung mit LEDs und HD-Natriumdampflampen wurde die maximale Hexanalkonzentration ebenfalls nach 8 Wochen Belichtung erreicht. Das war der Zeitpunkt, an dem in fast allen Proben das Riboflavin vollständig abgebaut war (siehe Abb. 4.4a).

Kännchen

In den Kännchen (Abb. 4.6b) war der Anstieg der Hexanalkonzentration in der Kaffeesahne langsamer als in den Portionspackungen. Das kann durch den geringeren spezifischen Strahlungsfluss (Tab. 4.4), welcher auf die Kaffeesahne in den Kännchen im Vergleich zu den Portionspackungen auftritt, erklärt werden. Nach 4 Wochen belichteter Lagerung unter den Tageslichtleuchtstoffröhren stieg in den Kännchen die Hexanalkonzentration auf 0,13 mg/L, während unter den anderen Lampen noch kein Hexanal gebildet wurde. Nach 8 Wochen Lagerung stieg die Hexanalkonzentration unter beiden Leuchtstoffröhren weiter auf 0,4 mg/L. Die beiden Leuchtstoffröhren hatten einen signifikanten Einfluss auf die Hexanalbildung über der Lagerzeit ($P < 0,05$) im Vergleich zur Referenz. Auch die Kaffeesahne, welche mit LEDs und HD-Natriumdampflampen belichtet wurde, zeigte einen leichten Anstieg der Hexanalkonzentration, allerdings viel geringer, mit einer Maximalkonzentration von 0,2 mg/L nach 16 Wochen. Der Verlauf der Hexanalkonzentration deutet darauf hin, dass durch die Beleuchtung mit LEDs und HD-Natriumdampflampen weniger sekundäre Oxidationsprodukte gebildet wurden als durch die beiden Leuchtstoffröhren. Diese Annahme wird auch durch den geringeren Riboflavinabbau unter diesen Lampen im Vergleich zu den Leuchtstoffröhren unterstrichen. Das bedeutet, dass die höhere Emission der Leuchtstoffröhren im kritischen Bereich zwischen 415 und 455 nm zu einer stärkeren Photooxidation durch die Anregung des Photosensibilisator Riboflavin führte. In der Folge wurde mehr Sauerstoff verbraucht, mehr sekundäre Oxidationsprodukte wie Hexanal gebildet und durch die Typ II Photooxidation

auch der Photosensibilisator selbst abgebaut.

Glasflaschen

In den Glasflaschen (Abb. 4.6c) war der Anstieg der Hexanalkonzentration minimal. Der Hexanalgehalt stieg in allen belichteten Proben innerhalb der ersten 4 Wochen leicht an und blieb dann auf einem annähernd konstanten Level (0,05 bis 0,1 mg/L). In den Glasflaschen konnte kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Lampen gemessen werden. Das ist durch die begrenzte Verfügbarkeit des Sauerstoffs zu erklären. Innerhalb von 4 Wochen war der gesamte Sauerstoff in den Glasflaschen verbraucht (siehe Abb. 4.3c). Folglich stoppten oder verlangsamten sich alle Reaktionen, die gleichzeitig Sauerstoff und Licht benötigen, da der Sauerstoff als Reaktionspartner nach 4 Wochen nicht mehr zur Verfügung stand.

In einer Studie von Cladman et al. (1998) wurde die Fettoxidation von belichteter Milch (Tageslichtleuchtstoffröhre, 60 W, 13 h/d) mit einem Fettgehalt von 2 % gelagert in PET- und PE-HD-Flaschen bei 4 °C über 18 d gemessen. Die Fettoxidation in den PE-HD-Flaschen war signifikant höher als in den PET-Flaschen, was durch eine höhere Sauerstoffdurchlässigkeit des PE-HD erklärt wurde [43].

4.2 Einfluss unterschiedlicher Riboflavinkonzentrationen und Bestrahlungsstärken auf die Qualität von Kaffeesahne

Der Einfluss der Riboflavinkonzentration in der Kaffeesahne und die Wechselwirkung mit dem Licht in unterschiedlichen Intensitäten wurde in Messzellen mit Glasdeckel als Modellverpackung untersucht. Riboflavin wurde zudotiert um unterschiedliche Photosensibilisatorkonzentrationen in der gleichen Kaffeesahnematrix zu erhalten. Die Messzellen wurden jeweils mit synthetischer Luft (20 %_{v/v} O₂; 80 %_{v/v} N₂) begast sobald der Sauerstoffpartialdruck im Kopfraum der Messzellen unter 150 mbar lag, um den verbrauchten Sauerstoff nachzugeben. Somit war Sauerstoff, ähnlich wie in den Portionspackungen mit der hohen Sauerstoffdurchlässigkeit, als Reaktionspartner für Oxidationsreaktionen nicht limitierend. Die Bestrahlungsstärken der Tageslichtleuchtstoffröhren waren 0 bzw. 0,08, 0,17, 0,35, 0,70, 1,40 und 2,80 W/m².

4.2.1 Sauerstoffaufnahme

In Abb. 4.7 ist die Gesamtsauerstoffaufnahme von unterschiedlich stark belichteter Kaffeesahne mit verschiedenen Riboflavinkonzentrationen über eine Lagerdauer von 29 Tagen bei 20 °C dargestellt. Das natürlich enthaltene Riboflavin mit den zudotierten Mengen ergab absolute Riboflavinkonzentrationen von 1,2 bzw. 5,6 und 9,2 mg/kg.

Im Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass die dunkel gelagerten Proben (0 W/m²) nahezu keinen Sauerstoff aufgenommen haben, unabhängig vom Riboflavinegehalt.

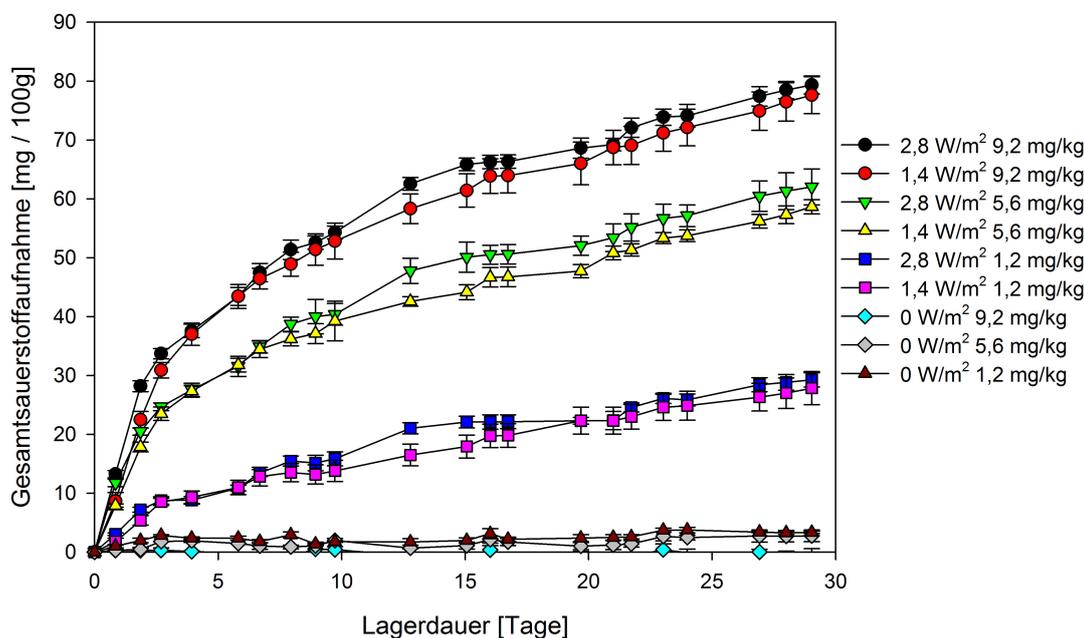
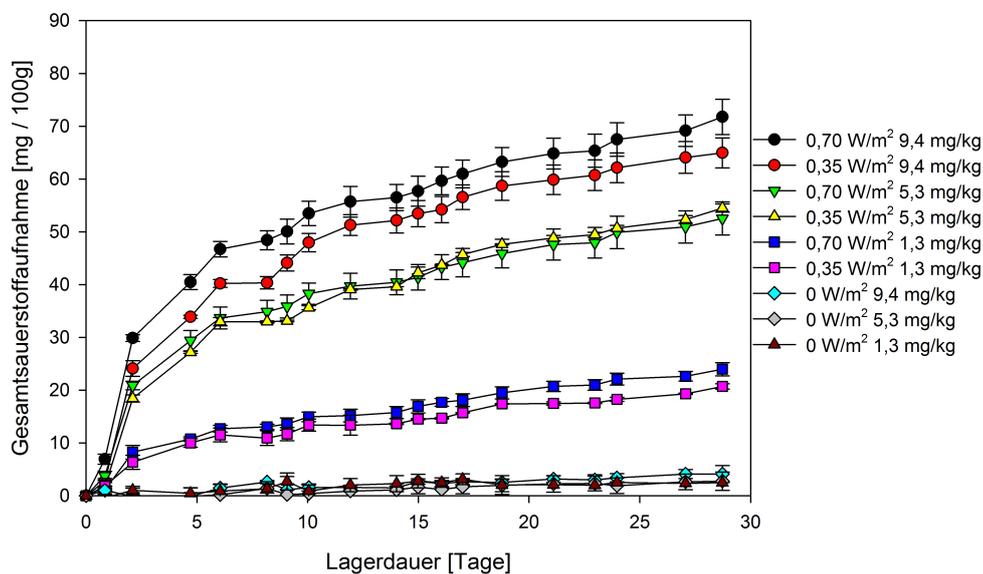


Abbildung 4.7: Gesamtsauerstoffaufnahme der Kaffeesahne mit unterschiedlichen Anfangsriboflavinkonzentrationen (1,2 bzw. 5,6 und 9,2 mg/kg) belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m²) (n=3)

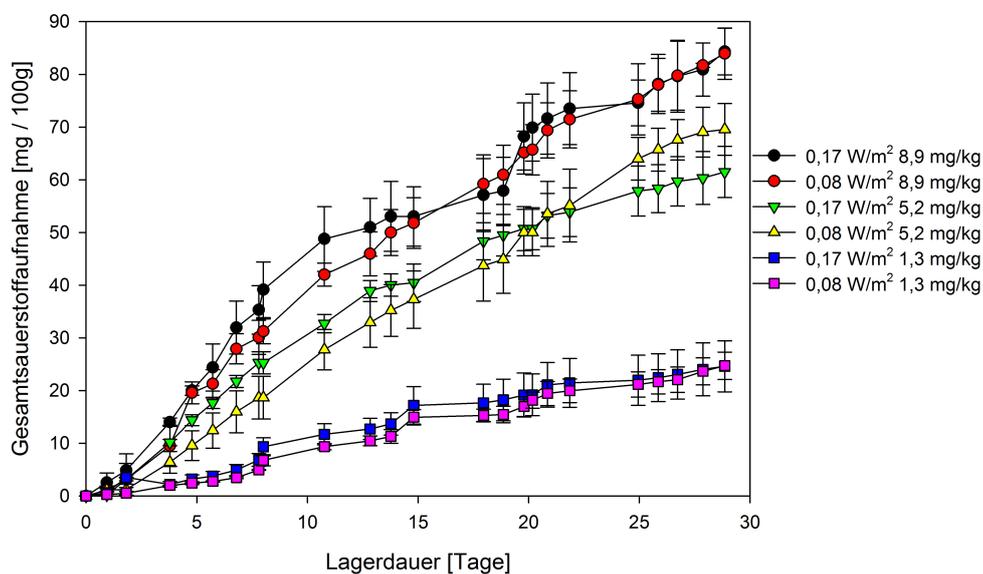
Direkt mit Beginn der Belichtung stieg die Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne an. Bei gleicher Riboflavinkonzentration war der Einfluss der Bestrahlungsstärke (1,4 W/m² oder 2,8 W/m²) auf die Sauerstoffaufnahme nicht signifikant. Die Riboflavinkonzentration hingegen hatte einen signifikanten Einfluss ($P < 0,05$) auf die Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne. Je mehr Riboflavin in der Kaffeesahne enthalten war, desto mehr Sauerstoff wurde von der Kaffeesahne chemisch umgesetzt, unabhängig von der Bestrahlungsstärke.

Um eine chemische Reaktion genauer zu beschreiben, kann die zeitliche Änderung einer Konzentration untersucht werden und der Reaktion dadurch eine Reaktionsordnung zugeordnet werden.

Da es sich bei der Kaffeesahne um ein komplexes Stoffgemisch handelt, ist es sehr schwierig dieser Gesamtreaktion eine klassische Reaktionsordnung zuzuordnen [154]. Um die chemische Umsetzung des Sauerstoffs zu beschreiben, kann der Verlauf der Sauerstoffaufnahme in zwei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase (bis Tag 3) verlief die Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne sehr schnell. Die Sauerstoffaufnahme rate war bei größeren Riboflavinkonzentrationen deutlich höher. Ab Tag 3 wurde die Reaktion langsamer und der Sauerstoffverbrauch über der Zeit war annähernd linear ($R^2 \geq 0,94$). Die Sauerstoffaufnahme rate war auch ab Tag 3 bei den höheren anfänglichen Riboflavinkonzentrationen etwas größer. Dies ist möglicherweise auf die Autoxidation zurückzuführen, die durch die Photooxidation bei höheren Photosensibilisatorkonzentrationen beschleunigt wird.



(a) belichtet mit 0, 0,35 und 0,70 W/m²



(b) belichtet mit 0,08 und 0,17 W/m²

Abbildung 4.8: Gesamtsauerstoffaufnahme der Kaffeesahne mit unterschiedlichen Anfangsriboflavinkonzentrationen belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken (0,08 bis 0,70 W/m²) (n=3)

In Abb. 4.8 ist die Gesamtsauerstoffaufnahme von Kaffeesahne mit vergleichbaren Riboflavinkonzentrationen dargestellt, die mit geringeren Bestrahlungsstärken ($0,08$ bis $0,70 \text{ W/m}^2$) belichtet wurde. Die Gesamtsauerstoffaufnahme der Kaffeesahne in Abb. 4.8a belichtet mit 0 , $0,35$ und $0,70 \text{ W/m}^2$ verlief annähernd deckungsgleich zu den Sauerstoffaufnahmekurven in Abb. 4.7 mit höheren Bestrahlungsstärken von $2,80$ und $1,40 \text{ W/m}^2$.

In Abb. 4.8b ist die Gesamtsauerstoffaufnahme bei $0,08$ und $0,17 \text{ W/m}^2$ aufgetragen. Die Gesamtsauerstoffaufnahme nach 29 d war ähnlich wie bei den höheren Bestrahlungsstärken, die Kurvenverläufe unterscheiden sich jedoch leicht von den höheren Bestrahlungsstärken. Die Fehlerbalken waren größer, da es experimentell sehr schwierig war, bei jeder Messzelle die gleiche, sehr geringe Bestrahlungsstärke einzustellen. Innerhalb der ersten 10 Tage war die Sauerstoffaufnahmerate geringer als bei den Proben, welche mit höheren Bestrahlungsstärken belichtet wurden. Insbesondere der starke Anstieg in den ersten 5 Tage blieb aus, so dass der Verlauf über die gesamte Lagerdauer von 29 Tagen annähernd linear war. Daraus lässt sich schließen, dass in Verpackungssystemen, in denen Sauerstoff nicht limitiert ist, die Bestrahlungsstärke nur einen geringen Einfluss auf die Sauerstoffaufnahme und der damit verbundenen Oxidation der Kaffeesahne hat. Die Photosensibilisatorkonzentration war in diesem Versuch die entscheidende Einflussgröße. Da nach 29 Tagen die Gesamtsauerstoffaufnahme der Kaffeesahne mit gleichem Riboflavingehalt bei allen Bestrahlungsstärken annähernd gleich war, kann gefolgert werden, dass die anfängliche Photosensibilisatorkonzentration die Höhe der Sauerstoffaufnahme bestimmt. Auch wenn der Photosensibilisator abgebaut ist (bei $2,80$ und $1,40 \text{ W/m}^2$ bereits nach 7 Tagen), verläuft die Sauerstoffaufnahmereaktion schneller ab, da der Übergang von Photooxidation zu Autoxidation schon nach kurzer Zeit erfolgt.

Die aufgenommene Sauerstoffmenge lag nach 3 Tagen bei der mit $0,35$ bis $2,80 \text{ W/m}^2$ belichteten Kaffeesahne bei 50 bis 70 mg/kg und bei Belichtung mit $0,08$ und $0,17 \text{ W/m}^2$ bei 30 bis 40 mg/kg . In der Literatur wird der sensorische Grenzwert zur Sauerstoffakzeptanz bei Milch mit 8 mg/kg beschrieben [1]. Das bedeutet, dass die sensorische Produkthaltbarkeit innerhalb dieser 3 Tage schon deutlich überschritten wurde. Die Belichtungsversuche wurden jedoch über einen Zeitraum von 29 Tagen durchgeführt um die Gesamtreaktion genauer zu untersuchen.

Der spezifische Strahlungsfluss wurde definiert als die Energie, die pro Tag durch die Verpackung auf 1 g Produkt einwirkt und im kritischen Wellenlängenbereich zwischen 415 und 455 nm liegt (siehe Kap. 3.2.11). In Tab. 4.4 sind die spezifischen Strahlungsflüsse der Messzellenversuche zusammengefasst und denen in den „originären“ Kaffeesahneverpackungen gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass der spezifische Strahlungsfluss bei $0,35 \text{ W/m}^2$ in der Messzelle in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei $2,8 \text{ W/m}^2$ in den Glasflaschen war und der spezifische Strahlungsfluss bei $0,08 \text{ W/m}^2$ annähernd vergleichbar mit den Portionspackungen (siehe Tab. 4.4). Die maximal mögliche Sauerstoffaufnahmerate in den Portionspackungen (Tab. 4.2) beträgt ca. 70 mg/kg d . Das entspricht in 29 Tagen etwa 200 mg/100 g , also der 10-fachen Menge im Vergleich zur Modellverpackung. Daraus lässt sich schließen, dass trotz der hohen Sauerstoffdurchlässigkeit der Portionspackungen, die Sauerstoffaufnah-

me wahrscheinlich in einer Größenordnung von 20 mg/100 g innerhalb von 4 Wochen lag, also deutlich unter der maximal möglichen Sauerstoffaufnahme. Auch wenn der spezifische Strahlungsfluss bei 0,08 W/m² in den Messzellen vergleichbar war mit den Glasflaschen, können diese Ergebnisse nicht direkt miteinander verglichen werden, da in den Messzellen der Sauerstoff unlimitiert zur Verfügung stand und in den Glasflaschen dagegen insgesamt nur 3,2 mg/L.

Tabelle 4.4: Spezifischer Strahlungsfluss Φ_{KS} [J/g d] der Tageslichtleuchtstoffröhren zwischen 415 bis 455 nm in den Messzellen im Vergleich zu den Kaffeesahneverpackungen

Bestrahlungsstärke [W/m ²]	2,8	1,4	0,7	0,35	0,17	0,08
Messzelle	47,26	23,63	11,59	5,77	2,88	1,44
Portionspackung	0,94					
Kännchen	0,15					
Glasflasche	5,57					

4.2.2 Riboflavinabbau in der Kaffeesahne mit zudotiertem Riboflavin

In Tab. 4.5 ist die Riboflavinkonzentration der Kaffeesahne an Tag 0, 3, 7 und 30 zusammengefasst. Der Riboflavingehalt nahm in allen Proben während der Lagerung ab. In der Kaffeesahne, welche mit Bestrahlungsstärken $\leq 0,17$ W/m² belichtet oder dunkel gelagert wurde, konnte nach 30 d Lagerzeit noch Riboflavin gemessen werden. Bei der belichteten Lagerung mit Bestrahlungsstärken $\geq 1,4$ W/m² war der Riboflavingehalt bereits nach 7 Tagen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 mg/kg.

Die Änderung der Riboflavinkonzentration kann die Änderung der Sauerstoffaufnahme- geschwindigkeit der Kaffeesahne erklären. So lange Riboflavin als Photosensibilisator vorhanden war, wurde die lichtinduzierte Oxidation begünstigt. Durch den Abbau des Riboflavins über die Typ II Photooxidation wurde der Hauptphotosensibilisator in der Kaffeesahne reduziert. Die Abbauprodukte des Riboflavins und die anderen im Produkt enthaltenen Photosensibilisatoren können eventuell noch sensibilisierend wirken, jedoch längst nicht so stark wie das Riboflavin, welches zu Beginn des Versuchs in großen Mengen zur Verfügung stand [39]. In der zweiten Phase, ohne Riboflavin als Photosensibilisator (bei 1,4 und 2,8 W/m²), wurde weiterhin Sauerstoff chemisch umgesetzt, allerdings viel weniger als in den ersten 7 Tagen.

Neben anderen Photosensibilisatoren kann die Bildung von Radikalen während der Photooxidation eine Erklärung sein, wodurch im weiteren Verlauf die Autoxidation begünstigt wird und es ebenfalls zur Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne kommt. Wenn die Induktionsperiode durch die Bildung von Radikalen verkürzt wurde, kann die Autoxidation nach Abbau des mengenmäßig am stärksten vorkommenden Photosensibilisators, die Photooxidation überlagern. Bei den niedrigen Bestrahlungsstärken von 0,08 und 0,17 W/m² wurde durch die geringe Photonenzahl nur wenig Energie auf das Riboflavin übertragen, so dass

Tabelle 4.5: Riboflavingehalt in der Kaffeesahne nach belichteter Lagerung mit Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 0,08, 0,17, 1,4 und 2,8 W/m²) in transparenten Erlenmeyerkolben; Tag 0: Anfangskonzentration

Bestrahlungsstärke [W/m ²]	Riboflavinkonzentration [mg/kg]			
	Tag 0	3	7	30
0	1,42	1,41	1,42	1,29
	5,30	5,22	4,99	4,78
	8,52	8,28	7,88	7,92
0,08	1,42	1,43	0,98	0,34
	5,30	5,20	3,72	1,14
	8,72	7,89	6,40	2,15
0,17	1,42	1,41	1,12	0,44
	5,30	4,95	4,12	1,23
	8,72	8,52	7,13	2,46
0,35 und 0,70	HPLC defekt, Messung nicht brauchbar			
1,4	1,24	0,25	NM	NM
	5,60	1,08	NM	NM
	9,18	1,89	NM	NM
2,8	1,24	0,11	NM	NM
	5,60	0,62	NM	NM
	9,18	1,09	NM	NM

NM = unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 mg/kg

der Abbau des Riboflavins langsamer verlief. Da innerhalb der 30 Tage das Riboflavin nicht vollständig abgebaut wurde und ein Teil immer noch für lichtinduzierte Reaktionen zur Verfügung stand, kann dadurch auch der annähernd lineare Verlauf der Gesamtsauerstoffaufnahme erklärt werden.

Flüchtige Verbindungen

Neben der Oxidation des Riboflavins finden durch die Energieübertragung des Riboflavins noch viele weitere photochemische Reaktionen statt. Dass die lichtinduzierten Oxidationsreaktionen von besonderer Bedeutung für die Qualität der Kaffeesahne sind, wird durch die Analyse der flüchtigen Verbindungen mittels Headspace-GC-MS ersichtlich. Ein beispielhaftes Headspace-GC-MS-Spektrum von frischer und belichteter Kaffeesahne ist in Abb. 4.9 dargestellt. Es wird deutlich, dass im Laufe der belichteten Lagerung viele flüchtige Verbindungen gebildet werden. Einige Verbindungen haben geringe Geruchsschwellen in Luft wie z.B. Hexanal (25 µg/m³) [45], 1-Pentanol (25 µg/m³) [110], Propanal (14 µg/m³) [18], Dimethylsulfid (2 µg/m³) [121] und Dimethyldisulfid (0,1 µg/m³) [121].

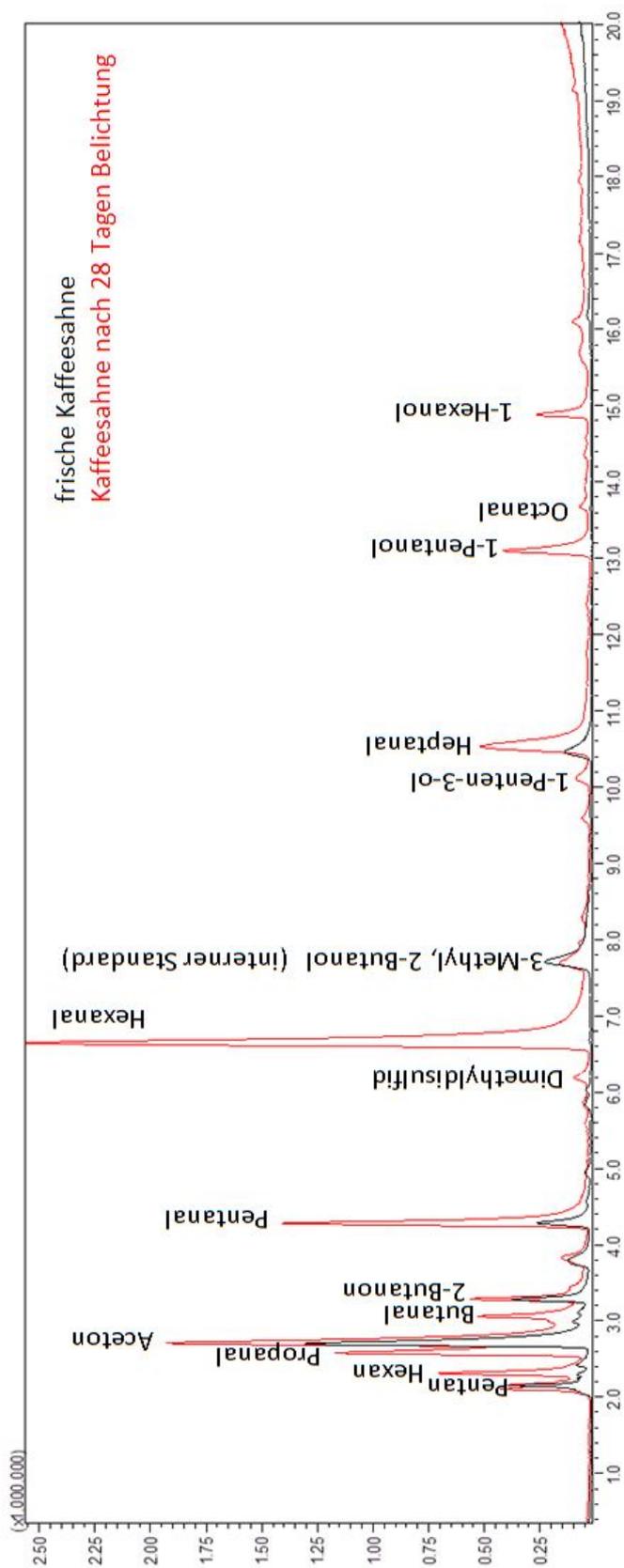


Abbildung 4.9: Headspace-GC-MS Spektrum von frischer und belichteter Kaffeesahne (28 d mit Tageslichtbestrahlung mit $2,8 \text{ W/m}^2$)

In Abb. 4.10 ist die Bildung von Hexanal über die Lagerdauer von 29 Tagen aufgetragen. Hexanal wurde ausschließlich in den belichteten Proben nachgewiesen und stieg im Verlauf der Lagerung an. 1-Pentanol und Propanal wurden ebenfalls nur in belichteten Proben gebildet und zeigten einen ähnlichen Verlauf wie Hexanal (Abb. 4.11).

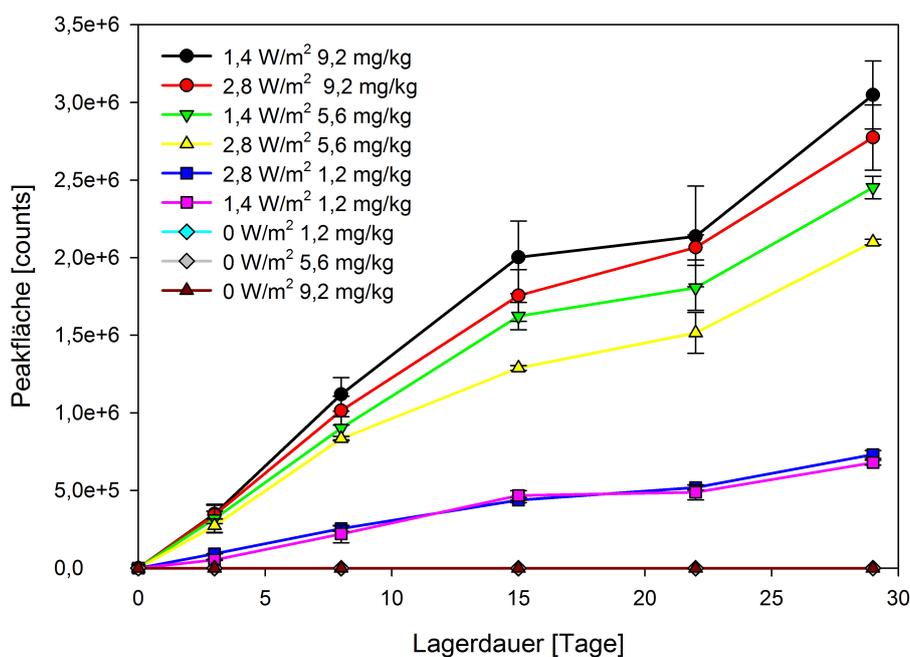
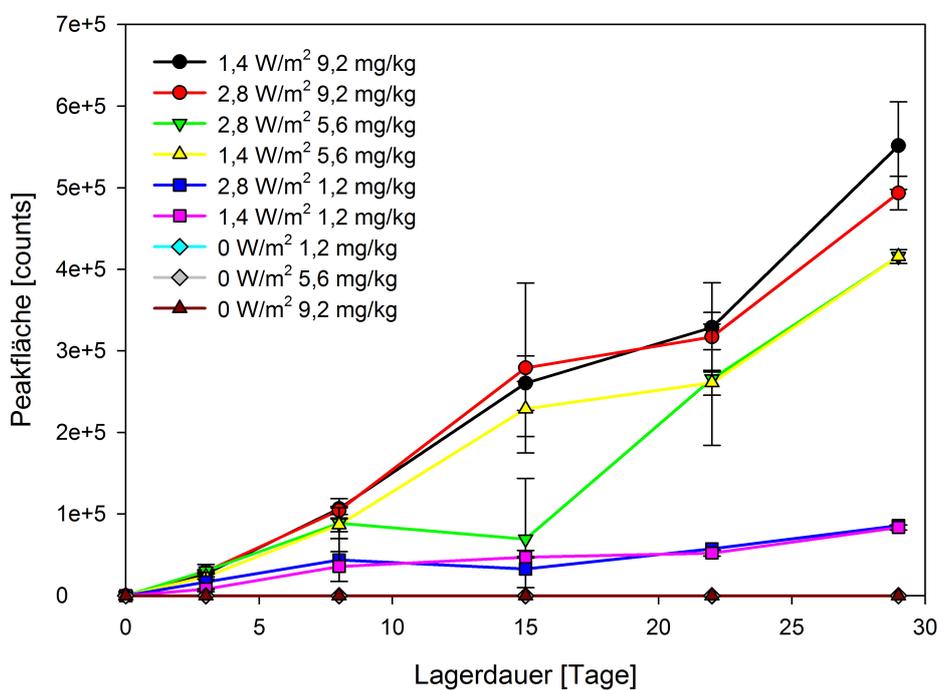
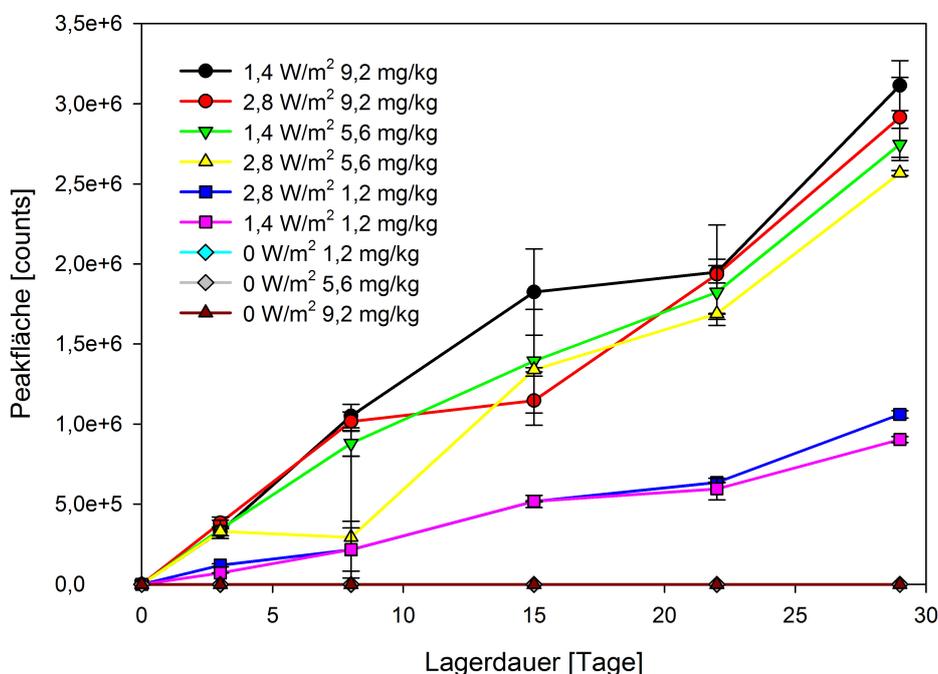


Abbildung 4.10: Hexanalgehalt in Kaffeesahne mit 1,2, 5,6 und 9,2 mg/kg Riboflavin belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m²) mit 20 %_{v/v} O₂ über 29 d. Der Hexanalgehalt ist als relative Größe als Peakfläche aufgetragen (n=3)

In der Kaffeesahne mit einem höheren Riboflavingehalt wurde mehr Hexanal gebildet als in der Kaffeesahne mit 1,2 mg/kg. Zwischen den Bestrahlungsstärken 1,4 W/m² und 2,8 W/m² gab es keinen signifikanten Unterschied ($P < 0,05$). Lee und Min (2009) haben ebenfalls einen Anstieg im Pentanal-, Hexanal- und Heptanal-Gehalt gemessen, sobald Milch in unterschiedlichen Fettstufen (0,5, 1,0, 2,0 und 3,5 %) belichtet wurde. Mit steigendem Fettgehalt wurden mehr dieser flüchtigen Verbindungen gebildet. Durch die Erhöhung des Riboflavingehalts auf 5, 10 und 50 mg/L in Milch konnten Lee und Min (2009) einen deutlichen Anstieg in der Pentanal- und Hexanalkonzentration messen [101]. Dies deutet auf eine stärkere lichtinduzierte Oxidation hin und unterstützt die Ergebnisse in dieser vorliegenden Arbeit.



(a) 1-Pentanol



(b) Propanal

Abbildung 4.11: Änderung des (a) 1-Pentanol- und (b) Propanalgehalts in Kaffeesahne mit 1,2, 5,6 und 9,2 mg/kg Riboflavin belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m²) mit 20%_{v/v} O₂ über 29 d. Der Gehalt ist als relative Größe als Peakfläche aufgetragen (n=3)

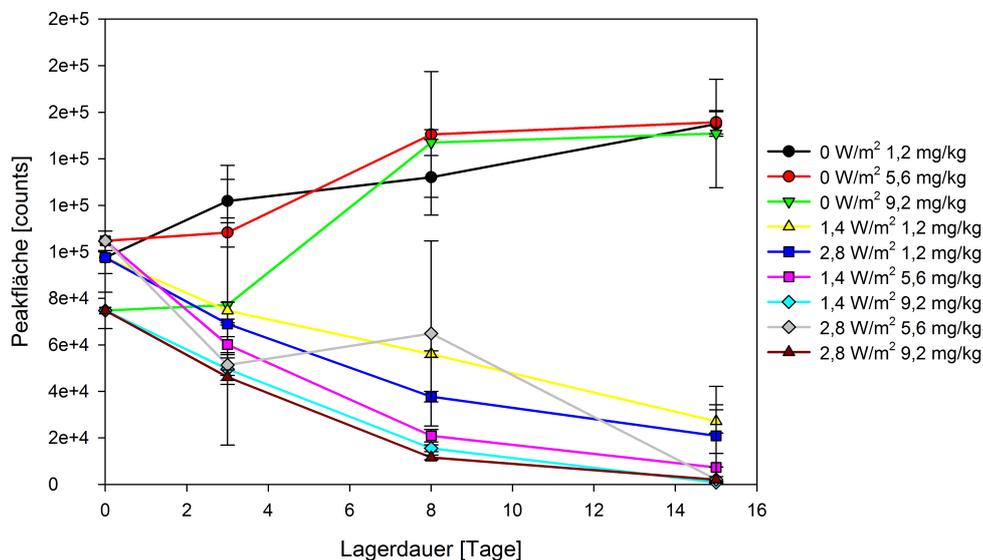
In Abb. 4.12a ist die Veränderung der Dimethylsulfidkonzentration über eine Lagerdauer von 15 Tagen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Dimethylsulfidgehalt in den dunkel gelagerten Proben leicht anstieg, unabhängig vom Riboflavingehalt. In den belichteten Proben wurde das Dimethylsulfid dagegen während der Lagerung abgebaut. Zwischen den belichteten Proben gab es keinen signifikanten Unterschied bei den unterschiedlichen Riboflavingehalten und Bestrahlungsstärken.

Im Vergleich dazu ist in Abb. 4.12b die Änderung der Dimethyldisulfidkonzentration über eine Lagerdauer von 15 Tagen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Belichtung das Dimethyldisulfid, welches für den typischen Lichtgeschmack in Milchprodukten verantwortlich ist [39], gebildet wurde. Dabei war die Bildung unabhängig von der Riboflavinkonzentration in der Kaffeesahne. Lee und Min (2009) haben erst bei Riboflavinkonzentrationen ≥ 10 mg/L in Vollmilch einen Anstieg im Dimethyldisulfidgehalt durch Belichtung messen können. Bei geringeren Riboflavinkonzentrationen wie in dieser vorliegenden Arbeit wurde durch Erhöhung der Riboflavinkonzentration keine stärkere Dimethyldisulfidbildung hervorgerufen [101].

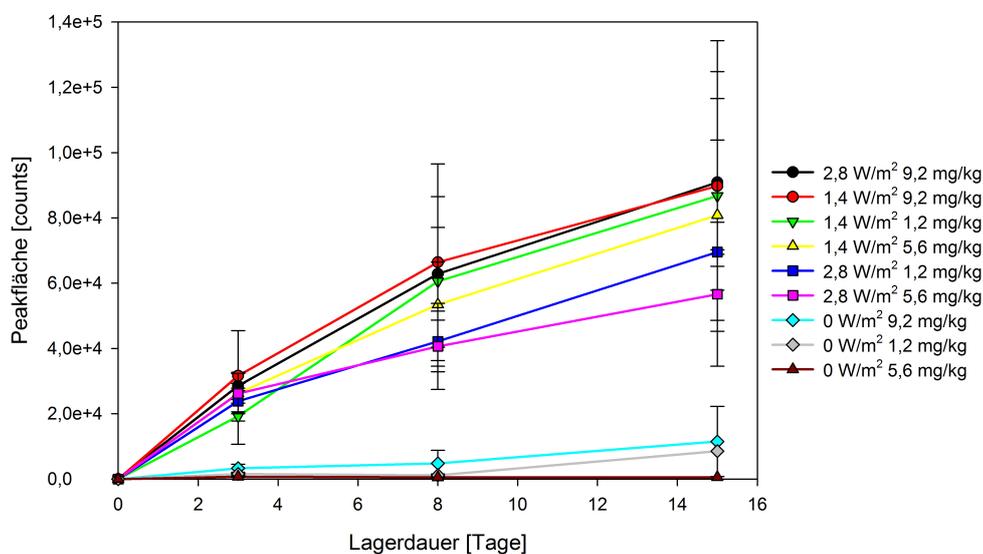
Wie in Abb. 2.8 (S. 22) zu erkennen ist, kann bei der Oxidation von Methionin durch Singulett-Sauerstoff (Typ II Photooxidation) das Dimethylsulfid weiter zu Dimethyldisulfid reagieren. Dadurch kann der Abbau des Dimethylsulfids (Abb. 4.12a) in der Kaffeesahne und der Anstieg der Konzentration des Dimethyldisulfids erklärt werden.

Karatapanis et al. (2006) haben in ihrer Studie ebenfalls einen Anstieg in der Dimethyldisulfidkonzentration in transparenten PET-Flaschen mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von $15,4 \text{ mL/m}^2 \text{ d atm}$ gemessen. Innerhalb von 7 Tagen stieg die Dimethyldisulfidkonzentration von $0,33 \text{ }\mu\text{g/mL}$ auf $1,25 \text{ }\mu\text{g/mL}$ [88]. Diese Ergebnisse unterstützen die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit. Wenn Sauerstoff verfügbar ist, wird durch Licht die Bildung von Dimethyldisulfid beschleunigt und es kommt zum typischen Lichtgeschmack.

Wie Abb. 4.7 und 4.10 zeigen, hat eine Verdopplung der Bestrahlungsstärke von $1,4 \text{ W/m}^2$ auf $2,8 \text{ W/m}^2$ bei gleichbleibender Riboflavinkonzentration zu keiner Änderung in der Sauerstoffaufnahme und keiner signifikanten Erhöhung der Hexanalbildung geführt. Daraus lässt sich folgern, dass bereits durch die Anzahl der Photonen bei $1,4 \text{ W/m}^2$ jedes verfügbare Riboflavinmolekül angeregt wurde und die Photooxidation maximal schnell verlief. Das Riboflavin war somit der limitierende Faktor. Bei einem niedrigeren Riboflavingehalt in Kaffeesahne ist demzufolge die lichtinduzierte Oxidation geringer.



(a) Dimethylsulfid



(b) Dimethyldisulfid

Abbildung 4.12: Änderung des (a) Dimethylsulfid- und (b) Dimethyldisulfidgehalts in Kaffeesahne mit 1,2, 5,6 und 9,2 mg/kg Riboflavin belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren (0, 1,4 und 2,8 W/m²) mit 20%_{v/v} O₂ über 15 d. Der Gehalt ist als relative Größe als Peakfläche aufgetragen (n=3)

4.2.3 Formale Quantenausbeute

Bei der Berechnung der formalen Quantenausbeute wird der unterschiedliche Energiegehalt der Photonen, welcher abhängig von der Wellenlänge ist, berücksichtigt. Dadurch kann der Anteil des Lichts genauer definiert werden, welcher für die oxidativen Veränderungen am Lebensmittel verantwortlich ist. Für die Berechnung der formalen Quantenausbeute einer Reaktion muss die Bestrahlungsstärke sowie die Strahlungsverteilung in dem entsprechenden Wellenlängenbereich bekannt sein. Dazu wurden die aus Kap. 4.2 relevanten Kenngrößen berechnet und in Tab. 4.6 zusammengestellt.

Die Anzahl der eingestrahnten Lichtquanten (Quantenzahl pro Tag), die auf die Probe in der Messzelle auftreffen, wird nach Gl. 3.7 (S. 69) berechnet.

Tabelle 4.6: Berechnung weiterer relevanter Größen aus der Bestrahlungsstärke (Tageslichtleuchtstoffröhren)

Bestrahlungsstärke [W/m ²]	0,35	0,70	1,40	2,80
Bestrahlungsstärke 300-520nm [W/m ²]	0,15	0,29	0,58	1,16
Spezifischer Energieeintrag pro Messzelle [J/d]	79,15	158,60	316,61	633,23
eingestrahlte Quantenzahl [1/d]	$2,02 \cdot 10^{20}$	$4,04 \cdot 10^{20}$	$8,08 \cdot 10^{20}$	$1,62 \cdot 10^{21}$
Molmenge an Lichtquanten [mol/d]	$3,35 \cdot 10^{-4}$	$6,71 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$

Bei 0,35 W/m² war die Energie, die auf die Kaffeesahne in der Messzelle auftraf, 79,15 J/d und bei 2,80 W/m² folglich das 8-fache. Auf den Photosensibilisator kann die Lichtenergie nur übertragen werden, wenn die Photonen vom Riboflavin absorbiert werden. Folglich wurde die Anzahl der Photonen (Lichtquanten) bei der jeweiligen Bestrahlungsstärke im Wellenlängenbereich von 300 bis 520 nm berechnet. Bei 0,35 W/m² stehen $3,35 \cdot 10^{-4}$ mol Lichtquanten pro Tag für die Absorption durch die Kaffeesahne zur Verfügung.

Die formale Quantenausbeute QA (siehe Gl. 3.8, S. 69) gibt die Anzahl reagierender Moleküle pro Anzahl absorbierter Photonen an [67, 154]. Um abzuschätzen, wie viele Lichtquanten notwendig sind um 1 Molekül O₂ durch die Kaffeesahne aufzunehmen, wurde die Anzahl der Lichtquanten im Wellenlängenbereich von 300 bis 520 nm mit der Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne ins Verhältnis gesetzt (siehe Gl. 4.1). Dabei wurde die Absorption anderer Verbindungen in der Kaffeesahne sowie Streueffekte des Lichts, vernachlässigt. Es wurde die Anzahl der Lichtquanten im Wellenlängenbereich von 300 bis 520 nm zur Berechnung zugrunde gelegt, da in diesem Bereich das Riboflavin absorbiert.

$$\text{formale Quantenausbeute} = \frac{\text{aufgenommene Sauerstoffmenge [mol]}}{\text{eingestrahlte Quantenzahl [mol] zw. 300 bis 520 nm}} \quad (4.1)$$

In Abb. 4.13 ist die formale Quantenausbeute der gesamten Kaffeesahne in der Messzelle nach 1 und 6-tägiger Belichtung mit 0,35, 0,7, 1,4 und 2,8 W/m² aufgetragen und in Tab. 4.7 die zugehörige kumulierte Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne.

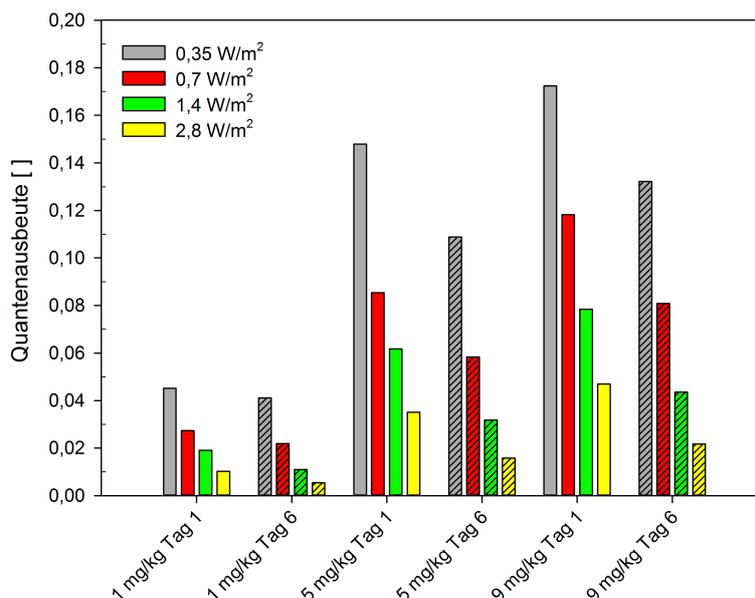


Abbildung 4.13: Formale Quantenausbeute bezogen auf die gesamte Kaffeesahne in der Messzelle mit unterschiedlichem Riboflavingehalt nach 1 (nicht schraffiert) und 6 Tagen (schraffiert) Belichtung mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken

Die formale Quantenausbeute nahm mit steigender Riboflavinkonzentration in der Kaffeesahne zu. Bei einer hohen Riboflavinkonzentration waren weniger Lichtquanten zur Sauerstoffaufnahme in der Kaffeesahne erforderlich. Das bedeutet, dass bei einem hohen Photosensibilisatorgehalt die Quanteneffizienz größer war. Ähnliche Ergebnisse haben Silva et al. (1999) in ihrer Studie gemessen. Sie haben die Photooxidation von Glukose mit Riboflavin als Sensibilisator untersucht. Durch eine Erhöhung der Riboflavinkonzentration konnte die Lichtabsorption erhöht werden und die Sauerstoffaufnahme der Lösung stieg an [151].

In dieser vorliegenden Arbeit wurde durch eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke bei gleichbleibender Riboflavinkonzentration die Quantenausbeute kleiner. Das bedeutet, dass durch eine Erhöhung der Anzahl an Lichtquanten, die Effizienz, also die Energieübertragung auf den Sauerstoff und die damit verbundene Oxidation eines Moleküls, geringer wurde. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei einer Bestrahlungsstärke von 0,35 W/m² bereits alle

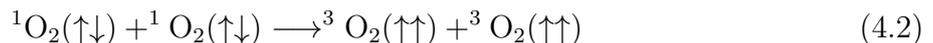
Tabelle 4.7: Kumulierte Sauerstoffaufnahme [mg/100 g] der Kaffeesahne mit unterschiedlichem Riboflavingehalt nach 1- und 6-tägiger Belichtung mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken

		Photooxidation			einsetzende Autoxidation		
		Tag 1			Tag 6		
nominale	Riboflavinanfangskonzentration [mg/kg]	1	5	9	1	5	9
	0,35 W/m ²	1,94	6,35	7,40	10,67	28,27	34,33
Bestrahlungs-	0,70 W/m ²	2,35	7,33	10,15	11,37	30,29	42,00
stärke	1,40 W/m ²	3,27	10,60	13,46	10,96	31,76	43,44
	2,80 W/m ²	3,51	12,05	16,11	10,88	31,54	43,45

Riboflavinmoleküle maximal angeregt waren, so dass durch eine Erhöhung der Quantenzahl (höhere Bestrahlungsstärke) nicht mehr Energie auf das Riboflavin übertragen werden konnte.

Die Quantenausbeute war nach 6-tägiger Belichtung kleiner als nach einem Tag. Dies ist durch den Riboflavinabbau, bedingt durch die Photooxidation, zu erklären. Wenn die Konzentration des Photosensibilisators geringer wird, verringert sich auch die Quantenausbeute. Mit steigendem Riboflavingehalt in der Kaffeesahne und steigender Bestrahlungsstärke stieg die aufgenommene Sauerstoffmenge bei der 1-tägigen Belichtung (Tab. 4.7). Der höchste Wert wurde folglich durch die Belichtung mit 2,8 W/m² und 9 mg/kg Riboflavin nach einem Tag in der Kaffeesahne erreicht.

Da sich durch eine Erhöhung der Riboflavinkonzentration um das 5-fache, die Sauerstoffaufnahme nur um das 3-fache erhöhte, haben vermutlich nicht alle Lichtquanten zu einer Anregung des Riboflavins beigetragen. Oder die aufgenommene Energie wurde nicht zur chemischen Bindung des Sauerstoffs gebraucht. Wenn die Reaktion über die Typ II Photooxidation abläuft, wird die Energie auf den Sauerstoff übertragen. Dieser geht vom Triplettzustand in den kurzlebigen Singulettzustand über. Wenn nicht genügend Moleküle für eine Reaktion des Singulett-Sauerstoffs in unmittelbarer Nähe sind, kann der kurzlebige ¹O₂ durch Elektronentausch ohne Spinumkehr wieder in den ³O₂ Zustand umgewandelt werden (Gl. 4.2). Die freiwerdende Energie wird in Form von Licht abgegeben. Ein Lichtquant mit $\lambda = 633$ wird abgestrahlt [73]. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die nicht proportionale Änderung der Sauerstoffaufnahme durch Erhöhung der Riboflavinkonzentration.



Die formalen Quantenausbeuten verdeutlichen noch einmal den Einfluss einer hohen Photosensibilisatorkonzentration auf die lichtinduzierte Oxidation. Wenn sehr viele Photosensibilisatormoleküle in einem Lebensmittel vorhanden sind, können bereits geringe Lichtintensitäten ausreichen um im Produkt eine starke Photooxidation hervorzurufen und die Qualität zu mindern.

4.3 Lichteinfluss auf Brühwurst

Brühwurst als Beispiel-Lebensmittel für lichtempfindliche Fleischwaren eignet sich für die Untersuchung der Photooxidation an schnittfesten Lebensmitteln. Der Lichteinfluss unterschiedlicher Lampen sowie unterschiedliche Lichtintensitäten und variierende Sauerstoffkonzentrationen in Bezug auf die Qualität von Brühwurst konnten untersucht werden. Aufgrund der festen Struktur konnte zudem die Eindringtiefe des Lichts in die Produktmatrix analysiert werden.

Ein Teil der Ergebnisse in diesem Kapitel wurde in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- Böhner, N., Hösl, F., Rieblinger, K., & Danzl, W. (2014). Effect of retail display illumination and headspace oxygen concentration on cured boiled sausages. *Food Packaging and Shelf Life*, 1(2), 131-139.[30]
- Böhner, N., & Rieblinger, K. (2016). Impact of different visible light spectra on oxygen absorption and surface discoloration of bologna sausage. *Meat Science*, 121, 207-209.[31]

4.3.1 Qualitätsmerkmale der Brühwurst und der Verpackung

Im deutschen Einzelhandel wird Brühwurst aus Selbstbedientheken in unterschiedlichen MAP-Verpackungen verkauft. Dies ist möglich, wenn in der Verpackung eine annähernd sauerstofffreie Atmosphäre realisiert werden kann. Schon geringste Mengen an Sauerstoff führen unter Lichteinfluss zur Vergrauung. Dabei fungiert das in der umgeröteten Wurst enthaltene denaturierte Nitrosylmyoglobin als Photosensibilisator. Das Licht der Kühlthekenbeleuchtung kann die Photooxidation initiieren.

Die Farbe der Brühwurst spielt bei der Kaufentscheidung der Verbraucher eine wichtige Rolle [58, 65]. Aus diesem Grund ist die Verpackung von Brühwurst meist transparent und erlaubt es dem Kunden das Produkt vor dem Kauf zu beurteilen [105, 150]. In einer selbst durchgeführten Umfrage wurden 23 ungeschulte Personen befragt, ob sie transparent eingeschweißte, unterschiedlich stark vergraute Brühwurst noch kaufen oder verzehren würden (siehe Kap. 3.2.5). Den Panelisten wurden dazu Produkte mit 9 unterschiedlichen Vergrauungsstufen (siehe Abb. 4.15), also unterschiedlichen Rotwerten (CIE a^* -Werte), vorgelegt. Die Ergebnisse dieser Umfrage sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die Kauf- und Verzehrsgrenze wird in dieser vorliegenden Arbeit bei einer Kauf- bzw. Verzehrentscheidung von 50 % der Panelisten festlegt. Demnach liegt die Kaufgrenze bei $a^*=9,0$, das entspricht einem Δa^* -Wert von $-4,0$ und die Verzehrsgrenze bei ca. $7,5$, was einem Δa^* -Wert von $-5,5$ entspricht.

Bei der lichtinduzierten Vergrauung von Brühwurst ist der Sauerstoffgehalt in der Verpackung von entscheidender Bedeutung. Der Restsauerstoffgehalt in kommerziell erhältlichen Brühwurstverpackungen variiert jedoch stark, was folglich zu unterschiedlich stark ausgeprägtem Vergrauungsverhalten führen kann. In einer ersten Untersuchung wurden daher 12

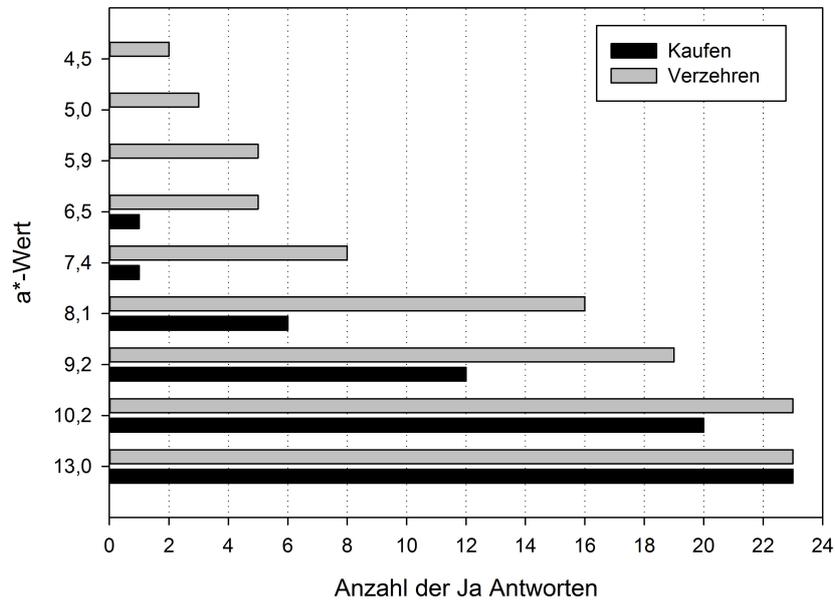


Abbildung 4.14: Übersicht über die Kauf- und Verzehrentscheidung von Brühwurst in 9 unterschiedlichen Vergrauungsstufen (a*-Werte) von 23 befragten Personen



Abbildung 4.15: Bilder der Brühwurst bei der Umfrage in den unterschiedlichen Vergrauungsstufen mit zugehörigem a*-Wert

Einzelpackungen Brühwurst von 4 verschiedenen Herstellern im Einzelhandel erworben und der Sauerstoffgehalt in den Verpackungen gemessen. Dieser war in jeder Packung unterschiedlich und lag zwischen 0,03 und 2,48 %_{v/v} O₂. Larsen et al (2006) beobachteten in ihrer Studie ebenfalls deutliche Unterschiede im Restsauerstoffgehalt in Kochschinkenverpackungen, wenn die Produkte auf unterschiedlichen Linien verpackt wurden [100].

Für die weiterführenden Untersuchungen wurden Messzellen als Modellverpackung verwendet, da die Abweichungen im Sauerstoffgehalt in den kommerziellen Produkten zu groß waren.

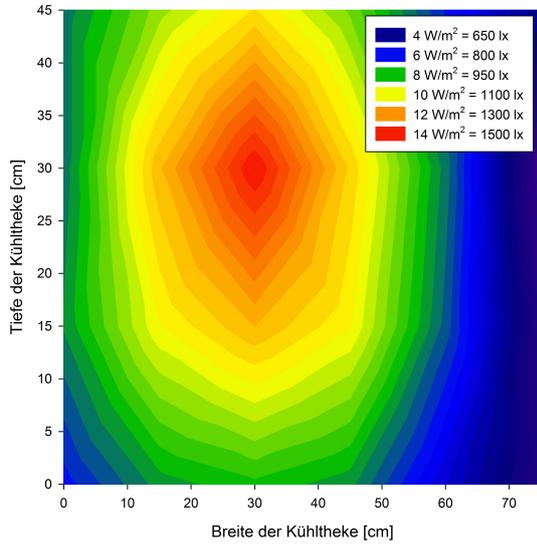
4.3.2 Eigenschaften der Handelsbeleuchtung

Die Beleuchtung der Kühltheken im Einzelhandel ist räumlich sehr unterschiedlich ausgerichtet. Offene Theken werden oftmals mit Deckenlampen von oben belichtet und es kann zum Lichteinfall durch Streulicht oder reflektiertem Licht von den Wänden oder anderen Gegenständen kommen [139]. In geschlossenen Kühlregalen ist die Beleuchtung oftmals integriert und die Lampen sind oben an der Kühltheke oder seitlich installiert. Dabei ist das vorderste Produkt einer größeren Lichtbelastung ausgesetzt als die Produkte in den dahinter liegenden Reihen.

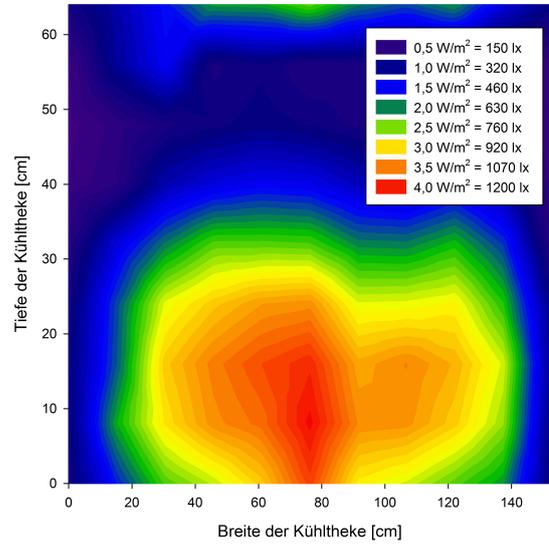
In Abb. 4.16 sind 3 Diagramme abgebildet, welche die Lichtverteilung in konkret untersuchten Kühltheken mit unterschiedlicher Beleuchtungsgeometrie beispielhaft darstellen. Dabei handelt sich um Kühltheken und Beleuchtungen für Wurstwaren (siehe auch Tab. 3.1.4). Die offene Kühltheke in Abb. 4.16a wurde durch Metalldampflampen sehr hell ausgeleuchtet. Die Lampen waren 1,2 bis 1,5 m über der Kühltheke installiert und hatten auf der Produktoberfläche eine Bestrahlungsstärke von bis zu 14 W/m². Das entsprach einer Belichtungsstärke von 1500 lx (Umrechnung siehe Tab. 2.2). Die Produkte, welche mittig unter der Lampe platziert waren, waren demzufolge einer sehr hohen Lichtenergie ausgesetzt und dadurch besonders anfällig für Photooxidation.

Abb. 4.16b zeigt die Lichtverteilung einer Kühltheke, bei der die Beleuchtung oben in der Kühltheke integriert war. Die Tageslichtleuchtstoffröhre war 0,55 bis 0,80 m von der Produktoberfläche entfernt und emittierte im vorderen, mittleren Bereich der Kühltheke maximal 4 W/m², was einer Belichtungsstärke von 1200 lx entsprach. Die Belichtungsstärke und damit die empfundene Helligkeit unterschied sich nicht sehr von der in der offenen Kühltheke (Abb. 4.16a), obwohl die maximale Bestrahlungsstärke in der offenen Theke 3 mal so hoch war.

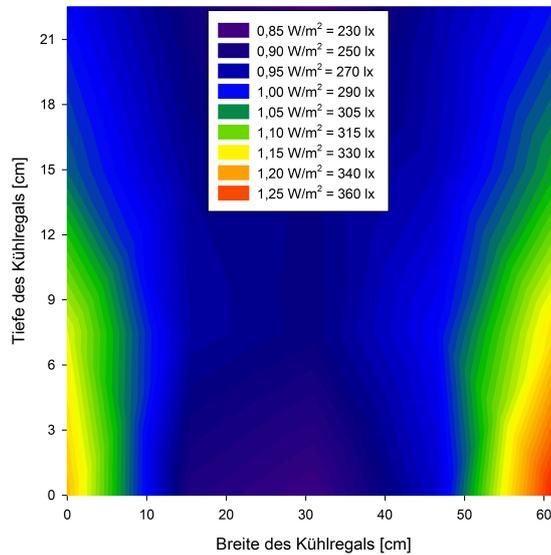
Die Kühltheke mit der seitlichen Beleuchtung durch Tageslichtleuchtstoffröhren (Abb. 4.16c) war relativ schwach ausgeleuchtet. Der Abstand der Leuchtmittel betrug 0,08 bis 0,45 m von der Produktoberfläche und die maximale Bestrahlungsstärke war 1,25 W/m² an der Seite. Der mittlere Bereich war mit 1,0 W/m² (290 lx) relativ dunkel. Dies hat den Vorteil, dass die lichtempfindlichen Produkte geschont werden, aber den Nachteil, dass die Aufmerksamkeit der Kunden nicht so stark auf die Produkte gelenkt wird [142].



(a) Lichtverteilung in einer offenen Kühltheke mit Metallampfen als Deckenbeleuchtung



(b) Lichtverteilung in einer Kühltheke mit integrierter Beleuchtung durch Tageslichtleuchtstoffröhren von oben



(c) Lichtverteilung in einer Kühltheke mit integrierter Beleuchtung durch Tageslichtleuchtstoffröhren von der Seite

Abbildung 4.16: Lichtverteilung auf die horizontale Produktauflagefläche in drei verschiedenen Handelskühltheken mit unterschiedlicher Beleuchtungsgeometrie

Die Emissionsspektren und somit die Lichtverteilung der Lampen sind für die Photooxidation von Bedeutung. Die Emissionsspektren der in dieser Arbeit für die Beleuchtung von Wurstwaren verwendeten Lampen sind in Abb. 4.17 aufgezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Lichtverteilung der Lampen unterschiedlich gewichtet war. Die Hauptemissionsbereiche der jeweiligen Lampe sind im Diagramm farbig hinterlegt. Es wird deutlich, dass der Hauptemissionsbereich der LED am kleinsten war und zwischen 450 und 650 nm lag. Die LED hatte keine Emission im UV- oder IR-Bereich. Emissionen im IR-Bereich können zur Erwärmung der Kühltheken oder auch der belichteten Produkte führen. Steele et al. (2016) haben in ihrer Studie einen signifikanten ($P < 0,05$) Unterschied in der Temperatur von Kühltheken, welche mit Leuchtstoffröhren oder LEDs belichtet wurden, gemessen. Eine baugleiche Kühltheke, welche mit Leuchtstoffröhren belichtet wurde, war $0,7^\circ\text{C}$ wärmer als die Kühltheke mit LEDs [162].

Die Strahlungsverteilung der in dieser vorliegenden Arbeit eingesetzten Metalldampflampe und der farboptimierten Leuchtstoffröhre erstreckte sich über das gesamte sichtbare Spektrum. Die Metalldampflampe zeigte zudem einen deutlichen Peak im IR-Bereich bei 820 nm auf, was zur Erwärmung auf der Produktoberfläche führen kann [142].

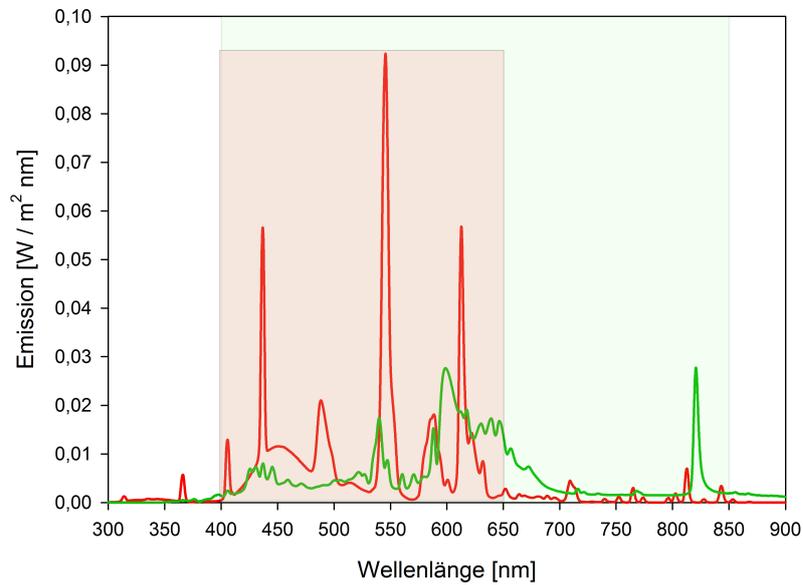
Die Lampen für Wurstwaren emittieren stärker im längerwelligen roten Spektralbereich. Im Vergleich dazu betont die Handelsbeleuchtung für Milchprodukte (Kap. 4.1.1) stärker den kurzwelligen Bereich. Durch die spezielle Lichtverteilung der Lampen kann die Eigenfarbe der belichteten Produkte besser hervorgehoben werden, wodurch die Waren für den Verbraucher attraktiver aussehen [142]. Barbut (2003) und Barbut (2004) hat in zwei Studien einen deutlichen Unterschied in der Käufer-Akzeptanz von Salami und Frankfurter-Wurst je nach Art der Beleuchtung festgestellt. Die Farbwiedergabe der Produkte spielt bei der Kaufentscheidung somit eine wichtige Rolle [14, 15].

4.3.3 Einfluss der Handelsbeleuchtung auf die Farbe

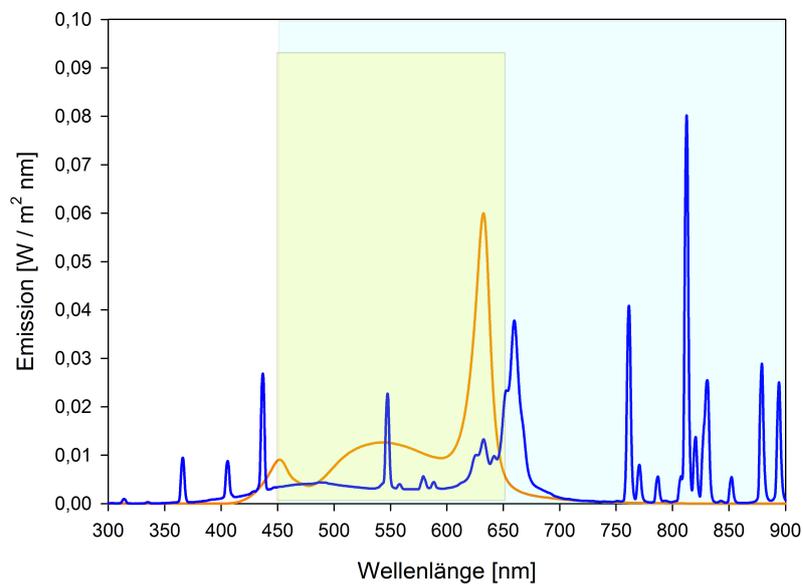
Um den Einfluss der Handelsbeleuchtung zu untersuchen, wurden die Versuche in Kühlräumen mit speziell installierter Beleuchtung durchgeführt, da die Lichtverteilung in handelsüblichen Kühltheken, wie in Abb. 4.16 deutlich wurde, sehr ungleichmäßig war. Die verwendeten Lichtquellen entsprechen jedoch denen, die auch in Kühltheken im Einzelhandel verbaut sind.

Der CIE a^* -Wert (Rotwert) wird in der Literatur am häufigsten verwendet um die Farbänderung von umgeröteten Fleischwaren zu beschreiben [124, 150]. Der Einfluss der unterschiedlichen Handelsbeleuchtungen (Bestrahlungsstärke: $2,8 \text{ W/m}^2$) auf die Produktoberfläche war schon innerhalb von wenigen Stunden sichtbar.

In Abb. 4.18 ist die Entwicklung des a^* -Wertes der Brühwurst in Abhängigkeit des verwendeten Leuchtmittels über eine Lagerdauer von 24 h aufgetragen. Der Zeitraum von lediglich 24 h wurde gewählt, da die Brühwurst innerhalb dieser Zeit schon so starke Qualitätsverluste aufweist, dass sie nicht mehr verkaufsfähig wäre.



(a) Emissionsspektren von Tageslichtleuchtstoffröhren (—) und Metallampfen (—)



(b) Emissionsspektren von farboptimierten Leuchtstoffröhren für Fleischwaren (—) und LEDs (—)

Abbildung 4.17: Emissionsspektren der Lampen für Wurstwaren bei Bestrahlungsstärken von $2,8 \text{ W/m}^2$ über das gesamte Spektrum [30]. Der Hauptemissionsbereich ist farbig hinterlegt

Die Farbe der dunkel gelagerten Referenzproben änderte sich während der 24-stündigen Lagerung nicht. Dieses Ergebnis wird auch durch andere Studien bestätigt [100, 115]. Auch die Farbe von geschnittenem, pasteurisierten Schinken und geschnittenem Kochschinken, verpackt mit einem Restsauerstoffgehalt von $0,5\%_{v/v}$ O_2 in Verbundfolien mit EVOH als Barrierschicht, veränderte sich dort während der Dunkellagerung nicht.

Die Tageslichtleuchtstoffröhren verursachten in der vorliegenden Arbeit innerhalb der 24 h die stärkste Vergrauung der Brühwurst. Die große Differenz im a^* -Wert zwischen dem Ausgangswert (11,7) und dem a^* -Wert zum Ende der Belichtungsdauer (3,6) verdeutlicht die Stärke der Farbänderung. Im Vergleich dazu fiel die Farbänderung unter Einfluss der drei anderen Leuchtmittel geringer aus. Nach 24 h lag der a^* -Wert bei ca. $6,5 \pm 0,2$. Dieser Wert wurde durch die Tageslichtleuchtstoffröhren bereits nach 6 h Belichtung erreicht. Aus Abb. 4.14 wird allerdings ersichtlich, dass die Kaufgrenze bereits bei einem a^* -Wert von 9 liegt. Dies bedeutet, dass mit $0,5\%_{v/v}$ Restsauerstoff in der Verpackung bereits nach 4 h Belichtung mit Tageslichtleuchtstoffröhren oder Metalldampflampen bzw. nach 8 h Belichtung mit den LEDs und farboptimierten Leuchtstoffröhren die Brühwurst von der Hälfte der Kunden im Einzelhandel nicht mehr gekauft würde. $0,5\%_{v/v}$ Sauerstoff in der Verpackung ist ein relativ hoher Wert, der jedoch in Einzelfällen wie in Kap. 4.3.1 beschrieben, durchaus im Einzelhandel vorkommt.

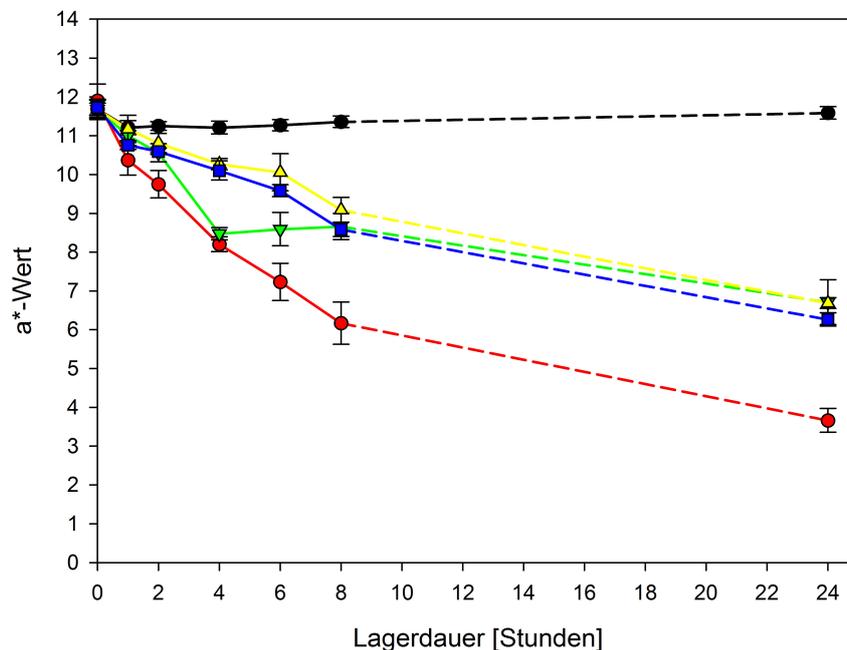


Abbildung 4.18: a^* -Werte der Brühwurst in Messzellen ($0,5\%_{v/v}$ O_2), belichtet mit $2,8\text{ W/m}^2$ durch Tageslichtleuchtstoffröhren ●; Metalldampflampen ▼; LEDs ▲; farboptimierte Leuchtstoffröhren ■ und dunkel gelagerte Referenzproben ● ($n=3$) [30]

Die in Abb. 4.18 dargestellten Ergebnisse wurden aus Modellversuchen mit Messzellen gewonnen. In den Messzellen hatte die Brühwurst keinen Kontakt zum transparenten Deckel, so dass der Sauerstoff überall an der Produktoberfläche verfügbar war. Die Vergrauung war dadurch gleichmäßig und gut messbar. Bei Brühwurst in Tiefzieh- oder Vakuumverpackungen liegt das Verpackungsmaterial allerdings oft direkt an der obersten Scheibe auf. Dadurch ist der Sauerstoff nicht überall gleichmäßig verfügbar und es kommt bei Belichtung besonders in den Randbereichen der Wurstscheiben zu einer partiellen Vergrauung [66].

4.3.4 Einfluss der Handelsbeleuchtung auf die Sauerstoffaufnahme

Die Sauerstoffaufnahme der Brühwurst wurde in Messzellen (siehe Kap. 3.2.2) gemessen. Abb. 4.19 zeigt die Sauerstoffaufnahme der Brühwurst während der 24-stündigen Lagerung. Die Sauerstoffkonzentration im Kopfraum der Messzellen sowie die Farbe der Brühwurst blieben im Dunkeln konstant, da kein Sauerstoff durch die Photooxidation verbraucht wurde. Das stimmt mit den Ergebnissen von Larsen et al. (2006) überein. Der dunkel gelagerte Kochschinken in ihrer Studie verbrauchte keinen Sauerstoff während der Lagerung [100].

Die Sauerstoffaufnahme der Wurst, welche mit den Tageslichtleuchtstoffröhren belichtet wurde, war nach 24 h drei mal höher (0,8 mg/100 g) als die Sauerstoffaufnahme der Wurst, welche mit den Metalldampflampen und farboptimierten Leuchtstoffröhren belichtet wurde. Bei LED-Belichtung lag die Sauerstoffaufnahme der Wurst nach 24 h zwischen der Sauerstoffaufnahme der Wurstproben unter der Tageslichtleuchtstoffröhre und der anderen Lampen.

Tabelle 4.8 zeigt, dass im Absorptionsbereich des Nitrosylmyoglobins (siehe Abb. 2.4c) zwischen 300 und 650 nm, die Emission der Tageslichtleuchtstoffröhren und der LEDs vergleichbar groß war, jedoch weitaus größer als bei den anderen untersuchten Lampen. Die farboptimierte Leuchtstoffröhre hatte mit $1,22 \text{ W/m}^2$ die geringste Emission im Absorptionsbereich des Nitrosylmyoglobins. Der spezifische Strahlungsfluss Φ_W (Tab. 4.8) war mit 86 J/g d deutlich niedriger als bei den anderen Lampen. Demzufolge wurde weniger Energie auf den Photosensibilisator übertragen und weniger Sauerstoff für die Photooxidation verbraucht.

Hinsichtlich der Vergrauung nach 24 h war der Einfluss der LEDs, der farboptimierten Leuchtstoffröhren und Metalldampflampen etwa gleich groß, obwohl die Bestrahlungsstärke der Lampen im Bereich von 300 und 650 nm, in dem das Nitrosylmyoglobin absorbiert, zwischen $1,22$ und $2,64 \text{ W/m}^2$ lag. Die Unterschiede in der Sauerstoffaufnahme durch die Proben unter den verschiedenen Lampen stehen dazu zunächst im Widerspruch. Eine Erklärung dieser Diskrepanz wird bei genauerer Betrachtung des Absorptionsbereichs des Nitrosylmyoglobins möglich (Abb. 2.13). Im kurzwelligen Bereich zwischen 300 und 550 nm absorbiert das Nitrosylmyoglobin am stärksten und bildet als Photooxidationsprodukt Metmyoglobin, welches auch in diesem Bereich besonders stark absorbiert und prooxidative Eigenschaften besitzt [86, 87]. Die vergleichbaren a^* -Werte der Brühwurst belichtet mit den farboptimierten Leuchtstoffröhren, LEDs und Metalldampflampen nach 24 h deuten darauf hin, dass der

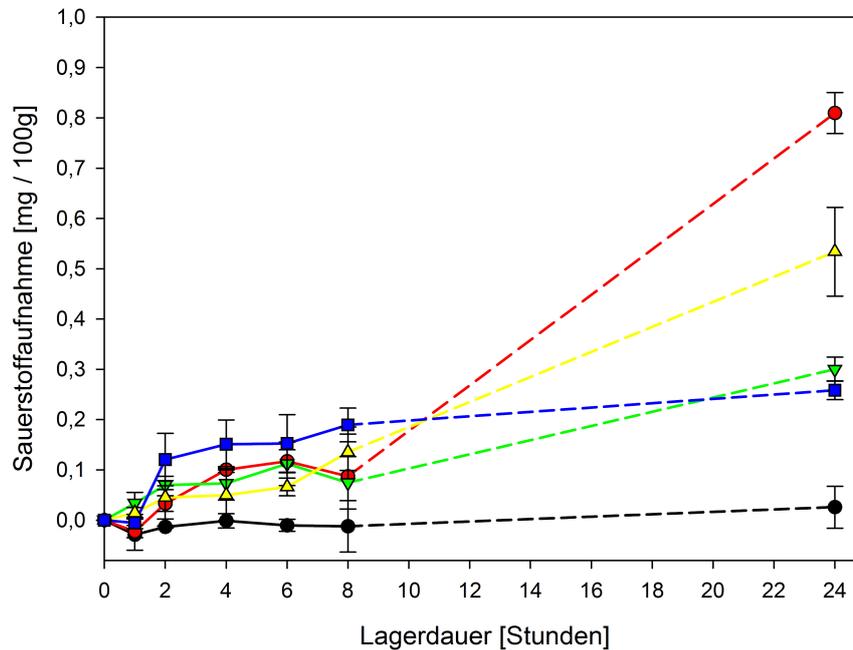


Abbildung 4.19: Sauerstoffaufnahme durch Brühwurst ($0,5\%_{v/v}$ O_2) belichtet mit $2,8\text{ W/m}^2$ unter Tageslichtleuchtstoffröhren ●; Metalldampflampen ▼; LEDs ▲; farboptimierte Leuchtstoffröhren ■ und dunkel gelagerte Referenzproben ● (n=3) [30]

Abbau vom Nitrosylmyoglobin zum Metmyoglobin in den unterschiedlichen Proben an der Oberfläche vergleichbar war. Durch die stärkere Emission der LED im Absorptionsbereich des Metmyoglobins wird durch die prooxidativen Eigenschaften die Sauerstoffaufnahme bei den LEDs im Vergleich zu den farboptimierten Leuchtstoffröhren und Metalldampflampen erhöht (siehe Tab. 4.8).

Tabelle 4.8: Bestrahlungsstärke [W/m^2] der Handelsbeleuchtung für Wurstwaren im Wellenlängenbereich von 300 bis 650 nm und 300 bis 550 nm sowie spezifischer Strahlungsfluss Φ_W [J/g d]

	Tageslicht- leuchtstoffröhre	LED	farboptimierte Leuchtstoffröhre	Metalldampf- lampe
300-650 nm	2,58	2,64	1,22	1,93
300-550 nm	1,69	0,87	0,65	0,70
Φ_W 300-650 nm	182,14	188,07	86,75	137,36
Φ_W 300-550 nm	123,90	64,18	47,71	51,11

Iversen (1984) hat in seiner Studie die sensiblen Wellenlängen von 300 bis 600 nm ausge-

blendet und konnte dadurch die Farbänderung und Fettoxidation auf ein Zehntel reduzieren [80].

In der vorliegenden Untersuchung wurde deutlich, dass die Strahlungsverteilung der Lampen einen großen Einfluss auf den Farberhalt von Brühwurst hat, wenn die Wurst in der Kühltheke dem Licht ausgesetzt ist und zudem Sauerstoff in der Verpackung enthalten ist.

In Tabelle 4.9 ist der Einfluss der Beleuchtung noch einmal zusammengestellt. Die Versuche in diesem Abschnitt wurden mit einem Anfangssauerstoffgehalt von $0,5\%_{\text{v/v}}$ O_2 im Kopfraum durchgeführt. Welchen Einfluss die Sauerstoffkonzentration als variable Größe im Kopfraum der Wurstverpackung hat, wird im folgenden Kapitel untersucht.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.3 und Kap. 4.3.4. Lagerung der Brühwurst in Messzellen mit $2,8 \text{ W/m}^2$ für 24 h mit $0,5\%_{\text{v/v}}$ O_2 bei 5°C

Beleuchtung	Farbe	Sauerstoffaufnahme
Dunkel	-	-
Tageslichtleuchtstoffröhre	+++	+++
LED	++	++
farboptimierte Leuchtstoffröhre	++	+
Metalldampflampe	++	+

(-) kein Einfluss; (+) leichter Einfluss; (++) deutlicher Einfluss; (+++) sehr deutlicher Einfluss)

4.3.5 Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Kopfraum

Der Einfluss des Sauerstoffgehalts im Kopfraum auf die Sauerstoffaufnahme und die Vergrauung der Brühwurst wurde ebenfalls in Messzellen untersucht (siehe Kap. 3.2.2). Nach dem Entgasen (12 h mit N₂) wurden Sauerstoffkonzentrationen von 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1 und 2 %_{v/v} im Kopfraum der Messzellen eingestellt und die Messzellen anschließend bei 2,8 W/m² mit Tageslichtleuchtstoffröhren für 24 h belichtet.

Sauerstoffaufnahme

In Tab. 4.10 ist die von der Brühwurst aufgenommene Menge an Sauerstoff nach 24 h Belichtung zusammengestellt. Die unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen im Kopfraum haben einen signifikanten Einfluss ($P < 0,05$) auf die Gesamtsauerstoffaufnahme der Brühwurst. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Anfangssauerstoffkonzentration und aufgenommener Sauerstoffmenge ($r^2=0,968$). Dies deutet auf eine Reaktion 1. Ordnung hin.

Tabelle 4.10: Sauerstoffaufnahme durch Brühwurst nach Belichtung unter Tageslichtleuchtstoffröhren (2,8 W/m²) mit unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen im Kopfraum der Messzellen (n=3)

Anfangssauerstoffkonzentration im Kopfraum [% _{v/v}]	Sauerstoffaufnahme nach 24 h [mg O ₂ / 100 g]
0,0	-0,01 ± 0,00
0,1	0,09 ± 0,01
0,3	0,40 ± 0,05
0,5	0,56 ± 0,08
1,0	1,15 ± 0,17
2,0	1,98 ± 0,14

Farbänderung

Die unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen im Kopfraum der Messzelle haben bei der Belichtung ebenfalls einen Einfluss auf die Farbänderung (Δa^* -Wert) der Brühwurst. Der Sauerstoffgehalt bei dunkel gelagerter Brühwurst zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Farbe.

In Abb. 4.20 ist der Verlauf der Farbänderung der belichteten Brühwurst über 24 h aufgetragen. Die Wurst, welche ohne Sauerstoff im Kopfraum belichtet wurde, zeigte innerhalb der Lagerzeit keine signifikanten Änderungen im Δa^* -Wert. Dies wird auch durch die Ergebnisse von Andersen et al. (1988) bestätigt. Sie hatten Schinken unter Vakuum verpackt und vor der Belichtung 4 Tage dunkel gelagert, damit der Restsauerstoff durch post-mortem Stoffwechselaktivitäten oder Mikroorganismen verbraucht werden konnte. Während der 3-tägigen

Belichtung verfärbte sich der Schinken nicht [5].

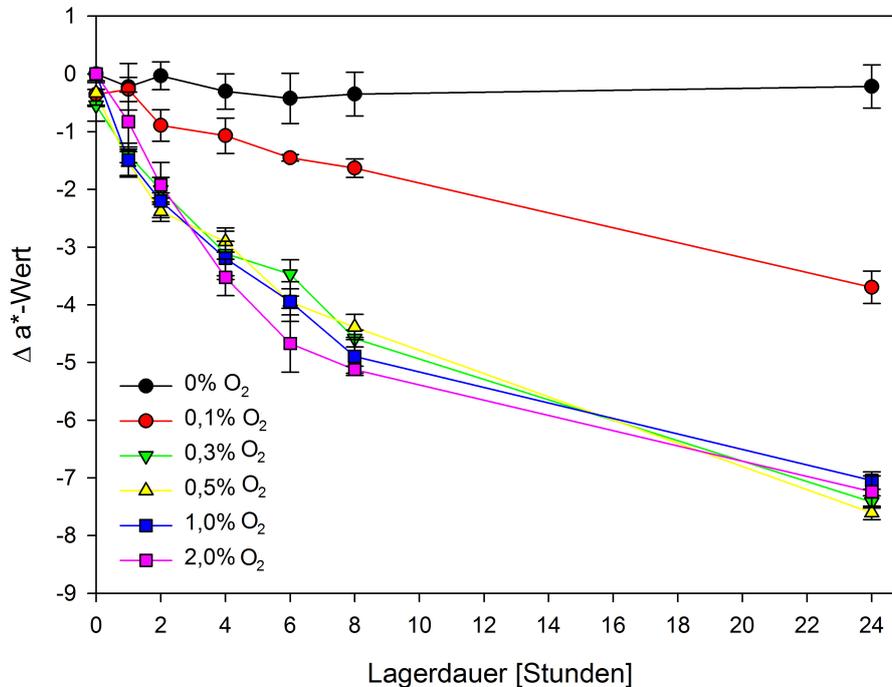


Abbildung 4.20: Δa^* -Wert der Brühwurst belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W/m}^2$, 24 h) mit unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen ($n=3$)

Die Brühwurstproben mit einem Anfangssauerstoffgehalt von $0,1 \text{ ‰}_{\text{v/v}}$ im Kopfraum zeigten eine leichte Farbveränderung ($\Delta a^* = -4$) innerhalb der Versuchsdauer von 24 h. Die Wurst wäre trotz der Farbveränderung noch verkaufsfähig, da die Kaufgrenze wie in Kap. 4.3.1 bestimmt ebenfalls bei -4 liegt.

Die Farbänderung der Wurst mit $0,3$, $0,5$, $1,0$ und $2,0 \text{ ‰}_{\text{v/v}}$ O_2 im Kopfraum war hingegen sehr deutlich mit $\Delta a^* = -7,3 \pm 0,3$. Die Unterschiede zwischen diesen Proben mit einem O_2 -Gehalt $\geq 0,3 \text{ ‰}_{\text{v/v}}$ waren nicht signifikant zueinander ($P < 0,05$). Es scheint somit eine Grenzkonzentration zwischen $0,1$ und $0,3 \text{ ‰}_{\text{v/v}}$ O_2 zu geben, ab der eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts keine stärkere Vergrauung der Brühwurst innerhalb von 24 h verursacht. Dies widerspricht den Ergebnissen von Møller et al. (2002), die einen linearen Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Photooxidation in einer wässrigen Nitrosylmyoglobinlösung messen konnten [116]. Allerdings können sich die Nitrosylmyoglobinmoleküle in einer Lösung bewegen, in der Brühwurst sind sie hingegen in der Wurstmatrix örtlich gebunden. In einer wässrigen Nitrosylmyoglobinlösung kann aufgrund der Beweglichkeit der Moleküle und der Lichtdurchlässigkeit der Lösung die Oxidation gleichmäßig erfolgen. Dadurch kann der lineare Zusammenhang zwischen Sauerstoffpartialdruck und Photooxidation er-

klärt werden. Sobald das Nitrosylmyoglobinmolekül an der Oberfläche der Wurst oxidiert ist, kommt es zu einer Farbänderung. Die Oxidation der Farbpigmente in den unteren Schichten kann aufgrund der begrenzten Lichtdurchlässigkeit der Wurst und der Art der Farbmessung (Oberflächenfarbmessung) nicht genau bestimmt werden. Ab einer bestimmten Sauerstoffkonzentration ist genügend Sauerstoff vorhanden, um alle Nitrosylmyoglobinmoleküle an der Oberfläche zu oxidieren. Die weitere Oxidation unterhalb der Oberfläche wird durch die Farbmessung nicht erfasst.

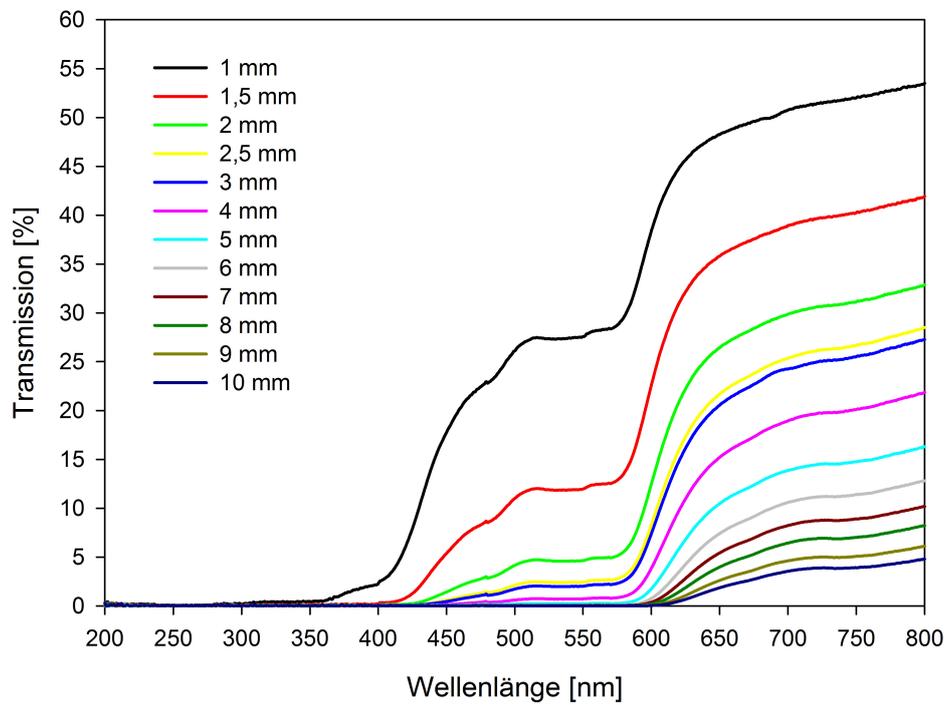
Larsen et al. (2006) beschreiben die kritische Restsauerstoffkonzentration für Kochschinken mit 0,15 % O₂. Die Verpackung in ihrer Studie hatte eine Sauerstoffdurchlässigkeit von 0,04 mL/Pckg d. Bei Sauerstoffgehalten unter 0,15 % O₂ verfärbte sich der Kochschinken bei der Belichtung mit 5 bis 7 W/m² nicht signifikant [100]. Die Anfangssauerstoffkonzentration von 0,3 %_{v/v} im Kopfraum war in der vorliegenden Arbeit ausreichend, dass bei einer Bestrahlungsstärke von 2,8 W/m² alle Photosensibilisatormoleküle an der Oberfläche der Wurst mit dem vorhandenen Sauerstoff reagieren konnten. Bei einem Anfangssauerstoffgehalt von 0,1 %_{v/v} war die Sauerstoffmenge nicht ausreichend, um innerhalb von 24 h mit allen Farbpigmenten eine Typ II Photooxidation einzugehen.

4.3.6 Einfluss der Lichttransmission

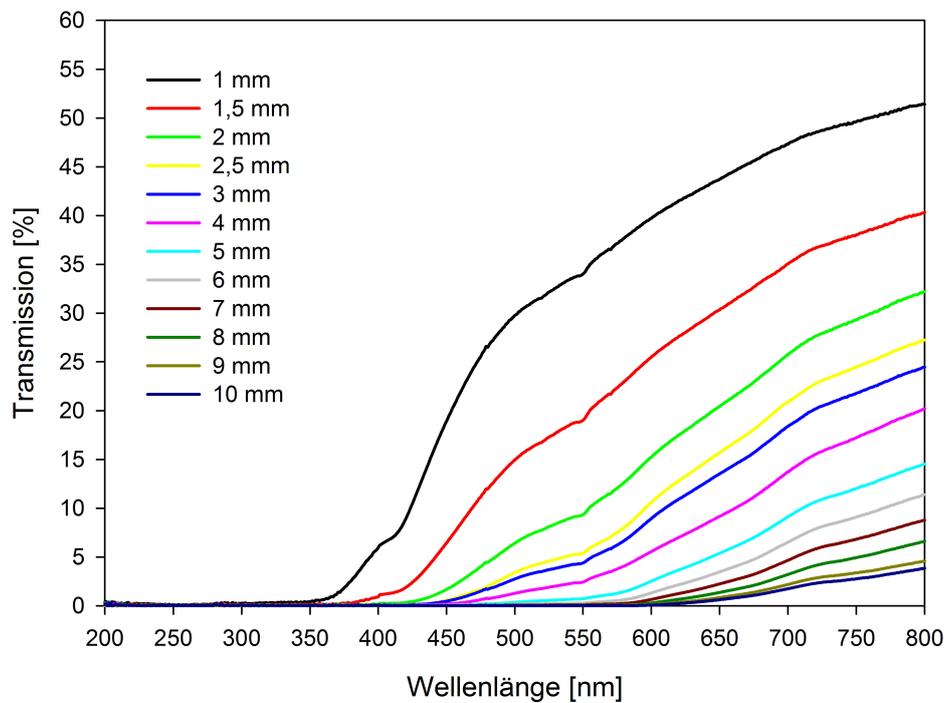
Zur Untersuchung, in wie weit eine Oxidation des Nitrosylmyoglobins unterhalb der Wurstoberfläche stattfindet, wurde die Lichtdurchlässigkeit der Brühwurst und die Tiefe der Vergrauung im Querschnitt der Wurst gemessen.

Die Lichtdurchlässigkeit von Wurstscheiben unterschiedlicher Dicke wurde am Spektralphotometer mit Ulbrichtkugel gemessen (siehe Kap. 3.2.9). In Abb. 4.21a ist die Lichtdurchlässigkeit im Bereich von 200 bis 800 nm von frischen/unvergrauten Wurstscheiben mit einer Dicke von 1 bis 10 mm dargestellt. Die Transmission der unvergrauten Brühwurst war im längerwelligen Bereich größer als im Bereich zwischen 300 bis 580 nm. Die 1 mm dicke Scheibe ließ zwischen 630 bis 800 nm ungefähr 50 % der Strahlung durch. Mit zunehmender Dicke wurde die Transmission geringer, bis bei einer Dicke von 5 mm die Wurstmatrix undurchlässig für Strahlung < 580 nm war. Durch eine 10 mm dicke Scheibe drang maximal 5 % des Lichts zwischen 600 und 800 nm. Bedingt durch die Inhomogenität der Brühwurst lässt sich die Dickenabhängigkeit der Transmission nicht einfach durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreiben.

In Abb. 4.21b ist die Transmission von vergrauter Brühwurst abgebildet. Im Vergleich zu frischer Wurst wurde mit zunehmender Wellenlänge die Lichttransmission kontinuierlich größer. Von 300 bis 600 nm ließ die vergraute Brühwurst mehr Licht durch als die frische Wurst. Wenn durch das Licht und dem Restsauerstoff in der Verpackung die oberen Farbpigmente in der Wurst zerstört werden, ändert sich die Durchlässigkeit für das Licht. Im kurzwelligen, für den Photosensibilisator kritischen Bereich, kann mehr Licht in die Wurst eindringen und



(a) Transmission der frischen Brühwurst



(b) Transmission der vergrauten Brühwurst

Abbildung 4.21: Transmission von frischer und vergrauter Brühwurst in unterschiedlicher Dicke ($n=3$)

weitere Nitrosylmyoglobinmoleküle anregen und zur lichtinduzierten Oxidation führen, unter der Voraussetzung, dass genügend Sauerstoff vorhanden ist.

In Tab. 4.11 ist die Vergrauungstiefe (siehe Kap. 3.2.4) von 1 cm dicken Wurstscheiben im Querschnitt nach 24, 48 und 72 h Belichtung mit Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W/m}^2$) gegenübergestellt. Die Vergrauung war innerhalb der ersten 24 h am stärksten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Vergrauungstiefe, also der Anteil der verfärbten Pigmente im Querschnitt der Wurstscheibe bei den Proben mit $0,1 \text{ \%}_{\text{v/v}} \text{ O}_2$ im Kopfraum deutlich geringer war als die Vergrauungstiefe bei der Brühwurst mit $0,3$ und $0,5 \text{ \%}_{\text{v/v}} \text{ O}_2$ im Kopfraum.

Tabelle 4.11: Vergrauungstiefe [cm] der Brühwurstscheibe (Dicke: 1 cm) nach 24, 48 und 72 h Belichtung durch Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W/m}^2$) mit unterschiedlichen Ausgangssauerstoffkonzentrationen im Kopfraum der Messzellen (n=3)

Sauerstoffkonzentration im Kopfraum [$\%_{\text{v/v}}$]	Vergrauungstiefe [cm] nach Belichtungsdauer [h]		
	24	48	72
0,1	$0,12 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
0,3	$0,20 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,01$
0,5	$0,21 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$

Diese Ergebnisse stimmen mit der Veränderung der Oberflächenfarbe überein. Bei höherem Sauerstoffgehalt im Kopfraum der Messzelle konnte durch den höheren Sauerstoffpartialdruck mehr Sauerstoff ins Wurstinnere eindringen. Dadurch nahm der messbare Sauerstoffgehalt im Kopfraum weiter ab und die Oxidation der Farbpigmente fand unterhalb der Oberfläche statt, da 13% des Lichts zwischen 400 und 570 nm bis zu 1,5 mm tief in die Wurst eindringen konnte (siehe Abb. 4.21a). Dadurch konnte die Oxidation mittels Oberflächenfarbmessung nicht mehr eindeutig gemessen werden.

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel sind in Tab. 4.12 qualitativ zusammengefasst. Es wurde deutlich, dass eine höhere Sauerstoffkonzentration im Kopfraum zu einer stärkeren Oxidation führte. Die Sauerstoffaufnahme war linear abhängig vom anfänglichen Sauerstoffgehalt. Die Farbänderung an der Wurstoberfläche hingegen war ab einem O_2 -Gehalt $\geq 0,3 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ konstant und konnte durch die bereits vollständige Oxidation der obersten Farbpigmente bei $0,3 \text{ \%}_{\text{v/v}} \text{ O}_2$ erklärt werden. Die Vergrauungstiefe zeigt, dass bei höherem Sauerstoffpartialdruck die Photooxidation auch weiter im Inneren der Wurst stattgefunden hat.

Tabelle 4.12: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.5 und Kap. 4.3.6. Lagerung der Brühwurst in Messzellen mit $2,8 \text{ W/m}^2$ für 24 h bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Einfluss des Anfangssauerstoffgehalts auf die Farbe, die Sauerstoffaufnahme und die Vergrauungstiefe ist gegenübergestellt

O ₂ -Gehalt Kopfraum	Farbe	Sauerstoffaufnahme	Vergrauungstiefe
0 % _{v/v}	-	-	
0,1 % _{v/v}	+	+	+
0,3 % _{v/v}	+++	++	+++
0,5 % _{v/v}	+++	++	+++
1,0 % _{v/v}	+++	+++	
2,0 % _{v/v}	+++	+++	

(-) kein Einfluss; (+) leichter Einfluss; (++) deutlicher Einfluss; (+++) sehr deutlicher Einfluss)

4.3.7 Einfluss bestimmter Wellenlängen und Sauerstoffkonzentrationen im Kopfraum

Die Qualitätsveränderungen der Brühwurst durch den Einfluss einzelner schmalbandiger Lichtspektren wurde mittels LEDs untersucht. Die Emissionsspektren der in dieser Arbeit eingesetzten LEDs (siehe Kap. 3.1.4) sind in Abb. 4.22 dargestellt.

Ebenfalls ist in Abb. 4.22 das Absorptionsspektrum einer wässrigen Nitrosylmyoglobinlösung abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Nitrosylmyoglobin nur das Licht der Farben Blau, Verde, Grün und Gelb absorbieren kann und nur einen minimalen Anteil des amberfarbigen und roten Lichts.

Um den Lichteinfluss auf die Brühwurst zu untersuchen, wurden wie bereits oben dargestellt 1 cm dicke Wurstscheiben in Messzellen verpackt und für 12 h unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Anschließend wurden die Messzellen mit 0,5, 1,0 und 2,0 %_{v/v} O₂ begast und bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ mit den sechs einfarbigen LEDs mit 3 W/m^2 für 24 h belichtet.

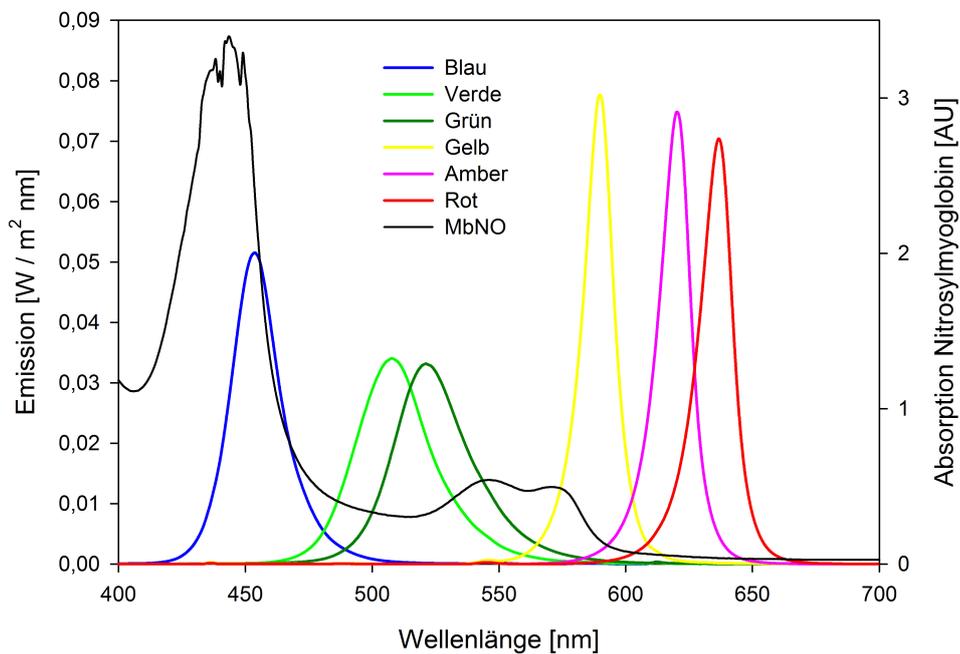


Abbildung 4.22: Emissionsspektren der schmalbandigen LEDs und Absorptionsspektrum von Nitrosylmyoglobin (MbNO) in wässriger Lösung

Sauerstoffaufnahme

In Abb. 4.23 ist die Sauerstoffaufnahme der Brühwurst mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen im Kopfraum aufgetragen. Die Sauerstoffaufnahme der Wurst belichtet mit den blauen LEDs war am höchsten und nahm mit steigendem O_2 -Gehalt im Kopfraum zu. Der Einfluss der Lichtfarbe auf die Sauerstoffaufnahme wurde mit steigendem Sauerstoffgehalt im Kopfraum deutlicher. Bei $0,5\%_{v/v} O_2$ im Kopfraum war die Sauerstoffaufnahme der Brühwurst statistisch nicht abhängig von der Lichtfarbe. Bei $1,0\%_{v/v} O_2$ im Kopfraum gab es einen Unterschied zwischen dem Einfluss der blauen, verden und grünen LEDs im Vergleich zu den gelben, amber und roten LEDs. Bei $2,0\%_{v/v} O_2$ im Kopfraum können drei Gruppen gebildet werden. In der ersten Gruppe die Lichtfarbe Blau, welche die höchste Sauerstoffaufnahme bewirkt. Die zweite Gruppe bilden die Lichtfarben Verde und Grün, welche eine mittlere Sauerstoffaufnahme bewirken. Die dritte Gruppe mit den Lichtfarben Gelb, Amber und Rot verursacht die geringste Sauerstoffaufnahme.

Nitrosylmyoglobin kann das gelbe Licht absorbieren, jedoch ist die Sauerstoffaufnahme in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei den rot und amberfarbig belichteten Proben. Wie in Kap. 4.3.4 beschrieben, kann das bei der Photooxidation gebildete Metmyoglobin nur im Bereich von 300 bis 550 nm absorbieren und wird somit nicht durch die gelben LEDs angeregt. Die prooxidative Wirkung des Metmyoglobins kann folglich nur bei Blau, Verde und Grün zur höheren Sauerstoffaufnahme führen.

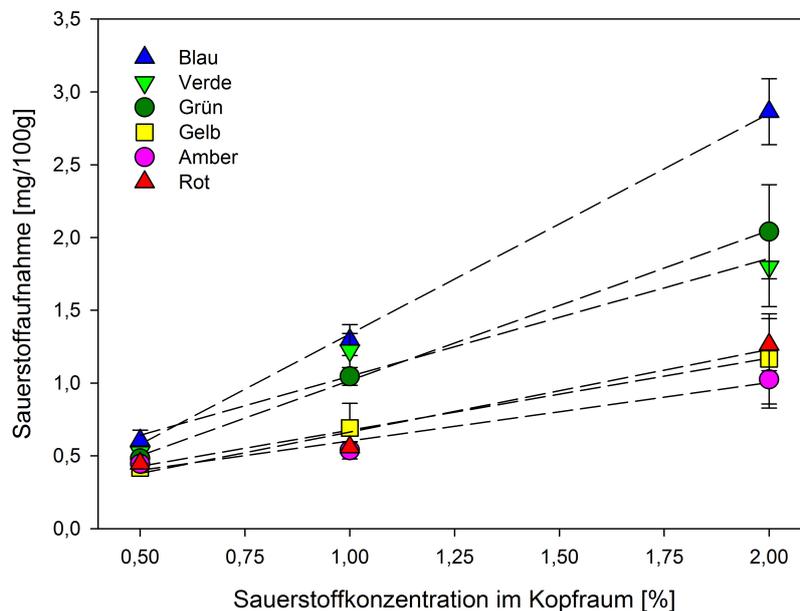


Abbildung 4.23: Sauerstoffaufnahme durch Brühwurst mit 0,5, 1,0 und 2,0 %_{v/v} O₂ im Kopfraum und Belichtung mit LEDs (3 W/m², 24 h, n=3)

Wie bei den Versuchen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt im Kopfraum und Belichtung der Wurst mit Leuchtstoffröhren (Kap. 4.3.5) lässt sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen Anfangssauerstoffkonzentration im Kopfraum der Messzellen und der Sauerstoffaufnahme innerhalb von 24 h vermuten ($R^2 \geq 0,94$), was auf eine Reaktion 1. Ordnung hindeutet. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist abhängig von den einzelnen Lichtwellenlängen.

Farbänderung

In Abb. 4.24 sind die Änderungen im Rotwert der Brühwurst (Δa^* -Werte) durch Belichtung mit unterschiedlichen Lichtfarben und 0,5 bzw. 1 und 2 %_{v/v} O₂ im Kopfraum aufgetragen. Die Δa^* -Werte der Wurst mit 0,5 %_{v/v} O₂ im Kopfraum waren etwas niedriger im Vergleich zu den Werten mit 1 und 2 %_{v/v} O₂ im Kopfraum. Der Einfluss der unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen auf die Farbänderung war allerdings nicht signifikant ($P < 0,05$). Zwischen den einzelnen Lichtfarben war jedoch ein Unterschied zu erkennen. Die Brühwurst belichtet mit den LED-Farben Blau, Verde, Grün und Gelb mit 0,5 %_{v/v} O₂ war vergleichbar stark vergraut ($\Delta a^* = -6,5 \pm 0,2$). Bei Belichtung mit den amberfarbigen und roten LEDs war die Vergrauung der Wurst deutlich geringer. Ähnliche Ergebnisse ergab auch die Lagerung mit höheren Sauerstoffgehalten im Kopfraum. Die Vergrauung der Wurst belichtet mit den blauen, verden, grünen and gelben LEDs war besonders stark. Nitrosylmyoglobin absorbiert Licht im Bereich von 300 bis 650 nm, wodurch es auch bei der Belichtung mit den blauen,

werden, grünen und gelben LEDs zur Farbänderung kam, da das Nitrosylmyoglobin in Metmyoglobin umgewandelt wurde. Da aber auch durch die amberfarbigen und roten LEDs eine Sauerstoffaufnahme und eine deutliche Farbänderung mit $\Delta a^* = -3,7 \pm 0,2$ stattgefunden hat, ist anzunehmen, dass in der Brühwurst noch andere lichtempfindliche Substanzen enthalten sind, die durch das rote und amberfarbige Licht angeregt, bzw. auch abgebaut werden. Methämoglobin, die oxidierte Form des Hämoglobins oder Protoporphyrin, welche in geringen Mengen im Fleisch enthalten sind, absorbieren sichtbares Licht bis 680 nm und könnten für die leichte Vergrauung der Brühwurst durch amberfarbiges und rotes Licht verantwortlich sein [21, 107, 143].

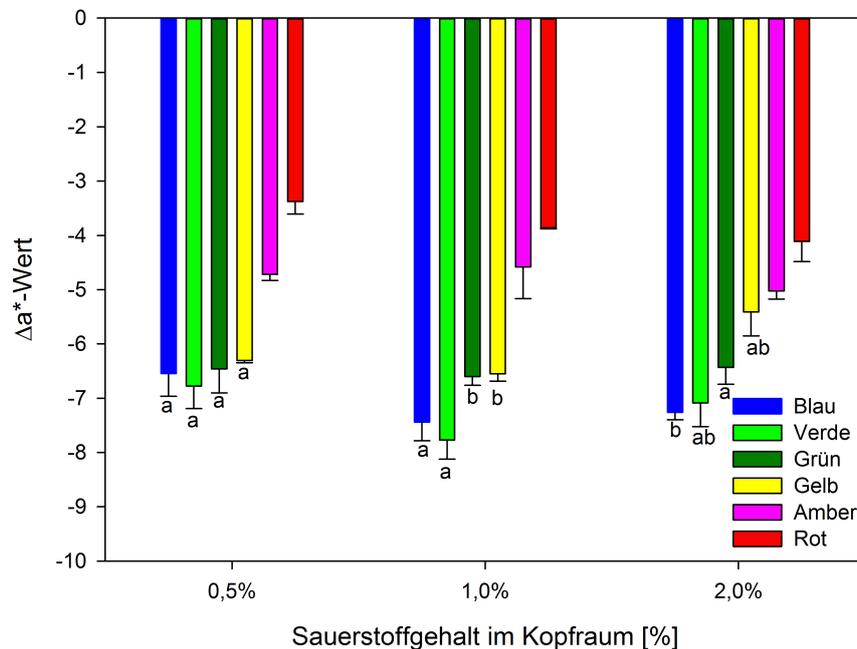


Abbildung 4.24: Δa^* -Wert der Brühwurst mit 0,5, 1,0 und 2,0 %_{v/v} O₂ im Kopfraum und Belichtung mit LEDs (3 W/m², 24 h, n=3). Werte mit den gleichen Buchstaben und der gleichen O₂-Konzentration unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ($P < 0,05$)

Eine Erhöhung des verfügbaren Sauerstoffs im Kopfraum führte zu keiner signifikant stärkeren Vergrauung. Dies bestätigt noch einmal die Ergebnisse aus Kap. 4.3.5. Eine höhere Sauerstoffkonzentration führte zu einer höheren Sauerstoffaufnahme der Wurst, aber nicht zu einer deutlich stärkeren Vergrauung. Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit stimmen mit den Ergebnissen von Andersen und Skibsted (1992) überein. In ihrer Studie wurde die Quantenausbeute der Photooxidation von Nitrosylmyoglobin zu Metmyoglobin in einer wässrigen Lösung untersucht und innerhalb der Wellenlängen von 254 bis 546 nm nur eine geringe Abhängigkeit der Quantenausbeute von den Wellenlängen gemessen [8]. Der Wel-

lenlängenbereich von 400 bis 550 nm entspricht in der vorliegenden Arbeit den Lichtfarben Blau, Verde und Grün, die eine deutliche Vergrauung verursachten, aber keine signifikanten Unterschiede untereinander aufwiesen.

In Tab. 4.13 sind die Ergebnisse aus Kap. 4.3.7 noch einmal zusammengefasst. Die Sauerstoffaufnahme war linear abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Kopfraum. Bei den LEDs, die im Absorptionsbereich des Nitrosylmyoglobins emittieren, war die Sauerstoffaufnahme und Vergrauung stärker als bei den Lichtfarben Amber und Rot. Die höchste Sauerstoffaufnahme der Brühwurst wurde bei der Lagerung mit 2%_{v/v} O₂ und unter blauem Licht ausgelöst.

Tabelle 4.13: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.7. Lagerung der Brühwurst in Messzellen mit 3 W/m² für 24 h bei 5 °C. Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Sauerstoffaufnahme ist in schwarz und der Einfluss auf die **Farbänderung in rot** dargestellt

O ₂	Blau		Verde		Grün		Gelb		Amber		Rot	
0,5 %	+	+++	+	+++	+	+++	+	+++	+	+	+	+
1 %	++	++++	++	++++	++	+++	+	+++	+	+	+	+
2 %	++++	++++	+++	++++	+++	+++	++	+++	++	++	++	++

(+) leichter Einfluss; (++) deutlicher Einfluss; (+++) sehr deutlicher Einfluss; (++++) extremer Einfluss

4.3.8 Einfluss der Bestrahlungsstärke und Lichtfarbe

Sauerstoffaufnahme

In Abb. 4.25 ist die Sauerstoffaufnahme durch die Brühwurst, welche mit unterschiedlichen Lichtfarben und 0,5 bzw. 1,5 und 3,0 W/m² belichtet wurde, dargestellt. Der Anfangssauerstoffgehalt im Kopfraum betrug 0,5 %_{v/v} O₂. Die Bestrahlungsstärke hatte einen signifikanten Einfluss ($P < 0,05$) auf die Sauerstoffaufnahme. Um so höher die Bestrahlungsstärke war, desto höher war auch die Sauerstoffaufnahme. Bei der blau belichteten Brühwurst war die Sauerstoffaufnahme am höchsten und nahm mit zunehmender Wellenlänge des Lichts ab. Bei 0,5 W/m² war der Unterschied zwischen den Lichtfarben, welche vom Nitrosylmyoglobin absorbiert wurden (Blau, Verde, Grün und Gelb) und den Farben Amber und Rot am deutlichsten.

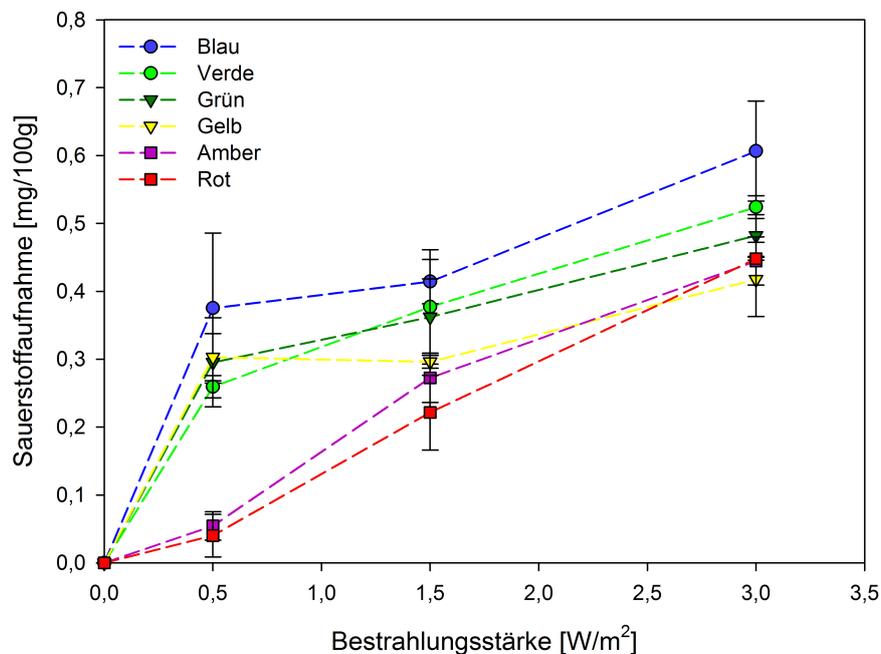


Abbildung 4.25: Sauerstoffaufnahme der Brühwurst bei 0,5 %_{v/v} O₂ Anfangssauerstoffgehalt belichtet mit LEDs (0,5, 1,5 und 3,0 W/m², 24 h, n=3). Werte mit den gleichen Buchstaben und der gleichen Bestrahlungsstärke unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ($P < 0,05$)

Die Differenz in der Sauerstoffaufnahme verursacht durch die blauen und roten LEDs wurde mit zunehmender Bestrahlungsstärke geringer. Bei der Belichtung mit blauen LEDs und 0,5 W/m² war die Sauerstoffaufnahme 10 mal so hoch wie durch Belichtung mit Rot und Amber bei der gleichen Bestrahlungsstärke. Bei einer Bestrahlungsstärke von 3,0 W/m² war die Sauerstoffaufnahme beim kurzwelligeren blauen Licht 1,5 mal so hoch wie durch das lang-

wellige rote Licht. Das bedeutet, dass bei einer geringen Bestrahlungsstärke ($0,5 \text{ W/m}^2$) die Lichtfarbe bzw. die Wellenlänge des Lichts einen größeren Einfluss auf die Sauerstoffaufnahme hat als bei höheren Bestrahlungsstärken.

Um den Sauerstoff vom Grundzustand in den Singulettzustand anzuheben, sind 92 kJ/mol erforderlich (siehe Abb. 2.2). Jedes Photon im sichtbaren Wellenlängenbereich hat genug Energie um diese „Energiehürde“ zu überwinden. Das Nitrosylmyoglobin absorbiert viel stärker die blauen bis gelben Wellenlängen, wodurch eine Energieübertragung auf den Photosensibilisator und anschließend auf den Sauerstoff viel wahrscheinlicher ist als bei den roten Lichtfarben. Durch eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke und damit der Photonenzahl, erhöht sich die Sauerstoffaufnahme im langwelligen roten Bereich annähernd proportional zur Bestrahlungsstärke. Im blauen bis gelben Bereich bewirkt eine gleich große Erhöhung der Photonenzahl jedoch keine proportionale Erhöhung der Sauerstoffaufnahme.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die energiereichen Photonen des blauen Lichts bei $0,5 \text{ W/m}^2$ schon sehr viele Nitrosylmyoglobinmoleküle anregen konnten, so dass der Photosensibilisator schon gesättigt war, wodurch bei einer Verdreifachung, bzw. Versechsfachung der Photonenzahl, die Sauerstoffaufnahme nicht proportional gesteigert werden konnte.

Wójciak und Dolatowski (2015) haben in umgeröteter Wurst einen Nitrosylmyoglobingehalt von $6,63 \text{ g/kg}$ gemessen [172]. Basierend auf diesem Wert beträgt die Anzahl an Nitrosylmyoglobinmoleküle im obersten Millimeter der Wurstscheibe in der vorliegenden Arbeit ungefähr $1,17 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Die Anzahl eingestrahelter Photonen des blauen Lichts bei $0,5 \text{ W/m}^2$ beträgt $4,954 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ bezogen auf die Oberfläche der Wurstscheibe. Somit ist die Anzahl an Photonen des blauen Lichts 500 mal so hoch wie die Anzahl der Photosensibilisatormoleküle in der Wurstoberfläche. Dies würde die Theorie der Sättigung des Photosensibilisators bei bereits $0,5 \text{ W/m}^2$ bestätigen.

Im roten Wellenlängenbereich war die Absorption des Nitrosylmyoglobins viel geringer, so dass durch eine Erhöhung der Photonenzahl die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung auf den Photosensibilisator anstieg und dadurch die Sauerstoffaufnahme annähernd proportional zunahm.

Farbänderung

In Abb. 4.26 sind die Δa^* -Werte der Brühwurst belichtet mit unterschiedlichen Lichtfarben und Bestrahlungsstärken ($0,5$, $1,5$ und $3,0 \text{ W/m}^2$) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Lichtfarben und somit die Wellenlängen des Lichts einen Einfluss auf die Vergrauung der Brühwurst hatten. Die Vergrauung durch das kurzwellige blaue Licht war am deutlichsten und nahm mit zunehmender Wellenlängen ab. Bei den Lichtfarben Grün, Gelb und Amber war ein signifikanter Effekt der Bestrahlungsstärke auf die Vergrauung der Wurst sichtbar. Um so höher die Bestrahlungsstärke, desto deutlicher war die Vergrauung der Brühwurst. Bei den Farben Blau, Verde und Grün unterschied sich die Farbänderung bei den Proben mit $1,5$ und $3,0 \text{ W/m}^2$ nicht signifikant voneinander. Möglicherweise war bei $1,5 \text{ W/m}^2$ bereits so viel Nitrosylmyoglobin an der Wurstoberfläche oxidiert, dass die Verdopplung der Bestrahlungsstärke keine weitere Oxidation der Farbpigmente hervorrufen konnte (siehe Kap. 4.3.5). Im Gegensatz zur Sauerstoffaufnahme war bei der Erhöhung der Bestrahlungsstärke

die Vergraugung bei den Proben unter der amberfarbigen und roten LED signifikant geringer im Vergleich zu den anderen Lichtfarben.

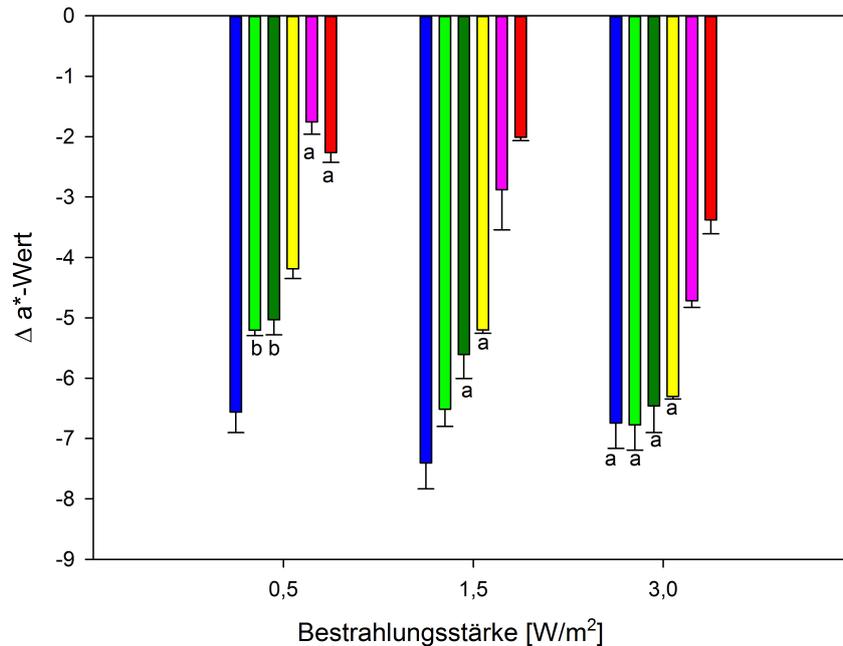


Abbildung 4.26: Δa^* -Wert der Brühwurst bei 0,5 %_{v/v} O₂ Anfangssauerstoffgehalt belichtet mit LEDs (0,5, 1,5 und 3,0 W/m², 24 h, n=3). Werte mit den gleichen Buchstaben und der gleichen Bestrahlungsstärke unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ($P < 0,05$)

Vergrauungstiefe

In Abb. 4.27 ist die Vergrauungstiefe der lichtexponierten Brühwurst bei 1,5 und 3,0 W/m² dargestellt. Zwischen den beiden Bestrahlungsstärken gab es einen signifikanten Unterschied bezüglich der Vergrauungstiefe ($P < 0,05$). Die Verfärbung der Brühwurst war bei 3,0 W/m² signifikant tiefer als bei 1,5 W/m². Bei 1,5 W/m² war die Vergrauungstiefe bei Blau, Verde, Grün und Gelb nicht signifikant unterschiedlich, wohingegen die Vergrauungstiefe bei Amber und Rot deutlich geringer war. Das bedeutet, obwohl das längerwellige Licht weiter in die Wurst eindringen kann (siehe Abb. 4.21), wurde aufgrund der geringeren Absorption des Nitrosylmyoglobins, weniger Energie übertragen als bei den Lichtfarben Blau, Verde, Grün und Gelb, so dass es dadurch zu einem geringeren photochemischen Abbau des Nitrosylmyoglobins kam. Bei einer höheren Bestrahlungsstärke von 3,0 W/m² gab es keinen signifikanten Unterschied in der Vergrauungstiefe zwischen den einzelnen Lichtfarben ($P < 0,05$). Die Verfärbung war 0,20 bis 0,22 cm tief. Das bedeutet, bei einer hohen Anzahl an Photonen macht es innerhalb von 24 h keinen Unterschied, ob es energiereiche Photonen des blauen, werden

und grünen Lichts sind, welche das Nitrosylmyoglobin anregen, oder ob es die energieärmeren roten Wellenlängen sind, die nur minimal vom Nitrosylmyoglobin absorbiert werden können. Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse der Sauerstoff- und Farbmessung. Bei einer Bestrahlungsstärke von $1,5 \text{ W/m}^2$ war die Sauerstoffaufnahme und Vergrauung der rot und amber belichteten Proben geringer als bei den blau, verde und grün belichteten Proben und bei $3,0 \text{ W/m}^2$ war die Sauerstoffaufnahme vergleichbar groß, unabhängig von der Lichtfarbe. Die Vergrauung an der Oberfläche der Wurst (Abb. 4.26) belichtet mit den roten und amberfarbigen LEDs war bei allen Bestrahlungsstärken deutlich geringer als bei den anderen Lichtfarben. Da die Vergrauungstiefe jedoch vergleichbar ist, bedeutet das, dass die Oxidation weiter im Inneren und nicht mehr nur ausschließlich an der Oberfläche stattgefunden hat.

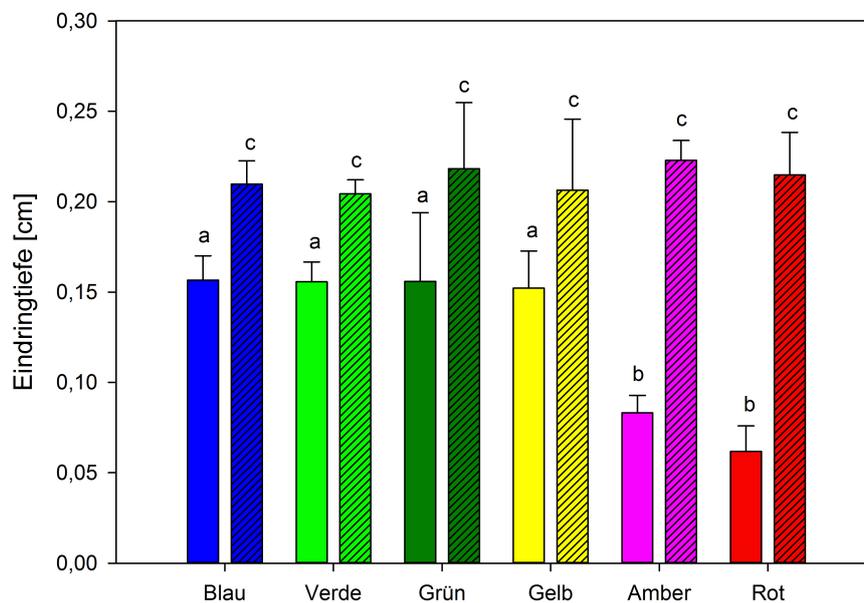


Abbildung 4.27: Vergrauungstiefe der Brühwurst nach belichteter Lagerung (24 h, $0,5 \%_{\text{v/v}}$ O_2 , $n=3$) mit LEDs mit $1,5 \text{ W/m}^2$ (nicht schraffiert) und $3,0 \text{ W/m}^2$ (schraffiert). Werte mit den gleichen Buchstaben unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ($P < 0,05$)

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.8 ist in Tab. 4.14 dargestellt. Die Lichtfarben Amber und Rot hatten bei niedrigen Bestrahlungsstärken nur einen geringen Einfluss auf die Oxidation der Brühwurst, wohingegen der Einfluss der Farben Blau, Verde und Grün bei allen drei getesteten Bestrahlungsstärken sehr deutlich war.

Tabelle 4.14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 4.3.8. Lagerung der Brühwurst in Messzellen (0,5 %_{v/v} O₂, 24 h, 5 °C). Der Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die Sauerstoffaufnahme ist in schwarz, auf die **Farbänderung in rot** und auf die **Vergrauungstiefe in blau** dargestellt

W/m ²	Blau			Verde			Grün		
0,5	++	++++		++	+++		++	+++	
1,5	+++	++++	++	+++	+++	++	+++	+++	++
3,0	++++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

W/m ²	Gelb			Amber			Rot		
0,5	++	++		+	+		+	+	
1,5	++	++	++	++	+	+	++	+	+
3,0	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	++	+++

(+) leichter Einfluss; (++) deutlicher Einfluss; (+++) sehr deutlicher Einfluss); (++++) extremer Einfluss

4.3.9 Formale Quantenausbeute

Die formale Quantenausbeute der Brühwurstversuche wurde, wie in Kap. 3.2.13 beschrieben, berechnet und in diesem Abschnitt gegenübergestellt. Bei der Brühwurst ergibt sich die angegebene Quantenzahl aus der Anzahl der eingestrahelten Lichtquanten, integriert in 1 nm-Intervallen über den relevanten Wellenlängenbereich von 300 bis 650 nm, in dem der Photosensibilisator, das Nitrosylmyoglobin, absorbiert. Die Sauerstoffaufnahme bezieht sich auf die gesamte Brühwurst in der Messzelle.

In Tab. 4.15 ist die Molmenge an Lichtquanten und absorbiertem Sauerstoff sowie die Quantenausbeute der unterschiedlichen Leuchtmittel aufgeführt. Die formale Quantenausbeute bei der Belichtung mit der Tageslichtleuchtstoffröhre war mit $1,04 \cdot 10^{-3}$ am höchsten. Folglich hat die Zahl der Lichtquanten, die von der Tageslichtleuchtstoffröhre emittiert wurde, eine höhere Effizienz bezüglich der Bindung des Sauerstoffs (Oxidation) in der Brühwurst. Die Quantenausbeute bei Belichtung mit der Metalldampfampe war deutlich kleiner ($5,08 \cdot 10^{-4}$) im Vergleich zur Beleuchtung mit der Tageslichtleuchtstoffröhre.

Die Metalldampfampe wies eine stärkere Emission im Bereich zwischen 580 und 650 nm auf, wohingegen die Tageslichtleuchtstoffröhre stärker im kurzwelligen Bereich zwischen 430 und 500 nm emittierte (Abb. 4.17a). Diese Unterschiede in der Strahlungsverteilung spiegeln sich auch in der Quantenausbeute wieder und verdeutlichen noch einmal, dass der Emissionsbereich der Lampen im kurzwelligen sichtbaren Bereich bis 550 nm besonders kritisch zu betrachten ist.

Tabelle 4.15: Molmenge an Lichtquanten im Bereich zwischen 300 bis 650 nm und formale Quantenausbeute bezogen auf die Sauerstoffaufnahme der gesamten Brühwurst in der Messzelle während der belichteten Lagerung mit unterschiedlichen Lampen (2,8 W/m², 24 h)

	Tageslicht- leuchtstoffröhre	LED (Fleisch- waren)	farboptimierte Leuchtstoffröhre	Metалldampf- lampe
Molmenge an Quanten [mol/d]	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$6,46 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-3}$	$4,61 \cdot 10^{-3}$
Molmenge absor- bierter Sauerstoff [mol]	$6,33 \cdot 10^{-6}$	$4,17 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-6}$
formale Quanten- ausbeute	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$6,46 \cdot 10^{-4}$	$7,36 \cdot 10^{-4}$	$5,08 \cdot 10^{-4}$

In Tab. 4.16 ist die Quantenausbeute bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen im Kopfraum dargestellt. Die zweite und dritte Spalte zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, in den beiden rechten Spalten sind die ermittelten Quantenausbeuten der Photooxidation einer Nitrosylmyoglobinlösung durch Licht der Wellenlängen von 366 und 436 nm aus den Studien von Møller et al. (2002) gegenübergestellt. Es werden zwar zwei unterschiedliche Systeme miteinander verglichen, aber bei beiden Studien ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute und der verfügbaren Sauerstoffmenge vorhanden. Die formale Quantenausbeute bei der Brühwurst ist deutlich höher als die der Nitrosylmyoglobinlösung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Wurst das gesamte Licht absorbiert und in der wässrigen Nitrosylmyoglobinlösung nur ein gewisser Anteil, welcher von den Nitrosylmyoglobinmolekülen absorbiert wird. Außerdem sind noch andere Photosensibilisatoren in der Wurst enthalten, die zu einer höheren Quantenausbeute beitragen können.

In Abb. 4.28 ist die formale Quantenausbeute bei der Belichtung der Brühwurst mit unterschiedlichen Lichtfarben und Bestrahlungsstärken aufgetragen. Bei einer geringen Bestrahlungsstärke ist der Unterschied in der formalen Quantenausbeute zwischen den energiearmen roten und amberfarbigen Photonen, sowie den gelben, grünen und werden deutlich zu erkennen. Die Quantenausbeute durch das energiereiche blaue Licht ist am höchsten. Wie auch beim Versuch mit der Kaffeesahne und unterschiedlichen Bestrahlungsstärken nimmt die Quantenausbeute mit zunehmender Bestrahlungsstärke ab. Die Unterschiede zwischen den Lichtfarben waren bei den höheren Bestrahlungsstärken weniger deutlich.

Tabelle 4.16: Sauerstoffaufnahme der Brühwurst belichtet durch Tageslichtleuchtstoffröhren ($2,8 \text{ W/m}^2$, 24 h) mit unterschiedlichen Anfangssauerstoffkonzentrationen ($n=3$) und Quantenausbeute bezüglich der Sauerstoffaufnahme der gesamten Wurst sowie die Quantenausbeute der Photooxidation von Nitrosylmyoglobin in wässriger Lösung nach Møller et al. (2002) [116]

Sauerstoffgehalt im Kopfraum	Sauerstoffaufnahme [mg O ₂ / 100 g]	formale Quantenausbeute	Quantenausbeute nach [116] bei $\lambda = 366 \text{ nm}$	Quantenausbeute nach [116] bei $\lambda = 436 \text{ nm}$
0,0 % _{v/v}	$-0,03 \pm 0,00$	0		
0,1 % _{v/v}	$0,09 \pm 0,01$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$
0,3 % _{v/v}	$0,40 \pm 0,05$	$5,14 \cdot 10^{-4}$		
0,5 % _{v/v}	$0,56 \pm 0,08$	$7,19 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$
1,0 % _{v/v}	$1,15 \pm 0,17$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$8,56 \cdot 10^{-5}$	$5,57 \cdot 10^{-5}$
2,0 % _{v/v}	$1,98 \pm 0,14$	$2,54 \cdot 10^{-3}$		
Lineare Regression		$R^2=0,99$	$R=0,97$	$R^2=0,95$

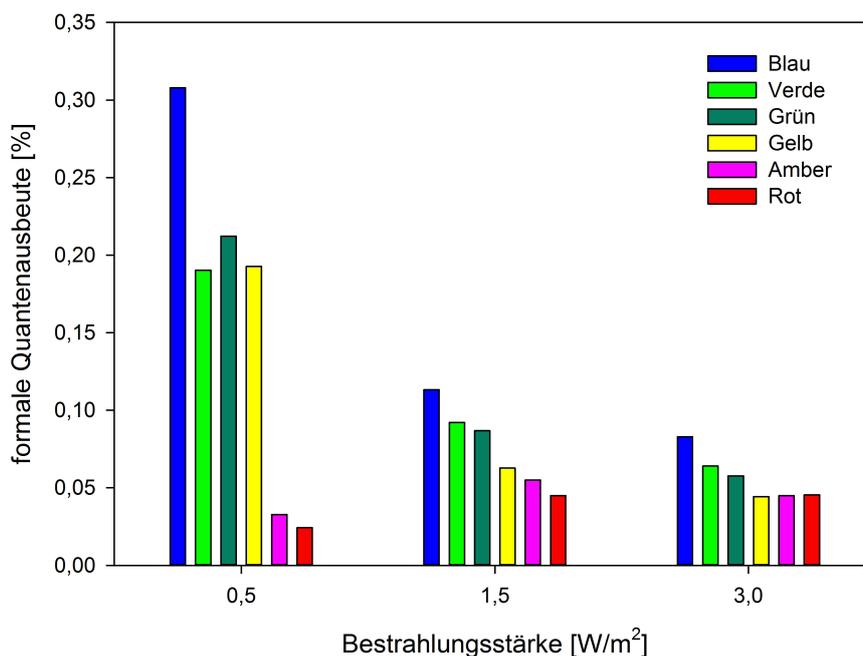


Abbildung 4.28: Formale Quantenausbeute durch Belichtung von Brühwurst mit LEDs und unterschiedlichen Bestrahlungsstärken 0,5, 1,5 und 3,0 W/m² nach 24 h

4.4 Vergleich der Licht- und Sauerstoffempfindlichkeit von Kaffeesahne und Brühwurst

Brühwurst und Kaffeesahne sind zwei sehr unterschiedliche Lebensmittel. Gemeinsam haben sie, dass beide sehr empfindlich gegenüber Licht und Sauerstoff reagieren, da sie Photosensibilisatoren enthalten. Im Folgenden werden die beiden Produkte hinsichtlich ihrer enthaltenen Photosensibilisatoren, Verpackungen, ihrer Empfindlichkeit gegenüber bestimmter Leuchtmittel und Wellenlängen sowie der Lagerdauer verglichen.

Photosensibilisatoren

Der wirksamste Photosensibilisator in Kaffeesahne ist das gelbliche Riboflavin, welches UV-Licht und sichtbares Licht bis 520 nm absorbiert. In der Brühwurst ist das rosarote, denaturierte Nitrosylmyoglobin hauptverantwortlich für die Initiierung der Photooxidation. Das denaturierte Nitrosylmyoglobin absorbiert UV-Licht und sichtbares Licht bis 650 nm.

Bei den Versuchen mit Kaffeesahne und zudotiertem Riboflavin hat sich deutlich gezeigt, dass die Konzentration des Photosensibilisators die Geschwindigkeit der Photooxidation bestimmt. Bei einem hohen Photosensibilisatorgehalt war die Sauerstoffaufnahme und die Bildung der flüchtigen Verbindungen in der Kaffeesahne höher als bei geringer Photosensibilisatorkonzentration. Erst nach vollständigem Abbau des Photosensibilisators verlief die Sauerstoffaufnahme annähernd gleich schnell, unabhängig von der anfänglichen Riboflavinkonzentration.

Bei der Brühwurst hat sich gezeigt, dass der Photosensibilisator an der Wurstoberfläche ab einer O₂-Konzentration über 0,3 % innerhalb eines Tages oxidiert war, so dass keine weitere Farbänderung an der Oberfläche stattfand. Die Oxidation des denaturierten Nitrosylmyoglobins im Wurstinneren, also die Vergrauungstiefe, war abhängig von der Bestrahlungsstärke.

Verpackungen

Kaffeesahne wird unter atmosphärischen Bedingungen in verschiedenen Verpackungsmaterialien abgefüllt, welche unterschiedliche Sauerstoff- und Lichtdurchlässigkeiten aufweisen. Brühwurst hingegen wird in Verpackungen mit einer sehr hohen Lichtdurchlässigkeit und sehr geringen Sauerstoffdurchlässigkeit abgepackt. Zudem wird die Verpackung mit Schutzgas begast, um den Sauerstoff aus der Verpackung zu verdrängen.

Die Qualitätsveränderungen in der Kaffeesahne während der Lagerung werden durch den Vitaminverlust (Riboflavin) und der Bildung von geruchsaktiven Substanzen gekennzeichnet. Die Portionspackungen aus Polystyrol (PS) hatten von den untersuchten Verpackungen die höchste Sauerstoffdurchlässigkeit und ließen bis zu 20 % des sichtbaren Lichts durch. Die maximal mögliche Sauerstoffaufnahme der Kaffeesahne in Portionspackungen betrug 69,98 mg/kg d, wodurch es bei Lichtexposition mit Leuchtstoffröhren bereits nach 4 Wochen zu einem vollständigen Riboflavinabbau und einer deutlichen Hexanalbildung in

der Kaffeesahne kam.

Die Kännchen aus Polypropylen (PP) hatten die geringste Lichtdurchlässigkeit von max. 15 % und die maximal mögliche Sauerstoffaufnahme der darin verpackten Kaffeesahne betrug 4,66 mg/kg d. Durch die geringere Menge an verfügbarem Sauerstoff und die geringere Lichtmenge verlief der Riboflavinabbau und die Hexanalbildung langsamer als in den Portionspackungen.

Die Glasflaschen hatten mit Abstand die höchste Lichtdurchlässigkeit (90 %), waren dagegen aber nahezu sauerstoffundurchlässig. Das bedeutet, dass die darin enthaltene Kaffeesahne am besten vor Sauerstoff geschützt war, aber am schlechtesten vor Licht im Vergleich zu den anderen Verpackungen. Der Riboflavinabbau in Kaffeesahne in den Glasflaschen war vergleichbar mit dem in Kaffeesahne in den Portionspackungen. Hexanal wurde wenig bis gar keines gebildet. Für die Bildung der qualitätsmindernden flüchtigen Verbindungen ist Sauerstoff erforderlich. Da jedoch von außen kein Sauerstoff in die Glasflaschen permeieren konnte, war die verfügbare Sauerstoffmenge auf den physikalisch gelösten und den im Kopfraum enthaltenen Sauerstoff begrenzt.

Brühwurst wird in transparenten Verpackungsmaterial mit einer Lichtdurchlässigkeit von ca. 90 % und sehr niedriger Sauerstoffdurchlässigkeit unter Schutzgasatmosphäre mit CO₂ und N₂ abgepackt. Der Sauerstoff, welcher nach dem Abpacken für Oxidationsreaktionen zur Verfügung steht, ist entweder in der Wurst gelöst bzw. zwischen den Scheiben eingeschlossen oder wurde beim Abpacken nicht vollständig aus der Verpackung verdrängt. Bei der Brühwurst waren bereits Sauerstoffkonzentrationen unter 2 %_{v/v} kritisch. Das wichtigste Qualitätsmerkmal der Brühwurst ist die Farbe. Bereits nach kurzer Belichtungsdauer von weniger als 24 h waren deutliche Qualitätsverluste sichtbar. Bezüglich der Sauerstoffempfindlichkeit konnte gezeigt werden, dass bereits ab einer Konzentration > 0,1 %_{v/v} O₂ die Wurst innerhalb von 24 h bei 2,8 W/m², welche einer durchschnittlichen Bestrahlungsstärke in Kühltheken entspricht, deutlich vergraut.

Lampen

Im Einzelhandel werden unterschiedliche Leuchtmittel für die Ausleuchtung der Verkaufsregale und Kühltheken verwendet. Aufgrund der spektralen Zusammensetzung zeigten die Lampen unterschiedliche Auswirkungen auf die lichtempfindlichen Produkte.

Die Belichtung der Kaffeesahne mit Leuchtstoffröhren führte bei allen Verpackungsvariationen im Vergleich zu den anderen Lampen zu den stärksten Qualitätseinbußen. Die Emission der Leuchtstoffröhren im empfindlichen Absorptionsbereich des Riboflavins ist höher als bei den HD-Natriumdampflampen und LEDs, wodurch es zu einer stärkeren lichtinduzierten Oxidation kam.

Bei der Brühwurst war die Vergrautung bei Belichtung mit den Tageslichtleuchtstoffröhren ebenfalls am stärksten. Durch die Intensivierung der Emission im roten Spektralbereich bei der farboptimierten Leuchtstoffröhre für Fleischwaren wurde die Emission im kritischen Wel-

lenlängenbereich, in dem das Nitrosylmyoglobin absorbiert, reduziert, was zu einer längeren Farberhaltung der Wurst im Vergleich zur Tageslichtleuchtstoffröhre beitrug.

Lagerdauer

Kaffeesahne ist aufgrund der aseptischen Abfüllung bzw. der Sterilisation nach dem Abfüllen mikrobiologisch stabil. Die Haltbarkeit wird mit mindestens 3 Monaten ohne Kühlung angegeben. Die vorliegenden Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Qualität der Kaffeesahne, wenn sie im Einzelhandel der Verkaufsbeleuchtung ausgesetzt war, schon nach 4 Wochen deutlich gemindert war. Zum einen durch den Vitaminverlust, zum anderen durch die Bildung flüchtiger Verbindungen, die zum Fehleroma in der Kaffeesahne beitrugen.

Die Haltbarkeit von aufgeschnittener, mit Schutzgas verpackter Brühwurst wird mit bis zu 4 Wochen bei einer Lagertemperatur von 6 °C angegeben. Wenn die Wurst optimal verpackt und kein Sauerstoff in der Verpackung enthalten war, änderte sich die Qualität (Farbe) der Brühwurst innerhalb dieses Zeitraumes nicht. Wenn Restsauerstoffgehalte von > 0,1 % in der Verpackung zurück blieben, änderte sich die Farbe der Wurst durch die Photooxidation innerhalb von 24 h Belichtung schon so stark, dass die Wurst unansehnlich wurde und vom Verbraucher nicht mehr gekauft würde.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit widmet sich den Qualitätsveränderungen in Kaffeesahne und Brühwurst während der lichtexponierten Lagerung im Einzelhandel. Die beiden wesentlichen Faktoren, welche die Qualität dieser Lebensmittel beeinflussen, sind Licht und Sauerstoff, da in beiden Produkten Photosensibilisatoren enthalten sind, die mit sichtbarem Licht in Wechselwirkung treten können.

Licht ist ein wichtiges Verkaufselement im Einzelhandel. Alle Produkte, die in einer transparenten oder teiltransparenten Verpackung angeboten werden, sind dem Licht der Handelsbeleuchtung ausgesetzt. Im Einzelhandel sind verschiedene Lampenarten vorzufinden, die aufgrund ihres Funktionsprinzips unterschiedliche spektrale Eigenschaften aufweisen. Dadurch kommt es zu verschiedenen starken Auswirkungen auf die Produktqualität der lichtexponierten Lebensmittel.

Der für die Photooxidation notwendige und zur Verfügung stehende Sauerstoff kann beim Herstellungs-, Abfüll- bzw. Abpackprozess oder durch Undichtigkeiten mit eingebracht werden bzw. durch das Verpackungsmaterial in die Verpackung permeieren.

Die Anforderungen an das Verpackungsmaterial für diese beiden Lebensmitteltypen unterscheiden sich deutlich voneinander. Die untersuchte Kaffeesahne wird unter atmosphärischen Bedingungen abgepackt und die Verpackungsmaterialien weisen eine hohe (PS), mittlere (PP) und niedrige bzw. keine (Glas) Sauerstoffdurchlässigkeit auf.

Aufgeschnittene Brühwurst wird normalerweise unter Schutzgasatmosphäre möglichst ohne Sauerstoff verpackt und das Verpackungsmaterial sollte im Idealfall nahezu sauerstoffundurchlässig sein. Da bereits minimale Sauerstoffmengen Einfluss auf die Intensität der Qualitätsveränderung haben, wurden die Brühwurst-Versuche in Modellverpackungen (Messzellen) durchgeführt.

Lichteinfluss auf Kaffeesahne

Kaffeesahne als Beispiel für lichtanfällige Milchprodukte eignet sich für die Untersuchung der Photooxidation an flüssigen, wasserhaltigen Lebensmitteln. Durch die verschiedenartigen Verpackungsmaterialien und den daraus resultierenden unterschiedlichen Licht- und Gasdurchlässigkeiten, konnte der Licht- und Sauerstoffeinfluss bei Kaffeesahne in den Primärverpackungen genauer untersucht werden. Der Einfluss unterschiedlicher Lampenarten auf die Qualität der Kaffeesahne wurde ebenfalls analysiert. Des Weiteren wurden die Auswirkungen definierter Photosensibilisatorkonzentrationen auf die Qualität der Kaffeesahne bewertet. Der Effekt der Beleuchtung mit unterschiedlichen Intensitäten in Kombination mit variierender Photosensibilisatorkonzentration wurde in Modellverpackungen untersucht.

Von den vier untersuchten Lampen für Milchprodukte (Tageslichtleuchtstoffröhren, farboptimierte Leuchtstoffröhren, HD-Natriumdampflampen und LEDs) führten die beiden Leuchtstoffröhrentypen zum stärksten Qualitätsverlust. Dieser wurde durch die Sauerstoffaufnahme (Oxidation), den Riboflavinabbau und der Bildung von Fettoxydationsprodukten (z.B. Hexanal) nachgewiesen. Der Qualitätsverlust durch Exposition unter diesen Lampen wurde durch den spezifischen Strahlungsfluss erklärt. Dieser war bei den Leuchtstoffröhren im Bereich, in dem das Riboflavin Licht absorbiert, deutlich höher als bei den HD-Natriumdampflampen und LEDs. Durch die Energieübertragung des Lichts auf das Riboflavin wurden Photooxydationsreaktionen in der Kaffeesahne ausgelöst.

Die Untersuchungen zum Einfluss der drei untersuchten unterschiedlichen Verpackungsmaterialien mit hoher Lichtdurchlässigkeit (Glas), mittlerer Lichtdurchlässigkeit (PS) und geringer Lichtdurchlässigkeit (PP) sowie hoher Sauerstoffdurchlässigkeit (PS), mittlerer Sauerstoffdurchlässigkeit (PP) und ohne Sauerstoffdurchlässigkeit (Glas) auf die Qualität der Kaffeesahne zeigten, dass der Qualitätsverlust in den Portionspackungen aus PS am höchsten war.

In den Portionspackungen war die maximal mögliche Sauerstoffaufnahme aufgrund der geringen Produktmenge und hohen Sauerstoffdurchlässigkeit der Verpackung 15 mal höher als in den Kännchen aus PP.

Der spezifische Strahlungsfluss [J/g d] zwischen 415 bis 455 nm war bei den Kännchen am geringsten, um das 6-fache größer in den Portionspackungen und um das 40-fache höher in den Glasflaschen. Die Lampen emittierten im empfindlichen Wellenlängenbereich unterschiedlich stark, sodass der spezifische Strahlungsfluss bei den LEDs um das 4-fache, bei den farboptimierten Leuchtstoffröhren um das 8-fache und bei den Tageslichtleuchtstoffröhren um das 15-fache höher war als bei den HD-Natriumdampflampen. Die Lichtenergie, welche auf die Kaffeesahne in den Glasflaschen unter Tageslichtleuchtstoffröhren einwirkte, war mit $5,57 \text{ J/g d}$ am stärksten, sodass das Riboflavin nach 4 Wochen vollständig abgebaut war. Aufgrund der nahezu gasdichten Verpackung war die Sauerstoffzufuhr limitiert. Daher war die Bildung globaler Oxidationsprodukte minimal im Vergleich zu den Portionspackungen und Kännchen.

Der Qualitätsverlust der Kaffeesahne begann direkt mit Einsetzen der Belichtung. In den unterschiedlichen Verpackungen beeinflussten die Tageslichtleuchtstoffröhren und farboptimierte Leuchtstoffröhren die Qualität der Kaffeesahne deutlich schneller. Dies liegt daran, dass diese Lampen im empfindlichen Wellenlängenbereich, in dem das Riboflavin absorbiert und dadurch lichtinduzierte Oxidationsreaktionen auslösen kann, stärker emittieren.

Bei allen getesteten Produkten waren schon innerhalb der ersten 4 Wochen der Lagerung deutliche Qualitätsverluste in Bezug auf den Riboflavin- und Hexanalgehalt sowie die Sauerstoffaufnahme als Messgröße für die Oxidation sichtbar.

Der Einfluss der Photosensibilisatorkonzentration wurde in Messzellen als Modellverpackung untersucht. Dabei wurde deutlich, dass die Geschwindigkeit der Photooxidation bei gleichbleibendem Sauerstoffangebot von der Menge des enthaltenen Photosensibilisators abhängig ist. Je höher die Riboflavinkonzentration war, desto höher war auch die Sauerstoffaufnahme. Die geruchsaktiven flüchtigen Verbindungen, die bei der Oxidation von Kaffeesahne entstehen, wurden in belichteter Kaffeesahne mit einem hohen Riboflavingehalt verstärkt gebildet.

Der Einfluss der Bestrahlungsstärke war dahingegen gering. Eine schrittweise Halbierung der Bestrahlungsstärke von $2,8 \text{ W/m}^2$ auf $0,08 \text{ W/m}^2$ bei gleichbleibender Photosensibilisatorkonzentration zeigte keine signifikante Änderung in der Sauerstoffaufnahme nach 29 Tagen.

Lichteinfluss auf Brühwurst

Lyoner Brühwurst aus der Gruppe der lichtempfindlichen umgeröteten Fleischwaren eignet sich für die Untersuchung der Photooxidation an schnittfesten Lebensmitteln. Der Einfluss unterschiedlicher Lampen, sowie Lichtintensitäten und Sauerstoffkonzentrationen in der Verpackung wurde hinsichtlich der Brühwurstqualität untersucht. Aufgrund der festen Struktur konnte zudem die Eindringtiefe des Lichts in die Produktmatrix analysiert werden.

Die Qualität der Brühwurst wurde in Messzellen als Modellverpackung untersucht. Die Parameter für die Qualitätsbewertung der Brühwurst waren Farbe und Sauerstoffaufnahme.

Eine Vermessung der Beleuchtung im Einzelhandel ergab, dass die Lichtintensitäten auf der Produktoberfläche in Kühltheken für Wurstwaren sehr unterschiedlich waren und zwischen $0,5$ und 14 W/m^2 lagen, je nachdem wo die Lichtquellen installiert und wie die Produkte platziert waren.

In der vorliegenden Arbeit wurde ersichtlich, dass die Emissionsspektren der Lampen großen Einfluss auf den Farberhalt von Brühwurst haben, wenn die Wurst in der Kühltheke dem Licht ausgesetzt und zudem Sauerstoff in der Verpackung enthalten ist. Es zeigte sich, ähnlich wie bei der Kaffeesahne, dass die Belichtung mit Tageslichtleuchtstoffröhren zur stärksten Vergrauung und auch zur höchsten Sauerstoffaufnahme führte. Diese deutlich wahrnehmbaren Qualitätsminderungen waren schon nach einer kurzen Lagerdauer von weniger als 24 h in der Kühltheke sichtbar.

Eine Befragung von Kunden zur Kaufentscheidung in Abhängigkeit von der Brühwurstfarbe ergab, dass bei einem Δa^* -Wert (Änderung des Rotwerts) von > 4 die Hälfte der Kunden die Wurst nicht mehr kaufen würden. Das bedeutet, dass Brühwurst mit einem Restsauerstoffgehalt von $0,5 \text{ \%}_{\text{v/v}} \text{ O}_2$ in der Verpackung bereits nach 4 h Belichtung einen erkennbaren Schaden durch Tageslichtleuchtstoffröhren oder Metaldampflampen bzw. nach 8 h Belichtung mit LEDs und farboptimierten Leuchtstoffröhren erleidet.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Kopfraum der Wurstver-

packung zeigten, dass eine höhere anfängliche Sauerstoffkonzentration im Kopfraum zu einer stärkeren Oxidation führte. Die Sauerstoffaufnahme der Brühwurst war linear abhängig vom anfänglichen Sauerstoffgehalt im Kopfraum. Die Farbänderung (Vergrauung) an der Wurstoberfläche hingegen war nicht linear abhängig vom Anfangssauerstoffgehalt und ab einem O_2 -Gehalt $\geq 0,3\%_{v/v}$ nach 24 h Belichtung gleich stark ausgeprägt. Dies konnte durch die bereits vollständige Oxidation der Farbpigmente in der obersten Schicht erklärt werden. Bei den Untersuchungen zur Vergrauungstiefe wurde ersichtlich, dass bei höherem Sauerstoffpartialdruck die Photooxidation auch weiter im Inneren der Wurst statt fand.

Der Einfluss einzelner Lichtfarben wurde mit Hilfe von 6 schmalbandigen Einzelfarben-LEDs (Blau, Verde, Grün, Gelb, Amber und Rot) untersucht. Die Sauerstoffaufnahme war bei allen Lichtfarben linear abhängig von der Anfangssauerstoffkonzentration im Kopfraum. Darüber hinaus wurde ersichtlich, dass das blaue Licht mit einem Emissionsmaximum bei 452 nm zu einer höheren Sauerstoffaufnahme führte als die anderen längerwelligen Lichtfarben. Besonders deutlich wurde dies bei einem hohen vorgelegten Sauerstoffgehalt von $2\%_{v/v}$. Die Belichtung mit den Farben Verde (506 nm) und Grün (520 nm) führte zu einer geringeren Sauerstoffaufnahme. Bei den Farben Gelb (590 nm), Amber (620 nm) und Rot (635 nm) war die Sauerstoffaufnahme bei allen getesteten Sauerstoffkonzentrationen (0,5, 1,0 und $2,0\%_{v/v}$ O_2) am geringsten im Vergleich zu den kürzerwelligen Lichtfarben.

Bei den LEDs, die im Absorptionsbereich des Nitrosylmyoglobins emittieren (Blau, Verde, Grün und Gelb), war die Vergrauung stärker als bei den Lichtfarben Amber und Rot. Auffällig war, dass die Sauerstoffaufnahme durch Belichtung mit den gelben LEDs vergleichbar war wie mit den längerwelligen Lichtfarben Amber und Rot, aber die Vergrauung vergleichbar mit den kürzerwelligen Lichtfarben Grün und Verde. Das denaturierte Nitrosylmyoglobin kann das gelbe Licht absorbieren und wird dadurch zu Metmyoglobin oxidiert und es kommt zur Vergrauung. Das gräuliche Metmyoglobin absorbiert das gelbe Licht nicht so stark und führt daher nicht zur weiteren Sauerstoffaufnahme (Oxidation).

Die Bestrahlungsstärke hatte ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Sauerstoffaufnahme der Brühwurst. Mit steigender Bestrahlungsstärke stieg die Sauerstoffaufnahme an. Bei $0,5\text{ W/m}^2$ war der Unterschied zwischen den Lichtfarben, welche vom Nitrosylmyoglobin absorbiert wurden, und den Farben Amber und Rot am deutlichsten. Bei den höheren Bestrahlungsstärken war die Differenz geringer.

Das Nitrosylmyoglobin absorbiert viel stärker die blauen bis gelben Wellenlängen, wodurch eine Energieübertragung auf den Photosensibilisator und anschließend auf den Sauerstoff viel wahrscheinlicher ist als bei den roten Lichtfarben. Möglicherweise war der Photosensibilisator bei $0,5\text{ W/m}^2$ bei den Wellenlängen, die sehr stark absorbiert werden, schon gesättigt, so dass die Erhöhung der Photonenzahl keine proportionale Erhöhung der Sauerstoffaufnahme verursachte. Bei den energieärmeren roten Photonen, konnte durch ein Erhöhung der Photonenzahl, die Sauerstoffaufnahme proportional gesteigert werden, da bei $0,5\text{ W/m}^2$ viel weniger Photosensibilisatormoleküle angeregt werden.

Die Farbveränderung der Brühwurst war durch Belichtung mit Amber und Rot geringer als bei Gelb, Grün, Verde und Blau. Mit steigender Bestrahlungsstärke wurden die Unterschiede in der Vergrauung zwischen diesen energiereicheren Lichtfarben jedoch immer geringer. Das bedeutet, dass selbst bei geringer Lichteinwirkung auf die Brühwurst diejenigen Wellenlängen, die das Nitrosylmyoglobin absorbiert, einen starken Einfluss auf die Vergrauung haben.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Lichtfarbe und Lichtintensität auf die Vergrauungstiefe ergaben, dass es bei einer geringen Bestrahlungsstärke ($1,5 \text{ W/m}^2$) einen signifikanten Unterschied zwischen den Wellenlängen im Absorptionsbereich des Nitrosylmyoglobins (Blau, Verde, Grün und Gelb) und den Farben Amber und Rot gab. Bei hoher Bestrahlungsstärke ($3,0 \text{ W/m}^2$) war die Vergrauungstiefe durch die energiearmen Lichtfarben Rot und Amber genauso groß wie bei den anderen vier Lichtfarben.

Die Qualität der Brühwurst wird gemindert, sobald Sauerstoff in der Verpackung enthalten ist und es zur Lichtexposition kommt. Mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Verpackung und steigender Lichtintensität verringert sich die Qualität der Wurst. Energiereiches blaues Licht führt zum stärksten Qualitätsabbau, wogegen die Lichtfarben Rot und Amber, welche nicht vom Nitrosylmyoglobin absorbiert werden, erst bei hohen Bestrahlungsstärken zum deutlichen Qualitätsverlust führen.

6 Ausblick

Um die Qualität der lichtempfindlichen getesteten Produkte im Einzelhandel länger zu erhalten, ist der Einsatz von Lampen empfehlenswert, welche im kritischen Wellenlängenbereich des Photosensibilisators weniger stark emittieren. Beispiele hierfür sind die getesteten LEDs oder HD-Natriumdampflampen. Die LED-Technologie ermöglicht es, das Emissionsspektrum der Leuchtmittel auf die zu beleuchtenden Produkte besser abzustimmen. Dabei sollte neben einer guten Farbwiedergabe und einer entsprechenden Farbtemperatur die Empfindlichkeit der im Produkt enthaltenen Photosensibilisatoren mit berücksichtigt werden. Bei den Versuchen mit der Brühwurst und den Einzelfarben-LEDs wurde deutlich, dass die Lichtfarben Gelb (590 nm) und Amber (620 nm) bezüglich der Vergrauung der Wurst große Unterschiede aufweisen, obwohl die Emissionsmaxima nur 30 nm voneinander entfernt liegen. Das bedeutet, dass eine Verschiebung des Emissionsbereichs der Leuchtmittel durch Modifikation der Lichterzeugung die Qualität der Produkte im Kühlregal länger erhalten kann.

Eine Reduzierung der Bestrahlungsintensität ist eine weitere Möglichkeit um die lichtinduzierten Qualitätsminderungen zu verringern, besonders wenn der Gehalt an Photosensibilisatoren hoch ist. Die Platzierung besonders lichtempfindlicher Produkte etwas außerhalb des Lichtkegels oder in möglichst großer Entfernung zu den Lampen der Kühltheken kann die lichtinduzierten Veränderungen minimieren. Eine Verpackung, die besseren Lichtschutz bietet, hat denselben Effekt und kann vor Photooxidation schützen.

Bei der Kaffeesahne kann eine geringere Sauerstoffdurchlässigkeit des Verpackungsmaterials die Bildung der geruchsaktiven Oxidationsprodukte durch Photooxidation reduzieren. Allerdings wird dadurch nicht der Abbau des Vitamin B₂ verhindert.

Da der Konsument bei Wurstwaren eine transparente Verpackung bevorzugt, ist die Verringerung des Sauerstoffs in der Verpackung erforderlich, um die Photooxidation der Wurstwaren zu reduzieren. Der Einsatz eines Sauerstoffscavengers ist eine Möglichkeit, um den Sauerstoff aus der Verpackung zu eliminieren, falls beim Abpackprozess zu viel Sauerstoff eingeschlossen wird. Auf diese Weise kann einer möglichen Vergrauung der Wurst durch das Licht der Handelsbeleuchtung vorgebeugt werden. In Kombination mit einer produktoptimierten Beleuchtung könnte die Qualität der besonders empfindlichen umgeröteten Wurstwaren länger erhalten werden.

Generell zeigte sich, dass die Reduzierung des verfügbaren Sauerstoffs sowie die Verringerung der kritischen Wellenlängen bei beiden Produkten zu einem verlängerten Qualitätserhalt führte. Die Erkenntnisse über die Wechselwirkung des Lichts der Handelsbeleuchtung mit

den untersuchten Lebensmitteln Kaffeesahne und Brühwurst, kann auf andere lichtempfindliche Milchprodukte und Fleischwaren übertragen werden. Eine Kombination aller genannten Möglichkeiten kann somit die Qualität der lichtempfindlichen Produkte im Verkaufsregal deutlich verbessern.

Die Ergebnisse aus dieser Arbeit, insbesondere die Erkenntnisse über den wellenlängenspezifischen Abbau des Photosensibilisators, sowie die Sauerstoffaufnahme des Produktes und die Bildung flüchtiger Oxidationsprodukte, sind eine gute Basis um diese lichtinduzierten Reaktionen noch besser zu verstehen und sie durch optimierte Lagerungsbedingungen und Verpackungen zu minimieren. Die Ergebnisse können genutzt werden, um zukünftig verbesserte Verpackungen zu erstellen oder optimierte Leuchtmittel zu entwickeln, die die lichtempfindlichen Produkte besser schützen und die Qualität länger erhalten. Dadurch kann zur Verringerung der Lebensmittelverluste beigetragen werden und die große Menge der ca. 18 Mio. Tonnen verworfener Lebensmittel reduziert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] AHLHAUS, O. E. (1997): *Verpackung mit Kunststoffen: Mit 91 Tabellen*. Hanser, München.
- [2] ALLEN, C. & PARKS, O. W. (1975): *Evidence for Methional in Skim Milk Exposed to Sunlight*. In: *Journal of Dairy Science*, 58, 11: 1609–1611.
- [3] ALVES, R. M. V., VAN DENDER, A. G. F., JAIME, S. B. M., MORENO, I. & PEREIRA, B. C. (2007): *Effect of light and packages on stability of spreadable processed cheese*. In: *International Dairy Journal*, 17, 4: 365–373.
- [4] ANDERSEN, C. M., ANDERSEN, L. T., HANSEN, A. M., SKIBSTED, L. H. & PETERSEN, M. A. (2008): *Wavelength Dependence of Light-Induced Lipid Oxidation and Naturally Occurring Photosensitizers in Cheese*. In: *Journal of agricultural and food chemistry*, 56, 5: 1611–1618.
- [5] ANDERSEN, H. J., BERTELSEN, G., BOEGH-SOERENSEN, L., SHEK, C. K. & SKIBSTED, L. H. (1988): *Effect of light and packaging conditions on the colour stability of sliced ham*. In: *Meat Science*, 22, 4: 283–292.
- [6] ANDERSEN, H. J., BERTELSEN, G., OHLEN, A. & SKIBSTED, L. H. (1990): *Modified packaging as protection against photodegradation of the colour of pasteurized, sliced ham*. In: *Meat Science*, 28, 1: 77–83.
- [7] ANDERSEN, H. J. & RASMUSSEN, M. A. (1992): *Interactive packaging as protection against photodegradation of the colour of pasteurized, sliced ham*. In: *International Journal of Food Science & Technology*, 27, 1: 1–8.
- [8] ANDERSEN, H. J. & SKIBSTED, L. H. (1992): *Kinetics And Mechanism Of Thermal-Oxidation and Photooxidation Of Nitrosylmyoglobin In Aqueous-Solution*. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 10: 1741–1750.
- [9] ARNOLD, S. J., KUBO, M. & OGRYZLO, E. A. (1968): *Relaxation and Reactivity of Singlet Oxygen*. In: *Oxidation of Organic Compounds, Advances in Chemistry*, Bd. 77, 133–142. American Chemical Society.
- [10] BABILAS, P., KOHL, E., MAISCH, T., BÄCKER, H., GROSS, B., BRANZAN, A. L., BÄUMLER, W., LANDTHALER, M., KARRER, S. & SZEIMIES, R.-M. (2006): *In vitro and in vivo comparison of two different light sources for topical photodynamic therapy*. In: *British Journal of Dermatology*, 154, 4: 712–718.

-
- [11] BACHMANN, U. (2011): *Colour and light*. Niggli and ACC Distribution, Sulgen and Woodbridge.
- [12] BAGGIO, S. R. & BRAGAGNOLO, N. (2006): *Cholesterol oxide, cholesterol, total lipid and fatty acid contents in processed meat products during storage*. In: LWT - Food Science and Technology, 39, 5: 513–520.
- [13] BALTES, W. (1995): *Lebensmittelchemie: Mit 78 Tabellen*. Springer-Lehrbuch, 4. Aufl. Springer, Berlin.
- [14] BARBUT, S. (2003): *Effect of retail lights on acceptability of salami*. In: Meat Science, 66, 1: 219–223.
- [15] BARBUT, S. (2004): *Frankfurters — acceptability under different retail lights*. In: Canadian journal of animal science, 84, 3: 391–396.
- [16] BARHAM, P., SKIBSTED, L. H., BREDIE, W. L. P., BOM FRØST, M., MØLLER, P., RISBO, J., SNITKJÆR, P. & MORTENSEN, L. M. (2010): *Molecular Gastronomy: A New Emerging Scientific Discipline*. In: Chem. Rev., 110, 4: 2313–2365.
- [17] BAUMGARTNER, W. (2001): *Moderne Brühwurst-Herstellung und 48 Rezepte: Für das Fleischerjahrbuch 2001*. URL www.wirtschaftsverlag.at/bilder/d106/Baumgartner_Bruehwurst.pdf.
- [18] BAYERN, L. (2008): *Gerüche und Geruchsbelästigungen*. In: Infozentrum UmweltWissen. Internet vom, 22: 2013.
- [19] BEAUCHAMP, J., ZARDIN, E., SILCOCK, P. & BREMER, P. J. (2014): *Monitoring photooxidation-induced dynamic changes in the volatile composition of extended shelf life bovine milk by PTR-MS*. In: Journal of Mass Spectrometry, 49, 9: 952–958.
- [20] BEKBÖLET, M. (1990): *Light effects on food*. In: Journal of food protection, 53, 5: 430–440.
- [21] BELITZ, H.-D., GROSCH, W. & SCHIEBERLE, P. (2008): *Lehrbuch der Lebensmittelchemie: Mit 634 Tabellen*. Springer-Lehrbuch, 6., vollst. überarb. Aufl. Springer, Berlin and Heidelberg.
- [22] BERG, J. M., TYMOCZKO, J. L. & STRYER, L. (2003): *Biochemie*. Spektrum-Lehrbuch, 5. Aufl. Aufl. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg [u.a.].
- [23] BERGER-SCHUNN, A. & SALTZMAN, M. (1994): *Practical color measurement: A primer for the beginner, a reminder for the expert*. Wiley series in pure and applied optics. Wiley, New York.
- [24] BERGESEN, J. D., TÄHKÄMÖ, L., GIBON, T. & SUH, S. (2016): *Potential Long-Term Global Environmental Implications of Efficient Light-Source Technologies*. In: Journal of Industrial Ecology, 20, 2: 263–275.

- [25] BESSHO, M. & SHIMIZU, K. (2012): *Latest trends in LED lighting*. In: Electronics and Communications in Japan, 95, 1: 1–7.
- [26] BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. (2012): *Luminescent materials*. Springer Science & Business Media.
- [27] BLEISCH, G., MAJSCHAK, J.-P. & WEISS, U. (2011): *Verpackungstechnische Prozesse: Lebensmittel-, Pharma- und Chemieindustrie*. Theorie und Praxis, 1. Aufl. Aufl. Behr, Hamburg.
- [28] BÖHNER, N. (2014): *Einfluss verschiedener Leuchtmittel im Verkaufsregal auf transparent verpackte Brühwurst*. In: RFL - Rundschau für Fleischhygiene und Lebensmittelüberwachung, 66, 10: 366–367.
- [29] BÖHNER, N., ADOLF, L., TYBUSSEK, T., RIEBLINGER, K., VERIN, M. & LANGOWSKI, H.-C. (2017): *Influence of novel retail lighting on the quality of coffee cream in different types of packaging*. In: International Dairy Journal, 64: 37–47.
- [30] BÖHNER, N., HÖSL, F., RIEBLINGER, K. & DANZL, W. (2014): *Effect of retail display illumination and headspace oxygen concentration on cured boiled sausages*. In: Food Packaging and Shelf Life, 1, 2: 131–139.
- [31] BÖHNER, N. & RIEBLINGER, K. (2016): *Impact of different visible light spectra on oxygen absorption and surface discoloration of bologna sausage*. In: Meat Science, 121: 207–209.
- [32] BOSSET, J. O., GALLMANN, P. U. & SIEBER, R. (1994): *Influence of light transmittance of packaging materials on the shelf-life of milk and dairy products — a review*. In: MATHLOUTHI, M. [Hrsg.]: *Food Packaging and Preservation*, 222–268. Springer US.
- [33] BRADLEY, D. G. & MIN, D. B. (1992): *Singlet oxygen oxidation of foods*. In: Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 31, 3: 211–236.
- [34] BUCHNER, N. S. (2013): *Verpackung von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen*. Springer-Verlag.
- [35] BUNDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG (): *Pro-Kopf-Konsum von Fleisch in Deutschland in den Jahren 1991 bis 2015 (in Kilogramm)*. URL www.statista.com/statistik/daten/studie/36573/umfrage/pro-kopf-verbrauch-von-fleisch-in-deutschlandseit-2000.
- [36] BUNDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG (): *Pro-Kopf-Konsum von Fleisch in Deutschland nach Art in den Jahren 2014 und 2015 (in Kilogramm)*. URL www.statista.com/statistik/daten/studie/311479/umfrage/pro-kopf-konsum-von-fleisch-in-deutschlandnach-arten.

- [37] BUNDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG (2014): *Produktion von Sahneerzeugnissen in Deutschland nach Art in den Jahren 2005 bis 2014 (in 1.000 Tonnen)*. URL www.statista.com/statistik/daten/studie/380907/umfrage/produktion-von-sahneerzeugnissen-in-deutschland-nach-art/.
- [38] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ (01/1998): *Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung: ZZuLV)*. URL www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/zzulv_1998/gesamt.pdf.
- [39] CARDOSO, D. R., LIBARDI, S. H. & SKIBSTED, L. H. (2012): *Riboflavin as a photosensitizer. Effects on human health and food quality*. In: *Food & function*, 3, 5: 487–502.
- [40] CARLSEN, C. U., MØLLER, J. K. S. & SKIBSTED, L. H. (2005): *Heme-iron in lipid oxidation*. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 3: 485–498.
- [41] CHANG, A. C. & DANDO, R. (2018): *Exposure to light-emitting diodes may be more damaging to the sensory properties of fat-free milk than exposure to fluorescent light*. In: *Journal of Dairy Science*, 101, 1: 154–163.
- [42] CHOE, E. & MIN, D. B. (2005): *Chemistry and Reactions of Reactive Oxygen Species in Foods*. In: *Journal of Food Science*, 70, 9: R142–R159.
- [43] CLADMAN, W., SCHEFFER, S., GOODRICH, N. & GRIFFITHS, M. W. (1998): *Shelf-life of Milk Packaged in Plastic Containers With and Without Treatment to Reduce Light Transmission*. In: *International Dairy Journal*, 8, 7: 629–636.
- [44] COLT, J. (2012): *Dissolved gas concentration in water: Computation as functions of temperature, salinity and pressure*. 2nd ed. Aufl. Elsevier, Amsterdam and Boston.
- [45] COMETTO-MUNIZ, J. E., CAIN, W. S. & ABRAHAM, M. H. (1998): *Nasal pungency and odor of homologous aldehydes and carboxylic acids*. In: *Experimental Brain Research*, 118, 2: 180–188.
- [46] CORNFORTH, D. & HUNT, M. (2008): *Low-oxygen packaging of fresh meat with carbon monoxide*. In: *AMSA white paper series*, 2, 10: 1–12.
- [47] DANZL, W. & ZIEGLEDER, G. (2005): *UV-Filter in Lebensmittelverpackungen: Chancen und Grenzen für den Produktschutz*. In: *Verpackungsrundschau*, 56, 11: 63–66.
- [48] DE ALMEIDA, A., SANTOS, B., PAOLO, B. & QUICHERON, M. (2014): *Solid state lighting review – Potential and challenges in Europe*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34: 30–48.
- [49] DE KEUKELEIRE, D., HEYERICK, A., HUVAERE, K., SKIBSTED, L. H. & ANDERSEN, M. L. (2008): *Beer lightstruck flavor: the full story*. In: *Cerevisia*, 33: 1–12.

-
- [50] DEETH, H. C. (1997): *The role of phospholipids in the stability of milk fat globules*. In: Australian Journal of Dairy Technology, 52, 1: 44.
- [51] DEITERS, M. (2015): *Wie Sie Farbe durch Colormanagement vorhersehbar reproduzieren*. URL www.creative-aktuell.de/de/details-photoshop-new/item/grundlagen-colormanagement-farbmanagement-farbe.html.
- [52] DEROSA, M. C. & CRUTCHLEY, R. J. (2002): *Photosensitized singlet oxygen and its applications*. In: Coordination Chemistry Reviews, 233–234: 351–371.
- [53] DEUTSCHER FLEISCHER-VERBAND (2016): *Absatzverteilung von Fleischwaren und Wurst in Deutschland nach Warengruppen in den Jahren 1990 bis 2015*. URL www.statista.com/statistik/daten/studie/310652/umfrage/absatzverteilung-von-fleischwaren-und-wurst-in-deutschland.
- [54] DEUTSCHER FLEISCHER-VERBAND (2016): *Verzehr von Fleischerzeugnissen*. URL www.fleischerhandwerk.de/cms/upload/pdf/GB2016_Verzehr_von_Fleischerzeugnissen.pdf.
- [55] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (07/1998): *DIN 53380-3 Testing of plastics - Determination of gas transmission rate - Part 3: Oxygenspecific carrier gas method for testing of plastic films and plastics mouldings*.
- [56] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1982): *DIN 5031-3 Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik-Größen*.
- [57] EUROMONITOR (): *Marktvolumen im Segment Verpackte Lebensmittel in Deutschland in den Jahren 2011 bis 2016 (in Millionen Euro)*. URL www.statista.com/statistik/daten/studie/491266/umfrage/marktvolumen-im-segment-verpacktelebensmittel-in-deutschland.
- [58] FAUSTMAN, C. & CASSENS, R. G. (1990): *The Biochemical Basis For Discoloration In Fresh Meat: A Review*. In: Journal of Muscle Foods, 1, 3: 217–243.
- [59] FELLOWS, M. W. [Hrsg.] (2003): *A study of the high intensity discharge lamp-electronic ballast interface: 38th IAS Annual Meeting on Conference Record of the Industry Applications Conference, 2003*, Bd. 2.
- [60] FLESCHE, P. (2006): *Light and light sources: High-intensity discharge lamps*. Springer-Verlag, Berlin.
- [61] FOLTYNOWICZ, Z., BARDENSHTEN, A., SÄNGERLAUB, S., ANTVORSKOV, H. & KOZAK, W. (2017): *Nanoscale, zero valent iron particles for application as oxygen scavenger in food packaging*. In: Food Packaging and Shelf Life, 11: 74–83.
- [62] GARCÍA, L. F. (2005): *File:Chlorophyll ab spectra.png*. URL www.wikipedia.org/wiki/File:Chlorophyll_ab_spectra.png.

- [63] GIBIS, D. & RIEBLINGER, K. (2011): *Oxygen scavenging films for food application*. In: *Procedia Food Science*, 1, 0: 229–234.
- [64] GORDON, M. H. (2004): *Factors affecting lipid oxidation*. In: *Understanding and Measuring the Shelf Life of Food*, 128–140. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge.
- [65] GRAY, J. I., GOMAA, E. A. & BUCKLEY, D. J. (1996): *Oxidative quality and shelf life of meats*. In: *Meat for the Consumer 42nd International Congress of MEAT Science and Technology*, 43, Supplement 1, 0: 111–123.
- [66] GRINI, J., SØRHEIM, O. & NISSEN, H. (1992): *The effect of packaging materials and oxygen on the colour stability of sliced Bologna*. In: *Packaging Technology and Science*, 5, 6: 313–320.
- [67] HANSEN, E. & SKIBSTED, L. H. (2000): *Light-Induced Oxidative Changes in a Model Dairy Spread. Wavelength Dependence of Quantum Yields*. In: *Journal of agricultural and food chemistry*, 48, 8: 3090–3094.
- [68] HAUSER, C. & WUNDERLICH, J. (2011): *Antimicrobial packaging films with a sorbic acid based coating*. In: *11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11)*, 1: 197–202.
- [69] HECHT, E. (2009): *Optik*. 5., verb. Aufl. Oldenbourg, München.
- [70] HEISS, R. & EICHNER, K. (1990): *Haltbarmachen von Lebensmitteln: Chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Verfahren*, Bd. 95. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [71] HERRMANN, K. H. (2013): *Der Photoeffekt: Grundlagen der Strahlungsmessung*. Springer-Verlag.
- [72] HOFFMANN, W. & BUCHHEIM, W. (2006): *Significance of milk fat in cream products*. In: FOX, P. F. & MCSWEENEY, P. L. H. [Hrsg.]: *Advanced Dairy Chemistry Volume 2 Lipids*, 365–375. Springer US, Boston, MA.
- [73] HOLDT, H.-J. (): *Experimentalvorlesung zur Allgemeinen und Anorganischen Chemie*. URL www.chem.uni-potsdam.de/groups/anorganik/Kapitel11.pdf.
- [74] HONIKEL, K.-O. (2008): *The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products*. In: *Symposium on Meat safety: From Abattoir to Consumer*, 78, 1–2: 68–76.
- [75] HONIKEL, K. O. & FISCHER, C. (1977): *A rapid method for the detection of PSE and DFD porcine muscles*. In: *Journal of Food Science*, 42, 6: 1633–1636.
- [76] HOSKIN, J. C. (1979): *Sensory analysis and riboflavin analysis of milk held in light-exposed one-gallon containers*. Dissertation, The Pennsylvania State Univ., University Park.

- [77] HUANG, R., CHOE, E. & MIN, D. B. (2004): *Kinetics for Singlet Oxygen Formation by Riboflavin Photosensitization and the Reaction between Riboflavin and Singlet Oxygen*. In: Journal of Food Science, 69, 9: 726–732.
- [78] INTAWIWAT, N., PETTERSEN, M. K., RUKKE, E. O., MEIER, M. A., VOGT, G., DAHL, A. V., SKARET, J., KELLER, D. & WOLD, J. P. (2010): *Effect of different colored filters on photooxidation in pasteurized milk*. In: Journal of Dairy Science, 93, 4: 1372–1382.
- [79] IRWIN, J. W. & HEDGES, N. (2004): *Measuring lipid oxidation*. In: STEELE, R. [Hrsg.]: *Understanding and measuring the shelf-life of food*, Woodhead Publishing in food science and technology. CRC press and Woodhead Pub, Boca Raton and Cambridge.
- [80] IVERSEN, A. (1984): *The effect of packaging materials on photochemical degradation of cured meat*. In: Proc. Euro Food Pack International Conference on Food Packaging, 201–205.
- [81] JENSEN, R. G. (2002): *The Composition of Bovine Milk Lipids: January 1995 to December 2000*. In: Journal of Dairy Science, 85, 2: 295–350.
- [82] JOEDE (2015): *The CIE Lab (L*a*b*) color space shown as a 3 dimensional coordinate system*. URL www.openclipart.org/detail/218708/cie-labs-colorspace-as-coordinate-system-b3.
- [83] JONGEWARD, K. A., MAGDE, D., TAUBE, D. J., MARSTERS, J. C., TRAYLOR, T. G. & SHARMA, V. S. (1988): *Picosecond and nanosecond geminate recombination of myoglobin with carbon monoxide, oxygen, nitric oxide and isocyanides*. In: Journal of the American Chemical Society, 110, 2: 380–387.
- [84] JUNG, M. Y., YOON, S. H., LEE, H. O. & MIN, D. B. (1998): *Singlet Oxygen and Ascorbic Acid Effects on Dimethyl Disulfide and Off-Flavor in Skim Milk Exposed to Light*. In: Journal of Food Science, 63, 3: 408–412.
- [85] JÜSTEL, T., NIKOL, H. & RONDA, C. (1998): *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet lumineszierender Materialien für Beleuchtungs- und Displayanwendungen*. In: Angewandte Chemie, 110, 22: 3250–3271.
- [86] KANNER, J., BEN-GERA, I. & BERMAN, S. (1980): *Nitric-oxide myoglobin as an inhibitor of lipid oxidation*. In: Lipids, 15, 11: 944–948.
- [87] KANNER, J., HAREL, S., SHAGALOVICH, J. & BERMAN, S. (1984): *Antioxidative effect of nitrite in cured meat products: nitric oxide-iron complexes of low molecular weight*. In: Journal of agricultural and food chemistry, 32, 3: 512–515.

- [88] KARATAPANIS, A. E., BADEKA, A. V., RIGANAKOS, K. A., SAVVAIDIS, I. N. & KONTOMINAS, M. G. (2006): *Changes in flavour volatiles of whole pasteurized milk as affected by packaging material and storage time*. In: International Dairy Journal, 16, 7: 750–761.
- [89] KENDREW, J. C., BODO, G., DINTZIS, H. M., PARRISH, R. G., WYCKOFF, H. & PHILLIPS, D. C. (1958): *A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by x-ray analysis*. In: Nature, 181, 4610: 662–666.
- [90] KENDREW, J. C., DICKERSON, R. E., STRANDBERG, B. E., HART, R. G., DAVIES, PHILLIPS, D. C. & SHORE, V. C. (1960): *Structure of myoglobin: A three-dimensional Fourier synthesis at 2 Å resolution*. In: Nature, 185, 4711: 422–427.
- [91] KIM, H. J. (01.01.2007): *Oxidation mechanism of riboflavin destruction and antioxidant mechanism of tocotrienols*. Dissertation, The Ohio State University.
- [92] KIM, Y. D. & MORR, C. V. (1996): *Dynamic headspace analysis of light activated flavor in milk*. In: International Dairy Journal, 6, 2: 185–193.
- [93] KNEIFEL, W. & SOMMER, R. (1985): *HPLC-Methode zur Bestimmung von vitamin C in Milch, Molke und Molkegetränken*. In: Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 181, 2: 107–110.
- [94] KOCH, H., FUCHS, M. & GEMMER, H. (1966): *Die Fabrikation feiner Fleisch- und Wurstwaren*. Verlagshaus Sponholz.
- [95] KOFAKOWSKA, A. (2010): *Lipid oxidation in food systems*. In: Sikorski & Kolakowska. Chemical and functional properties of food lipids. CRC Press, London, 133.
- [96] KRÄMER, J. (2007): *Lebensmittel-Mikrobiologie: 49 Tabellen, UTB*, Bd. 1421. 5., korr. und neu bearb. Aufl. Aufl. Ulmer, Stuttgart.
- [97] LANGOWSKI, H.-C. (2006): *Entwicklungen bei Kunststoff-Verpackungen für Molkereiprodukte. Teil I*. In: Deutsche Molkerei-Zeitung (dmz), 127, 7: 26–29.
- [98] LANGOWSKI, H.-C. (2006): *Entwicklungen bei Kunststoff-Verpackungen für Molkereiprodukte. Teil II*. In: Deutsche Molkerei-Zeitung (dmz), 127, 8: 24–27.
- [99] LANGOWSKI, H.-C. (2008): *Permeation of Gases and Condensable Substances Through Monolayer and Multilayer Structures*. In: PIRINGER, O.-G. & BANER, A. L. [Hrsg.]: *Plastic packaging*, 297–347. Wiley-VCH, Weinheim Chichester.
- [100] LARSEN, H., WESTAD, F., SØRHEIM, O. & NILSEN, L. H. (2006): *Determination of critical oxygen level in packages for cooked sliced ham to prevent color fading during illuminated retail display*. In: Journal of Food Science, 71, 5: 407–413.
- [101] LEE, J. H. & MIN, D. B. (2009): *Changes of headspace volatiles in milk with riboflavin photosensitization*. In: Journal of Food Science, 74, 7: 563–568.

- [102] LISTER, G. G., LAWLER, J. E., LAPATOVICH, W. P. & GODYAK, V. A. (2004): *The physics of discharge lamps*. In: Reviews of modern physics, 76, 2: 541.
- [103] MACGIBBON, A. K. H. & TAYLOR, M. W. (2006): *Composition and Structure of Bovine Milk Lipids*. In: FOX, P. F. & MCSWEENEY, P. L. H. [Hrsg.]: *Advanced Dairy Chemistry Volume 2 Lipids*, 1–42. Springer US, Boston, MA.
- [104] MANCINI, R. A. & HUNT, M. (2005): *Current research in meat color*. In: Meat Science, 71, 1: 100–121.
- [105] MARSH, K. & BUGUSU, B. (2007): *Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues*. In: Journal of Food Science, 72, 3: 39–55.
- [106] MARTIN, R. (2014): *Optoelektronik*. In: *Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, 303–375. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [107] MCEWEN, M. & REYNOLDS, K. J. (2006): *Noninvasive detection of bilirubin using pulsatile absorption*. In: .
- [108] MCMILLIN, K. W. (2008): *Where is MAP Going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat*. In: 54th International Congress of Meat Science and Technology (54th ICoMST), 10-15 August 2008, Cape Town, South Africa, 80, 1: 43–65.
- [109] MCPHERSON, A. V. & KITCHEN, B. J. (1983): *Reviews of the progress of Dairy Science: The bovine milk fat globule membrane—its formation, composition, structure and behaviour in milk and dairy products*. In: Journal of Dairy Research, 50, 1: 107–133.
- [110] MERCK (2015): *Sicherheitsdatenblatt n-Amylalkohol*. URL `file:///C:/Users/boehner/AppData/Local/Temp/100975_SDS_DE_DE.PDF`.
- [111] MESTDAGH, F., DE MEULENAER, B., DE CLIPPELEER, J., DEVLIEGHERE, F. & HUYGHEBAERT, A. (2005): *Protective Influence of Several Packaging Materials on Light Oxidation of Milk*. In: Journal of Dairy Science, 88, 2: 499–510.
- [112] MILLS, A. (2009): *Oxygen Indicators in Food Packaging*. In: BARATON, M.-I. [Hrsg.]: *Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies*, 371–388. Springer Netherlands, Dordrecht.
- [113] MIN, D. B. & BOFF, J. M. (2002): *Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods*. In: Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 1, 2: 58–72.
- [114] MIN, D. B. & LEE, H.-O. (1999): *Chemistry of Lipid Oxidation*. In: TERANISHI, R., WICK, E. L. & HORNSTEIN, I. [Hrsg.]: *Flavor Chemistry: Thirty Years of Progress*, 175–187. Springer US, Boston, MA.

- [115] MØLLER, J., JENSEN, J., OLSEN, M., SKIBSTED, L. & BERTELSEN, G. (2000): *Effect of residual oxygen on colour stability during chill storage of sliced, pasteurised ham packaged in modified atmosphere*. In: *Meat Science*, 54, 4: 399–405.
- [116] MØLLER, J. K. S., BERTELSEN, G. & SKIBSTED, L. H. (2002): *Photooxidation of nitrosylmyoglobin at low oxygen pressure. Quantum yields and reaction stoichiometries*. In: *Meat Science*, 60, 4: 421–425.
- [117] MØLLER, J. K. S., NANNERUP, L. & SKIBSTED, L. H. (2005): *Effect of carbon dioxide on autoxidation and photooxidation of nitrosylmyoglobin*. In: *Meat Science*, 69, 1: 71–78.
- [118] MØLLER, J. K. S. & SKIBSTED, L. H. (2004): *Mechanism of nitrosylmyoglobin autoxidation: temperature and oxygen pressure effects on the two consecutive reactions*. In: *Chemistry-A European Journal*, 10, 9: 2291–2300.
- [119] MORRISSEY, P. A. & TICHIVANGANA, J. Z. (1985): *The antioxidant activities of nitrite and nitrosylmyoglobin in cooked meats*. In: *Meat Science*, 14, 3: 175–190.
- [120] MOYSSIADI, T., BADEKA, A., KONDYLI, E., VAKIRTZI, T., SAVVAIDIS, I. & KONTOMINAS, M. G. (2004): *Effect of light transmittance and oxygen permeability of various packaging materials on keeping quality of low fat pasteurized milk: chemical and sensorial aspects*. In: *International Dairy Journal*, 14, 5: 429–436.
- [121] MÜCKE, W. (2004): *Schimmelpilze: Vorkommen, Gesundheitsgefahren, Schutzmassnahmen*. 3., überarb. und erw. Aufl. Aufl. Ecomed, Landsberg am Lech.
- [122] MUNK, M. B., HUVAERE, K., VAN BOCXLAER, J. & SKIBSTED, L. H. (2010): *Mechanism of light-induced oxidation of nitrosylmyoglobin*. In: *Food Chemistry*, 121, 2: 472–479.
- [123] NAIR, G. B. & DHOBLE, S. J. (2015): *A perspective perception on the applications of light-emitting diodes*. In: *Luminescence*, 30, 8: 1167–1175.
- [124] NANNERUP, L. D., JAKOBSEN, M., VAN DEN BERG, F., JENSEN, J. S., MØLLER, J. K. S. & BERTELSEN, G. (2004): *Optimizing colour quality of modified atmosphere packed sliced meat products by control of critical packaging parameters*. In: *Meat Science*, 68, 4: 577–585.
- [125] NOLEPPA, S. & CARSTBURG, M. (2015): *DAS GROSSE WEGSCHMEISSEN: Vom Acker bis zum Verbraucher: Ausmaß und Umwelteffekte der Lebensmittelverschwendung in Deutschland*. URL www.wwf.de/fileadmin/fm-wwf/Publikationen-PDF/WWF_Studie_Das_grosse_Wegschmeissen.pdf.
- [126] PALMQUIST, D. L. (2006): *Milk fat: Origin of fatty acids and influence of nutritional factors thereon*. In: *Advanced Dairy Chemistry Volume 2 Lipids*, 43–92. Springer.

- [127] PAUL, H. (1999): *Lexikon der Optik*. In: Heidelberg: Spektrum Akad. Verl.
- [128] PEDROTTI, F., PEDROTTI, L., BAUSCH, W. & SCHMIDT, H. (2008): *Optik für Ingenieure: Grundlagen*. 4 Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [129] PEGG, R. B. & SHAHIDI, F. (2008): *Nitrite curing of meat: The N-nitrosamine problem and nitrite alternatives*. John Wiley & Sons.
- [130] PIMPUTKAR, S., SPECK, J. S., DENBAARS, S. P. & NAKAMURA, S. (2009): *Prospects for LED lighting*. In: Nature photonics, 3, 4: 180.
- [131] PIRINGER, O.-G. & BANER, A. L. [Hrsg.] (2008): *Plastic packaging: Interactions with food and pharmaceuticals*. 2nd ed. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim Chichester.
- [132] POTTHAST, K. (1986): *Fleischfarbe, Farbstabilität und Umroetung*. In: Mitteilungsblatt der Bundesanstalt fuer Fleischforschung, Kulmbach.
- [133] POTTS, H. L., AMIN, K. N. & DUNCAN, S. E. (2017): *Retail lighting and packaging influence consumer acceptance of fluid milk*. In: Journal of Dairy Science, 100, 1: 146–156.
- [134] PRESENS - PRECISION SENSING GMBH (): *Dynamische Lumineszenz-Löschung*. URL www.presents.de/.
- [135] PRYOR, W. A., LEMERCIER, J.-N., ZHANG, H., UPPU, R. M. & SQUADRITO, G. L. (1997): *The Catalytic Role of Carbon Dioxide in the Decomposition of Peroxynitrite*. In: Free Radical Biology and Medicine, 23, 2: 331–338.
- [136] R. CORE TEAM (2016): *R: A language and environment for statistical computing*.
- [137] ROBERTSON, G. L. (2012): *Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition*. 3rd ed. Aufl. CRC press, Hoboken.
- [138] ROBERTSON, G. L. (op. 2010): *Food packaging and shelf life: A practical guide*. CRC press, Boca Raton.
- [139] SÁENZ, C., HERNÁNDEZ, B., BERIAIN, M. J. & LIZASO, G. (2005): *Meat color in retail displays with fluorescent illumination*. In: Color Research & Application, 30, 4: 304–311.
- [140] SAFFERT, A., PIEPER, G. & JETTEN, J. (2006): *Effect of package light transmittance on the vitamin content of pasteurized whole milk*. In: Packaging Technology and Science, 19, 4: 211–218.
- [141] SCHIEBERLE, P., HASLBECK, F., LASKAWY, G. & GROSCH, W. (1984): *Comparison of sensitizers in the photooxidation of unsaturated fatty acids and their methyl esters*. In: Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 179, 2: 93–98.

- [142] SCHMIDT, E. (2004): *Verkaufsbeleuchtung von Frische-Lebensmitteln: Teil 1: Warenschädigung*. In: Licht-München, 56, 1-2: 50–57.
- [143] SCHNEIDER, J., WULF, J., SUROWSKY, B. & GRZEGORZEWSKI, F. (2008): *Fluoreszenzspektroskopie als Werkzeug zum Prozess begleitenden Monitoring von Fleischveränderungen am Beispiel der Schweinefleischproduktion1*. In: .
- [144] SCHRÖDER, G. & TREIBER, H. (2007): *Technische Optik: Grundlagen und Anwendungen*. Kamprath-Reihe, 10., erw. Aufl. Aufl. Vogel, Würzburg.
- [145] SCHRÖDER, G. & TREIBER, H. (2014): *Technische Optik*. Kamprath-Reihe, 11. Aufl. Vogel Business Media, Würzburg.
- [146] SCHUBERT, E. F. & KIM, J. K. (2005): *Solid-State Light Sources Getting Smart*. In: Science, 308, 5726: 1274–1278.
- [147] SCHUMANN, B. & SCHMID, M. (2018): *Packaging concepts for fresh and processed meat—Recent progresses*. In: Innovative Food Science & Emerging Technologies.
- [148] SEBRANEK, J. G. & BACUS, J. N. (2007): *Cured meat products without direct addition of nitrate or nitrite: what are the issues?* In: 53rd International Congress of Meat Science and Technology (53rd ICoMST), 77, 1: 136–147.
- [149] SEIFERT, G. B. (01.01.1999): *Vergleichende Untersuchungen zur objektiven Erfassung der Produktqualität unter besonderer Berücksichtigung der Fleischqualität vom Schwein als Basis zur Sicherung der Markt- und Verbraucheranforderungen*. Dissertation, Freie Universität Berlin.
- [150] SHERIDAN, C., O’FARRELL, M., LEWIS, E., FLANAGAN, C., KERRY, J. & JACKMAN, N. (2007): *A comparison of CIE $L^*a^*b^*$ and spectral methods for the analysis of fading in sliced cured ham*. In: Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 9, 6: 32–39.
- [151] SILVA, E., EDWARDS, A. M. & PACHECO, D. (1999): *Visible light-induced photooxidation of glucose sensitized by riboflavin*. In: The Journal of Nutritional Biochemistry, 10, 3: 181–185.
- [152] SINDELAR, J. J., CORDRAY, J. C., SEBRANEK, J. G., LOVE, J. A. & AHN, D. U. (2007): *Effects of Vegetable Juice Powder Concentration and Storage Time on Some Chemical and Sensory Quality Attributes of Uncured, Emulsified Cooked Sausages*. In: Journal of Food Science, 72, 5: 324–332.
- [153] SINGH, R. P. & ANDERSON, B. A. (2004): *The major types of food spoilage: an overview*. In: Understanding and measuring the shelf-life of food, 3–23.
- [154] SKIBSTED, L. H. (2000): *Light-induced changes in dairy products*. In: Bulletin-International Dairy Federation, , 346: 4–9.

- [155] SKIBSTED, L. H. (2010): *Understanding oxidation processes in foods*. In: Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications, 1: 3–35.
- [156] SMITH, E. C. (1963): *The photochemical degradation of riboflavin: Retrospective Theses and Dissertations*. Dissertation, Iowa State University. URL <http://lib.dr.iastate.edu/rtd>.
- [157] SMITH, E. C. & METZLER, D. E. (1963): *The Photochemical Degradation of Riboflavin*. In: Journal of the American Chemical Society, 85, 20: 3285–3288.
- [158] SONG, P.-S. & METZLER, D. E. (1967): *Photochemical degradation of flavins-IV. Studies of the anaerobic photolysis of riboflavin*. In: Photochemistry and Photobiology, 6, 10: 691–709.
- [159] SPREER, E. (2011): *Technologie der Milchverarbeitung*. 10. Aufl. Behr, Hamburg.
- [160] SRIVASTAVA, A. M. & RONDA, C. R. (2003): *Phosphors*. In: The Electrochemical Society INTERFACE, 12, 2: 48–51.
- [161] SRIVASTAVA, A. M. & SOMMERER, T. J. (1998): *Fluorescent lamp phosphors*. In: Interface-Electrochemical Society, 7, 2: 28–33.
- [162] STEELE, K. S., WEBER, M. J., BOYLE, E., HUNT, M. C., LOBATON-SULABO, A. S., CUNDITH, C., HIEBERT, Y. H., ABROLAT, K. A., ATTEY, J. M., CLARK, S. D., JOHNSON, D. E. & ROENBAUGH, T. L. (2016): *Shelf life of fresh meat products under LED or fluorescent lighting*. In: Meat Science, 117: 75–84.
- [163] SUMAN, S. P. & JOSEPH, P. (2013): *Myoglobin chemistry and meat color*. In: Annual review of food science and technology, 4: 79–99.
- [164] TAOUKIS, P. S. & LABUZA, T. P. (1989): *Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products*. In: Journal of Food Science, 54, 4: 783–788.
- [165] THIEBAUD, M., DUMAY, E., PICART, L., GUIRAUD, J. P. & CHEFTEL, J. C. (2003): *High-pressure homogenisation of raw bovine milk. Effects on fat globule size distribution and microbial inactivation*. In: International Dairy Journal, 13, 6: 427–439.
- [166] THRON, M. (02/2000): *Lichteinfluss auf verpackte Lebensmittel und Lebensmittelsimulanzien*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster.
- [167] TOMPKIN, B. R. (2005): *Nitrite*. In: DAVIDSON, P. M., SOFOS, J. N. & BRANEN, A. L. [Hrsg.]: *Antimicrobials in food*, Food science and technology. Taylor & Francis, Boca Raton.
- [168] TÖPEL, A. (2004): *Chemie und Physik der Milch: Naturstoff - Rohstoff - Lebensmittel*. 1. Aufl. Behr, Hamburg.

- [169] TSIRONI, T., GOGOU, E., VELLIU, E. & TAOUKIS, P. S. (2008): *Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS (Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna*. In: 5th International Conference on Predictive Modelling in Foods, 128, 1: 108–115.
- [170] UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (): *Konsum von Kuhmilch in den wichtigsten Absatzmärkten weltweit in den Jahren 2013 bis 2016*. URL www.statista.com/statistik/daten/studie/461153/umfrage/milchkonsum-in-den-wichtigsten-absatzmaerkten-weltweit/.
- [171] VAN AARDT, M., DUNCAN, S. E., MARCY, J. E., LONG, T. E., O'KEEFE, S. F. & NIELSEN-SIMS, S. R. (2005): *Aroma Analysis of Light-Exposed Milk Stored With and Without Natural and Synthetic Antioxidants*. In: Journal of Dairy Science, 88, 3: 881–890.
- [172] WÓJCIAK, K. M. & DOLATOWSKI, Z. J. (2015): *Effect of acid whey on nitrosylmyoglobin concentration in uncured fermented sausage*. In: LWT - Food Science and Technology, 64, 2: 713–719.
- [173] WOLD, J. P., BRO, R., VEBERG, A., LUNDBY, F., NILSEN, A. N. & MOAN, J. (2006): *Active photosensitizers in butter detected by fluorescence spectroscopy and multivariate curve resolution*. In: Journal of agricultural and food chemistry, 54, 26: 10197–10204.
- [174] WOLD, J. P., SKARET, J. & DALSGAARD, T. K. (2015): *Assessment of the action spectrum for photooxidation in full fat bovine milk*. In: Food Chemistry, 179: 68–75.
- [175] WOLD, J. P., VEBERG, A., LUNDBY, F., NIKOLAI NILSEN, A. & MOAN, J. (2006): *Influence of storage time and color of light on photooxidation in cheese: A study based on sensory analysis and fluorescence spectroscopy*. In: International Dairy Journal, 16, 10: 1218–1226.
- [176] WOLD, J. P., VEBERG DAHL, A., LUNDBY, F., NILSEN, A. N., JUZENIENE, A. & MOAN, J. (2009): *Effect of Oxygen Concentration on Photo-oxidation and Photosensitizer Bleaching in Butter*. In: Photochemistry and Photobiology, 85, 3: 669–676.
- [177] YAM, K. L., TAKHISTOV, P. T. & MILTZ, J. (2005): *Intelligent Packaging: Concepts and Applications*. In: Journal of Food Science, 70, 1: 1–10.
- [178] ZIEGLEDER, G. (1998): *Volatile and odorous compounds in unprinted paperboard*. In: Packaging Technology and Science, 11, 5: 231–239.
- [179] ZIEGLEDER, G., HINTERBERGER, T. & MIKLE, H. (2011): *Haltbarkeit von Pralinen - Fettfreibildung: Teil II*. In: dmz, 4: 22–24.
- [180] ZIEGLEDER, G. & RIEBLINGER, K. (1999): *New methods for the valuation of hazel nuts, part III: Determination of oxidation products with headspace gaschromatography*. In: Zucker-und Suesswaren Wirtschaft (Germany).

- [181] ZIEGLER, G. & SCHWINGSHANDL, I. (1999): *Fettreif-eine Frage der Lagertemperatur*. In: Süßwaren, 99, 4: 36–38.

Anhang I: Publikationen des Autors

Publikationen in Peer Reviewed Journals

Böhner, N., Hösl, F., Rieblinger, K., Danzl, W. (2014). Effect of retail display illumination and headspace oxygen concentration on cured boiled sausages. *Food Packaging and Shelf Life*, 1(2), 131-139.

Böhner, N., Rieblinger, K. (2016). Impact of different visible light spectra on oxygen absorption and surface discoloration of bologna sausage. *Meat Science*, 121, 207-209.

Böhner, N., Adolf, L., Tybussek, T., Rieblinger, K., Verin, M., Langowski, H.-C. (2017). Influence of novel retail lighting on the quality of coffee cream in different types of packaging. *International Dairy Journal*, 64, 37-47.

Konferenzbeiträge

Böhner, N., Danzl, W. (2012) Einfluss der Handelsbeleuchtung in Fleischauslagen auf die Sauerstoffaufnahme und das Vergrauen von Brühwurst. DLG Kongress Lebensmitteltechnologie, Dresden

Böhner, N. (2013) Warenbeleuchtung – Verkaufsförderung oder Produktschädigung. Freisinger Tage, Aktiv & Intelligent - Verpacken Frischer Produkte, Freising, 28./29.11.2013

Böhner, N., Langowski H.-C. (2014) Einfluss neuartiger Handelsbeleuchtung auf die Produktqualität von Kondensmilch und Kaffeesahne. Weihenstephaner Milchwirtschaftliche Herbsttagung, Freising, 09./10.10.2014

Böhner, N. (2014) Vergrauen von Wurst- und Fleischwaren Fokus: Licht, Freisinger Tage, Fokus Fleisch und Wurstwaren - Produkte, Verfahren und Verpackungen, Freising, 25./26.11.2014

Böhner, N. (2017) Lichteinfluss auf Inhaltsstoffe von Lebensmitteln, Verbraucherzentrale Bundesverband - Aktuelle Entwicklungen im Bereich Lebensmittel und Ernährung, Göttingen, 20./21.06.2017

Poster

Böhner, N., Danzl, W. (2012) Cured Meat Discolouration - Influence of minor components on colour changes and oxygen uptake, EFFoST Annual Meeting, Montpellier, 20.-23.11.2012

Böhner, N., Danzl, W. (2013) Influence of illumination on oxygen uptake and discoloration of cured boiled sausage, 5th International Cold Chain Management Workshop, Bonn, 10./11.06.2013

Böhner, N., Danzl, W., Rieblinger, K. (2013) Influence of LED-illumination on discoloration and oxygen uptake on cured boiled sausage, 59th International Congress of Meat Science and Technology (ICoMST) Izmir, Türkei, 18.-23.08.2013

Böhner, N., Rieblinger, K. (2014) The effect of LED illumination on cured boiled sausages, 7th Central European Congress on Food (CEFood), Ohrid, Mazedonien, 21.-24.05.2014

Böhner, N., Danzl, W., Rieblinger, K. (2014) Effect of spectral characteristics of different retail lightings and residual oxygen on cured meat products, 28th EFFoST International Conference, Uppsala, Schweden, 25.-28.11.2014

Weitere Publikationen in Peer Reviewed Journals

Zareian, M., Böhner, N., Loos, H., Silcock, P., Bremer, P., Beauchamp, J. (2018) Evaluation of volatile organic compound release in modified atmosphere-packaged minced raw pork in relation to shelf-life. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 51-61.

Zareian, M., Tybussek, T., Silcock, P., Bremer, P., Beauchamp, J., Böhner, N. (2019). Inter-relationship among myoglobin forms, lipid oxidation and protein carbonyls in minced pork packaged under modified atmosphere. *Food Packaging and Shelf Life*, 20, 100311.