

Forschungsbericht

Nr. 106

Erprobung eines Temperatur-Zeit-Indikators im Rahmen
von HACCP-Konzepten bei der Verpackung, Lagerung
und dem Transport von Frischprodukten

Verfasser:

Judith Kreyenschmidt, Nicole Peters, Brigitte Petersen und Benno Kunz

**Institut für Physiologie, Biochemie und Hygiene der Tiere
und
Institut für Lebensmitteltechnologie und -biotechnologie**

Herausgeber: Lehr- und Forschungsschwerpunkt „Umweltverträgliche und Standortgerechte Landwirtschaft“, Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Endenicher Allee 15, 53115 Bonn
Tel.: 0228 – 73 2297; Fax.: 0228 – 73 1776
www.usl.uni-bonn.de

Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
Bonn, August 2003

ISSN 1610-2460

Projektleitung: Prof. Dr. Brigitte Petersen
Prof. Dr. Benno Kunz

Projektbearbeiter: Dipl. Ing. Judith Kreyenschmidt
Dr. Nicole Peters

Institut für Physiologie, Biochemie und Hygiene der Tiere
Katzenburgweg 7-9
D-53115 Bonn
Tel.: 0228/73 2804/19
Fax: 0228/73 7938

Institut für Lebensmitteltechnologie
Römerstraße 164

D-53117 Bonn

Tel.: 0228/73 4459
Fax: 0228/73 4429

Zitiervorschlag:

KREYENSCHMIDT, J., N. PETERS, B. PETERSEN UND B. KUNZ (2003): Erprobung eines Temperatur-Zeit-Indikators im Rahmen von HACCP-Konzepten bei der Verpackung, Lagerung und dem Transport von Frischprodukten. Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL, 106, 115 Seiten.

Inhaltverzeichnis

	Seite
1	1
1.1	1
1.1.1	1
1.1.2	2
1.1.3	8
1.1.4	14
1.1.5	15
1.2	19
2	20
2.1	20
2.2	21
2.2.1	22
2.2.2	25
2.2.3	25
2.2.4	27
2.3	27
2.4	28
3	38
3.1	38
3.1.1	38
3.1.2	55
3.2	62
3.2.1	62
3.2.2	76
3.3	93
4	95
5	97
6	98
7	107
8	110
9	111
10	111
11	112
12	112
13	114
14	115

1 Einleitung

1.1 Problemstellung/Wissensstand

Im Lebensmittelbereich ist die Wahrung der Lebensmittelsicherheit von herausragender Bedeutung. In den letzten Jahren sind jedoch die Lebensmittelunternehmen und Herstellungsprozesse komplexer geworden, was zur Folge hat, dass auch Prüfverfahren und –methoden immer umfangreicher werden (BLL, 1995). Lebensmittel sind anfällig für Zerfalls- bzw. Verderbprozesse. Im Anschluss an den Herstellungsprozess wird die Qualität, Sicherheit und Haltbarkeit solcher Produkte in erster Linie von den Umweltbedingungen während des Transportes und der Lagerung (Gasatmosphäre, relative Luftfeuchtigkeit, Temperatur) beeinflusst. Eine Abweichung von der idealen Lagertemperatur ist dabei der Hauptfaktor für den Verderb (TAOUKI, LABUZA, 1989; SHIMONI, LABUZA, 2000).

1.1.1 HACCP-Konzept in Kühlketten

Die Notwendigkeit der Vorbeugung in Bezug auf die Lebensmittelsicherheit ist somit von vordringlicher Bedeutung. Ein international anerkanntes Konzept zur Prävention stellt das HACCP-Konzept dar. Unter dem HACCP-Konzept ist ein vorbeugendes Sicherheitssystem zu verstehen, welches die Herstellung gesundheitlich unbedenklicher Lebensmittel gewährleistet. Das Konzept umfasst dabei zunächst eine Gefahrenanalyse, d. h. mögliche Gefahren „Critical Points“, die dem Verbraucher schaden können, müssen identifiziert werden. Darauf aufbauend können Gegenmaßnahmen ergriffen werden, welche in einem weiteren Schritt einer Dauerkontrolle unterliegen müssen. Hierdurch wird es ermöglicht, eine Prozesskontrolle durchzuführen, mögliche Gefahrenpunkte aufzuzeigen und die Lebensmittelsicherheit zu erhöhen. Das HACCP-Konzept kann auf alle Abschnitte des Herstellungsprozesses und verschiedene Lebensmittel übertragen werden. Im Rahmen des HACCP-Konzeptes stellt die Temperatur einen „critical control point“ dar und muss somit ständigen Überwachungen unterliegen. Viele Länder haben daher Vorgaben zur Temperaturführung beim Herstellen, Behandeln, Transport und der Lagerung von Lebensmitteln eingeführt. Bislang bestehende Temperaturüberwachungssysteme in der Praxis ermöglichen jedoch lediglich die kontinuierliche Messung der Umgebungslufttemperatur, wobei diese in den wenigsten Fällen mit der Produkttemperatur übereinstimmt. Darüber hinaus können mit den üblichen Verfahren nur stichprobenhafte Kontrollen durchgeführt werden (BGVV, 1999; MÖLLER, 2000). Erschwert wird die kontinuierliche Temperaturüberwachung auch durch die aufwendige Produktionskette. So besteht die Kühlkette aus vielen einzelnen Gliedern, beginnend mit der Herstellung, dem Behandeln, dem Transport und der Lagerung sowie dem Inverkehrbringen der Lebensmittel.

Durch die zahlreichen Glieder der Kühlkette und die dadurch entstehenden Schnittstellen können Schwachstellen verursacht werden z. B. eine ungewollte Überschreitung der vorgegebenen Lagertemperatur (BRUNHUBER, 1997).

Derzeit erfolgt eine Temperaturmessung in Lagerräumen und stichprobenhaft am Produkt in der Regel mit Flüssigkeits- und Kontaktthermometern, sowie mit Hilfe von Strahlungsmessgeräten. Für den professionellen Einsatz haben sich Digitalthermometer durchgesetzt. Allerdings sind die notwendigen Geräte zur kontinuierlichen Temperaturerfassung teuer, nachteilig wirken sich auch die regelmäßigen zeit- und kostenintensiven Kalibrationen aus.

Daher beschäftigen sich eine Reihe von Autoren in jüngster Zeit mit dem Einsatz so genannter Zeit-Temperatur-Indikatoren (TTI) zur kontinuierlichen und produktnahen Temperaturerfassung. TTIs bieten eine einfache und preisgünstige Möglichkeit, Temperaturabweichungen anzuzeigen. Für einen korrekten Einsatz des TTI's als produktbegleitende Kontrolle muss die Kinetik des Verderbs des Lebensmittels mit der Kinetik des TTI's übereinstimmen. Der TTI zeigt dabei in Abhängigkeit von Lagertemperatur und –dauer Farbveränderungen und stellt somit ein gutes Mittel dar, um Rückschlüsse auf die Lagerbedingungen und den Frischestatus des Produktes zu erhalten.

1.1.2 Charakteristische Parameter zur Beurteilung der Frische und des Verderbs leicht verderblicher Lebensmittel

Um den Verderb von Lebensmitteln möglichst lange hinauszuzögern bzw. die Qualität lange zu erhalten sind eine hygienische Produktgewinnung und eine sachgemäße Lagerung unabdingbar (KRÄMER, 1997). Bezogen auf die Art und Geschwindigkeit der Qualitätsänderung während der Lagerung gibt es leicht verderbliche, begrenzt haltbare und lagerstabile Lebensmittel. Zur ersten Kategorie zählen neben Geflügel auch Frischfleisch und Fisch, so dass diese als Indikatorprodukte für leicht verderbliche Lebensmittel angesehen werden können. Bei diesen Produkten versteht man unter Verderb die Symptome, die auf mikrobiologische Stoffwechselaktivitäten zurückzuführen sind und durch Änderungen im Geschmack, Geruch und Aussehen des Fleisches wahrnehmbar werden (GILL, 1986). Der Zeitpunkt des Verderbs lässt sich durch Erreichen einer bestimmten Keimzahl oder durch das Auftreten einer nicht mehr akzeptablen sensorischen Abweichung wie Schleim, Verfärbung oder unangenehmen Geruch festlegen. Insbesondere die Temperatur hat auf diese Vorgänge einen entscheidenden Einfluss (BEM, HECHELMANN, 1994). Von der Temperaturführung bzw. –einhaltung hängen sowohl die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime, die Art der dominierenden Mikroflora als auch die biochemische Alterungsprozesse des Fleisches ab.

Um einen optimalen Frischeerhalt zu gewährleisten, bedarf es daher neben der strikten Einhaltung der hygienischen Anforderungen insbesondere einer lückenlosen Einhaltung der vorgegebenen Temperaturen innerhalb der Produktions- und Distributionskette. Bei Überschreitung der vorgegebenen Lagertemperatur kann es zu beschleunigten mikrobiellen und biochemischen Zersetzungsprozessen kommen. Dadurch wird die Haltbarkeit des Lebensmittels extrem reduziert und das Risiko möglicher gesundheitlicher Gefahren für den Verbraucher stark erhöht. So kann eine Steigerung der Lagertemperatur z. B. von 0°C auf 20°C den Fleischverderb um das zehnfache beschleunigen (KRÄMER, 1997).

Mikrobiologische Parameter bei Geflügelfleisch

Während in der Muskulatur gesunder Schlachttiere keine oder nur geringe Keimzahlen (max. 10^2 GKZ/g) zu finden sind, lassen sich auf der Fleischoberfläche infolge sekundärer Kontamination höhere Anfangskeimgehalte nachweisen. Bei der Fleischgewinnung ist bei Einhaltung der erforderlichen Hygienemaßnahmen eine Gesamtkeimzahl von etwa 10^3 bis 10^4 KbE pro cm^2 , bei Nichteinhaltung Keimzahlen bis zu $10^6/\text{cm}^2$ zu erwarten. Allerdings können durchaus höhere Werte bei kleineren Teilstücken oder zerlegtem Fleisch erreicht werden (BEM, HECHELMANN, 1994).

Aus mikrobiologischer Sicht endet die Haltbarkeit von Geflügelfleisch bei Erreichen eines aeroben Gesamtkeimgehalts von etwa 10^8 KbE/g (WEISE, 1996; LAMBERT et al., 1991; REGEZ et al., 1988). Hinsichtlich der Zusammensetzung der Mikroflora auf frischem Geflügel sind die Literaturangaben nicht immer identisch oder vergleichbar, was hauptsächlich auf Unterschiede in der Fleischgewinnungstechnologie, Hygienemaßnahmen und mikrobiologischen Nachweistechiken zurückzuführen ist (BEM, HECHELMANN, 1994; REGEZ et al., 1988).

Bei den auf der Fleischoberfläche von frisch geschlachtetem Geflügel nachgewiesenen Mikroorganismen handelt es sich um aerob oder fakultativ anaerob wachsende Bakterien. GALLO und Mitautoren (1988) ermittelten als Hauptvertreter *Micrococaceae*, (34%), *Corynebacterium* (24%), *Lactobacillaceae* und *Enterobacteriaceae* (beide 16%) sowie zu geringeren Anteilen *Acinetobacter*-, *Moraxella*-Arten, *Aeromonas spp.*, *B. thermosphacta* und *Flavobacterium*.

Aus der heterogenen Ausgangsflora entwickelt sich abhängig von der Lagertemperatur, Verarbeitungs- und Verpackungsart eine typische Verderbnisflora. Bei Kühlung und unter aeroben Bedingungen setzt der Verderb vorwiegend an der Fleischoberfläche ein und wird hauptsächlich durch psychrotrophe gramnegative Bakterien verursacht. Neben Vertretern der *Acinetobacter-Moraxella*-Gruppe, *Aeromonas* und *Alteromonas putrefaciens* dominieren vor allem Pseudomonaden (*P. fluorescens*, *P. fragi* und *P. putida*).

Ihnen kommt aufgrund ihrer starken proteolytischen Eigenschaften die größte Bedeutung für den Verderb bei niedrigen Temperaturen zu. Sie können zu Beginn des Fleischverderbs über 90% des gesamten Keimgehaltes ausmachen (BARNES, 1976; GILL, 1986; WEISE, 1996; BEM und HECHELMANN, 1994).

Die Pseudomonaden verbrauchen zunächst alle verfügbaren niedermolekularen Kohlenhydrate der Fleischoberfläche, bis mit steigender Anzahl (ab 10^8 Keimen/cm²) ihr Bedarf nicht mehr ausreichend gedeckt werden kann. Sie beginnen daher, mittels extrazellulärer Proteasen, Proteine zu spalten und die entstehenden Peptide und Aminosäuren als Nährsubstrat zu nutzen. Die Abbauvorgänge sind mit der Entstehung typischer Fäulnisprodukte, wie Schwefelwasserstoffverbindungen, Ammoniak, Aminen und Aldehyden verbunden (GILL, 1986; KRÄMER, 1997).

Bei gekühltem Geflügelfleisch können auch psychrotrophe *Enterobacteriaceae*, wie *Enterobacter* und *Klebsiella*, zum Verderb beitragen, deren Keimgehalt zu Beginn der Lagerung bei 10^4 KbE/g liegen (KUNZ, 1994; FRIES, 1987; MEAD et al., 1982). Bei höheren Lagertemperaturen (ab etwa 10°C) treten zusätzlich mesophile *Enterobacteriaceae*, wie *E.coli* und *Acinetobacter* spp. verstärkt in Erscheinung und bilden einen bedeutenden Anteil der Verderbnisflora (MEAD, 1982; GALLO, 1981).

Die Familie der *Enterobacteriaceae* umfasst eine große Gruppe fakultativ anaerober Bakterien, die auch unter Abwesenheit von Luft wachsen können, indem sie ihren Stoffwechsel auf Gärung umschalten. Unter aeroben Bedingungen nutzen sie zunächst bevorzugt Kohlenhydrate als Nährsubstrat. Einige Arten sind zusätzlich in der Lage, flüchtige Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff und übelriechende Amine aus dem Aminosäurestoffwechsel, zu produzieren. *Enterobacteriaceae* können daher stark zum Fleischverderb beitragen, sofern optimale Bedingungen für ihr Wachstum gegeben sind (LAMBERT et al., 1991; GILL, 1986; KRÖKEL, HECHELMANN, 1998). Zahlreiche Vertreter der *Enterobacteriaceae* sind darüber hinaus obligat pathogen oder haben fakultativ pathogene Eigenschaften und sind zusätzlich als Lebensmittelvergifter von Bedeutung. Neben Salmonellen und bestimmten Stämmen von *Yersinia enterocolitica* sind in diesem Bereich insbesondere *E.coli* und koagulase positive Staphylokokken zu nennen (KUNZ, 1994; KRÄMER, 1997; WEISE, 1996).

Schweinefleisch

Je nach Verarbeitungshygiene entwickelt sich eine spezifische Kontaminationsflora auf der Oberfläche des Fleisches. Als Verderbniserreger spielen, wie auch beim Geflügelfleisch, gramnegative Bakterien der Familien *Enterobacteriaceae* und *Pseudomonaceae* sowie grampositive Bakterien der Familien *Lactobacillaceae* und *Micrococcaceae* eine große Rolle.

Des Weiteren sind Spezies der Gattung *Enterococcus* sowie Spezies der Gattung *Bacillus* und *Clostridium* an der Kontamination beteiligt. Der Keimgehalt auf schlachtfischem Fleisch liegt meist zwischen 10^3 und 10^5 Keimen pro Quadratcentimeter (WIRTH, LEISTNER, RÖDEL 1990; SIELAFF 1996). Im Laufe der Fleischlagerung spezialisiert sich die Kontaminationsflora in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. Der mikrobielle Verderb des Fleisches vollzieht sich unter aeroben Bedingungen (lose Ware, abgepacktes Fleisch mit sauerstoffdurchlässiger Folie auf Polystyrolschalen) anders als unter anaeroben Bedingungen. Weiterhin unterscheidet man auch hier zwischen Tiefen- oder Innenfäulnis und Oberflächenverderb (BRANSCHIED et al., 1998). Bei der Tiefen- oder Innenfäulnis liegt meist eine primäre Kontamination vor, wobei sich anaerobe Bakterien vermehren. Der relativ hohe pH-Wert von 5,6-6,2 nach Beendigung des Reifeprozess macht das Fleisch besonders anfällig für Bakterien. Hefen und Schimmelpilze spielen erst bei a_w -Werten unter 0,95 bis etwa 0,92 und Temperaturen um die $-5\text{ }^\circ\text{C}$ oder bei höheren Lagertemperaturen (Abtrocknung der Fleischoberfläche) eine Rolle. Bei der Kühlung unter $5\text{ }^\circ\text{C}$ und unter aeroben Bedingungen dominieren psychrotrophe gramnegative Stäbchen, vor allem *Pseudomonas*-Arten, die primär im Fleisch vorhandene freie Aminosäuren abbauen. Häufig entwickelt sich unter diesen Bedingungen eine sogenannte *Pseudomonas-Acinetobacter-Moraxella*-Assoziation, die allerdings für den Verderb eine untergeordnete Rolle spielt (KUNZ, 1994; DAVIES 1994; GARCIA DE FERNANDO et al., 1995; LABADIE, 1999). Bei ansteigender Lagertemperatur über $7\text{ }^\circ\text{C}$ vermehren sich auch infolge der a_w -Wert-Absenkung andere gramnegative Bakterien wie *Enterobacteriaceae* und grampositive Bakterien z. B. *Bacillus*-Arten. Eventuell vorhandene *Salmonella* Arten vermehren sich bei Kühltemperaturen nicht (KUNZ, 1994). *Bacillaceae*, *Micrococcaceae* und *Enterobacteriaceae* sind bei mittleren Lagertemperaturen für die Oberflächenfäulnis verantwortlich. Unter anaeroben Bedingungen setzt sich häufig die Spezies *Brochothrix thermospacta* durch. Bei Keimzahlen oberhalb von 5×10^7 Bakterien/cm² gilt das Fleisch als verdorben (WIRTH et al., 1990). Als Indikatoren für diese Ungenießbarkeit des Fleisches können zum einen der Geruch, welcher von käsig-säuerlich (anaerober Verderb) bis muffig-faulig (aerober Verderb) reicht oder die Fleischfarbe dienen. Die Fleischfarbe wandelt sich von dunkel bis hellrot zu einem grau-braun und zeigt sensorisch an, dass das Produkt nicht mehr frisch ist (HEINZ, 1990).

Weitere Parameter zur Frischebewertung

Neben den durch mikrobiologische Abbauvorgänge ausgelösten Fäulnisprozessen verschlechtert sich der Frischezustand des Fleisches und Fisches auch aufgrund chemischer und biochemischer Veränderungen (KUNZ, 1994; PICHNER, 1999). Die biochemischen Prozesse setzen bereits unmittelbar nach dem Schlachten im Muskelgewebe ein.

Nach Erschöpfung der Glykogenreserven durch die postmortalen Glykolyse kommt es durch die Aktivität fleischeigener proteolytischer Enzyme zu Umsetzungen der Fleischnukleotide. Das vorhandene ATP wird durch Abspaltung der Phosphatreste über ADP, AMP und IMP schließlich zu Inosin (HxR) und Hypoxanthin (Hx) abgebaut und angereichert (BEUTLING, 1992; STEPHAN, UNTERMANN, 1994). Basierend auf diesen grundsätzlichen biochemischen Abläufen lässt sich der Frischegrad quantitativ mittels des sogenannten K-Wertes bestimmen. Er resultiert aus den entstehenden Abbauprodukten und zeigt an, wie weit die Autolyse fortgeschritten ist. Der Gehalt an Inosin und Hypoxanthin der in der Gesamtmenge von ATP und dessen Abkömmlingen enthalten ist, wird prozentual dargestellt. Demnach ergibt sich der K-Wert nach folgender Formel:

$$K(\%) = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} * 100$$

HxR = Inosin, Hx = Hypoxanthin, ATP = Adenosintriphosphat, ADP = Adenosindiphosphat, AMP = Adenosinmonophosphat, IMP = Inosinmonophosphat

Da allerdings ATP und ADP nach dem Rigor mortis nur noch in zu vernachlässigenden Größenordnungen vorhanden sind, kann der K-Wert näherungsweise auch nach vereinfachter Formel ermittelt werden:

$$K(\%) = \frac{HxR + Hx}{AMP + IMP + HxR + Hx} * 100$$

Da der K-Wert sich umgekehrt proportional zum Frischegrad verhält, ist eine Probe umso frischer, je kleiner ihr K-Wert ist (BERGANN, KLEEMANN, 1994).

Seit einigen Jahren bietet die Firma Transia Industriediagnostika den sogenannten Fresh-Tester an, der den Abbau der Fisch- und Fleischnukleotide im Sinne einer enzymatischen Schnellmethode erfasst und damit eine Bewertung der Frische erlaubt. Der Schnelltest wird mit Hilfe eines Teststreifens durchgeführt, auf dem zwei separate Reaktionsfelder mit den erforderlichen Enzymen und Indikatoren aufgebracht sind (BERGANN, KLEEMANN, 1994; PICHNER, 1999).

BERGANN und KLEEMANN (1994) sowie PICHNER (1999) bestätigten in orientierenden Untersuchungen an Fleischproben die Eignung des Fresh-Testers. LAKSHMANAM und GOPAKUMAR (1999) konnten die Eignung des Enzymtests auch zur Frischebewertung von Fisch feststellen.

Aus den Ergebnissen ihrer Frischeuntersuchungen an Rind- und Schweinefleisch bei Kühlung und bei Zimmertemperatur konnten BERGANN und KLEEMANN (1994) folgern, dass die Nukleotidumsetzungsprozesse stark temperaturabhängig sind und der RGT-Regel folgen. So konnte nach 96-stündiger Lagerung bei 22 °C mit ca. 80% bereits ein etwa doppelt so hoher K-Wert erreicht werden wie bei einer Lagerung bei 4 °C nach 120 Stunden. Ein hoher K-Wert kann daher entweder bei entsprechend langer Kühlung oder nach kurzer Lagerung mit unzureichender Kühlung zustande kommen. Bei Frischeprüfungen muss daher die Lagertemperatur stets berücksichtigt werden. Demnach wären bei bekanntem Fleischalter mittels chemischer Frischeuntersuchungen auch Aussagen über unzureichende Lagertemperaturen möglich.

Zum Zeitpunkt des Fleischverderbs stellte PICHNER (1999) bei ihren Untersuchungen mit Schweinefleisch einen K-Wert von etwa 40% fest.

Sensorische Parameter

Bei der Entscheidung über die Frische des Lebensmittels sind nicht nur die Mikrobenzahl, sondern auch die sensorischen Eigenschaften maßgebend (GILKA et al., 1980). Frischeverlust und einsetzender Verderb werden durch sensorische Veränderungen, wie Geruchsabweichungen, Verfärbung und Änderung der Konsistenz, wahrnehmbar (KRÄMER, 1997). Ausgehend von ihrer Ausprägung entscheidet der Verbraucher über die Qualität und den Frischestatus des Produkts (TÄUFEL et al., 1993; POONI, MEAD, 1984).

Ursache dafür sind in erster Linie die durch Bakterien hervorgerufenen enzymatischen Abbauvorgänge wie Glykolyse, Proteolyse und Lipolyse (GILL, 1983). Je nach Art der anwesenden Mikroflora, kommt es dabei zu unterschiedlichen Verderbserscheinungen. Die bei Kühlung von Fleisch relevante Verderbsflora, wie Vertreter von *Pseudomonas* und kältetolerante *Enterobacteriaceae*, ist unter aeroben Bedingungen verantwortlich für den entstehenden „Schmierbelag“ auf der Oberfläche. Die charakteristischen Geruchsabweichungen sind in erster Linie auf die stark ausgeprägten Stoffwechselaktivitäten der Pseudomonaden zurückzuführen, die eine gesteigerte Produktion proteolytischer und lipolytischer Enzyme aufzeigen. (FRICKER, 1984; DAINTY, MACKEY, 1992; KRÖKEL, HECHELMANN, 1998). Die von den kältetoleranten *Enterobacteriaceae* verursachten Verderbsaktivitäten fallen u. a. durch die H₂S-Bildung auf, welches durch Reaktionsprozesse im Gewebe eine Grünfärbung hervorruft (WEISE, 1996). Durch die mesophilen Arten kommt es eher zu süßlich-käsigen Fehlgerüchen, die von Stoffwechselprodukten, wie Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butandiol, ausgehen (BORCH et al., 1996; KRÖKEL, HECHELMANN, 1998).

Nach PÖTZELBERGER und Mitautoren (1997) wird die Sensorik als eine sehr zuverlässige Methode beurteilt, um den einsetzenden Verderb von Frischfleisch zu erkennen.

Bei ihren Untersuchungen von Frischfleisch stellen sie in 95% der Fälle eine Übereinstimmung der sensorischen Bewertung mit der mikrobiologischen fest. GILKA und Mitautoren (1980) bewerten die Sensorik ebenfalls als eine zuverlässige Methode zur Beurteilung des Frischegrades, eine Korrelation mit der Gesamtkeimzahl konnten sie bei ihren Untersuchungen allerdings nicht bestätigen.

Für die sensorische Analyse gibt es unterschiedliche Bewertungsarten. Eine Methode ist der so genannte Unterschiedstest, bei dem i. d. R. der Prüfer drei Proben erhält, wobei eine der Proben sich von den übrigen unterscheidet. Diese Methode erlaubt jedoch nicht die Modellierung eines Qualitätsverlustes. Von dieser Art der Prüfung unterscheiden sich die Hedonischen Tests. Dabei wird die Qualität des Produktes anhand von Skalen festgelegt. Häufig findet bei dieser Testart eine separate Bewertung der Merkmalseigenschaften des Lebensmittel statt (Farbe, Geruch,..). Anschließend wird aus den Einzelbewertungen eine Indexbildung vorgenommen. Problematisch erweist sich bei dieser Methode die Bestimmung des Zeitpunktes, an dem das Ende der Haltbarkeit erreicht ist (LABUZA, 2002). Ein Beispiel für diese Bewertungsart ist die Qualitätsprüfung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft nach einem 5-Punkte-Prüfschema. Die 5-Punkte-Skala gilt für die Bewertung der spezifischen Produkteigenschaften, für die Bewertung der Prüfmerkmale und der sensorischen Gesamtqualität, ausgedrückt als „Qualitätszahl“ (SINELL et al., 1984)

GILL und HARRISON (1989) sowie TAOUKIS und Mitautoren (1999) führten bei ihren sensorischen Untersuchungen ein 3-Punkte-System ein, mit denen die Fleischfarbe, Geruch und die Textur beurteilt wurde: (1 = akzeptabel, 2 = geringe Abweichungen und 3 = nicht mehr akzeptabel). Andere Autoren zogen bei der sensorischen Bewertung von Frischfleisch und Fisch eine 4, 5, 9 oder 10 Punkte Skala heran (LEAK, 1999; TAOUKIS, et al., 1999).

1.1.3 Prinzipien der Modellierung des Frischeverlustes bzw. der Haltbarkeit

In den vergangenen Jahren wurde die Abschätzung des Frischeverlustes bzw. der Haltbarkeit von Lebensmitteln, über unterschiedliche Parameter (mikrobiologische, sensorische, biochemische) vorgenommen. Die Modellierung dieses Prozesses erfolgt i. d. R. jedoch anhand mikrobiologischer Parameter. So begannen erste Ansätze der Modellierung im Rahmen von mikrobiologischen Untersuchungen bereits 1825 durch Gompertz (MESZAROS et al., 1994). 1920 wurde das erste Modell entwickelt, mit dem sichergestellt werden sollte, dass Konserven durch Hitzeeinwirkungen frei von *Clostridium Botulinum* sind (WHITING, 1995). Gegenstand heutiger Modellierung ist in erster Linie das Verhalten von lebensmittelrelevanten Mikroorganismen in Abhängigkeit von verschiedenen

Umgebungsfaktoren. In diesem Zusammenhang wird zwischen Wahrscheinlichkeits- und kinetischen Modellen unterschieden.

Erstere sagen etwas über die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses (z. B. Toxinbildung im Lebensmittel) in Abhängigkeit von den zu beeinflussenden Faktoren voraus. Beschrieben wird dabei nicht, in welcher Menge oder mit welcher Geschwindigkeit diese Stoffe gebildet werden. Kinetische Modelle ermöglichen quantitative Aussagen über mikrobiologische Aktivität, dadurch ist es möglich, den Verderb von Lebensmitteln vorherzusagen (MESZAROS et al., 1994, McMEEKIN et al., 1997).

Die kinetischen Modelle werden in Wachstums- und Inaktivierungs- bzw. Überlebensmodelle untergliedert. Diese lassen sich wiederum in primäre, sekundäre und tertiäre Ebenen einstufen:

Modelle der primären Ebene:

Bei den Modellen der primären Ebenen steht die Entwicklung der Zellzahl in Abhängigkeit von der Zeit im Vordergrund. Durch unterschiedliche Funktionen wird versucht, den Verlauf oder spezifische Abschnitte des Verlaufs genau zu beschreiben.

Der typische Verlauf der Wachstumskurve von Mikroorganismen ist dabei von sigmoider Gestalt und lässt sieben Wachstumsphasen erkennen, die mehr oder weniger stark ausgeprägt auftreten (SCHLEGEL, 1992). Mathematisch lässt sich dieser Vermehrungsverlauf über drei Kennzahlen definieren: Die Dauer der lag-Phase (Zeitraum, an dem die Mikroorganismen sich an die neuen Umweltbedingungen anpassen, die maximale Wachstumsrate im exponentiellen Abschnitt und die maximale Keimdichte. Für die Ermittlung der Kennzahlen aus dem jeweils gewonnenen Datenmaterial muss eine Kurve dem Wachstumsverlauf genau angepasst werden („Curve-Fitting“). Die am häufigsten verwendete Funktion zur Beschreibung der Zellentwicklung ist die Gompertzfunktion (Gl.1), welche zu einer guten Bestimmung der Wachstumsparameter führt. (WHITING, 1995; ZARITZKY et al., 1997).

$$\log_{10}N(t) = A + C \exp [-\exp (-B(t-M))] \quad (\text{Gl. 1})$$

N(t) = Keimdichte zur Zeit t, A = Anfangskeimdichte (log KBE/g/h), C = log Maximalkeimdichte – log Anfangskeimdichte (log KBE/g), B = Wachstumsrate (log KBE/h/h), M = Zeit bei der Wachstumsrate maximal ist (h).

Abbildung 1 zeigt die einzelnen Parameter der Gompertzfunktion schematisch dargestellt.

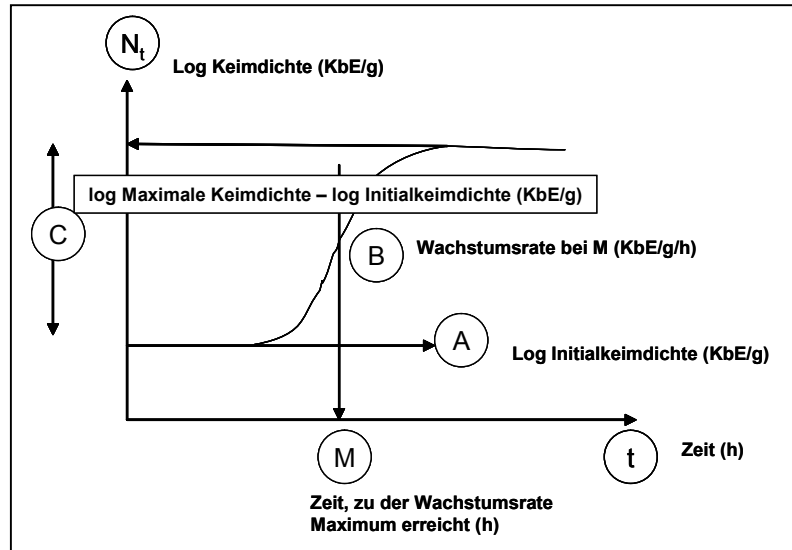


Abb. 1: Anwendung der modifizierten Gompertzfunktion bei der Kurvenanpassung (Quelle: KLEER, HILDEBRANDT, 2002)

Mit den aus der Gompertzfunktion ermittelten Parametern ist es möglich, den Frischeverlust bzw. die Haltbarkeit des Lebensmittels anhand des Wachstumsverhaltens der Mikroorganismen unter den getesteten Bedingungen zu berechnen.

Modelle der sekundären Ebene:

Die Modellierung der Einflussfaktoren auf die Haltbarkeit von Lebensmitteln erfolgt durch Modelle der sekundären Ebene. Am häufigsten wurde dabei der Einfluss der Temperatur mit Hilfe des Arrhenius-Modell (Gl 2) berechnet.

$$k = k_a \exp(-E_A/RT) \quad (\text{Gl. 2})$$

k_a = Geschwindigkeitskonstante,

E_A = Aktivierungsenergie der Reaktion, die den Frischeverlust leitet,

R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur.

Das Modell stammt ursprünglich aus dem chemischen Bereich und beschreibt die Abhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten und Temperatur (POONI, MEAD, 1984).

Ausgedrückt wird die lineare Beziehung durch das Auftragen der logarithmischen Geschwindigkeitskonstante gegen den Reziprokenwert der absoluten Temperatur.

Aus dem sogenannten Arrhenius-Plot errechnet sich die Aktivierungsenergie, über die eine Einschätzung der Temperaturabhängigkeit des Frischeverlustes vorgenommen werden kann (WHITING, 1995).

Die Aktivierungsenergie für Reaktionen, die den Lebensmittelverderb verursachen, bewegt sich im Bereich zwischen 30 – 120 kJ/mol (TAOUKIS, 2001). Tabelle 1 gibt einen Überblick über Aktivierungsenergien, die beim Fleisch ermittelt wurden.

Tab. 1: Aktivierungsenergien von Fleisch

Fleischart	Lagerungsumgebung	Aktivierungsenergie (kcal/mol)	Quelle
Schweinefleisch	vakuumverpackt	31,3	GILL und HARRISON (1989)
	CO ₂	40,4	
Schweinefleisch	Keine Angaben	27	LABUZA (1982)
Schweinefleisch	vakuumverpackt	31,3	LABUZA und FU (1995)
Hühnerfleisch	Unverpackt	15,9	LABUZA und FU (1995)
	30% CO ₂ + Luft	23,5	
	30% CO ₂ + N ₂	23,5	
	100% CO ₂	27,1	

Modelle der tertiären Ebene:

Auf der dritten Modellebene werden die primären und sekundären Modelle zu einer bedienerfreundlichen Software programmiert. Mit dieser Software sollte es möglich sein, das Wachstum ausgewählter Bakterien unter bestimmten Bedingungen vorherzusagen (WHITING, 1995).

Bei jeglicher Art der Modellierung sind nach DANTIGNY (1997) zwei Grundsätze zu beachten: Zum einen sollte jedes Modell so einfach wie möglich sein, zum anderen sollte der Prozess verstanden werden, bevor er modelliert wird. Nach MESZAROS und Mitautoren (1994) besteht eine weitere notwendige Voraussetzung darin, dass die gewonnenen Daten, die Grundlage der Modellierung sind, reproduzierbar, vergleichbar und somit übertragbar sind. Bezüglich der Datenaufnahme unterscheidet man zwei unterschiedliche Vorgehensweisen: Einerseits werden die Untersuchungen direkt am Lebensmittel durchgeführt (Challenger Test). Nachteil dieser Methode ist, dass sie sehr zeit- und kostenintensiv ist. Auch zeigt sich

bei dieser Vorgehensweise das Dokumentieren der Umgebungsfaktoren, wie die a_w -Wert Messung beim Fleisch, als große Schwierigkeit.

Insbesondere die kontinuierliche Erfassung und die Platzierung der Sensoren stellen ein Problem dar (GILL et al., 1991). Die andere Methode besteht darin, das Wachstum der Keime in Kulturmedien zu analysieren. Dadurch ist es möglich, die Umgebungsfaktoren, wie pH-Wert und a_w -Wert, genau einzustellen, und die Auswirkungen auf das mikrobiologische Wachstum exakt zu analysieren (DALGAARD, 1997; Mc MEEKIN et al., 1997; ROBERTS, 1997; BARANY et al., 1999). Andere Autoren weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass die Einstellung der Medien mit bestimmten Substanzen das Verhalten der Keime erheblich beeinflussen kann und somit das Verhalten der Flora im Medium nicht mehr dem im Lebensmittel entspricht. Darüber hinaus werden durch diese Methode die Wechselwirkungen mit anderen Keimen (kompetitiver Antagonismus) kaum erfasst. Des Weiteren ist es in Kulturmedien schwierig, mehrere beeinflussende Umgebungsfaktoren gleichzeitig zu untersuchen. Deshalb konzentrieren sich derzeitige Untersuchungen überwiegend auf die Einflüsse von Temperatur, pH-Wert und a_w -Wert. (LEISTNER, 1994; Mc MEEKIN et al., 1997; KLEER, HILDEBRANDT, 2002). Ein weiteres grundsätzliches Problem mikrobiologischer Modellierung stellt die Vorhersage des Wachstums bei dynamischen Umgebungstemperaturen dar. So führen dynamische oder abrupte Temperaturwechsel oft zu einem anderen mikrobiologischen Wachstumsverhalten, wie es durch Modellierung berechnet wird. Hier kommt es häufig zu positiven oder negativen Historieeffekten (Abb. 2)

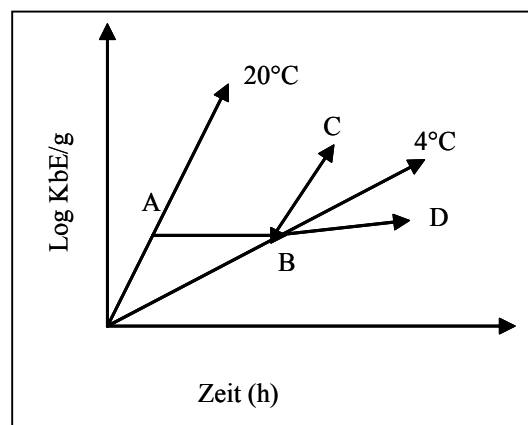


Abb. 2: Beispiel eines Historieeffekts (Quelle LABUZA et al., 1992)

Wachsen Mikroorganismen in der log-Phase bei einer Temperatur von 20°C bis zu einem bestimmten Zeitpunkt (A) und wird anschließend die Lagertemperatur auf 4°C gesenkt (B), so wird von jedem mathematischem Modell das weitere Wachstum mit der Wachstumsrate von

4°C vorhergesagt. In der Praxis kann es jedoch durch unvorhergesehene Stoffwechselprozesse zu einer Änderung der Wachstumsrate kommen.

Einige Organismen wachsen demzufolge schneller als vorhergesagt ($B \rightarrow C$): man spricht dabei von einem positiver Historieeffekt. Andere dagegen wachsen langsamer ($B \rightarrow D$) (negativer Historieeffekt) (LABUZA et al., 1992).

Somit kann der tatsächliche mikrobiologische Status eines Lebensmittels nur begrenzt wiedergegeben werden. DALGAARD (1995) weist darauf hin, dass eine Kombination der Datenaufnahme in Kulturmedien und in Lebensmitteln derzeit die beste Alternative darstellt. Er schlägt vor, die Datenerhebung überwiegend anhand von Kulturmedien durchzuführen. Zusätzlich sollten Testreihen am Lebensmittel vorgenommen werden, um gegebenenfalls Verbesserungen am Modell vornehmen zu können. Diese Untersuchungen am Lebensmittel sollten insbesondere unter dynamischen Bedingungen durchgeführt werden.

Mikrobiologische Testreihen aus Kulturmedien und von Lebensmitteluntersuchungen in Kombination mit Softwareunterstützung, haben in den letzten 20 Jahren zu einer neuen Disziplin im Bereich mikrobiologischer Modellierung geführt, der Predictive Mikrobiology (voraussagende Mikrobiologie). Ihre Entwicklung wird vor allem in England, USA, Australien und in den Niederlanden vorangetrieben (KLEER, HILDEBRANDT, 2002). Sie hat die Zielsetzung, computergestützt das Wachstum, Überleben und Absterben von wichtigen Mikroorganismen unter bestimmten Umweltbedingungen auf mathematischer Basis vorauszusagen. (LEISTNER, 1994; DAVEY, 1997).

Durch die Predictive Mikrobiology können Haltbarkeitsvorhersagen in Zukunft ohne aufwendige mikrobiologische Testreihen auf einfache Weise durchgeführt und die mikrobiologische Sicherheit und Stabilität von Lebensmitteln während der Herstellung, dem Transport und der Lagerung verbessert werden. Ein Beispiel bereits auf dem Markt vorhandene Programme sind das „Food Micromodel“ und das „Pathogen Modelling Programme“ (PMP), mit dem das Verhalten vieler pathogener Bakterien in Lebensmitteln vorausgesagt werden kann (Mc MEEKIN, 1992; WHITING, 1995; Mc MEEKIN et al., 1997; ROBERTS, 1997; KOUTSOMANIS et al., 2000).

Neben der Bestimmung des Frischeverlustes durch mikrobiologische Parameter besteht auch die Möglichkeit, den Frischeverlust anhand enzymatischer oder sensorischer Parameter zu modellieren (TAOUKIS et al., 1997 a/b; LABUZA, 2000). Die Vorgehensweise ist dabei analog zu der der mikrobiologischen Modellierung. Es muss also zunächst das Verhalten der

Qualitätsparameter über die Zeit analysiert (primäres Modell) und anschließend der Einfluss der Umgebungsfaktoren untersucht werden (sekundäres Modell).

Die Modellierung über enzymatische oder sensorische Parameter wird im Fleischbereich bisher nur vereinzelt angewendet. Anders sieht es im Fischbereich aus. Hier wurde in einem europäischen Gemeinschaftsprojekt (FAIR CT97 9063) eine Software (QIM) zur Modellierung des Frischezustandes von Fisch entwickelt, die sich ausschließlich auf sensorische Parameter bezieht (DALGAARD, 2000).

WELLS und Mitautoren (1987) sowie KREYENSCHMIDT und Mitautoren (2002) modellierten den Einfluss von Zeit und Temperatur auf die Qualität von Lebensmittel graphisch durch dreidimensionale Oberflächendiagramme bzw. durch ein zweidimensionales Konturdiagramm. Die Konturen stellen dabei Linien gleicher Wertigkeit, definiert durch Zeit und Temperatur, dar. Sind zwei Faktoren bekannt, kann der dritte jeweils berechnet werden.

1.1.4 Rolle von Verpackungen und Etiketten im Frischemanagement

Verpackungen haben in der Lebensmitteltechnik mehrere wichtige Funktionen zu erfüllen. Sie sollen als Kontaminationsschutz dienen, die Haltbarkeit verlängern und mechanische Beschädigungen vermeiden. Dabei steht der Schutz der verpackten Erzeugnisse sowie deren Qualitätserhalt im Mittelpunkt. In diesem Zusammenhang spielen auch MAP-Verpackungen (modified atmosphere packaging) eine große Rolle. Hierbei handelt es sich um eine Technologie, bei der eine Gasatmosphäre um das Lebensmittel hergestellt wird, die von der Luftzusammensetzung abweicht, um qualitätsverbessernde und haltbarkeitsverlängernde Effekte zu erzielen (BOHNSACK et al., 1987; SCHOTT, 1999; PFEIFFER, MENNER, 1999). In den meisten Fällen liegt ein reduzierter Sauerstoffgehalt <20% und ein erhöhter Anteil an Kohlendioxid (>0,03%) vor. Beim Evakuieren wird durch die Absenkung der Sauerstoffkonzentration das Wachstum der aeroben Mikroorganismen verlangsamt. Die verwendeten Verpackungsmaterialien sind zudem sauerstoffundurchlässig. Diese neuen Verpackungsmethoden stoßen jedoch beim Verbraucher auf Nichtakzeptanz, da der allgemeine Trend mehr zu natürlichen Produkten geht (SCHEPER et al., 1998; BALTES, 1995). Die Verpackung in Schalen aus Cellulose oder Polystyrol, umhüllt von sauerstoffdurchlässigen Dehnfolien, ist am weitesten verbreitet und vom Verbraucher allgemein anerkannt. Daher wurden auch die Versuche in diesem Projekt vorwiegend mit dieser Verpackungsart durchgeführt.

Durch die Wahl der Verpackung kann somit die mikrobiologische Aktivität bzw. –flora beeinflusst und die Haltbarkeit bei Einhaltung von Kühltemperaturen in einem gewissen Bereich verlängert werden.

Diese Verlängerung der Haltbarkeit dient dem Verbraucher zum einen als Schutz vor Lebensmittelinfektionen und –intoxikationen, zum anderen folgt sie dem Trend zu Convenience-Produkten, da man das Frischfleisch länger im Kühlschrank aufbewahren kann (BRANDSCHEID et al., 1998; HEINZ, 1990; LEISTNER, 1990).

Darüber hinaus sollen Verpackungen den Konsumenten zum Kauf anregen durch Originalität oder zusätzlichen Produktinformationen (RUHLAND, 2000). Des Weiteren ist die Verpackung der Träger für Etiketten, die dem Verbraucher Produktinformationen liefern. Dazu gehören die Verkehrsbezeichnung, Angebotszustand, Handelsklasse, Kontrollnummer, Name und Anschrift, Zulassungsnummer des Schlacht- und Zerlegebetriebs, Händler, Herkunftsland sowie empfohlene Lagertemperatur. Die Haltbarkeit wird dem Konsumenten durch das Mindesthaltbarkeits- bzw. Verbrauchsdatum veranschaulicht (PIRINGER, BANER, 2000). Die Einhaltung der gesetzlich vorgegebenen Lagertemperatur ist jedoch weder für den Händler noch für den Konsumenten unmittelbar auf der Verpackung ersichtlich (BGVV, 1999; MÖLLER, 2000). Innovative Verpackungen sollten dem Verbraucher ermöglichen aktuelle Informationen zum Qualitätsstatus des Füllgutes zu bekommen. Hier könnte eine zusätzliche Etikettierung mit einem TTI Abhilfe schaffen. Mit Hilfe des Etiketts würde so eine zusätzliche Qualitätsinformation des betreffenden Lebensmittels geliefert. Auch wäre es durch die Aufbringung des TTI auf dem Etikett möglich die relevanten Informationen warenbegleitend zu transportieren und zu dokumentieren (KREYENSCHMIDT et. al, 2002).

1.1.5 Einsatz von Zeit-Temperatur-Indikatoren als produktbegleitende Kontrolle

Temperatur-Zeit-Indikatoren sind kleine Etiketten, die Rückschlüsse auf die Temperaturbedingungen innerhalb einer bestimmten Zeitspanne, z.B. während Lagerungs- und Transportvorgängen, erlauben. Sie bieten eine einfache und preisgünstige Möglichkeit, Temperaturabweichungen anzuzeigen (LABUZA, 2000; TAOUKIS et al., 1991; TAOUKIS und LABUZA, 1997).

Ihr bisheriger Einsatz erfolgte vorwiegend in der Medizin zur Temperaturüberwachung von Impfstoffen („VVMs“: Vaccine Vial Monitors) und Organen („CTTI“: Critical Temperature/Time Integrators) (WHO, 1999; 3M Laboratories, 2002). In den letzten Jahren wurde zunehmend die Lebensmittelindustrie als Einsatzgebiet erfasst (TAOUKIS et al.,

1991). So haben bereits viele durchgeführte Untersuchungen an unterschiedlichen Lebensmitteln ergeben, dass TTI den Frischestatus widerspiegeln können (FU et al., 1991; TAOUKIS et al., 1991). Daher können sie im Rahmen des HACCP-Konzeptes generell als Überwachungsmaßnahme innerhalb der Kühlketten von Lebensmitteln eingesetzt werden (TAOUKIS et al., 1991).

Durch Integration der TTI in die Verpackung von Lebensmitteln können Hersteller und Lieferanten dem Händler die korrekte Handhabung des angelieferten Produkts bezüglich der Lagerungs- und Transporttemperatur garantieren. Gleichzeitig wird dem Händler und Verbraucher ermöglicht, den Frischeszustand und die Qualität bzw. die noch verbleibende Haltbarkeit des Produktes zu beurteilen (LABUZA, FU, 1995; TAOUKIS et al., 1991; LABUZA, 2000). Auf diesem Wege kann daher auch den Forderungen der zunehmend qualitätsbewussten Konsumenten nach mehr Informationen und Qualitätsgarantie begegnet und deren Einkaufsverhalten entsprechend beeinflusst werden. So hat eine Marktstudie in den USA ergeben, dass 44% aller Konsumenten sogar bereit wären, mehr für ein Produkt zu bezahlen, wenn es mit einem Frischeindikator ausgezeichnet ist (TAOUKIS et al., 1991).

Die Funktionsweise der zurzeit erhältlichen TTI beruht auf chemischen, physikalischen oder enzymatischen Prinzipien. Das Reaktionsverhalten wird gewöhnlich irreversibel durch Farbänderungen oder Farbverläufe angezeigt. Diese sichtbaren Veränderungen erlauben Rückschlüsse auf die Lagerungsbedingungen, denen das Produkt unterlag. So bewirken hohe Temperaturen schnelle Veränderungen, während diese bei niedrigen Temperaturen entsprechend langsamer eintreten (LABUZA, 2000; LABUZA, FU, 1995; TAOUKIS et al., 1991; TSOKA et al., 1998).

Bisher sind drei Arten von Indikatoren auf dem Markt erhältlich:

- Typ 1 (3M Monitor Mark®) basiert auf einer temperaturabhängigen Diffusion farbiger Wachse mit unterschiedlichen Schmelzpunkten. Lagerung oberhalb des Schmelzpunktes führt zur Verflüssigung und Diffusion entlang einer Matrix (LABUZA, 2000; TAOUKIS et al., 1991).
- Beim Typ II (VITSAB® TTI) ruft eine enzymatisch bedingte Hydrolyse eines lipidhaltigen Substrats eine pH-Wertänderung hervor, die mit einem Farbwechsel verbunden ist (TSOKA et al., 1998; TAOUKIS et al., 1991; COX Technologies, 2000).
- Die Funktionsweise des Typs III (Lifelines Freshness Monitor® and Fresh-Check® Indicator) beruht auf einer Polymerisation eines zuvor farblosen Acethylen- oder Diacethylenmonomers zu einem farbigen Polymer, dessen Länge und damit Farbintensität temperaturabhängig ist (TAOUKIS et al., 1991; TAOUKIS, LABUZA, 1997; LIFELINES TECHNOLOGIES, 2000).

Ein weiterer physikalischer TTI (Food Freshness Label), entwickelt in Zusammenarbeit der Universität Bayreuth mit dem Technicon Haifa, befindet sich derzeit in der Erprobungsphase. Dieser besteht aus der chemischen Grundsubstanz DNBP (Dinitrobenzopyridin) und wird vor dem Einsatz mit UV-Licht aktiviert.

Hierdurch kommt es zu einem Farbumschlag von ursprünglich weiß zu tiefblau. Im Verlauf der Lagerung entfärbt sich der Indikator, wobei die Entfärbungsdauer sich nach Länge der anfänglichen UV-Bestrahlung richtet sowie in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur erfolgt. Umgeben ist der TTI von einer Referenzfarbskala, die den Entfärbungs-verlauf in 8 Farbabstufungen widerspiegelt und dem Verbraucher als Beurteilungshilfe dient (HAARER, EICHEN, 2001; HAARER, 2002).

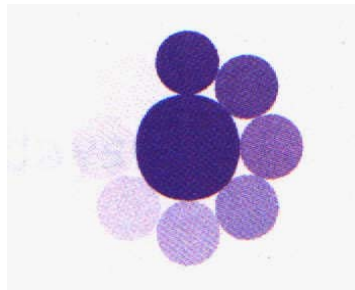


Abb. 3: Food Freshness Label mit achtstufiger Referenzfarbskala

Um den exakten Entfärbungsgrad des TTI zu ermitteln, kann das $L^*a^*b^*$ -Farbsystem herangezogen werden. Dabei ist der a^* -Wert, welcher den Farbton widerspiegelt, zur Charakterisierung der Entfärbung am Besten geeignet.

Da der Frischeverlust bei jedem Lebensmittel anders verläuft und sich auch der Einfluss der Lagerungs- und Transportbedingungen unterschiedlich auf die Haltbarkeit auswirkt, muss die Eignung der TTI an den verschiedenen Produkten überprüft werden. (TAOUKIS et al., 1991 und 1999; LABUZA, FU, 1995; LABUZA et al., 1992). Dazu schlagen mehrere Autoren vor, den Entfärbeprozess des Integrators und den Verderb des Lebensmittels, durch das gleiche mathematische Modell zu beschreiben (LABUZA et al., 1992; WHITING, 1995; ZARITZKY et al., 1997; TAOUKIS, 1999).

Nach TAOUKIS und LABUZA (1989) ist es daher notwendig zunächst das kinetischen Verhaltens der Integratoren zu untersuchen (TAOUKIS, LABUZA, 1997). Die Vorgehensweise ist dabei analog zu der beim Lebensmittel (Kap. 1.1.3): In einem ersten Schritt muss ein geeigneter Parameter gefunden werden, durch den der Entfärbeverlauf des TTIs dargestellt werden kann. In der Regel sind diese Werte des $L^*a^*b^*$ -Farbmesssystems

oder Reflexionswerte. Anschließend ist aus dem ermittelten Verhalten der jeweiligen Parameter über die Zeit die Qualitätsfunktion zu erstellen.

Der Temperatureinfluss auf die Integratoren, wird, wie beim Lebensmittel i.d.R. über das Arrhenius-Modell beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei durch die Aktivierungsenergie ausgedrückt.

Eignet sich ein Integrator für die Qualitätsüberwachung eines Lebensmittels sollten beide nahezu die gleiche Aktivierungsenergie besitzen. Je größer die Differenz in der Aktivierungsenergie, desto weniger eignet sich der Integrator zur Frischeüberwachung. Durch diese Differenzen kommt es zu Fehlern, die sich insbesondere bei dynamischen Temperaturbedingungen bemerkbar machen (TAOUKIS, LABUZA, 1997; TSOKA et al., 1998; KOUTSOUMANIS et al., 2000).

Bei allen drei Integratortypen konnte gezeigt werden, dass sie dem Arrheniusverhalten folgen. Die Aktivierungsenergien der von der Firma Lifelines erhältlichen Integratoren bewegen sich zwischen 19,5 – 27 kcal/mol, die Integratoren der Firma Vitsab zwischen 13- 33 kcal/mol und der TTI der Firma 3M liegt bei 27 kcal/mol (TAOUKIS, FU, 1995; TAOUKIS, 2001).

1.2 Zielsetzung

Die Haltbarkeit von Fleisch ist sowohl durch den mikrobiellen Verderb als auch durch sensorische und physiologische Veränderungen begrenzt. Um die Qualität des Lebensmittels zu garantieren ist die Einhaltung vorgegebener Temperaturen innerhalb der Produktionskette einer der wesentlichen Faktoren. Eine lückenlose Temperaturüberwachung und deren Nachvollziehbarkeit vom Produzenten bis zum Verbraucher ist eine Forderung integrierter Qualitätskontrollen, um den gesundheitlichen Verbraucherschutz zu verbessern. Bislang bestehende Temperaturüberwachungssysteme im Rahmen von HACCP-Konzepten einzelner Unternehmen entlang der überbetrieblichen Kühlkette ermöglichen in der Praxis jedoch lediglich die kontinuierliche Messung der Umgebungslufttemperatur. Diese stimmt aber in den wenigsten Fällen mit der Produkttemperatur überein. Die Möglichkeit einer produktbegleitenden Temperaturmessung würde sich direkt auf den Ablauf von Wareneingangskontrollen als Bestandteil des Kühlkettenmanagements auswirken.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu diesem Zweck die Einsatzmöglichkeiten eines noch in der Erprobungsphase befindlichen TTI (Food Freshness Label) und eines bereits auf dem Markt verfügbaren TTI zu überprüfen. Dabei gilt es, parallel den Frischeverlauf unterschiedlicher Fleischsorten zu charakterisieren, um im Vergleich mit ausgewählten Frischeparametern den Einsatz des TTI als produktbegleitende Qualitätskontrolle in der Fleischwirtschaft zu konkretisieren. Im Rahmen von Zeitreihenmessungen soll hierbei das Fleisch bis zum vollständigen Verderb gelagert und der Einfluss unterschiedlicher Temperaturbedingungen auf die Haltbarkeit des Fleisches sowie auf die Kinetik des TTI ermittelt werden. Dabei bilden die im Labor gewonnenen Daten die Grundlage für die Simulationsmodelle. Erst diese Modellierung der Verderbskinetik des Lebensmittels und der Abgleich mit dem Reaktionsverhalten des TTI's erlauben die Erstellung eines Anforderungsprofils für konkrete Einsatzfelder der TTI's. Zu klären sind darüber hinaus die Voraussetzungen, inwieweit durch Integration in die Lebensmittelverpackung die Verfärbung der TTI's Rückschlüsse auf die Lagerungsbedingungen und den Frischestatus des Produkts erlauben.

Auf der Basis von Mess- und Simulationsdaten, sollen Vorschläge erarbeitet werden, in welcher Weise und unter welchen Verpackungs-, Lagerungs- und Transportbedingungen sich derartige Integrierte im Rahmen von HACCP-Konzepten in Kühlketten einsetzen lassen.

2 Material und Methoden

2.1 Probenmaterial

Schweinefleisch

Für die Schweinefleischuntersuchungen wurden ausschließlich Muskelproben aus dem Kotelettstrang (*M. longissimo dorsi*) genutzt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Verlaufsmessungen sicherzustellen. Die Probenentnahme erfolgte ca. 20 - 24 h nach der Schlachtung. Für jede Probe wurde etwa 1 kg Fleisch aus dem Kotelettstrang gelöst. Die Proben stammten aus einer ortsansässigen Metzgerei.

Geflügelfleisch

Die Hähnchenbrustfilets wurden 24 Stunden nach der Schlachtung als verpackte Charge à 6 kg von einem Großhändler bezogen. Die Hähnchen stammten aus der Bodenhaltung und wurden etwa 46 - 50 Tage gemästet. Das Schlachtgewicht betrug ca. 2400g.

Bei dem Transport aller Fleischproben zum Institut wurden die gesetzlich vorgeschriebenen Kühltemperaturen eingehalten.

Integratorproben

Integrator Haifa/Bayreuth:

Bei den eingesetzten Zeit-Temperatur-Integratoren handelt es sich um Prototypen, die in Zusammenarbeit der Universität Bayreuth und dem Technicon Haifa entwickelt wurden. Die chemische Grundsubstanz dieser Integratoren ist das Dinitrobenzylpyridin (DNBP), welches in Aceton gelöst und anschließend auf Wattmann-Filterpapier aufgebracht wurde. Nach einer Trocknungszeit von einigen Tagen wurden aus dem Filterpapier kreisförmige Integratoren mit einem Durchmesser von ca. 7mm ausgestanzt. Durch deutrieren oder durch Veränderung im Herstellungsverfahren von DNBP ist es möglich, verschiedene Prototypen des Integrators herzustellen, die sich in Entfärbungszeit und -verhalten unterscheiden. Folgende unterschiedlichen Prototypen wurden von der Universität Bayreuth bereitgestellt:

- DNBP 0B

- DNBP 0D

Integrator Lifelines:

Das Prinzip dieser Integratoren basiert auf Polymersisation. Diese TTIs sind bereits in den USA auf den Markt erhältlich. Die Firma Lifelines stellte uns zwei unterschiedliche Typen dieses Integrators zur Verfügung, die sich in der Länge ihre Entfärbungszeit unterscheiden:

- FRESH CHECK M2 7,25 Tage bei 3°C

- FRESH CHECK M3 23 Tage bei 4°C

Die Aktivierung der Lifelines–Integratoren bei Versuchsbeginn erfolgt automatisch, sobald der Integrator bei Temperaturen über –22°C gelagert wird.

2.2 Probenvorbereitung und –untersuchung

Bei den durchgeführten Untersuchungen handelte es sich um Zeitreihenmessungen zur Charakterisierung des Frischeverlaufs von Schweine- und Geflügelfleisch. Der Frischeverlust des Fleisches wurde anhand spezifischer Parameter ermittelt. Weiterhin galt es, den Einfluss von Temperaturänderungen auf diese Parameter bzw. den Frischeverlauf zu untersuchen. Dazu wurden beide Fleischsorten bei unterschiedlichen Temperaturen bis zum vollständigen Verderb gelagert.

Parallel zu den Frischeuntersuchungen wurde das Entfärbeverhalten von zwei auf unterschiedlichen Prinzipien beruhender Zeit-Temperatur-Integratoren geprüft.

Fleischuntersuchungen

Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde zunächst die gelieferte Fleisch-Charge unter sterilen Bedingungen in ca. 80 g schwere Portionen zerlegt. Gelagert wurden die Teilstücke in Kunststoffschalen, die zum Schutz der Proben vor Austrocknung und nachträglicher Kontamination mit einer sauerstoffdurchlässigen Universalfrischhaltefolie überzogen wurden. Die Aufbewahrung der Proben erfolgte je nach Versuchsreihe bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen in einem programmierbaren Kühlkubator (MIR 253, Fa. Sanyo).

Bei jeder Messung wurde eine Schale mit Fleisch aus dem Kühlkubator entnommen und die im Folgenden genannten Frischeparameter gemessen. Zusätzlich wurde bei jeder Probe der pH-Wert bestimmt. Die Messfrequenz wurde der jeweiligen Lagertemperatur angepasst. Dementsprechend erfolgte die Probennahme bei höheren Temperaturen in geringeren Abständen als bei den niedrigen. Für die spätere Modellentwicklung war es wichtig, alle Phasen des bakteriellen Wachstums zur Erstellung der Vermehrungskurve zu erfassen. Während der jeweiligen Zeitreihenmessungen wurde daher in Abhängigkeit von der Keimhöhe die Entscheidung getroffen die Messfrequenzen zu erhöhen oder zu verringern

Insgesamt wurden bei den Schweinefleischuntersuchungen 100 Zeitreihenmessungen durchgeführt, was ca. 815 Einzeluntersuchungen entspricht. Beim Geflügelfleisch betrug die Anzahl der Zeitreihen 37. Pro Frischeparameter entspricht dies 308 separaten Messungen pro Bakterienart.

2.2.1 Mikrobiologische Untersuchungen

Der Nachweis der untersuchten Mikroorganismen sowie die Berechnung der Keimzahlen erfolgte, falls nicht anders angegeben, unter Anwendung des Oberflächenspatelverfahrens nach § 35 LMBG. Dabei wurden nach Möglichkeit nur Platten mit Koloniezahlen in der Größenordnung zwischen 20 und 300 Kolonien in die Auswertung mit einbezogen.

Bei den Ergebnissen wird jeweils der Logarithmus der Keimzahlen angegeben.

Medien für die mikrobiologischen Untersuchungen

Die in den Untersuchungen benutzten Medien zur Bestimmung der unterschiedlichen Keime werden im Folgenden aufgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden sie entsprechend den Herstellerangaben angesetzt und durch Autoklavieren bei 121 °C zwanzig Minuten sterilisiert. Verdünnungen wurden mit physiologischer Kochsalzlösung angefertigt.

Probenaufbereitung

Die Aufbereitung der Teilproben erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift L06.00-16 der amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. Den eingelagerten Proben wurde zunächst mittels steriler Pipetten und Scheren ca. 10 g entnommen und in einen sterilen Stomacherbeutel mit Filtereinsatz eingewogen. Die Probe wurde mit der neunfachen Menge an steriler Kochsalzlösung aufgefüllt. Die vollständige Homogenisierung dieser Erstverdünnung (1:10) erfolgte im Stomacher (2 Min. bei 60 Schlägen/Min.). Im Anschluss daran wurde eine dezimale Verdünnungsreihe hergestellt. Von den einzelnen Verdünnungsschritten wurden im Doppelansatz je 0,1 ml auf Nährböden ausplattiert und im Brutschrank bebrütet.

Bestimmung der Gesamtkeimzahl

- *Verfahren:* Impedanz-Splitting-Verfahren
 - *Gerät:* BacTrac 4100, bestehend aus einem Inkubator, 40 Messplätzen
- Geräteinstellungen:*

		Geflügelfleisch	Schweinefleisch
Inkubationstemperatur		30°C	30°C
Messdauer		24 h	24h
Intervallzeit		10 min	10min
Aufwärmphase		1h	1h
Skalierung	M-Wert	-5 bis 40 %	-5 bis 40 %
	E-Wert	-5 bis 60 %	-5 bis 60 %
Schwellen	M-Wert	4 %	
	E-Wert	5 %	7%

- *Medium*: BiMedia 002A (Universal-Impedanzmedium)
- *Durchführung und Auswertung*:

Die sterilen 10 ml Messzellen wurden mit je 9 ml sterilem BiMedia 002A befüllt und mit je 1 ml der homogenisierten Probe beimpft. Es erfolgte eine Doppelbestimmung. Die Messzellen wurden anschließend in den BacTrac Inkubator eingesetzt und die Messung gestartet.

Wird die vorgegebene Schwelle innerhalb der vorgegebenen Analysenzeit überschritten, erhält man eine Mikroorganismen-Wachstumskurve, was durch den relativen Anstieg des M-Werts (Impedanzänderung des Mediums) und/oder des E-Werts (Impedanzänderung an der Oberfläche der Elektroden) dargestellt wird. Der entsprechende KbE-Wert wird berechnet und angezeigt. Die Änderung der Impedanz erfolgt umso schneller, je mehr Keime in der Fleischprobe vorhanden sind. Sind große Mengen an Mikroorganismen vorhanden, erhöht sich deren Stoffwechselaktivität und somit auch das Verderbnispotential.

Nachweis von Pseudomonaden

- *Medium*: *Pseudomonas*-Agar-Basis (pH 7,1 ± 0,2) unter Zugabe von *Pseudomonas*-C-F-C-Selektiv-Supplement
- Der Nährboden wurde 15 Minuten bei 121 °C autoklaviert.
- *Bebrütungstemperatur und -zeit*: 48 Stunden bei 25 °C

Pseudomonas spp.

Jegliches Wachstum lässt auf *Pseudomonas spp.* schließen. Bei Bildung von fluoreszierendem Pigment handelt es sich um *P. fluorescens*, *P. putida* oder *P. aeruginosa*.

Nachweis der Familie Enterobacteriaceae

- *Medium*: VRBD-Agar (pH 7,3 ± 0,2 bei 25 °C)
- *Bebrütungstemperatur und -zeit*: 16 bis 18 Stunden bei 37 °C

Enterobacteriaceae: rote Kolonien mit rötlichem Präzipitathof

Nachweis von Gesamtcoliformen und E. coli

- *Medium*: Chromocult[®] Coliformen-Agar (pH 6,8 ± 0,2 bei 25 °C)
- *Bebrütungstemperatur und -zeit*: 24 Stunden bei 35 - 37 °C

Gesamtcoliforme: Rosa-rote Kolonien und dunkelblau-violette Kolonien

E.coli: Dunkelblau-violette Kolonien

Nachweis von Staphylococcen und Staphylococcus aureus

- *Medium*: BAIRD-PARKER-Agar (pH $6,8 \pm 0,2$ bei 25 °C),
- zusätzlich: Eigelb-Tellurit-Emulsion
- Der Nährboden wurde 15 Minuten bei 121 °C autoklaviert.
- *Bebrütungstemperatur und -zeit*: 24 bis 48 Stunden bei 37 °C

Koagulase-positive Staphylokokken: schwarze, glänzende, gewölbte Kolonien mit Aufhellungszone (positive Eigelb-Reaktion).

Staphylococcus aureus: schwarze, glänzende, gewölbte Kolonien, 1 - 5 mm Durchmesser mit einem schmalen weißen Rand, umgeben von einem klaren Hof von 2 - 5 mm.

Nachweis von Salmonellen

- *Verfahren*: Referenzverfahren zum Nachweis von Salmonellen in Anlehnung an die Vorschrift L 00.00.20 der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG.

Die Beimpfung erfolgte mit 25 g des Probenmaterials bei der ersten Probennahme einer jeden Messreihe.

Voranreicherung: Das Probenmaterial wurde mit 225 ml (Verhältnis 1:10) gepufferten Peptonwasser (pH $7,2 \pm 0,2$ bei 25 °C) durchmischt und anschliessend im Stomacher homogenisiert (2 min bei 60 Schlägen/min). Die Bebrütung erfolgte bei 37 °C für 16 bis 20 Stunden.

Selektive Anreicherung: Von der Voranreicherung wurden 0,1 ml zu 10 ml *Salmonella*-Anreicherungsbouillon nach RAPPAPORT und VASSILIADIS (pH $5,2 \pm 0,2$) pipettiert (Verhältnis 1:100). Abweichend von § 35 LMBG wurde parallel dazu 1 ml der Voranreicherung zu 10 ml Tetrathionat-Anreicherungsbouillon nach MULLER-KAUFFMANN (pH $7,6 \pm 0,2$) pipettiert. (Verhältnis 1:10). Die Bebrütung erfolgte jeweils bei $41,5\text{ °C}$ für 24 Stunden, wenn erforderlich für weitere 24 Stunden.

Isolierung: Nach einer Bebrütungszeit von 24 und 48 Stunden wurden von der selektiven Anreicherung mit der Öse auf BPLS-Agar (pH $6,9 \pm 0,2$) und MLCB-Agar (pH $6,8 \pm 0,1$) ausgestrichen. Die beimpften Medien wurden 18 bis 24 Stunden bei 37 °C bebrütet.

Identifizierung: Verdächtige Kolonien wurden auf Plate-Count-Agar (pH $7,0 \pm 0,2$ bei 25 °C) reingezüchtet (Bebrütung 18 - 24 Stunden bei 37 °C).

2.2.2 Chemische und physikalische Untersuchungen

Der für die Untersuchung verwendete Fresh-Tester[®] stellt einen enzymatischen Schnelltest dar, der die Hypoxanthin- und Inosingehalte bzw. das Verhältnis von AMP zu IMP im Fleisch misst. Das Ergebnis dieses Testes lässt sich auf einem Teststreifen, anhand der Verfärbung zweier separater Reaktionsfelder, ablesen und mit Hilfe einer Farbtafel auswerten.

Von der jeweiligen Probe wurden 0,4 - 0,5 g reines Muskelfleisch entnommen, in einem Stomacherbeutel mit Filtereinsatz unter Zugabe von 5 ml FTP III-Extraktionspuffer versetzt und manuell homogenisiert. Anschließend wurde ein Teststreifen in das zu untersuchende Agens getaucht, anhaftende Überstände vorsichtig entfernt und der Teststreifen lichtgeschützt zehn Minuten in Alufolie gelagert.

Danach war es möglich die Farbwerte der beiden Reaktionsfelder den Farbstufen auf der Farbtafel zuzuordnen und so einen Zahlenwert, den K-Wert, zu bestimmen.

Die Messung der pH-Werte erfolgte bei jeder einzelnen Teilprobe, um einen Überblick über die Verderbsbereitschaft des Probenmaterials zu gewinnen. Sie wurde gemäß der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG durchgeführt. Zu diesem Zweck musste die Elektrode des pH-Meters zunächst kalibriert werden. Die Einstellung erfolgte bei Raumtemperatur mit Standardpufferlösungen erst mit pH 4,00 und dann mit pH 7,00. Zur vollständigen Kalibrierung des Gerätes wurde zusätzlich die Temperatur der Fleischprobe ermittelt.

2.2.3 Sensorische Untersuchungen

Die Durchführung der sensorischen Untersuchungen erfolgte in Anlehnung an die amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. Hierzu wurden die Vorschriften L 00.90.6 "Einfach beschreibende Prüfung" und L 00.90.5 „Bewertende Prüfung mit Skale“ angewendet. Das Sensorikpanel bestand aus mindestens zwei Prüfern, die das Probenmaterial auf Farbe, Geruch und Textur untersuchten und dokumentierten. Hierbei wurde eine Bewertungsskala mit den Noten „sehr gute Qualität“ (3), „Qualität ist akzeptabel“ (2) und „Qualität ist nicht akzeptabel“ (1) zu Grunde gelegt. Die sensorische Prüfung wurde durch das folgende Bewertungsschema ausgewertet.

Die Prüfskala umfasst die für die Fleischqualität maßgebenden Merkmale Farbe, Geruch und Textur. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, werden die Merkmalsausprägungen bzw. Merkmalseigenschaften in drei Qualitätsbereichen den Anforderungen „sehr gute Qualität“, „Qualität ist akzeptabel“ und „Qualität ist nicht akzeptabel“ zugeordnet. Im oberen Qualitätsbereich werden produkttypische und erwünschte Merkmalsausprägungen beschrieben. Im mittleren Bereich sind die Anforderungen an die Qualität der einzelnen Merkmale unter Einbeziehung von beobachtbaren Abweichungen so weit erfüllt, dass die Qualität noch toleriert werden kann. Im unteren Qualitätsbereich werden dagegen negative, produkttypische sowie unerwünschte Merkmalsausprägungen beschrieben.

Tab. 2: Prüfskala der sensorischen Untersuchung

<i>Qualitätsbereich</i>	<i>Merkmalsausprägungen und -eigenschaften</i>		
	Farbe	Geruch	Textur
3 (sehr gut)	blass-rosa, harmonisch	arteigen, frisch	fest, glatt, elastisch
2 (akzeptabel)	rosa, fleckig, glänzend	leer	weich, brüchig
1 (nicht akzeptabel)	gelblich, orange, weiße Stippen	stechend, süßlich, gärig, alt	faserig, schleimig, klebrig

Um ein aussagekräftiges sensorisches Gesamturteil (Q) bilden zu können, wurden die einzelnen Merkmale unter Berücksichtigung ihrer Ausprägung und Bedeutung folgendermaßen gewichtet

Farbe: F = 2fach

Geruch: G = 2fach

Textur: T = 1fach

und zu einem Index zusammengefasst:

$$Q = \frac{2 * F + 2 * G + 1 * T}{5}$$

Sobald Q unter dem Grenzwert von 1,8 lag, galt die Probe als sensorisch verdorben.

2.2.4 Physikalische Untersuchung zur Erfassung des Entfärbeverhaltens der Zeit-Temperatur-Integratoren

Bei den Integratoren wurden insgesamt 300 Zeitreihenmessungen, d. h. ca. 2636 Einzelmessungen durchgeführt

Da die Entfärbungszeit des Integrators Bayreuth /Haifa von der Intensität bzw. Dauer der UV-Bestrahlung abhängt, wurden unterschiedliche Aufladezeiten (10, 15 und 30 sec) getestet. Die Bestrahlungsintensität der UV-Lampe (350 – 400 nm) betrug 6 mW. Weiterhin wurde untersucht, wie sich verschiedene DNB-Derivate beim Entfärbungsprozess verhalten. Um den Einfluss von Licht auf die Integratoren zu untersuchen, wurden die TTIs mit einem Gelatinefilter, einem Rot-Gelb Filter und mit schwarzer Pappe bedeckt.

Die Farbänderung der TTIs wurde mit dem Spektrophotometer CM-503i der Fa. Minolta erfasst. Zur Charakterisierung des Entfärbungsprozesses wurde das CIEL*a*b*-Farbmesssystem genutzt. Grundlage dieses Systems ist ein dreidimensionales Koordinatensystem, in dem die Farbmesszahlen L* (Helligkeit), a*(Grün/Rotanteil) und b* (Gelb/Blauanteil) je eine Achse bilden. Zur Charakterisierung des Entfärbeverhaltens der DNB-Integratoren erwies sich der a*-Wert als geeigneter Parameter. Bei den Lifelines-Integratoren stellte sich der Reflexionswert (R) bei 640 nm als guter Parameter heraus.

2.3 Laborkontrolle

Dokumentation der Lagerbedingungen

Zur kontinuierlichen Erfassung der Bedingungen im Inkubator wurden die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit mit Hilfe von zwei Datenloggern aufgezeichnet. Die Temperaturlogger wurden jeweils im oberen und im unteren Bereich des Klimaschranks platziert, um auch geringste Schwankungen der Lagertemperatur genau dokumentieren zu können. Die Schwankungen in der Lagertemperatur betragen +/- 0,5°C

Statistische Auswertung

Die ermittelten Daten wurden mit dem Statistikprogramm SPSS Version 10.0 und dem Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL 2000 der Microsoft Corporation® bearbeitet und ausgewertet.

Bei der Auswertung der Messreihen wurde, bei den durch Mehrfachmessungen ermittelten Messpunkten aufgrund der gleichen Ausgangsbedingungen, der Mittelwert zugrunde gelegt. Die Auswertung der Lagerbedingungen, in Bezug auf Temperatur und Luftfeuchtigkeit, wurden zusätzlich durch Standardabweichung, Minimum und Maximum beschrieben.

Das Signifikanzniveau wurde wie folgt festgelegt und gekennzeichnet:

$p > 0,05$:	nicht signifikant	(n.s.)
$p \leq 0,05$:	schwach signifikant	(*)
$p \leq 0,01$:	signifikant	(**)
$p \leq 0,001$:	hoch signifikant	(***)

Vor Verwendung wurden alle Datensätze auf Normalverteilung getestet (Kolmogorov-Smirnov-Test).

Signifikante Unterschiede zwischen zwei Mittelwerten wurden mit dem T-Test ermittelt. Standen mehr als zwei Mittelwerte zum Vergleich, kam die einfaktorielle Varianzanalyse zum Einsatz.

2.4 Vorgehensweise bei der Modellentwicklung

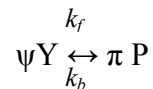
Die in den Messreihen gewonnenen Daten flossen in zwei mathematische Modelle ein, die im Folgenden näher beschrieben werden.

1. **Modellansatz A:** Modellierung des Frische bzw. Qualitätsverlustes ausgesuchter Lebensmittel in Abhängigkeit von der Temperatur unter Anwendung des Arrhenius-Modells.
2. **Modellansatz B:** Erstellung eines Simulationsmodells zu gleichzeitiger Darstellung der Abhängigkeit des Frischverlustes von Temperatur und Zeit durch sog. Zeit-Temperatur-Funktionen.

Modell A

Im Modellansatz A wurde zunächst der Verlauf der gemessenen Frischeparameter über die Zeit aufgezeichnet und durch geeignete Funktionen beschrieben. Aus den für jeden Frischeparameter erstellten mathematischen Formeln konnten spezifische Kennzahlen abgeleitet werden, die den Funktionsverlauf charakterisieren. In der zweiten Phase des Modellierungsvorgangs wurde der Einfluss der Temperatur auf die ermittelten Kennzahlen und somit auf den Qualitätsverlust mit dem Arrhenius-Modell beschrieben.

In dem gewählten Modellansatz wird unterstellt, dass der Frischeverlust eines Lebensmittels mit der Entstehung oder aber auch mit dem Abbau eines Stoffes gleichzusetzen ist:



$Y = \text{Edukt}$, $P = \text{Produkt}$, $\psi \pi = \text{Reaktionsordnung}$, $k_f, k_b = \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$

Vereinfacht ausgedrückt reagiert das Edukt Y zum Produkt P mit der Reaktionsgeschwindigkeit k_f . Bei dem Edukt kann es sich beispielsweise um Inhaltsstoffe des Lebensmittels, wie Vitamine, handeln, beim Produkt um Stoffwechselprodukte, Keimzahlen oder Abbauprodukte des Lebensmittels. Gleichzeitig findet in den meisten Lebensmitteln eine Rückreaktion mit der Geschwindigkeit k_b statt. Ist die Rückreaktion im Vergleich zu k_f sehr gering, wird sie vernachlässigt. Die Gleichung 3 reduziert sich somit auf folgende Größen:

$$-\frac{d[Y]}{dt} = k [Y]^n \quad \text{oder} \quad Q(Y) = k * t \quad (\text{Gl. 3})$$

$Y = \text{Qualitätsparameter}$, $t = \text{Zeit}$, $k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$,
 $n = \text{Reaktionsordnung (in Gleichung ? durch } \psi \text{ dargestellt)}$

Die Funktion $Q(Y)$ wird als Qualitätsfunktion des Lebensmittels bezeichnet. Dabei kann der Qualitätsparameter Y z. B. ein mikrobiologischer, chemischer oder sensorischer Parameter sein.

Nach der Bestimmung der Qualitätsparameter, wird ihre zeitliche Abhängigkeit ermittelt. Eine Möglichkeit hierzu bieten Qualitätsfunktionen folgender Ordnungen:

Reaktionsordnung	Qualitätsfunktion
0	$Y_0 - Y_t = k * t$
1	$\ln(Y_0/Y_t) = k * t$
2	$1/Y_t - 1/Y_0 = k * t$

usw.

Der Qualitätsverlust frischer Lebensmittels lässt sich i. d. R. durch eine Reaktion nullter oder erster Ordnung beschreiben.

Für die Berechnung des Frischeverlustes anhand der Qualitätsfunktion (Gl. 3) ist es weiterhin notwendig die Geschwindigkeitskonstante k (Gl. 2) zu bestimmen. Die Größe von k ist von mehreren Innenfaktoren des Lebensmittels, wie z. B. pH-Wert, a_w -Wert, und von den Außenfaktoren, wie Temperatur, Luftfeuchte, abhängig.

Die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Qualitätsfunktion und des Einflusses der Temperatur wird im Folgenden für die in den Versuchsreihen gemessenen Frischeparametern beschrieben.

Mikrobiologische Parameter

Das Wachstumsverhalten von Mikroorganismen ist, wie auch aus der Literatur bekannt, durch einen sigmoiden Kurvenverlauf charakterisiert. Dieser Verlauf wird dabei im Wesentlichen durch die Dauer der lag-Phase, die maximale Wachstumsrate und die maximale Keimdichte bestimmt. Die maximale Wachstumsrate geht als Geschwindigkeitskonstante k in die Modellbildung ein. Je nach Signifikanz der lag-Phase bzw. der maximalen Keimdichte innerhalb der Messdaten, wurde die Wachstumsrate k durch eine Anpassung der Daten an Gleichung (Gl.8) oder an die Gompertzfunktion (Gl.4) bestimmt.

$$\log_{10}N(t) = A + C \exp [-\exp (-B(t-M))] \quad (\text{Gl. 4})$$

$N(t)$ = Keimdichte zur Zeit t , A = Anfangskeimdichte (\log KBE/g/h),

C = \log Maximalkeimdichte – \log Anfangskeimdichte (\log KBE/g),

B = Wachstumsrate (\log KBE/h/h), M = Zeit bei der Wachstumsrate maximal ist (h).

Die Parameter A , C , B , M errechneten sich mit nicht linearer Regression nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Als Software wurde das Programm SAS verwendet.

Die Anpassung der Gompertzfunktion wurde für jede Probe separat vorgenommen. Die Güte der jeweiligen Anpassung wurde anhand der Summe der Abweichungsquadrate und des nichtlinearen Bestimmtheitsmaß beurteilt. Aus den berechneten Größen (A , C , B , und M) ließen sich wiederum die maximale Wachstumsrate (μ); die maximale Keimdichte (D) und die Dauer der lag-Phase (L) wie folgt ermitteln:

$$\text{maximale Wachstumsrate} \quad \mu = \frac{B * C}{e} \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\text{die maximale Keimdichte} \quad D = A + C \quad (\text{Gl. 6})$$

$$\text{Dauer der lag-Phase} \quad L = M - 1/B \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Wachstumsrate wurde für die Impedanzkeimzahl, *Pseudomonadaceae* und für *Enterobacteriaceae* berechnet.

Der Wachstumsprozess der Mikroorganismen lässt sich (ohne Absterbephase) durch eine Diff.-Gleichung 1. Ordnung beschreiben. Für die Qualitätsfunktion ergibt sich somit folgende Form:

$$\text{Log} (N_t / N_0) = k_{\mu(T)} * t \quad (\text{Gl. 8})$$

N_t = Keimdichte zur Zeit t , N_0 = Keimdichte zur Zeit $t = 0$,

k = Geschwindigkeitskonstante, t = Zeit

Zur Ermittlung der Funktion $k_{\mu}(T)$ wird die Wachstumsrate der einzelnen Gruppen von Mikroorganismen für jede Lagertemperatur berechnet. Diese Raten gehen in die zweite Phase der Modellierung, in der mittels des Arrhenius-Modells die Funktion $k_{\mu}(T)$ bestimmt wird.

K-Wert

Zur Beschreibung des K-Werte-Verlaufes wurden zunächst die einzelnen Probenwerte gegen die Zeit in einem Streudiagramm aufgetragen und analysiert. Bei allen getesteten Temperaturen zeigte der K-Wert einen nahezu linearen Verlauf mit der Zeit. Die Steigung, welche als Geschwindigkeitskonstante in die Qualitätsfunktion eingeht, errechnet sich mit Hilfe des Programms Origin 6.1 von Microsoft. Das Bestimmtheitsmaß und die Standardabweichung galten als Gütemaß.

Für den K-Wert ergibt sich folgende Qualitätsfunktion:

$$K_t - K_0 = k_{m(T)} * t \quad (\text{Gl. 9})$$

K_t = K-Wert zur Zeit t , K_0 = K-Wert zur Zeit $t = 0$,

k = Geschwindigkeitskonstante, t = Zeit

Sensorische Parameter

Der Index der sensorischen Parameter wird durch eine Qualitätsfunktion nullter Ordnung beschrieben. Es zeigt sich, dass das Qualitätsniveau zunächst für eine gewisse Zeitspanne konstant bleibt und dann linear mit der Zeit abfällt. An den linear abfallenden Daten wurde eine Regressionsgerade angepasst und die Steigung der Geraden berechnet. Die verwendete Software sowie die Vorgehensweise entsprach der bei der K-Wert-Analyse. Anhand der Regressionsgeraden wurde für alle Temperaturen der Zeitpunkt ermittelt, an dem der Grenzwert von 1,8 (Ende der Haltbarkeit) unterschritten wurde. Diese ging als Kennzahl (k) in die weitere Modellentwicklung ein. Als Qualitätsfunktionen für die Sensorischen Parameter ergeben sich:

$$S_t - S_0 = k_{m(T)} * t \quad (\text{Gl. 10})$$

S_t = Sensorik-Index zur Zeit t , S_0 = Sensorik-Index zur Zeit $t = 0$,
 k = Geschwindigkeitskonstante, t = Zeit

Eine Zusammenfassung der Funktionen, Transformationen und welche Kennzahlen in die zweite Phase der Modellierungsvorgang eingehen, gibt nachfolgende Tabelle.

Tab. 3: Übersicht über die für die für die Modellierung der Qualitätsfunktion verwendeten Parameter

Modellgrößen Frischeparameter	Fleischart	Beschreibung des Funktions- verlaufs	Ausgewählte Funktion	Trans- formation	Kennzahl
Impedanzkeimzahl	Schweine-, Geflügelfleisch	sigmoid	Gompertz-Fkt	log	Maximale Wachstumsrate, lag-Phase
Pseudomonas	Geflügelfleisch	sigmoid	Gompertz-Fkt	log	Maximale Wachstumsrate, lag-Phase
Enterobacteriaceae	Geflügelfleisch	sigmoid	Gompertz-Fkt	log	Maximale Wachstumsrate, lag-Phase
K-Wert	Schweine-, Geflügelfleisch	linear	Gerade	keine	Steigung der Regressionsgrade
Sensorik Haltbarkeitsende	Schweine-, Geflügelfleisch	linear	Gerade	keine	Steigung der Regressionsgerade Zeitpunkt des Haltbarkeitendes

Die Abhängigkeit der Kennzahlen von der Temperatur $k(T)$ ließ sich in einem 2. Schritt mit dem Arrhenius-Modell (Gl. 11) modellieren.

$$k = k_a \exp(-E_A/RT) \quad (\text{Gl. 11})$$

k_a = Geschwindigkeitskonstante, E_A = Aktivierungsenergie der Reaktion, die den Frischeverlust leitet, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur.

Hierzu wurden zunächst die Modellannahmen, in der Weise überprüft, dass die logarithmischen Kennzahlen gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen wurden. Das Resultat ist der so genannte Arrhenius-Plot. Folgt die Reaktion dem Arrheniusverhalten, zeigen die im Plot dargestellten Kennzahlen ein lineares Verhalten, d. h. $\ln(k)$ gegen $1/T$ aufgetragen, ergibt eine Gerade.

Die noch zu bestimmende Aktivierungsenergie E_A ist die Steigung der Geraden multipliziert mit der realen Gaskonstante. Sie ist ein direktes Maß für den Frischeverlust in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$\ln(k) = \ln(k_a) - E_A/R * 1/T \quad (\text{Gl. 12})$$

Aus den ermittelten Werten ist für alle Kombinationen aus Lagerzeit und –temperatur mit Hilfe der beschriebenen Qualitätsfunktionen der Frischezustand für das untersuchte Temperaturspektrum berechnet werden. Dabei fanden folgende vollständige Qualitätsfunktion für den Qualitätsparameter Keimzahl, K-Wert, Sensorik Anwendung:

$$\ln(N/N_0) = k_\mu \exp.^{-(E_A/R * T) * t} \quad (\text{Gl. 13})$$

$$K_t - K_0 = k_\mu \exp.^{-(E_A/R * T) * t} \quad (\text{Gl. 14})$$

$$S_t - S_0 = k_\mu \exp.^{-(E_A/R * T) * t} \quad (\text{Gl. 15})$$

Zeit-Temperatur-Integratoren

Analog zur Mathematischen Modellierung der Kinetik des Frischeverlustes vom Lebensmitteln wurde dieser Modellansatz für die Integratoren getestet.

Der Entfärbungsprozess von Zeit-Temperatur-Integratoren kann durch die Funktion

$$F(X) = k.t \quad (\text{Gl.16})$$

dargestellt werden.

X = Entfärbefunktion, k = Entfärbungskonstante; t = Zeit.

Analog zur Vorgehensweise beim Lebensmittel wurde zunächst das Entfärbeverhalten beider Integratoren (Lifelines; Haifa/Bayreuth) analysiert. Die Vorgehensweise, die angewandte Software und die statistische Parameter zur Bewertung der Anpassung waren identisch zu denen beim Modellansatz A des Lebensmittels. Wie schon in Kapitel 2.2.4 erwähnt, wurde der Entfärbeprozess des Integrators Haifa / Bayreuth anhand des a-Wertes charakterisiert. Die Analyse des a-Wert-Verlaufs zeigte, dass eine gute Anpassung durch eine e-Funktion am Parameterverlauf erreicht wird. Beim Lifelines-Integrator, dessen Entfärbungsprozess anhand der Reflexion charakterisiert wurde, erwies sich ebenfalls eine e-Funktion als gute Anpassung.

Bei beiden TTIs diente analog zu den Lebensmitteln eine Qualitätsfunktion erster Ordnung zur Beschreibung des Entfärbeverhaltens. Das Auftragen der logarithmierten a -Werte gegen die Zeit ergab eine Gerade, deren Steigung als Entfärbekonstante in die zweite Modellierungsphase einging.

Einen Überblick über die gewählten Funktionen, Transformationen und welche Kennzahlen in die zweite Phase der Modellierungsvorgang einging, gibt Tabelle 4.

Tab. 4: Übersicht über die für die für die Modellierung der Entfärbefunktion verwendeten Annahmen

Kenngrößen der Modellierung / Integrortyp	Beschreibung des Funktionsverlaufes	Ausgewählte Funktion	Transformation	Kennzahl
TTI Bayreuth/ Haifa a-Wert	Gerade	e-Funktion	ln	Steigung der Regressionsgerade
TTI Lifelines Reflexion(%)	Gerade	e-Funktion	ln	Steigung der Regressionsgerade

Beide Integratoren lassen sich somit durch folgende Funktion beschreiben:

$$\ln(X/X_0) = k_{m(T)} * t \quad (\text{Gl. 17})$$

In der zweiten Modellierungsphase wurde der Einfluss der Temperatur auf die ermittelten Kennzahlen mit Hilfe des Arrhenius-Modells untersucht (Gl. 18) und die Aktivierungsenergie berechnet. Die Vorgehensweise war dabei analog zu der beim Lebensmittel. Durch Einsetzen von Gleichung 11 in Gleichung 17 erhält man:

$$\ln(X/X_0) = k_I \exp(-E_{aI} / R T) t \quad (\text{Gl. 18})$$

Diese Gleichung liefert für den jeweiligen Integrator die Zeit- und Temperaturbedingte Entfärbung.

Die Überprüfung der Eignung des Integrators für eine produktbegleitende Kontrolle des Lebensmittels erfolgte über die Größe Aktivierungsenergie. Der mathematische Ansatz beim Lebensmittel und beim Integrator sind dabei identisch.

Abbildung 4 verdeutlicht die Vorgehensweise beim Modellansatz A.

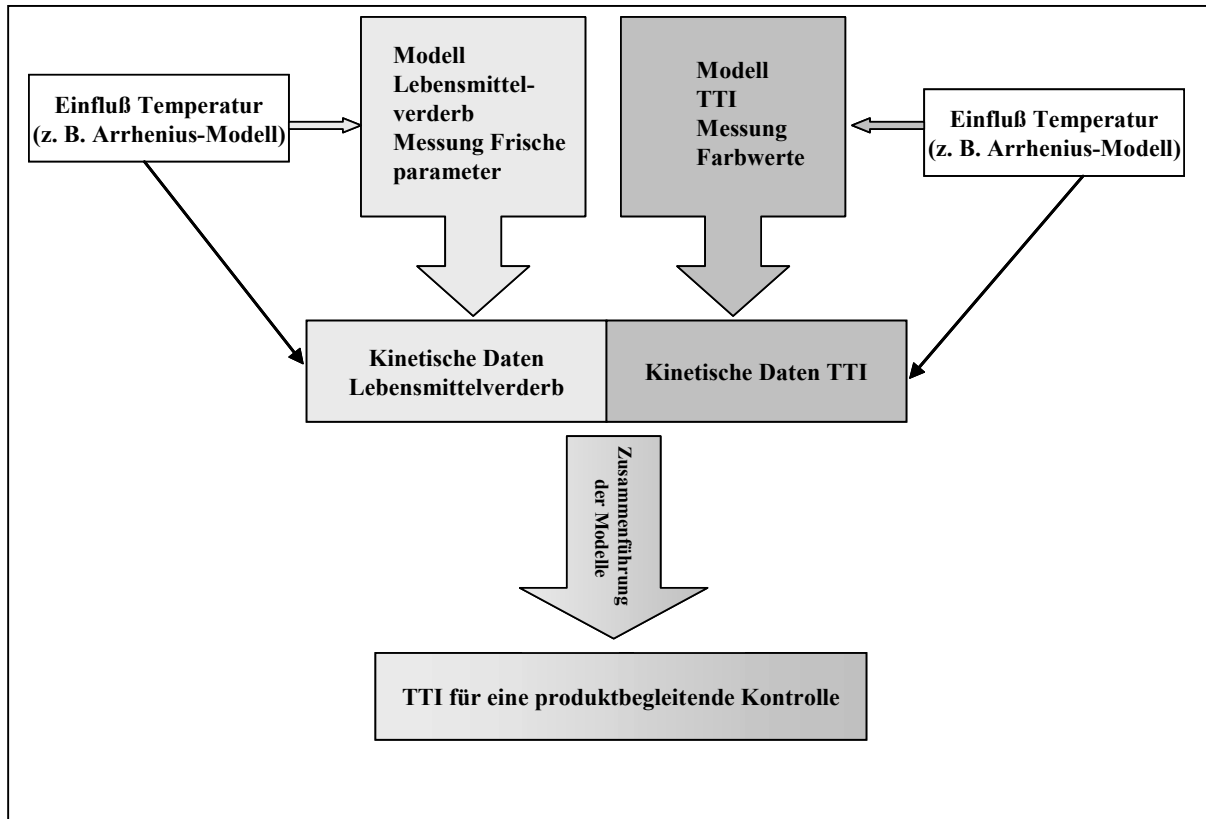


Abb. 4: Zusammenführung der kinetischen Modelle „Lebensmittelverderb und Entfärbeverhalten TTI

Modellansatz B

Der Modellansatz B basiert auf der Erstellung von Zeit-Temperatur-Funktionen. Die Erstellung dieser Funktionen erfolgte unter der Verwendung des Versuchsplanungsprogramms Design Expert 6.05. Für jeden Frischeparameter wurde ein Modell definiert, das den Frischeverlust in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur mathematisch darstellt. Während Modellansatz A auf einem naturwissenschaftlichen Ansatz basiert und die Modellierung in zwei Phasen durchgeführt wird, ist der Ansatz B ein rein mathematischer Ansatz, bei dem eine mehrdimensionale Modellierung von Zeit und Temperatur durchgeführt wird.

Die Auswahl des Modells bzw. die Güte der Modellanpassung an die Messdaten wurde insbesondere unter Beachtung der Residuengröße, der Standardabweichung und des Bestimmtheitsmaß ausgewählt. Weiterhin erfolgte anhand der Residuenstatistik die Beurteilung der Eignung und Güte des ausgewählten Modells.

Folgende Größen wurden dabei zur Bewertung herangezogen:

- Test auf Normalverteilung der Residuen
- Der Graph der Residuen versus den vorhergesagten Werten muss unsystematisch variieren. Zeigt sich ein systematischer Zusammenhang, kann dieser evtl. durch geeignete Transformation behoben werden.
- Cook's Distanz zeigt, welchen Effekt jeder Punkt auf die Modellbildung hat
- Leverage versus Run: Zeigt wie stark jeder Punkt die Modellbildung beeinflusst.
- Der Graph der aktuellen Messwerte versus vorhergesagten, zeigt in welchem Bereich die Anpassung gut bzw. weniger gut ist.

Durch Analyse dieser Größen bzw. Graphen wurden Schwachstellen der Modellbildung aufgedeckt und mögliche Verbesserungen der Anpassung vorgenommen.

Graphisch kann die Modellbildung durch sogenannte Konturplots veranschaulicht werden. Konturplots stellen dreidimensionale Oberflächen in zweidimensionale Form dar (Abb.5).

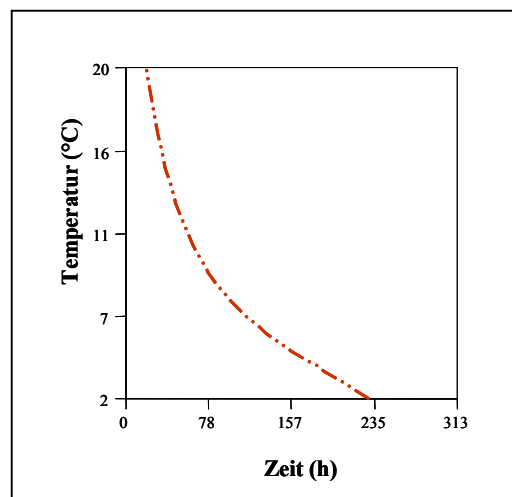


Abb. 5: Darstellung einer Temperatur-Zeit-Funktion

Die Konturen zeigen dabei Linien gleicher Lebensmittelqualität in einer Ebene, definiert durch die Zeit- und Temperaturachse. Die Horizontalen Linien stehen für Linien von konstanter Temperatur, die vertikalen für Linien gleicher Zeit. Die Punkte stellen die Messzeitpunkte dar. Die graue Schraffierung veranschaulicht den Fehler, dabei bedeuten hellgraue Bereiche einen geringeren Vorhersagefehler, dunkelgraue einen größeren.

Zeit-Temperatur-Integratoren

Als Parameter für die Modellanpassung an den Entfärbungsprozess diente beim Integrator Bayreuth/Haifa der a-Wert, bei den Lifelines-Integratoren der Reflexionswert. Die Modellanpassung erfolgte ebenfalls mit der Software Design Expert 6.0.5.

Die Vorgehensweise sowie die Bewertung der Modellanpassung (Parameter) war analog zu der beim Lebensmittel.

Im Anschluss an die Modellerstellung erfolgte ein Abgleich mit dem Frischeverlauf des Lebensmittel, um die Anwendung der Integratoren für das Lebensmittel zu testen:

Eignet sich ein Integrator, sollte der Verlauf der Konturlinien des Integrators und die Konturlinien der Frischeparameter einen gleichen Verlauf aufweisen.

Des Weiteren wurden für den Integrator Bayreuth/Haifa unterschiedliche Aufladezeiten simuliert und am Integrator DNBP 0D getestet. Dazu wurde der Entfärbeverlauf bei drei unterschiedlichen Aufladezeiten untersucht (5 sec, 10 sec, 30 sec). Mit dem Versuchsplanungsprogramm Design Expert 6.0.5 wurde ein Oberflächendiagramm erstellt, welches das Entfärbeverhalten dieses Integrators bei unterschiedlichen Aufladezeiten in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur beschreibt.

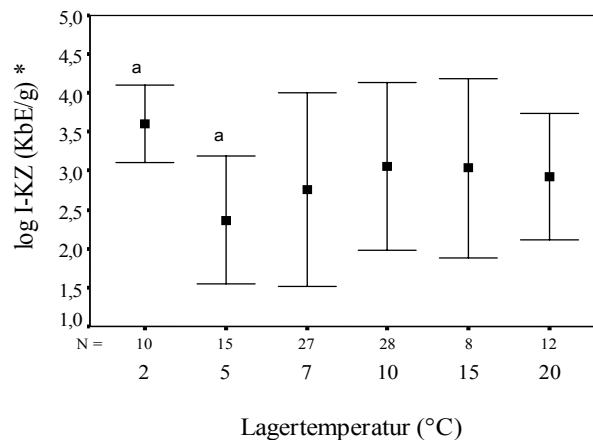
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Parameterschätzung

3.1.1 Veränderung produktspezifischer Untersuchungskriterien in Abhängigkeit von der Temperatur

Gegenüberstellung der Anfangskeimgehalte von Schweine- und Geflügelfleisch

Der Ausgangskeimgehalt von Fleischprodukten vor der Verpackung, Kühlung und Transport ist entscheidend für die Haltbarkeitsdauer. Die Modellierung des Frischeverlustes setzt daher voraus, Varianz und Spannweite der Kenngröße Anfangskeimgehalt zu kennen. Die Ermittlung des Anfangskeimgehaltes, gemessen als Impedanz-Keimzahl, erfolgte bei allen Fleischproben 24 h nach der Schlachtung. Dabei erfolgte eine Unterteilung der Probe in Abhängigkeit von den Temperaturmessreihen. Die Mittelwerte bewegen sich beim Schweinefleisch im Bereich von $\log 2,3 - 3,6$ KbE/g. Vergleicht man die Anfangskeimgehalte in Abhängigkeit von den Temperaturmessreihen, so fällt auf, dass signifikante Mittelwertunterschiede zwischen den Keimgehalten der 2°C-Reihe (3,6 KbE/g) und der 5°C-Reihe ($\log 2,3$ KbE/g) besteht. Auffällig sind bei allen Temperaturen große Varianzen innerhalb der Gruppen. So beträgt bei einer Lagertemperatur von 5°C der niedrigste Keimgehalt $\log 1,0$ KbE/g, während die höchste Impedanz-Keimzahl bei $\log 3,6$ KbE/g liegt.



a: I-KZ ist bei $T = 2^\circ\text{C}$ schwach signifikant zu I-GKZ bei $T = 5^\circ\text{C}$

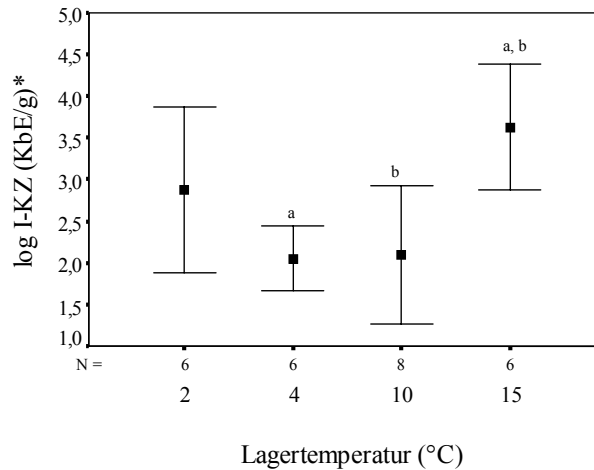
N = Anzahl der Proben

* = Mittelwert der Impedanz-Keimzahl (I-KZ) \pm 1 Standardabweichung, 24 h nach der Schlachtung

Abb. 6: Mittelwert und Standardabweichung von Anfangsimpedanzkeimzahlen bei Schweinefleischproben gelagert bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 7 zeigt die Anfangskeimgehalte der Geflügelfleischuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Mittelwerte liegen zwischen $\log 2,0 - 3,6$ KbE/g. Abgesehen von der 4°C-Reihe treten auch hier große Varianzen innerhalb der Gruppen auf.

Signifikante Unterschiede im Anfangskeimgehalt treten zwischen der 4°C-Reihe (MW = 2,1) und der 15°C-Reihe (MW = 3,6) auf, sowie bei einer Lagertemperatur von 10°C und 15°C. Die Anfangskeimgehalte bei 20°C sind nicht aufgeführt, da die Anzahl der Daten für eine statistische Auswertung nicht ausreichen.



a: I-GKZ ist bei T = 4°C ist signifikant zu I-GKZ bei T = 15°C

b: I-GKZ ist bei T = 2°C ist signifikant zu I-GKZ bei T = 15°C

N = Anzahl der Proben

* = Mittelwert der Impedanz-Keimzahl (I-KZ) +/- 1Standardabweichung, 24 h nach der Schlachtung

Abb. 7: Mittelwert und Standardabweichung von Anfangsimpedanzkeimzahlen bei Geflügelfleischproben gelagert bei unterschiedlichen Temperaturen

Die durchschnittlichen Anfangskeimgehalte der Einzelkeimbestimmung beim Geflügelfleisch sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die ermittelten Anfangskeimgehalte für *Pseudomonas* liegen zwischen log 3,3 - 4,5 KbE/g und bewegen sich somit bei allen Temperaturen über denen der Impedanz-Keimzahl. Die Ausgangskeimgehalte von *Enterobacteriaceae* und *Coliforme* liegen mit log 1,9 – 3,0 KbE/g unter denen von *Pseudomonas*. Dabei ist auffällig, dass bei beiden Keimarten ein Großteil der Proben zu Beginn der Untersuchung (24 Stunden nach der Schlachtung) unterhalb der Nachweisgrenze liegt (Werte in []). Proben unterhalb der Nachweisgrenze wurden bei der Ermittlung des arithmetischen Mittels mit der halben Nachweisgrenze veranschlagt.

Die Anfangskeimgehalte von *E. coli* und *Staphylokokken* liegen zwischen log 0,7 – 2,2 KbE/g. Bei allen Temperaturen ließen sich bei einigen der Proben weder *E.coli* noch *Staphylokokken* nachweisen.

Tab. 5: Durchschnittliche Anfangskeimgehalte unterschiedlicher Mikroorganismen der Einzelkeimbestimmung bei Geflügelfleisch (KbE/g)

Lager- temperatur	Art der Mikro- organismen (KbE/g)	Pseudomonas (log KbE/g)	Enterobacter. (log KbE/g)	Coliforme (log KbE/g)	E. coli (log KbE/g)	Staphylokokken (log KbE/g)
2°C n = 6		3,9	1,9 [4]*	2,0 [4]	0	2,0 [2]
4°C n = 6		3,9	2,7	2,7	0,7; 0,7*	2,0 [3]
10°C n = 8		3,7	2,0 [3]	1,8 [5]	1,5 [2]*3,8	1,9 [4]
15°C n = 6		4,5	3,0 [2]	2,7	1,7 [2]	2,2 [2]
20°C n = 6		3,3	2,4	2,1 [4]	0,7 [6]	1,9 [3]

*[] = Anzahl der Proben, die zu Beginn der Lagerung unter der Nachweisgrenze lagen
n = Anzahl der Proben

Fazit:

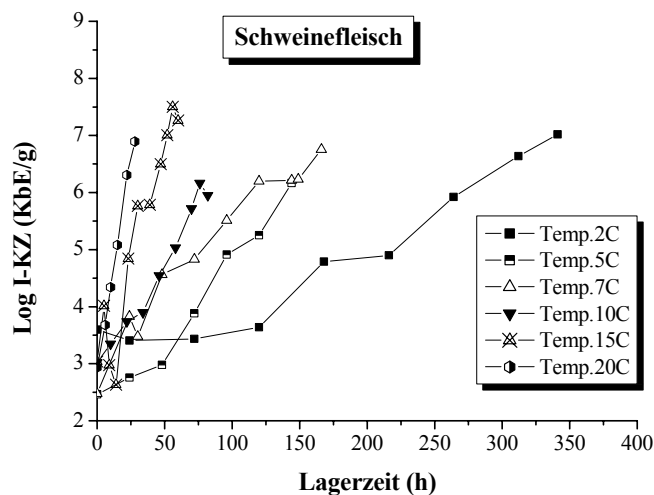
Die Kenngröße Ausgangskeimgehalt, gemessen als Impedanz-Keimzahl, variiert teilweise über zwei log-Stufen. Die gemessenen Ausgangskeimgehalte von *Pseudomonas* lagen aufgrund unterschiedlicher Untersuchungsverfahren über denen der Impedanz-Keimzahl, da mittels der Impedanzmethode im BacTrac Pseudomonaden nur teilweise erfasst werden.

Die Messergebnisse bestätigen in der Tendenz die in der Literatur zu findende Spannweite für Anfangskeimgehalte bei unterschiedlichen Fleischsorten.

Entwicklung der Keimzahlen während der Lagerung bei Schweine- und Geflügelfleisch

Abbildung 8 stellt die zeitliche Entwicklung der Impedanz-Keimzahl (Mittelwerte) von frischem Schweinefleisch bei unterschiedlichen Temperaturen dar. Mit zunehmender Temperatur verkürzt sich die lag-Phase und der Zeitpunkt der maximalen Vermehrungsrate wird schneller erreicht. So ist bei 2°C eine deutlich ausgeprägte lag-Phase von ca. 95 h zu erkennen, bei 5°C liegt diese schon bei unter 50 h und bei den höheren Temperaturen von 15 °C und 20°C dagegen beträgt sie lediglich einige Stunden.

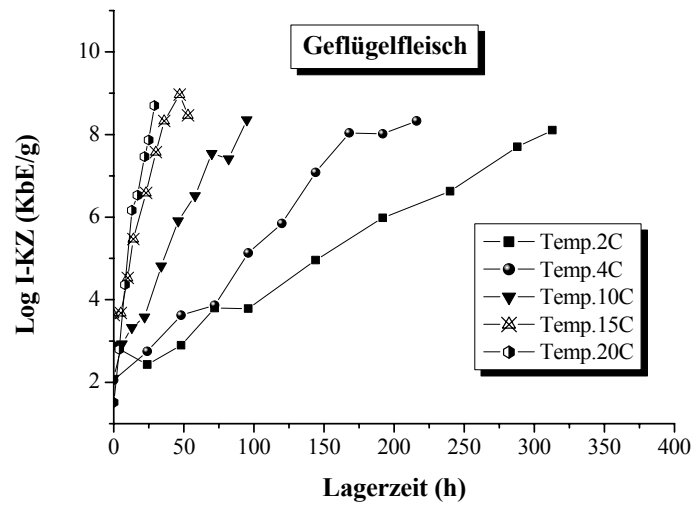
Die auf die exponentielle Phase folgende stationäre Phase ist bei keiner Temperatur anhand der dargestellten Mittelwerte deutlich sichtbar.



I-KZ = Impedanz-Keimzahl

Abb. 8: Entwicklung der Impedanz-Keimzahl (I-KZ) im Schweinefleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Zeitabhängigkeit der Impedanz-Keimzahl (I-KZ) bei Geflügelfleisch: Mit zunehmender Temperatur verkürzt sich die Dauer der lag-Phase und die Wachstumskurven weisen einen steileren Anstieg auf (Abb. 9). Die maximal erreichten Keimgehalte in den Versuchsreihen liegen im Durchschnitt bei allen Temperaturen im Bereich von log 8 – 9 KbE/g.



I-KZ = Impedanz-Keimzahl

Abb. 9: Entwicklung der Impedanz-Keimzahl (I-KZ) im Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Wachstumskurven der Keimarten *Pseudomonas*, *Enterobacteriaceae* und *Coliforme* zeigen ebenfalls den typischen mikrobiologischen Wachstumsverlauf, wie er bei der Impedanz-Keimzahl von Schweine- und Geflügelfleisch beschrieben wurde.

Die erreichten durchschnittlichen Keimgehalte der Einzelkeimbestimmungen am Ende der Lagerung bei Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Temperaturen gibt Tabelle 6 wieder.

Tab. 6 Durchschnittliche Endkeimgehalte ausgewählter Keime im Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Lager- temperatur und -dauer	Art der Mikro- organismen (KbE/g)	Pseudomonas (log KbE/g)	Enterobacter. (log KbE/g)	Coliforme (log KbE/g)	E. coli (log KbE/g)	Staphylokokken (log KbE/g)
2°C n = 6, KbE nach 313 h		9,6	6,6	6,5	0	2,9
4°C n = 6, KbE nach 216h		9,7	7,5	7,2	4,5; 3,3	6,1
10°C n = 8, KbE nach 95h		9,8	7,3	6,6	3,8	4,9
15°C n = 6, KbE nach 53h		9,3	8,0	6,6	4,6	5,3
20°C n = 6, KbE nach 29h		8,3	7,1	6,5	5,6	5,6

n = Anzahl der Proben

Am Ende der Lagerung dominieren bei allen Temperaturen *Pseudomonas* mit durchschnittlichen Endkeimgehalten von log 8,3 – 9,8 KbE/g. Ebenfalls einen großen Anteil am Keimpektrum besitzen die Enterobacteriaceen (log 6,5 – 8,0). Mit zunehmender Temperatur ist eine Annäherung der Keimzahlen der *Enterobacteriaceae* an die der Pseudomonaden zu erkennen. So lässt sich bei 2°C eine Differenz zwischen den Keimzahlen von etwa 3 log-Stufen feststellen, während die Keimzahlen bei 20°C um etwa 1,5 Zehnerpotenzen auseinander liegen.

Beim Wachstum von *E. coli* ist ein deutlicher Anstieg des Endkeimgehaltes mit der Temperatur erkennbar. So beträgt dieser bei 10°C log 3,8 KbE/g, bei 20°C hingegen ist innerhalb von 29 h eine Keimzahl von log 5,6 KbE/g erreicht. Auffällig ist, dass bei einer Temperatur von 2°C in keiner der untersuchten Proben *E. coli* nachgewiesen wurde, bei 4°C in 2 Proben, bei Temperaturen von 15°C und 20°C sind hingegen in allen Proben am Ende der Lagerung *E. coli* vorhanden. Staphylokokken konnten in allen Fleischproben am Ende der Untersuchung nachgewiesen werden. *Staphylococcus aureus* ließ sich bei einer Nachweisgrenze von $1,0 \cdot 10^1$ KbE/g ausschließlich bei einer Lagertemperatur von 10°C in nur zwei Proben anzüchten. *Salmonella* war in keiner der Geflügelfleischproben vorhanden.

Fazit:

Die Verläufe der Wachstumskurven der untersuchten Keimarten zeigen deutlich die Abhängigkeit der Keimentwicklung von der Temperatur. So verkürzt sich die lag-Phase und die Keimzahlen steigen mit zunehmender Temperatur schneller an. Die stationäre Phase ist nur bei einigen Zeitreihen deutlich erkennbar.

Bei der Entwicklung der Keimzahlen mit der Zeit, zeigt sich, dass die Anzahl von *Pseudomonas* über der der Impedanz-Keimzahl liegt. Bezüglich der Keimflora wird durch eine Temperaturerhöhung eine Umschichtung der psychrophilen Kühlhausflora zugunsten von mesophilen Keimarten bewirkt. Insbesondere das Wachstum pathogener Keime steigt mit zunehmender Lagertemperatur.

Entwicklung des K-Wertes während der Lagerung bei Schweine- und Geflügelfleisch

In Abbildung 10 ist die Veränderung des K-Werts bei Schweinefleisch in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Der K-Wert bewegt sich zu Beginn aller Versuchsreihen im Mittel zwischen 10% und 20%. Wie auch bei den mikrobiologischen Parametern steigt der K-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich schnell an. Bei Lagertemperaturen von 10°C und höher ist der Anstieg nahezu linear. Am Ende der Lagerung werden K-Werte im Bereich von 55-75% erreicht. Bei der 20°-Reihe beträgt der durchschnittliche K-Wert am Ende der Lagerung 40%.

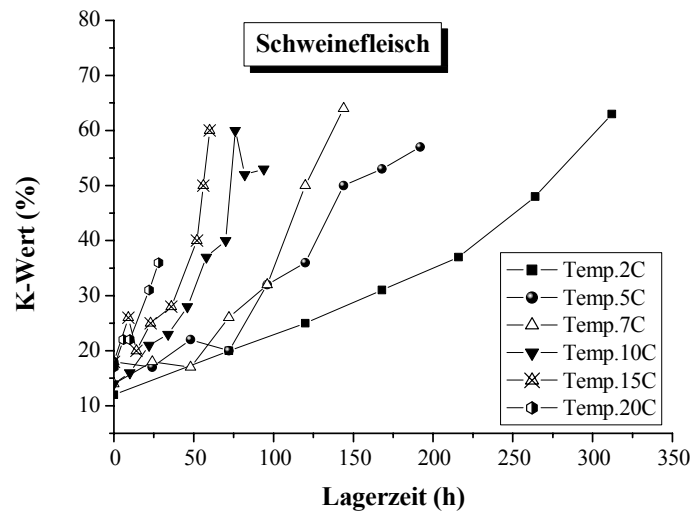


Abb. 10: Entwicklung des enzymatischen Verderbs ermittelt über den K-Wert von Schweinefleischproben bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Auch beim Geflügelfleisch liegen die K-Werte zu Beginn der Lagerung zwischen 10 – 20 %. Am Ende der Lagerung sind die Werte mit 40 – 50 % deutlich niedriger als die beim Schweinefleisch. Auffällig ist, dass die Werte bei einer Lagertemperatur von 2°C zunächst über denen der 4°C –Reihe liegen.

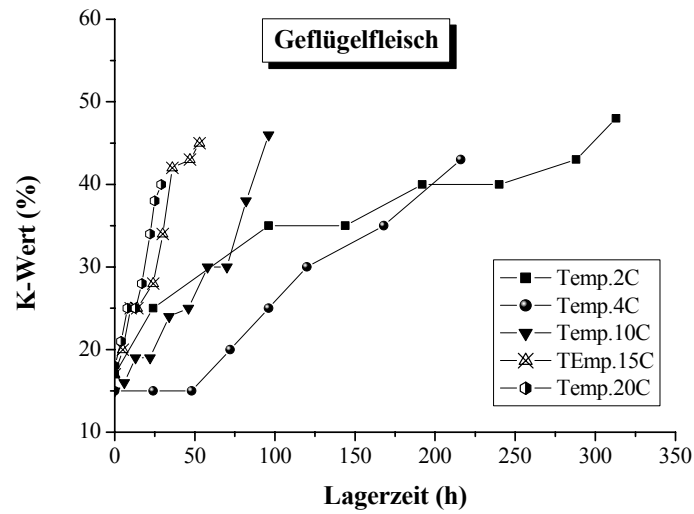


Abb. 11: Entwicklung des enzymatischen Verderbs ermittelt über den K-Wert von Geflügelfleischproben bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

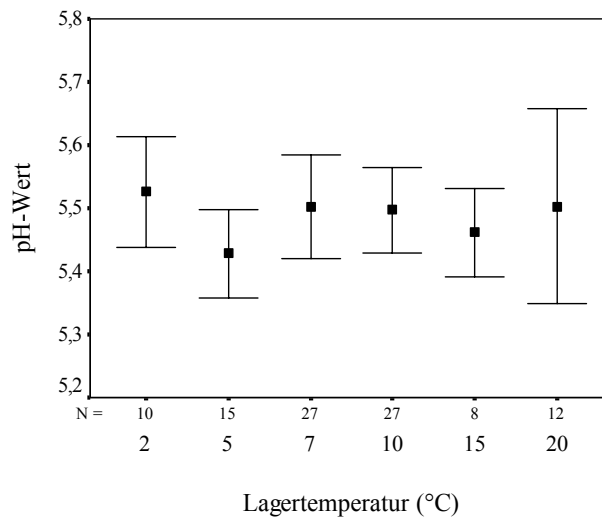
Fazit:

Die Kurvenverläufe der K-Werte bestätigen die Abhängigkeit der biochemischen Verderbsprozesse von der Lagerzeit und Temperatur.

Für Schweinefleisch werden in Übereinstimmung mit der Literatur Grenzwerte für das Ende der Haltbarkeit von 40% festgelegt. Für Geflügelfleisch liegen aus der Literatur bislang keine Grenzwerte vor.

pH-Wert zu Beginn der Lagerung bei Schweine- und Geflügelfleisch

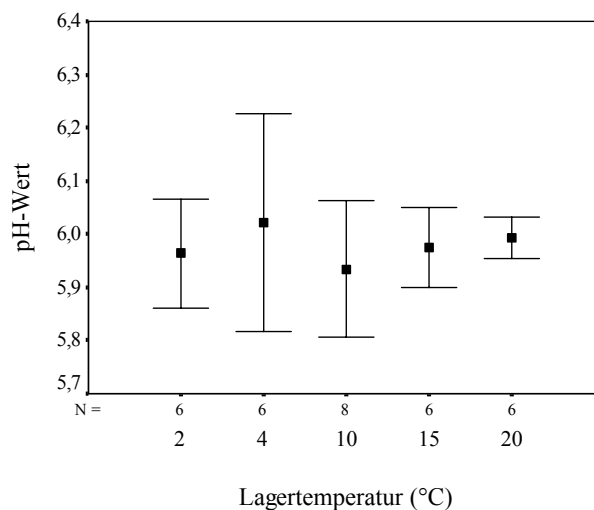
Die erste pH-Wert Messung erfolgte 24 h nach der Schlachtung. Beim Schweinefleisch erstrecken sich die Mittelwerte über einen Bereich von 5,42 – 5,50. Vergleicht man die Mittelwerte untereinander ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen. Die Differenz zwischen dem minimalen und maximalen pH-Wert beträgt ca. 0,3 Einheiten. Eine Ausnahme bildet die 20°C-Reihe, dort liegt sie bei 0,5. In dieser Gruppe wird auch der höchste pH-Wert von allen Gruppen erreicht (5,9).



Mittelwert des pH-Wertes +/- 1Standardabweichung. (24 h nach der Schlachtung)

Abb. 12: Durchschnittliche pH-Werte von frischem Schweinefleisch 24 h nach der Schlachtung bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Beim Geflügelfleisch liegen die mittleren pH-Werte über denen von frischem Schweinefleisch (5,93 - 6,02). Zwischen den einzelnen Gruppen, konnten keine signifikanten Mittelwertsunterschiede festgestellt werden.



Mittelwert des pH-Wertes +/- 1Standardabweichung. (24 h nach der Schlachtung)

Abb. 13: Durchschnittliche pH-Werte von frischem Geflügelfleisch 24 h nach der Schlachtung bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Im Laufe der Lagerung zeigte sich weder bei Geflügelfleisch noch bei Schweinefleisch ein signifikanter Anstieg des pH-Wertes, so dass dieser Wert nicht zur Beurteilung der Frische verwendet werden kann.

Fazit:

Die gemessenen pH-Werte 24 h nach der Schlachtung erreichen etwa die in der Literatur angegebenen Werte.

Die im Lagerungsverlauf aufgetretenen starken Schwankungen der Messergebnisse weisen darauf hin, dass mittels der pH-Wert-Messung in der vorgenommenen Form keine Rückschlüsse auf den Frischegrad der untersuchten Fleischarten möglich sind.

Der pH-Wert fand daher bei den eigenen Untersuchungen nur im Rahmen der Beurteilung der Ausgangsbeschaffenheit Berücksichtigung und wurde bei der Modellierung nicht berücksichtigt.

Sensorische Bewertung von Schweine- und Geflügelfleisch im Laufe der Lagerung

Die sensorische Ausgangsbeschaffenheit wurde bei allen Fleischproben (Geflügel- und Schweinefleisch) bezüglich der untersuchten Merkmale Farbe, Geruch und Textur mit der Höchstnote 3 für „sehr gute Qualität“ beurteilt. Der Grenzwert des Sensorik-Index von 1,8 (gebildet aus Farbe, Geruch und Textur) gilt als Ende der Haltbarkeit. Abbildung 14 stellt beispielhaft den Verlauf des Sensorik-Index, anhand von jeweils zwei Schweinefleischproben, bei einer Lagertemperatur von 5°C und 10°C dar.

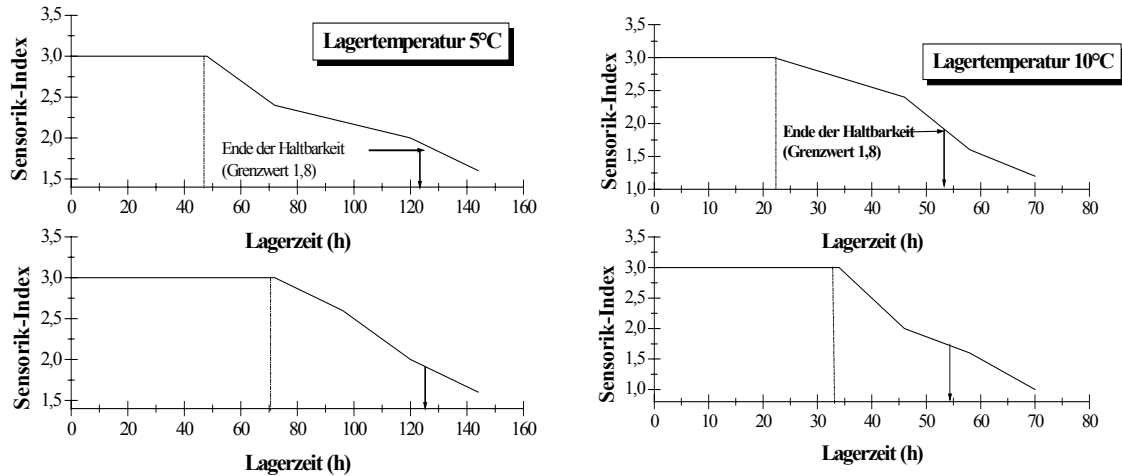


Abb. 14: Sensorische Bewertung von Schweinefleisch im Verlaufe der Lagerung bei einer Lagertemperatur von 5°C und 10°C

Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, bleibt die sensorische Qualität des Fleisches über einen bestimmten Zeitraum konstant (siehe gestrichelte Linie) und fällt dann linear ab. Die senkrechten Pfeile markieren jeweils das Ende der sensorischen Haltbarkeit (Grenzwert 1,8). Die Länge des Zeitraums, in dem der Sensorik-Index auf dem gleichen Niveau bleibt (Sensorik-Index = 3), und die Dauer der sensorischen Haltbarkeit korrelieren dabei mit der Temperatur. So beträgt beispielsweise die Länge der konstanten Phase bei einer Lagertemperatur von 5°C im Durchschnitt ca. 55 Stunden, während sie bei einer Temperatur von 10°C durchschnittlich 35 Stunden beträgt. Bei der Korrelationsanalyse zwischen der Länge der konstanten Phase und der sensorischen Haltbarkeit zeigte sich nur ein schwach ausgeprägter Zusammenhang.

Tab. 7 gibt einen Überblick über die ermittelten Haltbarkeitszeiten für frisches Schweine- und Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen. Dargestellt sind die durchschnittlichen Haltbarkeitszeiten, der minimale und maximale Wert sowie die zugehörige Standardabweichung.

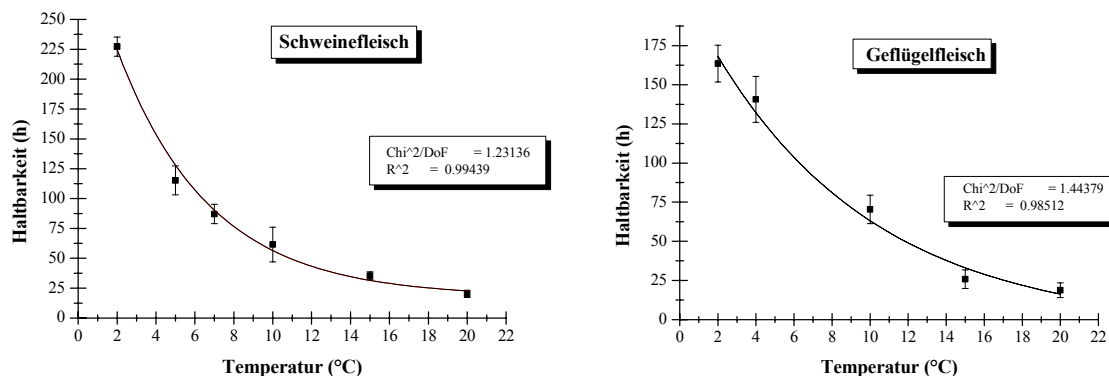
Tab. 7: Haltbarkeitszeiten ermittelt aufgrund sensorischer Veränderungen von frischem Schweine- und Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

	Schweinefleisch					Geflügelfleisch				
	Halbarkeit (h)	Standardabweichung	Min. Wert	Max. Wert	Diff.*	Halbarkeit (h)	Standardabweichung	Min. Wert	Max. Wert	Diff.*
2°C	227,3	8,0	223	250	37	163,5	11,7	150	175	25
4°C	--	--	--	--	--	140,7	13,4	130	160	30
5°C	115,2	11,3	103	130	27	--	--	--	--	--
7°C	87,1	8,1	78	105	27	--	--	--	--	--
10°C	61,5	13,7	48	88	40	70,4	8,4	58	82	24
15°C	35,4	3,3	32	42	10	25,9	5,1	20	35	15
20°C	20,2	3,0-	17	25	8	18,8	4,4	15	23	8

* Diff. = Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Wert.

Die Ergebnisse zeigen, dass Schweinefleisch im Durchschnitt eine längere Haltbarkeit aufweist als Geflügelfleisch. Insbesondere bei einer Lagertemperatur von 2°C sind deutliche Unterschiede sichtbar: Während bei frischem Schweinefleisch die Haltbarkeit durchschnittlich 227 h beträgt, liegt die von Geflügelfleisch bei 163 h. Bei einer Temperatur von 20°C ist in der Lagerdauer nur noch eine Differenz von ca. zwei Stunden vorhanden. Eine Ausnahme stellt die Haltbarkeitszeit bei 10°C dar. Bei dieser Temperatur beträgt die Haltbarkeit von Schweinefleisch 61,5 Stunden, während die von Geflügelfleisch ca. 9 Stunden länger ist. Es ist auffällig, dass bei dieser Lagertemperatur die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Wert in der Haltbarkeit von Schweinefleisch mit 40 h deutlich über der der anderen Temperaturen liegt.

In Abbildung 15 sind die in der Tabelle genannten Haltbarkeitszeiten gegen die Temperatur aufgetragen. Sowohl bei frischem Schweine- als auch bei Geflügelfleisch, nimmt die Lagerdauer exponentiell mit der Zeit ab, und lässt sich mit einer abnehmende e-Funktion erster Ordnung beschreiben (siehe statistische Kenngrößen). Die Abnahme der e-Funktion von Geflügelfleisch zeigt einen steileren Verlauf, als die von Schweinefleisch.



Chi²/DoF = Chiquadratrest
R² = Bestimmtheitsmaß

Abb. 15: Haltbarkeitszeiten ermittelt aufgrund sensorischer Veränderungen von frischem Schweine- und Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Fazit:

Da die sensorischen Veränderungen am deutlichsten von Abweichungen im Geruch und der Farbe geprägt sind, gingen diese Merkmalseigenschaften mit dem Wichtungsfaktor 2 in das sensorische Gesamturteil ein. Der aus dem Parameter „Sensorik“ gebildete Index eignet sich, um den Frischeverlust von Schweine- und Geflügelfleisch zu beschreiben.

Die Kurvenverläufe der sensorischen Bewertung zeigen deutlich die kontinuierlich abnehmende Qualität des Schweine- und Geflügelfleisches im Verlauf der Lagerung sowie den für die Geschwindigkeit des Frischeverlustes entscheidenden Einfluss der Temperatur.

Die verkürzte Haltbarkeit mit ansteigender Temperatur kann durch eine abnehmende e-Funktion beschrieben werden. Deren Verlauf ist dabei abhängig von der Fleischart und dessen Umweltbedingungen.

Beziehung der mikrobiologischen und chemischen Parameter zur Sensorik

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die erreichten Keimgehalte und K-Werte beim Eintritt des sensorisch erfassbaren Verderbs. Dies ist die Grundlage für die Festlegung der Höhe Grenzwerte der gewählten Frischeparameter am Ende der Haltbarkeit. Die oberen Werte stellen die durchschnittliche Anzahl von Stunden dar, nach denen sensorische Verderb (Haltbarkeitszeit) erfasst wurde, die unteren Werte (kursiv) die Haltbarkeitszeit unter Einführung einer Sicherheitsspanne (- 1 Standardabweichung). Diese Sicherheitsspanne wurde über die statistische Auswertung der Standardabweichung festgelegt. Bei den in der Tabelle aufgeführten Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte. Bei den Impedanz-Keimzahlen sind zusätzlich die niedrigsten und höchsten Keimgehalte zu den Zeitpunkten des sensorisch feststellbaren Verderbs angegeben.

Tab. 8: Impedanz-Keimzahl und K-Wert zum Zeitpunkt des sensorischerfassbaren Verderbs bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Lagertemperatur	Sensorisch erfassbares Haltbarkeitsende (h)	Impedanz-Keimzahl (log)	K-Wert (%)
2°C	227*	5,3 (5,0 – 5,75)	39
	219**	5,1 (5,0 – 5,7)	38
5°C	115	5,3 (4,5 – 6,5)	34
	104	5,1 (4,6 – 6,3)	32
7°C	87	5,4 (4,5 – 6,8)	33
	79	5,2 (4,3 – 6,7)	30
10°C	61	5,4 (4,2 – 6,5)	35
	48	4,8 (4,1 – 6,2)	33
15°C	35	5,7 (5,0 – 6,5)	29
	32	5,7 (4,8 – 6,3)	28
20°C	20	5,9 (5,0 – 6,4)	29
	17	5,4 (4,9 – 5,9)	28

* = durchschnittliche Haltbarkeitszeit

** = kursive Werte ergeben sich aus der Haltbarkeitszeit – 1 Standardabweichung.

Wie in Tabelle 8 zu sehen, erstrecken sich die Werte der Impedanz-Keimzahl bei Eintritt des sensorisch festgestellten Verderbs bei allen Temperaturen durchschnittlich von log 5,3 - 5,9 KbE/g. Betrachtet man demgegenüber die Höhe der Keimzahlen am Haltbarkeitsende unter Einführung der Sicherheitsspanne, so liegen die Werte um ca. log 0,3 KbE/g darunter. Die Differenz zwischen der jeweils höchsten und niedrigsten Keimzahl beträgt bei allen Temperaturen mehr als eine log-Stufe. Auffällig ist, dass bei 15°C und 20°C die durchschnittliche Impedanz-Keimzahl höher ist als bei niedrigeren Temperaturen. Dagegen sind die K-Werte bei höheren Lagertemperaturen (10°C und größer) im Durchschnitt geringer als bei niedrigen. Rangieren bei Temperaturen bis 10°C die Werte bei 35%, so betragen sie bei 15°C und 20°C durchschnittlich nur 29%. Zu erklären ist dies mit der temperaturabhängigen Nukleotidumsetzung.

In Tabelle 9 sind die Keimgehalte und K-Werte für Geflügelfleisch zum Zeitpunkt des sensorischen Verderbs dargestellt. Es zeigt sich, dass die durchschnittliche Impedanz-Keimzahl zum Ende der sensorisch erfassbaren Haltbarkeit über der vom Schweinefleisch liegt. Abgesehen von der 2°C – Reihe bewegt sie sich bei allen Temperaturen zwischen log 6,5 – 7,5 KbE/g.

Betrachtet man die Impedanz-Keimzahlen der jeweiligen Proben unter Einführung der Sicherheitsspanne, so liegen diese bei allen Temperaturen ca. 0,5 log-Stufen darunter. Die Keimzahlen von *Pseudomonas* zum Zeitpunkt des sensorischen Verderbs bewegen sich über denen der Impedanz-Keimzahl. Sie liegen bei allen Temperaturen zwischen log 7,2 – 8,6 KbE/g bzw. zwischen log 6,4 - 8,1 KbE/g. Die Keimgehalte der anderen untersuchten Keime liegen deutlich darunter. Die Keimzahlen von *Enterobacteriaceae* bewegen sich am Ende der durchschnittlichen sensorisch erfassbaren Haltbarkeit zwischen log 5,5 – 6,3 KbE/g. Eine Ausnahme stellt die 2°C –Reihe dar, hier werden deutlich geringeren Keimzahlen nachgewiesen (log 4,3). Die *Enterobacteriaceae*-Keimzahlen bei der Probe mit der Sicherheitsspanne liegen 0,3 – 1 log-Stufe darunter. Bei den übrigen drei Keimarten zeigt sich, dass bei einer Lagertemperatur von 2°C nur ein geringes bzw. kein Wachstum stattfindet. Die Keimzahlen von *E. coli* liegen am Ende der sensorisch erfassbaren Haltbarkeit auch bei einer Lagertemperatur von 4°C noch unter der Nachweisgrenze. Bei Werten über 4°C steigen sie auf log 2,8 – 3,7 an. Der K-Wert bewegt sich am Ende der durchschnittlichen sensorisch erfassbaren Haltbarkeit zwischen 29 – 38%. Wie auch beim Schweinefleisch sind die Werte bei niedrigeren Temperaturen (2°C, 4°C) um ca. 6% höher als bei höheren Temperaturen (10°C, 15°C und 20°C).

Tab. 9: Mikrobiologische und chemische Parameter zum Zeitpunkt des sensorisch erfassbaren Verderbs im Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Lager- temperatur	Sensorisches Haltbar- keitsende (h)	Mikrobiologische Parameter am Zeitpunkt des sensorischen Verderbs						K-Wert (%)
		I-GKZ (log)	<i>Pseudomonas</i>	<i>Enterobacteriac eae</i>	<i>Coliforme</i>	<i>E. coli</i>	<i>Staphylokokken</i>	
2°C	164*	5,3 (4,6 – 5,7)	7,8 (7,0 – 8,3)	4,3 (3,7 – 4,7)	3,0 (3,4 – 2,3)	unter Nachweisgrenze	2,0 (1,7 – 2,5) (2,0) (1,7 – 2,5)	38 35
	152**	5,0 (4,5 – 5,4)	7,5 (6,9 – 8,0)	4,2 (3,5 – 4,6)	2,8 (2,1 – 3,2)			
4°C	141	6,9 (6,8 – 7,3)	8,6 (8,4 – 8,9)	5,8 (5,2 – 6,2)	5,6 (4,9 – 5,9)	unter Nachweisgrenze	4,5 (4,0 – 4,8) 4,3 (3,8 – 4,4)	34 33
	127	6,3 (5,7 – 6,5)	8,1 (7,8 – 8,4)	5,6 (5,2 – 6,0)	5,4 (4,9 – 5,7)			
10°C	70	7,5 (6,7 – 8)	8,2 (7,4 – 9,2)	6,2 (4,9 – 7,2)	5,3 (4,7 – 5,9)	2,8 (2,1 – 3,9) 2,6 (2 – 3,0)	3,9 (2,3 – 5,0) 3,4 (2,3 – 5)	30 28
	62	6,5 (5,5 – 7,9)	7,5 (6,8 – 8,9)	5,2 (4,5 – 6,9)	4,3 (3,2 – 5,5)			
15°C	26	6,8 (5,9 – 7,6)	7,8 (6,8 – 7,9)	6,3 (5,0 – 6,6)	5,6 (4,1 – 6,3)	3,3 (2,5 – 4,2) 2,9 (2,1 – 3,7)	3,8 (2,5 – 4,5) 3,1 (2,1 – 3,9)	30 28
	21	6,4 (5,0 – 7,2)	6,9 (5,5 – 6,9)	5,5 (4,5 – 5,5)	4,8 (3,2 – 5,5)			
20°C	19	6,8 (5,9 – 7,1)	7,2 (6,4 – 8,8)	5,5 (5,0 – 6,6)	4,9 (4,8 – 5,0)	3,7 (3,6 – 4,4) 2,9 (3,2 – 3,5)	4,3 (3,5 – 6,2) 3,9 (2,5 – 4,9)	29 29
	15	6,3 (5,2 – 6,7)	6,4 (5,2 – 7,8)	5,0 (4,2 – 6,2)	4,3 (3,5 – 5,0)			

* = durchschnittliche Haltbarkeitszeit

** = kursive Werte ergeben sich aus der Standardabweichung und stellen eine Sicherheitsspanne dar

Fazit:

Der Frischezustand eines Lebensmittels wird vom Verbraucher in der Regel sensorisch beurteilt. Im Rahmen der Frischeuntersuchungen kommt den sensorischen Bewertungsmaßstäben somit eine entscheidende Bedeutung zu. Hinsichtlich der anschließenden Beurteilung des TTI galt es näher zu prüfen, welchen Zusammenhang zwischen den sensorischen Merkmalen und den mikrobiologischen und chemischen Parametern bestehen. Aus der Beziehung der einzelnen Parameter lassen sich Rückschlüsse bezüglich ihrer Eignung als aussagekräftige Frischeindikatoren machen. Die Höhe der Impedanz-Keimzahl am Ende der sensorisch erfassbaren Haltbarkeitszeit liegt beim Schweinefleisch zwischen $\log 5,3 - 5,9$ KbE/g, beim Geflügelfleisch zwischen $\log 6,5 - 7,5$ KbE/g. Obwohl z. T. große Schwankungen festzustellen sind, liefert die Impedanz-Keimzahl unter den hier gewählten Lagerungsbedingungen durchaus aussagekräftige Ergebnisse bezüglich des Frischestatus.

Die für den aeroben Verderb beim Geflügelfleisch verantwortlichen Mikroorganismenspezies sind unter allen untersuchten Lagerbedingungen die Pseudomonaden, die durch ihre starken proteolytischen Eigenschaften maßgeblich die genannten sensorischen Abweichungen verursachen. Sie erreichen durchschnittliche Keimgehalte von $\log 7,2 - 8,6$ KbE/g am Ende der Lagerung. Die von den verschiedenen Autoren angesprochene gute Eignung des Pseudomonadenwachstums als Indiz für den Verderb ließ sich in den eigenen Untersuchungen bestätigen.

Bezüglich des K-Wertes fällt auf, dass die Höhe des K-Wertes am Ende der sensorisch festgestellten Haltbarkeitszeit temperaturabhängig ist. So nehmen die Werte mit zunehmender Temperatur ab.

Zuverlässige Aussagen über den Frischegrad von Lebensmitteln lassen sich nur über Grenzwerte für die Haltbarkeit in Abhängigkeit von der Lagertemperatur vorhersagen.

Auch in der Literatur wird darauf hingewiesen, dass aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Nukleotidumsetzungsprozesse Informationen über die Lagertemperatur bei der Frischeprüfung zu berücksichtigen sind.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Kombination der gewählten messbaren Frischeparameter den Frischestatus bzw. der Haltbarkeit von Fleisch gut charakterisieren und damit die Grundlagen für die Modellierung bilden.

3.2.1 Verfärbeverhalten von Zeit-Temperatur-Integratoren in Abhängigkeit von der Temperatur

Entfärbeverhalten des Integrator Bayreuth / Haifa

Die Höhe der a-Werte nach der Aufladung des Integrators mit der UV-Lampe wird insbesondere durch die Länge der UV-Bestrahlung bestimmt, d. h. je größer die Energiezufuhr (entspricht längeren Aufladezeiten), desto höher die durchschnittlichen a*-Werte.

Bei einigen Versuchsreihen sind jedoch größere Streuungen im Startwert festzustellen. Diese Streuungen sind umso größer, je kürzer die Bestrahlungszeit ist. So variierten die Startwerte bei einer Aufladezeit von 30 sec (Charge 0D) zwischen 11 und 12, bei einer Aufladezeit von 10 sec streuen die Werte von 7,6 – 10,5. Legt man die Integratoren gemeinsam unter die UV-Lampe, werden die Streuungen geringer.

Die durch den a-Wert dargestellte Farbänderung des Integrators von blau nach weiß zeigt ein exponentielles Verhalten. Während der Entfärbung nähern sich die a-Werte -1 an. Dabei werden die zu Beginn beschriebenen Abweichungen vom Startwert im Laufe der Lagerung immer geringer bzw. sind nicht mehr vorhanden. Abbildung 16 stellt beispielhaft den Verlauf des Integrators Charge 0B bei unterschiedlichen Aufladezeiten (10-, 15-, 30 sec) und einer Lagertemperatur von 5°C dar. Wie beschrieben kann durch die Aufladezeit des Integrators die Entfärbezeit deutlich beeinflusst werden. Durch eine höhere Energiezufuhr wird die Entfärbekurve nach oben verschoben.

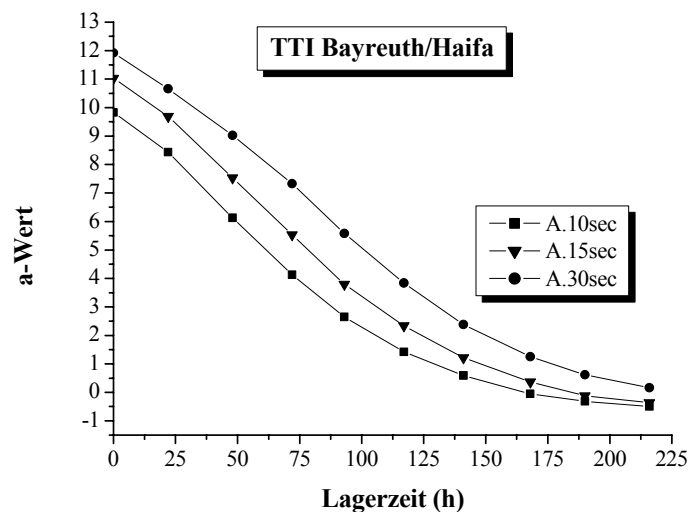


Abb. 16: Entfärbungsverlauf erfasst über den a-Wert des Zeit-Temperatur-Integrators Bayreuth / Haifa bei unterschiedlichen Aufladezeiten

Des Weiteren ist die Entfärbezeit des Integrators temperaturabhängig. Dabei bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verkürzung der Entfärbezeit. Der Entfärbeprozess bei unterschiedlichen Lagertemperaturen (2°C, 5°C, 10°C, 15°C, 20°C) wird am Beispiel der Integratorcharge 0B in Abbildung 17. dargestellt. Die Aufladezeit betrug jeweils 30 sec.

Es zeigt sich, dass bei Temperaturen von 2°C bis 10°C die Differenzen im Entfärzeitpunkt deutlich größer sind als die zwischen 10°C und 20°C. So beträgt sie bei den Temperaturen 5°C und 10°C ca. 120 h, während sie zwischen 10°C und 15°C nur ca. 40 h beträgt. Ein ähnlicher Verlauf zeigte sich auch bei geringeren Aufladezeiten und bei der Integratorcharge 0D.

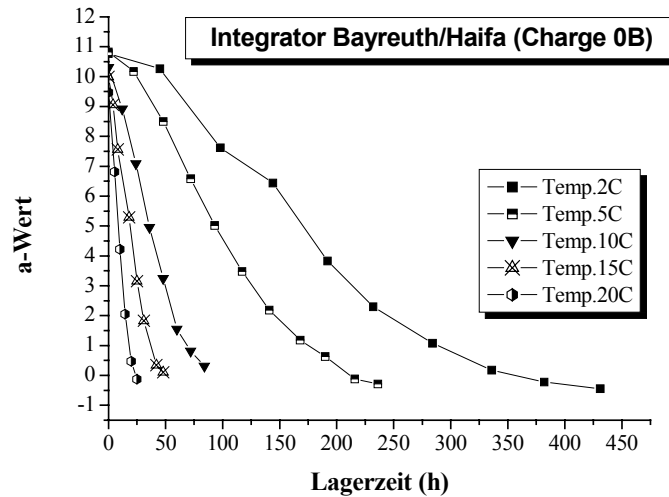
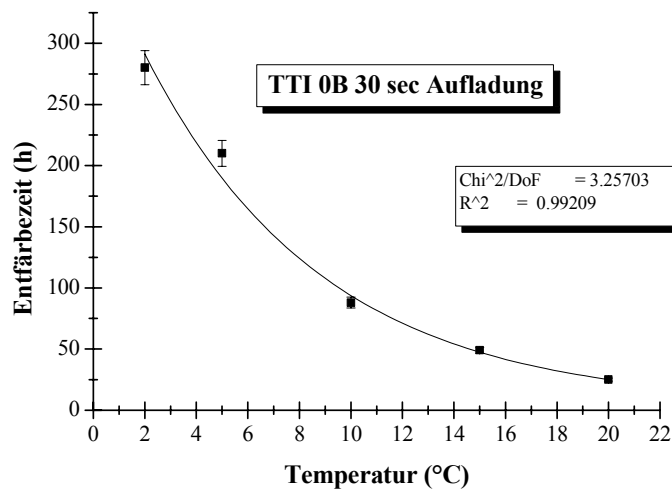


Abb. 17: Entfärbungsverlauf des Zeit-Temperatur-Integrators Bayreuth / Haifa bei unterschiedlichen Temperaturen (Bestrahlung: 30 sec)

Analog zu der exponentiellen Abhängigkeit der Haltbarkeitzeit des Lebensmittels von der Temperatur, siehe Kapitel 3.1.1, fällt auch die Entfärzeit dieses Integrators in Abhängigkeit von der Temperatur exponentiell ab. Abbildung 18 zeigt diesen Zusammenhang am Beispiel des Integrators Bayreuth/Haifa Charge 0B.



χ^2 = Chiquadratstest
 R^2 = Bestimmtheitsmaß

Abb. 18: Entfärzeitpunkte des Zeit-Temperatur-Integrators Bayreuth / Haifa bei unterschiedlichen Temperaturen

Wie bereits im Kapitel 2 erwähnt, muss der TTI zum Schutz vor Wiederaufladung mit einem Filter versehen werden. Hierbei kamen Gelantine, Pappe und ein Rot-Gelb-Filter zum Einsatz. Bei den unterschiedlichen Filtern, die für die Kaschierung des TTIs verwendet wurden, zeigte sich, dass durch die Verwendung eines Gelantinesfilters bei fast allen Temperaturen ähnliche Entfärbezeiten erreicht wurden, wie bei den Integratoren, die mit Pappe abgedeckt wurden. Der Rot-Gelb-Filter erwies sich als nicht brauchbar, da eine Wiederaufladung des TTIs erfolgte. Diese Werte wurden deshalb nicht in die Auswertung einbezogen. Beim Vergleich der unterschiedlichen Integrator-Chargen 0B und OD ergaben sich große Übereinstimmungen im Entfärbeverlauf. Insbesondere bei einer Aktivierungszeit von 30 sec war ein fast identischer Verlauf im Temperaturbereich von 3° - 20°C zu erkennen. Jedoch waren große Abweichungen bei einer Lagertemperatur von 2°C feststellbar. Die geschätzten Entfärbezeiten sind am Ende dieses Abschnittes in Tabelle 10 dargestellt.

Fazit:

Durch die Länge der UV-Bestrahlung kann die Entfärbezeit deutlich beeinflusst werden. Höhere Bestrahlungszeiten bewirken i. d. R. höhere Startwerte für den Farbmesswert. Bei einigen Versuchsreihen waren bei gleicher Bestrahlungszeit große Unterschiede im Startwert feststellbar. Die Abweichungen sind umso größer, je kürzer die Bestrahlungszeit. Während der Lagerung werden diese Abweichungen immer geringer und sind gegen Ende des Entfärbeprozesses nicht mehr vorhanden. Beim Vergleich zweier Chargen, die auf eine unterschiedliche Herstellungsweise beruhen, zeigten sich keine nennenswerten Unterschiede.

Um das Wiederaufladen des Integrators durch Licht zu verhindern, eignen sich ein Gelantinesfilter oder Abdeckung mit schwarzer Pappe. Dabei sind die Ergebnisse beider Methoden vergleichbar.

Entfärbeverhalten des Integrator Lifelines

Bei dem Lifelines-Integrator wurden zwei verschiedene Typen untersucht, die sich durch die Länge der Entfärbezeit unterscheiden (M2 und M3). Die Änderungen der Farbe, gemessen an der Reflexion, zeigen ebenfalls den Verlauf einer abfallenden e-Funktion. In Abbildung 19 ist dieser Verlauf für den Integrator M2 und M3 bei einer Temperatur von 2°C dargestellt. Bei der Aktivierung liegen die Reflexionswerte bei ca. 70 % +/- 0,6. Wird die Farbe des äußeren Referenzringes erreicht, der das Ende der Haltbarkeit veranschaulicht, werden Reflexionswerte von ca. 40% erreicht. Bei dem TTI „M2“ beträgt dieser Zeitraum ungefähr 275 h.

Die Messung des Entfärbeprozesses des Integrators M3 wurde nicht bis zum Ende durchgeführt, da dieser Integrator aufgrund seiner langen Entfärbezeit für den Frischfleischbereich nicht geeignet ist. Laut Herstellerangaben beträgt der Entfärbeprozess bei 2°C 30 Tage.

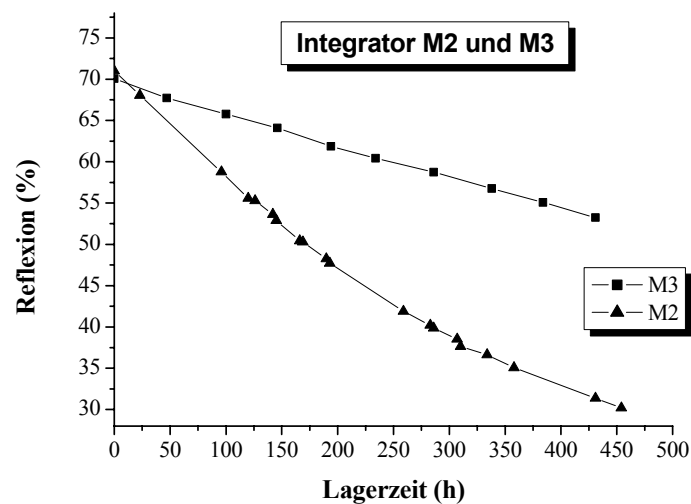


Abb. 19: Entfärbeverlauf der Lifelines Integratoren M2 und M3 bei 2°C

Die Temperaturabhängigkeit des Integrortyps M2 wird in Abbildung 20 dargestellt. Folgende Lagertemperaturen wurden untersucht: 2°C, 5°C, 7°C, 10°C, 15°C, 20°C.

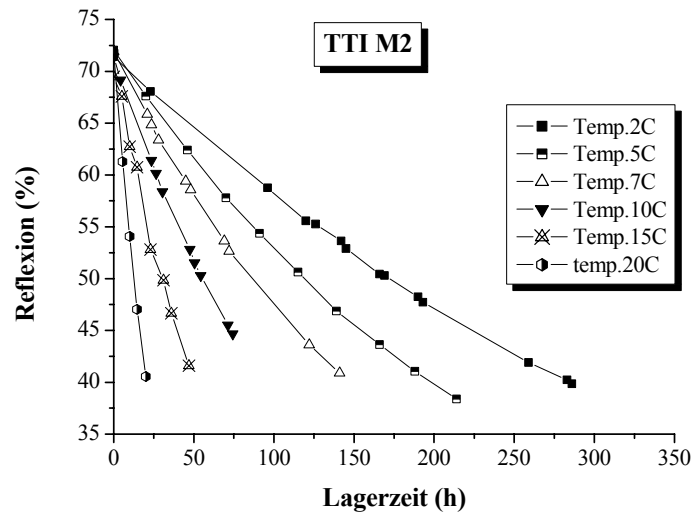
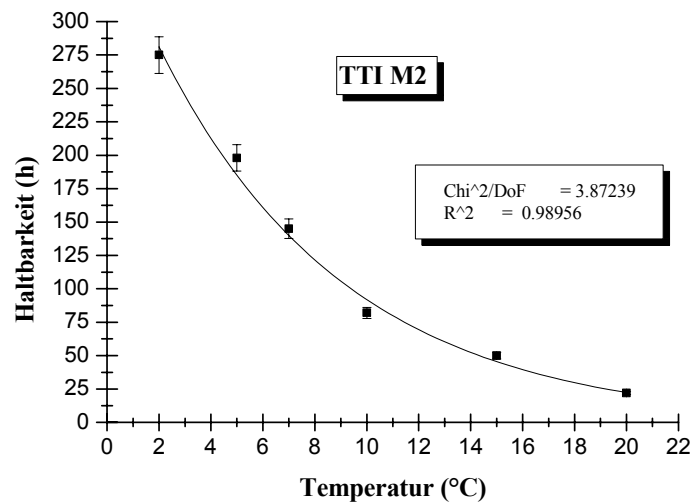


Abb. 20: Entfärbungsverlauf des Lifelines-Integrators bei unterschiedlichen Temperaturen

Der Entfärbeprozess des Integrators M2 kann durch eine flach verlaufende e- Funktion beschrieben werden. Bei den niedrigeren Lagertemperaturen (2°C - 7°C) scheint dieser Prozess fast linear zu verlaufen. Zeigt sich beim Integratorsystem Bayreuth / Haifa, dass bei Temperaturen von 2°C – 10°C die Unterschiede im Entfärbezeitpunkt deutlich größer sind als die Unterschiede zwischen 10°C – und 20°C, so sind diese Unterschiede beim Integrator M2 nicht so stark ausgeprägt.



Chi² = Chiquadratstest
R² = Bestimmtheitsmaß

Abb. 21: Entfärbezeitpunkte des Lifelines Integrators M2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Trägt man, wie beim Integrator Bayreuth/Haifa (Abb. 18), die Entfärbezeit gegen die Temperatur auf, erhält man auch hier einen exponentiellen Abfall der Entfärbezeit mit der Temperatur (Abb. 21). Das Bestimmtheitsmaß von 0,989 deutet auf eine sehr gute Anpassung hin.

Fazit:

Das Entfärbeverhalten des Integrators M2 und M3 von grau nach schwarz lässt sich über die Reflexion beschreiben. Der Integrator M3 besitzt eine deutlich längere Entfärbezeit als der Integrator M2 und ist somit für die produktbegleitende Kontrolle frischer Lebensmittel nicht geeignet.

Geschätzte Entfärbezeiten der untersuchten Integratoren

Abschließend sind in Tabelle 10 die geschätzten Entfärbezeiten der unterschiedlichen Integratoren bei verschiedenen Aufladezeiten sowie unter Verwendung anderer Filtersysteme aufgeführt.

Tab. 10: Entfärbezeiten in Stunden bei unterschiedlichen TTI-Varianten in Abhängigkeit von der Lagertemperatur.

Temp.	TTI 0D 10 sec Pappe	TTI 0D 15sec Pappe	TTI 0B 15sec Pappe	TTI 0B 15sec Gelan- tine	TTI 0D 30 sec Pappe	TTI 0B 30 sec Pappe	TTI 0B 30 sec Gelan- tine	M2
2°C	185	204 [183]*	255 [184]	295	263 [230]	300 [241]	298	283
3°C	--	--	178	169	--	228	210	--
5°C	139	145	168	155	192	192	194	190
7°C	69	78	--	--	112			143
10°C	49	60	64	64	78	78	78	85
15°C	27	33	32	31	37	36	35	49
20°C	15	18	20	18	23	21	21	20

*[]= Werte beziehen sich auf eine Versuchswiederholung

Vergleicht man zunächst die Entfärbezeitpunkte der Integratoren mit gleicher Aufladezeit, fällt auf, dass bei einer Bestrahlungszeit von 30 sec die Zeitpunkte bei Temperaturen ab 5°C nahezu dieselben sind. Unterhalb dieses Temperaturbereichs zeigt der Integrator 0D deutlich kürzere Zeiten im Vergleich zu der Charge 0B. So beträgt die Differenz zwischen diesen Integratortypen bei 2°C 40 h. Auffällig ist bei den Integratoren 0B, dass die Entfärbezeit von 300 h bei 2°C im Vergleich zu den Zeiten bei 3°C sehr lang sind. Die Differenz bewegt sich bei knapp 90 h.

Bezieht man in die Auswertung die Zeiten ein, die bei der Versuchswiederholung gemessen wurden (Werte in Klammern), so verkürzt sich die Entfärbezeit der Charge 0B um knapp 60 h, bei der Charge 0D um ca. 30 h.

Richtet man den Blick auf die Integratoren, die 15 sec aufgeladen wurden, zeigt sich, dass auch hier eine erhebliche Diskrepanz zwischen den Zeiten im unteren Temperatursegment vorhanden ist. Insbesondere die Entfärbezeit der TTI Charge 0B mit dem Gelatinefilter ist so lang, dass sie mit den TTIs, die 30 sec aufgeladen wurden, vergleichbar ist. Betrachtet man die Startwerte dieser Integrator-Serie, so liegen diese deutlich höher als die der anderen. Bei der Versuchswiederholung (siehe Werte in Klammern) lagen wiederum die Entfärbezeiten deutlich niedriger. Auch bewegten sich die Startwerte auf einem niedrigeren Niveau. Allerdings ist die Entfärbezeit identisch mit der, die bei einer 10 sec Aufladung des Integrators erreicht wurde. Die Entfärbezeitpunkte des Integrators M2 bewegen sich in einem ähnlichen Rahmen, wie die TTIs, die 30 sec. aufgeladen wurden.

Fazit:

Beim Vergleich der Entfärbezeiten bei den untersuchten Integratoren, zeigt sich bei Temperaturen oberhalb 5°C eine große Übereinstimmung bei den TTI-Varianten. Unterhalb dieser Temperatur sind zwischen den Integratoren einige Differenzen in der Entfärbezeit zu sehen. Diese sind auf unterschiedliche Startbedingungen zurückzuführen. Ein Grund ist inhomogenes Ausgangsmaterial bei der Prototyp-Herstellung. Die Entfärbezeit des Integrators M2 ist mit der des TTI Bayreuth/Haifa bei einer Aufladezeit von 30 sec vergleichbar.

3.2 Modell zur Prognose von Zustandsgrößen bezüglich Lebensmittelverderb und Entfärbeverhalten von TTIs

3.2.1 Prognose der Zustandsgrößen nach dem Arrhenius-Modell

Der folgende Abschnitt skizziert die Bestimmung kinetischer Daten des Frischeverlustes anhand unterschiedlicher Qualitätsparameter. Dabei soll überprüft werden, inwieweit sich der Frischeverlust von Schweine- und Geflügelfleisch in Abhängigkeit von der Lagertemperatur über das Arrhenius-Modell unter Einbeziehung der in den Zeitreihen ermittelten Frischeparameter beschreiben lässt.

Schweinefleisch

Sensorik

Charakteristisch für den Verlauf des Sensorik-Index' ist, dass er zunächst konstant bleibt und nach einer gewissen Zeit linear abfällt (siehe Kapitel 3.1.1). Lediglich die aus der Regressionsanalyse ermittelten Steigungen aus dem linearen Bereich gehen als Geschwindigkeitskonstante in den Arrhenius-Plot ein. Abbildung 22 veranschaulicht exemplarisch den durchschnittlichen Verlauf des Sensorik-Index bei frischem Schweinefleisch und einer Lagertemperatur von 5°C mit der angepassten Regressionsgeraden.

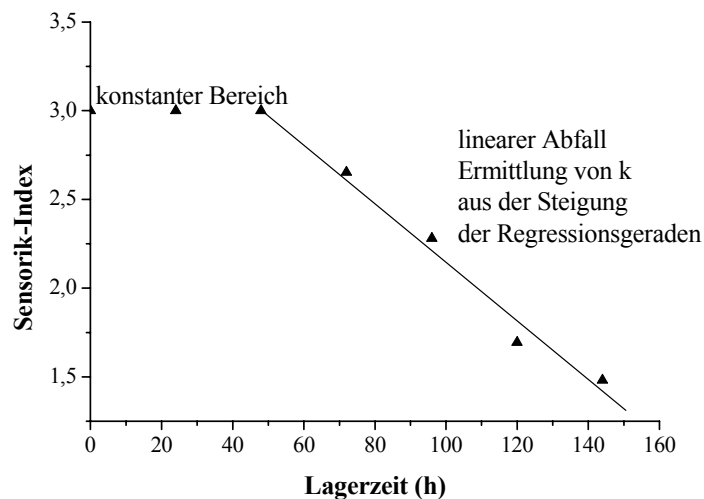


Abb.22: Auftragung des Sensorik-Index in Abhängigkeit von der Lagerzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k aus der Steigung der Regressionsgeraden

Die berechnete Geschwindigkeitskonstanten k für Schweinefleisch sowie die statistischen Parameter sind für die untersuchten Temperaturen in Tabelle 11 aufgeführt.

Tab.11: Übersicht über die Geschwindigkeitskonstante k und die statistischen Kenngrößen des Sensorik-Index' von Schweinefleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Kenn- zahlen Temperatur	Mittelwert	Standardabweichung (+/- s)	Standardfehler	Minimaler Wert	Maximaler Wert
2°C	0,01125	0,00232	7,32091E-4	0,00958	0,01458
5°C	0,01725	0,00458	0,00153	0,0108	0,025
7°C	0,02225	0,00582	0,00156	0,01157	0,0292
10°C	0,03594	0,01295	0,00276	0,02	0,0833
15°C	0,05332	0,00411	0,00145	0,04989	0,06
20°C	0,07598	0,0116	0,0035	0,05492	0,09482

Die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit ansteigender Temperatur zu. Beträgt sie bei 2°C 0,0113, so liegt sie bei einer Lagertemperatur von 20°C bei 0,076.

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_a werden die Geschwindigkeitskonstanten logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur in Kelvin aufgetragen. Abbildung 23 zeigt den Arrhenius-Plot für den Qualitätsparameter Sensorik bei Schweinefleisch.

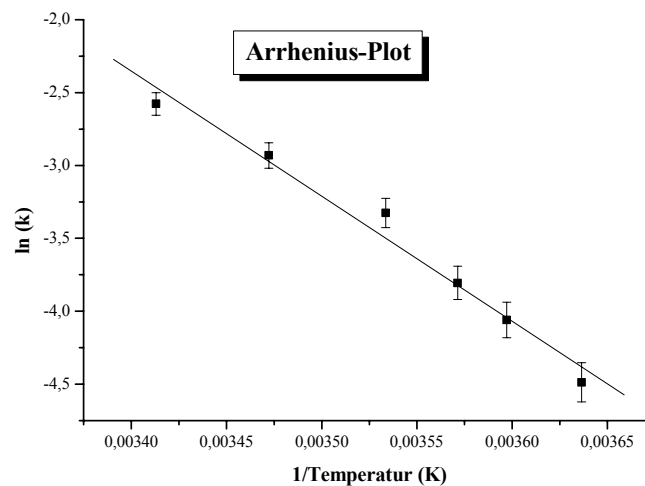


Abb.23: Arrhenius-Plot des Sensorik-Index' von frischem Schweinefleisch

Die aus dem Sensorik-Index errechneten Geschwindigkeitskonstanten passen sich gut an das Modell an, welches sich durch ein Bestimmtheitsmaß von 0,98 bestätigt. Die aus der Regressionsgeraden ermittelten Steigung beträgt 8584, 59, was einer Aktivierungsenergie von 17,05 +/-1,2 kcal/mol entspricht.

Weiterhin wurde überprüft, ob sich die die Temperaturabhängigkeit des Frischeverlustes über die Länge der Haltbarkeitszeiten darstellen lässt:

Hierzu wurden die durchschnittlichen Haltbarkeitszeiten von Schweinefleisch im Arrhenius-Plot aufgetragen, d.h. ihr Logarithmus wurde gegen $1/T$ gezeichnet. Aus der angepassten Gerade errechnete sich eine Aktivierungsenergie (E_A) von $19,90 \pm 1,2$ kcal/mol, bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,99. Diese Aktivierungsenergie liegt um ca. 1 kcal/mol über der, die aus dem Sensorik-Index ermittelt wurde.

Impedanzkeimzahl

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der maximalen Wachstumsrate der Impedanz-Keimzahl durch das Arrhenius- Modell, wurde diese zunächst durch die Anpassung der Gompertzfunktion an die gewonnenen Daten ermittelt. Abbildung 24 stellt an die angepasste Funktion am Beispiel einer Schweinefleischprobe bei 5°C dar.

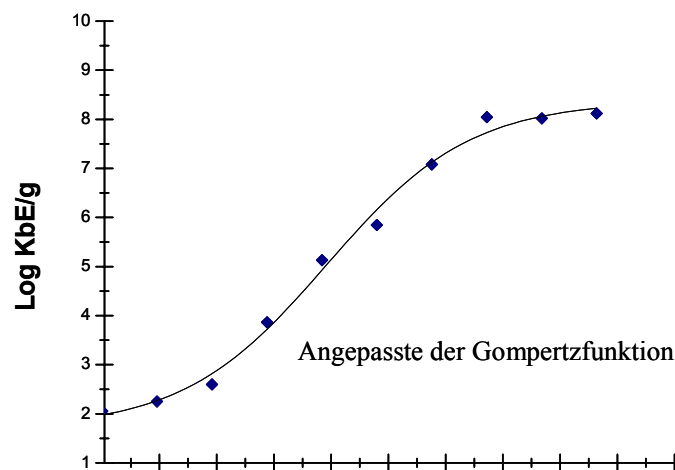


Abb.24: Anpassung der Gompertzfunktion an den Verlauf der Impedanzkeimzahl von Schweinefleisch bei einer Lagerdauer von 250 h(Lagertemperatur 5°C)

Zunächst ist eine lag-Phase von ca. 20 h zu erkennen. Daran schließt sich die exponentielle Phase an, aus der die maximale Wachstumsrate bestimmt wird. Nach ca. 200 h setzt die stationäre Phase ein, bei der die maximale Keimzahl erreicht wird.

Die Wachstumsraten wurden für alle untersuchten Fleischproben, aus den Daten der jeweiligen exponentiellen Phase berechnet; sie sind für Schweinefleisch in Tabelle 12 aufgeführt.

Tab.12: Übersicht über die maximalen Wachstumsraten und statistischen Kenngrößen der Impedanzkeimzahl von Schweinefleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Kennzahlen Temperatur	Mittelwert (h ⁻¹)	Standardabweichung (h ⁻¹)	Minimaler Wert (h ⁻¹)	Maximaler Wert (h ⁻¹)
2°C	0,022	0,003	0,017	0,028
5°C	0,060	0,015	0,012	0,146
7°C	0,072	0,015	0,024	0,153
10°C	0,093	0,029	0,042	0,131
15°C	0,166	0,036	0,097	0,228
20°C	0,374	0,067	0,185	0,628

Die Wachstumsrate der Impedanz-Keimzahl steigt mit zunehmender Temperatur. Beträgt sie bei 2°C im Mittel 0,022 (h⁻¹), so liegt sie bei einer Temperatur von 20°C bei 0,374 (h⁻¹). Zwischen dem minimalen und maximalen Wert sind z. T. deutliche Differenzen vorhanden.

Der aus den maximalen Wachstumsraten erstellte Arrhenius-Plot ist in Abbildung 25 zu sehen.

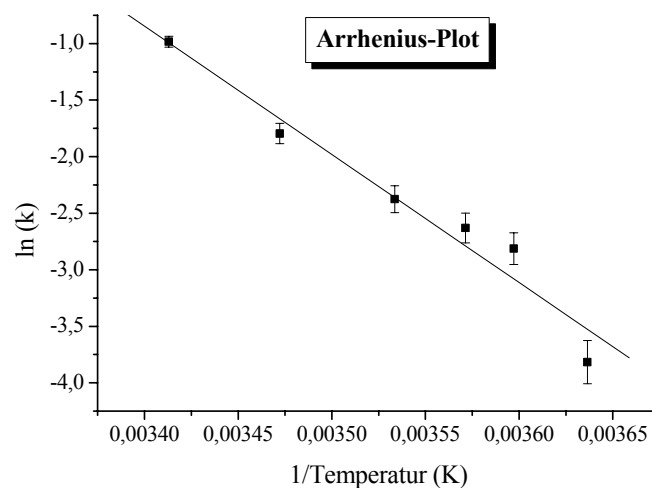


Abb.25: Arrhenius-Plot der Impedanzkeimzahl von frischem Schweinefleisch

Die Wachstumsraten zeigen ein gutes Arrhenius-Verhalten ($R^2 = 0,97$). Die aus dem Plot berechnete Aktivierungsenergie beträgt 21,88 kcal/mol. Sie liegt leicht über den Energiebetrag der für die übrigen Frischeparameter kalkuliert wurde.

K-Wert

Die Geschwindigkeitskonstante k zur Charakterisierung des Frischeverlustes anhand des K-Wertes wurde durch lineare Regression bestimmt. Abbildung 26 zeigt den K-Wert-Verlauf für Schweinefleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen sowie die angepassten Regressionsgeraden.

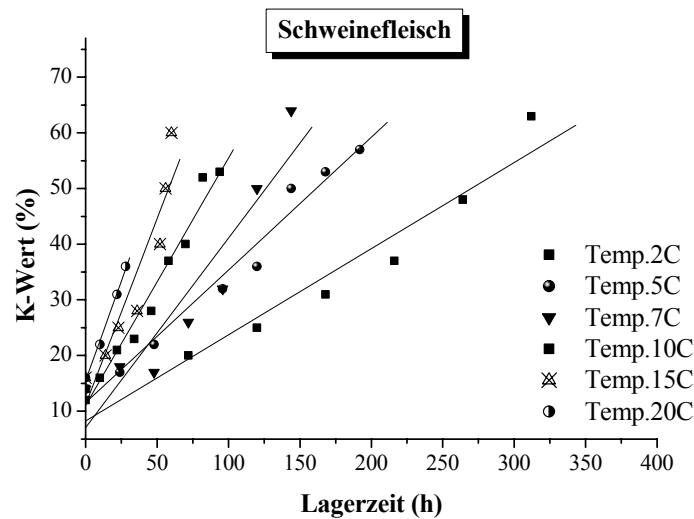


Abb.26: Auftragung des K-Werts in Abhängigkeit von der Lagerzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k aus der Steigung der Regressionsgeraden

Die Steigungen der Regressionsgeraden gehen als Geschwindigkeitskonstanten k in den Arrhenius-Plot ein. Die errechnete Aktivierungsenergie beträgt 13,12 \pm 1,7 kcal/mol ($R^2 = 0,91$). Dieser Energiebetrag liegt deutlich unterhalb den Beträgen, die sich aus den übrigen Frischeparametern ergeben.

Tabelle 13 fasst die errechneten kinetischen Daten der einzelnen Frischeparameter des Schweinefleisches zusammen.

Tab.13: Kinetische Daten der Frischeparameter für frisches Schweinefleisch

Frischeparameter Modellparameter	Sensorik-Index	Haltbarkeitsende	Impedanz- Keimzahl	K-Wert
Qualitätsfunktion	$S_t - S_0$		$\log(N_t / N_0)$	$K_t - K_0$
Aktivierungs- energie (kcal/mol)	17,05 +/-1,2	19,90 +/-1,2	21,88 +/-2,1	13,12 +/- 1,7
k	26,8348	31,24495	36,594	22,28421
R²	0,98	0,99	0,97	0,91

Ein Blick auf Tabelle zeigt, dass die Aktivierungsenergien, die anhand der unterschiedlichen Frischeparameter ermittelt wurden, einige Differenzen aufweisen. So beträgt die höchste Aktivierungsenergie 21,88 kcal/ mol. Sie wurde anhand der Impedanz-Keimzahl kalkuliert. Demgegenüber beträgt der niedrigste Wert, ermittelt durch den K-Wert, 13,12 kcal/mol. Die Energien, die aus dem Frischeparameter Sensorik und Impedanzkeimzahl kalkuliert wurden, unterscheiden sich um 2- bzw. 4,8 kcal/mol.

Geflügel

Sensorik

Analog wurde bei der Auswertung der sensorischen Daten für Geflügelfleisch vorgegangen. Die Geschwindigkeitskonstanten k sowie die statistischen Daten pro Temperatur stellt Tabelle 14 dar.

Tab.14: Übersicht über die Geschwindigkeitskonstante k des Sensorik-Index' von Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Kennzahlen Tem- peratur	Geschwindigkeits- konstante k	Standard- abweichung (+/-s)	Standardfehler	Minimaler Wert	Maximaler Wert
2°C	0,0119	0,00144	5,88914E-4	0,00904	0,0127
4°C	0,01218	0,00102	4,56217E-4	0,01091	0,01329
10°C	0,02813	0,00605	0,00229	0,01805	0,03445
15°C	0,04172	0,00409	0,00167	0,03417	0,04556
20°C	0,0686	0,00809	0,00286	0,0565	0,0831

Auch bei den Geflügelfleischdaten steigt die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Temperatur kontinuierlich. Die Standardabweichung, sowie der Standardfehler sind bei allen aufgeführten Temperaturen sehr gering. Im Vergleich zum Schweinefleisch (Tabelle 11), liegen die Geschwindigkeitskonstanten von Geflügelfleisch ein wenig darunter.

Abbildung 27 bestätigt, dass die temperaturabhängige Reaktionsrate des Geflügelfleisches sich sehr gut mit dem Arrhenius-Modell beschreiben lässt. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden beträgt 0,99.

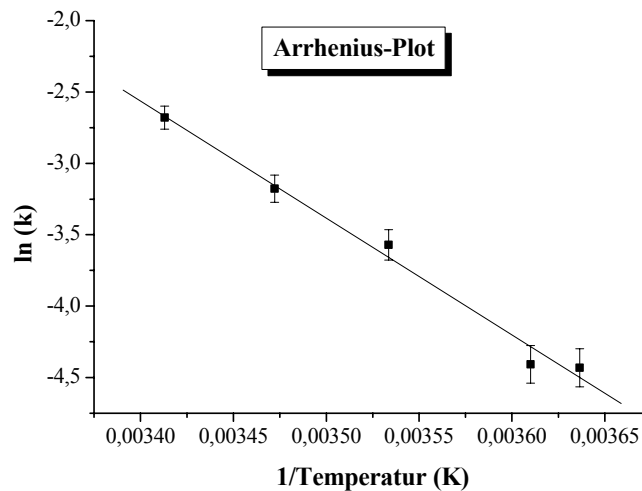


Abb.27: Arrhenius-Plot des Sensorik-Index' von frischem Geflügelfleisch

Die aus dem Arrhenius-Plot berechneten Daten ergeben eine Aktivierungsenergie von 16,26 +/- 0,95 kcal/mol. Dieser Energiebetrag ist fast identisch mit dem des Schweinefleisches (17,05 kcal/mol).

Analog zum Schweinefleisch wurde geprüft, ob sich die Temperaturabhängigkeit des Frischeverlustes über die Länge der Haltbarkeitszeit darstellen lässt. Dazu wurden die logarithmierten Haltbarkeitszeiten für Geflügelfleisch gegen die inverse Temperatur gezeichnet. Die aus dem Arrhenius-Plot bestimmte Aktivierungsenergie liegt bei 20,60 +/- 1,7 kcal/mol, und somit fast 4 kcal/mol über der anhand des Index berechneten.

Mikrobiologische Parameter

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der maximalen Wachstumsraten der einzelnen Mikroorganismen erfolgte durch das Arrhenius-Modell. Die ermittelten maximalen Wachstumsraten der Impedanz-Keimzahl, von *Pseudomonas* und *Enterobacteriaceae* sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tab.15: Übersicht über maximalen Wachstumsraten der untersuchten Bakterien von Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Kennzahlen Temperatur	μ_{\max} Impedanzkeimzahl (h^{-1})				μ_{\max} <i>Pseudomonas</i> (h^{-1})				μ_{\max} <i>Enterobacteriaceae</i> (h^{-1})			
	Mittelwert	+/-s	Min.	Max.	Mittelwert	+/-s	Min.	Max.	Mittelwert	+/-s	Min.	Max.
2°C	0,040	0,009	0,025	0,057	0,048	0,002	0,045	0,051	0,037	0,002	0,035	0,041
4°C	0,073	0,007	0,063	0,085	0,070	0,006	0,066	0,101	0,052	0,005	0,042	0,064
10°C	0,158	0,016	0,112	0,175	0,154	0,011	0,098	0,141	0,121	0,011	0,098	0,141
15°C	0,279	0,039	0,226	0,354	0,281	0,036	0,216	0,354	0,247	0,029	0,224	0,316
20°C	0,528	0,099	0,451	0,794	0,484	0,053	0,406	0,578	0,408	0,030	0,283	0,432

S = Standardabweichung, Min = Minimaler Wert, Max.= Maximaler Wert

Wie in der Tabelle zu sehen, steigt die Wachstumsrate der Impedanz-Keimzahl, von *Pseudomonas* und *Enterobacteriaceae* mit zunehmender Temperatur an. Auffällig ist, dass die Wachstumsraten von *Pseudomonas* bei allen Temperaturen nahezu identisch sind mit denen der Impedanzkeimzahl. Die von *Enterobacteriaceae* liegen leicht darunter.

Erstellt man aus den jeweiligen Wachstumsraten den Arrhenius-Plot, so zeigen sowohl die Impedanzkeimzahl, als auch *Pseudomonas* und *Enterobacteriaceae* ein gutes Arrhenius-Verhalten. Die maximale und minimale Aktivierungsenergie unterscheidet sich um 0,9 kcal/mol (20,313 - 21,77 kcal/mol). Dabei sind die Beträge der Impedanzkeimzahl und von *Enterobacteriaceae* fast identisch.

K-Wert

Parallel zum Schweinefleisch wurde auch bei Geflügelfleisch der Frischeverlust anhand des K-Wertes durch lineare Regression bestimmt. Der aus den Geschwindigkeitskonstanten erstellte Arrhenius-Plot, liefert eine Aktivierungsenergie von 19,58 +/-1,7 kcal/mol.

Tabelle 16 fasst alle kinetischen Daten der Frischeparameter des Geflügelfleischs zusammen. Vergleicht man die Aktivierungsenergien, die aus den einzelnen Frischeparametern der Geflügelfleischuntersuchung errechnet wurde, so differieren diese deutlich weniger als die vom Schweinefleisch. Der minimale Wert zählt 16,26 kcal/mol, berechnet anhand des Sensorik-Index, der höchste liegt bei 20,762kcal/mol, kalkuliert durch den Frischeparameter Impedanz-Keimzahl.

Auffällig ist, dass die Energiebeträge, die aus den mikrobiologischen Parametern hervorgehen, und der Betrag aus dem kalkulierten Haltbarkeitsende anhand der Sensorik nahezu identisch sind.

Tab.16: Kinetische Daten der Frischeparameter für frisches Geflügelfleisch

Frischeparameter Modellparameter	Sensorik- Index	Haltbar- keitsende	Impedanz- Keimzahl	Ps.	Eb.	K-Wert
Qualitäts- funktion	$S_t - S_0$		$\log(N_t / N_0)$	$\log(N_t / N_0)$	$\log(N_t / N_0)$	$K_t - K_0$
Aktivierungs- energie (kcal/mol)	16,26 +/-1,0	20,60 +/-1,7	21,77 +/- 1,45	20,31 +/- 0,63	21,5 +/- 0,69	19,58 +/-1,7
k	25,27476	32,5495	36,826	34,2287	36,203	33,5124
R²	0,99	0,98				0,98

Ps. = Pseudomonas, Eb.= Enterobacteriaceae

Fazit:

Die Aktivierungsenergie als Kenngröße zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Frischeverlustes errechnet sich aus der Steigung des Arrhenius-Plots.

Beim Vergleich der ermittelten Energiebeträge, bezogen auf die gemessenen Frischeparameter, zeigen sich beim Schweinefleisch große Übereinstimmungen bei den Aktivierungsenergien der Impedanz-Keimzahl und des Sensorik-Index. Beim K-Wert, hingegen lag der Betrag deutlich niedriger.

Beim Geflügelfleisch stimmen die einzelnen Energiemengen, die anhand der unterschiedlichen Parameter errechnet wurden, sehr gut überein. Speziell die kinetischen Daten der einzelnen Keimgruppen sind nahezu identisch. Eine Ausnahme bildet die Aktivierungsenergie, die durch den Sensorik-Index berechnet wurde, sie liegt ca. 4 kcal/mol unter den anderen Beträgen.

Kinetische Daten der Zeit-Temperatur-Integratoren

Integrator Bayreuth/Haifa

Entsprechend der Vorgehensweise beim Lebensmittelverderb lassen sich die kinetischen Daten des Entfärbeverhaltens der Zeit-Temperatur-Integratoren beschreiben.

Der Entfärbeverlauf des Integrators Bayreuth / Haifa wird durch eine abfallende e-Funktion charakterisiert. In Abbildung 28 sind die logarithmierten Messwerte gegen die Zeit aufgetragen, eingetragen ist weiterhin die angepasste Regressionsgerade.

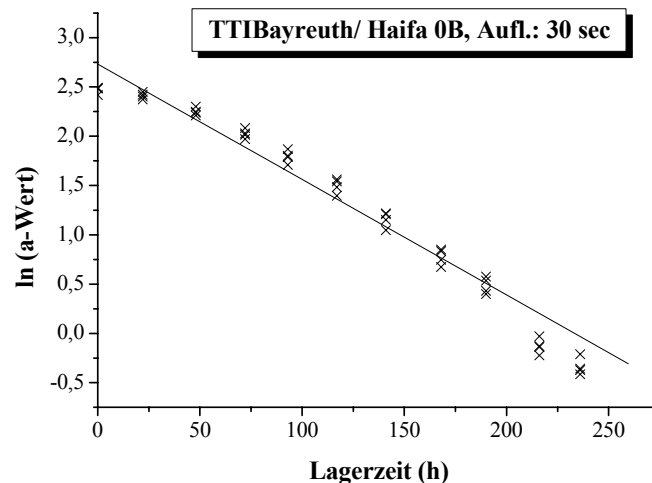


Abb.28: Logarithmierte Messwerte des Integrators Bayreuth/Haifa (Charge 0B) bei einer Lagertemperatur von 5°C mit angepasster Regressionsgeraden

Die Gerade zeigt eine gute Anpassung an die Daten, was durch das Bestimmtheitsmaß von 0,98 ausgedrückt wird. Auch bei den übrigen untersuchten Temperatur (2-, 5-, 10-, 15-, 20°C) ergab sich eine gute Anpassung (Abb. 28). Die ermittelten Steigungen der Regressionsgeraden dienen als Geschwindigkeitskonstante k .

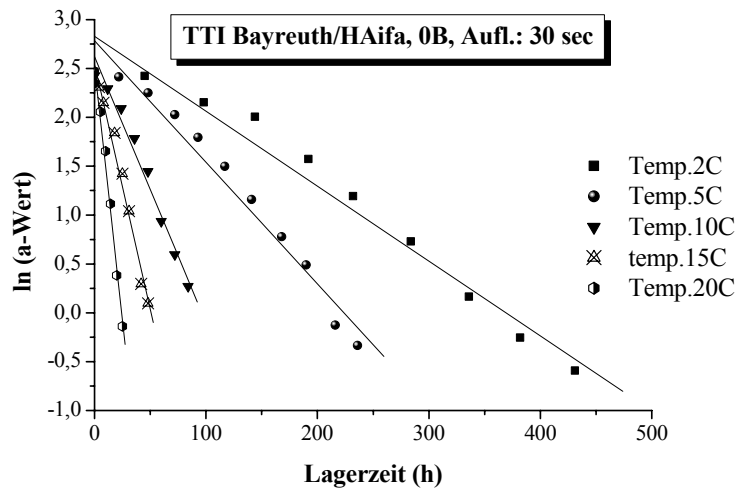


Abb.29: Logarithmierte Messwerte des Integrators Bayreuth/Haifa (Charge 0B) bei unterschiedlichen Lagertemperaturen mit angepasster Regressionsgeraden

Tabelle 17 beschreibt die Ergebnisse der Berechnung der linearen Regression. Analog zu den Lebensmitteln, nimmt der Betrag der Geschwindigkeitskonstanten mit ansteigender Temperatur zu. Allgemein zeigt sich bei allen Temperaturen eine gute Anpassung ($R^2 = 0,98 - 0,99$).

Tab.17: Geschwindigkeitskonstanten k und Bestimmtheitsmaß des Integrators Bayreuth/Haifa (0B) für unterschiedliche Lagertemperaturen

Lagertemperatur	Geschwindigkeitskonstante (k)	Bestimmtheitsmaß
2°C	-0,00766	0,98
5°C	0,01245	0,98
10°C	-0,02716	0,98
15°C	-0,05015	0,99
20°C	-0,10402	0,99

Der aus den Ergebnissen erstellte Arrhenius-Plot, ist in Abbildung 30 dargestellt.

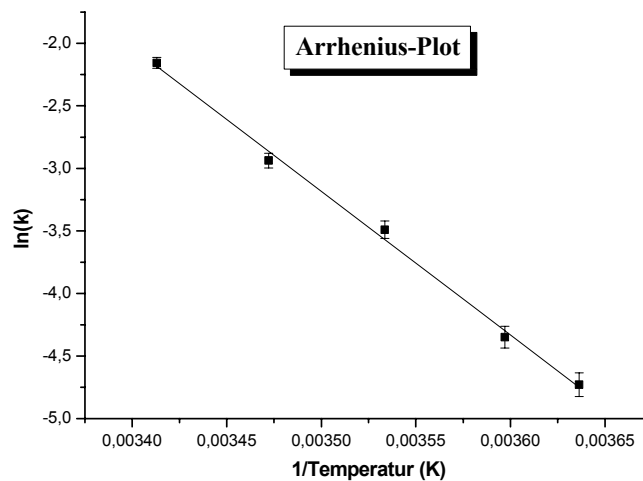


Abb.30: Arrhenius-Plot des Integrators Bayreuth / Haifa (Charge 0B, Aufladung 30 sec)

Die angepasste Regressionsgerade veranschaulicht, dass der hier beispielhaft ausgewählte Prototyp des Integrators Bayreuth/Haifa ein gutes Arrheniusverhalten zeigt, dies bekräftigt das hohe Bestimmtheitsmaß von 0,99. Aus der Steigung der Geraden (11487,68) errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 22,81 +/- 0,7 kcal/mol).

Bei den übrigen getesteten Prototypen (DNBP-Integratoren) berechnet sich die Aktivierungsenergie analog zu der beschriebenen Vorgehensweise. Alle Integratoren haben ein sehr gutes Arrhenius-Verhalten, das Bestimmtheitsmaß lag bei allen Anpassungen bei 0,99.

Zusammenfassend sind die kinetischen Daten der unterschiedlichen Integratoren in Tabelle 18 aufgeführt. Dabei wird deutlich, dass bei allen Integratoren die Aktivierungsenergien sehr eng zusammen liegen. Sie bewegen sich zwischen 21,73 – 23,93 kcal/mol. Ein Unterschied zwischen der Charge OB und OD ist nicht feststellbar.

Tab.18: Kinetische Daten der untersuchten Integratoren

Entfärbe- parameter Modell- parameter	TTI OD 10 sec Pappe	TTI OD 15sec Pappe	TTI OB 15sec Pappe	TTI OB 15sec Gelant.	TTI OD 30 sec Pappe	TTI OB 30 sec Pappe	TTI OB 30 sec Gelant.
E_A (kcal/mol)	23,32 +/-0,9	22,75 +/-0,7	22,18 +/-0,6	22,88 +/-1,1	23,93 +/-0,7	22,81 +/-0,7	21,73 +/-0,5
k	38,1022	37,0521	35,9297	37,18399	39,0388	37,0242	35,06994
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

OB = Charge 1; OD = Charge 2

Integrator M2

Auch das Entfärbeverhalten des Integrators M2 der Firma Lifelines kann mit dem Arrhenius-Modell gut beschrieben werden. Abbildung 31 zeigt die logarithmierten Messwerte des TTIs M2 bei einer Lagertemperatur von 5°C.

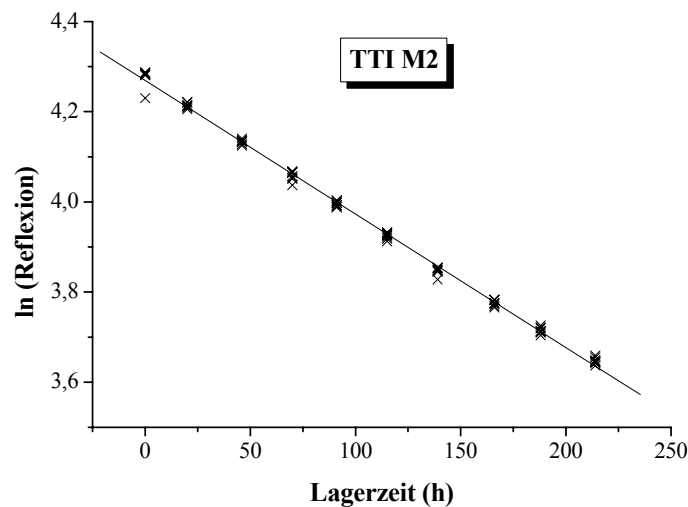


Abb.31: Logarithmierte Messwerte des Integrators M2 bei einer Lagertemperatur von 5°C mit angepasster Regressionsgerade

Bei der Betrachtung der einzelnen Messwerte fällt die sehr geringe Streuung mit einer Standardabweichung von +/- 0,01 auf ($R^2 = 0,99$). Analog zu den bereits gezeigten Integratoren wurde ein Arrhenius-Plot erstellt (siehe Abbildung 32) und die Aktivierungsenergie bestimmt.

Der Energiebetrag beläuft sich auf 24,16 +/- 0,2 kcal/mol. Er liegt somit 1-2 kcal/ mol über den Beträgen der Integratoren Bayreuth / Haifa.

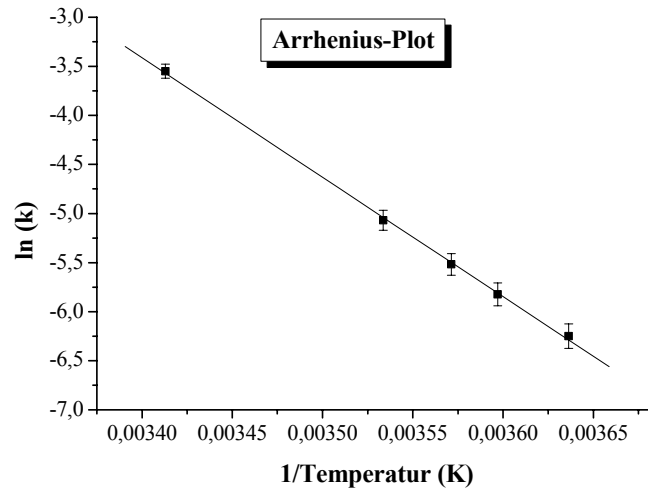


Abb.32: Arrhenius-Plot des Integrators M2 (Lifelines Technology)

Der Integrator M2 besitzt im Vergleich zu den DNBP Integratoren mit 24,16 kcal/mol die höchste Aktivierungsenergie.

Vergleicht man die Aktivierungsenergien der Integratoren mit denen des Fleisches, so liegen die Energiebeträge der DNBP-Integratoren mit ca. 2-3 kcal/mol leicht darüber, die des Integrators M2 dementsprechend um ca. 4 kcal/mol.

Fazit:

Die Temperaturabhängigkeit der Parameter, die den Entfärbeprozess der untersuchten Integratoren beschreiben, wird durch die Aktivierungsenergie angegeben.

Die Energiebeträge der untersuchten DNBP-Integratoren bewegen sich alle bei 22,7 +/- 1 kcal/ mol. Der Integrator M2 erreicht mit 24,16 kcal/mol einen etwas höheren Wert.

Die Aktivierungsenergien der Integratoren liegen somit leicht über denen des Frischeverlustes der untersuchten Lebensmittel. Die Abweichungen befinden sich jedoch im Toleranzbereich, der laut Literaturangaben mit +/- 5 kcal/mol angegeben wird (TAOUKIS et al. 1999). Daraus ergibt sich, dass sich insbesondere der Integrator Bayreuth/ Haifa für eine produktbegleitende Frischeüberwachung von frischem Geflügel- und Schweinefleisch eingesetzt werden kann.

3.2.2 Prognose der Zustandsgrößen nach den Temperatur-Zeit-Funktion

Der Modellansatz B beruht auf der rein mathematischen Erstellung von Zeit-Temperatur-Funktionen $Q(t, T)$, mit denen zu jedem Zeitpunkt und für jede Temperatur der Frischezustand des Lebensmittels berechenbar ist.

Schweinefleisch

Beim Schweinefleisch wurden für die Impedanz-Keimzahl, den K-Wert und der Sensorik eine Temperatur-Zeit-Funktion erstellt. Die Modellwahl erfolgte nach dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Kriterienkatalog. Einen Überblick über die für jeden Parameter erstellten Modelle sowie die Güte der Modellanpassung gibt Tabelle 19.

Tab.19: Übersicht über die gewählten Modelle und die statistischen Kenngrößen der Modellanpassung

Kenngrößen Frischeparameter	Modell	Transformation	Bestimmtheitsmaß	s +/-	Fehler	Residuen
Sensorik	kubisch	--	0,85	0,31	48,12	71,1
Impedanz-Keimzahl	kubisch	log	0,67	0,92	520,5	622,5
K-Wert	quadratisch	Wurzelwerte	0,84	0,53	18,3	57,3

S = Standardabweichung

Sowohl für die Sensorik als auch für die Impedanzkeimzahl wurde ein kubisches Modell gewählt, da diese in beiden Fällen die beste Anpassung ergab. Beim K-Wert wurde ein quadratisches Modell bevorzugt. Alle drei Modelle erfüllen die Kriterien der Residuenstatistik in allen Punkten.

Die beste Anpassung an die Messdaten konnte bei der Sensorik erzielt werden. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,85 und die Standardabweichung 0,31. Auch die anderen statistischen Größen unterstreichen diese Aussage.

Die Form der erarbeiteten Modellgleichung ist am Beispiel des Sensorik-Index dargestellt:

$$\text{Sensorik} = +2.72193 + 0.020149 * Z + 0.076364 * T - 1.46931E-004 * Z^2 - 2.76354E-003 * T^2 - 3.67255E-003 * Z * T + 2.30463E-007 * Z^3 - 1.90504E-006 * T^3 + 7.48679E-006 * Z^2 * T - 2.17161E-005 * Z * T^2$$

T = Temperatur , Z = Zeit

Durch Einsetzen der gewünschten Temperatur und Zeitwerte kann aus dieser Gleichung der Qualitätsstandard errechnet werden. Die Modellgleichungen der Impedanzkeimzahl und des K-Wertes sind im Anhang aufgeführt.

In Abbildung 33 sind die Modelle der einzelnen Frischeparameter graphisch durch einen Konturplot dargestellt. Die Punkte dokumentieren die Zeitpunkte der Probenahme für die untersuchten Temperaturen. Die Isolinie veranschaulicht das Ende der Haltbarkeit bei unterschiedlichen Temperaturen.

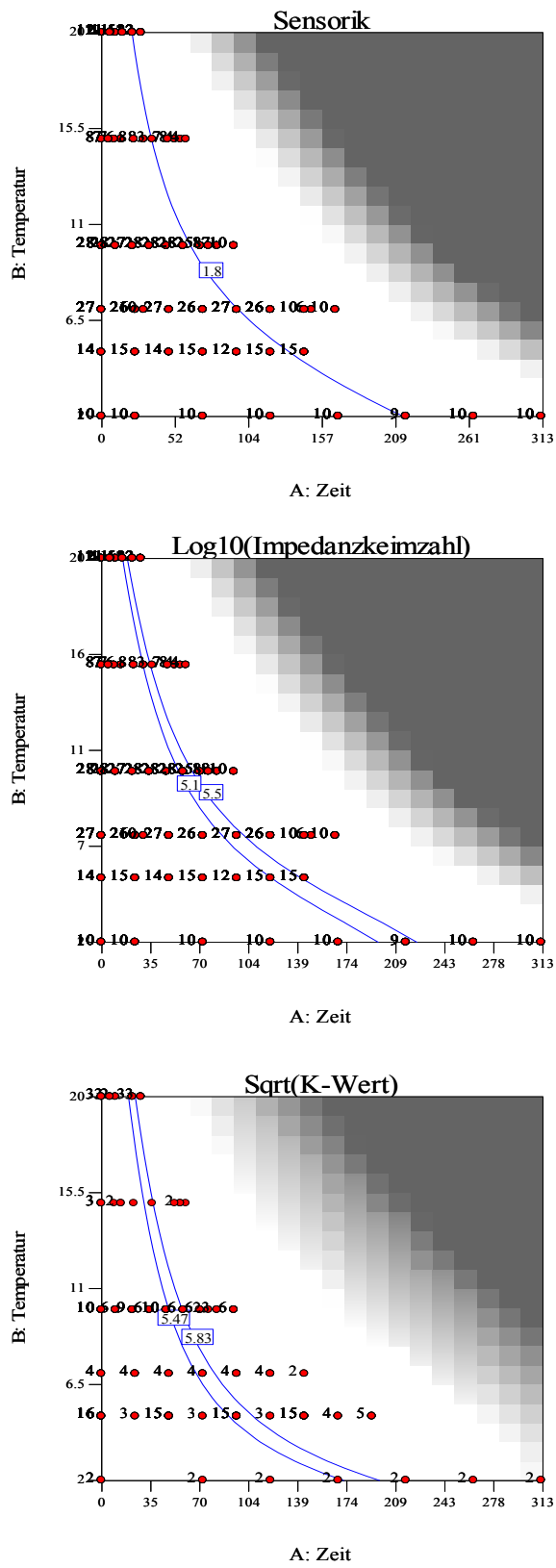


Abb.33: Temperatur-Zeit-Funktionen der einzelnen Frischeparameter

Die Isolinien zeigen, dass mit zunehmender Temperatur die Haltbarkeit sinkt. So ergibt sich beispielsweise auf der Grundlage der sensorischen Daten bei einer Lagertemperatur von 2°C eine errechnete Haltbarkeitszeit von 217 h, bei 20°C hingegen beträgt sie 23 h.

Im Konturplot der Impedanzkeimzahl und des K-Wertes sind jeweils zwei Isolinien eingezeichnet, diese resultieren aus Tabelle 8, in der die Höhe der Keimzahlen und des K-Wertes zum Zeitpunkt des sensorisch feststellbaren Verderbs dargestellt werden. Während die äußere Linie (rechts) den Durchschnittswert für das geschätzte Ende der Haltbarkeitszeit darstellt, beinhaltet die innere Linie eine zusätzliche Sicherheitsspanne.

Vergleicht man die Temperatur-Zeit-Verläufe der einzelnen Parameter untereinander, so zeigen die Linien der Sensorik und der Impedanzkeimzahl (5,5) einen nahezu identischen Verlauf. Die Isolinie des K-Wertes weicht jedoch erwartungsgemäß davon ab, sie verläuft bei Temperaturen unterhalb 10°C deutlich steiler als die der Impedanzkeimzahl und der Sensorik.

In Tabelle 20 sind die experimentell und die aus der jeweiligen Modellerstellung berechneten Haltbarkeitszeiten gegenübergestellt. Die in den Klammern stehenden Werte ergeben sich aufgrund der in Abbildung 33 eingeführten Sicherheitsspanne.

Tab.20: Übersicht über die experimentell und errechnete Haltbarkeitszeiten von frischem Schweinefleisch

Parameter Temperatur	Experimentell ermittelte sensorisch erfassbare Haltbarkeitszeit	Errechnetete Haltbarkeitszeiten (Berechnungsgrundlage)		
		Sensorik-Index	Impedanzkeimzahl	K-Wert
2°C	227	219	223 (196)*	195 (173)
5°C	115	131	144 (120)	108 (95)
7°C	87	95	97 (85)	82 (70)
10°C	61	63	63 (56)	58 (48)
15°C	35	37	35 (30)	35 (31)
20°C	20	23	20 (17)	23 (20)

* = Werte ergeben sich aus Graphik 8 aus der eingeführten Sicherheitsspanne

Beim Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten Haltbarkeitszeiten anhand des Sensorik-Index fällt auf, dass die experimentell ermittelten Zeiten, außer bei der 2°C-Reihe leicht unter den berechneten liegen.

Vergleicht man die errechneten Haltbarkeitszeiten der Sensorik und die der Impedanzkeimzahl stimmen diese bei allen Temperaturen bis auf die 5°C –Reihe gut überein. Die Differenzen betragen abgesehen von der 5°C-Reihe maximal 4 h.

Legt man die Impedanzkeimzahl unter Einführung der Sicherheitsspanne zu Grunde, so liegen die Werte leicht unter den sensorisch prognostizierten erfassbaren Haltbarkeitszeiten.

Die aus dem Modell des K-Wertes errechneten Zeiten bewegen sich bis auf die 15- und 20°C-Reihe deutlich unter den anderen Werten. So beträgt die durchschnittliche Haltbarkeit errechnet durch den K-Wert bei 2°C 195 h unter Einbau einer Sicherheitsspanne 173 h. Dies ist eine Differenz von ca. 20 h zu der sensorisch und aus der Impedanzkeimzahl ermittelten Haltbarkeitszeit. Bei einer Temperatur von 20°C hingegen liegt die errechnete durchschnittliche Haltbarkeit wie auch bei der Sensorik bei 23 h.

Die Erklärung hierfür ist, dass die Nukleotidumsetzungsprozesse stark temperaturabhängig sind und der RGT-Regel folgen. Bei Frischeprüfungen muss daher die Lagertemperatur stets berücksichtigt werden. Demnach wären bei bekanntem Fleischalter mittels chemischer Frischeuntersuchungen auch Aussagen über unzureichende Lagertemperaturen möglich.

Geflügelfleisch

Analog wurden die Zeit-Temperatur-Funktionen für Geflügelfleisch ermittelt. Als Frischeparameter für die Modellierung wurde die Sensorik, Impedanzkeimzahl, *Pseudomonaceae*, *Enterobacteriaceae* und der K-Wert einbezogen.

Bei allen Frischeparametern zeigte ein kubisches Modell die beste Anpassung. Eine Übersicht über die erstellten Modell und die statistischen Kenngrößen der Anpassung gibt Tabelle 21.

Tab.21: Übersicht über die gewählten Modelle und die statistischen Kenngrößen der Anpassung

Kenngrößen Temperatur	Modelle	Trans- formation	Bestimmtheits- maß	s +/-	Fehler	Residuen
Sensorik	Kubisch	--	0,89	0,26	16,35	168,61
Impedanz- Keimzahl	Kubisch	log	0,88	0,80	54,8	172,6
<i>Pseudomonaceae</i>	Kubisch	log	0,90	0,72	94,8	134,6
<i>Enterobacteriaceae</i>	Kubisch	log	0,87	0,69	66,2	125,6
K-Wert	Kubisch	log	0,85	4,0	1155	1562

s = Standardabweichung

Wie schon beim Schweinefleisch wird auch hier die beste Anpassung des Modells an die sensorischen Daten erzielt. Das Bestimmtheitsmaß von 0,89 und eine Standardabweichung von 0,26 bestätigt dies. Auch die Residuenstatistik war in allen Bereichen positiv zu bewerten.

Die Anpassung an die mikrobiologischen Parameter war ebenfalls positiv zu bewerten.

Eine Ausnahme bildet der K-Wert. Hier war eine Modellanpassung aufgrund geringer Messdaten nur sehr begrenzt möglich. Insbesondere der Bereich um 2°C führt zu großen Fehlern bei der Anpassung. Dies ist insbesondere auf die geringe Anzahl der Messwerte bei dieser Temperatur zurückzuführen.

Die Modellgleichungen befinden sich jeweils im Anhang, die einzelnen Konturplots sind in Abbildung 34 dargestellt.

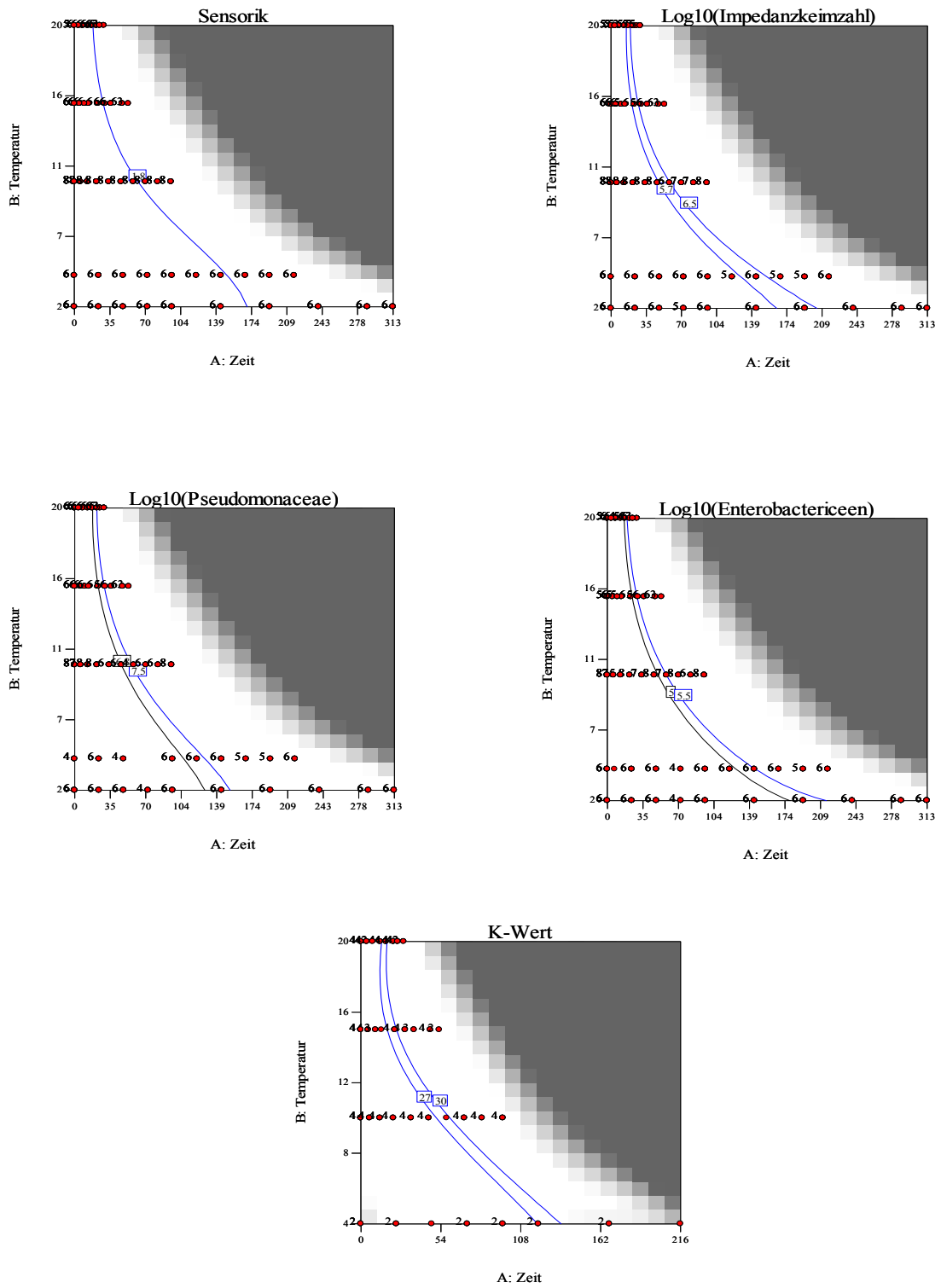


Abb.34: Temperatur-Zeit-Funktionen von frischem Geflügelfleisch

Wie schon beim Schweinefleisch veranschaulichen die Isolinien das Ende der Haltbarkeit. Die Wertigkeiten bzw. die Höhe Grenzwerte ergeben sich aus der Tabelle 9 (Kapitel 3.1.1), in der die Höhe der Keimzahlen und des K-Wertes zum Zeitpunkt des sensorischen Verderbs dargestellt werden.

Beim Vergleich der Temperatur-Zeit-Verläufe der unterschiedlichen Frischeparameter zeigen sich bei den sensorischen und mikrobiologischen Parametern sehr gute Übereinstimmungen im Temperaturbereich zwischen 7°C – 20°C. Im unteren Temperaturbereich sind zwischen einigen Parametern Abweichungen vorhanden. So weist die Linie der Impedanz-Keimzahl im Vergleich zur Sensorik längere Haltbarkeiten auf. Betrachtet man den Verlauf der Sensorik Isolinie des im unteren Temperaturbereich genauer, so ist bei einer Lagertemperatur von 4°C ein Wendepunkt erkennbar, von dort zeigt die Kurve einen deutlich flacheren Verlauf. Wäre dieser Wendepunkt nicht vorhanden, wäre der Verlauf nahezu identisch mit dem der Impedanzkeimzahl. Eine vergleichbare Situation zeigt sich bei *Enterobacteriaceae*.

Vergleicht man den Temperatur-Zeit-Verlauf des Sensorik-Index mit dem von *Pseudomonas*, so liegt die Sensoriklinie oberhalb von 10°C unter der von *Pseudomonas*. Bei Temperaturen unter 10°C liegt sie darunter.

Vergleicht man die Temperatur-Zeit-Verläufe von *Enterobacteriaceae* und die der Impedanz-Keimzahl so sind diese nahezu identisch.

Der Temperatur-Zeit-Verlauf des K-Wertes weicht deutlich von dem der übrigen Frischeparameter ab.

Tabelle 22 stellt die experimentell und die aus der Modellerstellung berechneten Haltbarkeitszeiten gegenüber. Bei den in den Klammern stehenden Werten handelt es sich um die Haltbarkeitszeiten unter Einführung einer Sicherheitsspanne.

Tab.22: Übersicht über die experimentell und errechnete Haltbarkeitszeiten von frischem Geflügelfleisch

Frische- para- meter	Experimentell ermittelte sensorische erfassbare Haltbarkeitszeit	Errechnete Haltbarkeitszeiten (Berechnungsgrundlage)				
		Sensorik	Impedanz- keimzahl	Ps.*	Eb.*	K-Wert
2°C	164	169	201 (163)	152 (128)	209 (176)	--
4°C	141	149	155 (127)	128 (107)	144 (126)	135 (124)
10°C	70	63	58 (48)	56 (46)	58 (51)	58 (53)
15°C	26	29	28 (21)	29 (23)	29 (25)	23 (21)
20°C	19	18	19 (15)	22 (18)	20 (16)	18 (15)

Ps. = *Pseudomonas*, Eb. = *Enterobacteriaceae*

Wie aus Tabelle 22 zu entnehmen, liegen die experimentell ermittelten Haltbarkeitszeiten anhand des Sensorik-Index leicht unter den errechneten Zeiten. Die Unterschiede bewegen sich zwischen 8 h bei 2°C und 1 h 20°C. Eine Ausnahme bildet die 10°-Reihe dort ist die berechnete Lagerzeit um 7 h kürzer.

Vergleicht man die mikrobiologisch ermittelten Haltbarkeitszeiten, stimmen diese bei Temperaturen über 10°C sehr gut überein. Auch im Bezug zu den berechneten sensorisch erfassbaren Verderbszeiten zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Vergleicht man hingegen die errechneten Werte anhand der Impedanzkeimzahl bei einer Lagertemperatur von 2°C und 4°C mit den sensorischen Daten (experimentell), so liegen diese Werte darüber. Bei einer Lagertemperatur von 2°C beträgt dieser Unterschied 35 h, bei 4°C 14 h. Auch die Daten, die anhand der Höhe der Keimzahl von *Enterobacteriaceae* berechnet wurden, zeigen bei einer Temperatur von 2°C eine um 43 h längere Haltbarkeitszeit. Bei 4°C sind diese Zeiten jedoch nahezu identisch. Die durch die *Pseudomonas* modellierten Haltbarkeitsdaten, liegen bei den niedrigeren Temperaturen deutlich unter den experimentell gezeigten Daten. Bei 2°C beträgt der Unterschied 12 h bei 4°C 13 h. Die modellierten mikrobiologischen Daten unter Einführung einer Sicherheitsspanne bewegen sich unter den Zeiten, die durch die Sensorik erfasst wurden. Nur bei *Enterobacteriaceae* liegt trotz der Sicherheitszone die Haltbarkeitszeit leicht darüber.

Fazit:

Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit mathematischen Temperatur-Zeit-Funktionen der Frischeverlauf von Fleisch gut simulieren lässt.

Betrachtet man die Temperatur-Zeit-Verläufe der Frischeparameter vom Schweinefleisch, so zeigen die der Impedanz-Keimzahl und der Sensorik-Index einen nahezu deckungsgleichen Kurvenverlauf des mathematischen Modells.

Beim Geflügelfleisch waren ebenfalls gute Übereinstimmungen zwischen der Impedanz-Keimzahl, *Enterobacteriaceae* und der Sensorik festzustellen. Lediglich bei *Pseudomonas* waren im unteren Temperaturbereich größere Abweichungen erkennbar. Aufgrund geringer Messdaten war eine Modellanpassung an die K-Wertdaten nur begrenzt möglich.

Mit Hilfe der ausgewählten Modelle lassen sich somit in einem Temperaturbereich zwischen 2°C und 20°C die Haltbarkeitszeiten für Schweine- und Geflügelfleisch vorausschätzen, allerdings unter der Bedingung, dass es sich jeweils um konstante Lagertemperaturen handelt.

Zeit-Temperatur-Integratoren

TTI Bayreuth / Haifa

Für unterschiedlichen Prototypen des TTI-System Bayreuth / Haifa (Chargen 0B 0D, für die unterschiedliche Filtersysteme und verschiedenen Aufladezeiten statt) ist jeweils eine eigene Modellauswahl vorgenommen worden.

Bei allen Anpassungen konnte das Entfärbeverhalten der Integratoren durch ein kubisches Modell am besten beschrieben werden.

Tabelle stellt die gewählten Modelle und die statistischen Daten gegenüber. Es zeigt sich bei allen Modellen eine gute Anpassung. Dabei erscheint die Anpassung der Modelle an die Integratoren der Charge 0D ein wenig besser zu sein als die der Charge 0B.

Tab.23: Übersicht über die gewählten Modelle und die statistischen Kenngrößen der Modellanpassung

Kenngrößen TTI- System	Modellart/ Transformation	Bestimmtheits- maß	s +/-	Fehler	Residuen
TTI 0D, 10 sec, Pappe	Kubisch, log	0,96	0,082	0,30	1,43
TTI 0D, 15sec Pappe	Kubisch	0,97	0,15	1,86	5,34
TTI 0B, 15sec Pappe	Kubisch	0,93	0,23	2,77	10,20
TTI 0B, 15sec Gelantine	Kubisch	0,91	0,27	1,85	13,61
TTI 0D, 30 sec Pappe	Kubisch	0,97	0,14	1,46	4,78
TTI 0B, 30 sec Pappe	Kubisch	0,96	0,17	2,40	5,97
TTI 0B, 30 sec Gelantine	Kubisch	0,95	0,22	1,67	9,67

S = Standardabweichung

Die jeweils berechneten Modellgleichungen sind im Anhang aufgeführt.

Abbildung 35 beschreibt das Entfärbeverhalten der Integratoren in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit am Beispiel des TTI 0D (Aktivierung 30 sec).

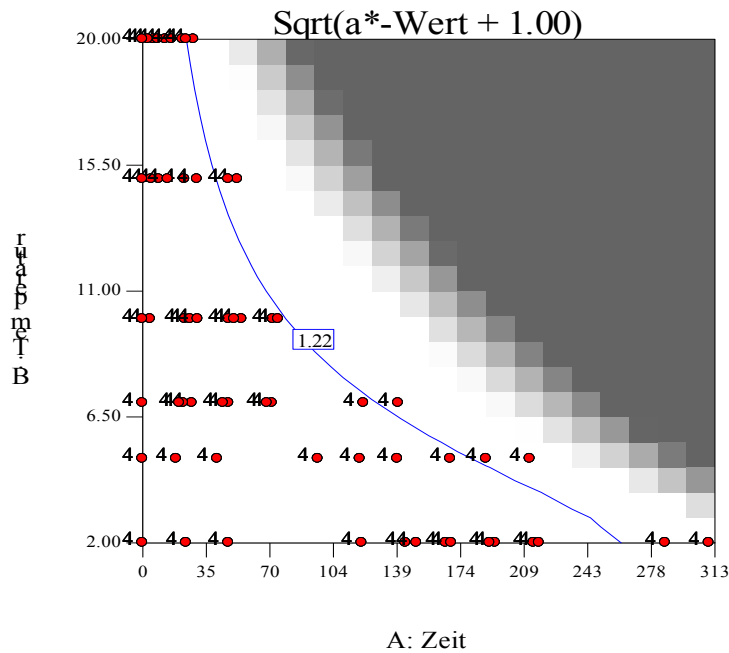


Abb.35: Temperatur-Zeit-Funktion des Integrators Bayreuth/Haifa (Charge 0D)

Der Isolinie im Plot mit der Wertigkeit 1,22 (transformierter Wert) zeigt den Zeitpunkt der Entfärbung des Integrators, ermittelt durch den a*-Wert. Bei hohen Temperaturen ist ein deutlich schnellerer Farbumschlag zu erkennen, als bei niedrigeren. So beträgt die Entfärbezeit bei 2°C 261 h, bei 20°C hingegen nur 24 h.

Der in Abbildung 35 dargestellte Integratortyp wurde 30 sec mit UV-Licht aktiviert. Verkürzt man die Bestrahlungszeit, wird dem Integrator weniger Energie zugeführt und die Entfärbezeiten verringern sich. Abbildung 36 zeigt die Entfärbezeitpunkte des Integrators 0D in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. Untersucht und modelliert wurde die Aktivierungszeiten 10-, 15- und 30 sec.

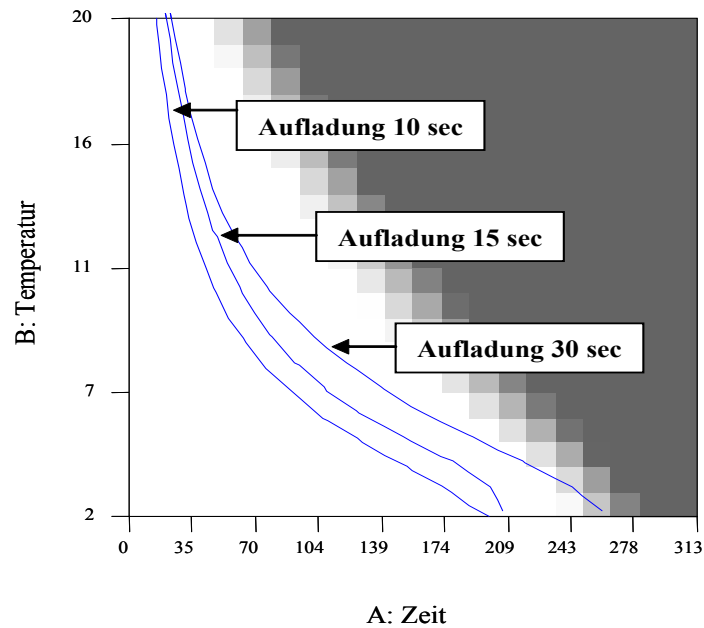


Abb.36: Temperatur-Zeit-Funktion des Integrators Bayreuth/Haifa (Charge 0D) bei unterschiedlichen Aufladezeiten

Der Integrator mit einer Bestrahlungszeit von 30 sec zeigt bei allen Temperaturen die längste Entfärbezeit. Beträgt der Zeitraum der Entfärbung bei 2°C 261 h, so liegt er beim Integrator, der 10 sec bestrahlt wurde, um ca. 100 h darunter. Bei einer Aufladezeit von 15 sec zeigt sich bei einer Temperatur von 3°C ein deutlicher Bruch in der modellierten Isolinie. Dieser Bruch ist auch in den Konturplots des Integrators TTI 0D (30 sec Aufladung) sowie TTI 0B (30 sec Aufladung, Gelatinefilter) vorhanden. Bei diesen Integratorsystemen ist diese Bruchstelle deutlich schwächer ausgeprägt. Weisen die Entfärbedauern in Abhängigkeit von der Aufladezeit im niedrigen Temperaturbereich (bis ca. 8°C) große Unterschiede auf, so werden diese Differenzen mit ansteigender Temperatur zunehmend geringer. Bei 20°C z. B. beträgt dieser Abstand nur 6 h bei einer Aufladung von 10- und 30 sec.

In Abbildung 35 und 36 ist das Ende der Entfärbung durch das Erreichen der ursprünglich weißen Farbe des Integrators definiert. Erklärt man jedoch nicht den weißen Farbton als Zeitpunkt der Entfärbung, sondern z. B. hellblau, so lassen sich die in Abbildung 35 und 36 modellierten Entfärbezeiten verkürzen.

Grafik 37 zeigt den Konturplot des Integrators 0D (30 sec Aufladung) bei dem jeweils unterschiedliche Blautöne als Ende der Entfärbezeit definiert sind. Jede Isolinie steht dabei für einen unterschiedlichen Farbton. Linien mit hohen Werten stehen für dunkle Blautöne, die mit niedrigeren Werten für hellere. Welche Farbe durch die dargestellten Isolinien repräsentiert werden, ist im unteren Teil der Graphik in Form von fünf Farbringen dargestellt. Der äußere Ring zeigt die ursprüngliche Farbe des Integrators nach der Aktivierung (Referenzring), der durch die jeweilige Isolinie repräsentiert wird.

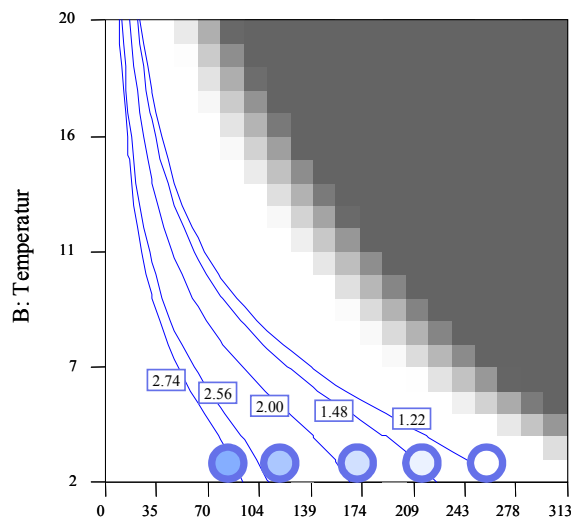


Abb.37: Darstellung von unterschiedlichen Entfärzeitpunkten des Integrators Bayreuth/Haifa (Charge 0D) durch Temperatur-Zeit-Funktion

Betrachtet man die Linie mit der Wertigkeit 1,48, was einem a^* -Wert von 1,2 entspricht, als Ende der Entfärbung, so beträgt die Entfärbezeit bei 2°C ca. 220 h. Wählt man ein leicht dunkleren Ton (Isolinie = 2,0), so liegt die Dauer bis zur Entfärbung bei gleicher Temperatur bei 180 h. Wie auch bei den unterschiedlichen Aufladezeiten, nehmen die Differenzen in der Entfärbezeit mit ansteigender Temperatur ab, d. h. die Isolinien nähern sich mit zunehmender Temperatur einander an.

Modelliert wurde weiterhin, dass Entfärbeverhalten der Integratoren, wenn anstatt der Abdeckung der TTIs mit Pappe ein Gelatinefilter verwendet wird, um den Lichteinfluss auf den Integrator zu testen.

Bei den unterschiedlichen Kaschiersystemen zeigten sich keine wesentlichen Auswirkungen auf das Entfärbeverhalten der Integratoren, wenn als Zeitpunkt der Endfärbung der ursprünglich weiße Farbton gewählt wird. Beim Vergleich der Konturplots der Integratoren, zeigen diese einen nahezu identischen Verlauf. Abgesehen von der schon genannten Bruchstelle bei einer im Temperaturbereich 3°C - 4°C , die in einigen Konturplots auftreten. Diese Bruchstelle führt zu größeren Abweichungen der Entfärbezeit bei einer Lagertemperatur von 2°C . Wie schon im Kapitel 3.1.2 genannt, werden die Messwerte bei denen ein Rot-Gelb-Filter verwendet wurde nicht in den Modellierungsprozess einbezogen, da dieses Filtersystem nicht alle Lichteinflüsse abfiltern kann, so dass es zum Wiederaufladen der Integratoren während des Versuches kann.

Die Gegenüberstellung der Konturplots der Chargen 0B und 0D zeigen bei Temperaturen oberhalb 4°C nur sehr geringe Unterschiede in der Entfärbezeit. Die Abstände in der Entfärbezeit bewegen sich in diesem Temperaturbereich zwischen 0 - 6 h. Bei dem TTI-System 0D (30 sec Aufladung; Abdeckung Pappe) und dem System TTI 0B (30 sec Aufladung, Abdeckung Gelatinefilter) verlaufen die Isolinien sogar nahezu identisch. Bei Temperaturen unterhalb 4°C sind bei einigen Systemen diese Differenzen z. T. deutlich höher. Diese Unterschiede sind, wie schon bei der Modellierung der Filtersysteme, genau ab der o.g. Bruchstelle vorhanden. Die Unterschiede in der Entfärbezeit richten sich dabei nach der Ausprägung der Bruchstelle.

In Abbildung 37 ist das Ende der Entfärbung in Form von unterschiedlichen Blautönen definiert (verschiedene Isolinien). Vergleicht man diese Isolinien für die unterschiedlichen TTI Chargen 0B und 0D, zeigt sich, dass die Linien bei einer Aufladezeit von 30 sec nahezu identisch verlaufen. Die Abweichungen im Temperaturbereich 2°C - 4°C sind deutlich geringer ausgeprägt. Bei einer Aufladezeit von 15 sec, unterscheiden sich die Lage der Isolinien der Chargen 0B und 0D sehr stark voneinander. Das TTI-System 0D erreicht die Zeitpunkte der festgelegten Blautöne deutlich früher als die Charge 0B. Beim Vergleich des Konturplots des Gelatinefilters und der Abdeckung mit Pappe, welche beide aus der Charge 0B kommen und 15 sec aufgeladen wurden, verlaufen die Isolinien hingegen nahezu identisch.

Integrator Lifelines M2

Analog zu den erstellten Temperatur-Zeit-Funktionen für das Integrator-System Bayreuth / Haifa wurde diese Art der Funktion auch für den Integrator M2 der Fa. Lifelines berechnet. Die beste Anpassung zur Beschreibung des Entfärbeverhaltens konnte durch ein kubisches Modell erzielt werden. Die Anpassung waren in allen Bereich sehr gut ($R^2 = 0,99$).

Die Standardabweichung (0,0014) und der Fehler (0,00022) waren im Vergleich zu den DNBP-Integratoren sehr gering. Abbildung 38 stellt das Entfärbeverhalten des Integrators M2 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit dar.

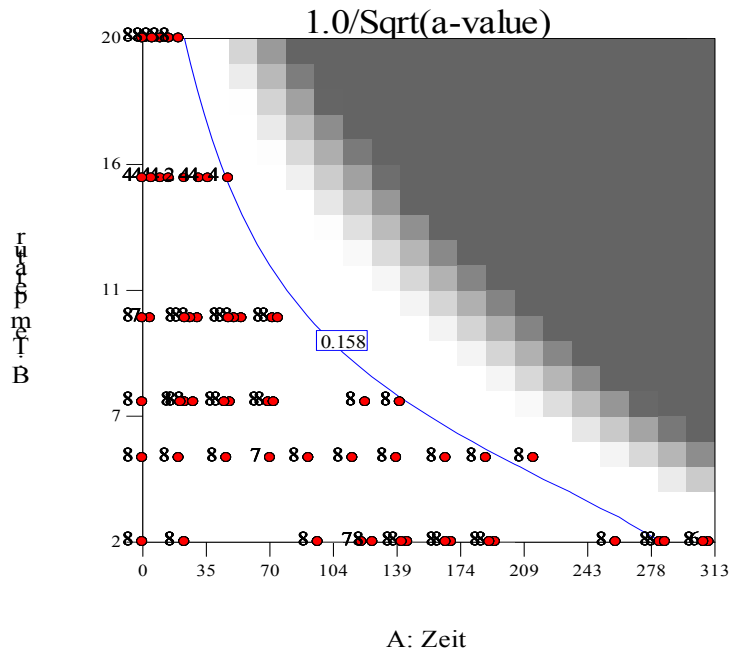


Abb.38: Temperatur-Zeit-Funktion des Integrators M2

Die Isolinien mit der Wertigkeit 0.158 steht für den Reflexionswert 40% und veranschaulicht somit das Ende des Entfärbung. Wie auch schon beim Integrator Bayreuth / Haifa zeigt die Linie einen exponentiellen Abfall mit abnehmender Temperatur. Bei einer Lagertemperatur von 2°C liegt die Entfärbedauer bei 282 h, bei 20°C dagegen ist der Integrator innerhalb von 20 h entfärbt. Die statistischen Größen weisen in allen Bereichen auf eine sehr gute Anpassung hin (siehe Tabelle 23).

Beim Vergleich des Konturplot M2 mit denen des Integrator-Systems Bayreuth / Haifa zeigen sich große Übereinstimmungen mit dem Integrator 0B (Abdeckung: Pappe) bei einer Aktivierungszeit von 30 sec. Abgesehen von der Lagertemperatur 20°C ist die Dauer der Entfärbung beim Integrator M2 maximal 6 h länger.

Abschließend sind in der Tabelle 24 nochmals alle berechneten Entfärbezeiten den geschätzten gegenüber gestellt. Bei den unteren kursiv geschriebenen Werten handelt es sich um die experimentell ermittelten Zeiten aus Kapitel 3.1.2.

Tab.24: Vergleich experimentell und berechnete Entfärbezeiten unterschiedlicher Integratoren

TTI-System Temperatur	TTI 0D 10 sec Pappe	TTI 0D 15sec Pappe	TTI 0B 15sec Pappe	TTI 0B 15sec Gelantine	TTI 0D 30 sec Pappe	TTI 0B 30 sec Pappe	TTI 0B 30 sec Gelantine	M2
2°C	198	207	237	254	261	280	264	282
	185	204	255	295	263	300	298	283
3°C	--	--	219	219		263	244	
			178	169		228	210	
5°C	119	145	150	152	179	185	179	193
	139	145	168	155	192	192	194	190
7°C	80	98	--	--	126	--	--	141
	69	78			112			143
10°C	48	62	59	67	79	85	78	90
	49	60	64	64	78	78	78	85
15°C	29	36	35	34	41	44	40	47
	27	33	32	31	37	36	35	49
20°C	18	21	20	21	24	23	22	20
	15	18	20	18	23	21	21	20

Beim Vergleich der berechneten Entfärbezeiten der Integratoren zeigt sich, wie auch schon bei den geschätzten Zeiten angesprochen, dass bei Temperaturen von 5°C und darüber diese nahezu identisch sind. Die Unterschiede im unteren Temperaturbereich sind zwar auch bei den berechneten Werten vorhanden, sie sind aber deutlich geringer. Beispielsweise differieren die Entfärbezeiten zwischen der Charge 0B und 0D bei 30 sec Aufladung nur noch um ca. 20 h. Auch beträgt die Differenz in der Entfärbezeit bei der Lagertemperatur von 2°C und 3°C bei der Charge 0B nur noch 20 h. Bezieht man in die Auswertung die geschätzten Werte mit ein, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und geschätzten Werten bei Temperaturen über 7°C. Bei einer Lagertemperatur von 2°C und 5°C liegen die berechneten Werte fast ausnahmslos unter den geschätzten. Bei 3°C hingegen liegen sie fast alle darüber. Eine gute Übereinstimmung der berechneten und geschätzten Werte findet man bei der Integrator-Charge 0D, 15 sec Bestrahlung mit Pappe abgedeckt. Des weiteren zeigt sich beim Betrachten der Daten des Integrators M2, dass hier die Übereinstimmung der Daten sehr gut ist. Die maximale Abweichung zwischen geschätzten und berechneten Wert liegt bei 5h.

Fazit:

Bei allen Integratordaten zeigte sich eine gute Modellanpassung. Die erstellten Temperatur-Zeit-Funktionen eignen sich somit, um das Entfärbeverhalten der TTIs zu beschreiben.

Durch die Möglichkeit unterschiedlich langer Aufladezeiten der TTIs kann der Entfärbeprozess gesteuert werden. Dieser Prozess lässt sich ebenfalls durch die Modellbildung gut beschreiben bzw. simulieren. Durch die Erstellung der Temperatur-Zeit-Funktionen konnte die Aussage bestätigt werden, dass zwischen den Integratorchargen keine Unterschiede bestehen. Zum Abschirmen der Lichteinflüsse zeigte der Gelatinefilter die gleiche Wirkung wie die Dunkelanwendung (Abdeckung mit Pappe).

Beim Vergleich der Zeit-Temperaturverläufe vom Schweinefleisch und vom TTI zeigen sich große Übereinstimmungen, insbesondere zum Integrator Bayreuth/Haifa.

Beim Geflügelfleisch greifen beide Integratortypen im Bereich unter 4°C nicht optimal, zeigen aber eine gute Korrelation mit dem Verderb des Fleisches bei Lagertemperaturen von 4°C- 20°C.

3.3 Vorschlag zur Anwendung von Zeit-Temperatur-Integratoren in SB-Waren Verpackung

Sowohl das Arrhenius-Modell als auch die Temperatur-Zeit-Funktionen bestätigen die grundsätzliche Eignung der untersuchten Integratoren zur Frischeüberwachung von Schweine- und Geflügelfleisch.

Durch Zeit-Temperatur-Integratoren ist somit eine Kontrolle von spezifischen temperaturabhängigen Prozessen, die mittels des HACCP-Konzeptes überwacht und letztendlich beherrscht werden sollen, denkbar. So wäre der Einsatz des Integrators als Wareneingangskontrolle vorstellbar. Hierzu muss der TTI in das Distributionssystem eingebunden werden. Vorstellbar wäre die Aufbringung des TTIs nach der Zerlegung im Rahmen des Verpackungsprozesses. Zu klären wäre dabei die Frage der zu verwendenden Folien. Diese müssen zum einen den Lichteinfluss bestimmter Wellenlängen unterbinden, so dass die Wiederaufladung der Integratoren verhindert wird. Zum anderen müssen sie sich leicht in den Verpackungsvorgang einbinden lassen. Des Weiteren muss eine geeignete Möglichkeit gefunden werden, um die exakte Aufladung des Integrators zu gewährleisten. Durch eine so frühe Einbindung des TTIs in die Distributionskette wird eine Kontrolle der gesamten Kühlkette möglich und im Rahmen von HACCP-Systemen wäre die Überwachung von Kritischen Kontrollpunkten durchführbar. Großabnehmer könnten durch die Integratoren ihr Kühlsystem auf eine einfache Weise überprüfen. Händlern wird gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die Frische und die Qualität bzw. die noch verbleibende Haltbarkeit der angelieferten Ware zu beurteilen. Dadurch kann das ursprüngliche FIFO-Prinzip (First In First Out) der Lagerhaltung durch das LSFO-Prinzip (Least Shelf Life, First out) abgelöst werden. Auch könnte der Integrator als Ergänzung zur traditionellen Temperaturüberwachung (Sensoren und Datenloggern) in Kühlwagen und -häusern eingesetzt werden. Für eine mögliche Erstanwendung könnte der Integrator zunächst nur für Großabnehmer eingesetzt werden, wie z. B. Großküchen. Später wäre eine Anwendung bis hin zur Kühltheke denkbar. Dem Verbraucher stünde so zusätzlich neben dem Mindesthaltbarkeitsdatum ein weiteres Qualitätsmerkmal zur Frischebeurteilung von Lebensmitteln zur Verfügung. Der Verbraucher wird außerdem über selbstverursachte Fehllagerungen des Lebensmittels informiert und kann eine Gefährdung durch evtl. verdorbene Ware vermeiden.

Abbildung 39 zeigt ein mögliches Anwendungsgebiet für Zeit-Temperatur-Integratoren zur Kontrolle der Kühlkette.

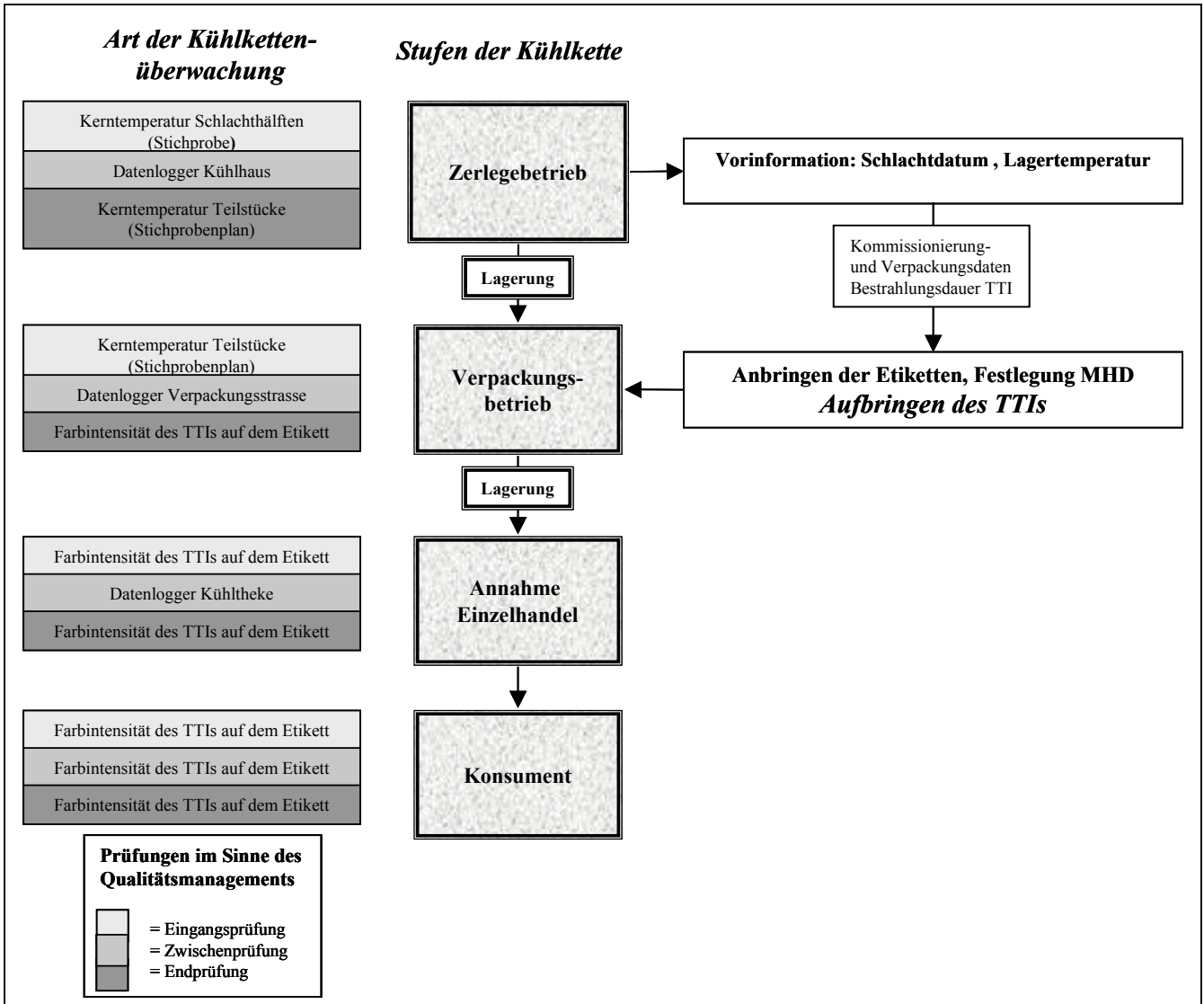


Abb.39: Kontrolle des Kühlkettenmanagement unter Einbeziehung von Temperatur-Zeit-Integratoren

4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Einsatzmöglichkeiten eines noch in der Erprobungsphase befindlichen TTI (Food Freshness Label) und eines bereits auf dem Markt verfügbaren TTI zu überprüfen. Dazu wurde parallel der Frischeverlauf von Geflügel- und Schweinefleisch charakterisiert, um im Vergleich mit ausgewählten Frischeparametern den Einsatz des TTI als produktbegleitende Qualitätskontrolle in der Fleischwirtschaft zu konkretisieren. Die im Labormaßstab gewonnenen Daten waren die Basis für die Modellerstellung zur Berechnung der Verderbskinetik des Lebensmittels und der Entfärbekinetik der TTIs.

Die Veränderungen der untersuchten Frischeparameter im Verlauf der Lagerung zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur und bestätigten damit deren entscheidenden Einfluss auf die Haltbarkeitsdauer von Geflügel- und Schweinefleisch.

Die Beurteilung der Eignung der Parameter bezüglich ihrer Aussagekraft erfolgte durch Vergleich mit der sensorischen Bewertung. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass die sensorischen und mikrobiologischen Parameter gut korrelieren und somit als Frischeparameter geeignet sind. Der K-Wert ist als Frischeparameter nur bedingt einsetzbar, da die Höhe dieses Grenzwertes, der die Haltbarkeit beschreibt, stark von der Temperatur abhängt. Der Grund hierfür ist die temperaturabhängige Nukleotidumsetzung. Als generell ungeeignet den Frischeverlauf darzustellen, erwies sich der pH-Wert.

Die getesteten Integratoren weisen ein Temperatur-Zeit bedingtes Entfärbeverhalten auf. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Entfärbungsdauer des DNBP Integrators sich über die Länge der anfänglichen UV-Bestrahlung einstellen lässt. Die Wiederaufladung des Integrators kann durch einen Gelatinefilter verhindert werden.

Sowohl beim Lebensmittel als auch bei den TTIs konnte der Frischeverlust und das Entfärbeverhalten über das Arrhenius-Modell beschrieben werden. Die Aktivierungsenergien der Integratoren liegen leicht über denen des Frischeverlustes der untersuchten Lebensmittel. Die Abweichungen befinden sich jedoch im Toleranzbereich, der laut Literaturangaben mit +/- 5 kcal/mol angegeben wird. Dabei liegt die Aktivierungsenergie des Integrators M2 ca. 2 kcal/mol über der des DNBP-Integrators. Daraus ergibt sich, dass insbesondere der Integrator Bayreuth/Haifa für eine produktbegleitende Frischeüberwachung von frischem Geflügel- und Schweinefleisch eingesetzt werden kann.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Modellerstellung in Form von Temperatur-Zeit-Funktionen eine gute Möglichkeit bietet, den Frischeverlauf von Fleisch und das Entfärbeverhalten der Integratoren zu simulieren. Mit Ausnahme des K-Wertes konnte eine gute Anpassung an die Daten erfolgen. Insbesondere die Verläufe der Sensorik und der mikrobiologischen Parameter stellen gute Übereinstimmungen dar.

Beim Vergleich der Verderbs- mit der Entfärbekinetik über die Temperatur-Zeit-Verläufe, zeigen sich beim Schweinefleisch und TTI große Übereinstimmungen beim Integrator

Bayreuth/Haifa. Beim Geflügelfleisch greifen beide Integrortypen im Bereich unter 4°C nicht optimal, weisen aber eine gute Korrelation mit dem Verderb des Fleisches bei Lagertemperaturen von 4°C- 20°C auf.

Sowohl das Arrhenius-Modell als auch die Temperatur-Zeit-Funktionen bestätigen grundsätzliche Eignung der untersuchten Integratoren zur Frischeüberwachung von Schweine- und Geflügelfleisch. Kleinere Abweichungen zwischen Entfärbeverhalten des TTIs und dem Frischeverlust können beim DNBP-Integrator zum einen über die Länge der Bestrahlungszeit zum anderen über die Abwandlung des DNBP's (deuterieren) korrigiert werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die ermittelte TTI-Kinetik auf andere Lebensmittel übertragbar ist unter der Voraussetzung, dass ein geeigneter Qualitätsparameter gefunden wird mit dem der Verderb des Lebensmittels beschrieben werden kann und diese Kinetik mit der des TTIs übereinstimmt. Durch Zeit-Temperatur-Integratoren ist eine Überwachung von spezifischen temperaturabhängigen Prozessen, die mittels des HACCP-Konzeptes überwacht und letztendlich beherrscht werden sollen, denkbar. Beim Integrator Bayreuth/Haifa sind bis zur Markteinführung die Einsatzmöglichkeiten bisher noch eingeschränkt. Noch zu klärende Punkte liegen im Bereich der Integration des TTIs in das Etikett und in den Verpackungsvorgang. Auch die Abschirmung des Lichts bestimmter Wellenbereich durch geeignete Folie gilt es zu klären.

5 Schlussfolgerung für die Umsetzung der Ergebnisse in die Praxis

Mit der Einführung von HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point)-Konzepten in der Lebensmittelindustrie (93/43/EWG des Rates vom 14. Juni 1993) stehen wirkungsvolle Instrumentarien zur Minimierung von Produkthaftungsrisiken zur Verfügung. Damit der Verbraucher eine qualitativ hochwertige Ware erhält, ist ein sorgfältiger Umgang mit den Produkten vom Erzeuger bis zum Einzelhandel erforderlich. Sorgfältiger Umgang bedeutet vor allem die Einhaltung entsprechender Produkttemperaturen.

Die Kühlkette besteht jedoch aus vielen einzelnen Gliedern. Je mehr Glieder in der Kühlkette vorhanden sind, desto mehr Schwachstellen können auftreten und desto mehr Schnittstellen gibt es. Gerade diese Schwach- und Schnittstellen sind es, die zu Qualitätseinbußen und sogar Verderb führen können. Trotz modernster Techniken im Bereich der Temperaturerfassung konnten bislang keine zufriedenstellenden Methoden entwickelt werden, die eine kostengünstige, kontinuierliche sowie produktbegleitende Temperaturüberwachung, wie sie im Rahmen von HACCP-Konzepten eine bedeutende Rolle spielen, möglich machen. Die Aufbringung der Zeit-Temperatur-Indikatoren könnte somit eine herausragende Bedeutung im Sinne einer Qualitätssicherung erlangen.

6 Literaturverzeichnis

(EWG) Nr. 1538/91 der Kommission mit ausführlichen Durchführungsbestimmungen zur Verordnung (EWG) Nr. 1906/90

(EWG) Nr. 1906/90 des Rates über Vermarktungsnormen für Geflügelfleisch

3M Laboratories (2002)
Produktinformationen der Firma
Internet: www.3M.com, Stand: April 2003

Amtliche Sammlung für Untersuchungsverfahren (§ 35 LMBG)

BALTES W. (1995)
Lebensmittelchemie.
4. Auflage. Berlin: Springer-Verlag.

BARANYI J., PIN C., ROSS T. (1999)
Validating and comparing predictive models
Intern. J. of Food Microb. 48, 159 – 166

BARNES E. M. (1976):
Microbiological problems of poultry at refrigerator temperatures- a review.
J. Sci. Fd Agric. (27), S. 777-782

BEM Z., HECHELMANN H. (1994)
Kühlung und Kühllagerung von Fleisch- Mikrobiologische Vorgänge.
Fleischwirtschaft (74), Nr. 9, S. 916-924

BERGANN T., KLEEMANN J. (1994):
Der Fresh-Tester Schnellmethode zur Bestimmung der Frische bzw. des Alters von Fleisch.
Fleischwirtsch. 74 (5), 488-489.

BEUTLING D. (1992)
Fleisch
In: Fehlhaber, K., P. Janetschke (Hrsg.): Veterinärmedizinische Lebensmittelhygiene, Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart, Kap. 6, 191-238

BGVV BUNDESINSTITUT FÜR GESUNDHEITLICHEN VERBRAUCHERSCHUTZ
UND VETERINÄRMEDIZIN (1999)
Temperaturanforderungen und –empfehlungen für Lebensmittel Informationsschrift des
Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin

BLL Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V. (1995)
Leitfaden HACCP-Konzept

- BOHNSACK U., KNIPPEL G., HÖPKE H.U. (1987)
Der Einfluss der CO₂-Atmosphäre auf die Haltbarkeit von frischem Geflügel
Fleischwirtsch. 67 (9), 1131-1136
- BORCH E., KANT-MUERMANS M.L., BLIXT Y. (1996)
Bacterial Spoilage of meat and cured meat products
Int. J. Food Microbiol. 33, 103-120
- BRANDSCHEID W., HONIKEL K. O., LENGERKEN G., TROEGER K. (1998):
Qualität von Fleisch und Fleischwaren, 1. Aufl. Band 1 und 2
Frankfurt: Deutscher Fachverlag GmbH
- BRUNNHUBER B. (1997)
Probleme bei der Temperaturüberwachung von gekühlten und tiefgefrorenen Lebensmitteln
In: 3. Symposium der Versorgungstechnik, Fachhochschule Offenburg, 1997
- COX Technologies (2000)
Produktinformation der Firma : Vitsab Technical Information Center
Internet: www.vitsab.com
- DAINTY R. H., MACKEY B. M. (1992):
The relationship between the phenotypic properties of bacteria from chilled-stored meat and spoilage process
Journal of applied Bacteriology. Symposium supplement, 73, 103 – 114
- DALGAARD P. (1995):
Predictive microbiological modelling and seafood quality
In: Seafood from producer to consumer, integrated approach to quality. Proceedings of the international Seafood conference, 1995 Norrdwijkerhout
- DALGAARD P. (1997):
Modelling of seafood spoilage
Proc. of the international Symposium Quimper Froid`97, 143 –
- DALGAARD P. (2000):
Freshness, quality and safety in seafood
technical manual of the FLAIR-FLOW EUROPE (F-FE 380A/00)
www.exp.ie/flair.html
- DANTIGNY P. (1997):
A dimensionless Belehradek-Type model for supoptimal temperatures based on biological parameters
Proc. of the international Symposium Quimper Froid`97, 72 – 78
- DAVEY K.R. (1997):
Belehradek Models. Application to chilled foods preservation
Proc. of the international Symposium Quimper Froid`97, 37 - 47

- DAVIES A. R. (1994):
 Spoilage of raw meat
 PHLS Microbiology Digest 11/2: 108-110
- DIN EN ISO 9000-1 (1994):
 Normen zum Qualitätsmanagement und zur Qualitätssicherung/QM-Darlegung.
 Beuth-Verlag, Berlin
- FRICKER A. (1984):
 Lebensmittel mit allen Sinnen prüfen
 1.Aufl., Springer Verlag, 58
- FRIES R. (1987):
 Untersuchungen zu den bakteriellen Besiedlern der Broiler-Haut im Verlauf des industriellen
 Geflügelfleischgewinnungsprozesses
 Fleischwirtsch. 67 (1), 106-113
- FU B., TAOUKIS P. S., LABUZA T. P. (1991):
 Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time- temperature
 integrators. J. of Food Science 56 (5), 1209-1215
- GALLO L. (1981):
 Mikrobiologische Aspekte bei der Kühllagerung von Schlachtgeflügel
 Diss. Dipl. Lm.-Ing., ETH Zürich, 1981
- GALLO L., SCHMITT R. E., SCHMIDT-LORENZ W. (1988):
 Microbial Spoilage of Refrigerated Fresh Broilers.
 I. Bacterial Flora and Growth during Storage
 Lebensm.-Wiss. u. Technol. (21), S. 216-223
- GARCIA DE FERNANDO G. D., NYCHAS G. J. E., PECK M. W. et al. (1995):
 Growth/ survival of psychrotrophic pathogens on meat packaged under modified
 atmospheres
 International Journal of Food Microbiology 28: 221-231
- Geflügelfleischhygienegesetz (GFIHG)
- GILKA J., INGR I., PALASEK J. (1980):
 Beurteilung des Frischegrades von zu Halbfertigerzeugnissen bestimmtem Fleisch
 Fleischwirtsch. 60 (1), 118-122
- GILL C. O. (1983):
 Meat Spoilage and Evaluation of the Potential Storage Life of Fresh Meat
 Journal of Food Protection 46, 444- 452
- GILL C. O.(1986):
 The control of microbial spoilage in fresh meats. In: "Advances in meat research, Vol. 2-
 Meat and poultry microbiology" (Ed. Pearson A. M., Dutson T. R.), S. 49-88
 Avi Publishing Co. Inc., Westport, Connecticut

- GILL C. O., HARRISON J. C. L. (1989):
The storage life of chilled pork packed under carbon dioxide
Meat Science 26, 313 – 324
- GILL C. O., HARRISON J.C.L., PHILLIPS D.M. (1991):
Use of temperature function integration technique to assess the hygienic efficiency of a beef carcass cooling process
Food Microbiology, 8, 83 – 94
- HAARER D., EICHEN Y. (2001):
Patent, German, 198 03 208.0-27; PCT/EP 99/00517
- HARRER D. (2002):
TTI- a Novel Time-Temperature Integrator- A Smart Food Freshness Informationsbroschüre
- ISO 8402 (1994):
Quality management and quality assurance- Vocabulary.
International Organization for Standardization, Genf
- KLEER J., HILDEBRANDT G. (2002):
Bedeutung der Predictive Microbiology zur Risikominimierung bei der Lebensmittelherstellung
Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz 2002 45; 474 – 483
- KOUTSOUMANIS K.P., TAOUKIS P.S., DROSINOS E. H., NYCHAS G.-H. (2000):
Applicability of an Arrhenius Model for the combined effect of temperature and CO₂ Packaging on the spoilage microflora of fish
Appl. And Environmental Microb., Aug., 3528 – 3534
- KRÄMER J. (1997):
Lebensmittel-Mikrobiologie. 3. Aufl.,
Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- KREYENSCHMIDT J., PETERS N., PETERSEN B., KUNZ B. (2002):
System der Erstellung von Temperatur-Zeit-Funktionen zur Charakterisierung des Verderbs von Frischfleisch.
Fleischwirtschaft 6, S. 108 - 111
- KRÖKEL L., HECHELMANN H. (1998):
Mikrobiologie der Kühlung, Kühlung und Fleischreifung
Kühlen, Zerlegen, Kühlung, Reifung – Einfluss auf die Fleischqualität
Kulmbacher Reihe, Band 15, 35-57
Hrsg: Bundesanstalt für Fleischforschung, Eigenverlag, Kulmbach.
- KUNZ B. (1994):
Grundriss der Lebensmittel-Mikrobiologie
2. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag

LABADIE J. (1999):

Consequences of packaging on bacterial growth. Meat is an ecological niche
Meat Science 52: 299-305

LABUZA T. P., FU B., TAKOUKIS P. S. (1992):

Prediction for shelf life and safety of minimally processed CAP/MAP chilled foods
Food. Prot. (55), 741-750

LABUZA T.P., FU B. (1995):

Use of time/temperature integrators, predictive microbiology, and related technologies for assessing the extent and impact of temperature abuse on meat and poultry products
In: Sheridan, J.J., R.L. Buchanan, T.J. Montville (Ed.): HACCP: An integrated approach to assuring the microbiological safety of meat and poultry, Food and Nutrition Press, Inc., Trumbull, Connecticut USA, Chap. 11, 111-139

LABUZA T.P. (2000):

The Search for Shelf life - An update on continued efforts in understanding practical strategies for determining and testing the shelf life of food products
Food testing Analysis, Aufl. Mai 2000

LABUZA T.P. (2002):

Determination of the Shelf Life of Foods
Internet: www.fsci-umn.edu/Ted_Labuza/papers; Papers and Book Chapters

LAKSHMANAM P.T. , GOPAKUMAR K. (1999):

K-value , an Index for estimating fish freshness and quality.
Current Science, 76 (3); 400 – 404

LAMBERT A. D., SMITH J. P., DODDS K. L. (1991):

Shelf life extension and microbiological safety of fresh meat – a review. Food Microbiology (8), 267-297

LEAK F. W. (1999):

Quality changes in Ground beef during distribution and storage, and determination of Time-Temperature-Indicator (TTI) characteristic of ground beef
University of Florida Institute of food and Agricultural Sciences
Internet: www.vitsab.Com

Lebensmittelkennzeichnungsverordnung (LMKV)

LEISTNER L. (1990):

Produktsicherheit durch Anwendung des HACCP-Konzeptes und der Voraussagenden Mikrobiologie. In: Kulmbacher Reihe, Bd. 10: „Sichere Produkte bei Fleisch und Fleischerzeugnissen“ Hrsg. Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, S.201-222

LEISTNER L. (1994):

Food Design by hurdles technology and HACCP
Compedium printed and distributed by the Adalbert-Raps-Foundation, 95310, Kulmbach

- LIFELINES Technologies (2000):
Produktinformation der Firma
Internet: www.lifelinestechonology.com, Stand: April 2003
- Mc MEEKIN T.A., ROSS T., OLLEY J. (1992):
Application of predictive microbiology to assure the quality and safety of fish and fish products
Int. J. Food Microbiol. 15, 13 – 32
- Mc MEEKIN T. A., BROWN J., KRIST K., MILES D., NEUMEYER N., NICHOLS D.S., OLLEY J., PRESSER K., RATKOWSKY D. A., ROSS T., SALTER M., SONTRANON S. (1997):
Quantitative microbiology: A basis for food safety
Emerging Infectious Diseases, Vol. 3, No. 4, 541 – 549
- MEAD G.C., ADAMS B.W., HAQUE Z. (1982):
Vorkommen, Ursprung und Verderbspotential psychrotropher Enterobacteriaceae auf verarbeitetem Geflügel
Fleischwirtsch. 62 (9), 1173-1177
- MESZAROS L., RÖDEL W., GLEICH B. (1994):
Vorhersagende Mikrobiologie – ein effektives Konzept für die Qualitätssicherung
Fleischwirtschaft 74 (11), 1227 – 1229
- MÖLLER, K. (2000):
Frische erhalten und verbessern Empfehlungen für kühlpflichtige und leicht verderbliche Fleischwaren, Fleisch und Wurst
Fleischwirtschaft 5, 39-42
- PFEIFER T., MENNER M. (1999):
Schutzgasverpackung für SB-Frischfleisch- Veränderung der Gasatmosphäre während der Lagerung.
Fleischwirtschaft (79) Nr. 12, S. 79-83
- PICHNER R. (1999):
Untersuchungen an frischem und gelagertem Schweinefleisch zur Evaluierung geeigneter Frischeparameter
Diss.vet.med., München
- PIRINGER, O.-G.; A.L.BANER (2000):
Plastic packing materials for food
Weinheim: Wiley-VCH
- POONI G.S., MEAD G.C. (1984):
Prospective use of temperature function integration for predicting the shelf-life of non-frozen poultry-meat products
Food Microbiology 1, 67-78

- PÖTZELBERGER D., PAULSEN P., HELLWIG E., BAUER F. (1997):
Erhebung zur Haltbarkeit und Haltbarkeitsbewertung von Frischfleisch.
Fleischwirtschaft 77 (12) 1086 – 1089
- REGEZ P., GALLO L., SCHMITT R. E., SCHMIDT-LORENZ W. (1988):
Microbial Spoilage of Refrigerated Fresh Broilers.
III. Effect of Storage Temperature on the Microbial Association of Poultry Carcasses
Lebensm.-Wiss. u. Technol. (21), S. 229-233
- ROBERTS T.A. (1997):
Predictive Microbiology applied to chilled food preservation
Proc. of the international Symposium Quimper Froid'97, 21 - 28
- RUHLAND (2000)
Lichtschutz ohne Lackierung
Fleischwirtschaft (7), 36 - 37
- SCHEPER J., STIEBING A., GAREIS M. (1998):
Hrsg.: Auswertungs- und Informationsdienst für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (aid)
e.V.
12. Aufl., aid e. V., Bonn
- SCHLEGEL H.G. (1992):
Allgemeine Mikrobiologie
7. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart
- SCHOTT J. (1999):
MAP für SB-Frischfleisch- Veränderungen der Gasatmosphäre während der Lagerung.
Fleischwirtschaft (79) Nr. 12, S. 32-34
- SHIMONI E., LABUZA T. P. (2000):
Modeling pathogen growth in meat products: future challenges
Trends in Food Science & Technology (11), S. 394-402
- SIELAFF H. (1996):
Fleischtechnologie
3. Aufl., Behr's Verlag, Hamburg
- SINELL H.-J., WEBER A., HAUPTMANN S. (1984):
Sensorische Qualitätsmerkmale von Fleischerzeugnissen
Fleischwirtschaft 64 (1), 1984 (29-32)
- STEPHAN R., UNTERMANN F. (1994):
Postmortale biochemische Vorgänge in der Muskulatur und ihre Beziehungen zur
Fleischqualität
Archiv für Lebensmittelhygiene 45, 114-117
- TAOUKIS P. S., LABUZA T. P. (1989):
Applicability of Time-Temperature Indicators as shelf life monitors of food products.
J. of Food Science 54 (4), 783–88.

TAOUKIS P. S., FU B., LABUZA T. P. (1991):
Time-Temperature Indicators
Food Technol. (45), Nr. 10, S. 70-82

TAOUKIS P. S., LABUZA T. P., SAGUY S. (1997):
Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction
In: Handbook of food Engineering practice, 361 - 403
Hrsg.: Singh, Rotstein, Valentas
CRC PRESESS LLC, Boca Raton, Florida

TAOUKIS P. S., LABUZA T. P. (1997):
Chemical Time-Temperature- Integrators as quality monitors in the chill chain. Proc. of the
international Symposium Quimper Froid`97

TAOUKIS P.S., KOUTSOUMANIS K., NYCHAS G.J.E. (1999):
Use of time-temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled
fish under dynamic storage conditions
Int. J. Food Microbiol. 53, 21-31

TAOUKIS P.S. (2001):
Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation
In: Food process modelling. Hrsg.: Tijskens, Hertorg und Nicolai, CRC-Press LLC, FL, USA,
402 – 428

TÄUFEL A., TERNES W., TUNGER L., ZOBEL M. (1993):
Lebensmittel-Lexikon A-K,
3. Aufl., Behr's Verlag, Hamburg

TSOKA S., TAOUKIS P.S., CHRISTAKOPOULOS P., KEKOS D., MACRIS B.J. (1998):
Time Temperature Integration for chilled food shelf life monitoring using enzyme-substrate
systems Food biotechnology (12), Nr.1&2, 139-155

Verordnung über Vermarktungsnormen für Geflügelfleisch

WEISE E. (1996):
Mikrobiologie des Geflügels. In: „Mikrobiologie der Lebensmittel- Fleisch und
Fleischerzeugnisse“ (Hrsg. Weber H.)
Behr's Verlag

WELLS J.H., SINGH R.P., NOBLE A.C. (1987):
A graphical Interpretation of time-temperature related quality changes in frozen food
J. of food science, (52),2, 436 – 439

WHITING R. (1995):
Microbial Modeling in foods
Food Sci. and Nutrition, 35 (6), 467 – 494

WHO, UNICEF (1999):

Quality of the cold chain: WHO-UNICEF policy statement on the use of vaccine vial monitors in immunization services

Internet: www.who.int/gpv-documents, Stand: April 2003

WIRTH F., LEISTNER L., RÖDEL W.(1990):

Richtwerte der Fleischtechnologie, 2. Aufl.

Frankfurt: Deutscher Fachverlag GmbH

ZARITZKY N., GIANNUZZI L., PINOTTI A. (1997):

A predictive Model for microbial growth in beef stored at different refrigeration temperatures in plastic film

Proc. of the international Symposium Quimper Froid'97, 56 - 63

7 Anhang

Gleichungen der Temperatur-Zeit-Funktionen für frisches Schweinefleisch

Sensorik:

$$\text{Sensorik} = 2.72193 + 0.020149 * Z + 0.076364 * T - 1.46931E-004 * Z^2 - 2.76354E-003 * T^2 - 3.67255E-003 * Z * T + 2.30463E-007 * Z^3 + 1.90504E-006 * T^3 + 7.48679E-006 * Z^2 * T - 2.17161E-005 * Z * T^2$$

Impedanzkeimzahl:

$$\text{Log10(Impedanzkeimzahl)} = +3.22164 - 6.72743E-003 * Z - 0.056567 * T + 8.94323E-005 * Z^2 - 1.75585E-003 * T^2 + 3.70570E-003 * Z * T - 1.13533E-007 * Z^3 + 2.34069E-004 * T^3 - 1.08936E-005 * Z^2 * T + 1.47644E-004 * Z * T^2$$

K-Wert:

$$\text{Sqrt(K-Wert)} = +4.16822 - 4.40490E-003 * Z - 0.077266 * T + 2.91277E-005 * Z^2 + 3.59857E-003 * T^2 + 3.90349E-003 * Z * T$$

Gleichungen der Temperatur-Zeit-Funktionen für frisches Geflügelfleisch

Sensorik:

$$\text{Sensorik} = +2.63418 + 0.014154 * Z + 0.16378 * T - 1.64080E-004 * Z^2 - 0.016496 * T^2 - 2.24139E-003 * Z * T + 3.09808E-007 * Z^3 + 4.60649E-004 * T^3 + 9.23215E-006 * Z^2 * T - 9.05070E-005 * Z * T^2$$

Impedanzkeimzahl:

$$\text{Log10(Impedanzkeimzahl)} = +3.10018 + 0.011422 * Z - 0.46699 * T + 4.27639E-005 * Z^2 + 0.058413 * T^2 + 1.39679E-003 * Z * T - 1.37193E-007 * Z^3 - 1.80255E-003 * T^3 + 3.34797E-006 * Z^2 * T + 3.98366E-004 * Z * T^2$$

Pseudomonas:

$$\text{Log10(Pseudomonas)} = +5.21272 - 8.64296\text{E-}003 * Z - 0.66359 * T + 2.08406\text{E-}004 * Z^2 + 0.066707 * T^2 + 7.48277\text{E-}003 * Z * T - 4.06320\text{E-}007 * Z^3 - 1.86729\text{E-}003 * T^3 - 2.27602\text{E-}005 * Z^2 * T + 1.03079\text{E-}004 * Z * T^2$$

Enterobacteriaceae:

$$\text{Log10(Enterobacteriaceae)} = +2.43998 + 0.020820 * Z - 0.15813 * T - 6.61750\text{E-}005 * Z^2 + 0.023245 * T^2 - 1.80472\text{E-}003 * Z * T + 5.00281\text{E-}008 * Z^3 - 7.77822\text{E-}004 * T^3 + 1.93278\text{E-}005 * Z^2 * T + 4.32377\text{E-}004 * Z * T^2$$

K-Wert:

$$\text{K-Wert} = +25.64437 + 0.10778 * Z - 4.57373 * T - 8.51759\text{E-}004 * Z^2 + 0.49406 * T^2 - 0.018139 * Z * T + 2.39317\text{E-}006 * Z^3 - 0.014432 * T^3 + 2.08994\text{E-}004 * Z^2 * T + 2.42100\text{E-}003 * Z * T^2$$

Gleichungen der Temperatur-Zeit-Funktionen der untersuchten TTIs**Charge 0B, 15 sec, Pappe:**

$$\text{Sqrt(a-Wert + 1.00)} = +3.70992 - 2.51590\text{E-}003 * Z - 0.13055 * T - 4.64608\text{E-}005 * Z^2 + 9.00481\text{E-}003 * T^2 - 2.19649\text{E-}003 * Z * T + 6.99431\text{E-}008 * Z^3 - 2.46853\text{E-}004 * T^3 + 1.02900\text{E-}005 * Z^2 * T - 9.01825\text{E-}005 * Z * T^2$$

Charge 0B, 30 sec, Pappe:

$$\text{Sqrt(a-Wert + 1.00)} = +3.56446 - 2.81845\text{E-}003 * Z - 0.036459 * T - 2.98361\text{E-}005 * Z^2 + 4.39773\text{E-}003 * T^2 - 8.47887\text{E-}004 * Z * T + 4.84712\text{E-}008 * Z^3 - 1.82670\text{E-}004 * T^3 + 3.27840\text{E-}006 * Z^2 * T - 1.72179\text{E-}004 * Z * T^2$$

Charge 0D, 10 sec, Pappe:

$$\begin{aligned} \text{Log10(a*-Wert + 1.00)} = & +1.07524 -4.85051\text{E-}003 * Z -0.048733 * T +2.51891\text{E-}006 \\ & * Z^2 +4.88768\text{E-}003 * T^2 +3.10572\text{E-}004 * Z * T -1.67453\text{E-}009 * Z^3 -1.26652\text{E-}004 \\ & * T^3 +6.33721\text{E-}007 * Z^2 * T -1.44730\text{E-}004 * Z * T^2 \end{aligned}$$

Charge 0D, 15 sec, Pappe:

$$\begin{aligned} \text{Sqrt(a*-Wert + 1.00)} = & +3.57504 -0.012703 * Z -0.10059 * T +2.81504\text{E-}006 * Z^2 \\ & +9.02620\text{E-}003 * T^2 -6.83670\text{E-}004 * Z * T +6.33320\text{E-}009 * Z^3 -2.45934\text{E-}004 * T^3 \\ & +8.11903\text{E-}006 * Z^2 * T -1.81097\text{E-}004 * Z * T^2 \end{aligned}$$

Charge 0D, 30 sec, Pappe:

$$\begin{aligned} \text{Sqrt(a*-Wert + 1.00)} = & +3.69133 -7.73584\text{E-}003 * Z -0.038939 * T -2.59241\text{E-}005 * \\ & Z^2 +3.97687\text{E-}003 * T^2 +3.73131\text{E-}004 * Z * T +6.57646\text{E-}008 * Z^3 -9.56040\text{E-}005 \\ & * T^3 +2.13738\text{E-}006 * Z^2 * T -2.64668\text{E-}004 * Z * T^2 \end{aligned}$$

Charge 0B, 15 sec, Gelatinefilter:

$$\begin{aligned} \text{Sqrt(a*-Wert + 1.00)} = & +3.61653 -1.98063\text{E-}003 * Z -0.069694 * T -4.00206\text{E-}005 * \\ & Z^2 +4.72357\text{E-}003 * T^2 -2.23189\text{E-}003 * Z * T +6.52870\text{E-}008 * Z^3 -1.86398\text{E-}004 \\ & * T^3 +7.52218\text{E-}006 * Z^2 * T -7.99044\text{E-}005 * Z * T^2 \end{aligned}$$

Charge 0B, 30 sec, Gelatinefilter :

$$\begin{aligned} \text{Sqrt(a*-Wert + 1.00)} = & +3.61367 -3.97777\text{E-}003 * Z -0.032881 * T -3.53655\text{E-}005 * \\ & Z^2 +1.93397\text{E-}003 * T^2 -5.88133\text{E-}004 * Z * T +5.84808\text{E-}008 * Z^3 -7.11249\text{E-}005 \\ & * T^3 +4.40238\text{E-}006 * Z^2 * T -1.88952\text{E-}004 * Z * T^2 \end{aligned}$$

M2:

$$\begin{aligned} 1.0/\text{Sqrt(Reflexion)} = & +0.11426 +1.53717\text{E-}004 * Z +2.08840\text{E-}003 * T +3.38398\text{E-} \\ & 008 * Z^2 -2.62114\text{E-}004 * T^2 -2.32650\text{E-}005 * Z * T -1.96747\text{E-}010 * Z^3 \\ & +8.66184\text{E-}006 * T^3 +3.94919\text{E-}008 * Z^2 * T +4.84260\text{E-}006 * Z * T^2 \end{aligned}$$

8 Konsequenzen für evtl. weitere Forschungsaktivitäten

In einem weiteren Projekt laufen zu Zeit Untersuchungen, welche sich auf die Ergebnisse dieses Projektes stützen. So werden erste Praxistests in Pilotketten durchgeführt. Hierfür werden in einem Zerlege- und Verpackungsbetrieb, der Frischfleisch (Schwein, Geflügel) produziert, einzelne Chargen mit Zeit-Temperatur-Integratoren versehen und über die gesamte Kühlkette von der Verpackung bis hin zum Abverkauf überwacht, wobei verschiedene Logistikmodelle untersucht werden. Hierdurch wird es möglich, Erkenntnisse über den Einfluss unterschiedlicher Logistikketten auf Zeit-Temperatur-Integratoren zu gewinnen. Ein weiterer Aspekt dieses Forschungsvorhabens befasst sich mit der Aufbringung der TTI's auf das Etikett. Hierbei ist u. a. zu klären, wie die Aktivierung des Zeit-Temperatur-Integrators in den Etikettierungsprozess integriert werden kann. Auch müssen Vorschläge zum Design des Integrators erarbeitet werden, um eine verbraucherfreundliche Anwendung zu garantieren.

Darüber hinaus sollte auch das letzte Teil der Kühlkette, der Endverbraucher in Form von Pilotstudien miteinbezogen werden. In diesen Bereich gehören das Testen und Entwickeln von Verbrauchermodellen aufgrund der Ermittlung kritischer Stellen bzw. Gefahrenpunkte beim Verbraucher, die zur Haltbarkeitsreduzierung des Lebensmittels führen. Als wesentliche Untersuchungsstufen sind in diesem Bereich der Transport der gekauften Lebensmittel und die anschließende Lagerung im Haushalt, insbesondere im Kühl- oder Gefrierschrank zu berücksichtigen. Ergänzend dazu ist das Gefährdungspotential im Haushalt zu analysieren und Abhilfemaßnahmen zu erarbeiten. Durch Aufnahme von Temperaturspektren von der Ladentheke bis zum Verzehr kann mögliches Fehlverhalten der Verbraucher ermittelt und entsprechende Verbrauchermodelle entwickelt werden. Diese Ergebnisse könnten zur Erstellung von Anforderungsprofilen für verschiedene Kühlapplikationen eingesetzt werden.

Weiteren offenen Fragen, denen in wissenschaftlichen Studien nachgegangen werden sollte, sind Untersuchungen zum Integratorverhalten bei wechselnden Temperaturen. Auch ist die Interpretation der Farbfelder des TTIs für bestimmte CCPs (Critical Control Point) noch nicht geklärt. Des weiteren sollte die Anwendung des TTIs für andere Fleischsorten getestet werden.

9 Mitteilung über evtl. schützenswerte Nutzungsrechte

Das Nutzungsrecht für die Integrioren Bayreuth /Haifa ist geschützt durch das Patent von Herrn Prof. Dr. D. Haarer und Prof. Dr. Y. EICHEN.

Patent, German, 198.03. 208.A1

10 Liste über Veröffentlichungen

HAARER D., EICHEN Y., KUNZ B., PETERSEN B. (2002)

„TTI – a Novel Time-Temperature-Integrator – A Smart Food Freshness Label

Broschüre, Bayreuth

KREYENSCHMIDT J., PETERS N., PETERSEN B., KUNZ B. (2002)

System zur Erstellung von Temperatur- Zeit- Funktionen zur Charakterisierung des Verderbs von Frischfleisch

Fleischwirtsch. 6, 102-104

KREYENSCHMIDT J., LOHMEYER K., STAHL N. (2002)

Charakterisierung des Verderbs von Frischfleisch: Veränderung mikrobiologischer und biochemischer Parameter von Geflügelfleisch bei unterschiedlichen Lagertemperaturen

Fleischwirtsch. 10, 109-111

KREYENSCHMIDT J., PETERSEN B., HAARER D., REICHSTEIN W., EICHEN Y. (2002)

TTI: Produktbegleitende Frischeüberwachung über intelligente Verpackung.

Tagungshandbuch "Frische und Logistik" zur 1. Frische- Logistik Tagung. Hrsg.: P.

Pastors, Juli 2002, Duisburg, 401 - 414

KREYENSCHMIDT J., PETERSEN B., HAARER D., REICHSTEIN W., EICHEN Y. (2002)

TTI: Produktbegleitende Frischeüberwachung über intelligente Verpackung

Tagungshandbuch "Frische und Logistik" zur 2. Frische- Logistik Tagung Hrsg.: P. Pastors,

Oktober 2002, Krefeld, 259 – 272

LETTMANN T., KREYENSCHMIDT J., KUNZ B., PETERSEN B. (2002)

Modelanpassung zur Charakterisierung des Parameterspektrums von TTIs.

Fleischwirtschaft, Mai 2002, im Druck

11 Liste über Vorträge

KREYENSCHMIDT J., PETERSEN B., HAARER D., REICHSTEIN W., EICHEN Y. (2002)

TTI: Produktbegleitende Frischeüberwachung über intelligente Verpackung.
Vortrag im Rahmen der 1.“Frische- Logistik Tagung“, 03.07.2002, Duisburg

12 Liste über Pressemitteilungen

Die Pressestelle der Universität Bonn versendet am 18.09.2001 eine Presseinformation zum Thema „Frischeindikator und Haltbarkeit von Lebensmitteln“:
Weißer Punkt heißt „ungenießbar“

Berichte über den Frische-Indikator und Haltbarkeitsdauer in der Tages- und Fachpresse:

- Berliner Kurier 27.09.2001
- Bild-Zeitung 19.09.2001
- Bonner Express 19.09.2001
- Bonner-Rundschau 04.10.2001
- dlz agrarmagazin 11.2001
- DLG 12.2001
- Fleischwirtschaft 12.2001
- Food & Hygiene 12. 2001
- General Anzeiger 25.09.2001
- Giessener Allgemeine 02.10.2001
- Handelsblatt NRW 21.09.2001
- Kölner Stadt-Anzeiger 25.09.2001
- Kieler Nachrichten 20.09.2001
- Neue Presse Coburg 26.01.2002
- Passauer Neue Presse 20.09.2001
- Rhein-Sieg-Anzeiger 25.09.2001
- Rheinzeitung 29/30.09.2001
- Rheinische Post 19.09.2001
- Saale-Zeitung 20.09.2001
- Süddeutsche Zeitung 02.09.2001
- Süddeutsche Zeitung 02.10.2001
- Thüringer Allgemeine 21.09.2001
- Welt der Frau 15.12.2001
- Handelsjournal 06. 2002

Darstellung zum Thema „Frische-Indikator und Haltbarkeit“ im Internet:

- www.food-presse.de
- www.pigpool.de
- www.de.news.yahoo.com
- www.Fleischernet.de
- www.netzeitung.de
- www.Bildung.t-online
- newsfeed.medien-zentrum.de
- www.umwelt-presse.de
- handwerk.de
- www.campus-web.de
- idw-online.de
- www.bonnaparte.de
- www.fleischernetz.de
- www.talkingfood.de
- www.medwell24.at/CDA_Master
- www.br-online.de
- www.newswasher.com
- www.oe-journal.at/Xmain
- www.expeditionzone.com
- www.ratio2000.de
- www.oe.tieraerztekammmer.at/pnews.htm
- news.agrar.de
- www.sciberia.de
- www.getwellness.ch/index

Interviews im Radio:

- WDR 5 (Prof. Dr. B. Petersen, Dr. S. Knura-Deszczka)
- WDR (Dr. S. Knura-Deszczka, Judith Kreyenschmidt)
- WDR 2 (Judith Kreyenschmidt)
- Radio Berlin (Prof. Dr. B. Petersen)
- Deutschlandfunk (Judith Kreyenschmidt)

13 Liste über Posterpräsentationen, Vorführungen und Demonstrationen

„Qualität durch Frische“ Lebensmittel: Schweinefleisch

Poster im Rahmen der Präsentation: „Verbraucherschutz durch Agrarforschung – Beiträge zur Lebensmittelsicherheit und Qualität“ auf dem Münsterplatz in Bonn 25.05.-26.05.2001

KREYENSCHMIDT J., REICHSTEIN W. (2002)

1. Produktbegleitende Frischeüberwachung

2. Zeit- Temperatur- Indikatoren

Poster im Rahmen der 2. „Frische- Logistik- Tagung“

10.10.2002, Krefeld

14 Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Einsatzmöglichkeiten eines noch in der Erprobungsphase befindlichen TTI (Food Freshness Label) und eines bereits auf dem Markt verfügbaren TTI zu überprüfen. Dazu wurde parallel der Frischeverlauf von Geflügel- und Schweinefleisch charakterisiert, um im Vergleich mit ausgewählten Frischeparametern den Einsatz des TTI als produktbegleitende Qualitätskontrolle in der Fleischwirtschaft zu konkretisieren. Die im Labormaßstab gewonnenen Daten waren die Basis für die Modellerstellung zur Berechnung der Verderbskinetik des Lebensmittels und der Entfärbekinetik der TTIs

Es wurden für Fleischuntersuchung 137 Zeitreihenmessungen durchgeführt, für die TTIs 300. Jede Zeitreihenmessung bestand dabei aus ca. 10 Einzelmessungen.

Die Beurteilung der Eignung der Parameter bezüglich ihrer Aussagekraft erfolgte durch Vergleich mit der sensorischen Bewertung. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass die sensorischen und mikrobiologischen Parameter gut korrelieren und somit als Frischeparameter geeignet sind. Auch bei den Integratoren wurden geeignete Größen (a^* -Wert, Reflexion) ermittelt, durch die sich der Entfärbeprozess objektiv beschreiben lässt.

Sowohl beim Lebensmittel als auch bei den TTIs konnte der Frischeverlust und das Entfärbeverhalten über das Arrhenius-Modell beschrieben werden. Die Aktivierungsenergien der Integratoren liegen leicht über denen des Frischeverlustes der untersuchten Lebensmittel. Die Abweichungen befinden sich jedoch im Toleranzbereich, der laut Literaturangaben mit ± 5 kcal/mol angegeben wird.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Modellerstellung in Form von Temperatur-Zeit-Funktionen eine gute Möglichkeit bietet den Frischeverlauf von Fleisch und das Entfärbeverhalten der Integratoren zu simulieren. Beim Vergleich der Verderbs- mit der Entfärbekinetik über die Temperatur-Zeit-Verläufe, zeigen sich beim Schweinefleisch und TTI große Übereinstimmungen beim Integrator Bayreuth/Haifa. Beim Geflügelfleisch zeigt sich eine gute Korrelation des Entfärbeprozesses des DNBP-Integrators mit dem Verderb des Fleisches über weite Temperaturbereiche.

Sowohl das Arrhenius-Modell als auch die Temperatur-Zeit-Funktionen bestätigen grundsätzliche Eignung der untersuchten Integratoren zur Frischeüberwachung von Schweine- und Geflügelfleisch. Kleinere Abweichungen zwischen Entfärbeverhalten des TTIs und dem Frischeverlust können beim DNBP-Integrator zum einen über die Länge der Bestrahlungszeit zum anderen über die Abwandlung des DNBP (deuterieren) korrigiert werden.

Durch Zeit-Temperatur-Integratoren ist somit eine Kontrolle von spezifischen temperaturabhängigen Prozessen, die mittels des HACCP-Konzeptes überwacht und letztendlich beherrscht werden sollen, denkbar.