

Welche Auswirkungen hat Sauerstoff auf Lebensmittel?

Dr. Dieter Sandmeier
Fraunhofer-Institut Verfahrenstechnik und Verpackung
Giggenhauser Str. 35
85354 Freising

Einführung

Sauerstoff, zu ca. 25% Bestandteil der Atmosphäre, beeinträchtigt Lebensmittel auf vielfältige Weise; sinnlich wahrnehmbar durch nachteilige Veränderung von Farbe und Geschmack der Lebensmittel oder, nicht unmittelbar erkennbar, durch Beeinträchtigung des Nährwertes. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist auch Voraussetzung für das Wachstum aerober Keime, z.B. von Schimmelpilzen, die toxische Stoffwechselprodukte bilden können.

Reaktivität des Sauerstoffs und wichtige Reaktionen

Die Reaktivität des Sauerstoffs hat ihre Ursache darin, daß Sauerstoff im Grundzustand als sog. Radikal vorliegt. Somit kann er in verschiedener Weise mit den vielfältigen Lebensmittelbestandteilen chemische Reaktionen eingehen.

Sauerstoff reagiert z.B. oxidativ mit:

der Aminosäure Methionin	Wertigkeitsverlust im Protein
der Ascorbisäure (Vitamin C)	Abbau von Vitaminen
den Flavonoiden (sek. Pflanzenstoffe)	Verlust von Bio-Antioxidantien

und den ungesättigten Fetten und Lipiden unter Bildung ranziger Geschmackstoffe und führt auch indirekt zu den oben erwähnten Schäden.

Die Reaktion von Sauerstoff mit ungesättigten Fettstoffen kann nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verlaufen, die sich an transparent verpackten Lebensmitteln unterschiedlich stark bemerkbar machen können.

- **Die Autoxidation** von Fetten durch Sauerstoff wird ausgelöst durch Radikale, Schwermetalle wie z.B. Kupfer (in Spuren), Enzyme oder durch die Einstrahlung kurzwelliger Lichts.

Die Reaktion kann sich ab einem gewissen Stadium selbst katalysieren und beschleunigen.

Verzögern oder ganz unterbinden läßt sich die Reaktion durch den Einsatz von Antioxidantien, der Einfluß kurzwelliger Lichts läßt sich durch den Einsatz von UV-Filtern zumindest reduzieren.

- **Die photosensibilisierte Oxidation**, bei Schäden an Lebensmitteln häufig nicht als Ursache in Betracht gezogen, ist ein zweistufiger Prozeß. In der ersten Stufe wird sichtbares Licht durch einen sog. Sensibilisator in Energiepakete aufgeteilt, daß Sauerstoff aus dem Grundzustand in den sog. Singulett-Zustand übergehen kann. Aus dieser Form heraus reagiert Sauerstoff nicht mehr als Radikal, sondern wie ein Molekül mit Doppelbindung.

In der zweiten Stufe lagert sich dieser Singulett-Sauerstoff an ungesättigte Lipide an unter Bildung eines Hydroperxides.

Auf dieser Stufe treffen Autoxidation und photosensibilisierte Oxidation wieder zusammen und bilden sensorisch hoch aktive Aldehyde und Ketone, die die Ranzidität verursachen.

Die Photosensibilisierte Oxidation ist als Schadensquelle für transparent verpackte Lebensmittel aus folgenden Gründen von erheblicher Bedeutung:

Der Auslöser ist sichtbares Licht.

Die Sensibilisatoren sind natürliche Farbstoffe wie Chlorophyll, Riboflavin oder lebensmitteltechnisch erzeugte Stoffe wie Nitroso-Myoglobin aus dem Pökelpozeß. Sie werden während der Reaktion zerstört.

Bei Lichteinstrahlung startet die Reaktion sofort und dauert an, solange Licht einwirkt.

Der Prozeß erfordert wenig Energie und läuft deshalb auch bei Tiefkühltemperaturen.

Antioxidantien sind wirkungslos, da die Reaktion nicht über Radikale verläuft.

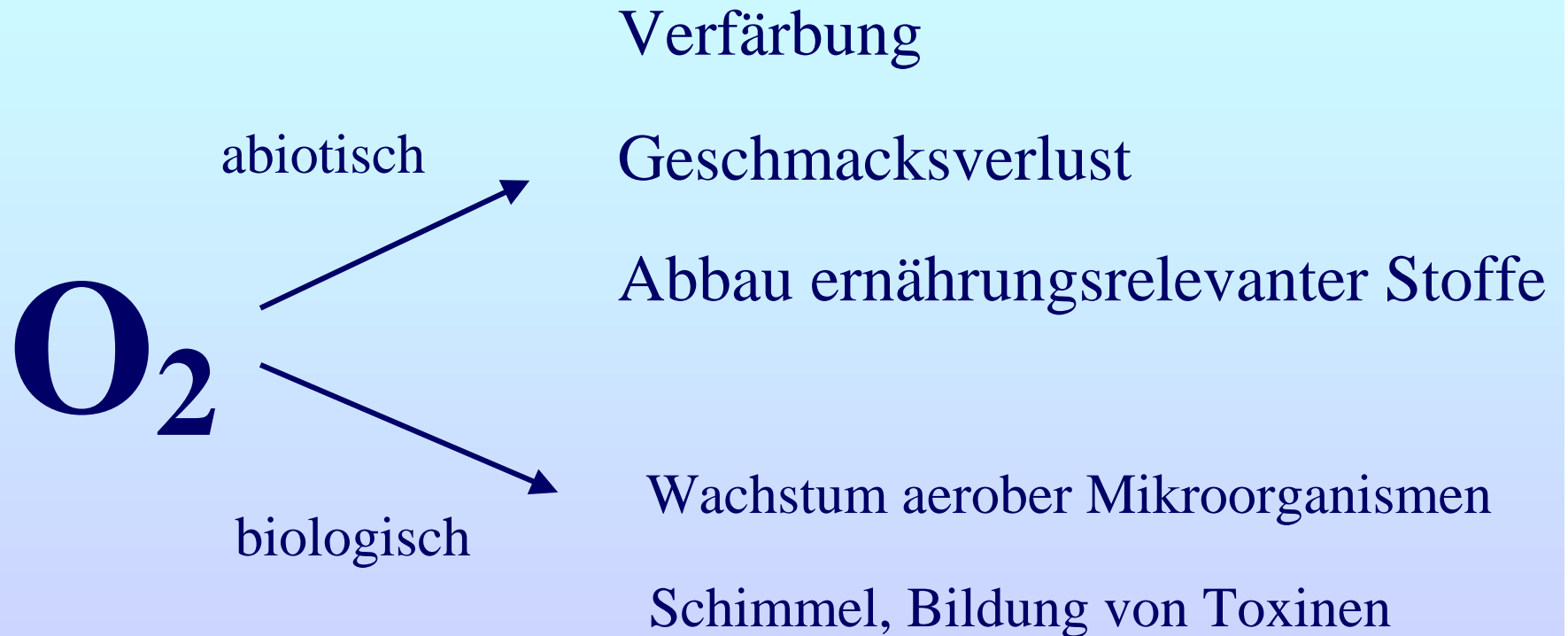
Die Reaktion kann nur durch totalen Ausschluß von Licht oder Sauerstoff unterbunden werden. Da aus Marketing-Gründen transparent verpackte Güter erwünscht sind, bleibt nur die totale Entfernung von Sauerstoff aus den Packungen.

In Kombination mit Barrierefolien und Schutzgas-Atmosphäre eröffnet sich hier eine wichtige Einsatzmöglichkeit für sauerstoffzehrende Materialien, um Restsauerstoff komplett zu entfernen.

Welche Auswirkungen hat Sauerstoff auf Lebensmittel?

**D. Sandmeier
Fraunhofer-Institut
für
Verfahrenstechnik und Verpackung**

Qualitätsverluste der Lebensmittel durch Sauerstoff



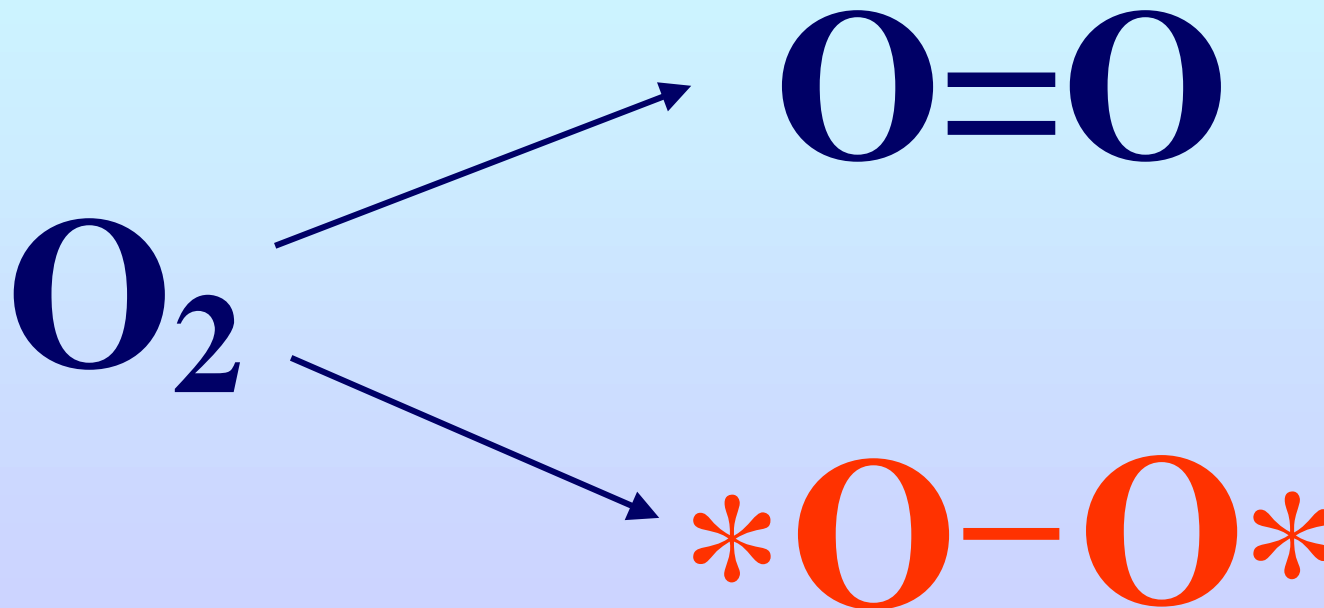
Qualitätsverluste der Lebensmittel durch Sauerstoff



Lebensmittel	Toleranzschwelle (mg O ₂ / kg)
Bier	1 – 4
Wein	3
Milch	8
steril. Gemüse	15
Ketchup	15
Fruchtsäfte	20
Röstkaffe	110
Emmentaler Käse	500

Warum ist Sauerstoff so reaktiv ?

so nicht im Grundzustand!



sondern so! Di-Radikal

Reaktion von Sauerstoff direkt

Oxidation von Methionin

Wertigkeitsverlust im Protein

Oxidation von Ascorbinsäure

Abbau von Vitaminen

Oxidation von Flavonoiden

Abbau von sek. Pflanzenstoffen, Verfärbung

Reaktion von Sauerstoff mit Lipiden

Autoxidation: Reaktion katalysiert sich selbst

Substrat:

Ungesättigte Lipide

Starter:

Radikale

Metalle

Enzyme

Licht, kurzwellig

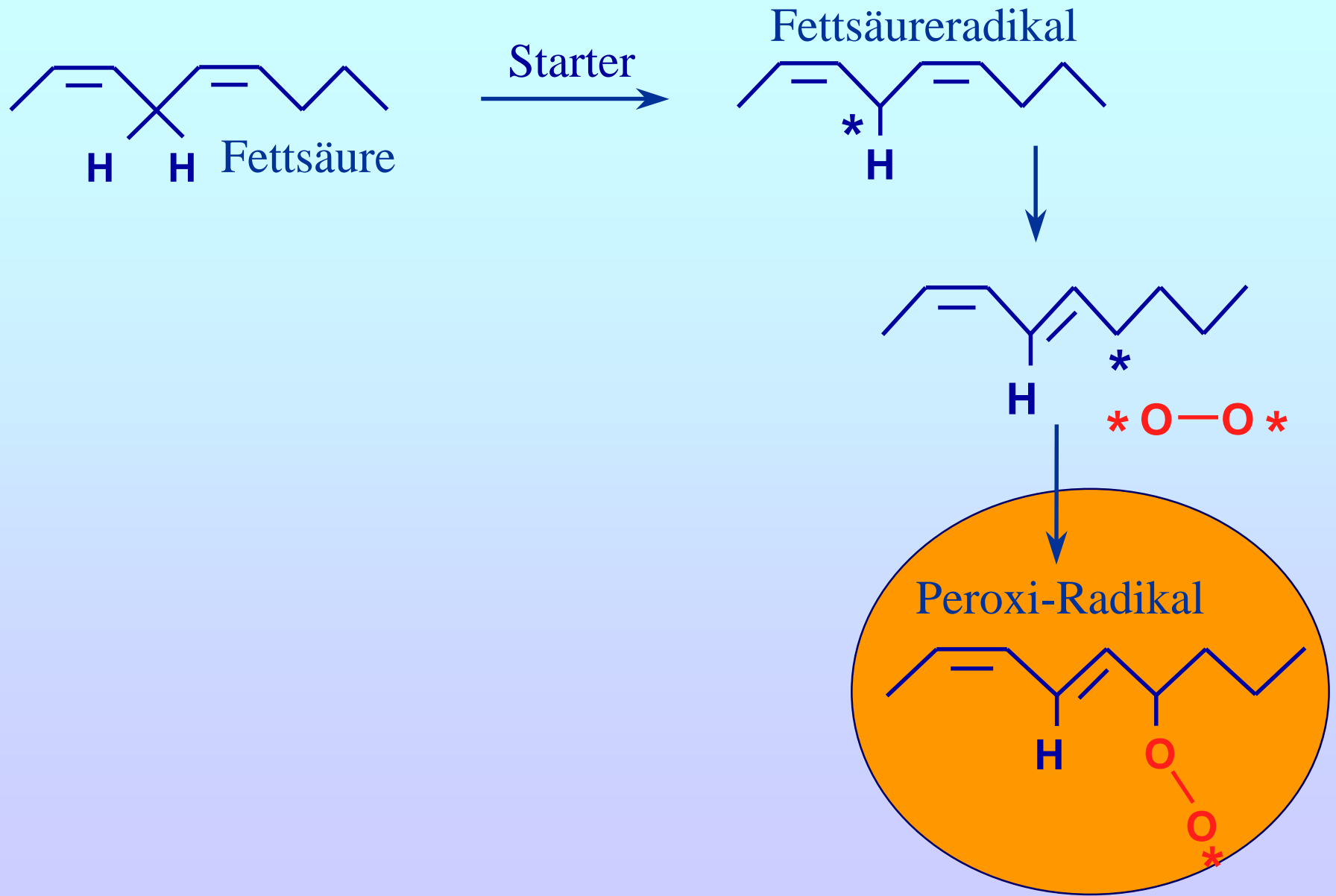
Verzögerer:

Antioxidantien,

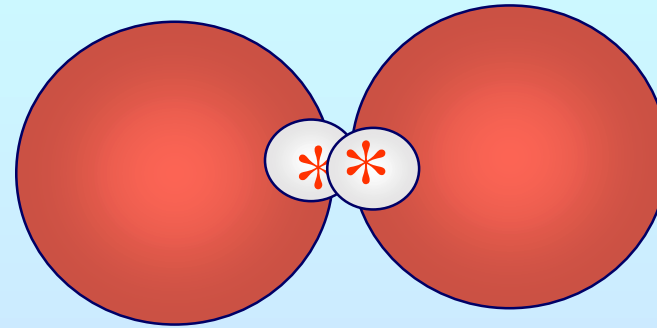
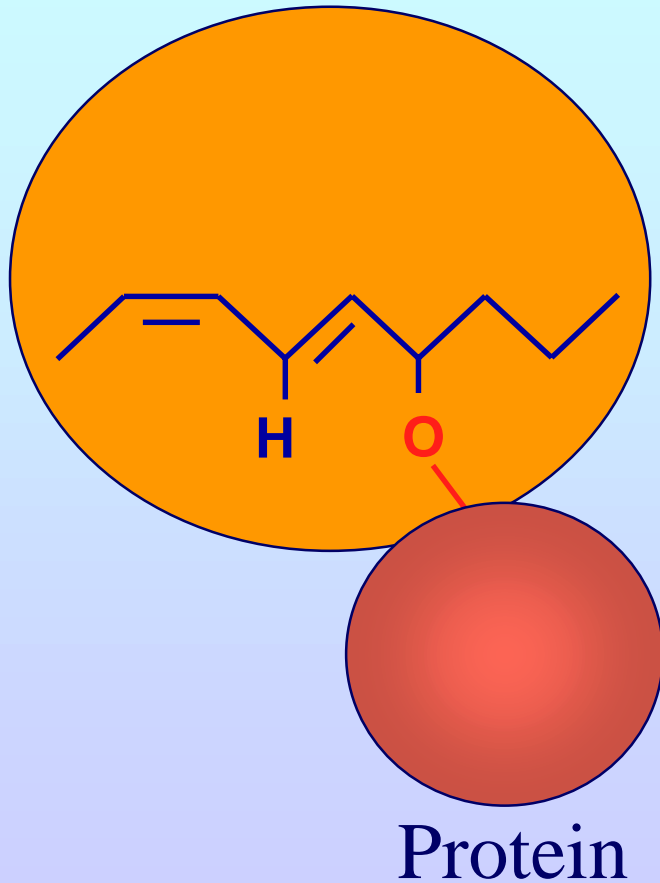
natürlich

oder synthetisch

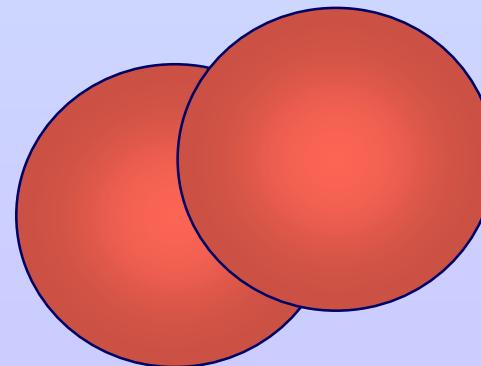
UV-Filter

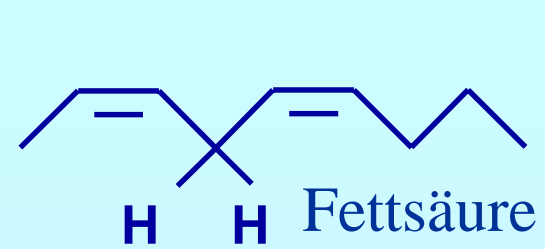


Radikalische Vernetzung von Proteinen



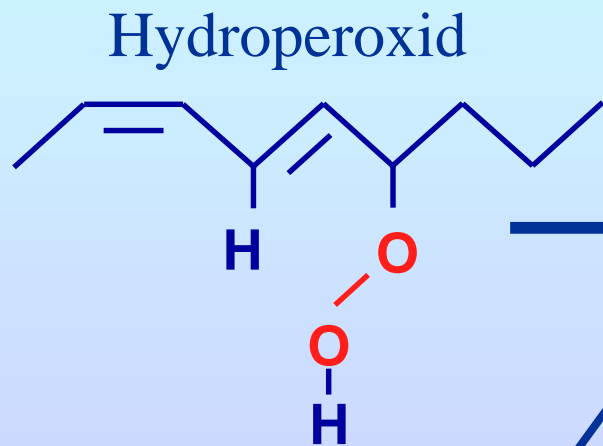
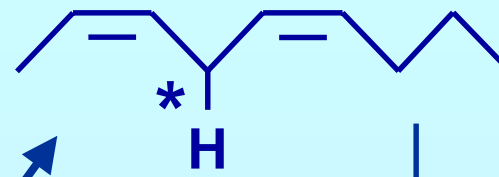
Protein-Dimer



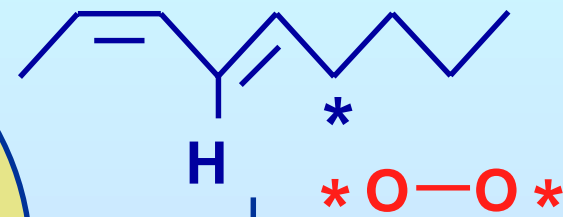


Starter

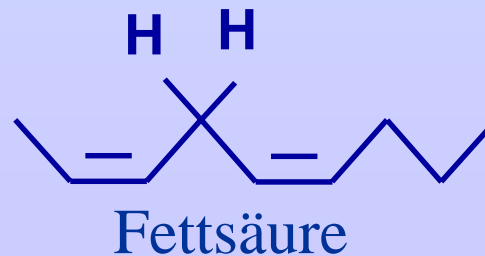
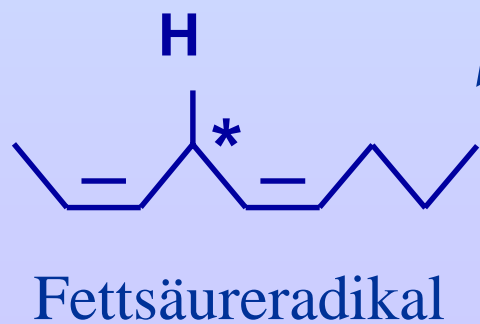
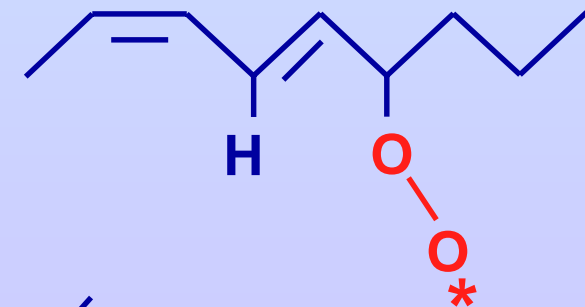
Fettsäureradikal



Produkte



Peroxi-Radikal



Reaktion von Sauerstoff mit Lipiden

Photosensibilisierte Oxidation, zwei Stufen

Substrat:

Ungesättigte Lipide

Starter:

Licht , sichtbar
+

Sensibilisator

Chlorophyll, Riboflavin
Curcumin

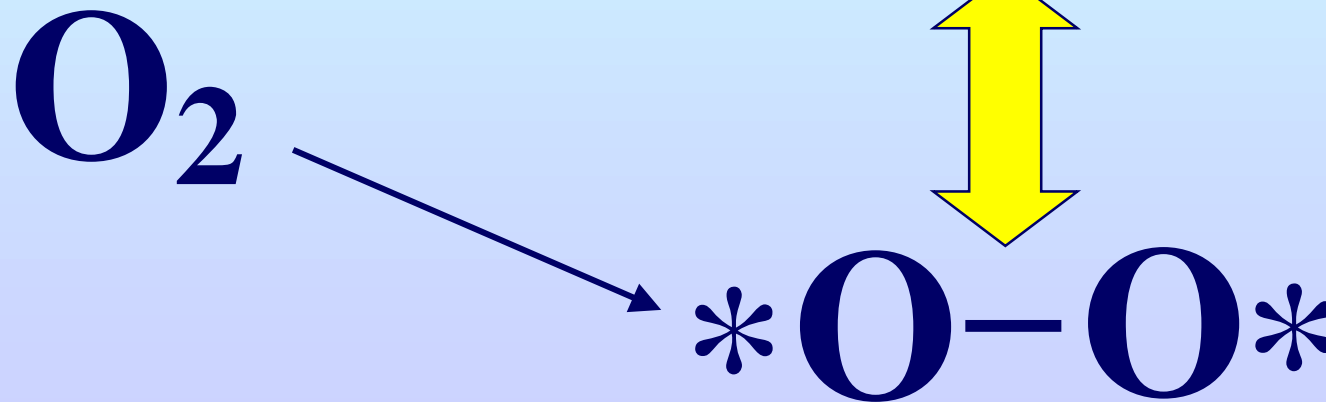
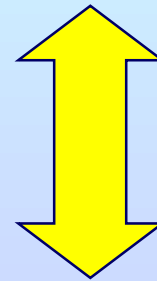
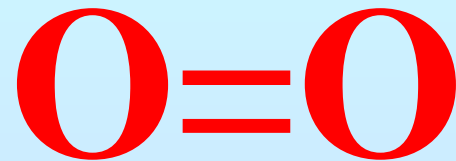
Verzögerer:

Quencher

Keine Antioxidantien

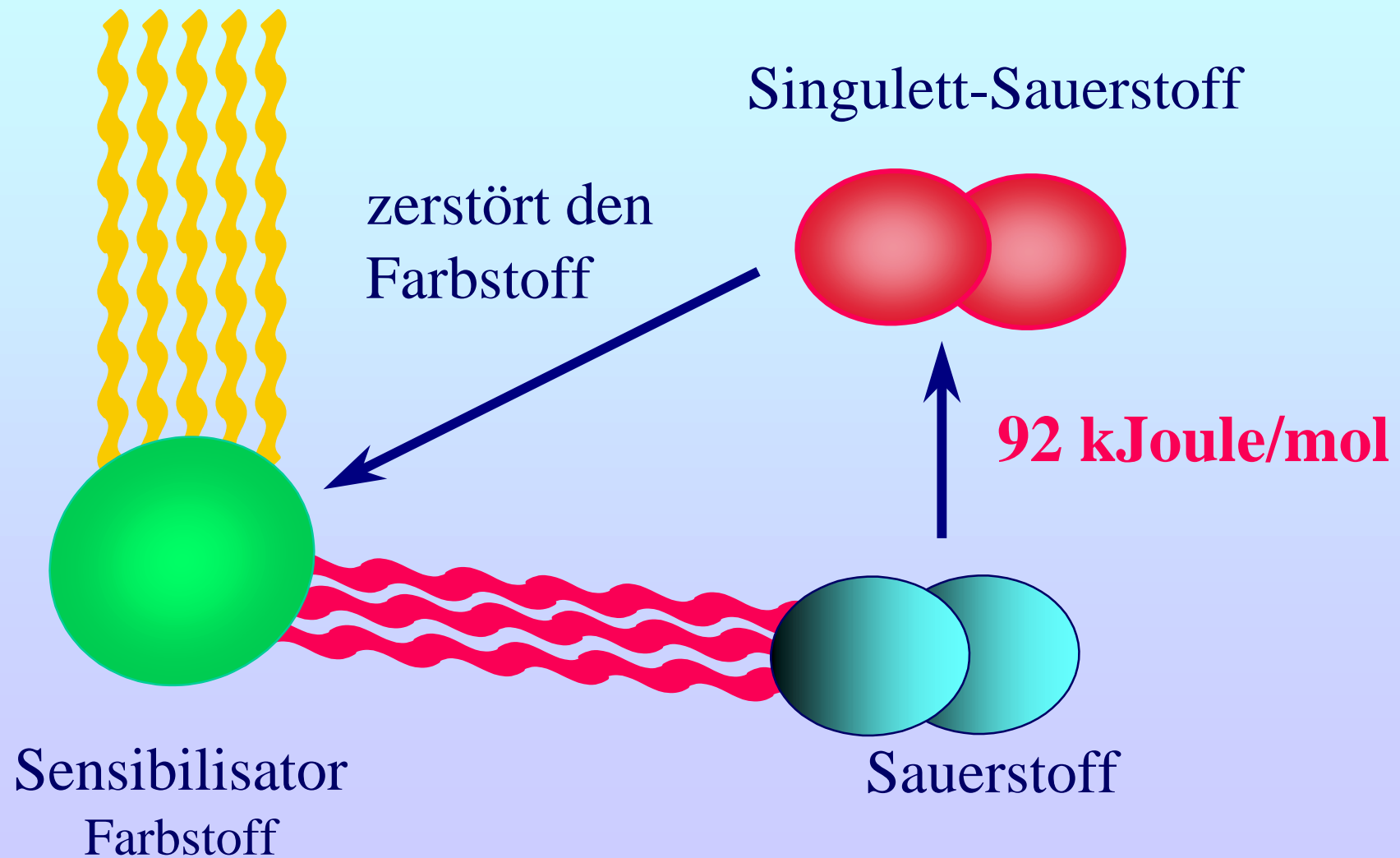
Stufe 1 Bildung von Singulett-Sauerstoff

Singulett-Sauerstoff



Di-Radikal
Grundzustand

Photodynamischer Effekt

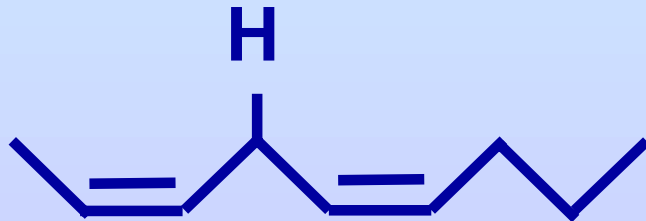
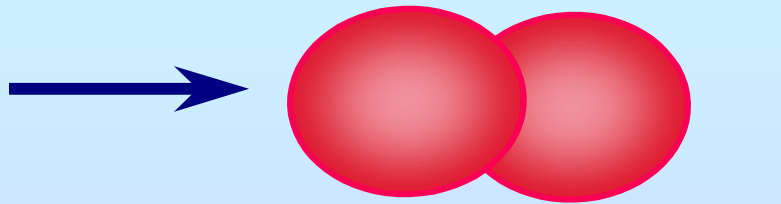


Beispiel: Vergrauen von Fleischerzeugnissen

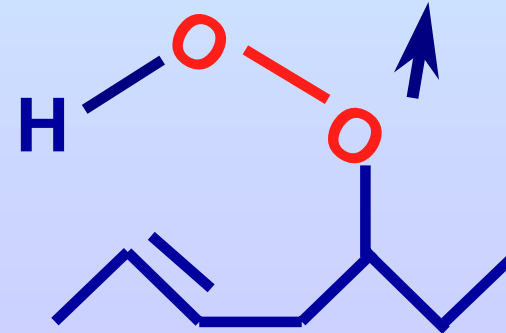


Stufe 2, Reaktion des Singulett Sauerstoffs

reagiert mit
dem Substrat



Fettsäure



Hydroperoxid

Produkte



Produkte

aus beiden Reaktionswegen: Flüchtige Carbonylverbindungen

Aromaschwelle in Wasser
($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Beispiele



Aldehyde

Hexanal	12
Octenal	4
Nonenal	0,8

Ketone

Octenon	1
Octadienon	1.2×10^{-3}

Photosensibilisierte Oxidation, Zusammenfassung

Die problematische Reaktion an transparent verpackten Lebensmitteln:

Auslöser: sichtbares Licht

Sensibilisatoren: natürliche Farbstoffe

Reaktion: läuft permanent bei Lichteinstrahlung

Energie: wenig, Reaktion bei Tiefkühltemperaturen

Antioxidantien: wirkungslos

Reaktion wird nur unterbunden durch:

Ausschluß von Licht

Ausschluß von Sauerstoff

Photosensibilisierte Oxidation, Zusammenfassung

Die problematischen transparent verpackten Lebensmittel:

Lebensmittel Toleranzschwelle (mg O₂ / kg)

Bier	1 – 4
Milch	8
steril. Gemüse	15
Ketchup	15
Fruchtsäfte	20
Röstkaffe	110
Emmentaler Käse	500

Ausschluß von Sauerstoff ?

Vakuum-Verpackung

druckstabiler Behälter oder druckstabiles Gut

Schutzgas-Verpackung(N₂ oder CO₂/N₂)

(Restsauerstoff bis 1,5% praktisch verwirklichbar)

Barriere-Folien

ausgerüstet mit O₂-zehrenden Systemen!