



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt

**Messung der Gaszusammensetzung in polymerbasierten
Verpackungen mittels dynamischer Fluoreszenzlöschung
– Validierung eines nichtinvasiven Sauerstoffmessgeräts zur
Feststellung von Verderb am Beispiel Geflügelfleisch**

Masterarbeit

im Studiengang Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel

am Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

Vorgelegt von: Melanie Eichin

Prüfer: Prof. Dr. Horst-Christian Langowski

Betreuerin: M. Sc. Jasmin Dold

Ausgabedatum: 15.11.2019

Abgabedatum: 09.05.2020

Erklärung

Hiermit erkläre ich,

Eichin, Melanie

Matrikelnummer: 03694454

dass ich bei der vorliegenden Masterarbeit die Regeln guter wissenschaftlicher Praxis eingehalten habe. Ich habe diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht.

Ich erkläre weiterhin, dass dem betreuenden Dozenten ein unverschlüsseltes Textdokument (in einem der Formate doc, docx, odt, pdf, rtf) der Arbeit übermittelt wurde, das in Inhalt und Wortlaut ausnahmslos der gedruckten Anfertigung entspricht. Ich bin damit einverstanden, dass diese elektronische Form anhand einer Analyse-Software auf Plagiate überprüft wird.

Freising, den 09.05.2020

Melanie Eichin

Abstract

Many foods, including meat and meat products, are thrown away along their supply chain. To counteract this food loss, a lot of research has been done in the direction of intelligent packaging technology. Experimental results are available which show an advantage in high oxygen modified atmosphere packaging poultry as well as a significant reduction of the oxygen content during storage. Besides conventional invasive analytical methods, the decrease in oxygen content can be measured using non-invasive sensors based on fluorescence quenching for example. The aim of the present work was to validate a non-invasive opto-chemical sensor ("PreSens") regarding the measurement accuracy of a real time oxygen analysis to assess spoilage of poultry.

For this purpose, physical properties of different monolayer and multilayer films were investigated. One film (polystyrene) was opaque, the remaining films were transparent. Firstly, a dynamic differential calorimetry was performed to determine the thermal characteristics of the films. From this, the degrees of crystallization of the semi-crystalline films were calculated. Secondly, the light transmission of the films was determined, all of which were well-permeable in the visible range. Thirdly, microscopic images were taken of cross-sections of the films with a thickness of 20 μm , from which individual layers could be identified and measured. Fourthly, the total thickness of all films was analyzed. Fifth, the oxygen permeance of two films selected for sealing packages were measured and calculated.

This was followed by using the PreSens for measuring atmospheric and varying oxygen contents. The measured oxygen content was compared with a reference value. No significant difference was found between the measurement results using different films. From this it could be concluded that the properties of different polymers had no effect on the measuring accuracy of the PreSens. However, it was noticeable that all measured values of atmospheric oxygen deviated from the reference value by at least 0.45 % v/v to a maximum of 0.67 % v/v in absolute terms and 2.2 % to 3.2 % in relative terms. In addition, the differences became greater as the proportion of oxygen increased. This was attributed to the selected two-point calibration ("Erstkalibrierung") as well as to various settings (pressure, temperature).

For the storage of high oxygen modified atmosphere packaged poultry, two different types of packaging (called "PP" and "PE" due to the sealing layers) were sealed both empty and filled with chicken breast fillet. Sensor spots were integrated into some of the packages to enable real-time oxygen analysis. The gas compositions of the remaining packages were determined for comparison with the "Krüss" sensor. Additionally, a different calibration

("modifizierte Kalibrierung") of the PreSens was used. The oxygen content of the two measuring devices showed hardly any significant deviations. Overall, this was probably due to an incorrect pressure setting (air pressure instead of internal pressure of the package), and in the case of packages containing meat due to different spoilage rates.

In conclusion, it could be said that the PreSens oxygen measuring device is quite suitable as an alternative to conventional, invasive analytical methods. Further experiments may need to be carried out to improve measurement accuracy. However, its suitability for everyday use in sales is rather questionable. For this, several questions would still have to be clarified and further research should be carried out.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen und Kenntnisstand.....	3
2.1 Lebensmittelverpackungen	3
2.2 Polymerbasierte Verpackungen	5
2.2.1 Eigenschaften von Polymeren.....	8
2.2.2 Untersuchungsmethoden von Polymereigenschaften	13
2.3 Verpacken unter Schutzgasatmosphäre (Modified Atmosphere Packaging)	22
2.3.1 MAP von Frischfleisch	23
2.3.2 Messverfahren zur Bestimmung der Gaszusammensetzung.....	27
2.4 Fluoreszenzlöschung	29
2.4.1 Dynamische Fluoreszenzlöschung.....	30
2.4.2 Sauerstoffmessgerät der Firma PreSens Precision Sensing GmbH	32
3. Material und Methoden	35
3.1 Verwendete Polymere	35
3.1.1 Folien	35
3.1.2 Schalen	36
3.2 Folienanalysen	37
3.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	37
3.2.2 Lichtdurchlässigkeit	39
3.2.3 Mikrotomschnitt	40
3.2.4 Messung der Dicke	40
3.2.5 Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit der Folien	40
3.3 Messgenauigkeit des Sauerstoffmessgeräts „PreSens“	43
3.3.1 Kalibrierung des Sensors	43

3.3.2	Messgenauigkeit bei atmosphärischem Sauerstoff	47
3.4	Messgenauigkeit des „PreSens“ bei variierendem Sauerstoffgehalt	49
3.4.1	Erstkalibrierung	49
3.4.2	Modifizierte Kalibrierung	50
3.5	Veränderung des Sauerstoffgehalts in versiegelten Verpackungen	50
3.5.1	Versiegeln der Schalen	50
3.5.2	Lagerung und Kopfraumanalyse der versiegelten Packungen.....	51
3.6	Statistische Auswertung	52
4.	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Folienanalysen	53
4.1.1	Dicke und Aufbau der Folien.....	53
4.1.2	Lichtdurchlässigkeit (Transmission)	56
4.1.3	Kalorimetrie und Kristallinität	57
4.1.4	Sauerstoffdurchlässigkeit (Permeabilität).....	59
4.2	Messgenauigkeit des Sauerstoffmessgeräts PreSens	61
4.2.1	Atmosphärischer Sauerstoffgehalt.....	61
4.2.2	Variierender Sauerstoffgehalt und Erstkalibrierung	63
4.2.3	Variierender Sauerstoffgehalt und modifizierte Kalibrierung	65
4.2.4	Entwicklung der Gaszusammensetzung bei versiegelten Packungen	67
4.2.5	Entwicklung der Gaszusammensetzung bei versiegelten Packungen mit Geflügelfleisch.....	72
5.	Schlussfolgerungen.....	75
6.	Zusammenfassung.....	77
7.	Literaturverzeichnis	79

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Einteilung der Polymere nach ihren physikalischen Eigenschaften (verändert nach Frick und Stern, 2013)	7
Abbildung 2.2: Lebensmittelverpackungssystem (verändert nach Lee <i>et al.</i> , 2008).....	8
Abbildung 2.3: Amorphes (links) und teilkristallines (rechts) Polymer (Lee <i>et al.</i> , 2008)	9
Abbildung 2.4: Vergleich der Sauerstoff- und Wasserdampftransmissionsrate einiger in der Verpackungsindustrie häufig verwendeter Polymere auf 100 µm normalisiert (verändert nach Schmid <i>et al.</i> , 2012).....	12
Abbildung 2.5: Schematischer Versuchsaufbau eines Ein-Strahl-Spektralphotometers (verändert nach Harris <i>et al.</i> , 2014).....	16
Abbildung 2.6: Beispiele für die Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Eyerer <i>et al.</i> , 2008).....	17
Abbildung 2.7: Zeitlicher Verlauf einer permeierten Substanzmenge bei konstanter Konzentrationsdifferenz und Darstellung der Durchbruchzeit (Bleisch <i>et al.</i> , 2014).....	19
Abbildung 2.8: Entwicklung der Gaszusammensetzung im Kopfraum von bei hohem Sauerstoffgehalt MAP-verpacktem Hähnchenbrustfilet über der Lagerdauer von 14 Tagen. Sauerstoffanteil bei Lagertemperatur von 4 °C (dunkelblau) und 10 °C (hellblau) sowie Kohlenstoffdioxid bei 4 °C (hellgrün) und 10 °C (dunkelgrün) (Höll <i>et al.</i> , 2016).....	26
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung (1) des Auftretens von Fluoreszenz ohne Quencher und (2) der dynamischen Fluoreszenzlöschung (verändert nach Huber, 2008)	31
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der optochemischen Messung der Sauerstoffkonzentration innerhalb einer Verpackung, hier eine PET-Flasche (Huber, 2008)	33
Abbildung 2.11: Beispielhafte Anwendung des Sauerstoffmessgeräts „Fibox 4“ zur Analyse der Sauerstoffkonzentration in einer Lebensmittelverpackung (PreSens Precision Sensing GmbH)	34
Abbildung 3.1: Beispiel einer DSC-Auswertung, hier PET (Mettler-Toledo International Inc.)	39
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Permeationsmesszelle für Folien (DIN 53380-5:2014).....	42
Abbildung 3.3: Aufbau der Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit der Folien mit dem PreSens	42
Abbildung 3.4: Einstellungsmenü des Sauerstoffmessgeräts der Firma PreSens Precision Sensing GmbH	43
Abbildung 3.5: Messung des Sauerstoffgehalts mit dem Sauerstoffmessgerät der Firma PreSens Precision Sensing GmbH durch eine Glasscheibe.....	44

Abbildung 3.6: Anschluss der Messzelle an Gasmischer mit dünnem Schlauch und manuell eingestellte, geringe Strömungsgeschwindigkeit zur Spülung der Messzelle	46
Abbildung 3.7: Anschluss an Gasmischer, Verbindung mit dünnem Schlauch zwischen Messzelle und Gasmischer.....	46
Abbildung 3.8: Anschluss an Messzelle, Verbindung mit dünnem Schlauch zwischen Messzelle und Gasmischer.....	47
Abbildung 3.9: Messung des atmosphärischen Sauerstoffgehalts mit PreSens durch Folie (hier Hart-PVC)	48
Abbildung 3.10: Anschluss der Messzelle an eine reine Sauerstoffleitung (rechter Anschluss, Stickstoffleitung linker Anschluss).....	49
Abbildung 3.11: Übersicht über die hergestellten Proben für den Lagerversuch.....	51
Abbildung 4.1: Cellophan, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm	54
Abbildung 4.2: EVOH, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm.....	54
Abbildung 4.3: Hochbarriere, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm.....	54
Abbildung 4.4: PA/PE, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm	54
Abbildung 4.5: PA/PP/PA/PP, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm	55
Abbildung 4.6: PE-LD, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm.....	55
Abbildung 4.7: PP, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm.....	55
Abbildung 4.8: PP/PA/PP, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm	55
Abbildung 4.9 PS, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm.....	55
Abbildung 4.10: PVC, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm	55
Abbildung 4.11: Mittlere Lichtdurchlässigkeit der Folien über der Wellenlänge zwischen 250 nm und 1000 nm (n = 2)	56
Abbildung 4.12: Auswertung des Schmelzpunkts und des Integrals bzw. der Schmelzenthalpie am Beispiel PP; schwarz: erster Heizlauf, rot: zweiter Heizlauf.....	57
Abbildung 4.13: Auswertung des Glasübergangs am Beispiel PS; schwarz: erster Heizlauf, rot: zweiter Heizlauf.....	57
Abbildung 4.14: Sauerstoffpartialdruck über der Zeit der Permeationsmessungen der Copolymere a) PA/PE und b) PA/PP/PA/PP.....	60
Abbildung 4.15: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor (n = 20) und dem PreSens durch die jeweilige Folie (n = 10) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt	64
Abbildung 4.16: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor (n = 20) und mit dem PreSens sämtlicher Folienproben (n = 100) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt	64

Abbildung 4.17: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor (n = 4) und dem PreSens durch die jeweilige Folie (n = 10) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt	66
Abbildung 4.18: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor (n = 4) und mit dem PreSens beider Folienproben (n = 20) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt	66
Abbildung 4.19: Temperatur und Luftfeuchtigkeit über die Tage der Aufzeichnungsdauer, Aufzeichnung des Datenloggers alle fünf Minuten über zehn Tage, 10 °C-Klimaschrank.	68
Abbildung 4.20: Temperatur und Luftfeuchtigkeit über die Tage der Aufzeichnungsdauer, Aufzeichnung des Datenloggers alle fünf Minuten über zehn Tage, 4 °C-Kühlraum.....	69
Abbildung 4.21: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem PreSens (n = 2) und mit dem Krüss-Sensor (n = 2) über der Zeit, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c).....	70
Abbildung 4.22: Mittlere Differenz aus dem Sauerstoffgehalt von Tag x und von Tag 0 mit dem PreSens (n = 2) und mit dem Krüss-Sensor (n = 2) über der Zeit, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c)	71
Abbildung 4.23: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem PreSens (n = 2) und mit dem Krüss-Sensor (n = 2) über der Zeit, mit Fleisch, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c)	73
Abbildung 4.24: Mittlere Differenz aus dem Sauerstoffgehalt von Tag x und von Tag 0 mit dem PreSens (n = 2) und mit dem Krüss-Sensor (n = 2) über der Zeit, mit Fleisch, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c).....	74

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Vergleich der Eigenschaften amorpher und teilkristalliner Polymere (verändert nach Lee <i>et al.</i> , 2008)	9
Tabelle 2.2: Dichte ausgewählter Polymere	10
Tabelle 2.3: Thermische Kennwerte ausgewählter Polymere	15
Tabelle 3.1: Verwendete Polymere und Copolymere	35
Tabelle 3.2: Verwendete Schalen	37
Tabelle 3.3: Kalibrierdaten der lebensmittelkonformen Spots 5 bis 9 bei 0 % Sauerstoff und Atmosphärensauerstoff bei einem Atmosphärendruck von $p = 944$ mbar	44
Tabelle 3.4: Gewählte Einstellungsparameter des Traysealers für zufriedenstellende Siegelnaht der Verpackungen des Lagerversuchs zur Entwicklung des Sauerstoffgehalts	50
Tabelle 4.1: Mittlere Dicke der Folien ($n = 5$)	53
Tabelle 4.2: Experimentelle Glasübergangstemperatur (Mittelpunktstemperatur der Glasübergangsstufe aus 2. Heizlauf), Schmelztemperatur (Endtemperatur der Schmelzkurve aus 2. Heizlauf) und nicht auf Probengröße normalisierte Schmelzenthalpie (Integral der Schmelzkurve aus 1. Heizlauf) der (Co-)Polymere.....	59
Tabelle 4.3: Mittlerer ermittelter Permeationskoeffizient in der stationären Phase der Folien ($n = 3$) und ermittelter theoretischer Permeationskoeffizient	60
Tabelle 4.4: Mittlerer atmosphärischer Sauerstoffgehalt mit dem PreSens durch eine Glasscheibe ($n = 20$), durch jeweilige Folienprobe (jeweils $n = 10$) und durch sämtliche Folienproben ($n = 100$).....	61

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
adh	Adhäsiv	
ANOVA	One-way analysis of variance	
a. s.	Luftsättigung (air saturation)	
BOPET	biaxial orientiertes Polyethylenterephthalat	
<i>c</i>	Konzentration	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
<i>d</i>	Durchmesser	m
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	
DSC	Differential Scanning Calorimetry	
engl.	englisch	
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer	
<i>F</i>	Permeationsrate, Fluss	$\frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{d}}$
<i>F</i>	Fluoreszenzintensität	
<i>H</i>	Enthalpie	J
<i>H_m</i>	Schmelzenthalpie auf Masse bezogen	$\frac{\text{J}}{\text{g}}$
<i>H_m⁰</i>	Literaturwert Schmelzenthalpie für 100 % kristallines Material	$\frac{\text{J}}{\text{g}}$
HSD	Honestly significant difference	
IR	Infrarot	
i. F.	im Folgenden	
<i>J</i>	Flussdichte	$\frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{d} \cdot \text{m}^2}$
<i>K</i>	Stern-Volmer-Fluoreszenzlöschungs-Kon- stante	
<i>k_q</i>	Bimolekulare Fluoreszenzlöschungs- konstante	

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
KbE	Keimbildende Einheiten	
Krüss-Sensor	Gaszusammensetzungsmessgerät (Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid) der Firma A. Krüss Optronic GmbH	
LD	low density (niedriger Dichte)	
m	Masse	g
MAP	Modified Atmosphere Packaging (Verpacken unter Schutzgasatmosphäre)	
n	Anzahl an Beobachtungen	
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor	
p	Druck, Partialdruck	bar
P	Permeationskoeffizient	$\frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{d} \cdot \text{m} \cdot \text{bar}}$
PA	Polyamid	
PE	Polyethylen	
PET	Polyethylenterephthalat	
PreSens	Sauerstoffmessgerät der Firma PreSens Precision Sensing GmbH	
PS	Polystyrol	
PVC	Polyvinylchlorid	
Q	Durchlässigkeit	$\frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{d} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}}$
\dot{Q}	Wärmestrom	W
S	Sorptionskoeffizient	
T	Temperatur	K
T_m	Schmelztemperatur	°C
UV	Ultraviolett	
V	Volumen	m^3
v. a.	vor allem	

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
z. B.	zum Beispiel	
zit.	zitiert	
α	Kristallisationsgrad	%
λ	Wellenlänge	nm
ρ	Dichte	$\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$
τ	Transmissionsgrad	%
τ_0	Fluoreszenzlebensdauer ohne Quencher	s
τ_ϕ	Fluoreszenzlebensdauer über Phasenverschiebung	s
ϑ	Temperatur	°C
φ	Relative Luftfeuchtigkeit	%
ϕ	Phasenverschiebung	°
Φ	Strahlungsfluss / Lichtstrom	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
ω	Winkelfrequenz	s^{-1}

1. Einleitung

Lebensmittel werden an der gesamten Wertschöpfungskette entlang bis zum Verbraucher in großem Maß weggeworfen. International gehen laut einer Erhebung im Jahr 2011 knapp 1,3 Milliarden Tonnen Lebensmittel pro Jahr verloren, wovon 60,7 Millionen Tonnen auf Fleisch und Fleischprodukte zurückzuführen sind (Gustavsson *et al.*, 2011). In Deutschland ist die Tendenz nach wie vor steigend. Die größten Anteile des Lebensmittelverlusts werden Produzenten und privaten Haushalten zugeschrieben (Upadhyaya, 2019). Es wurde bereits zusammengefasst, dass einige Verderbsindikatoren und -sensoren im Rahmen intelligenter Verpackungstechnik erforscht wurden, um Verpackungen individuell auf Lebensmittelqualität bzw. -frische untersuchen zu können. Dies sei eine Möglichkeit Verluste von Fleisch und Fleischprodukten zu verringern (Mohebi und Marquez, 2015). Eine weitere Möglichkeit ist die Verlängerung der Haltbarkeit. Bei der Verpackung von Frischfleisch werden einige Vorkehrungen getroffen, um die mögliche Lagerdauer zu verlängern. Hierzu zählen unter anderem eine lückenlose Kühlung des Produkts sowie das Verpacken unter Schutzgasatmosphäre. Rotes Fleisch wird traditionell für die Farberhaltung mit einem gegenüber Luft erhöhten Sauerstoffgehalt verpackt. Dagegen wurden für Geflügelfleisch üblicherweise Gaszusammensetzungen ohne Sauerstoff empfohlen (Weber, 2003; Lee *et al.*, 2008; Buchner, 1999; Oraikul und Stiles, 1991). Neuere Forschungsergebnisse haben jedoch gezeigt, dass sich ein erhöhter Sauerstoffanteil innerhalb der Verpackung vorteilhaft auf mikrobiellen Verderb von Geflügelfleisch auswirkt. Außerdem fiel der Sauerstoffanteil signifikant vor Erreichen der Zellzahl, die für verdorbenes Fleisch typisch ist (Höll *et al.*, 2016). Daher wurden Überlegungen angestellt, ob über eine nichtinvasive Messung des Sauerstoffgehalts innerhalb der Verpackungsatmosphäre ein Verderb für jede Packung individuell vorhergesagt werden kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es einen nichtinvasiven, optochemischen Sauerstoffsensoren auf Messgenauigkeit und Einsetzbarkeit zur Beurteilung der Frische von Fleisch am Beispiel Geflügel zu validieren. Hierfür wurde ein Messsystem der Firma PreSens Precision Sensing GmbH des Modells Fibox 4 genutzt, welches auf dem Prinzip der Fluoreszenzlöschung basiert. Zunächst sollte überprüft werden, ob unterschiedliche Eigenschaften von Polymeren sich auf die Messgenauigkeit dieses Geräts auswirken. Des Weiteren wurden zwei verschiedene Kalibrierungen sowie physikalische Parameter – Temperatur und Druck – bezüglich ihres Einflusses auf den Sensor untersucht. Zuletzt sollte ein realitätsnahes Experiment zeigen, ob eine Änderung des Sauerstoffgehalts mit einer Kalibrierung präzise genug gemessen werden kann, um einen Verderb vorhersagen zu können. Die physikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Folien wurden mittels instrumenteller Methoden bestimmt

(Dynamische Differenzkalorimetrie, Lichtdurchlässigkeit, Schichtaufbau, Gesamtdicke, Sauerstoffdurchlässigkeit). Als Vergleich für die Sauerstoffmessungen wurde ein Analysengerät für Gaszusammensetzung der Firma A. Krüss Optronics des Modells MAT 1500 genutzt.

2. Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Lebensmittelverpackungen

Verpackungen von Lebensmitteln haben viele verschiedene Funktionen, sowohl direkte als auch indirekte. Zu den indirekten Funktionen gehören beispielsweise die Notwendigkeit für die Infrastruktur, Vermeidung von Lagerverlusten und die Versorgung mit Lebensmitteln über Jahreszeiten und Kontinente hinweg. Direkte Funktionen sind z. B. die Rationalisierung des Abpackungsprozesses und folgenden Lieferketten bis zum Verbraucher, Information und Werbung für den Verbraucher sowie zum Schutz nicht nur des Packguts, sondern auch des Verbrauchers und der Umgebung. Insbesondere der Schutz des Packguts und der Packung selbst stellt einen wesentlichen und ursprünglichen Teil der Aufgaben von Lebensmittelverpackungen dar. Die Qualität unverpackter Produkte nimmt über die Zeit deutlich schneller ab als von ideal verpackten Produkten. Unter anderem sollen durch eine ideale Verpackung vor allem Schädigungen durch mechanische und atmosphärische Einflüsse, Wasser, Licht, Aromen und -verlust, Insekten, Mikroorganismen sowie durch sonstige Wechselwirkungen vermieden werden. Allerdings ist eine gute Qualität der Rohstoffe vor dem Abpacken trotzdem wichtig, da z. B. der mikrobielle Verderb nur verlangsamt werden kann (Buchner, 1999; Piringer und Baner, 2008). Im Folgenden wird kurz auf die Schädigungsmechanismen durch mechanische und atmosphärische Einflüsse, Wasser bzw. -dampf sowie Mikroorganismen eingegangen.

Mechanische Einflüsse können das Packgut sowohl direkt als auch indirekt durch eine defekte Verpackung schädigen. Außerdem werden nur einwandfreie Verpackungen vom Verbraucher akzeptiert (Buchner, 1999).

Temperaturschwankungen können sich bei der Abpackung durch Erhitzen oder Kühlen und bei der Lagerung ergeben. Dies kann sich entweder direkt schädigend auf das Lebensmittel auswirken, oder aber zu chemischen oder mikrobiologischen Reaktionen führen, wobei zusätzlich die einwirkende Zeit wichtig ist. Wie auch beim mechanischen Einfluss, kann über eine Schädigung der Verpackung durch die Temperatur das verpackte Lebensmittel geschädigt oder die Verbraucherakzeptanz eingeschränkt werden. Beispiele für Schädigungen des Lebensmittels durch einen Temperaturanstieg sind Schmelzen, Gefrierbrand, Entmischung von Emulsionen sowie Beschleunigung chemischer Reaktionen und mikrobiellen Verderbs. Eine Schädigung der Verpackung durch eine höhere Temperatur äußert sich beispielsweise in der Ausdehnung des Gases in dichten Verpackungen, im Lösen von Klebe- und Heißsiegelnähten sowie in der Erhöhung der Durchlässigkeit des Packmaterials für Gase, Wasserdampf und Aromen. Eine Temperaturabnahme kann im Lebensmittel z. B. zur

Entmischung von Emulsionen und zum Ausscheiden gelöster Stoffe führen. Auf die Verpackung kann sich eine geringere Temperatur beispielsweise in Form von Versprödung von Klebungen und Kunststoffen sowie Kondensation von Feuchtigkeit im Innern der Packung aufgrund von Unterschreitung des Taupunkts äußern. Die Kondensation von Feuchtigkeit im Packungsinnen kann wiederum Schimmelpilzwachstum sowie physikalische und chemische Schädigungen des Lebensmittels nach sich ziehen (Buchner, 1999).

Luftdruckänderungen können verpackte Lebensmittel nur indirekt schädigen, da dadurch das Verhalten und die Funktion von Verpackungen beeinflusst wird. Der beim Abpacken von dichten Verpackungen eingestellte Druck kann je nach Luftdruck höher oder niedriger liegen. Falls der Luftdruck den in der Verpackung eingestellten Druck unterschreitet, herrscht in der Packung ein Überdruck und die Packung bläht auf. Das Aufblähen kann zur Minderung der Verkaufsfähigkeit, zum Spritzen beim Öffnen, zum Einreißen von Schwachstellen bzw. Öffnungshilfen und letztlich zu einer Deformierung führen (Buchner, 1999).

Die Feuchtigkeit der Luft steht in direkter Verbindung mit dem Lebensmittel und dessen Beeinflussung. Zwischen dem Lebensmittel und dem Wasserdampfpartialdruck der Umgebung stellt sich nach einem gewissen Zeitraum ein Gleichgewicht ein. Dabei nehmen Lebensmittel entweder Wasserdampf auf oder geben diesen ab. Die Luftfeuchtigkeit hängt ihrerseits jedoch von der Temperatur ab – je höher die Temperatur, desto geringer die relative Luftfeuchtigkeit bei gleichbleibendem Wasserdampfpartialdruck. Daher hängt das sich einstellende Gleichgewicht von der Temperatur ab. Lebensmittel sind sehr unterschiedlich empfindlich gegenüber der Luftfeuchtigkeit. Bei einer Feuchtigkeitsaufnahme sind folgende Qualitätsveränderungen möglich: physikalische und physikalisch-chemische Änderungen (z. B. Klumpen, Kristallisieren), Verlust funktioneller Eigenschaften (z. B. Verlust der Vitalität bei Trockenhefe), Förderung chemischer Reaktionen (z. B. Oxidation), Wachstum von Mikroorganismen, Wachstum von Insekten, Feuchteschäden an Verpackungen (z. B. Abnahme der Barriereigenschaften hydrophiler Kunststoffe wie Cellulosehydrat oder Ethylenvinylalkohol). Veränderungen der Qualität durch Feuchtigkeitsverlust sind beispielsweise Hartwerden von z. B. Brot und Aufkonzentrieren von Lösungen und Emulsionen (Buchner, 1999).

Die Empfindlichkeit von Lebensmitteln gegenüber Sauerstoff ist deutlich höher als gegenüber Wasserdampf. Ein hoher Sauerstoffgehalt innerhalb der Packung führt zu Oxidationsreaktionen z. B. bei Fetten und Ölen, einigen Aromastoffen und Vitaminen. Durch einen niedrigen Sauerstoffgehalt kann es beispielsweise zu einer braungrauen Färbung (Metmyoglobin) von rotem Muskelfleisch kommen. Kohlenstoffdioxid in hohen Konzentrationen

hemmt die Entwicklung von Insekten oder tötet sie sogar ab. Je nach Gaszusammensetzung haben unterschiedliche Mikroorganismen einen Vorteil bzw. werden in ihrem Wachstum gehemmt, siehe auch Kapitel 2.3 (Buchner, 1999).

Bei Lebensmitteln, die nicht verarbeitet sind, können schon zu Beginn hohe Keimzahlen vorkommen. Ab einer gewissen Keimzahl gelten Lebensmittel als verdorben. Durch die Vermehrung von Mikroorganismen kann einerseits das Lebensmittel selbst geschädigt werden (z. B. Geschmacks- und Geruchsveränderungen oder Verschimmeln), andererseits kann der Verbraucher in Form von Lebensmittelinfektionen und -vergiftungen Schaden nehmen. Packmittel weisen zusätzlich eine gewisse Oberflächenkeimzahl auf. Bei Produkten wie Fleisch, die anfällig für mikrobiologischen Verderb sind, spielt diese allerdings eine untergeordnete Rolle, da die Oberflächenkeimzahl von Fleisch trotz guter Qualität deutlich über der von Packmitteln liegt. Mikrobieller Verderb kann durch verschiedene Maßnahmen verzögert bzw. vermieden werden. Dazu gehören Reduzierung frei verfügbaren Wassers, Erniedrigung des pH-Werts, Einwirken höherer Temperaturen wie beispielsweise beim Pasteurisieren und Kühlung bzw. Tiefkühlung. Daneben existieren noch andere – mechanische, elektrische und chemische – Methoden, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Durch eine Kombination mehrerer Methoden zur Hemmung des mikrobiellen Wachstums, auch Hürdenkonzept genannt, kann eine Verzögerung des mikrobiellen Verderbs erreicht werden, auch wenn die einzelne Methode keinen ausreichenden Effekt hat (Buchner, 1999).

2.2 Polymerbasierte Verpackungen

Polymerbasierte Materialien werden auch als Kunststoffe bezeichnet. Die Begriffe Kunststoff und Polymer werden trotz unterschiedlicher Bedeutung häufig synonym verwendet. Kunststoffe bestehen zwar überwiegend aus Polymeren, enthalten aber zusätzlich einen geringen Anteil an Zusatzstoffen oder ähnlichem. Die Polymermoleküle sind aus kleinen, sich wiederholenden Monomeren aufgebaut, die zu langen Ketten kovalent verbunden sind. Bei einem Homopolymer besteht diese Primärstruktur aus nur einem Monomer, ein Copolymer wird mit mehr als einem Monomer hergestellt. Um gewünschte Eigenschaften kombinieren zu können, werden Polymermischungen mit zwei oder mehr Polymeren, egal ob Homo- oder Copolymer, häufig mit Haftvermittlern oder Adhäsiven verbunden. Die Primärstruktur von Polymeren kann linear, verzweigt oder vernetzt sein. Der lineare Aufbau ohne oder mit sehr wenigen Seitenketten führt zu einer kompakten Struktur der Polymere, wodurch Dichte, Kristallinität, Festigkeit und Barriereigenschaften gegenüber Gasen höher sind. Ein verzweigtes Polymer ist durch kleine oder kurze Seitenketten an der Hauptkette charakterisiert, was zu einer weniger kompakten Struktur und folglich einer geringeren

Dichte und Kristallinität führt. Eine vernetzte Primärstruktur ist ein dreidimensionales Netzwerk mit Quervernetzungen zwischen den Ketten, wodurch die Beweglichkeit der Ketten eingeschränkt und deshalb das Polymer fester und widerstandsfähiger ist. Die große Vielfalt an Eigenschaften der Kunststoffe ist neben der Primärstruktur auf van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Daher existieren bereits viele verschiedene Kunststoffsorten für die unterschiedlichsten Anwendungen (Piringer und Baner, 2008; Lee *et al.*, 2008).

Kunststoffe können auf verschiedenen Ebenen kategorisiert werden. Erstens kann unterschieden werden, ob der Kunststoff aus natürlichen Rohstoffen oder vollständig synthetisch hergestellt wurde. Zweitens werden Kunststoffe aufgrund der Herstellungsweise hinsichtlich der Polymerisationsreaktion klassifiziert, nämlich der Kondensations- oder Additionsreaktion. Drittens erfolgt eine Einteilung nach den physikalischen Eigenschaften der Polymere in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste (Piringer und Baner, 2008), siehe Abbildung 2.1. Die am häufigsten für Lebensmittelverpackungen verwendete Gruppe sind Thermoplaste. Thermoplaste sind lineare oder verzweigte Polymere mit entweder amorpher oder teilkristalliner Struktur (siehe dazu Kapitel 2.2.1). Durch Schmelzen und mit Hilfe von Druck sind sie leicht zu beispielsweise Folien, Flaschen und Schalen formbar. Außerdem können sie einige Male geschmolzen und durch Abkühlung wieder fest werden, ohne ihre Eigenschaften zu verlieren. Dies erlaubt ein Recycling von Kunststoffresten oder -abfällen. Im Gegensatz dazu sind Duroplaste vernetzte Polymere, die hart und steif sind. Sie können nicht geschmolzen werden – bei hohen Temperaturen wird das dreidimensionale Netzwerk zerstört und es kommt zur Zersetzung des Materials. Deshalb können Duroplaste nicht recycelt werden. Im Bereich der Lebensmittelverpackung werden sie seltener, meist als Beschichtung oder Adhäsiv, angewendet (Lee *et al.*, 2008). Ebenso sind Elastomere vernetzte Polymere. Das dreidimensionale Netzwerk ist weitmaschig und oberhalb der Glasübergangstemperatur stark dehnbar. Daher werden sie auch als Gummimaterialien bezeichnet (Frick und Stern, 2013). Sie eignen sich für verschiedene Zwecke, beispielsweise als Isolierungen oder Abdichtungen (Eyerer *et al.*, 2008). Als Packmittel werden Elastomere allerdings nicht erwähnt.

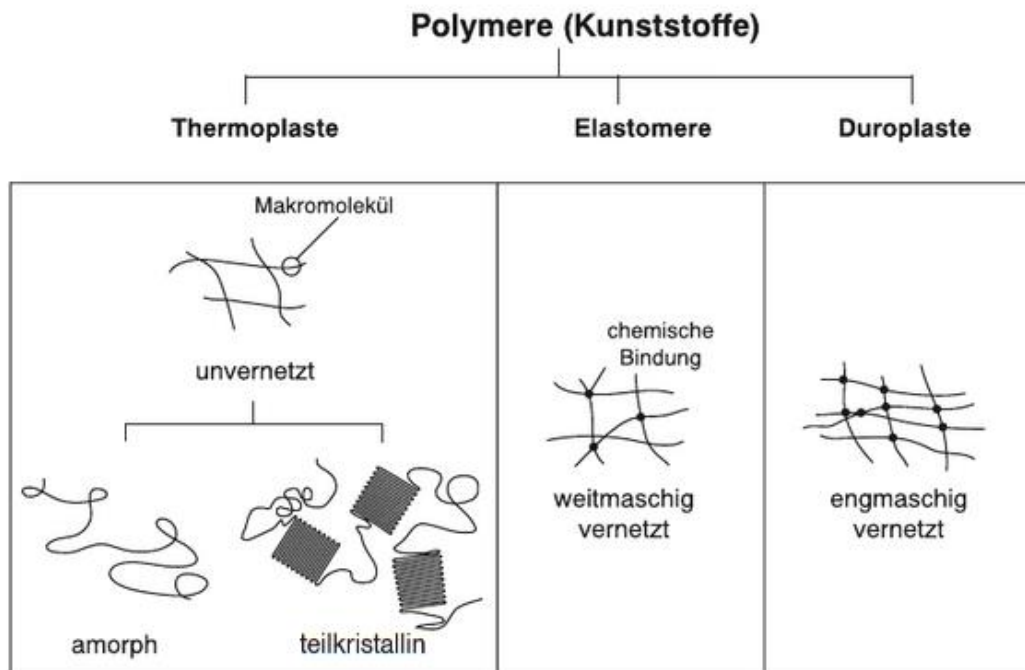


Abbildung 2.1: Einteilung der Polymere nach ihren physikalischen Eigenschaften (verändert nach Frick und Stern, 2013)

Einer der Haupteinsatzgebiete von Kunststoffen liegt im Bereich der Verpackung. Außerdem stellen für die Verpackung von Lebensmitteln Kunststoffe ein wichtiges und häufig eingesetztes Ausgangsmaterial dar. Ein Vorteil der Verwendung von Kunststoffen sind die Möglichkeit vielfältiger Formen, Strukturen wie ein- oder mehrlagige Folien oder Beschichtungen sowie flexible oder halbstarre Behälter. Weiterer Vorteil liegt in der Vielseitigkeit, da sie heißsiegelfähig, thermoverformbar sowie bruchfest sind und gewünschte Eigenschaften der Kunststoffe bei der Herstellung erzielt werden können. Letztlich kann die Effizienz aufgrund der Eignung für schnelle Abfüllprozesse und des leichten Gewichts der Kunststoffe hervorgehoben werden. Nachteile können die unten erläuterten Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit oder die Interaktion des Kunststoffs mit dem Lebensmittel (Migration oder Aromenverlust, engl. flavor scalping) sein. Die ersten Kunststoffe wurden Anfang des 20. Jahrhunderts aus natürlichen Rohstoffen gewonnen, z. B. regenerierte Cellulose, auch Cellophan oder Zellglas genannt. Allerdings wurden bald synthetisch hergestellte Kunststoffe wichtiger, um durch die Kontrolle bei der kostengünstigeren Herstellung bestimmte Eigenschaften erzielen und vielfältige Anwendungsbereiche abdecken zu können (Lee et al., 2008; Piringer und Baner, 2008).

Das Lebensmittelverpackungssystem, das mit dem Lebensmittel direkten Kontakt hat, besteht aus vier Anteilen (Abbildung 2.2): das Lebensmittel, die Verpackung, die innere (Kopfraum) und die äußere Umgebung. Zwischen diesen Komponenten können verschiedene

Wechselwirkungen auftreten (Lee *et al.*, 2008). Zu den Wechselwirkungen zählen Stofftransporte von der Verpackung in das Lebensmittel und umgekehrt sowie von der Umgebung der Verpackung in den Kopfraum der Verpackung und umgekehrt. Unter dem Stofftransport wird folglich die molekulare Diffusion in, aus und durch das polymerbasierte Material verstanden. Wichtige Begriffe sind dabei Migration (Stofftransport vom Verpackungsmaterial in das Produkt), Scalping (Stofftransport vom Produkt in das Verpackungsmaterial) und die Permeation (Stofftransport durch das Verpackungsmaterial in beide Richtungen). Der Begriff der Migration ist bei Kunststoffen deshalb bedeutend, da Kontaminationen von der Herstellung, z. B. Verarbeitungshilfsstoffe, und von folgenden Verarbeitungsschritten, wie Kaschieren, in das Lebensmittel migrieren können. Grundsätzlich können Interaktionen der Verpackung mit dem Lebensmittel aber auch bei „aktiven“ Verpackungen erwünscht sein, z. B. bei antimikrobiellen Folien. Zusammenfassend sollte der Packstoff auf das zu verpackende Lebensmittel abgestimmt ausgewählt werden, sodass Schädigungen minimiert werden. Als Beispiel müssen sauerstoffempfindliche Lebensmittel vor Sauerstoff und in der Folge vor der Permeation von Sauerstoff aus der Umgebung in die Verpackung durch ein Polymer mit geringer Sauerstoffdurchlässigkeit geschützt werden. Zusätzlich müssen gesetzliche Bestimmungen für den Lebensmittelkontakt eingehalten werden (Piringer und Baner, 2008; Buchner, 1999; Lee *et al.*, 2008).

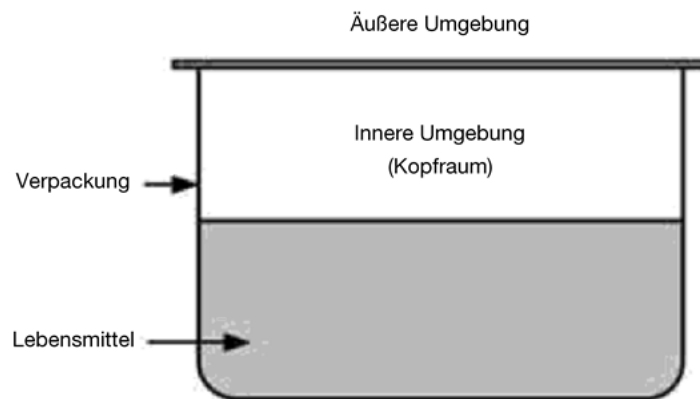


Abbildung 2.2: Lebensmittelverpackungssystem (verändert nach Lee *et al.*, 2008)

2.2.1 Eigenschaften von Polymeren

Thermoplaste kommen, wie oben erwähnt, mit amorpher oder teilkristalliner Struktur vor. Dies ist abhängig von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen des Kunststoffes. Amorphe Thermoplaste bestehen ausschließlich aus Regionen mit zufällig angeordneten Polymerketten, die sogenannten amorphen Regionen. Teilkristalline Thermoplaste weisen zusätzlich kristalline Regionen mit geordneter Struktur auf. Die morphologi-

schen Unterschiede sind auf Abbildung 2.3 zu erkennen. Der Grad dieser kristallinen Regionen an der Gesamtmasse, Kristallinität genannt, kann röntgenographisch, thermoanalytisch oder mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie ermittelt werden. Thermoanalytisch kommt hierbei die dynamische Differenzkalorimetrie, siehe Kapitel 2.2.2, zum Einsatz (Baur *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2008). Der Grad der Kristallinität hängt von der Abkühlrate, Zusätzen und der Anzahl von Verzweigungen ab, wobei eine langsamere Abkühlung und geringere Anzahl an Verzweigungen einen höheren kristallinen Anteil zur Folge haben. Eine vollständige Kristallisierung von Polymeren ist allerdings schwer zu erreichen. Amorphe und teilkristalline Polymere zeichnen sich durch unterschiedliche Eigenschaften aus, die Tabelle 2.1 zu entnehmen sind. Neben der Abkühlrate wirkt sich eine Orientierung der Polymere auf molekularer Ebene stark auf die Eigenschaften teilkristalliner Polymere aus. Dabei wird ein unorientierter Thermoplast zwischen der Schmelz- und Glasübergangstemperatur uni- oder biaxial gereckt, sodass sich die Polymerketten parallel anordnen (Lee *et al.*, 2008).

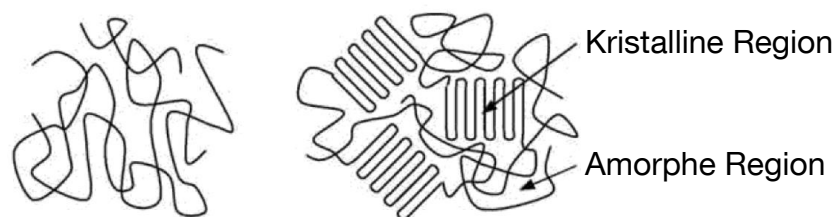


Abbildung 2.3: Amorphes (links) und teilkristallines (rechts) Polymer (Lee *et al.*, 2008)

Tabelle 2.1: Vergleich der Eigenschaften amorpher und teilkristalliner Polymere (verändert nach Lee *et al.*, 2008)

Eigenschaft	Amorphe Polymere	Teilkristalline Polymere
Lichtdurchlässigkeit	Durchsichtig	Trüb bis opak, da kristalline Regionen Lichtdurchlässigkeit vermindern
Schmelztemperatur	Keine	Spezifische Schmelztemperatur
Härte	Relativ weich und flexibel	Relativ hart und spröde, geringe Stoßfestigkeit
Gasdurchlässigkeit	Hoch bis mittel	Mittel bis gering
Chemische Beständigkeit	Mittel	Gut

Die Dichten einiger ausgewählter Polymere sind in Tabelle 2.2 aufgetragen. Die Dichte hängt direkt mit der Verzweigung und der Kristallinität der Polymere zusammen. Eine verzweigte Struktur mit vielen und/oder langen Seitenketten führt zu einer weniger dichten

Anordnung der Stränge, wohingegen eine lineare Struktur ohne oder mit wenigen und/oder kurzen Seitenketten zu einer dichteren Anordnung führt. Je dichter die Anordnung, desto höher kann der Grad der Kristallinität ausfallen (Lee *et al.*, 2008; Baur *et al.*, 2007)

Tabelle 2.2: Dichte ausgewählter Polymere

Polymer (Abkürzung)	Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	Quelle
Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH)	1,140 – 1,210	Lee <i>et al.</i> (2008)
→ Ethylengehalt 32 %	1,17 – 1,19	Biron (2018)
Polyamid (PA 6)	1,13	Baur <i>et al.</i> (2007)
Polyamid (PA 66)	1,14	Baur <i>et al.</i> (2007)
Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD)	0,914 – 0,928	Baur <i>et al.</i> (2007)
	0,910 – 0,925	Lee <i>et al.</i> (2008)
Polyethylenterephthalat (PET)	1,37	Baur <i>et al.</i> (2007)
	1,380 – 1,410	Lee <i>et al.</i> (2008)
Polypropylen (PP)	0,900 – 0,907	Baur <i>et al.</i> (2007)
	0,900 – 0,915	Lee <i>et al.</i> (2008)
Polystyrol (PS)	1,05	Baur <i>et al.</i> (2007)
	1,030 – 1,100	Lee <i>et al.</i> (2008)
Polyvinylchlorid (PVC), hart	1,380 – 1,550	Baur <i>et al.</i> (2007)
	1,350 – 1,450	Lee <i>et al.</i> (2008)

Teilweise ist die Durchlässigkeit von Gasen und Wasserdampf durch die Verpackung erwünscht, häufig aber eher unerwünscht, siehe auch Kapitel 2.1 und 2.3. Zu beachten ist, dass die Permeation von Wasserdampf einen grundlegenden Unterschied zur Gaspermeation aufweist. Mit der Partialdruckdifferenz des permeierenden Gases steigt der Gasdurchgang linear an. Da die Aufnahme von Wasserdampf normalerweise mit einer kurvenförmigen Sorptionsisotherme korreliert, steigt der Durchgang von Wasserdampf nicht linear mit dem Partialdruckunterschied an (Buchner, 1999). Ansonsten sind die Durchgangsmechanismen ähnlich. Grundsätzlich ist dies erstens durch undichte Stellen der Verpackung über Fick'sche Diffusion oder bei hohen Druckunterschieden über Poiseuille-Strömung und zweitens durch Permeation über Lösungsdiffusion durch den Kunststoff möglich. Drittens kann auch Mikroporosität über Knudsen-Diffusion zur Durchlässigkeit führen, z. B. nach Einschluss von mineralischen Füllstoffen in Kunststoffen. Im Folgenden wird die Permeation näher erläutert, da die Permeabilität eine wichtige Eigenschaft zur Charakterisierung von Polymeren ist und weil sie den bestimmenden Mechanismus für den Durchgang von Gas oder Wasserdampf bei dichten Verpackungen darstellt. Die Permeation ist ein durch einen Konzentrationsgradienten getriebener Vorgang und lässt sich in die drei Teilschritte

Adsorption, Diffusion und Desorption unterteilen. Zunächst werden auf beiden Seiten des Packstoffs Gas- oder Wasserdampfmoleküle an die Folienoberfläche adsorbiert. Dies geschieht in einer Konzentration im Verhältnis zum auf der jeweiligen Seite herrschenden Partialdrucks. Die Moleküle lösen sich nach der Adsorption zunächst in der Nähe der Folienoberfläche. Durch die unterschiedlichen Konzentrationen auf den Oberflächen diffundieren im Folgenden die Moleküle in Richtung der geringeren Konzentration durch die Folie hindurch. Dadurch wird auf der Seite mit dem geringeren Partialdruck die Konzentration erhöht und somit ein Ungleichgewicht zwischen der Konzentration und dem in der Umgebung herrschenden Partialdruck ausgelöst. Um das Gleichgewicht wiederzuerlangen erfolgt als letzter Schritt die Desorption der Moleküle von dieser Seite der Folienoberfläche (Lee *et al.*, 2008; Buchner, 1999; Piringer und Baner, 2008). Die Herleitung zur Berechnung der Gasdurchlässigkeit von Folien ist in Kapitel 2.2.2 unter dem Abschnitt Permeation zu finden. Hauptsächliche Einflussfaktoren der Durchlässigkeit bzw. Permeabilität nach Lee *et al.* (2008) sind nachfolgend aufgezählt und erläutert.

- Eigenschaften des Polymers: Allgemein lässt sich sagen, dass intermolekulare Wechselwirkungen des Polymers die Länge der Diffusion bestimmen. Polymere weisen eine umso geringere Durchlässigkeit für Gase und Wasserdampf auf, je mehr polare funktionelle Gruppen wie die Hydroxygruppe (OH) im Polymer vorhanden sind sowie je regelmäßiger und dichter die Polymerketten angeordnet sind. Das heißt, dass auch Kristallinität und Orientierung des Polymers sich auswirken. Zusätzlich hat eine hohe Kristallinität eine geringere Löslichkeit des permeierenden Moleküls und somit eine geringere Permeabilität zur Folge (Lee *et al.*, 2008).
- Eigenschaften der permeierenden Moleküle: Die Größe der permeierenden Moleküle beeinflussen die Permeabilität insofern, dass kleinere Moleküle leichter durch eine Folie hindurch diffundieren. Die Moleküldurchmesser von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid unterscheiden sich allerdings nur geringfügig (Buchner, 1999). Außerdem ist die Löslichkeit der permeierenden Moleküle in der Polymermatrix für die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend – je höher die Löslichkeit, desto höher die Diffusionsgeschwindigkeit (Lee *et al.*, 2008).
- Umgebungsbedingungen: hauptsächlich Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit wirken sich auf die Permeabilität aus. Durch eine Erhöhung der Temperatur steigt die Diffusion an und die Löslichkeit der Gasmoleküle nimmt ab. Der Einfluss der Diffusion nimmt dabei aber deutlich stärker zu, als der Einfluss der Löslichkeit abnimmt (Buchner, 1999). Laut Buchner (1999) beträgt die Gasdurchlässigkeit von Polymeren bei Kühlschranktemperaturen ungefähr die Hälfte des Werts von 20 °C. Als grober Richtwert nach Lee *et al.* (2008) erhöht sich bei einem Temperaturanstieg von 10 °C die Permeabilität um den Faktor 2. Ausnahmen bilden Glasübergänge, bei denen

sich die Temperaturabhängigkeit stark verändert. Eine Abhängigkeit der Permeabilität von der Luftfeuchtigkeit hängt stark vom Polymer ab. Bei manchen Polymeren mit hoher Wasserdampfdurchlässigkeit und polaren funktionellen Gruppen, z. B. EVOH, wird bei hoher relativer Luftfeuchte Wasser absorbiert, das dann mit den polaren funktionellen Gruppen interagiert. Dadurch nimmt die Gasdurchlässigkeit stark zu (Lee *et al.*, 2008).

Das Diagramm in Abbildung 2.4 stellt die Durchlässigkeiten auf 100 µm Dicke normalisiert (Transmissionsraten) einiger in der Verpackungsindustrie gängiger Polymere dar.

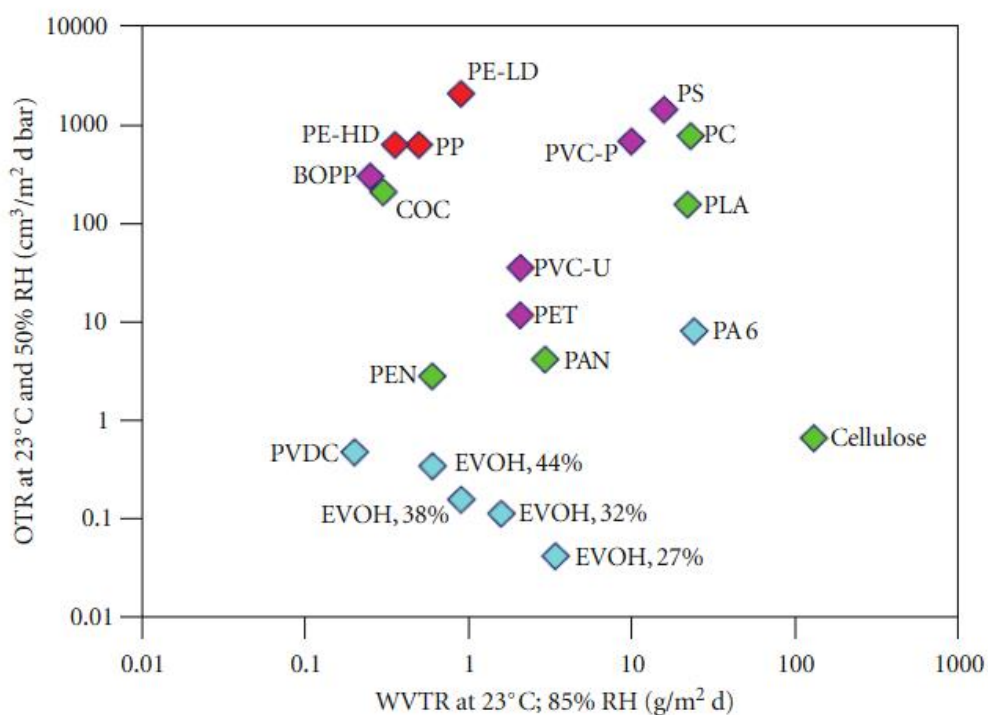


Abbildung 2.4: Vergleich der Sauerstoff- und Wasserdampftransmissionsrate einiger in der Verpackungsindustrie häufig verwendeter Polymere auf 100 µm normalisiert (verändert nach Schmid *et al.*, 2012)

Wie in Abbildung 2.4 erkennbar, kennzeichnen sich Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) bei unterschiedlichen Ethylengehalten durch eine geringe Durchlässigkeit für Gase (Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid) und Aromastoffe. Deshalb werden sie auch als Barrierekunststoffe bezeichnet. Allerdings sind sie, wie oben bereits erwähnt, gegenüber Wasserdampf stark durchlässig und nehmen diesen gut auf. Mit steigendem Wassergehalt steigt die Durchlässigkeit für Gase und Aromastoffe. Daher wird EVOH üblicherweise entweder als Monofolie für wasserlösliche Beutel angeboten oder in mehrschichtigen Folien zwischen anderen Polymeren („Sandwich“) koextrudiert, die wenig wasserdampfdurchlässig sind, z. B. Polyethylen oder Polypropylen (Baur *et al.*, 2007).

2.2.2 Untersuchungsmethoden von Polymereigenschaften

Im Folgenden werden einige Methoden zur Bestimmung verschiedener Eigenschaften von Polymeren erläutert, die für die vorliegende Arbeit relevant sind.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Um physikalische oder chemische Eigenschaften von Polymeren zu untersuchen, eignen sich thermische Analysen (Frick und Stern, 2013). Eines der thermoanalytischen Verfahren ist die dynamische Differenzkalorimetrie, engl. differential scanning calorimetry (i. F. DSC). Die DSC basiert auf der Änderung der inneren Energie eines Stoffes bei konstantem Wärmestrom \dot{Q} . Bei konstantem Druck p ist die Änderung der inneren Energie die Enthalpieänderung ΔH . Durch eine physikalische oder chemische Veränderung des Stoffes ändert sich die Wärmemenge, die aufgewendet werden muss, und somit eine Änderung des Wärmestroms. Durch die DSC kann mittels Änderung des Wärmestroms von der sogenannten Basislinie die Änderung der Enthalpie bestimmt werden. Die Basislinie ist eine an die Kurve angelegte Gerade, bei der angenommen wird, dass keine Umwandlung des Stoffes stattfindet und folglich keine Änderung des Wärmestroms. Endotherme Prozesse, wie Schmelzen, Verdampfen und Glasübergang, führen zu einer Erhöhung der Enthalpie bzw. Erniedrigung des Wärmestroms. Exotherme Umwandlungen, wie Kristallisation, Härtung und Zersetzung, führen entsprechend zu einer Erniedrigung der Enthalpie bzw. Erhöhung des Wärmestroms. Der Wärmestrom \dot{Q} ist die Wärmemenge pro Zeit und Masse m , welcher proportional zur spezifischen Wärmekapazität c_p mit dem Proportionalitätsfaktor der Heizrate v ist (Ehrenstein *et al.*, 2003):

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (2.1)$$

Die spezifische Wärmekapazität gibt die Energie an, die bei konstantem Druck zur Erwärmung von 1 g Substanz um 1 K aufgewendet werden muss. Mit der spezifischen Wärmekapazität kann die Enthalpieänderung ΔH bestimmt werden (Ehrenstein *et al.*, 2003):

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.2)$$

Es existieren zwei unterschiedliche Prinzipien zur Messung von Enthalpieänderung – die dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie und die dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie. Bei letzterer ist die Messzelle in zwei getrennte Öfen aufgeteilt, einen für die Probe und einen für die Referenz. Hierbei können unterschiedliche Heizprogramme ablauf-

fen. Wenn es bei einer exothermen oder endothermen Reaktion zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz kommt, wird dies durch ein verstärktes oder verringertes Heizen des Probenofens ausgeglichen. Dadurch ist die Temperaturdifferenz ΔT verschwindend gering. Die Heizleistungsdifferenz ΔP ist gleich der Wärmestromänderung $\Delta \dot{Q}$ (Ehrenstein *et al.*, 2003).

Vorteile der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie sind die einfach durchzuführende Methode und die Möglichkeit, auch ausgasende Proben untersuchen zu können. Bei diesem Verfahren sind Probe und Referenz in einer Messzelle und werden nach dem gleichen Programm aufgeheizt bzw. abgekühlt. Die Temperatur der Probe und der Referenz werden über zwei Messstellen mit jeweils wärmeleitender Metallscheibe durchgehend gemessen. Solange keine Umwandlung der Probe stattfindet, ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz konstant. Sobald eine Veränderung der Probe stattfindet, kann eine Erhöhung oder Erniedrigung von ΔT gemessen werden, woraus sich die Wärmestromänderung $\Delta \dot{Q}$ ergibt (Ehrenstein *et al.*, 2003).

Amorphe Polymere weisen keinen Schmelztemperaturbereich auf. Dafür existiert ein anderes Phänomen, durch welches die Enthalpie sprunghaft verändert wird. Hierbei handelt es sich um den sogenannten Glasübergang – keine echte Phasenumwandlung, sondern ein Relaxationsübergang. Es findet bei Erwärmung ein Übergang vom glaselastischen in den gummielastischen Zustand statt. Charakterisiert wird der Glasübergang mit der Temperatur, bei der die Änderung der spezifischen Wärmekapazität zur Hälfte umgesetzt ist. Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist die Kettensegmentbeweglichkeit „frei“, unterhalb „eingefroren“, weshalb sich die spezifische Wärmekapazität stufenweise verändert. Der Glasübergang tritt auch bei teilkristallinen Thermoplasten auf, allerdings weniger stark ausgeprägt und abhängig vom Kristallisationsgrad. Teilweise ist der Glasübergang schwer zu identifizieren. Außerdem korreliert dieser wie die anderen Messergebnisse (Schmelzen, etc.) stark mit den vorangegangenen Verarbeitungsbedingungen des Polymers (Ehrenstein *et al.*, 2003; Frick und Stern, 2013). Eine weitere Besonderheit kann bei amorphen oder teilkristallinen, kristallisationsfähigen Polymeren wie amorphem PET auftreten – die Nachkristallisation. Dies ist ein im Gegensatz zum Schmelzen und Glasübergang während des Aufheizens exothermer Prozess (Frick und Stern, 2013).

Die für eine thermische Analyse relevanten Kennwerte sind in Tabelle 2.3 zusammengetragen. ΔH_m^0 steht hier für die Enthalpieänderung bezogen auf die Masse eines vollständig kristallinen Polymers. Nach Bleisch *et al.* (2014) wird Cellophan vor dem Schmelzen zersetzt und eine Glasübergangstemperatur ist nicht angegeben.

Tabelle 2.3: Thermische Kennwerte ausgewählter Polymere

Polymer (Abkürzung)	Glasübergangs- temperatur T_g [°C]	Schmelztempe- ratur T_m [°C]	Schmelzenthal- pie ΔH_m^0 [$\frac{J}{g}$]	Quelle
Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH)	66			(Baur <i>et al.</i> , 2007)
→ 32 % Ethylen	57 – 69	183		(Biron, 2018)
Polyamid 6 (PA-6)	40 - 85	220 – 230	160 – 230	(Frick und Stern, 2011)
	55	220		(Baur <i>et al.</i> , 2007)
Polyamid 66 (PA-66)	50 – 70	250 – 265	165 – 230	(Frick und Stern, 2011)
Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD)	-120 – -70	105 – 120		(Frick und Stern, 2011)
	-30	110		(Baur <i>et al.</i> , 2007)
Polyethylenterephthalat (PET)	125	250 – 265		(Frick und Stern, 2011)
	98	255		(Baur <i>et al.</i> , 2007)
Polypropylen (PP)		160 – 165	207 – 209	(Frick und Stern, 2011)
		160 – 170		(Baur <i>et al.</i> , 2007)
Polystyrol (PS)	80 – 105			(Frick und Stern, 2011)
	95 – 100			(Baur <i>et al.</i> , 2007)
Polyvinylchlorid (PVC)	81 – 99			(Frick und Stern, 2011)
	85			(Baur <i>et al.</i> , 2007)

Faktoren, die das Messergebnis der dynamischen Differenzkalorimetrie außerdem beeinflussen können, sind

- die Probenvorbehandlung,
- die Start- / Endtemperatur,
- die Referenzsubstanz,
- das Spülgas / der Spülgasstrom,
- die Heiz- / Kühlrate und
- die Einwaage (Ehrenstein *et al.*, 2003).

Lichtdurchlässigkeit (Transmission)

Einige Kunststoffe sind lichtdurchlässig und ähneln bezüglich der optischen Eigenschaften anorganischen Gläsern. Es wird je nach Lichtdurchlässigkeit zwischen glasklaren (transparent), durchscheinenden (transluzent) und undurchlässigen (opak bzw. gedeckt) Kunststoffen unterschieden (Baur *et al.*, 2007). Die Unterschiede in der optischen Erscheinung rühren daher, dass die Proben unterschiedlich Licht absorbieren. Durch die Absorption von Licht einer Probe wird der Strahlungsfluss verringert. Der Strahlungsfluss durch eine Probe und damit die Absorption bzw. Lichtdurchlässigkeit dieser Probe wird mittels der Spektralphotometrie gemessen. Ein schematischer Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Zunächst wird Licht einer geeigneten Lichtquelle in einem Monochromator (Prisma, Gitter oder Filter) in schmale Wellenlängenbereiche getrennt. Dieses sogenannte monochromatische Licht mit der gewünschten Wellenlänge und dem Strahlungsfluss ϕ_{in} durchquert die Probe, wobei auf der anderen Seite der Betrag des Strahlungsflusses ϕ_{ex} aufgrund von Absorption geringer ist. Der Strahlungsfluss wird am Ende von einem Detektor gemessen. Jedes Material weist eine spezifische Lichtdurchlässigkeit auf (Harris *et al.*, 2014).

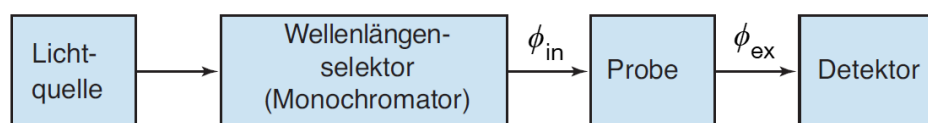


Abbildung 2.5: Schematischer Versuchsaufbau eines Ein-Strahl-Spektralphotometers (verändert nach Harris *et al.*, 2014)

Die Lichtdurchlässigkeit eines Materials wird üblicherweise in Luft gemessen und mit dem Transmissionsgrad als Funktion der Wellenlänge $\tau(\lambda)$ [%] beschrieben (Baur *et al.*, 2007), siehe Abbildung 2.6. Der Transmissionsgrad ist nach DIN 1349-1:1972 folgendermaßen definiert:

$$\tau(\lambda) = \frac{\phi_{\text{ex}}}{\phi_{\text{in}}} \quad (2.3)$$

$\phi_{\text{ex}} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]$ entspricht dem Strahlungsfluss hinter und $\phi_{\text{in}} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]$ dem Strahlungsfluss vor dem ausgemessenen Material. Die Transmission wird üblicherweise prozentual angegeben, wofür Gleichung 2.3 mit 100 % multipliziert wird (Baur *et al.*, 2007). Der Transmissionsgrad kann auch als Differenz zwischen dem gesamten Strahlungsfluss und dem Anteil, den das Material absorbiert, verstanden werden (DIN 1349-1:1972). Beispielhafte Auftragungen der Lichtdurchlässigkeit verschiedener Proben in Abhängigkeit der Wellenlänge sind in Abbildung 2.6 zu finden.

Die Lichtdurchlässigkeit wird, wie in Abbildung 2.6 zu erkennen, im ultravioletten (i. F. UV), optischen und Infrarot-Bereich (i. F. IR) des elektromagnetischen Spektrums gemessen. Die Wellenlängen der verschiedenen Bereiche nach Schmutzer (2005) reichen im UV-Bereich von 10 nm bis 380 nm, im optischen Bereich von 380 nm bis 780 nm und im IR-Bereich von 780 nm bis 10^6 nm bzw. 1 mm. Für den UV- und sichtbaren Bereich sind Wolfram- und Deuteriumlampen geeignete Lichtquellen, für den IR-Bereich gibt es Siliciumcarbid-Lampen.

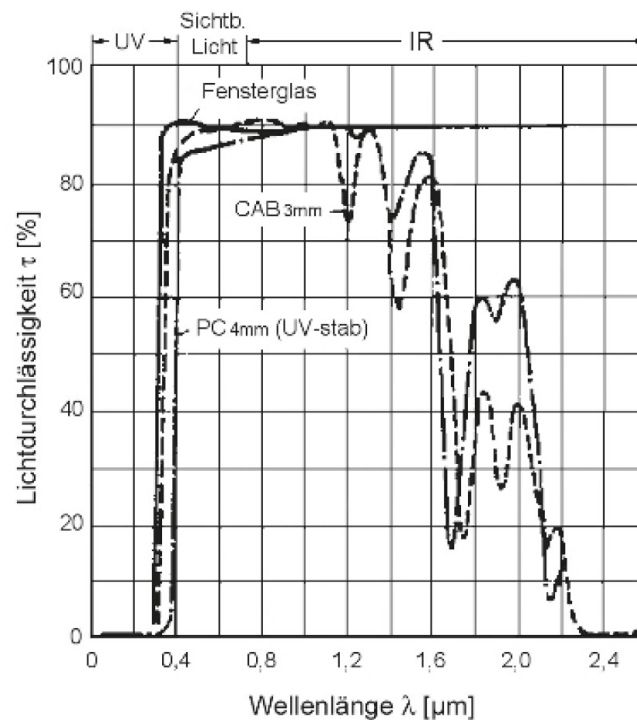


Abbildung 2.6: Beispiele für die Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Eyerer *et al.*, 2008)

Lichtmikroskopische Analyse / Mikrotomie

Mit einem gängigen Lichtmikroskop können Kunststoffproben auf die Größe, Form und relative Anordnung ihrer Strukturen von einer zweifachen bis zur 2000-fachen Vergrößerung untersucht werden. Die Bilder werden normalerweise mit einer hochwertigen Digitalkamera aufgenommen, welche an einem Computer zur weiteren Bearbeitung und Auswertung der Bilder angeschlossen ist. Das typische Verfahren ist die Hellfeld- bzw. Durchlichtmikroskopie. Dabei fällt das Licht von unterhalb durch die Probe in das Objektiv. Dies entspricht dem transmittierten Licht. Kontraste entstehen aufgrund von Unterschieden in der optischen Dichte und der Farbe. Mit dieser Methode können Makro- und Mikrostrukturen sowie Farbe und Homogenität analysiert werden. Mit einem Mikrotom werden hierfür dünne Kunststoffproben, sogenannte Dünnschnitte, mit einer Dicke von 1 μm bis 40 μm präpariert. Die Proben werden mit einem Stahl- oder Glasmesser geschnitten. Beim Schneiden ist eine sorgfältige Einbettung des Kunststoffs in ein Trägermedium wichtig. Falls ein Kunststoff zu weich ist, kann dieser entweder chemisch oder durch Abkühlung unter Raumtemperatur gehärtet werden und dadurch besser geschnitten werden (Sawyer *et al.*, 2008).

Permeation

Permeationseigenschaften von Polymeren können über verschiedene Methoden gemessen werden. Die Wasserdurchlässigkeit kann mittels der gravimetrischen Methode bestimmt werden. Die gravimetrische Methode beruht darauf, dass eine Messzelle mit einer Folienprobe verschlossen ist und im Inneren ein Trocknungsmittel enthalten ist. Das Trocknungsmittel führt dazu, dass der Wasserdampfdruck im Inneren geringgehalten wird. Dieser Aufbau wird bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 % gelagert. 100 % relative Feuchte sind nicht erwünscht, um Kondensation zu vermeiden. Die Masse nimmt über der Zeit zu, worüber die Wasserdampfdurchlässigkeit der Folie berechnet werden kann. Zur Messung der Gaspermeation gehören die isostatische und quasi-isostatische Methode sowie die Messung bei fertigen Verpackungen. Sowohl bei der isostatischen als auch bei der quasi-isostatischen Methode werden Permeationsmesszellen mit zwei Bereichen verwendet, der obere und untere Messzellenbereich. Die beiden Bereiche werden durch eine Probe des Polymers getrennt. Der obere Bereich der Messzelle wird mit dem permeierenden Gas, der untere Bereich mit dem sogenannten Trägergas geflutet. Der Unterschied zwischen diesen beiden Methoden liegt darin, dass bei der isostatischen im oberen und unteren Messzellenbereich ein konstanter Gasdurchfluss während der gesamten Messung vorliegt. Daher rührt die Benennung dieser Methode, da durch die gleiche konstante Durchflussrate der Gesamtdruck auf beiden Seiten ausgeglichen wird. Dennoch wird ein gewisser Druckunterschied beobachtet, da eine gewisse Menge an Gas durch die Folie permeiert. Ein De-

tektor zur Messung der Transmissionsrate ist am Auslass der unteren Messzelle angeschlossen. Die quasi-isostatische Methode kennzeichnet sich dadurch, dass im unteren Messzellenbereich der Gasdurchfluss zu Beginn der Messung gestoppt wird. Zu festgelegten Zeitpunkten wird eine geringe Menge Gas aus dem unteren Messzellenbereich entnommen und analysiert. Um die entnommene Gasmenge auszugleichen, wird dieselbe Menge an Trägergas zurückgeführt. Die Messung der Gasdurchlässigkeit bei fertigen Packungen gleicht der isostatischen Methode, weil ebenso eine konstante Durchflussrate des permeierenden Gases und Trägergases vorliegt. Außerhalb der Packung wird der Bereich mit dem permeierenden Gas, im Inneren der Packung mit dem Trägergas geflutet. Bei Verpackungen kann allerdings keine auf die Dicke normalisierte Permeabilität berechnet werden, da die Verpackung je nach Stelle unterschiedlich dick ist (Lee *et al.*, 2008). Die Permeation von Sauerstoff durch ein Polymer kann alternativ über ein optisches Gassammelverfahren gemessen werden. Dabei ist ein Sensor zur Messung des Sauerstoffgehalts im oberen Messzellenbereich angebracht. Der obere Bereich der Messzelle wird mit Stickstoff (Trägergas), der untere mit Sauerstoff (permeierendes Gas) gespült. Nach Verschließen der Gashähne, also ohne einen Gasdurchfluss beider Messzellenbereiche, beginnt die Messung. Der Anstieg des Sauerstoffgehalts im oberen Messzellenbereich wird über ein optisches Sauerstoffmessgerät ermittelt. Nach der sogenannten Durchbruchzeit nimmt der Sauerstoffanteil linear zu, siehe Abbildung 2.7. Für die weitere Auswertung wird bei dieser Messmethode angenommen, dass die Partialdruckdifferenz während der Messung zwischen beiden Seiten quasikonstant ist (DIN 53380-5:2014). Die Durchbruchzeit beschreibt die Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichts der Konzentrationen beider Oberflächen, auch stationärer Zustand bzw. Fließgleichgewicht genannt (Piringer und Baner, 2008).

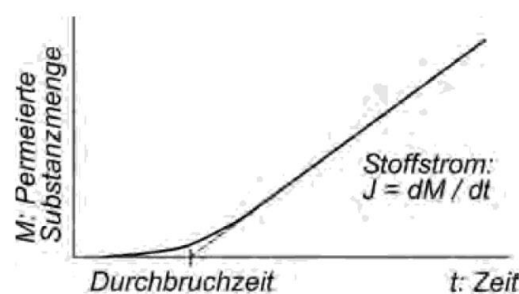


Abbildung 2.7: Zeitlicher Verlauf einer permeierten Substanzmenge bei konstanter Konzentrationsdifferenz und Darstellung der Durchbruchzeit (Bleisch *et al.*, 2014)

Wenn sich auf beiden Seiten des Polymers eine gasförmige Umgebung befindet, dann werden die nachfolgenden Gleichungen angewandt. Im Falle einer gleichbleibenden Löslichkeit gilt das Henry-Gesetz (Gleichung 2.4) mit der Konzentration c auf der jeweiligen Seite, dem

Partialdruck p des Stoffes x auf der jeweiligen Seite und dem Sorptionskoeffizienten S (Piringer und Baner, 2008):

$$c = S \cdot p \quad (2.4)$$

Es wird angenommen, dass bei gegebenem Polymer und Gas der Sorptionskoeffizient gleichbleibt. Nachfolgend steht c_1 für die Konzentration des Stoffs auf der Seite mit dem höheren Partialdruck, c_2 für die Konzentration auf der anderen Seite der Folie. Nach Erreichen des stationären Zustands und bei einem konstanten Anstieg des Stoffgehalts über der Zeit ist – aus dem ersten und zweiten Fick'schen Gesetz abgeleitet – die Flussdichte J mit dem Diffusionskoeffizienten D und der Dicke der Folie d :

$$J = D \frac{c_1 - c_2}{d} \quad (2.5)$$

Der Permeationskoeffizient P ist gegeben durch Gleichung 2.6 (Piringer und Baner, 2008).

$$P = D \cdot S \quad (2.6)$$

Einsetzen der Gleichungen 2.4 und 2.6 in Gleichung 2.5 ergibt:

$$J = D \cdot S \frac{(p_1 - p_2)}{d} = P \frac{(p_1 - p_2)}{d} \quad (2.7)$$

Die Permeationsrate bzw. der Fluss F durch eine Folie ist als Produkt der Flussdichte mit der Fläche A der Folie, durch die das Gas permeieren kann, definiert (Piringer und Baner, 2008):

$$F = J \cdot A = P \cdot A \frac{(p_1 - p_2)}{d} \quad (2.8)$$

Die Durchlässigkeit bzw. Permeabilität Q ist gegeben durch (Piringer und Baner, 2008):

$$Q = \frac{P}{d} \quad (2.9)$$

Einfügen von Gleichung 2.9 in Gleichung 2.8 und umstellen nach Q führt zu Gleichung 2.10 (Piringer und Baner, 2008).

$$Q = \frac{F}{A \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2.10)$$

In der Literatur wird üblicherweise die Durchlässigkeit einer 100 µm-dicken Folienprobe angegeben, Durchlässigkeitsrate bzw. Transmission genannt (Piringer und Baner, 2008).

Die Durchlässigkeit und die Transmissionsrate werden bei Normbedingungen angegeben. Daher müssen nach einer Messung, die nicht bei Normbedingungen (Standardtemperatur $T_{\text{STP}} = 273,15 \text{ K}$; Standarddruck $p_{\text{STP}} = 1013 \text{ mbar}$) stattgefunden hat, die Werte nach dem idealen Gasgesetz (2.11) umgerechnet werden (Figura, 2004).

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (2.11)$$

Bei der Permeation durch Verbundfolien können die einzelnen Durchgangswiderstände zusammengenommen werden (Buchner, 1999). Die Durchlässigkeit berechnet sich mit i Schichten wie folgt (Piringer und Baner, 2008):

$$\frac{1}{Q_{\text{ges}}} = \sum_i \frac{1}{Q_i} = \sum_i \frac{d}{P_i} \quad (2.12)$$

2.3 Verpacken unter Schutzgasatmosphäre (Modified Atmosphere Packaging)

Wie in Kapitel 2.1 erläutert, gibt es einige Faktoren, die die Haltbarkeit von Lebensmitteln beeinflussen. Unterschiedliche Verpackungsmethoden können die mögliche Lagerdauer eines Lebensmittels verlängern, z. B. sauerstoffarmes Verpacken (Buchner, 1999). Im Folgenden wird nur auf einen geringen Anteil existierender Verpackungsmethoden, die für die vorliegende Arbeit relevant sind, eingegangen.

Ist der Druck innerhalb einer Packung geringer als außerhalb, wird diese Vakuumverpackung genannt. Dabei kann eine Vakuumverpackung einen Kopfraum oder einen engen Kontakt zwischen Packmittel und Lebensmitteloberfläche, auch Skinverpackungen genannt (Fischer und Glomb, 2015), aufweisen. Im Gegensatz dazu gibt es noch „Hochdruckverpackungen“, in denen der Druck im Inneren der Verpackung höher ist als außen. Andererseits können Verpackungen mit angepassten Partialdrücken der einzelnen Gase in der Summe dennoch den gleichen Druck wie die Außenatmosphäre aufweisen. Dies fällt unter den Begriff des Verpackens unter Schutzgasatmosphäre (Lee *et al.*, 2008).

Das Verpacken unter Schutzgasatmosphäre, englisch Modified Atmosphere Packaging (i. F. MAP), wurde von Hintlian und Hotchkiss (1986; zit. nach Oraikul und Stiles, 1991) als das Verpacken eines verderblichen Produkts in einer so modifizierten Atmosphäre, dass deren Zusammensetzung anders ist als die der Luft, definiert. MAP hat einen positiven Einfluss auf die Lebensmittelqualität und -kosten, vor allem auf frische und leicht verarbeitete Produkte, da sich die Gase Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid auf das Wachstum von Mikroorganismen und ihrer Toxinbildung auswirken können (Oraikul und Stiles, 1991; Buchner, 1999). Aber auch auf andere biologische (z. B. enzymatische Reaktionen), chemische (z. B. Oxidationsreaktionen) und sogar physikalische Mechanismen (z. B. Retrogradation von Backwaren) kann sich MAP verlangsamernd oder verhindernd auswirken. Dadurch kann die Haltbarkeit des verpackten Lebensmittels verlängert werden. Verschiedene Lebensmittel interagieren unterschiedlich mit der Gaszusammensetzung, deshalb gibt es je nach Lebensmittel und je nach gewünschter Reaktion eine optimale Gaszusammensetzung. Die Gasmischungen, die für MAP angewandt werden, bestehen hauptsächlich aus den Gasen Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff. Auch andere Gase können zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt werden, die jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht näher diskutiert werden. Kohlenstoffdioxid ist teilweise antimikrobiell wirksam. Stickstoff ist ein inertes Füllgas, um das gewünschte Konzentrationsverhältnis von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zu erhalten. Sauerstoff wird für MAP in den meisten Fällen reduziert oder entfernt, da viele mikrobiologische und enzymatische Vorgänge, die für den Verderb verantwortlich

sind, Sauerstoff benötigen. Allerdings sind manche Produkte auf die Anwesenheit von Sauerstoff angewiesen, beispielsweise frisches Obst und Gemüse für die Zellatmung oder rotes Fleisch für die Farbe (Lee *et al.*, 2008). Das Wachstum unterschiedlicher Gruppen von Mikroorganismen variiert je nach Sauerstoffpartialdruck. Die Gruppen werden so unterteilt, ob sie ausschließlich in Anwesenheit (obligat aerob) oder Abwesenheit (obligat anaerob) von Sauerstoff, unter beiden Zuständen (fakultativ anaerob) oder am besten bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck gegenüber der Normalatmosphäre (mikroaerophil) wachsen können (Buchner, 1999). Für verschiedene Lebensmittel gibt es auch neuere Vorschläge für die Anwendung einer erhöhten Sauerstoffkonzentration über der Normalatmosphäre bei MAP, um mikrobiellen Verderb zu verlangsamen, da selbst für aerobe Mikroorganismen das Wachstumsoptimum bei einer atmosphärischen Sauerstoffkonzentration liegt. Dies ist allerdings nur sinnvoll, wenn dabei das Wachstum der entsprechenden verderbenden Mikroorganismen gehemmt wird und wenn eine Oxidation empfindlicher Lebensmittelbestandteile nicht verstärkt stattfindet (Lee *et al.*, 2008; Buchner, 1999).

Erreicht werden kann eine modifizierte Atmosphäre entweder aktiv durch das Ersetzen der ursprünglichen Luft in der Verpackung mit der gewünschten Atmosphäre (siehe unten) oder passiv durch einen Wechsel der Atmosphäre durch Gaspermeation durch den Packstoff und durch Gasentwicklung bzw. -verbrauch in der Packung. Außerdem kann durch eine aktive Verpackung mit gaszehrenden oder gasabsondernden Substanzen die Gaszusammensetzung erhalten oder verändert werden. Das Ersetzen der Luft erfolgt normalerweise im ersten Schritt durch Evakuieren der Verpackung. Als zweiter Schritt wird die Verpackung mit angepasster Gasatmosphäre geflutet, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Um diesen Zustand zu erhalten, sollte die Verpackung im Anschluss hermetisch versiegelt werden und aus Barrierekunststoffen bestehen (Lee *et al.*, 2008).

2.3.1 MAP von Frischfleisch

Die Lagerungsfähigkeit von Fleisch wird hauptsächlich durch Mikroorganismen beschränkt (Ooraikul und Stiles, 1991), da die Eigenschaften von Frischfleisch optimal für mikrobielles Wachstum sind: beinahe neutraler pH-Wert sowie ein hoher Gehalt an verfügbarem Wasser und Nährstoffen. Die wichtigsten Gruppen aerober Verderbniserreger von Fleisch sind vor allem Pseudomonaden, aber auch *Acinetobacter* und *Moraxella*. Unter anaeroben Bedingungen wird Fleisch hauptsächlich durch die kältetoleranten Enterobakterien *Brochothrix thermosphacta* und *Alteromonas putrefaciens* verdorben. Ein Verderb von Fleisch in Form von Fehlgerüchen und Schleimbildung ist bei einer bakteriellen Gesamtkeimzahl von 10^7 bis 10^8 Organismen pro cm^3 erreicht (Lee *et al.*, 2008; Weber, 2003). Geflügelfleisch verdirbt

im Vergleich zu rotem Fleisch deutlich früher aufgrund einer hohen Ausgangskeimbelastung. Zu den Faktoren, die einen Verderb verlangsamen, zählen unter anderem hauptsächlich eine streng eingehaltene Kühlkette und die Gaszusammensetzung im Kopfraum der Verpackung (MAP). Daher ist Geflügelfleisch bei maximal 4 °C zu lagern. Zerkleinertes Geflügelfleisch ist noch anfälliger für mikrobiellen Verderb. Die oben genannte Gesamtkeimzahl bzw. Bildung von Fehlgerüchen und Schleim ist bei Einhaltung der Lagertemperatur nach sechs bis zehn Tagen erreicht. Bei abweichender Temperatur verdirbt das Geflügelfleisch (Anfangskeimgehalt $< 10^4$ pro cm^3) deutlich schneller, z. B. bei 10 °C nach 2 bis 2,5 Tagen (Weber, 2003).

Die Verlängerung der möglichen Lagerdauer ist im Einzelhandel nicht nur aus ökonomischer Sicht, sondern auch bezüglich der Lebensmittelqualität sinnvoll, da das Fleisch nach der Schlachtung physikochemische Veränderungen durchlaufen muss. Durch Eintreten des *rigor mortis* wird das Fleisch zäh und hart. Nach einer gewissen Lagerzeit, die Reifung genannt wird und je nach Tierart unterschiedlich ist, wird das Fleisch zart und weich sowie das Aroma verbessert. Der Reifungsprozess ist bei den meisten Tierarten innerhalb von zwei bis drei Tagen abgeschlossen, nur bei Rindfleisch dauert dieser zehn bis 14 Tage. Deshalb nimmt die Reifung nur bei Rindfleisch eine wesentliche Bedeutung ein. Durch Kühlen oder Gefrieren von Fleisch kann es zu Qualitätseinbußen kommen, z. B. Wasserverlust oder Änderungen der Struktur durch Art des Einfrierens. Außerdem ist es eine vergleichsweise teure Lagerungsmethode und die Reifung dauert deutlich länger. Während der Lagerung von MAP-verpacktem Fleisch kann die Reifung normal ablaufen und ein Wasserverlust wird verringert (Ooraikul und Stiles, 1991; Buchner, 1999).

Zur Verlangsamung des mikrobiellen Wachstums und damit Verlängerung der Haltbarkeit von Frischfleisch durch MAP ist eine gewisse Kohlenstoffdioxidkonzentration notwendig. Fleisch wird am schnellsten durch Pseudomonaden verdorben, die ab einem Kohlenstoffdioxidgehalt von 10 % in der Packung gehemmt werden. Dadurch erfolgt der Verderb durch langsamer wachsende Mikroorganismen wie Lactobazillen, die gegenüber Kohlenstoffdioxid weniger empfindlich sind. Allerdings wird ein Teil des Kohlenstoffdioxids des Kopfraums im Fleisch gelöst. Bei zu hohem Kohlenstoffdioxidanteil kann daher einerseits der Druck innerhalb der Packung absinken und zum Zusammenfall der Verpackung führen. Andererseits kann der pH-Wert absinken, was sich schädlich auf die Fleischqualität durch verstärktes Austreten von Fleischsaft, Farb- und Geschmacksänderung auswirken kann. Dies ist jedoch unter den üblichen Verpackungs- und Lagerbedingungen kaum relevant. Bei rotem Frischfleisch wird ein hoher Sauerstoffgehalt in der Verpackung angestrebt, um den Farbstoff Oxymyoglobin zu erhalten. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken reagiert

das Oxy-myoglobin zum Metmyoglobin, das eine unerwünschte graubraune Färbung aufweist (Buchner, 1999; Lee *et al.*, 2008). Ein hoher Sauerstoffgehalt birgt allerdings ebenso Nachteile. Die Zartheit, das Wasserbindungsvermögen und damit die Saftigkeit des Fleisches nimmt über die Lagerdauer ab. Außerdem können sensorisch unerwünschte sowie sogar gesundheitlich bedenkliche Verbindungen durch Oxidation entstehen (Fischer und Glomb, 2015). Bei Geflügelfleisch bestehen die Gaszusammensetzungen von MAP-Verpackungen üblicherweise aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff. Auf Sauerstoff wird meist verzichtet, da die weißliche Färbung von Geflügel kaum durch Sauerstoff beeinflusst wird und ansonsten Fettoxidation auftreten könnte. Durch physiologische Vorgänge im Fleisch und mikrobielles Wachstum während der Lagerung steigt der Kohlenstoffdioxidgehalt, während Sauerstoff verbraucht wird (Buchner, 1999; Lee *et al.*, 2008). Nach Lee *et al.* (2008) ist deshalb bei MAP von Fleisch ein Verhältnis von Kopfraum zu Fleisch von 3:1 empfehlenswert, um die Gaszusammensetzung im Kopfraum möglichst stabil zu halten.

Neuere Forschungsarbeiten haben jedoch gezeigt, dass ein hoher Sauerstoffgehalt bei MAP von Geflügelfleisch im Hinblick auf mikrobiellen Verderb sogar vorteilhaft sein kann. Höll *et al.* (2016) beschäftigten sich mit dem Vergleich von MAP-verpacktem Geflügelfleisch ohne Haut (Hähnchenbrustfilet) bei niedrigem Sauerstoffgehalt (65 % Stickstoff, 35 % Kohlenstoffdioxid) und bei hohem Sauerstoffgehalt (80 % Sauerstoff, 20 % Kohlenstoffdioxid). Die Proben wurden jeweils bei der empfohlenen Lagertemperatur von 4 °C und bei einer Temperatur von 10 °C, um ein Nichteinhalten der Kühlkette zu simulieren, aufbewahrt. Die Ausgangskeimzahl betrug 2×10^4 keimbildende Einheiten (KbE) pro g. Von den Autoren wurde zusammengefasst, dass sich ein hoher Sauerstoffgehalt für die Verpackung von hautlosem Geflügelfleisch besser eigne als ein geringer Sauerstoffanteil, da weniger unerwünschte sensorische Veränderungen aufgetreten seien und außerdem ein Pathogen (*Yersinia enterocolitica*) nicht beobachtet wurde. Zusätzlich nahm, wie oben beschrieben und in Abbildung 2.8 erkennbar, der Anteil an Sauerstoff während der Lagerung ab und an Kohlenstoffdioxid zu. Bei einer Lagertemperatur von 4 °C fiel der Sauerstoffgehalt auf minimal 60 % nach 8 Tagen, bei 10 °C war ab Tag 10 Sauerstoff komplett verbraucht. Der Kohlenstoffdioxidgehalt veränderte sich nur bei 10 °C signifikant und erreichte das Maximum von 85 % erst nach 14 Tagen. Die Gesamtkeimzahl betrug bei 4 °C nach 14 Tagen 10^8 KbE/g, wobei dieser Wert bei 10 °C schon nach sechs bis acht Tagen und maximal 10^{12} KbE/g an Tag 14 erreicht wurden. In einer folgenden Studie konnten Franke *et al.* (2017) Unterschiede im Verderb bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen mit hohem Sauerstoffgehalt zeigen. Es wurde Hähnchenbrustfilet bei zwei verschiedenen Verhältnissen von Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid verpackt, nämlich 85 %/15 % und 70 %/30 %. Proben, die bei 85 %/15 % verpackt wurden, wurden schneller als inakzeptabel bewertet, obwohl sich die

Zellzahlen beider Verpackungsweisen nicht unterschieden. Daher sei bei hohem Sauerstoffgehalt dennoch ein höherer Gehalt an Kohlenstoffdioxid für eine Haltbarkeitsverlängerung von Vorteil. Außerdem konnten Kolbeck *et al.* (2019) zeigen, dass verschiedene, für den Verderb von Fleisch verantwortliche Mikroorganismen unterschiedlich schnell Sauerstoff verbrauchen. Darauf aufbauend könnte laut den Autoren eine Vorhersage des Verderbs mittels der Ausgangskeimbelastung ermöglicht werden. Aufgrund der Ergebnisse dieser Forschungsarbeiten wurden im in der vorliegenden Arbeit bearbeiteten Projekt Überlegungen angestellt, ob ein Verderb von MAP-verpacktem Geflügelfleisch bei hohem Anfangssauerstoffgehalt individuell über eine nichtinvasive Sauerstoffmessmethode, möglichst in Echtzeit messbar, ermittelt werden könnte.

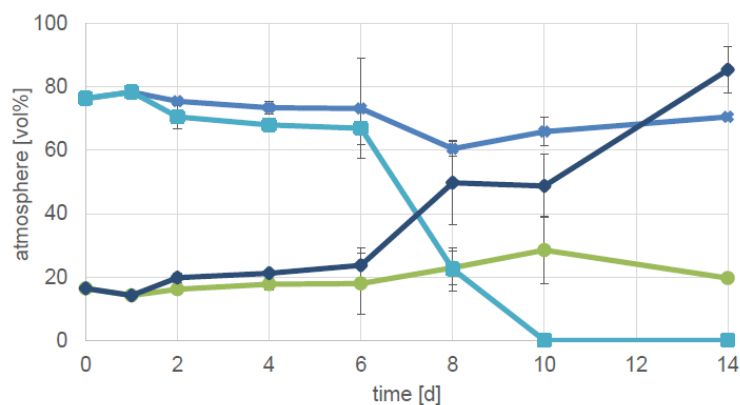


Abbildung 2.8: Entwicklung der Gaszusammensetzung im Kopfraum von bei hohem Sauerstoffgehalt MAP-verpacktem Hähnchenbrustfilet über der Lagerdauer von 14 Tagen. Sauerstoffanteil bei Lagertemperatur von 4 °C (dunkelblau) und 10 °C (hellblau) sowie Kohlenstoffdioxid bei 4 °C (hellgrün) und 10 °C (dunkelgrün) (Höll *et al.*, 2016)

MAP ist mit Abstand die häufigste Verpackungsart für Fleisch laut Fischer und Glomb (2015). Hierfür zählt McMillin (2008) verschiedene Kombinationen von Polymeren für thermogeformte oder tiefgezogene Schalen (Trays) und Deckfolien auf. Die einzelnen Polymere sind Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Ethylen-Vinylalkohol (EVOH), Polypropylen (PP) und Polyamid (PA). Häufige Kombinationen für die Schalen sind wie folgt: PVC/PE, PET/PE, PS/EVOH/PE und PET/EVOH/PE. Deckfolien sind häufig als PP/PE, PET/PE oder PA/PE kombiniert. Laut Schmid *et al.* (2016) wird PP häufig als Material für Trays bei der MAP-Verpackung von Fleisch benutzt. PP hat den Autoren nach zwar eine vergleichsweise hohe Permeabilität für Sauerstoff, die jedoch ausreichend sei für die Lagerdauer von Fleisch (ca. sechs bis acht Tage bei durchgehender Kühlung auf 4 °C). Ein weiteres typisches Beispiel sei auch eine Verbundfolie aus PET/EVOH/PP/PE. Die international übliche Verpackungsart von Geflügel ist nach McMillin (2008) ein Tray aus geschäumtem Polystyrol, das mit einer gut sauerstoffdurchlässigen,

gedehnten Polyvinylchlorid- oder Polyolefinfolie bedeckt ist. Diese Art der Verpackung wird auch Griffschutzpackung genannt und zählt nicht zu MAP, daher ist so verpacktes Fleisch leicht verderblich (Fischer und Glomb, 2015).

2.3.2 Messverfahren zur Bestimmung der Gaszusammensetzung

Herkömmliche, präzise Analysen der Gaszusammensetzung der Atmosphäre innerhalb einer Verpackung sind bis dato ausschließlich invasiv möglich. Eine Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung der Atmosphäre einer Verpackung ist die Gaschromatographie, wofür eine Probe aus dem Kopfraum entnommen werden muss. Andere Messsysteme haben eine Vorrichtung, mit denen eine kleine Gasmenge mit Hilfe einer Kanüle aus Kunststoffverpackungen entnommen werden kann. Diese Gasprobe wird dann mit einem Sensor analysiert (Ooraikul und Stiles, 1991).

Verschiedene Sensoren werden zur Analyse der Gaszusammensetzung eingesetzt. Zu den verbreitetsten gehören Metalloxidgassensoren, elektrochemische Gassensoren, Wärmeleitfähigkeitssensoren, Pellistoren und Lambdasonden. Metalloxidsensoren, die auf Wechselwirkungen zwischen Gas und einem Halbleiter beruhen, funktionieren über Adsorption der Gasmoleküle an die Oberfläche eines Adsorbens. Das Adsorbens ist ein Halbleiter aus Metalloxid. Durch die Adsorption ändert sich die Anzahl an Elektronen an der Oberfläche, z. B. wirkt Sauerstoff als Elektronenakzeptor. Dies wirkt sich auf die Leitfähigkeit des Metalloxids aus, was gemessen werden kann. Elektrochemische Gassensoren ermöglichen eine Analyse der Gaskonzentration über ein dazu proportionales elektrisches Signal. Bei der Umsetzung eines Moleküls wird ein Elektron freigesetzt, das direkt als elektronisches Signal, meist in Form von Strom, weitergeleitet wird. Strom fließt also nur dann, wenn das zu messende Gas für den Sensor verfügbar ist. Das Prinzip basiert auf einem Elektronenaustausch zwischen zwei Reaktionspartnern, den sogenannten Redoxreaktionen. Bei Wärmeleitfähigkeitssensoren werden unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten von Gasen zur Identifikation ausgenutzt. Diese Methode wird auch häufig bei der Gaschromatographie eingesetzt. Nach Anlegen eines kontinuierlichen Wärmestroms in die Umgebung kann eine Änderung des Heizwiderstands, der von der Leitfähigkeit und somit der Gaszusammensetzung abhängig ist, festgestellt werden. Da immer die Leitfähigkeit des Gasgemisches gemessen wird, ist dieser Sensor nicht spezifisch. Pellistoren können zur Ermittlung brennbarer Gase eingesetzt werden. Sie funktionieren ähnlich dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitssensoren. Der Sensor wird auf eine hohe Temperatur geheizt (beispielsweise für den Nachweis von Methan auf 500 °C). Durch eine Reaktion von Sauerstoff und brennbaren Gasen an der Oberfläche des Sensors, die als Katalysator dient, wird die Temperatur verändert. Allerdings eignen sie sich nur für hohe Konzentrationen und die Heizleistung sowie der

Fertigungsaufwand ist vergleichsweise hoch. Lambdasonden werden hauptsächlich in der Automobilindustrie zur Ermittlung der Sauerstoffkonzentration verwendet, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen wird (Tränkler und Reindl, 2014).

Außerdem existieren noch optische Sensoren zur Gasanalyse, die sich durch eine große Selektivität auszeichnen. Dazu gehört der nichtdispersive-Infrarotsensor (i. F. NDIR). Hierfür werden die spezifischen Absorptionsspektren heteroatomiger Gase im infraroten Wellenlängenbereich von 2,5 μm bis 16 μm genutzt. Homoatomige Gase wie beispielsweise Stickstoff absorbieren keine Infrarotstrahlung. Dieses Verfahren ist zudem sehr empfindlich, was eine Messung kleiner Konzentrationen möglich macht (Tränkler und Reindl, 2014).

Die Gaszusammensetzung kann zusätzlich im Rahmen von intelligenter Verpackungstechnik gemessen werden. Viele verwendete Gasindikatoren basieren auf einem Wechsel der Farbe bei Veränderung der Gaszusammensetzung (Lee *et al.*, 2008). Laut McMillin (2008) informiert eine intelligente Verpackung den Verarbeiter, Einzelhändler und/oder Verbraucher über die Gaszusammensetzung des Kopfraums oder den Zustand des Lebensmittels. Neben den Indikatoren werden auch Sensoren eingesetzt, wie z. B. auf Fluoreszenzlöschung basierende (im nachfolgenden Kapitel beschrieben). Andere Beispiele, die im Rahmen intelligenter Verpackungen kontrolliert werden können: verschiedene Gase, Temperatur, toxische Verbindungen, durch Verderb gebildete Verbindungen, Intaktheit der Verpackung, etc. (McMillin, 2008). Intelligente Verpackungstechnik entspricht dem Wunsch einer Qualitätsüberwachung von Lebensmitteln in Echtzeit. Hierdurch könnten Lebensmittelverluste und Lebensmittelvergiftungen reduziert werden. Jedoch sind einerseits Indikatoren, die leicht in eine Verpackung zu integrieren wären, anfällig für Fehler. Andererseits sind Sensoren, die verlässliche und schnelle Ergebnisse liefern könnten, deutlich schwerer in Verpackungen einzufügen (Mohebi und Marquez, 2015). Nach Mohebi und Marquez (2015) vereinen auf Fluoreszenzlöschung basierende Sensoren die Vorteile, dass sie gute und schnelle Ergebnisse liefern und dabei vergleichsweise einfach in einer Verpackung zu integrieren sind.

2.4 Fluoreszenzlöschung

Fluoreszenz gehört zum Phänomen der Lumineszenz. Lumineszenz bezeichnet die Emission von Licht aufgrund elektronisch angeregter Zustände jeden Materials. Je nach Art des angeregten Zustands wird zwischen zwei Kategorien unterschieden, der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz. Beim angeregten Triplett-Zustand tritt Phosphoreszenz auf, was in der vorliegenden Arbeit nicht näher ausgeführt wird (Lakowicz, 2006).

Wenn Licht auf ein Molekül trifft und von dem Molekül ein Photon absorbiert wird, erhöht sich die Energie dieses Moleküls. Das Molekül wird daraufhin vom Grundzustand in einen angeregten Singulett-Zustand überführt. Durch die Emission von Photonen, als Fluoreszenz bekannt, wird die Energie wieder herabgesetzt (Harris *et al.*, 2014). Substanzen, bei denen Fluoreszenz auftritt, nennt man Fluorophore. Fluorophore sind typischerweise aromatische Moleküle, beispielsweise Chinin und Fluorescein. Im angeregten Singulett-Zustand sind die Spins der Elektronen entgegengesetzt ausgerichtet. Dabei wird ein Elektron im angeregten Orbital durch den entgegengesetzten Spin mit einem zweiten Elektron im Grundzustandsorbit gepaart. Daraufhin können die gepaarten Elektronen mittels Emission eines Photons zurück in den Grundzustand. Üblicherweise beträgt die Fluoreszenzemissionsrate 10^8 s^{-1} und somit die Fluoreszenzlebensdauer τ um die 10 ns. Die Fluoreszenzlebensdauer eines Fluorophors ist die durchschnittliche Zeit zwischen der Anregung und der Rückkehr zum Grundzustand (Lakowicz, 2006; Harris *et al.*, 2014). Nach Harris *et al.* (2014) beträgt die Fluoreszenzlebensdauer zwischen 10^{-10} und 10^{-7} s.

Charakteristisch ist, dass die vom Fluorophor absorbierte Energie höher ist als die emittierte, Stokes-Verschiebung genannt. Fluoreszenz geht deshalb mit größerer Wellenlänge als das anregende Licht einher. Jedoch ist das Spektrum des emittierten Lichts im Normalfall unabhängig von der Anregungswellenlänge. Allerdings verhalten die Spektren sich bei ähnlichen Übergangswahrscheinlichkeiten beinahe spiegelbildlich. Die Fluoreszenzquantenausbeute beschreibt das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen. Fluorophore mit einer hohen Quantenausbeute weisen eine hellere Emission auf (Lakowicz, 2006; Harris *et al.*, 2014).

Die Intensität von Fluoreszenz kann durch verschiedene Mechanismen abgeschwächt werden. Eine Abschwächung der Intensität der Fluoreszenz wird Fluoreszenzlöschung (engl. quenching) genannt. Eine Form der Fluoreszenzlöschung – die Stoßlöschung oder dynamische Fluoreszenzlöschung – wird durch Deaktivierung der angeregten Fluorophore bei Kollision mit sogenannten Quenchern ausgelöst (siehe dazu Kapitel 2.4.1). Neben der dynami-

schen Fluoreszenzlöschung gibt es die statische Fluoreszenzlöschung, wobei die Fluorophore nichtfluoreszierende Komplexe mit dem Quencher bilden. Dieser Mechanismus ist von der Temperatur abhängig: bei steigender Temperatur werden die schwach verbundenen Komplexe allmählich dissoziiert und es treten seltener Fluoreszenzlöschvorgänge auf (Lakowicz, 2006). In der vorliegenden Arbeit wird auf die statische Fluoreszenzlöschung nicht näher eingegangen.

Fluoreszenzlöschung kann gut mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen über die Zerfallszeit bzw. Lebensdauer untersucht werden. Dabei kann zwischen Zeitbereichs- und Frequenzbereichsmessungen unterschieden werden. Bei der Zeitbereichsmessung wird nach einem Lichtimpuls, der viel kürzer als die Lebensdauer der Probe sein sollte, die zeitabhängige Intensität gemessen. Die Lebensdauer kann danach über die Abnahme der Intensität vom Beginn bis zur Unterschreitung eines gewissen Werts ermittelt werden. Die Frequenzbereichsmessung basiert auf einer Phasenverschiebung. Die Probe wird dabei mit Licht mit einer angepassten Intensität, meist in Form einer Sinuskurve, angeregt. Die Intensität wird bei hohen Frequenzen um die 100 MHz variiert, sodass der Kehrwert der Frequenz ungefähr dem Kehrwert der Lebensdauer entspricht. Die Emission findet nach einer solchen Anregung in derselben Modulationsfrequenz statt. Allerdings wird durch die Lebensdauer die Kurve im Verhältnis zur Anregung verschoben, was als Phasenverschiebung bzw. Phasenwinkel ϕ ermittelt werden kann. Aus der Phasenverschiebung ϕ und der Winkelfrequenz ω lässt sich die Lebensdauer τ_ϕ wie folgt berechnen (Lakowicz, 2006):

$$\tau_\phi = \frac{\tan \phi}{\omega} \quad (2.13)$$

2.4.1 Dynamische Fluoreszenzlöschung

Die dynamische Fluoreszenzlöschung beruht auf der Übertragung der Energie des Moleküls im angeregten Zustand auf ein anderes Molekül, den Quencher. Der so angeregte Quencher kann die Energie durch verschiedene Möglichkeiten wieder verlieren (Harris *et al.*, 2014). Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung der dynamischen Fluoreszenzlöschung im Vergleich zum Auftreten von Fluoreszenz ohne Löschvorgang.

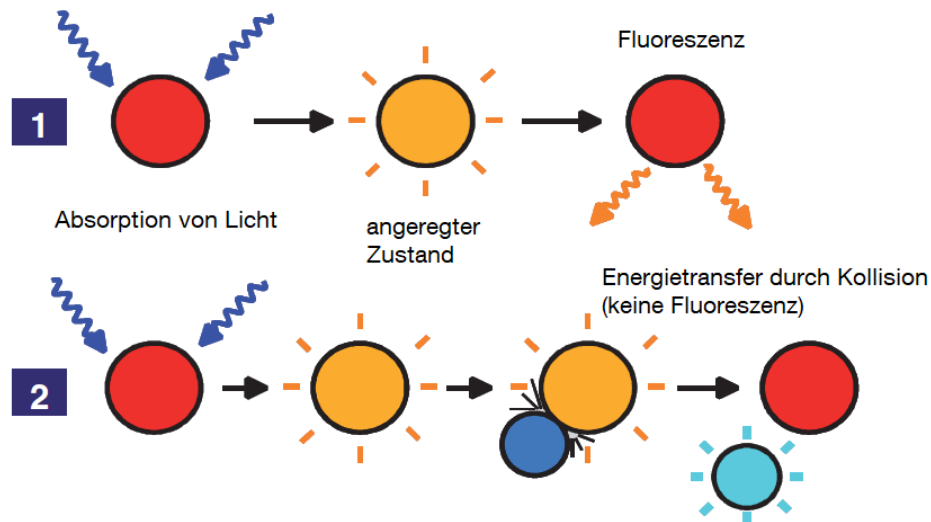


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung (1) des Auftretens von Fluoreszenz ohne Quencher und (2) der dynamischen Fluoreszenzlöschung (verändert nach Huber, 2008)

Die Abnahme der Intensität durch die dynamische Fluoreszenzlöschung kann mit der Stern-Volmer-Gleichung (2.14) beschrieben werden (Lakowicz, 2006).

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (2.14)$$

Dabei stehen F_0 für die Intensität der Fluoreszenz in Abwesenheit und F in Gegenwart von Quenchern, K für die Stern-Volmer-Fluoreszenzlöschungs-Konstante, $[Q]$ für die Konzentration des Quenchers, k_q für die bimolekulare Fluoreszenzlöschungs-Konstante und τ_0 für die Lebenszeit der Fluorophore ohne Quencher. Die Moleküle werden durch die Kollision chemisch nicht verändert. Dieser Effekt ist größer, wenn sich der Fluorophor frei in Lösung oder auf einer Oberfläche befindet. Viele Moleküle können als Quencher fungieren, beispielsweise Sauerstoff und Halogene. Die dynamische Fluoreszenzlöschung ist ebenso wie die statische temperaturabhängig: durch Temperaturanstieg wird die Diffusion beschleunigt, was zu häufigeren Kollisionen und folglich zu häufigeren Fluoreszenzlöschvorgängen führt. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der dynamischen Fluoreszenzlöschung ist die proportionale Abhängigkeit der Intensität und der Lebensdauer der Fluoreszenz, siehe Gleichung 2.15 (Lakowicz, 2006).

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (2.15)$$

Molekularer Sauerstoff gehört zu den bekanntesten Quenchern, der bei nahezu allen bekannten Fluorophoren Fluoreszenzlöschung auslöst (Lakowicz, 2006). Sauerstoff eignet

sich deshalb gut als Quencher, da im Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen vorliegen. Durch ein Molekül im angeregten Zustand kann ein strahlungsloser Übergang von Energie auf ein Sauerstoffmolekül stattfinden. Dadurch wird das Molekül in den Grundzustand und Sauerstoff in den angeregten Zustand versetzt. Bei diesem Prozess bleibt der Gesamtspin erhalten und dieser kann daher schneller ablaufen als ein Prozess mit Spinumkehr (Harris *et al.*, 2014). Der Grad der Fluoreszenzlöschung hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab und ist reversibel (Kautsky, 1939). Diese Eigenschaften des Sauerstoffs als Quencher erlauben eine nichtinvasive Analyse der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe von fluoreszierenden Sensormolekülen (Harris *et al.*, 2014), was im nachfolgenden Kapitel an einem Beispiel dargestellt wird.

2.4.2 Sauerstoffmessgerät der Firma PreSens Precision Sensing GmbH

Für die nichtinvasive, zerstörungsfreie Messung von Sauerstoffkonzentrationen wurde von der Firma PreSens Precision Sensing GmbH (Deutschland) ein Messgerät basierend auf optochemischer Sensortechnologie entwickelt. Die Messmethode beruht auf der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff. Für die Analyse wird ein Sensorspot an der Innenseite und ein faseroptisches Kabel an der Außenseite der Verpackung angebracht, was in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist. Im Gegensatz zu invasiven Messmethoden können einzelne Packungen über einen längeren Zeitraum hinweg gemessen werden. Vorteile sind, dass weniger Proben benötigt werden, die Messung sich nicht auf den Inhalt der Verpackung auswirkt und kein Sauerstoff verbraucht wird. Außerdem ist eine Analyse der Sauerstoffkonzentration sowohl in Flüssigkeiten als auch in Gasen möglich und durch transparente Materialien bis zu einer Wandstärke von 10 mm möglich (Huber, 2008).

Der Grad der Fluoreszenzlöschung und damit die Intensität sowie die Fluoreszenzlebensdauer sind vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Für das Messprinzip dieses optischen Sauerstoffmessgeräts dient die Fluoreszenzlebensdauer als Parameter, da die Messung der Intensität Probleme mit sich bringt, die somit umgangen werden. Laut Huber (2008) ist im Gegensatz zur Intensität die Lebensdauer von folgenden Einflüssen unabhängig:

- Intensitätsschwankungen des Anregungslichts und der Detektorempfindlichkeit,
- Signalverlust durch Biegen der Faser oder Intensitätsänderungen durch Geometrieänderungen des Sensors und
- Schwankungen der optischen Merkmale des Packmittels, z. B. Trübheit, Brechungsindex und Färbung (Huber, 2008).

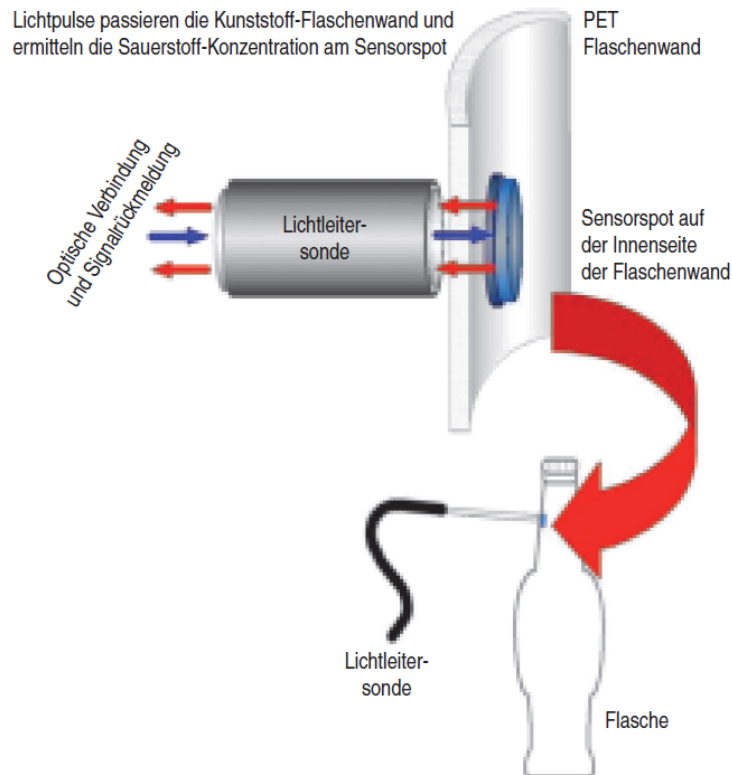


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der optochemischen Messung der Sauerstoffkonzentration innerhalb einer Verpackung, hier eine PET-Flasche (Huber, 2008)

Für die Anregung der Sensormoleküle wird ein blaugrünes Lichtsignal mit einer modulierten Frequenz von 4,5 kHz genutzt. Als Lichtleiter wird eine optische Polymerfaser verwendet, die sowohl das anregende Licht als auch das emittierte Licht der Sensormoleküle zu einer Photodiode leitet (Huber, 2008). Die Firma PreSens Precision Sensing GmbH stellte die Information zur Verfügung, dass die Wellenlängen des absorbierten Lichts bei 505 nm und des emittierten Lichts bei 650 nm liegen.

Müller *et al.* (2017) untersuchten, inwiefern sich ein optochemisches Messsystem für die Analyse der Permeabilität von Packstoffen im Vergleich zu herkömmlichen Methoden, siehe Kapitel 2.2.2, eignet. Für die Validierung wurde ein Sauerstoffmessgerät des Typs Fibox 4 trace genutzt. Sie fanden heraus, dass sich die Ergebnisse der optischen Messmethode nicht signifikant von denen herkömmlicher Untersuchungsmethoden unterscheidet. Daher eignet sich diese als Alternative zur Analyse geringer Sauerstoffkonzentrationen sowie im Speziellen der Permeabilität. Außerdem zeigten sie, dass die relative Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss auf die Messergebnisse hatte.

Abbildung 2.11 zeigt das Beispiel einer Anwendung des Sauerstoffmessgeräts des Typs Fibox 4, das in der vorliegenden Arbeit zur Messung des Sauerstoffgehalts verwendet

wurde. Zu erkennen sind außerdem der Sensor spot innerhalb der Verpackung und das blaugrüne Lichtsignal, das mit Hilfe des Lichtleiters manuell auf den Sensor spot geleitet wird.



Abbildung 2.11: Beispielhafte Anwendung des Sauerstoffmessgeräts „Fibox 4“ zur Analyse der Sauerstoffkonzentration in einer Lebensmittelverpackung (PreSens Precision Sensing GmbH)

3. Material und Methoden

3.1 Verwendete Polymere

3.1.1 Folien

Für die ersten Versuche, bei denen die Erstkalibrierung zum Einsatz kam, wurden zehn verschiedene Folien, siehe Tabelle 3.1, ausgesucht. Die Angabe der Schichten erfolgt von außen nach innen. Für die weiteren Versuche mit der modifizierten Kalibrierung wurde die Auswahl auf zwei Copolymere beschränkt, nämlich PA/PE und PA/PP/PA/PP. Diese zwei Verbundfolien wurden deshalb für die weiteren Versuche herangezogen, da sie aufgrund der Siegelschichten zu den ausgewählten Schalen (siehe Kapitel 3.1.2) passen und aufgrund des enthaltenen PA nicht stark sauerstoffdurchlässig sind.

Tabelle 3.1: Verwendete Polymere und Copolymere

(Co-)Polymer (Abkürzung)	Firma	Folienstärke und Besonderheiten
Cellulosehydrat (Cellophan)	UCB Films / Sidac Ltd Wigton Cumbria CA7 9BG Vereinigtes Königreich (Whiteside, 2012)	Rayophane Type 350 P (1994)
Ethylen-Vinylalkohol- Copolymer (EVOH)	Infiana Germany GmbH & Co. KG Zweibrückenstraße 15-25 91301 Forchheim Deutschland	optisch wellig, hap- tisch unterschiedli- che Dicken 32 mol% Ethylen
Copolymer aus biaxial orientiertem Polyethyl- enterephthalat/Adhäsiv/ PP-PA-EVOH-PP (Hochbarriere)	VARIOVAC PS SystemPack GmbH Ernst-Litfaß Str. 3 19246 Zarrentin am Schaalsee Deutschland	Vario-Seal HB 54 PP AF
Copolymer aus Poly- amid/Polyethylen (PA/PE)	allvac Folien GmbH Dieselstraße 7 87448 Waltenhofen Deutschland	20 µm/50 µm
Copolymer aus Poly- amid/Polypropy- len/Polyamid/Polypro- pylen (PA/PP/PA/PP)	allvac Folien GmbH Dieselstraße 7 87448 Waltenhofen Deutschland	

(Co-)Polymer (Abkürzung)	Firma	Folienstärke und Besonderheiten
Polyethylen niederer Dichte (PE-LD)	Infiana Germany GmbH & Co. KG Zweibrückenstraße 15-25 91301 Forchheim Deutschland	50 µm
Polypropylen (PP)	Huhtamaki Flexible Packaging Germany GmbH & Co. KG Heinrich-Nicolaus-Straße 6, 87671 Ronsberg Deutschland	
Copolymer aus Polypropylen/Polyamid/Polypropylen (PP/PA/PP)	allvac Folien GmbH Dieselstraße 7 87448 Waltenhofen Deutschland	80 µm
Polystyrol (PS)	INEOS Styrolution Group GmbH Mainzer Landstraße 50 60325 Frankfurt am Main Deutschland	50 µm
Polyvinylchlorid (PVC)	INEOS 38 Hans Cres Knightsbridge London SW1X 0LZ Vereinigtes Königreich	150 µm Hart PVC

3.1.2 Schalen

Für den Versuch zur Veränderung des Sauerstoffgehalts in versiegelten Verpackungen (siehe 3.5) wurden zwei verschiedene Kunststoffschalen ausgesucht, siehe Tabelle 3.2. Die PP-Schale wurde ausgesucht, weil PP ein häufig genutztes Verpackungsmaterial ist (Schmid *et al.*, 2016). Die zweite Schale wurde deshalb für die Versuche herangezogen, weil PE noch sauerstoffdurchlässiger ist als PP. Da oberhalb des Sensorspots innerhalb der Verpackung zum Schutz des Lebensmittels eine Folie übergesiegelt werden soll, eignet sich aufgrund dessen ein stark für Sauerstoff durchlässiges Polymer, um den Sauerstoffgehalt im Kopfraum nicht oder kaum verzögert messen zu können.

Tabelle 3.2: Verwendete Schalen

(Co-)Polymer (Abkürzung)	Firma	Artikelnummer	Maße Farbe Ausgangs- folienstärke
Polypropylen (PP)	ES-Plastic GmbH Guttenhofen 1 94116 Hutthurm Deutschland	PM000569	205x160x50 mm Transparent 500 µm
Polypropylen/Ethy- len-Vinylalkohol-Co- polymer/Polyethylen (PP/EVOH/PE)	ES-Plastic GmbH Guttenhofen 1 94116 Hutthurm Deutschland	PM000541	205x160x37 mm Weiß 500 µm

3.2 Folienanalysen

3.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die thermische Analyse der Polymere wurde ein Differenzkalorimeter des Typs DSC 3⁺ der Firma Mettler-Toledo International Inc., USA verwendet. Die STAR^e-Software der Firma Mettler Toledo wurde zur Auswahl des Temperaturprogramms und für die Auswertung genutzt. Die Durchführung erfolgte nach DIN EN ISO 11357-1:2017. Für alle Polymere wurden die gleichen Einstellungen im ersten Versuchsdurchlauf gewählt. Zwei Heizläufe mit einem Temperaturverlauf von 23 °C bis 300 °C bei 10 K/min und einer Isotherme bei 23 °C zwischen dem ersten und zweiten Heizlauf von fünf Minuten unter Stickstoffatmosphäre wurden durchlaufen. Für PVC wurde bei einer Wiederholung mit ansonsten denselben Einstellungen ein Temperaturverlauf von 23 °C bis 180 °C aufgrund des Schmelzpunkts ausgewählt. Vorbereitend wurde die analytische Waage AT261 DeltaRange, Mettler Toledo, mit einem geeichten Gewicht überprüft. Aus den Polymeren wurden Polymerscheiben mit einem Durchmesser von 5 mm ausgestanzt und in ein 40 µL-Standard-Aluminium-Tiegel mit perforiertem Deckel eingebracht. Die Perforation wird nach dem Verschließen mit einer dünnen Nadel durchgeführt, damit im Aluminiumtiegel beim Aufheizen über 100°C kein Überdruck aufgebaut wird. Die Einwaage betrug zwischen 5 mg – 12 mg.

Als Schmelztemperatur T_m wurde die Endtemperatur der Schmelzkurve herangezogen, da bei dieser Temperatur definitiv alle Kristallite aufgeschmolzen sind. Für die Enthalpieauswertung wurden geschwungene Basislinien gewählt, da in den Messungen vorkommender Basislinienversatz hiermit ausgeglichen werden konnte (Ehrenstein *et al.*, 2003).

Die Glasübergangstemperatur T_g wurde über das Verfahren der Mittenpunkttemperatur ermittelt. Diese entspricht der halben Höhe der Glasübergangsstufe bzw. der Mitte der linearen Basislinien (Ehrenstein *et al.*, 2003).

Die jeweiligen Heizläufe liefern unterschiedliche Informationen zu der untersuchten Probe. Beim ersten Heizlauf kann der aktuelle Zustand der Probe dargestellt werden (z. B. die mechanische oder thermische Vorgeschichte), mit dem zweiten Heizlauf dagegen können durch die einheitliche Abkühlung (definierte „Vorgeschichte“) materialspezifische Kennwerte bestimmt werden (Ehrenstein *et al.*, 2003). Daher wurden für die Berechnung des Kristallisationsgrads die Schmelzenthalpien des ersten Heizlaufs und für die Schmelztemperaturen der zweite Heizlauf herangezogen. Die Glasübergangstemperatur ist nach DIN EN ISO 11357-2:2019 vorzugsweise aus dem zweiten Heizlauf abzuleiten. Deshalb wurde auch hier, wenn möglich, der zweite Heizlauf zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur berücksichtigt. Aufgrund der geringen Heizrate ist der Glasübergang nicht so stark ausgeprägt wie bei einer höheren Heizrate und somit möglicherweise schlecht auswertbar (Ehrenstein *et al.*, 2003). Wenn die Darstellung des Glasübergangs im zweiten Heizlauf schlecht oder nicht auszuwerten war, wurde die Temperatur aus dem ersten Heizlauf bestimmt.

Der Kristallisationsgrad der Folien wurde mit Gleichung 3.1 berechnet (Ehrenstein *et al.*, 2003).

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Dabei entspricht α dem Kristallisationsgrad [%], ΔH_m der gemessenen Schmelzenthalpie [J/g] und ΔH_m^0 [J/g] dem Literaturwert für vollständig kristallines Material (siehe Tabelle 2.3). Bei mehrschichtigen Folien wurde der Massenanteil des Polymers an der gesamten Einwaage mittels der Dichtegleichung 3.2 und dem Massenverhältnis (Gleichung 3.3) berechnet, wobei ρ für die Dichte [g/m³], m für die Masse [g] und V für das Volumen [m³] steht. Die jeweiligen Massen beziehen sich auf die einzelne Schicht eines Ausstanzers (Schicht Ausstanzer), auf die Summe der Massen aller Schichten (Ausstanzer), auf die einzelne Schicht aller Ausstanzer (Schicht gesamt) und auf die gewogene Masse aller Ausstanzer (Einwaage).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

$$\frac{m_{\text{Schicht Ausstanzer}}}{m_{\text{Ausstanzer}}} = \frac{m_{\text{Schicht gesamt}}}{m_{\text{Einwaage}}} \quad (3.3)$$

Eine Beispieldarstellung einer Auswertung der Firma Mettler Toledo zeigt Abbildung 3.1.

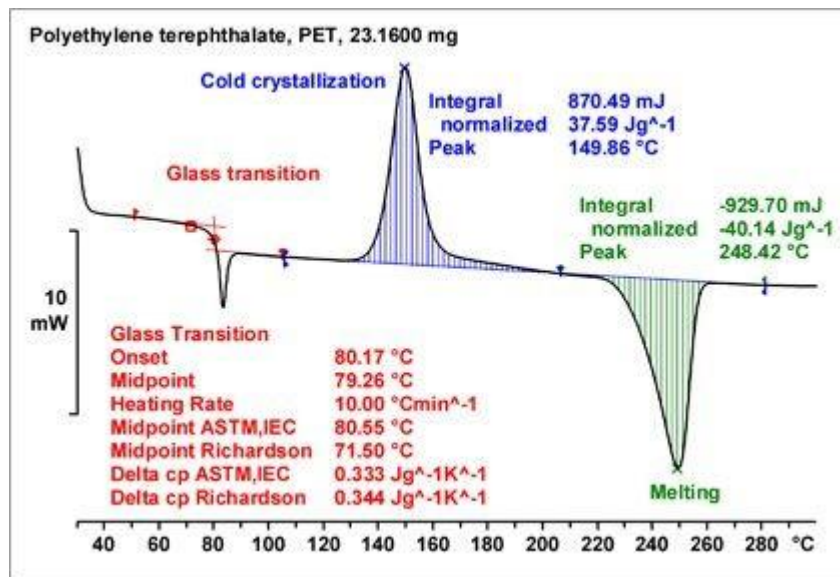


Abbildung 3.1: Beispiel einer DSC-Auswertung, hier PET (Mettler-Toledo International Inc.)

3.2.2 Lichtdurchlässigkeit

Mit einem Spektralphotometer mit Ulbricht'scher Kugel für Lichtdurchlässigkeitsmessungen des Modells PM QII und einem Monochromator des Modells M4 QII der Firma Carl Zeiss AG (Deutschland) wurde die Transmission von Licht im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 1000 nm durch die Polymere bestimmt. Für den UV-Bereich von 250 nm bis 325 nm wurde eine Deuterium-Lampe, für den visuellen und den NIR-Bereich zwischen 325 nm und 1000 nm eine Glühlampe verwendet. Zu je 25 mm Durchmesser wurden Folienkreise ausgestanzt und in die Schiene der Messapparatur eingelegt. Zunächst wurde das Messgerät so eingestellt, dass bei 100 % Transmission (kein Hindernis) sowie bei 0 % (Metall als Hindernis) die jeweiligen Werte korrekt angezeigt werden. Die Wellenlänge wurde zu Beginn der Messungen um jeweils 10 nm erhöht. Sobald die Transmission 90 % erreichte, wurde die Wellenlänge um 50 bzw. 100 nm erhöht. Bei den Wellenlängen 505 nm bzw. 650 nm wurde immer gemessen, da bei diesen Wellenlängen die Fluorophore bei der Sauerstoffmessung („PreSens“) angeregt werden bzw. die Fluoreszenz emittiert wird. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

3.2.3 Mikrotomschnitt

Mit einem motorisierten Rotationsmikrotom Leica 2055 Autocut inklusive Sonderausstattung für Folien wurden Querschnitte der Folien angefertigt. Unter dem Mikroskop Leitz Diaplan UKO ACHR 0.90 S 1.1 wurden mit Hilfe des Programms Leica Application Suite Bilder erstellt und die Auswertung der Schichtdicken durchgeführt. Die Querschnitte wurden so aufgenommen, dass die Außenseiten der Folien auf dem Bild oben liegen.

3.2.4 Messung der Dicke

Für die Messung der Dicke der Folien wurde ein Hanatek Präzisions-Dickenmesser FT3 genutzt. Die Dicke wurde an 5 verschiedenen Stellen für je eine Sekunde gemessen. Vom Gerät ermittelte Mittelwerte und Standardabweichungen wurden notiert.

3.2.5 Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit der Folien

Die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit wurde nach DIN 53380-5:2014 durchgeführt. Dafür wurden mit einem Probenschneider der Firma Karl Schröder KG (Deutschland) zunächst eine kreisförmige Probe der Folie (Durchmesser $d = 10,4$ cm) sowie zwei aus Seidenpapier ($d = 9$ cm; Hahnemühle Fine Art GmbH, Deutschland) ausgeschnitten. Es wurde eine Permeationsmesszelle der Firma PreSens Precision Sensing GmbH (Deutschland) mit zwei Bereichen (oberer und unterer Bereich) genutzt. Der Radius der Folie, durch den Sauerstoff permeieren kann, beträgt 4,65 cm und die Höhe der Permeationsmesszelle 1,75 cm. Die glatte Randfläche der Oberseite und der Dichtring Unterseite der Permeationsmesszelle wurden mit Hochvakuum-Silikonfett (Dow Corning, USA; i. F. Vakuumfett) eingefettet. In den oberen Bereich wurde ein Spot mit Vakuumfett angebracht. In die Mitte der Permeationsmesszelle wurden ein Kreis aus Seidenpapier, dann die Folie mit der Oberseite nach unten und zuletzt das zweite Seidenpapier eingelegt. Die Permeationsmesszelle wurde verschlossen und mit Flügelmuttern fest zugeschraubt. Der obere und der untere Messzellenbereich wurden 20 Minuten mit Stickstoff gespült, im geschlossenen Zustand mit dem nichtinvasiven, optochemischen Sauerstoffmessgeräts der Firma PreSens Precision Sensing GmbH (Deutschland) des Typs Fibox 4 (i. F. PreSens) die Sauerstoffabwesenheit bestätigt (Einheit % v/v) und für mindestens 30 Minuten stehen gelassen. Es wurde ein weiteres Mal der Sauerstoffgehalt im oberen Teil der Permeationsmesszelle mit dem PreSens gemessen, um zu gewährleisten, dass die Messzelle dicht aufgebaut wurde und kein Sauerstoff eindringen konnte. Daraufhin wurde der obere Bereich der Messzelle mit Stickstoff und der untere mit Sauerstoff für 20 Minuten gespült. Ein weiteres Mal wurde die Sauerstoffabwesenheit im oberen Bereich überprüft. Mit Schließen der Ventile wurde mit der Aufzeichnung der Messung mit dem PreSens (Einheit Hektopascal) begonnen. Für den Aufbau des Versuchs siehe Abbildung 3.2 (schematisch) und Abbildung 3.3. Die Werte wurden vom

PreSens alle drei Sekunden über Nacht für ca. 19 Stunden aufgezeichnet. Für die Permeationen wurde Spot 5 mit der Erstkalibrierung (siehe Kapitel 3.3.1) sowie die Folien PA/PE und PA/PP/PA/PP verwendet.

Aus drei Werten des gemessenen Sauerstoffpartialdrucks zu verschiedenen Zeitpunkten, nämlich nach zwei, vier und sechs Stunden bzw. 120, 240 und 360 Minuten, wurden die Sauerstoffdurchlässigkeiten mit Hilfe von Gleichungen 2.10 und 2.11 berechnet, siehe Kapitel 2.2.2. Die Permeationsrate F kann dem Massenstrom, Volumenstrom oder Stoffstrom entsprechen (Figura, 2004). Hier wird die Berechnung mit dem Volumenstrom \dot{V} durchgeführt. Der Volumenstrom entspricht dabei dem Sauerstoffvolumenstrom vom unteren in den oberen Messzellenbereich. Durch Umstellen des idealen Gasgesetzes (2.11) und Einfügen in Gleichung 2.10 ergibt sich folgende Gleichung (DIN 53380-5:2014):

$$Q = \frac{\dot{V}_{\text{STP}}}{A \cdot \Delta p} = \frac{\dot{p}_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{Messzelle}} \cdot T_{\text{STP}}}{p_{\text{STP}} \cdot T_{\text{Messung}} \cdot A \cdot \Delta p} \quad (3.4)$$

Dabei ist \dot{p}_{O_2} der Sauerstoffpartialdruckanstieg im oberen Messzellenbereich (Differenz aus Sauerstoffpartialdruck zu gewähltem Zeitpunkt und Sauerstoffpartialdruck am Anfang der Messung), $V_{\text{Messzelle}}$ das Volumen der gesamten Messzelle, T_{Messung} die Temperatur während der Messung (Mittelwert aus allen Messpunkten von Beginn der Messung bis ausgewähltem Zeitpunkt), A die Fläche der Folie, durch die Sauerstoff permeieren kann, Δp der Partialdruckunterschied zwischen dem oberen und unteren Messzellenbereich (entspricht dem Atmosphärendruck nach DIN 53380-5:2014, da als quasikonstant angenommen), T_{STP} die Temperatur bei Normbedingungen (273,15 K) und p_{STP} der Druck bei Normbedingungen (1013 mbar).

Der theoretische Durchlässigkeitswert jeder Folie wurde aus den Transmissionsraten der Literatur (siehe Abbildung 2.4) und den ermittelten Dicken der einzelnen Schichten (siehe Abbildung 4.1 bis Abbildung 4.10) mittels Gleichung 2.12 berechnet.

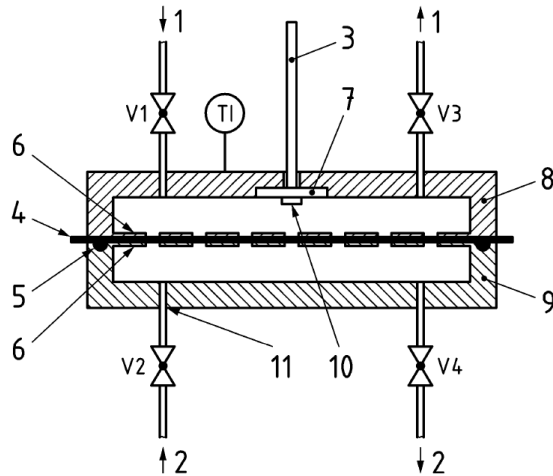


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Permeationsmesszelle für Folien (DIN 53380-5:2014)

Die Zahlen stehen für: 1) N₂-Gasleitung, 2) O₂- oder N₂-Gasleitung, 3) Faseroptik, 4) Folie, 5) O-Ring, 6) Folienhalterung, 7) Quarzglas, 8) Obere Permeationskammerhälfte, 9) Untere Permeationskammerhälfte, 10) Optischer O₂-Sensor, 11) gasdicht eingebrachte Metallröhre.

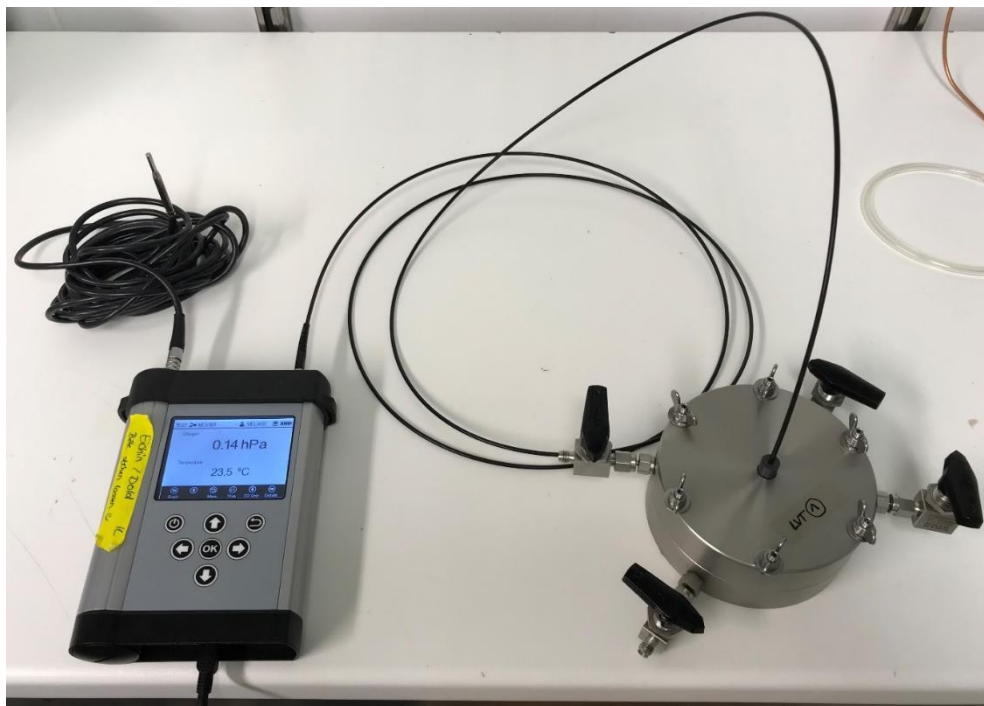


Abbildung 3.3: Aufbau der Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit der Folien mit dem PreSens

3.3 Messgenauigkeit des Sauerstoffmessgeräts „PreSens“

3.3.1 Kalibrierung des Sensors

Es wurden ein Sauerstoffmessgerät des Modells Fibox 4 („PreSens“) und zunächst ausschließlich lebensmittelkonforme Sensorspots des Typs PSt3 (Spot „5“ bis „9“) der Firma PreSens Precision Sensing GmbH (Deutschland) genutzt. Für die Messungen des Sauerstoffgehalts mit dem PreSens wurde eine Kalibrierung für die einzelnen Spots durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene Einstellungen am Sensor vorgenommen, siehe Abbildung 3.4, z. B. wurde der tagesaktuelle Luftdruck eingestellt.

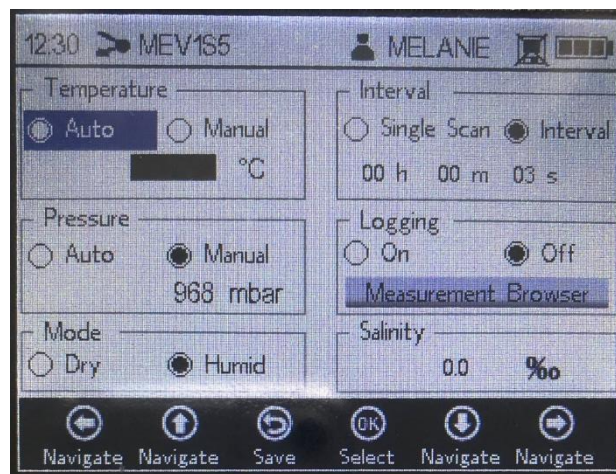


Abbildung 3.4: Einstellungsmenü des Sauerstoffmessgeräts der Firma PreSens Precision Sensing GmbH

Außerdem wurden ein Temperatursensor des Typs Pt100 und eine optische Polymerfaser POF (Lichtleiter) an das Gerät angeschlossen. Für die Messungen wurden die Spots mit Vakuumfett auf eine Quarzglasscheibe so aufgebracht, dass die emittierende Seite auf der Glasscheibe auflag. Die Glasscheibe wurde ebenfalls mit Vakuumfett am Rand auf eine Messzelle mit einem Volumen von 150 cm^3 (Fraunhofer IVV, Deutschland; nach Sangerlaub *et al.* (2013)) aufgelegt, sodass die Spots innerhalb der Messzelle lagen.

Der Phasenwinkel, der für eine Kalibrierung notwendig ist, wurde zuerst bei Sauerstoffabwesenheit, danach bei atmosphärischem Sauerstoffgehalt durch die Glasscheibe gemessen. Der Lichtleiter wurde für die Messungen senkrecht auf das Glas gehalten, sodass das Lichtsignal mittig auf den Spot fiel, siehe Abbildung 3.5. Bei atmosphärischem Sauerstoffgehalt war es ausreichend, die Glasscheibe lediglich aufzulegen. Um eine dichte Messzelle und Sauerstoffabwesenheit zu erzielen, wurde oberhalb der Glasscheibe ein Klemmring aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas) mit sechs Schrauben befestigt. Die Hähne für die Gaszufuhr der Messzelle wurden auf beiden Seiten geöffnet, an der einen Seite an eine

Stickstoffleitung angeschlossen und die Messzelle für 20 Minuten mit einem manuell eingestellten, leichten Gasdurchfluss gespült (siehe Abbildung 3.10, analog zum Anschluss an Sauerstoffleitung). Das PreSens verfügt über eine detaillierte Darstellung der Sauerstoffmessung, wobei der Phasenwinkel, der Sauerstoffgehalt und die Temperatur angezeigt werden, wie in Tabelle 3.3 beispielhaft dargestellt.



Abbildung 3.5: Messung des Sauerstoffgehalts mit dem Sauerstoffmessgerät der Firma PreSens Precision Sensing GmbH durch eine Glasscheibe

Tabelle 3.3: Kalibrierdaten der lebensmittelkonformen Spots 5 bis 9 bei 0 % Sauerstoff und Atmosphärensauerstoff bei einem Atmosphärendruck von $p = 944$ mbar

Spot	100 % N ₂ T = 24,2 °C		Atm. Sauerstoffgehalt T = 24,0 °C	
	Phasenwinkel [°]	O ₂ -Gehalt [Vol-%]	Phasenwinkel [°]	O ₂ -Gehalt [Vol-%]
5	60,31	-0,22	27,38	23,5
6	60,24	-0,21	27,23	23,8
7	60,27	-0,21	27,29	23,6
8	60,24	-0,21	27,20	23,8
9	60,27	-0,21	27,25	23,7

Im PreSens kann mit den gemessenen Werten ein neuer Sensor angelegt werden. Die für die Kalibrierung anzupassenden Werte sind die wahren Sauerstoffanteile und die zugehörigen gemessenen Phasenwinkel sowie die bei der Messung vorherrschende Temperatur. Dadurch kann das Gerät den Phasenwinkel für die nachfolgenden Messungen auswerten

und eine Korrektur anwenden. Für die Kalibrierung des atmosphärischen Sauerstoffs wurde als wahrer Sauerstoffanteil 100 % a. s. im PreSens angegeben.

Im weiteren Verlauf der Versuche wurden weitere, modifizierte Zweipunktkalibrierungen durchgeführt. Der wesentliche Unterschied bestand darin, dass als Kalibrierpunkte 0 % und 70 % Sauerstoff gewählt wurden, um den Messbereich der geplanten Anwendung abzudecken. Zudem wurden nicht nur lebensmittelkonforme, sondern auch nicht lebensmittelkonforme Sensorspots verwendet. Außerdem wurde nicht mehr durch die Quarzscheibe, sondern durch die zu vermessenden Folien Kalibrierdaten angelegt. Hierfür wurde die Auswahl der Folien auf zwei beschränkt, nämlich PA/PE und PA/PP/PA/PP. Aus diesen Folien wurden kreisförmige Proben ($d = 10,4 \text{ cm}$) mit einem Probenschneider ausgeschnitten. Diese wurden mit Vakuumfett und einem Klemmring in die Messzelle eingespannt. Der Sauerstoffgehalt bei 70 % wurde mit einem Mischsystem für 3 Gase KM200-3(2)MEM der Firma WITT-Gasetechnik GmbH & Co KG (Deutschland; i. F. Gasmischer) eingestellt. Als Füllgas wurde Kohlenstoffdioxid verwendet. Die Messzelle wurde mit einem dünnen Schlauch mit dem Gasmischer verbunden. Die Gasmischung wurde mit einer geringen, manuell eingestellten Strömungsgeschwindigkeit für 20 Minuten durch die Messzelle geleitet, siehe Abbildung 3.6, Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8. Danach wurden die Hähne der Messzelle geschlossen und evtl. Überdruck abgelassen. Abschließend wurde ein Septum auf die Folienprobe aufgebracht und der „wahre“ Sauerstoffwert mit einem Gasanalysator für O₂- und CO₂-Konzentration MAT1500 der Firma A. Krüss Optronic GmbH (Deutschland; i. F. Krüss-Sensor) bestimmt. Der Krüss-Sensor enthält für die Analyse der Sauerstoffkonzentration einen elektrochemischen Sensor aus Zirconiumdioxid sowie für die Ermittlung der Kohlenstoffdioxidkonzentration einen NDIR-Sensor (siehe dazu Kapitel 2.3.2). Dieser mit diesem Gerät ermittelte Sauerstoffwert wurde zur Korrektur bei der Kalibrierung des Sensorspots im PreSens angegeben.

Um eine Unterscheidung der zwei Kalibrierungen und einen besseren Textfluss zu ermöglichen, wird die erste Kalibrierung i. F. „Erstkalibrierung“ und die zweite „modifizierte Kalibrierung“ genannt.



Abbildung 3.6: Anschluss der Messzelle an Gasmischer mit dünnem Schlauch und manuell eingestellte, geringe Strömungsgeschwindigkeit zur Spülung der Messzelle



Abbildung 3.7: Anschluss an Gasmischer, Verbindung mit dünnem Schlauch zwischen Messzelle und Gasmischer

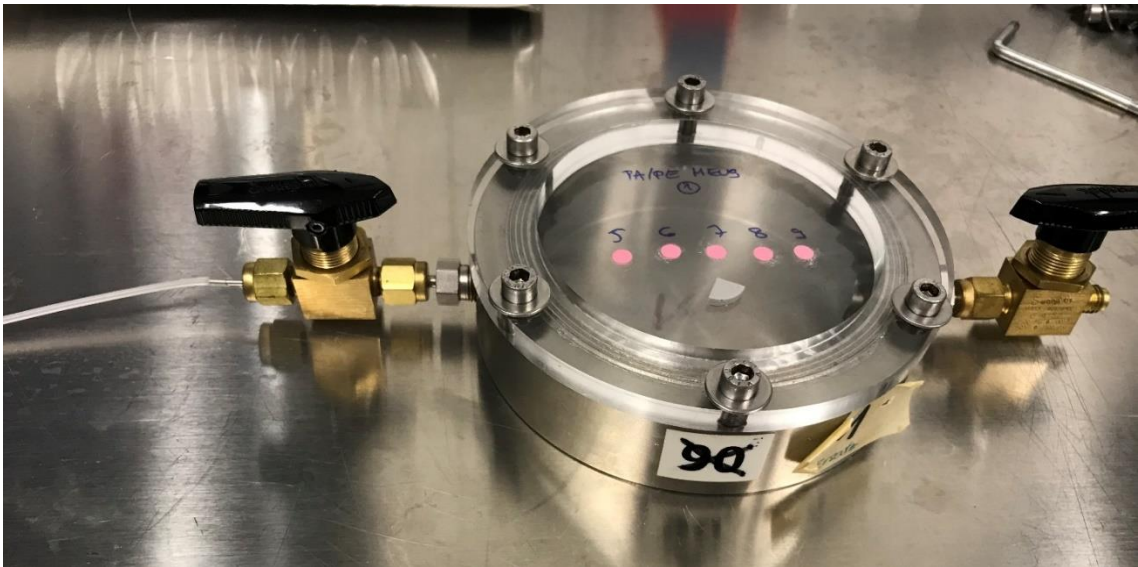


Abbildung 3.8: Anschluss an Messzelle, Verbindung mit dünnem Schlauch zwischen Messzelle und Gasmischer

3.3.2 Messgenauigkeit bei atmosphärischem Sauerstoff

Da bei Vorversuchen auffällig war, dass die Werte konstanter wurden, je länger die Lichtfaser im Betrieb war, hatte das PreSens vor sämtlichen Messungen eine Stunde Vorlaufzeit, um daher rührende Fehler ausschließen zu können. Außerdem wurden als Vergleichswerte für den Versuch, der nachfolgend beschrieben wird, der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre mit allen Spots zu Beginn und am Ende des Versuchstags gemessen.

Aus den in 3.1.1 aufgezählten Folien wurden jeweils zwei runde Stücke ($d = 10,4 \text{ cm}$) für die Messzelle ausgeschnitten. Unter diese Folienkreise wurden die fünf Spots mit Vakuumpfett so angebracht, dass die emittierende Seite auf der Folie auflag. Die präparierten Folien wurden mit Vakuumpfett am Rand mittels eines Klemmrings und sechs Schrauben in die Messzelle eingespannt. Im PreSens wurde die Erstkalibrierung für den jeweiligen Sensor-spot ausgewählt und der Lichtleiter senkrecht auf die Folie mittig zum jeweiligen Spot gehalten, sodass der Lichtimpuls auf den Spot fiel, siehe Abbildung 3.9. Die Ergebnisse wurden doppelt bestimmt, für jeden Durchgang ein Folienkreis.

Der im klimatisierten Messraum tatsächliche Sauerstoffgehalt (berechneter Referenzwert) wurde aus Mittelwerten ($n = 7$) der relativen Luftfeuchtigkeit $\varphi = 51,1 \%$, der Temperatur $\vartheta = 23,6 \text{ °C}$ und dem Luftdruck $p_L = 967 \text{ mbar}$ mittels der Gleichungen 3.5 bis 3.8 berechnet. Es wurde ein Anteil von $20,94 \%$ v/v ($x_{\text{O}_2, \text{ trocken}} = 0,2094$) Sauerstoff in trockener Luft (Mortimer *et al.*, 2015) und ein Sättigungsdampfdruck von Wasser bei $\vartheta = 23,5 \text{ °C}$ von

$p_s = 28,977$ mbar (Haar *et al.*, 1988) angenommen. Dabei steht $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar] für den Partialdruck des Wassers in der Luft, $p_{\text{Gas, trocken}}$ [mbar] für den Partialdruck der Luft ohne Wasserdampf, $p_{\text{O}_2, \text{ trocken}}$ [mbar] für den Sauerstoffpartialdruck trockener Luft und x_{O_2} [-] für den Anteil von Sauerstoff.

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_s \cdot \varphi \quad (3.5)$$

$$p_{\text{Gas, trocken}} = p_L - p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.6)$$

$$p_{\text{O}_2, \text{ trocken}} = p_{\text{Gas, trocken}} \cdot x_{\text{O}_2, \text{ trocken}} \quad (3.7)$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2, \text{ trocken}}}{p_L} \quad (3.8)$$

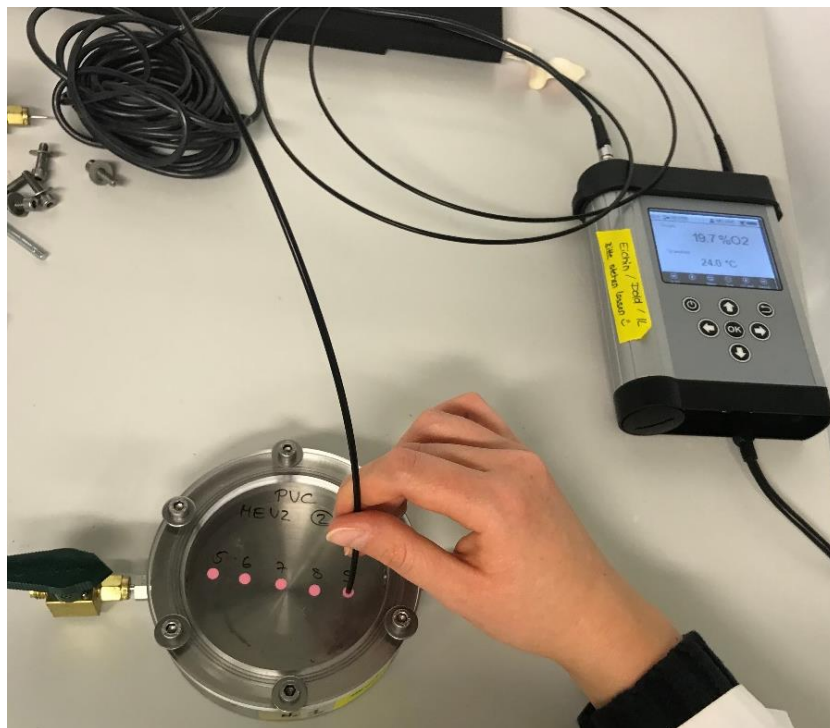


Abbildung 3.9: Messung des atmosphärischen Sauerstoffgehalts mit PreSens durch Folie (hier Hart-PVC)

3.4 Messgenauigkeit des „PreSens“ bei variierendem Sauerstoffgehalt

3.4.1 Erstkalibrierung

Für die Messung verschiedener Sauerstoffgehalte mit dem PreSens wurden die Folienproben wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben eingespannt. Die Messzelle wurde mit einem dünnen Schlauch an den Gasmischer angeschlossen. Es wurden Gasmischungen von 0 % Sauerstoff bis 100 % Sauerstoff in 10 %-Schritten mit Kohlenstoffdioxid als Füllgas hergestellt. Stickstoff diente als Trägergas. Die Gasmischungen wurden mit einer geringen, manuell eingestellten Strömungsgeschwindigkeit für 20 Minuten durch die Messzelle geleitet. Danach wurde die Messzelle geschlossen, evtl. Überdruck abgelassen und die Sauerstoffwerte mit dem PreSens wie in Kapitel 3.3.2 gemessen. Im Falle eines bei Sauerstoffabwesenheit und der hier verwendeten Erstkalibrierung auftretenden Fehlers „Signal Overflow!“, wurde die LED-Intensität herabgesetzt und erneut der Sauerstoffanteil gemessen. Zur Überprüfung der Gasatmosphäre wurden je Folie zusätzlich mit dem Krüss-Sensor die Gaskonzentrationen gemessen. Für die Versuchsdurchführung bei 100 % Sauerstoff wurde die Messzelle nicht an den Gasmischer angeschlossen, sondern analog zur Messung (Kalibrierungspunkt) bei Sauerstoffabwesenheit in Kapitel 3.3.1 an eine Sauerstoffleitung, siehe Abbildung 3.10. Die Messzelle wurde 20 Minuten mit reinem Sauerstoff geflutet, ansonsten wurde wie oben beschrieben verfahren. Die Versuche wurden jeweils zwei Mal durchgeführt.

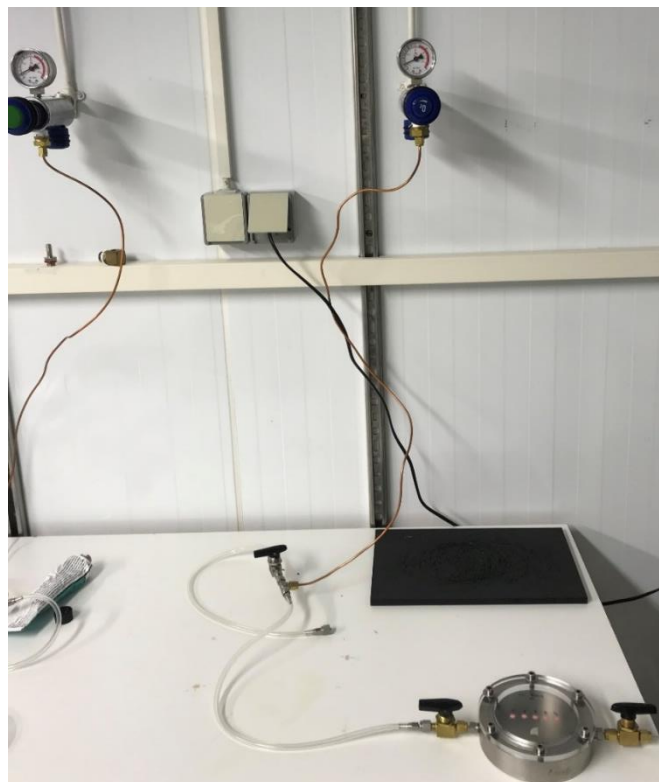


Abbildung 3.10: Anschluss der Messzelle an eine reine Sauerstoffleitung (rechter Anschluss, Stickstoffleitung linker Anschluss)

3.4.2 Modifizierte Kalibrierung

Zur Überprüfung der Messgenauigkeit der weiteren, modifizierten Kalibrierungen der lebensmittelkonformen Spots „5“ bis „9“ des PreSens wurde ein weiterer Versuch mit verschiedenen Sauerstoffgehalten durchgeführt. Die Sauerstoffwerte lagen im Bereich von 40 % bis 70 % und wurden ausgewählt, damit diese im für den Langzeitversuch mit Fleisch (siehe Kapitel 3.5) relevanten Bereich liegen. Außerdem wurden die Messungen mit den zwei ausgesuchten Folien mit der für die jeweilige Folie entsprechenden, modifizierten Kalibrierung, ansonsten wie in 3.4.1 beschrieben, durchgeführt.

3.5 Veränderung des Sauerstoffgehalts in versiegelten Verpackungen

3.5.1 Versiegeln der Schalen

Für die Versiegelung der PP-Schalen wurde die PA/PP/PA/PP-Folie (Kombination i. F. PP), für die der PP/EVOH/PE-Schalen die PA/PE-Folie (Kombination i. F. PE) genutzt. Die Versiegelung wurde an einem halbautomatischen Traysealer T 250 der Firma Multivac GmbH & Co. KG (Deutschland) durchgeführt. An diesem können folgende Parameter eingestellt werden: Siegeltemperatur, Siegelzeit, Evakuierungsdruck und Begasungsdruck. Zur Entscheidung, welche Parameter für die Siegelung der gelagerten Packungen eingestellt werden sollen, wurden die zwei verschiedenen Packungen probeweise mit unterschiedlichen Einstellungen versiegelt. Die Schmelztemperaturen aus der DSC-Analyse (siehe Kapitel 4.1.3, Tabelle 4.2) sowie aus Literatur, siehe Tabelle 2.3, wurden als grober Startwert für die Siegeltemperatur herangezogen. Die Begasung wurde für das Probesiegeln vorerst nur mit Stickstoff durchgeführt. Der Evakuierungsdruck wurde auf 100 mbar und der Begasungsdruck auf 800 mbar eingestellt, während die Siegeltemperatur und -zeit variiert wurden. Diese wurden schrittweise erhöht, bis eine zufriedenstellende Siegelnaht erhalten wurde. Die gewählten Parameter für den nachfolgend beschriebenen Lagerversuch sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.4: Gewählte Einstellungsparameter des Traysealers für zufriedenstellende Siegelnaht der Verpackungen des Lagerversuchs zur Entwicklung des Sauerstoffgehalts

Verpackungsart	Evakuierungsdruck [mbar]	Begasungsdruck [mbar]	Siegeltemperatur [°C]	Siegelzeit [s]
PE	100	800	120	6
PP	100	800	170	6

Für den Lagerversuch wurden zuerst die leeren Packungen als Referenz zu den befüllten Verpackungen versiegelt. Je Schalentyp und je Lagertemperatur wurden in zwei Packungen jeweils ein quaderförmiger Kunststoffeinsatz aus Polyoxymethylen mit den Maßen

Länge 40 mm x Breite 20 mm x Höhe 20 mm mit einem Spot und etwas Vakuulfett auf dem Spot hineingelegt, sodass nach dem Siegelprozess die Spots durch Drücken an die Deckelfolie angebracht werden konnten. Für die PP-Schalen wurden für jeweils zwei Lagertemperaturen 20 Verpackungen – insgesamt 40 Packungen – hergestellt. Die PP-Schalen wurden sowohl bei 4 °C als auch bei 10 °C für zehn Tage gelagert. Die Lagertemperatur für die PP-EVOH-PE-Schalen lag ausschließlich bei 4 °C. Für die PP-EVOH-PE-Schalen wurden insgesamt 18 Verpackungen für eine Lagertemperatur erstellt und mit den Messungen mit dem Krüss-Sensor erst am zweiten Tag begonnen. Am letzten Tag wurden für die Messungen die Verpackungen mit den Spots herangezogen.

Außerdem wurde für den Lagerversuch Fleisch der Firma Donautal Geflügelspezialitäten (Zweigniederlassung der LOHMANN & Co. AG, Deutschland) angeliefert. Es handelte sich um Hähnchen-Filetgeschnetzeltes. Die PP-Schalen wurden mit 200 g ± 1 g, die PP-EVOH-PE-Schalen mit 148 g ± 1 g befüllt, damit das Kopfraumvolumen gleich war. Die Anzahl der befüllten Packungen sowie die Lagertemperaturen waren gleich wie für die leeren Packungen. Zur Übersicht der Anzahl der Verpackungen siehe Abbildung 3.11.

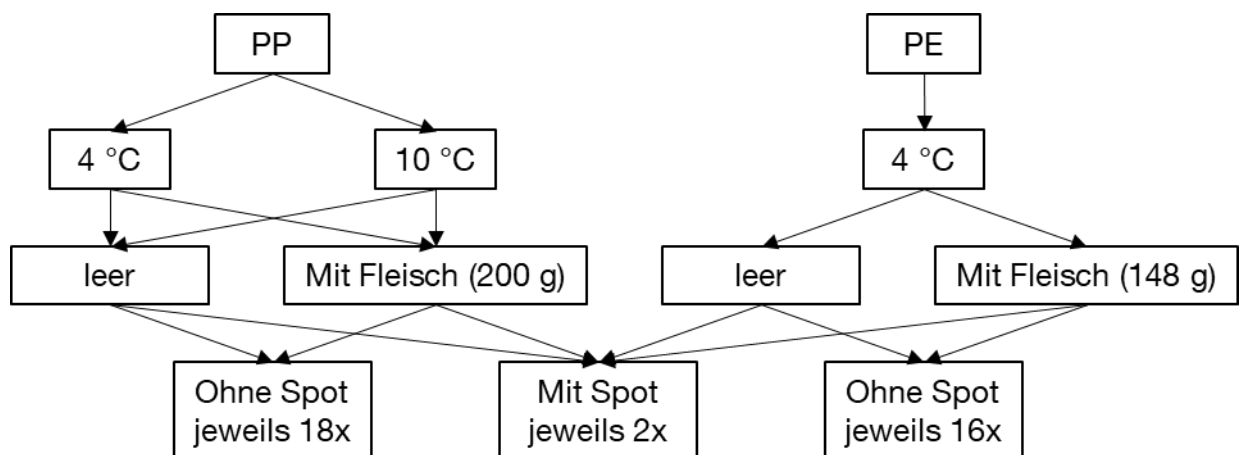


Abbildung 3.11: Übersicht über die hergestellten Proben für den Lagerversuch

3.5.2 Lagerung und Kopfraumanalyse der versiegelten Packungen

Bei jedem Siegelprozess wurden vier Packungen versiegelt, wobei eine Packung immer als Referenz für den Sauerstoffwert zu Beginn der Lagerung (Tag 0) herangezogen wurde. Mit dem Krüss-Sensor wurden der Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidgehalt in der Referenzpackung gemessen und auf den anderen Packungen mit Uhrzeit notiert.

Für die Lagerung bei 4 °C wurden die Packungen in einem 4 °C-Kühlraum, bei 10 °C in einem Klimaschrank untergebracht. Der Klimaschrank wurde auf 10 °C und 40 % relative Luftfeuchte eingestellt. Bei beiden Temperaturen wurde jeweils ein Datenlogger des Typs

LOG 110 der Firma Dostmann electronic GmbH (Deutschland) zu den Proben gelegt, um die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit zu überprüfen. Dieser speicherte alle fünf Minuten die Daten.

Der Sauerstoffgehalt der Packungen mit den Spots sowie stichprobenartig von jeweils zwei Packungen mit dem Krüss-Sensor wurden über zehn Tage täglich zwischen 11:00 Uhr und 12:00 Uhr gemessen. Beim 10 °C-Klimaschrank wurde die Tür so lange und so weit wie nötig geöffnet, dass die Messungen im Schrank durchgeführt werden konnten, aber möglichst wenig warme Luft eindrang. Für die Messungen wurde die Oberflächentemperatur der Packung direkt auf den Spots gemessen. Danach wurden die Temperatur sowie die jeweilige modifizierte Kalibrierung des Spots im PreSens eingestellt und die Sauerstoffmessung mit dem PreSens durchgeführt. Zuletzt wurden die Sauerstoffgehalte der Stichproben mit dem Krüss-Sensor gemessen. Bei Packungen, die einen Defekt und deshalb eine starke Veränderung der Gaszusammensetzung nach kurzer Zeit aufwiesen, wurden die Werte notiert und, wenn möglich, eine Ersatzpackung gemessen. Für die Auswertung wurden die stark abweichenden Sauerstoffgehalte nicht berücksichtigt.

3.6 Statistische Auswertung

Die Ergebnisse sind als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung zu verstehen. Ein Vermerk über die Anzahl an Beobachtungen n liegt bei der Beschreibung der einzelnen Versuche vor. Die statistischen Analysen wurden mit dem Programm MATLAB (R2019b, MathWorks Inc.) durchgeführt.

Für die Ergebnisse zur Messgenauigkeit des PreSens bei atmosphärischem – ausschließlich durch Referenz (Glas) und sämtliche Folienproben – und variierendem Sauerstoffgehalt sowie beim Lagerversuch wurde ein unabhängiger Zweistichproben-t-Test (two-sample t -test) angewandt. Um den Einfluss der Folien auf die Messgenauigkeit des PreSens bei atmosphärischem Sauerstoff zu ermitteln, wurde eine univariate, einfaktorielle Varianzanalyse (one-way analysis of variance, ANOVA) genutzt. Zusätzlich wurden die Werte mittels „multiple comparison of means“ (Tukey-HSD-Test) untereinander verglichen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Folienanalysen

4.1.1 Dicke und Aufbau der Folien

Die Gesamtdicke der (Co-)Polymere ist in Tabelle 4.1 vermerkt. EVOH hat eine hohe Standardabweichung, was damit erklärt werden kann, dass sich diese Folie haptisch ungleichmäßig anfühlte. Da EVOH Wasser absorbiert (siehe Kapitel 2.2.1; Lee *et al.*, 2008; Baur *et al.*, 2007), könnten diese Unterschiede der Dicke vom unterschiedlichen Wassergehalt je nach Stelle herrühren.

Tabelle 4.1: Mittlere Dicke der Folien (n = 5)

(Co-)Polymer	Dicke [μm]
Cellophan	22,2 \pm 0,6
EVOH	58,2 \pm 11,1
Hochbarriere	51,8 \pm 0,9
PA/PE	67,8 \pm 0,6
PA/PP/PA/PP	102,1 \pm 0,7
PE-LD	79,0 \pm 6,0
PP	56,0 \pm 1,1
PP/PA/PP	79,5 \pm 2,6
PS	59,1 \pm 4,0
PVC	146,9 \pm 1,3

Die einzelnen Dicken der Schicht der Monopolymere bzw. der Schichten der Copolymere können Abbildung 4.1 bis Abbildung 4.10 entnommen werden. Unterschiede zur Gesamtdicke der Folien können so erklärt werden, dass die Schichtdicke je nach Position und Schnitt schwankt.

Bei zwei Folien ist die Angabe der Schichten durch den Hersteller nicht eindeutig auf die in der Aufnahme sichtbaren Schichten zuordenbar, nämlich Hochbarriere und PA/PP/PA/PP. Bei der Hochbarriere ist eine Schicht zwischen der EVOH- und der PP-Schicht zusätzlich zu erkennen als angegeben. Durch die Ähnlichkeit der zusätzlichen Schicht zu der PA-Schicht wird angenommen, dass zwischen der angegebenen EVOH- und PP-Schicht noch eine PA-Schicht liegt, also der Aufbau folgendermaßen ist: BO-PET/adh/PP/PA/EVOH/PA/PP. Bei PA/PP/PA/PP kann man zwei Schichten mehr sehen als angegeben. Da bei den dünneren Schichten die Unterscheidung zwischen PA und PP kaum

möglich war, wurde vom Hersteller folgender Schichtaufbau angegeben: PA/PP/PA/PP/PA/PP.

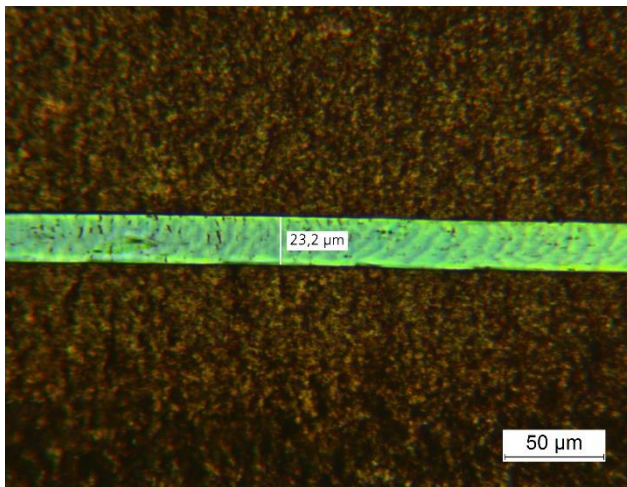


Abbildung 4.1: Cellophan, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

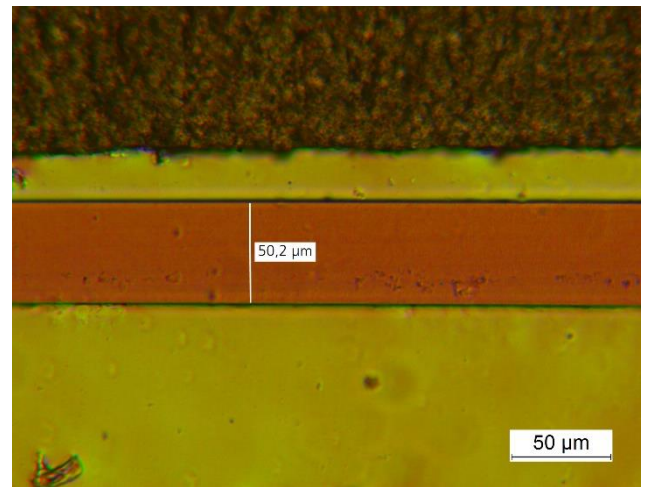


Abbildung 4.2: EVOH, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

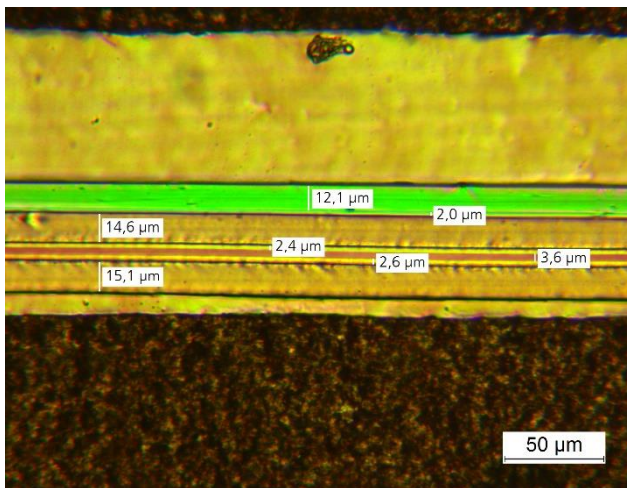


Abbildung 4.3: Hochbarriere, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

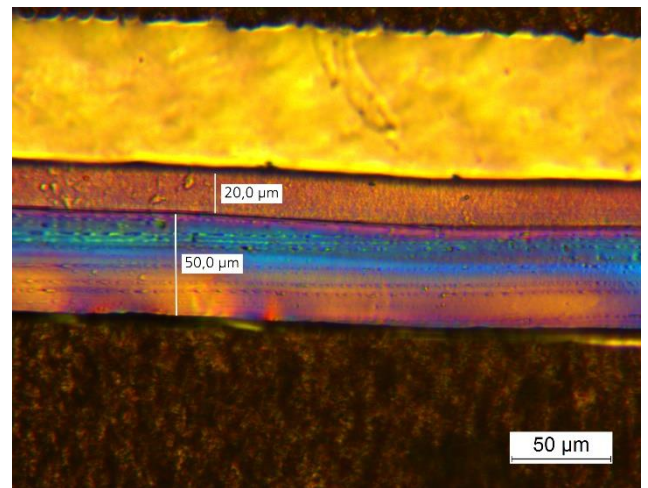


Abbildung 4.4: PA/PE, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

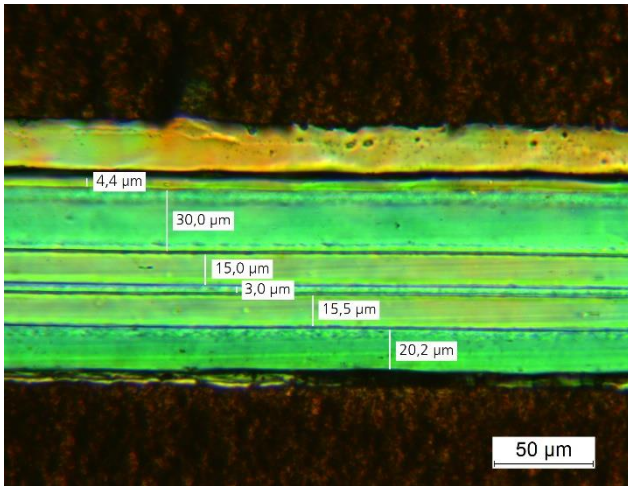


Abbildung 4.5: PA/PP/PA/PP, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

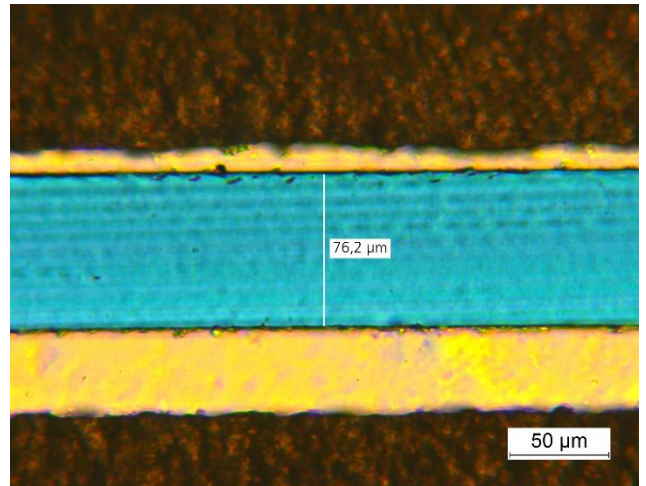


Abbildung 4.6: PE-LD, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

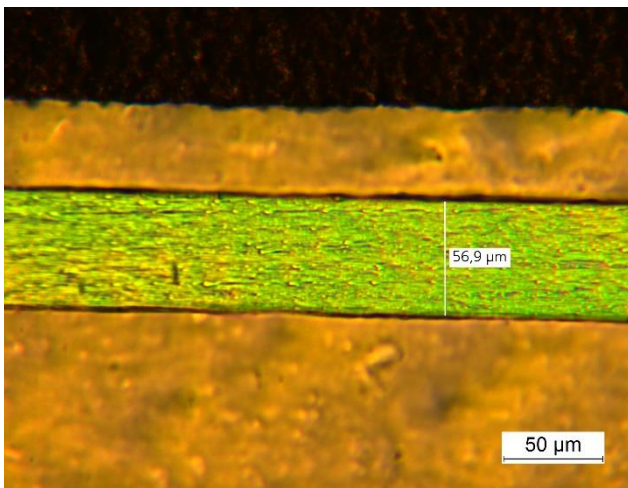


Abbildung 4.7: PP, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

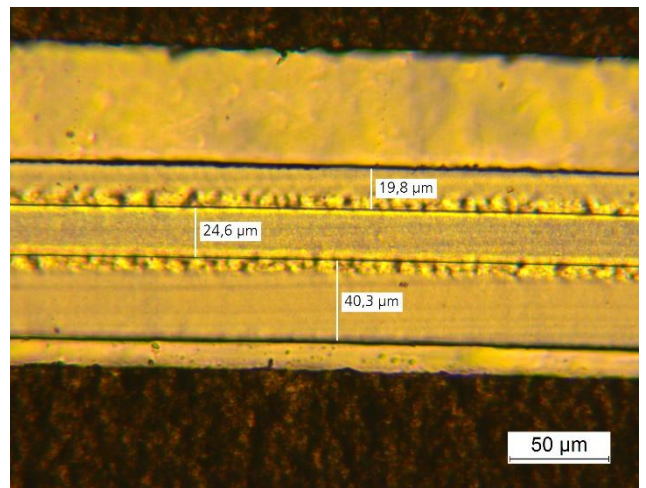


Abbildung 4.8: PP/PA/PP, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

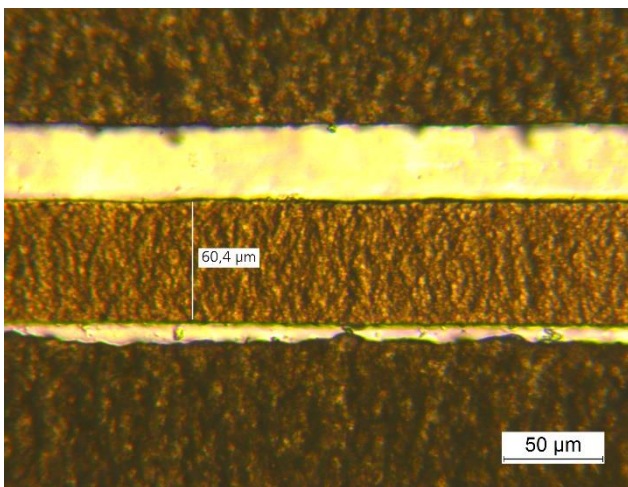


Abbildung 4.9 PS, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

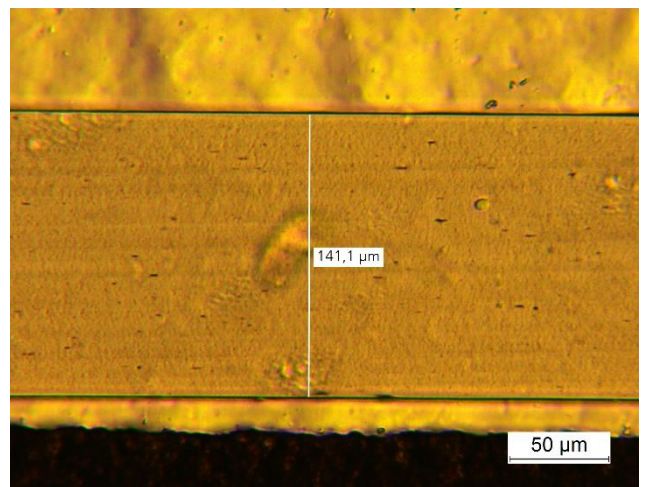


Abbildung 4.10: PVC, Durchlichtaufnahme, Mikrotomschnitt 20 µm

4.1.2 Lichtdurchlässigkeit (Transmission)

In Abbildung 4.11 sind die Lichtdurchlässigkeiten der Folien über der Wellenlänge aufgetragen. PS ist erst ab einer Wellenlänge von 650 nm zu über 90 % durchlässig. Dieses Polymer erschien optisch als einzige opaque. Auch bei hohen Wellenlängen weist die Folie die niedrigste Durchlässigkeit auf, bei 1000 nm beispielsweise im Mittel 91,0 %. Die Hochbarriere hat bei der Wellenlänge eine Durchlässigkeit von 92,5 %, alle anderen Folien zwischen 93 % und 94 %. Die für das PreSens relevanten Wellenlängen liegen bei $\lambda_{\text{Anregung Fluorophore}} = 505 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Emission Fluoreszenz}} = 650 \text{ nm}$ (siehe Kapitel 2.4.2). Bei der Wellenlänge von 505 nm ist wieder PS am wenigsten durchlässig mit durchschnittlich 87,7 %, bei allen anderen Folien ist hier die Durchlässigkeit $\geq 91,7 \%$. Die Durchlässigkeit bei 650 nm ist bei allen Folien $\geq 90,2 \%$, wobei PS wieder den geringsten Wert aufweist.

Da der Sauerstoffgehalt mit dem PreSens über die Fluoreszenzlebensdauer und nicht über die Fluoreszenzintensität gemessen wird, ist eine Trübung der Folie nicht relevant für die Messergebnisse (Huber, 2008). Es wurde aufgrund dieser Aussage die Annahme getroffen, dass die Art der Folie keinen Einfluss auf die Messmethode des PreSens aufweist. Die Auswertung der Lichtdurchlässigkeit aller Folienproben bestätigt dies und es wird daraus geschlossen, dass sämtliche in der Verpackungsindustrie übliche Folien für diese Art der Messung geeignet sind.

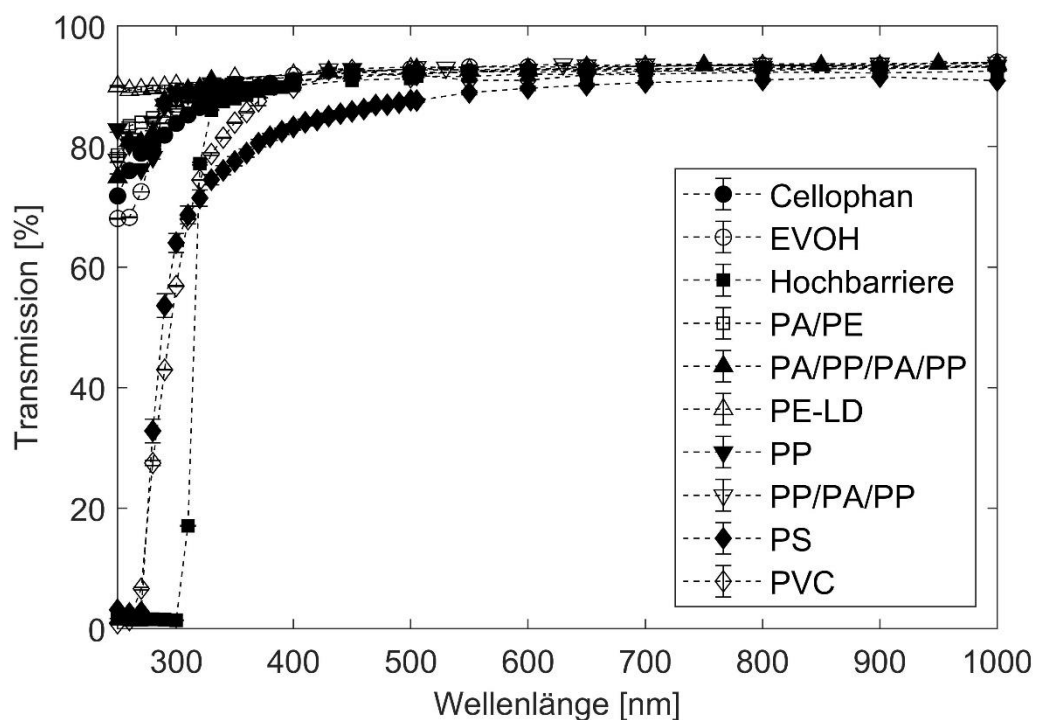


Abbildung 4.11: Mittlere Lichtdurchlässigkeit der Folien über der Wellenlänge zwischen 250 nm und 1000 nm (n = 2)

4.1.3 Kalorimetrie und Kristallinität

Als Beispielauswertungen wurden die Monofolien PP und PS ausgewählt, da hier die Übergänge gut zu erkennen sind. Die Kurve der PP-Probe (Abbildung 4.12) ist als Beispiel zur Auswertung der Schmelztemperatur und -enthalpie, die der PS-Probe (Abbildung 4.13) zur Ermittlung des Glasübergangs.

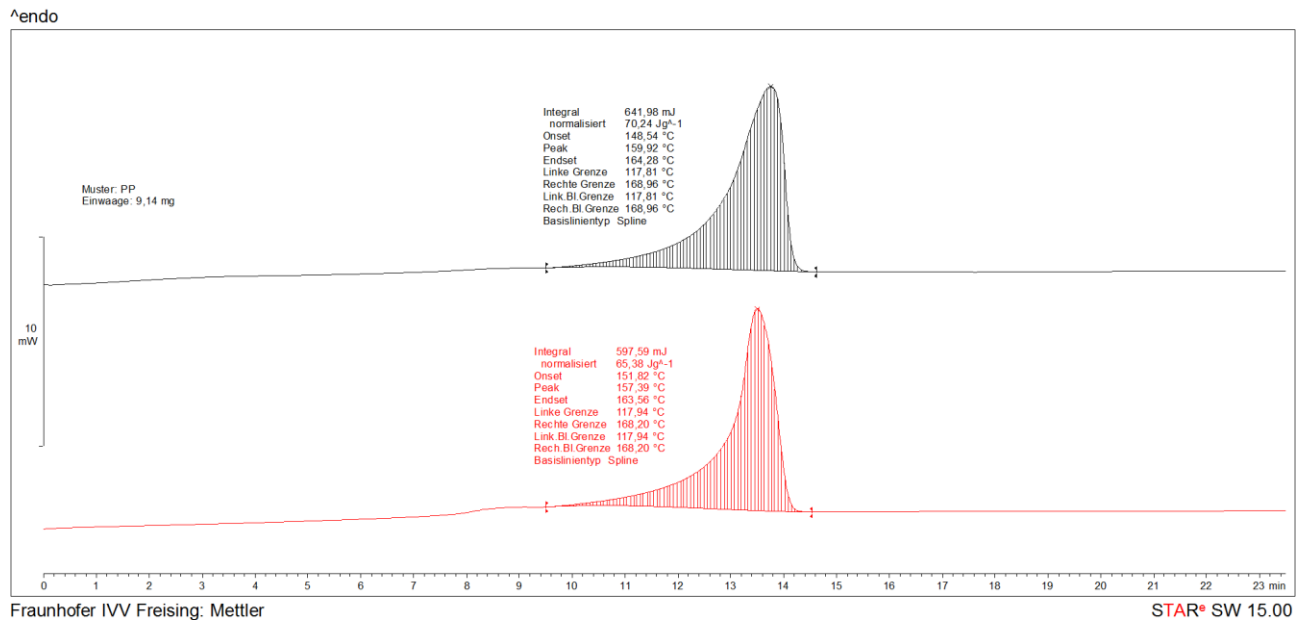


Abbildung 4.12: Auswertung des Schmelzpunkts und des Integrals bzw. der Schmelzenthalpie am Beispiel PP; schwarz: erster Heizlauf, rot: zweiter Heizlauf

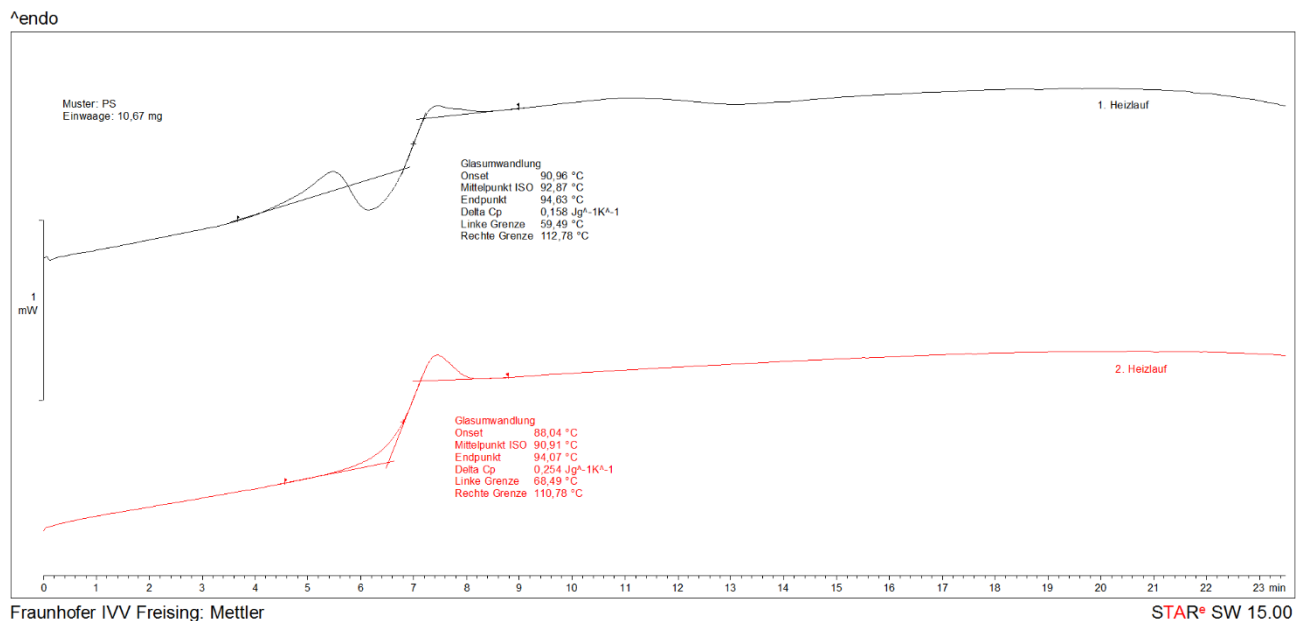


Abbildung 4.13: Auswertung des Glasübergangs am Beispiel PS; schwarz: erster Heizlauf, rot: zweiter Heizlauf

Sämtliche aus den DSC-Messungen ermittelten Werte sind in Tabelle 4.2 vermerkt. Falls für Daten andere Heizläufe als angegeben herangezogen wurden, ist dies hinter dem Wert

vermerkt. Die Werte wurden für die Schmelz- und Glasübergangstemperatur auf ganze Zahlen, für die Schmelzenthalpie und Kristallinität auf eine Nachkommastelle gerundet. Für EVOH mit einem Ethylengehalt von 32 % wurden leider keine Literaturwerte für die Schmelzenthalpie gefunden. Daher konnte für dieses Polymer keine Kristallinität berechnet werden. Cellophan wies, wie nach Bleisch *et al.* (2014) zu erwarten (siehe Kapitel 2.2.2), keinen Glasübergang und kein Schmelzen auf. Die einzelnen Schichten der Copolymere wurden mit Hilfe der Literaturwerte, siehe Tabelle 2.3, zugeordnet.

Unterschiede der gemessenen zu den Literaturwerten können vermutlich auf Einflussfaktoren und Fehler bei der Messung und Auswertung zurückgeführt werden. Nach Ehrenstein *et al.* (2003) könnte erstens schon die Probengewinnung einen Einfluss auf die Messung haben. Die Proben sollten schonend und ohne Deformation gewonnen werden, da ansonsten das Messergebnis deutlich beeinflusst werden kann. Teilweise musste nach dem Stanzen, v. a. bei Hart-PVC, die Folienprobe mit Hilfe einer Pinzette aus der Stanze entnommen werden. Hierbei könnte eine gewisse Verformung der Probe stattgefunden haben, die sich auf das Ergebnis auswirkt. Zweitens können sich die Messwerte durch eine Wasseraufnahme des Polymers ändern. Dadurch nähert sich die Basislinie erst ab 100 °C dem Wert, den diese ohne einen Wassergehalt aufweisen würde. Allerdings kann bis 150 °C Wasser austreten, weil Wasser sich gut an das Polymer bindet und nicht ungehindert aus dem Probeninneren hindurchdiffundieren kann. Die Kristallinität wird zwar nicht an sich beeinflusst, jedoch ist die Einwaage durch das aufgenommene Wasser höher, was zu einer Verfälschung der Auswertung führt. Zu den Polymeren, die Wasser aufnehmen, gehören z. B. PA und EVOH. Drittens wurde bezüglich der Einwaage und der Heizrate jede Folienprobe unabhängig von den thermischen Effekten gleichbehandelt. Zur Ermittlung des Glasübergangs ist sowohl eine größere Einwaagemenge als auch eine höhere Heizrate als beim Vorgang des Schmelzens vorteilhaft. Dies wurde aber deshalb nicht berücksichtigt, damit die Kurven miteinander vergleichbar sind. Viertens wurden die Auswertegrenzen manuell gesetzt. Daher können sowohl beim Glasübergang die Tangenten als auch beim Schmelzen die Basislinie falsch angesetzt worden sein und zu abweichenden Ergebnissen geführt haben. Dies wird hauptsächlich durch unsaubere Basislinien aufgrund von Verschmutzung oder Alterung der Messzelle hervorgerufen. Um dies zu vermeiden, kann eine Basislinie mit einem leeren Tiegel aufgenommen werden und von der Messkurve abgezogen werden.

Tabelle 4.2: Experimentelle Glasübergangstemperatur (Mittelpunktstemperatur der Glasübergangsstufe aus 2. Heizlauf), Schmelztemperatur (Endtemperatur der Schmelzkurve aus 2. Heizlauf) und nicht auf Probengröße normalisierte Schmelzenthalpie (Integral der Schmelzkurve aus 1. Heizlauf) der (Co-)Polymere

(Co-)Polymer	Schicht des Copolymers	Glasübergangstemperatur T_g [°C]	Schmelztemperatur T_m [°C]	Schmelzenthalpie ΔH_m [mJ]	Kristallinität α [%]
Cellophan	-	-	-	-	-
EVOH	-	39 (1. Heizlauf)	178	628,5	
Hochbarriere	PP	-	149	184,0	19,8
	EVOH	37 (1. Heizlauf)	178 (1. Heizlauf)	31,5	
	PA	46	195 (1. Heizlauf)	12,4	5,7
	PET	72 (1. Heizlauf)	253	116,2	25,7
PA/PE	PE	-	106	344,6	25,4
	PA6	40 (1. Heizlauf)	217	148,7	28,5
PA/PP/PA/PP	PP	-	149	169,8	17,6
	PA6	45 (1. Heizlauf)	222	209,3	23,8
PE-LD	-	-	109	700,3	26,4
PP	-	-	164	642,0	33,9
PP/PA/PP	PP	-	143	202,3	21,0
	PA6	-	185	72,1	13,2
PS	-	91	-	-	
PVC	-	72	-	-	

4.1.4 Sauerstoffdurchlässigkeit (Permeabilität)

In Abbildung 4.14 ist der Sauerstoffpartialdruck der oberen Messkammer über der Zeit bei den Folien aufgetragen. Der Sauerstoffpartialdruck hat bei der PA/PE-Folie (a) stärker zugenommen als bei der PA/PP/PA/PP-Probe. Der Verlauf der Messwerte ist von Anfang bei beiden Proben ungefähr linear. Eine Durchbruchzeit bis zu diesem stationären Zustand kann nicht erkannt werden. Die Durchbruchzeit unterscheidet sich nach DIN 53380-5:2014 je nach Polymer und Dicke zwischen Sekunden und Tagen. Möglicherweise ist die Durchbruchzeit in Relation zur Messdauer sehr kurz und kann deshalb auf den Diagrammen nicht erkannt werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Messdauer insgesamt zu kurz war und deshalb der stationäre Zustand nicht erreicht wurde, da nach Bleisch *et al.* (2014) schon vor der Durchbruchzeit Sauerstoff durch die Folie permeiert. Um dies auszuschließen, sollte bei weiteren Versuchen zur Permeation mit diesen oder anderen wenig sauerstoffdurchlässigen Folien eine längere Messdauer angedacht werden. Da aber bei

den Berechnungen zur Durchlässigkeit (siehe unten) die Werte annähernd der theoretischen Durchlässigkeit entsprechen und die Verläufe der Messdaten linear sind, ist eine zu kurze Messdauer eher unwahrscheinlich.

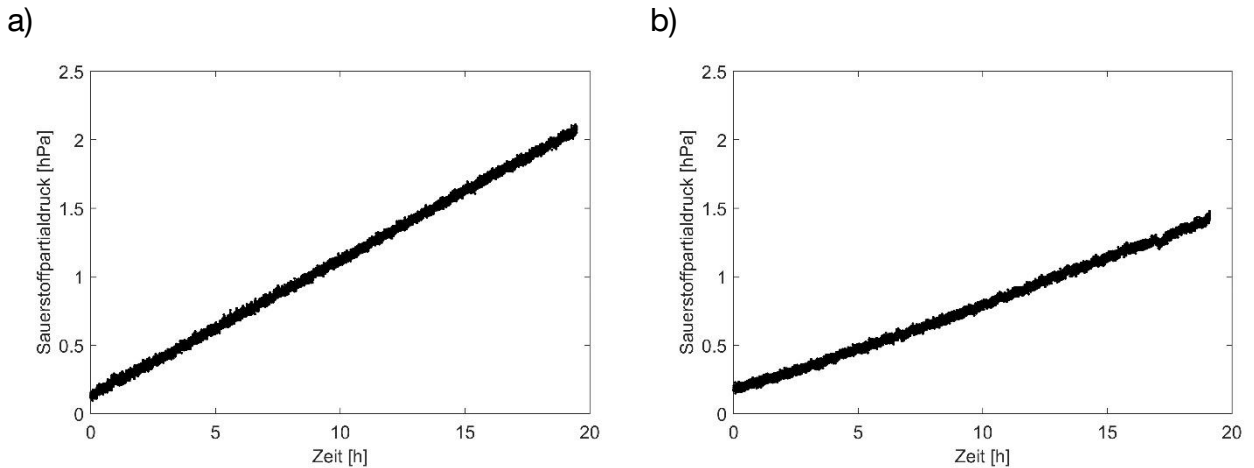


Abbildung 4.14: Sauerstoffpartialdruck über der Zeit der Permeationsmessungen der Copolymere a) PA/PE und b) PA/PP/PA/PP

Tabelle 4.3 zeigt die berechneten Werte der gemessenen und der theoretischen Durchlässigkeit der Verbundfolien. Die beiden Werte unterscheiden sich nicht sehr voneinander. Unterschiede können daher kommen, dass drei Werte aus den Messpunkten ausgesucht wurden und daraus der Mittelwert gebildet wird. Falls diese Messpunkte z. B. alle Ausreißer nach unten waren, könnte eine Abweichung nach unten ermittelt worden sein. Außerdem könnten Messfehler des Sauerstoffmessgeräts PreSens durch eine ungenaue Kalibrierung, ungenaue Temperaturmessungen, da diese nicht direkt am Sensor spot gemessen wurde, eine Veränderung des Luftdrucks, oder ähnliches zu einer Abweichung des Messwertes geführt haben (siehe dazu im Detail Kapitel 4.2).

Tabelle 4.3: Mittlerer ermittelter Permeationskoeffizient in der stationären Phase der Folien (n = 3) und ermittelter theoretischer Permeationskoeffizient

(Co-)Polymer	Durchlässigkeit $\left[\frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}} \right]$	Theoretische Durchlässigkeit
		$\left[\frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}} \right]$
PA/PE	$40,25 \pm 1,25$	48,97
PA/PP/PA/PP	$22,86 \pm 1,14$	28,12

4.2 Messgenauigkeit des Sauerstoffmessgeräts PreSens

4.2.1 Atmosphärischer Sauerstoffgehalt

Die mit dem PreSens gemessenen Sauerstoffgehalte der Luft sind in Tabelle 4.4 eingetragen. Zusätzlich ist der berechnete Sauerstoffgehalt als Referenzwert aufgeführt. Die mit dem PreSens ermittelten Werte durch die Folienproben schwanken um den Mittelwert 20,05 % v/v, wobei der geringste um 0,10 % v/v und der höchste um 0,12 % v/v absolut sowie relativ jeweils um 0,5 % und 0,6 % abweichen. Auch das Ergebnis der Messung durch die Quarzglasscheibe liegt um 0,04 % v/v absolut sowie relativ um 0,2 % vom Mittelwert der gesamten Folienproben entfernt.

Tabelle 4.4: Mittlerer atmosphärischer Sauerstoffgehalt mit dem PreSens durch eine Glasscheibe (n = 20), durch jeweilige Folienprobe (jeweils n = 10) und durch sämtliche Folienproben (n = 100)

(Co-)Polymer	Sauerstoffgehalt [% v/v]
Referenzwert (berechnet)	20,62
Quarzglasscheibe	20,09 ± 0,29
Sämtliche Folienproben	20,05 ± 0,17
Cellophan	20,17 ± 0,15
EVOH	20,05 ± 0,14
Hochbarriere	20,13 ± 0,13
PA/PE	20,00 ± 0,17
PA/PP/PA/PP	20,15 ± 0,22
PE-LD	19,97 ± 0,15
PP	19,99 ± 0,15
PP/PA/PP	19,95 ± 0,13
PS	20,06 ± 0,17
PVC	20,01 ± 0,19

Zwischen den Mittelwerten der Quarzglasscheibe und sämtlicher Folienproben war kein signifikanter Unterschied ermittelbar ($P < 0,05$). Zudem wurde zwar ein signifikanter Unterschied der mittleren Sauerstoffgehalte der einzelnen Folien untereinander festgestellt, $F(9,90) = 2,35$; $p = 0,0198$, allerdings unterschieden sich beim Post-Hoc-Test keine Mittelwerte voneinander. Dies könnte auf einzelne Ausreißer in den Messungen zurückzuführen sein, auf die die Varianzanalyse „empfindlicher“ reagiert als der Tukey-HSD-Test. Da Varianzhomogenität gegeben war, kann man davon ausgehen, dass die Sorte der Folie keinen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse des PreSens hat. Dies untermauert ein weiteres Mal diese Erwartung, die schon in Kapitel 4.1.2 zur Lichtdurchlässigkeit bestätigt wurde.

Die Unterschiede zwischen dem errechneten Referenzwert und allen Messungen mit dem PreSens (Quarzglas und Folien) betragen absolut mindestens 0,45 % v/v bis maximal 0,67 % v/v bzw. relativ jeweils 2,2 % bis 3,2 %. Damit sind die mit dem PreSens ermittelten Werte signifikant ($P < 0,001$) unterschiedlich zum Referenzwert. Dies könnte damit erklärt werden, dass bei der Erstkalibrierung, die bei diesem Versuch angewandt wurde, als wahrer Sauerstoffwert 100 % a. s. angenommen wurde. Dies entspricht einem Sauerstoffgehalt von 20,95 %. Da der Sauerstoffgehalt in Räumen und bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit variiert, wurde nachträglich aus den Messwerten Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Luftdruck ein Referenzwert für den „wahren“ Sauerstoffgehalt im Versuchsraum berechnet (siehe Tabelle 4.4). Dieser unterscheidet sich absolut um 0,33 % v/v und relativ um 1,6 % von dem Kalibrierungswert, daher kann eine Abweichung der durch das PreSens gemessenen Sauerstoffanteile schon von der Kalibrierung kommen. Vermieden werden könnte dies, indem man Prüfgase mit definiertem Sauerstoffgehalt zur Kalibrierung anwendet.

Zudem konnte bei der Erstkalibrierung durch die Quarzglasscheibe nicht kontrolliert werden, ob in der Messzelle Überdruck durch die Begasung herrscht. Da der Druck die Messung des PreSens beeinflusst, könnte die Kalibrierung bei 0 % v/v Sauerstoff fehlerhaft sein und abweichende Messergebnisse verursacht haben. Einen eventuellen Überdruck in der Messzelle nach der Begasung ließe sich bemerken, wenn zur Kalibrierung des Spots und Messung mit dem PreSens eine Folie eingespannt wird. Bei einem in der Messzelle herrschenden Überdruck wird dies an der Folie sichtbar. Durch kurzes Öffnen eines Gashahns, sodass keine Luft von außen eindringt, kann etwas Luft entweichen und somit der Überdruck beseitigt werden. Dies wurde bei der modifizierten Kalibrierung und bei den Messungen variierender Sauerstoffanteile durch die Folien berücksichtigt. Für weitere Versuche sollte dies in jedem Fall sowohl bei der Kalibrierung als auch bei Messungen berücksichtigt werden.

Eine Fehlerquelle könnte außerdem die automatische Temperaturmessung sein, wobei die Temperatur in der Luft neben der Messzelle gemessen wurde. Durch Temperaturschwankungen konnten Schwankungen in den Messwerten beobachtet werden. Dies könnte sowohl schon von der Kalibrierung herrührend als auch bei der Messung selbst Abweichungen der Messwerte vom wahren Sauerstoffanteil verursachen. Da die Temperatur auch manuell im PreSens eingestellt werden kann, könnte man zur Vermeidung dieser Fehlerquelle die Oberfläche der Folie oberhalb des Spots kurz vor der eigentlichen Sauerstoffmessung messen. Dies wurde bereits für den Lagerversuch (Kapitel 3.5.2) beherzigt und sollte ebenfalls für folgende Studien bedacht werden.

Möglichkeiten, die zu einer Abweichung der Messwerte untereinander führen könnten, sind die Tatsache, dass der Lichtsensor manuell mittig zum Spot auf das Quarzglas oder die Folie gehalten wird. Dabei könnte es problematisch sein, dass das Lichtsignal nicht immer auf die gleiche Stelle fällt, da der Sensorspot an verschiedenen Stellen evtl. unterschiedlich kalibriert werden müsste. Zudem hat der Winkel, mit dem das Lichtsignal auf den Sensorspot fällt, einen Einfluss auf das Messergebnis, wobei nach Augenmaß vermutlich jedes Mal mit einem anderen Einfallswinkel gemessen wird. Noch ein Faktor könnte das einfallende Licht von außen sein. Je nach Tageslicht oder künstlicher Lichtquelle könnte es die Fluoreszenz beeinflussen. Eine Vermeidung dieser Fehlerquelle durch beispielsweise einer Abdeckung mit Loch für die Messung erscheint eher schwierig und nicht alltagstauglich.

4.2.2 Variierender Sauerstoffgehalt und Erstkalibrierung

Zur Überprüfung, wie sich die Messgenauigkeit des PreSens mit Erstkalibrierung für unterschiedliche Sauerstoffgehalte verhält, wurden Sauerstoffanteile von 0 % v/v bis 100 % v/v im Abstand von 10 % v/v ausgewählt. Zum Vergleich der PreSens-Messung wurden als „wahre“ Sauerstoffanteile Messergebnisse mit dem Krüss-Sensor herangezogen, diese werden im Folgenden als Referenzwert bezeichnet. Die Ergebnisse der einzelnen Folien sind in Abbildung 4.15 sowie aller Folienproben zusammengefasst in Abbildung 4.16 im Vergleich zum Krüss-Sensor aufgetragen. Auffallend ist sofort, dass sämtliche Werte des PreSens nur unwesentlich zwischen den Folien abweichen, jedoch immer stärker mit steigendem Sauerstoffgehalt vom Referenzwert. Es wurde bereits gezeigt, dass die Art der Folie sich nicht auf das Messergebnis des PreSens auswirkt (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.2.1), weshalb der statistische Unterschied zum Referenzwert nur vom Mittelwert sämtlicher Proben ermittelt wurde. Ab einem Sauerstoffgehalt von 30 % v/v ist ein signifikanter Unterschied zwischen dem PreSens- und dem Referenzwert (absolut: 0,5 % v/v; relativ: 1,6 %) erkennbar, wobei dieser immer deutlicher mit steigendem Sauerstoffgehalt wird bis zur maximalen Abweichung bei 100 % v/v (absolut: 9,9 % v/v; relativ: 9,9 %).

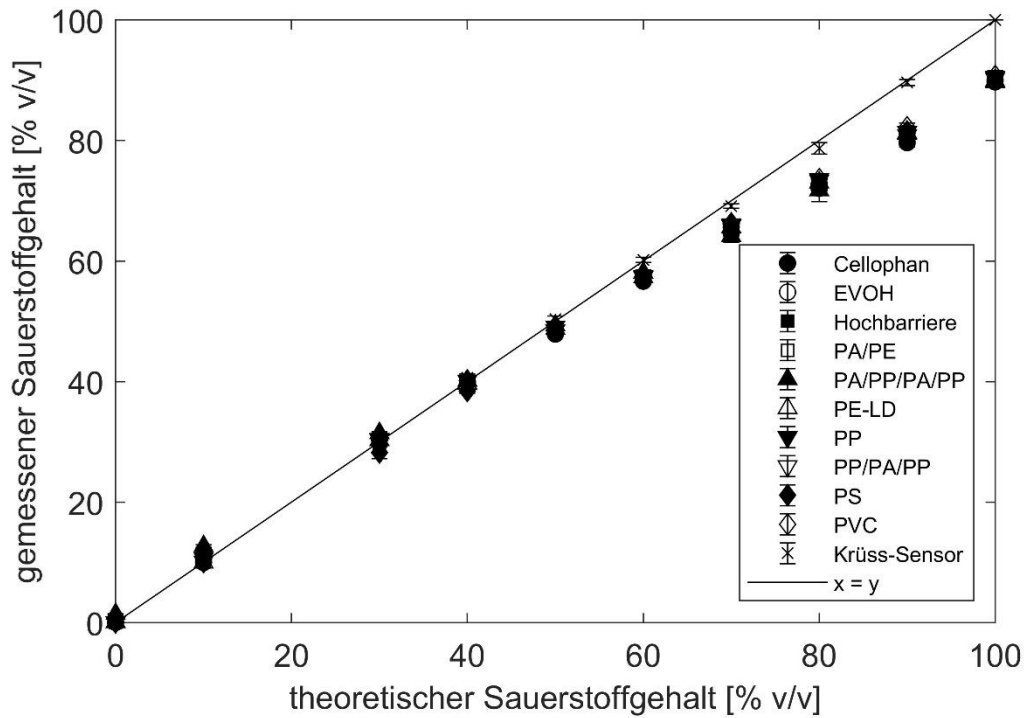


Abbildung 4.15: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor ($n = 20$) und dem PreSens durch die jeweilige Folie ($n = 10$) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt

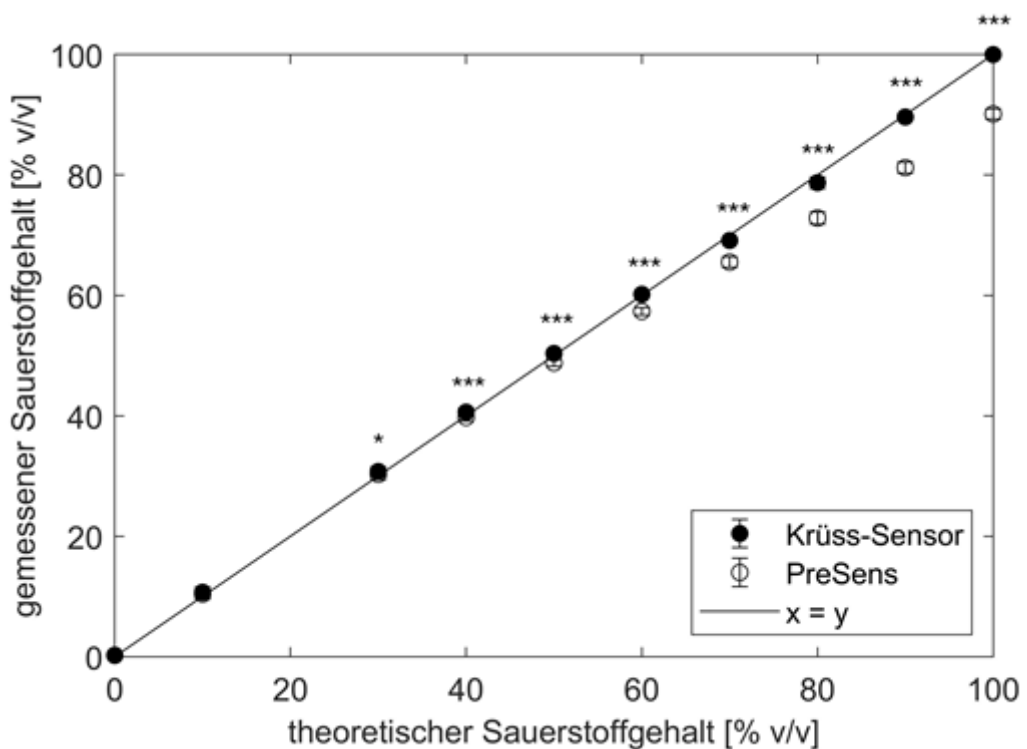


Abbildung 4.16: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor ($n = 20$) und mit dem PreSens sämtlicher Folienproben ($n = 100$) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt

Indizes geben einen signifikanten Unterschied zwischen den gemessenen Sauerstoffgehalten des Krüss-Sensors und des PreSens an: * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$.

Die mit dem Sauerstoffanteil steigenden Abweichungen können hauptsächlich wieder auf die Kalibrierungsdaten (Erstkalibrierung) zurückgeführt werden. Einige Gründe, wie falscher Referenzwert für Sauerstoffgehalt der Luft und unzureichender Druckablass nach Begasung, wurden dazu in Kapitel 4.2.1 genannt. Zusätzlich dürfte der Kalibrierpunkt von Bedeutung sein. Da die Erstkalibrierung als Zweipunktkalibrierung bei 0 % v/v und 100 % a. s., also 20,95 % v/v, durchgeführt wurde, könnte es sein, dass die Messwerte hauptsächlich in den Bereichen dieser Punkte passend korrigiert werden. Da der obere Bereich durch die Erstkalibrierung nicht abgedeckt wurde, die steigende Abweichung damit erklärt werden. Daher wurden Überlegungen angestellt, für weitere Messungen andere Kalibrierpunkte auszuwählen, sodass der jeweilige relevante Messbereich zur verbesserten Korrektur der Ergebnisse abgedeckt wird.

Zusätzlich bedacht werden sollte, dass die vom Krüss-Sensor ermittelten Sauerstoffanteile ebenso Fehlerabweichungen enthalten können. Laut Hersteller ist die Abweichung größer, je mehr Sauerstoff vorhanden ist. Die Genauigkeit des Krüss-Sensors wird wie folgt angegeben: $\pm 0,001$ % v/v (< 1 % v/v); $\pm 0,01$ % v/v (< 6 % v/v); $\pm 0,1$ % v/v (< 35 % v/v) und $\pm 0,4$ % v/v (> 35 % v/v) (A. Krüss Optronic GmbH). Daher könnte ein Unterschied größer erscheinen, als er in Wahrheit ist.

4.2.3 Variierender Sauerstoffgehalt und modifizierte Kalibrierung

Aufgrund einer neueren Forschungsarbeit gibt es Hinweise darauf, dass ein mikrobieller Verderb bei Fleisch bzw. Geflügelfleisch durch eine Abnahme des Sauerstoffgehalts innerhalb der MAP-Verpackung mit hohem Anfangssauerstoffanteil ermittelt werden könnte (Höll *et al.*, 2016). Da sich außerdem bei der Studie von Franke *et al.* (2017) ein Sauerstoffanteil von 70 % v/v beim Verpacken des Fleisches auf den Verderb auswirkte, wurde für diesen Versuch ein Messbereich von 40 % v/v bis 70 % v/v ausgesucht. Außerdem wurde mit modifizierter Kalibrierung gemessen, damit der zweite Kalibrierpunkt (70 % v/v) im relevanten Messbereich liegt, um evtl. auftretende Abweichungen, die in Kapitel 4.2.2 beobachtet wurden, dadurch ausschließen zu können. Außerdem wurde die Messung auf zwei Folienproben beschränkt, da diese für die Lagerversuche vorgesehen waren und ein Einfluss auf das Messergebnis des PreSens bereits ausgeschlossen werden konnte.

Abbildung 4.17 zeigt die Messungen mit dem PreSens durch die einzelnen Folienproben im Vergleich zu denen mit dem Krüss-Sensor. In Abbildung 4.18 sind die Mittelwerte aus beiden Folienproben im Vergleich zum Krüss-Sensor aufgetragen.

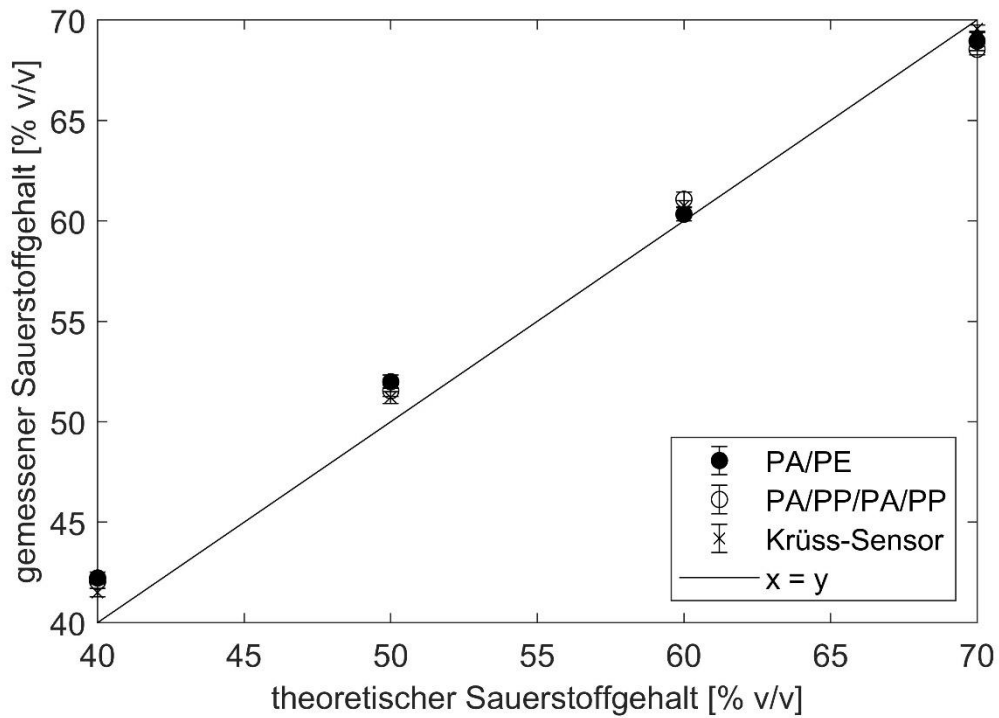


Abbildung 4.17: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor (n = 4) und dem PreSens durch die jeweilige Folie (n = 10) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt

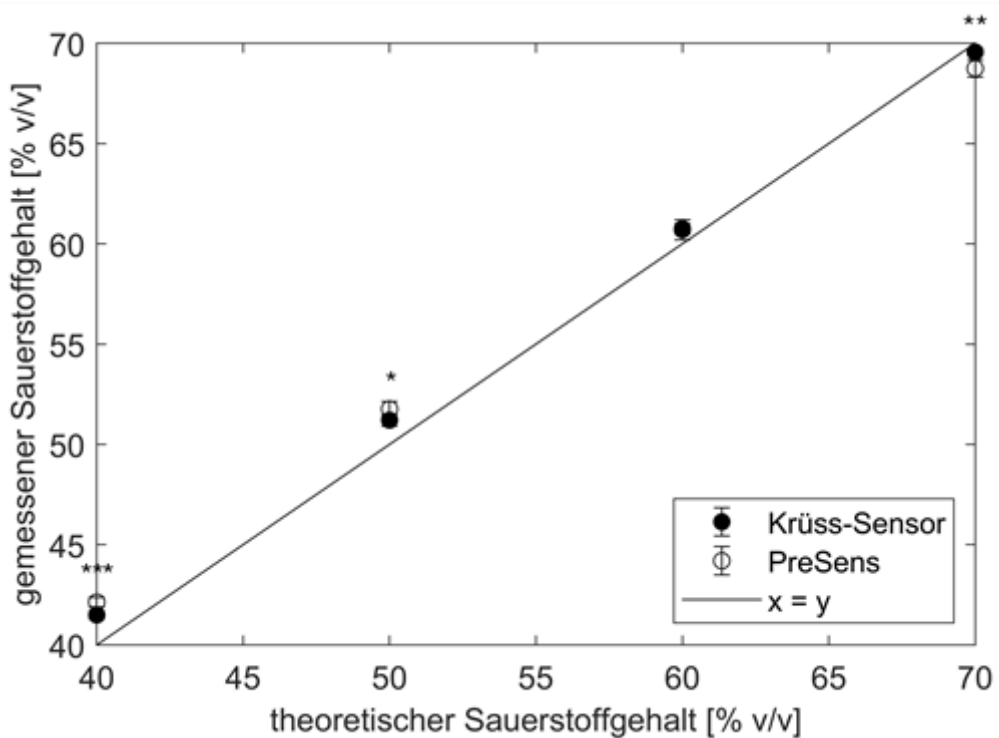


Abbildung 4.18: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem Krüss-Sensor (n = 4) und mit dem PreSens beider Folienproben (n = 20) über dem theoretischen Sauerstoffgehalt

Indizes geben einen signifikanten Unterschied zwischen den gemessenen Sauerstoffgehalten des Krüss-Sensors und des PreSens an: * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$.

Im Vergleich zum vorhergehenden Versuch (siehe Kapitel 4.2.2) ist zu sehen, dass die Werte nicht stark voneinander abweichen. Durch die unterschiedlichen Signifikanzniveaus kann außerdem statistisch gezeigt werden, dass die Unterschiede im relevanten Messbereich von 70 % v/v bis 50 % v/v weniger stark ausgeprägt sind als bei den Messungen mit Erstkalibrierung. Bei 60 % v/v ist sogar keine signifikante Abweichung festgestellt worden, was für die Ermittlung des Verderbs von Fleisch im Lagerversuch (Kapitel 4.2.5) vorteilhaft ist. Bei einer Lagertemperatur von 4 °C wurde ein Absinken des Sauerstoffgehalts, der auf Verderb von Geflügelfleisch zurückzuführen ist, auf ein Minimum von 60,0 % v/v (ausgehend von 76,4 % v/v) festgestellt (Höll *et al.*, 2016). Dies bestärkt die Annahme, dass eine für den Messbereich spezifische Kalibrierung die Messgenauigkeit verbessern kann. Im Rahmen weiterführender Experimente sollten unterschiedliche Kalibrierpunkte hinsichtlich der Auswirkung auf die Messgenauigkeit untersucht werden. Falls sich eine starke Korrelation bestätigen sollte, könnten Überlegungen angestellt werden, ob für jeden Messbereich eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden sollte. Andere Gründe für Abweichungen, die schon für die Erstkalibrierung genannt wurden (Kapitel 4.2.1), z. B. ungenaue Temperaturmessung treffen ebenso zu. Genauere Ergebnisse als mit der Erstkalibrierung waren zu erwarten, da bei der modifizierten Kalibrierung sowie bei den Messungen selbst auf einen Druckausgleich nach der Begasung geachtet wurde. In diesem Versuch schien dies nicht unbedingt die Messgenauigkeit allgemein zu verbessern (z. B. bei 40 % v/v hoch signifikant unterschiedlich), sondern mehr der Bereich des Kalibrierpunkts. Um eine signifikante Auswirkung des Drucks innerhalb der Messzelle auf die Sauerstoffwerte bestätigen bzw. deren Ausmaß einschätzen zu können, sollten weitere Versuche hierzu angestellt werden.

4.2.4 Entwicklung der Gaszusammensetzung bei versiegelten Packungen

Wie in Kapitel 4.2.3 bereits erläutert, wurde ein Sauerstoffgehalt von 70 % v/v und ein Kohlenstoffdioxidanteil von 30 % v/v als Gaszusammensetzung für den Kopfraum der Verpackung bei diesem Versuch aufgrund neuerer Forschungsarbeiten zu MAP von Geflügelfleisch ausgewählt (Höll *et al.*, 2016; Franke *et al.*, 2017). Die Lagerdauer von 10 Tagen und -temperaturen von 4 °C und 10 °C wurden nach denselben Forschungsarbeiten sowie nach Literatur zu Verderb von Geflügelfleisch entschieden (Weber, 2003), siehe auch Kapitel 2.3.1. Demnach ist Fleisch bei einer Lagertemperatur von 4 °C nach 6 bis 10 Tagen, bei 10 °C nach 2 bis 2,5 Tagen verdorben. Es wurden zur Kontrolle der Dichtigkeit und des Sauerstoffeintritts durch Permeation in die Packungen leere Verpackungen gelagert. Zur Gewährleistung einer besseren Übersichtlichkeit werden die Messergebnisse der befüllten Packungen mit Fleisch in einem separaten Kapitel (4.2.5) ausgewertet und diskutiert.

Die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit wurden in beiden Lagerorten, 10 °C-Klimaschrank und 4 °C-Klimaraum, kontrolliert sowie jeweils in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 über der Lagerzeit aufgetragen. Bei beiden Verläufen des 10 °C-Klimaschranks sind deutliche Schwankungsspitzen erkennbar. Diese rühren daher, dass bei der Messung des Sauerstoffgehalts die Schranktür geöffnet sein musste, um eine Aufwärmung der Verpackungen so gering wie möglich zu halten. Dadurch konnte trotz der Bemühung, so kurz und so wenig wie möglich die Schranktür zu öffnen, Raumluft in den Klimaschrank eindringt. Die Kurven des Klimaraums sind zwar deutlich schwankender, aber ohne derartige Spitzenwerte. Der Anstieg der Temperatur erschwerte zusätzlich die Sauerstoffmessung mit dem PreSens, da bei diesem Versuch die Temperatur manuell nach vorheriger Ermittlung eingegeben wurde. Dadurch schwankten die Werte stärker als normal. Um solche Temperaturspitzen bzw. Erwärmungen der Packungen zu vermeiden, sollten für zukünftige Versuche nach Möglichkeit besser Klimaräume verwendet werden.

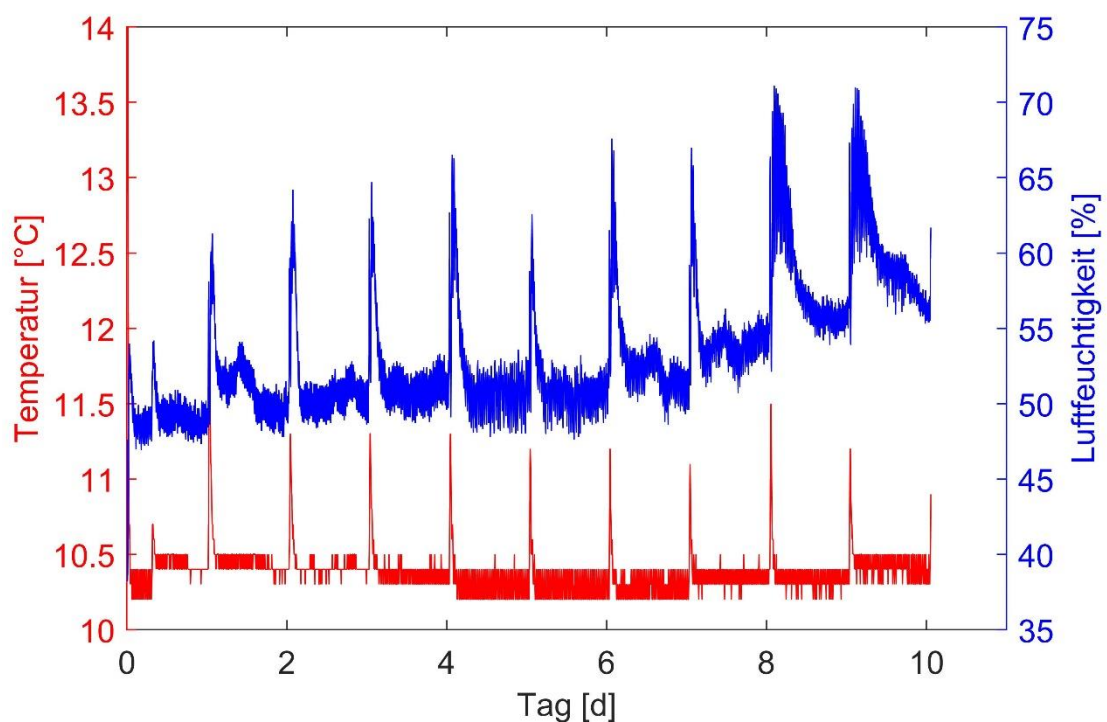


Abbildung 4.19: Temperatur und Luftfeuchtigkeit über die Tage der Aufzeichnungsdauer, Aufzeichnung des Datenloggers alle fünf Minuten über zehn Tage, 10 °C-Klimaschrank

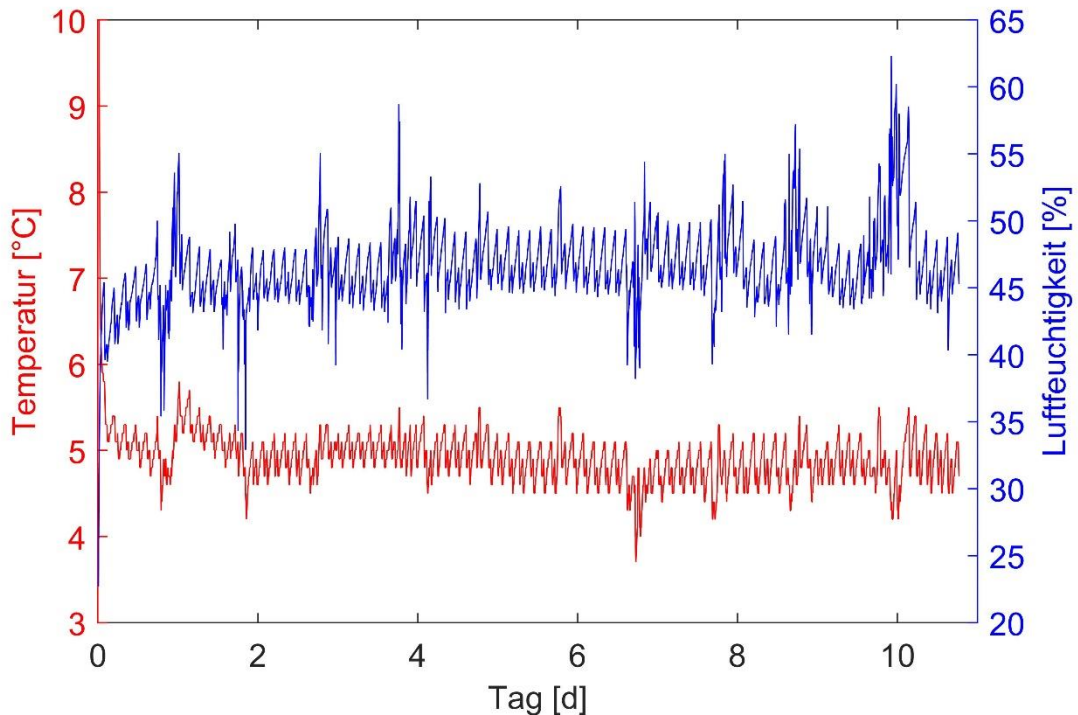


Abbildung 4.20: Temperatur und Luftfeuchtigkeit über die Tage der Aufzeichnungsdauer, Aufzeichnung des Datenloggers alle fünf Minuten über zehn Tage, 4 °C-Kühlraum

In Abbildung 4.21 sind zunächst die Entwicklungen der absoluten Gaszusammensetzungen der leeren Packungen zu erkennen. Als Referenzwert wurden wieder die Messergebnisse des Krüss-Sensors herangezogen. Zusätzlich wurden Diagramme erstellt, in denen der Sauerstoffwert, der am Tag des Verpackens gemessen wurde (Tag 0), jeweils von den Werten am Tag der Messung (Tag x) abgezogen wurde (Abbildung 4.22). Hiermit sollten Unterschiede der Anfangssauerstoffgehalte, die durch den Gasmischer zustande kamen, ausgeschlossen werden.

Es ist deutlich zu beobachten, dass der Sauerstoffanteil im Kopfraum leerer Verpackungen kaum zunimmt. Bei der Verpackungsart PE (Abbildung 4.22 (b)) hat sich der Sauerstoffgehalt nicht verändert, da durch die EVOH-Schicht in der Schale und die PA-Schicht in der Deckfolie kaum Sauerstoff permeieren dürfte. Für die Verpackungsart PP (Abbildung 4.22 (a) und (c)) konnte ein leichter Anstieg an Sauerstoff verzeichnet werden. Die Veränderung war bei 4 °C (a) um 2,5 % v/v (Krüss) bzw. 3,2 % v/v (PreSens), bei 10 °C (c) um 2,7 % v/v (Krüss) bzw. 3,0 % v/v (PreSens). Dies kann so erklärt werden, dass die Schale nur aus PP ohne Barrierschicht besteht. Bei Kühlschranktemperaturen ist zwar die Gasdurchlässigkeit von Polymeren deutlich geringer als bei 20 °C (Buchner, 1999; Lee *et al.*, 2008), siehe dazu auch Kapitel 2.2.1, sollte jedoch dennoch berücksichtigt werden. Weitergehende Studien sollten entweder mit Barrierefolien und -schalen arbeiten, sodass ein Sauerstoffeintritt

während der Lagerung nahezu ausgeschlossen werden kann, oder es sollten Permeationsberechnungen für die gesamte Verpackung durchgeführt werden. Mit Permeationsberechnungen könnten die Messergebnisse korrigiert werden, sodass ein Einfluss durch Permeation bei einer Sauerstoffabnahme in Verpackungen mit Fleisch eliminiert wird.

Nur wenige Messpunkte des PreSens und des Krüss-Sensors sind signifikant unterschiedlich. Bei 10 °C könnten diese Unterschiede in der Art der Messung begründet liegen. Dadurch, dass sich die Verpackungen durch eine Öffnung der Klimaschranttür während der Messung mit dem PreSens leicht erwärmten und die Temperatur davor manuell eingegeben wurden, schwankten die Werte stärker als normal. Daher wäre, wie oben erwähnt, eine Lagerung der Verpackungen in einem Klimaraum zu einer einfacheren und präziseren Messung mit dem PreSens von Vorteil. Die Werte des Krüss-Sensors waren davon nicht betroffen, da diese Messmethode von der Temperatur in der Verpackung unabhängig ist.

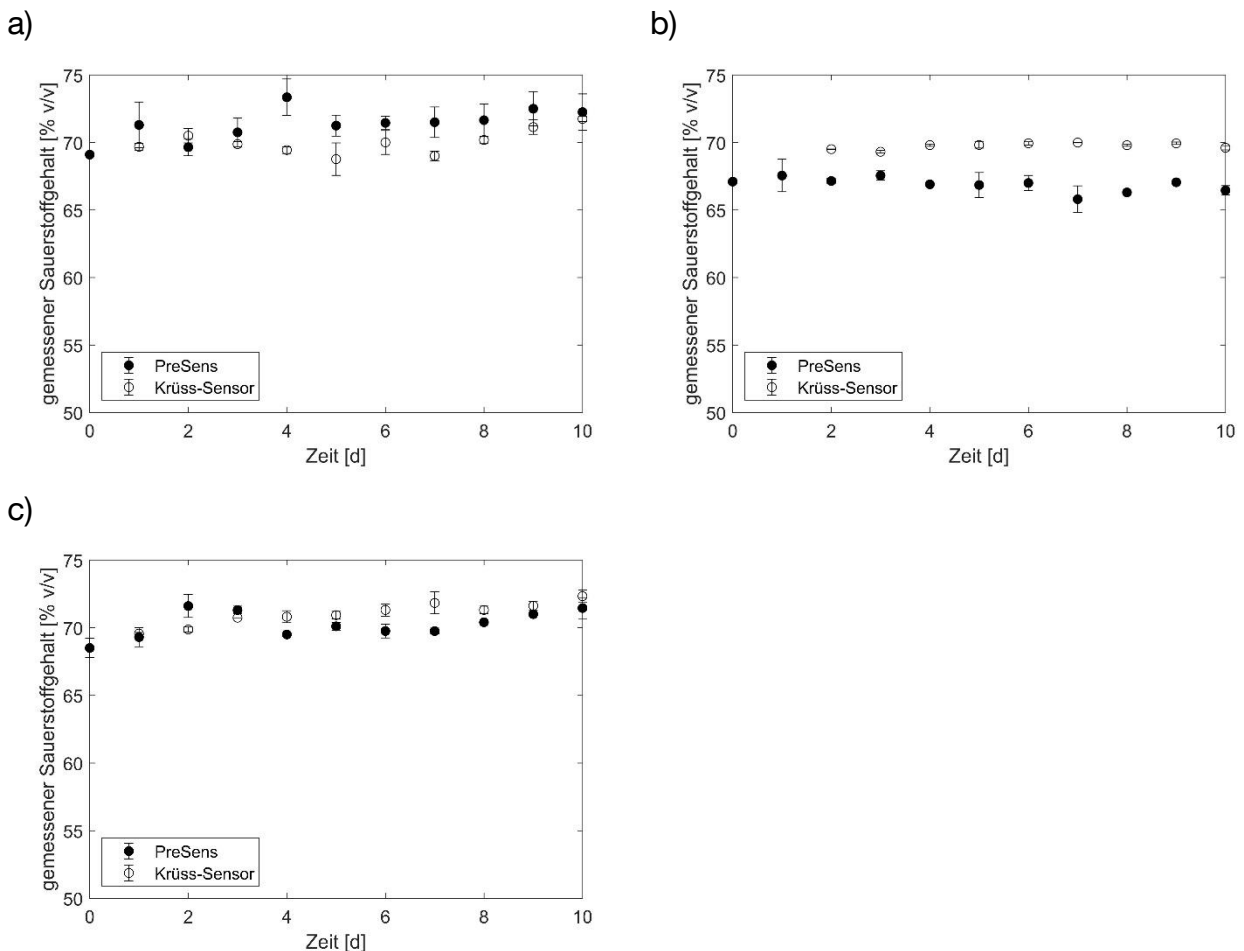
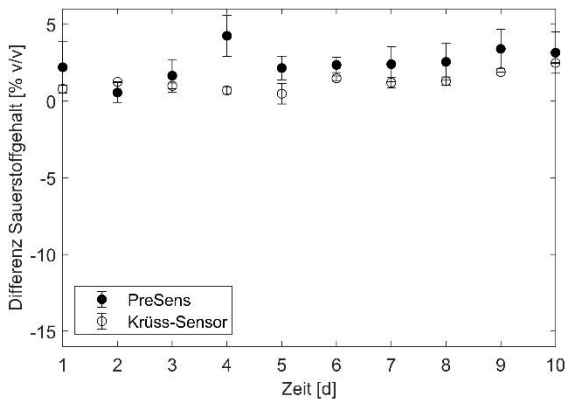
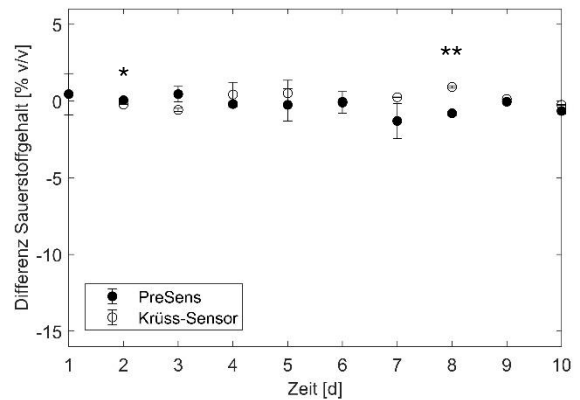


Abbildung 4.21: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem PreSens (n = 2) und mit dem Krüss-Sensor (n = 2) über der Zeit, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c)

a)



b)



c)

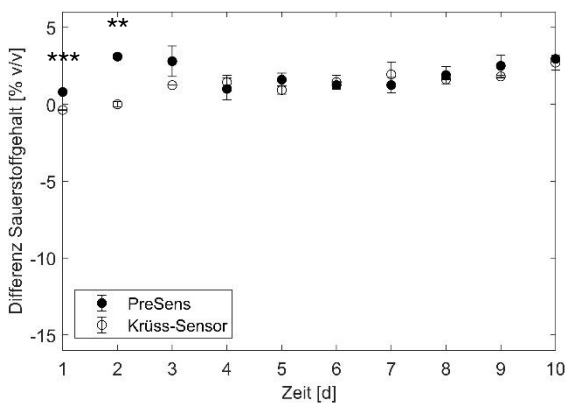


Abbildung 4.22: Mittlere Differenz aus dem Sauerstoffgehalt von Tag x und von Tag 0 mit dem PreSens ($n = 2$) und mit dem Krüss-Sensor ($n = 2$) über der Zeit, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c)

Indizes geben einen signifikanten Unterschied zwischen den Differenzen der gemessenen Sauerstoffgehalte des PreSens und des Krüss-Sensors an: * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$.

Eine weitere Fehlerquelle für die Ergebnisse des PreSens könnte der Druck in der Verpackung sein. Es wurde immer der tagesaktuelle Luftdruck für die Messungen angegeben. In den Verpackungen selbst herrschte allerdings ein geringer Unterdruck. Es wurde bereits der Verdacht geäußert, dass sich der Druck innerhalb der Messzelle im vorangegangenen Versuch auf das Ergebnis auswirken könnte. Deshalb sollten hier weitere Experimente durchgeführt werden, inwiefern sich der Druck innerhalb der Verpackung auf die Messgenauigkeit auswirkt. Um eine daraus resultierende Abweichung auszuschließen, sollte der Druck innerhalb der Verpackung als Korrekturwert statt dem Luftdruck angegeben werden. Allerdings kann sich der Druck innerhalb einer Verpackung aufgrund von Permeation oder bei befüllten Packungen durch sonstige Prozesse (bei Fleisch z. B. durch Zellatmung, mikrobiologische Vorgänge oder Lösung von Kohlenstoffdioxid im Fleisch) verändern, weshalb auch eine Untersuchung der Druckveränderung über der Lagerzeit angestellt werden sollte.

Hierbei muss zudem überprüft werden, wie präzise der Traysealer den Begasungsdruck einstellt, bzw. welcher Druck aus dem eingestellten Evakuierungs- und Begasungsdruck resultiert.

Zusätzlich wurden die Versuche mit einer eher kleinen Probengröße durchgeführt. Für weitere Forschungen sollten entweder größere Stichprobenumfänge oder häufigere Wiederholungen in Betracht gezogen werden.

4.2.5 Entwicklung der Gaszusammensetzung bei versiegelten Packungen mit Geflügelfleisch

Für die Befüllung der Verpackungen mit Fleisch wurde Hähnchenbrustfilet gewählt, um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen zur Sauerstoffabnahme von Höll *et al.* (2016) sicherzustellen. Im Gegensatz dazu wurde jedoch nicht am Stück, sondern Geschnetzeltes verpackt, damit eine präzise Einwaage und somit ein gleichbleibendes Kopfraumvolumen gewährleistet werden konnte. Zusätzlich sollte dadurch der Sauerstoffaustritt aus dem Fleisch durch Stoffwechsel- oder mikrobielle Prozesse konstanter sein.

Analog zu den Ergebnissen der leeren Verpackungen im vorangegangenen Kapitel, sind zunächst die absoluten Messwerte der mit Fleisch befüllten Packungen (Abbildung 4.23) sowie die Differenz aus dem Sauerstoffgehalt am jeweiligen Messtag (Tag x) und dem Anfangssauerstoffanteil (Tag 0; Abbildung 4.24) dargestellt. Die Lagerdauer von 10 Tagen wurde aufgrund der vorliegenden Literatur (Höll *et al.*, 2016; Weber, 2003) ausgewählt. Demnach sollten die Fleischproben bei 4 °C nach 10 Tagen verdorben sein und somit bis zu diesem Tag der Sauerstoffanteil abgesunken sein. Für die Lagerung bei 10 °C wurde berichtet und angenommen, dass der Sauerstoffanteil in dieser Zeit deutlich schneller und offensichtlicher, bis auf 0 % v/v, fällt. Bei einer Lagertemperatur von 4 °C (Abbildung 4.24 (a) und (b)) konnte kein Absinken des Sauerstoffgehalts erkannt werden. Bei 10 °C (Abbildung 4.24 (c)) nahm der Sauerstoffgehalt um bis zu 15,5 % v/v (Tag 9, Krüss-Sensor) ab, was allerdings deutlich geringer als angenommen ist. Eine Begründung könnte eine sehr geringe Ausgangskeimzahl gewesen sein.

Nur ein kleiner Anteil der Messpunkte bei 4 °C unterschieden sich wenig signifikant. Diese geringen Unterschiede können wie oben neben einem abweichenden Druck innerhalb der Packung im Vergleich zum Luftdruck mit einer geringen Probengröße begründet werden, weshalb auch hier für weiterführende Arbeiten ein größerer Stichprobenumfang oder häufigere Wiederholungen gewählt werden sollten.

Für die Lagertemperatur von 10 °C weisen die Messwerte häufiger leicht bis mittel signifikante Unterschiede auf. Dies könnte neben den oben genannten Gründen (Druck, Probengröße) zusätzlich auf unterschiedliche Verderbsgeschwindigkeiten innerhalb der einzelnen Packungen zurückgeführt werden. Dadurch entwickeln sich die Sauerstoffanteile verschieden schnell. Diese Schwankungen könnten ebenso mit einem größeren Stichprobenumfang ausgeglichen werden. Eine weitere Möglichkeit, große Schwankungen zu vermeiden und ferner eine gesicherte Abnahme des Sauerstoffanteils zu garantieren, könnten sogenannte Sauerstoffabsorber sein. Diese binden den Sauerstoff, der im Kopfraum der Verpackung vorhanden ist. Außerdem existieren unterschiedliche Sauerstoffabsorber, die sich in der Schnelligkeit der Sauerstoffaufnahme und der Fähigkeit gleichzeitig eine gewisse Menge Kohlenstoffdioxid emittieren zu können unterscheiden (Buchner, 1999; Lee *et al.*, 2008). Damit könnte ein Fleischverderb unter kontrollierten Bedingungen simuliert werden, was für weiterführende Versuche eine Erleichterung darstellen könnte.

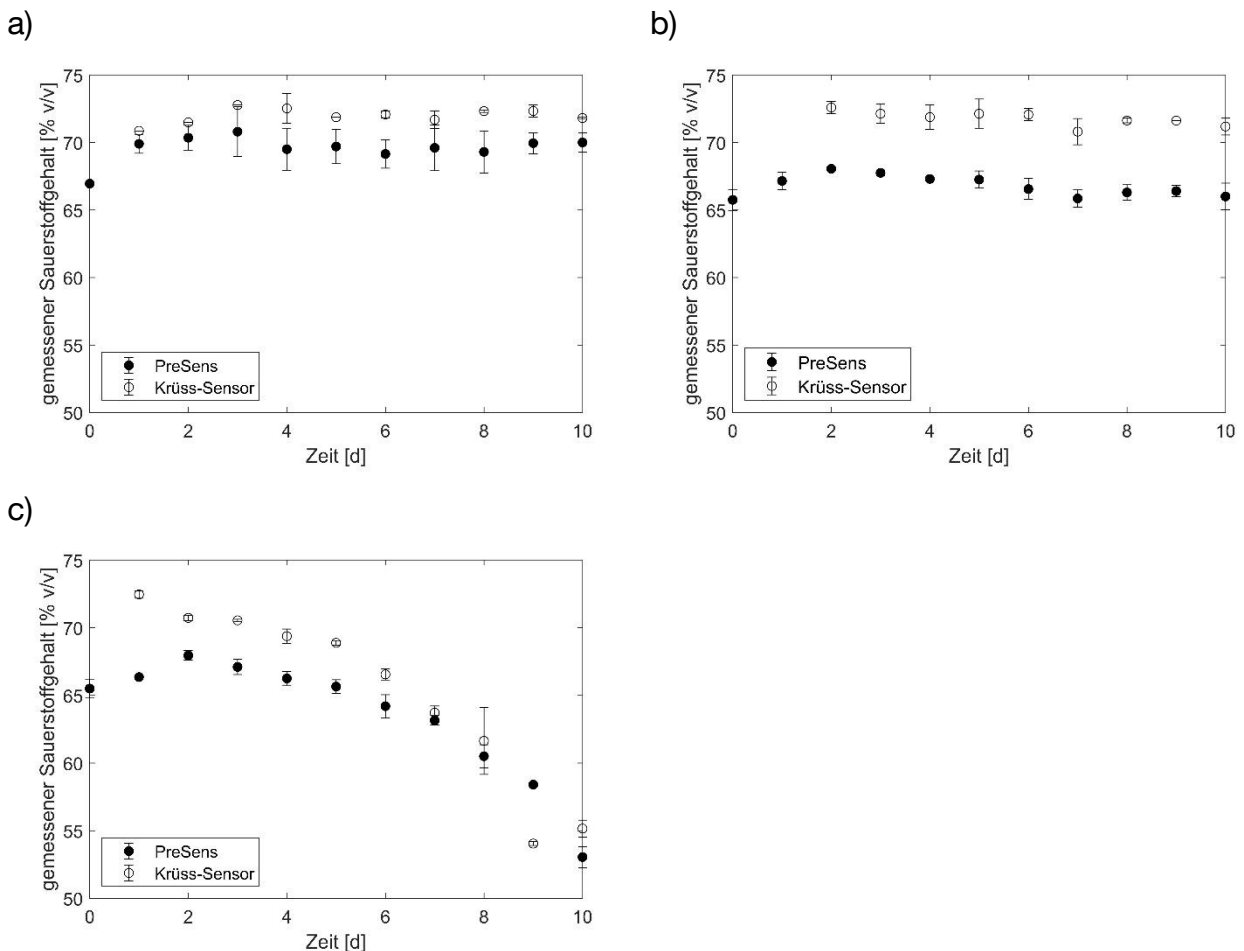
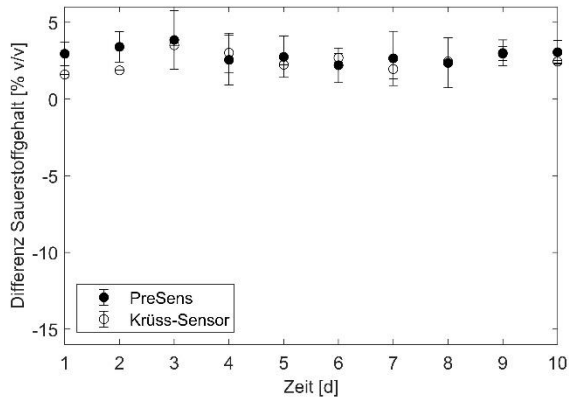
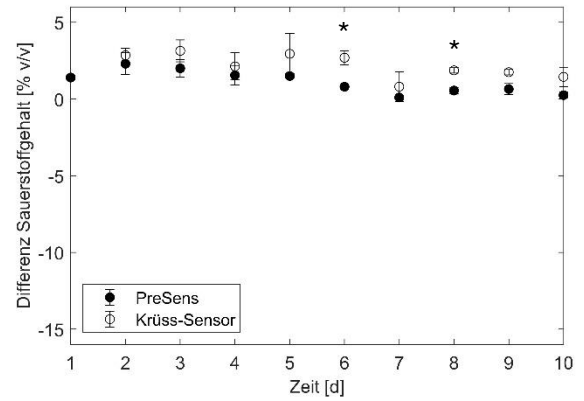


Abbildung 4.23: Mittlerer gemessener Sauerstoffgehalt mit dem PreSens (n = 2) und mit dem Krüss-Sensor (n = 2) über der Zeit, mit Fleisch, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c)

a)



b)



c)

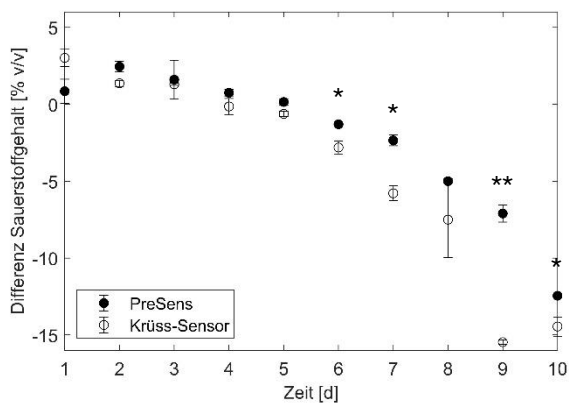


Abbildung 4.24: Mittlere Differenz aus dem Sauerstoffgehalt von Tag x und von Tag 0 mit dem PreSens ($n = 2$) und mit dem Krüss-Sensor ($n = 2$) über der Zeit, mit Fleisch, PP 4 °C (a), PE 4 °C (b), PP 10 °C (c)

Indizes geben einen signifikanten Unterschied zwischen den Differenzen aus Tag x und Tag 0 der gemessenen Sauerstoffgehalte des PreSens und des Krüss-Sensors an: * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$.

5. Schlussfolgerungen

Bei Betrachtung der Ergebnisse konnte ausgeschlossen werden, dass sich unterschiedliche Eigenschaften verschiedener Polymere auf die Messergebnisse des PreSens auswirkt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich die Messwerte des PreSens nur selten und wenig signifikant von denen des Krüss-Sensors unterschied. Unter Voraussetzung einiger Bedingungen könnte das Sauerstoffmessgerät PreSens eine ausreichende Messgenauigkeit im Vergleich zum Krüss-Sensor aufweisen. Zu diesen Bedingungen zählen eine für den Messbereich passende Kalibrierung und Berücksichtigung der tatsächlich am Sensor spot vorliegenden Zustandsgrößen (Temperatur und Druck). In welchem Ausmaß sich die genannten Bedingungen auf die Messergebnisse des PreSens auswirken und inwieweit diese verbessert werden können, sollte in weiterführenden Untersuchungen genauer bestimmt werden. Die Tendenzen in der vorliegenden Arbeit weisen jedoch darauf hin, dass sich diese optochemische Messmethode unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren als geeignete Alternative zu herkömmlichen invasiven Gasanalysengeräten eignet. Zusätzliche Überlegungen zur Anbringung des Sensor spots innerhalb einer Verpackung sollten angestellt werden, da diese in der vorliegenden Arbeit nicht weiter überdacht wurden. Aufgrund der besseren Sauerstoffdurchlässigkeit von PE scheint sich dieses besser zu eignen als PP, um das Lebensmittel sowie den Sensor spot voreinander zu schützen. Daher sollten für künftige Experimente Verpackungen mit PE als Siegelschicht in Betracht gezogen werden. Zudem könnte die geringere Schmelztemperatur von PE vorteilhaft für die Aufsiegelung sein, da der Sensor spot empfindlich gegenüber hohen Temperaturen ist.

Für den Einsatz der Sensor spots im Einzelhandel zur Vermeidung von Lebensmittelverlusten sollten hingegen noch weitere Fragen geklärt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Sensor spots nach dem Siegeln an der Deckfolie angebracht. Parallel zu den Experimenten dieser Arbeit wurde festgestellt, dass sich die Kalibrierung eines Sensor spots durch die Einwirkung einer hohen Temperatur verändert. Beim Siegelprozess lässt es sich kaum vermeiden, dass sich die gesamte Deckfolie mitsamt dem Sensor spot erwärmt. Sowohl verschiedene Einwirktemperaturen als auch -zeiten könnten im Rahmen von weitergehenden Experimenten getestet werden, um das Ausmaß der Veränderung der Sensor spots feststellen zu können. Eine andere Möglichkeit könnte in Betracht gezogen werden: eine Einbettung der Sensormoleküle in eine Matrix, die es ohne Verlust der Messgenauigkeit unempfindlicher gegenüber hohen Temperaturen machen würde. Eine hinzukommende Schwierigkeit könnte die Alltagstauglichkeit der Messmethode insgesamt sein. Da das Sauerstoffmessgerät durch einige Faktoren, wie Kalibrierung, Temperatur und Druck, offensichtlich deutlich beeinflusst wird, müssten Produzenten bzw. Vertrieber eine Einwei-

sung für die Benutzung dieses Systems erhalten. Außerdem stellte sich während der Versuche heraus, dass die manuelle Messweise etwas unhandlich ist und teilweise länger auf eine Einstellung des Messwertes aufgrund von Schwankungen gewartet werden musste. Insbesondere bei hohen Sauerstoffgehalten wurden starke Schwankungen beobachtet. Weiterhin ist eine zu klärende Frage, wie eine Kalibrierung eines einzelnen Sensorspots vom Produzenten beim Verpacken hergestellt wird. Dies ist insbesondere aus dem Grund interessant, da sich die Sensorspots mit der Zeit, v. a. durch Lichteinfluss verändern und einer neuen Kalibrierung bedürfen. Nach einer längeren Lagerung der Sensorspots sollte dies auf jeden Fall berücksichtigt werden. Daher ist eine wirtschaftliche Rentabilität aus den genannten Gründen eher fraglich (Zeit des Mitarbeiters, um Messungen durchzuführen; evtl. Aufwand des Verpackers für Erstellung einer Kalibrierung).

6. Zusammenfassung

Viele Lebensmittel inklusive Fleisch und Fleischprodukte werden entlang ihrer Wertschöpfungskette weggeschmissen. Um diesem Lebensmittelverlust entgegen zu wirken, wurde in Richtung intelligenter Verpackungstechnik viel geforscht. Experimentelle Ergebnisse liegen vor, die einen Vorteil in der Verpackung von Geflügelfleisch mit einer Gaszusammensetzung mit hohem Sauerstoffanteil sowie eine signifikante Reduzierung des Sauerstoffgehalts während der Lagerung zeigten. Die Abnahme des Sauerstoffgehalts kann neben herkömmlichen invasiven Analysemethoden unter anderem mittels Sensoren, die auf Fluoreszenzlöschung basieren, gemessen werden. Ziel der vorliegenden Arbeit war es einen nichtinvasiven optochemischen Sensor (PreSens) hinsichtlich der Messgenauigkeit einer Sauerstoffanalyse in Echtzeit zur Beurteilung des Verderbs von Geflügelfleisch zu validieren.

Hierfür wurden zunächst physikalische Eigenschaften verschiedener Mono- bzw. Verbundfolien untersucht. Eine Folie (Polystyrol) war opaque, die restlichen Folien transparent. Erstens wurde eine dynamische Differenzkalorimetrie zur Ermittlung der thermischen Kennwerte der Folien durchgeführt. Daraus wurden die Kristallisationsgrade der teilkristallinen Folien berechnet. Zweitens wurde die Lichtdurchlässigkeit der Folien bestimmt, die alle im sichtbaren Bereich gut durchlässig waren. Drittens wurden mikroskopische Bilder von Querschnitten der Folien mit einer Dicke von 20 μm erstellt, woraus einzelne Schichten erkennbar wurden und deren Dicken vermessen werden konnten. Viertens wurde die Gesamtdicke aller Folien analysiert, die für Berechnungen benötigt wurde. Fünftens wurden die Sauerstoffdurchlässigkeiten zweier Folien, die für eine Versiegelung von Verpackungen ausgewählt wurden, gemessen und berechnet.

Darauf folgten Messungen mit dem PreSens des atmosphärischen und variierender Sauerstoffgehalte. Der gemessene Sauerstoffgehalt wurde jeweils mit einem Referenzwert verglichen. Es wurden zwischen den Messergebnissen durch verschiedene Folien kein signifikanter Unterschied festgestellt. Daraus konnte geschlossen werden, dass sich die Eigenschaften verschiedener Polymere nicht auf die Messgenauigkeit des PreSens auswirkten. Allerdings war auffallend, dass alle Messwerte des atmosphärischen Sauerstoffs um absolut mindestens 0,45 % v/v bis maximal 0,67 % v/v bzw. relativ jeweils 2,2 % bis 3,2 % vom Referenzwert abwichen. Außerdem wurden die Unterschiede mit steigendem Sauerstoffanteil größer. Dies wurde auf die gewählte Zweipunktkalibrierung („Erstkalibrierung“) sowie auf verschiedene Einstellungen (Druck, Temperatur) zurückgeführt.

Für die Lagerung von verpacktem Geflügelfleisch wurden zwei verschiedene Verpackungsarten (aufgrund der Siegelschichten „PP“ und „PE“ genannt) sowohl leer als auch mit Geflügelfleisch befüllt versiegelt. In einen Teil der Verpackungen wurden Sensorspots integriert, um die Sauerstoffanalyse in Echtzeit durchführen zu können. Die Gaszusammensetzungen der restlichen Packungen wurden zum Vergleich mit dem Krüss-Sensor bestimmt. Zusätzlich wurde eine andere („modifizierte“) Kalibrierung des PreSens herangezogen. Die Sauerstoffanteile der beiden Messgeräte wiesen kaum signifikante Abweichungen auf. Insgesamt waren dafür vermutlich eine falsche Einstellung des Drucks (Luftdruck statt Innendruck der Verpackung), bei den Verpackungen mit Fleisch unterschiedliche Verderbsgeschwindigkeiten dafür verantwortlich.

Schlussfolgernd ließ sich sagen, dass sich das Sauerstoffmessgerät PreSens als Alternative zu herkömmlichen, invasiven Messmethoden, evtl. nach weiteren Experimenten zur Verbesserung der Messgenauigkeit, durchaus eignet. Allerdings ist eine Alltagstauglichkeit für den Verkauf eher fraglich. Hierfür müssten noch einige Fragen geklärt sowie weitere Forschungen angestellt werden.

7. Literaturverzeichnis

- A. Krüss Optronic GmbH, <https://www.kruess.com/produkte/gasanalytoren/mat1500/>. (Zugriff am 2. Mai 2020).
- Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T. A., Schmachtenberg, E. und Saechtling, H. (2007), Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 30. Ausg., überarb. & aktualisiert, Hanser, München.
- Biron, M. (2018), Thermoplastics and thermoplastic composites, Third edition, William Andrew Applied Science Publishers, Oxford, United Kingdom, Cambridge, MA, United States.
- Bleisch, G., Langowski, H.-C. und Majschak, J.-P. (2014), Lexikon Verpackungstechnik, 2. Aufl. [stark überarb., erg. und erw.], Behr, Hamburg.
- Buchner, N. (1999), Verpackung von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen; mit 66 Tabellen, Springer, Berlin.
- DIN 1349-1 (1972): Durchgang optischer Strahlung durch Medien - Optisch klare Stoffe - Größen, Formelzeichen und Einheiten.
- Ehrenstein, G. W., Riedel, G. und Trawiel, P. (2003), Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, 2. völlig überarb. Aufl., Hanser, München.
- Eyerer, P., Elsner, P. und Hirth, T. (2008), Polymer Engineering: Technologien und Praxis, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Figura, L. O. (2004), Lebensmittelphysik: Physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Fischer, P.D.M. und Glomb, P.D.M.A. (2015), Moderne Lebensmittelchemie, Behr's Verlag DE.
- Franke, C., Höll, L., Langowski, H.-C., Petermeier, H., Vogel, R. F. (2017), Sensory evaluation of chicken breast packed in two different modified atmospheres. Food Packaging and Shelf Life, 13, 66–75.
- Frick, A. und Stern, C. (2011), Praktische Kunststoffprüfung, 1. Aufl., Hanser, München.
- Frick, A. und Stern, C. (2013), DSC-Prüfung in der Anwendung, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München.
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., van Otterdijk, R. und Meybeck, A. (2011), Global food losses and food waste. verfügbar unter https://www.madr.ro/docs/ind-alimentara/risipa_alimentara/presentation_food_waste.pdf (Zugriff am 4. Mai 2020).
- Haar, L., Gallagher, J. S. und Kell, G. S. (1988), NBS/NRC Wasserdampftafeln: Thermodynamische und Transportgrößen mit Computerprogrammen für Dampf und Wasser in SI-Einheiten, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
- Harris, D. C., Werner, G. und Werner, T. (2014), Lehrbuch der Quantitativen Analyse, 8., vollst. überarb. erw. Aufl. 2014, Springer Spektrum, Berlin.

- Hintlian, C. B., Hotchkiss, J. H. (1986), The safety of modified atmosphere packaging: a review. *Food technology*, 40, 70–76.
- Höll, L., Behr, J., Vogel, R. F. (2016), Identification and growth dynamics of meat spoilage microorganisms in modified atmosphere packaged poultry meat by MALDI-TOF MS. *Food Microbiology*, 60, 84–91.
- Huber, C. (2008), Wie viel kommt durch? Ermittlung der Sauerstoffdurchlässigkeit von PET-Flaschen. *Getränkeindustrie*, 11, 48–57.
- Kautsky, H. (1939), Quenching of luminescence by oxygen. *Transactions of the Faraday Society*, 35, 216.
- Kolbeck, S., Reetz, L., Hilgarth, M., Vogel, R. F. (2019), Quantitative Oxygen Consumption and Respiratory Activity of Meat Spoiling Bacteria Upon High Oxygen Modified Atmosphere. *Frontiers in microbiology*, 10, 2398.
- DIN EN ISO 11357-1 (2017): Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen.
- DIN EN ISO 11357-2 (2019): Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Glasübergangsstufenhöhe.
- Lakowicz, J. R. (2006), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA.
- Lee, D. S., Yam, K. L. und Piergiovanni, L. (2008), *Food Packaging Science and Technology*, CRC Press, Hoboken.
- McMillin, K. W. (2008), Where is MAP Going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat. *Meat Science*, 80, 43–65.
- Mettler-Toledo International Inc., https://www.mt.com/ch/de/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC_TA.html. (Zugriff am 19. April 2020).
- Mohebi, E., Marquez, L. (2015), Intelligent packaging in meat industry: An overview of existing solutions. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 3947–3964.
- Mortimer, C. E., Müller, U. und Beck, J. (2015), *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 12., korrigierte und aktualisierte Auflage, Thieme, Stuttgart.
- Müller, K., Scheuerer, Z., Florian, V., Skutschik, T., Sänglerlaub, S. (2017), Comparison of test methods for oxygen permeability: Optical method versus carrier gas method. *Polymer Testing*, 63, 126–132.
- Ooraikul, B. und Stiles, M. E. (Hg.) (1991), *Modified atmosphere packaging of food*, *Ellis Horwood series in food science and technology*, Horwood, New York.
- Piringer, O.-G. und Baner, A. L. (2008), *Plastic packaging: Interactions with food and pharmaceuticals*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- PreSens Precision Sensing GmbH, <https://www.presens.de/de/produkte/detail/fibox-4>. (Zugriff am 29. April 2020).

- DIN 53380-5 (2014): Prüfung von Kunststoffen – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit – Teil 5: Sauerstoffspezifisches optisches Gassammelverfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen.
- Sängerlaub, S., Gibis, D., Kirchhoff, E., Tittjung, M., Schmid, M., Müller, K. (2013), Compensation of Pinhole Defects in Food Packages by Application of Iron-based Oxygen Scavenging Multilayer Films. *Packaging Technology and Science*, 26, 17–30.
- Sawyer, L. C., Grubb, D. T. und Meyers, G. F. (2008), *Polymer Microscopy*, Third Edition, Springer New York, New York, NY.
- Schmid, M., Dallmann, K., Bugnicourt, E., Cordoni, D., Wild, F., Lazzeri, A., Noller, K. (2012), Properties of Whey-Protein-Coated Films and Laminates as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 1–7.
- Schmid, M., Sänglerlaub, S., Müller, K. (2016), Packaging Concepts for Fresh Meat: A Brief Overview. *Austin Food Sci*, 1,
- Schmutzer, E. (2005), *Grundlagen der theoretischen Physik*, 3., überarb. Aufl., [Elektronische Ressource], Wiley-VCH, Weinheim.
- Tränkler, H.-R. und Reindl, L. M. (2014), *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, 2., völlig neu bearb. Aufl., Springer Vieweg, Berlin.
- Upadhyaya, A. (2019), *An Analysis of Food Waste in Germany*. Unpublished, 2019.
- Weber, P.D.H. (2003), *Mikrobiologie der Lebensmittel: Band 3: Fleisch - Fisch - Feinkost*, Behr.
- Whiteside, R. (2012), *Medium Companies of Europe 1993/94: Volume 2 Medium Companies of the United Kingdom*, Springer Netherlands.