**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 84 (1993)

Heft: 2

**Artikel:** Einfluss der Lichtdurchlässigkeit der Verpackung auf die Haltbarkeit von

Milch und Milchprodukten - eine Übersicht = Influence of light

transmittance of packing materials on the shelf-life of milk and dairy

products - a review

Autor: Bosset, J.O. / Gallmann, P.U. / Sieber, R.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-982131

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF: 11.12.2025** 

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Einfluss der Lichtdurchlässigkeit der Verpackung auf die Haltbarkeit von Milch und Milchprodukten – eine Übersicht\*

Influence of Light Transmittance of Packing Materials on the Shelf-Life of Milk and Dairy Products – a Review

J.O. Bosset, P.U. Gallmann und R. Sieber Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern

### Einleitung

Lebensmittel gelangen in den meisten Fällen nach der Gewinnung nicht direkt zum Verzehr. Häufig werden sie zu weiteren Endprodukten verarbeitet, gelagert und dann über weite Strecken zum Konsumenten transportiert. Um die Lebensmittel vor dem Verderb zu schützen, werden sie u. a. verpackt. Dabei müssen sie vor qualitätsmindernden chemischen, biochemischen, physiko-chemischen, bakteriologischen oder mechanischen Einflüssen geschützt werden (Abb. 1). Zusätzlich hat die Verpackung noch andere Funktionen auszuüben, wie z. B. die Füllgutaufnahme und die Produkteinformation (Blickfang, Werbung). Unter diesen Funktionen ist der Schutz der Lebensmittel gegenüber Licht vor allem während der Lagerung und dem Vertrieb sehr wichtig. Für Lebensmittel stehen verschiedene Verpackungsmaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Verfügung wie beispielsweise Karton, Papier, Glasbehälter, Metallverpackungen in Form von Dosen, Aluminium-Kunststoff-Verbundfolien oder Kunststoffbeutel und -becher.

Lebensmittel und Getränke reagieren auf die Einwirkung von natürlichem und künstlichem Licht unterschiedlich (1). Milch und Milchprodukte können wegen ihrer Zusammensetzung als Modelle zu einem grundsätzlichen Studium der Lichtempfindlichkeit benutzt werden (2–8). Die Lichtempfindlichkeit hängt im wesentlichen von der Zusammensetzung des Lebensmittels ab. Insbesondere der Gehalt

Erweiterte Fassung eines am IDF-Seminar «Protein and fat globule modifications by heat treatment, homogenization and other technological means for high quality dairy products» in München (25.–28. August 1992) gehaltenen Referates (P.U. Gallmann) sowie eines in Pouzaugues (7./8. Oktober 1992) im Rahmen des Kolloquiums über «Conditionnement alimentaire – 2 défis: innovation et environnement» vorgetragenen Referates (J.O. Bosset)

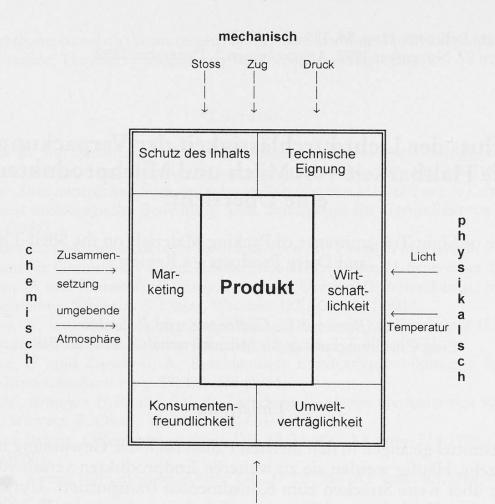


Abb. 1. Anforderungsprofil an und Einflüsse auf die Verpackung und das Füllgut

Mikroorganismen

mikrobiologisch

an Riboflavin, das als Photosensibilisator wirkt, ist von Bedeutung, ebenso Schwefelverbindungen, Antioxidantien, Schwermetalle und Fett. Weiter wichtig sind aber auch Faktoren wie

- der im Produkt gelöste oder im Kopfraum zur Verfügung stehende Sauerstoff und das Verhalten der Verpackung gegenüber diesem Gas,
- die Temperatur des Produktes,
- die Belichtungsdauer sowie die Intensität und das Spektrum der Lichtquelle,
- die Lichtdurchlässigkeit der Verpackung, die das Energieniveau für die Reaktionen der Photooxidation bestimmt,
- die Licht-Reflektion, -Transmission und -Absorption des Produktes.

Die Neigung zu lichtbedingten Qualitätsmängeln wird durch weitere Faktoren wie Jahreszeit (im Winter grössere Empfindlichkeit), Homogenisierung der Milch und Kühllagerung der Rohmilch sowie der verpackten Produkte verstärkt (2).

Bei lichtundurchlässigen Lebensmitteln und Getränken laufen infolge der relativ geringen Eindringtiefe der Einstrahlung in solchen Medien, insbesondere bei festen Strukturen, photochemische Reaktionen praktisch nur an der Oberfläche ab.

Milch und Joghurt nature haben eine vergleichbare Struktur. Von diesen unterscheiden sich jedoch Joghurt mit Zutaten infolge der unterschiedlichen Wirkung der Pigmente, Farbstoffe und natürlichen Antioxidantien.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die von den Autoren teilweise in Zusammenarbeit mit Kollegen der Firma Nestlé in Lausanne und Vevey in verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate über den Einfluss des Lichtes auf Milch und Milchprodukte zusammenzustellen (9–24) und diese durch neuere Untersuchungen und Angaben aus der Literatur zu ergänzen. Andere Lebensmittel wie beispielsweise Orangensaft (25), Bier (26), Tee (27), Champagner (28), Sake (29), Zitronenöl (30) wurden ebenfalls eingehend auf Lichteinflüsse untersucht.

Obschon der Konsument den ökologischen Aspekten der verschiedenen Verpackungsmaterialien heute weit mehr Beachtung schenkt, werden solche Fragen im Rahmen dieser Arbeit nicht direkt behandelt, sondern nur deren Auswirkungen berücksichtigt. Sie sind jedoch bei der endgültigen Wahl eines Verpackungsmaterials neben den technischen (Gas- und Lichtdurchlässigkeit), technologischen und ökonomischen Aspekten in Betracht zu ziehen (Abb. 1).

## Einfluss einiger physiko-chemischer Parameter

Sichtbares Licht liegt im Wellenlängenbereich von 380 bis 750 nm (Tabelle 1) und ultraviolettes (UV) Licht zwischen 200 und 380 nm. Im Rahmen dieser Arbeit ist theoretisch das ganze Emissionsspektrum der Lichtquelle, das heisst der sichtbare Teil und der UV-Bereich, zu beachten. Die Vorgänge, die im UV-Bereich ablaufen können, müssten überdies prioritär behandelt werden, da dieses Gebiet in bezug auf photoinduzierende Reaktionen energiereicher ist. Diese Energien sind genügend hoch, um verschiedene Bindungen zu spalten (Tabelle 2). Tatsächlich wird aber dieser Teil des Spektrums eventuell mit Ausnahme einiger hochintensiver Spektrallinien des in den Fluoreszenzröhren vorhandenen Quecksilbers von der Verpackung (Glas, Polystyrol, Polyethylen, Polyethylenterephthalat) praktisch vollständig absorbiert. Dies wird als «cut-off» des Verpackungsmaterials bezeich-

Tabelle 1. Sichtbares Spektrum und dessen Farben

reflektierter Wellenlängenbereich (nm)	sichtbare Farbe	absorbierte Farbe (komplementär)
380–440	violett	gelbgrün
440–480	blau	gelb
480–490	grünblau	orange
490–500	blaugrün	rot
500–560	grün	purpur
560–580	gelbgrün	violett
580-600	gelb	blau
600–620	orange	grünblau
620–750	rot	blaugrün

Tabelle 2. Energie von chemischen Bindungen und verschiedenen Wellenlängen (7)

	Bindungen	in Molekülen (kcal/n	nol)	Well	enlänge (nm)	Energie (kcal/mol)
С-Н	99	C-C	83	Trais v	750-400	38-74
N-H	93	C=C	146		400	71
О-Н	111	C≡C	200	Hg	313	91
S-H	83	C-N	73		285	100
P-H	76	C=N	147	H	254	112
N-N	39	C-O	213		200	142
N=N	100	C=O	176-192			
0-0	35	C-S	65	The prices		
S-S	54			Maria Ba		
Intermole	kulare Bindun	gen				
Wassersto	ffbindungen		3–10			

net. Deshalb schafft vor allem der Beginn des sichtbaren Spektrums (420 bis 520 nm) grosse Probleme, besonders bei Anwesenheit von Riboflavin (siehe schraffierte Zonen in Abbildungen 2–6).

### Emissionsspektrum des Sonnenlichtes

Das Emissionsspektrum des Sonnenlichtes (natürliches Licht) ist sehr breit, homogen und reich an hohen Energien sowohl im ultravioletten wie auch im sichtbaren Bereich (Abb. 2). In bezug auf ihren Photoabbau sollten Milch und Milchprodukte deshalb niemals, und sei es auch nur einige Minuten, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden. Im Gegensatz dazu ist die Situation bei Fluoreszenzröhren (künstliches Licht) weniger kritisch.

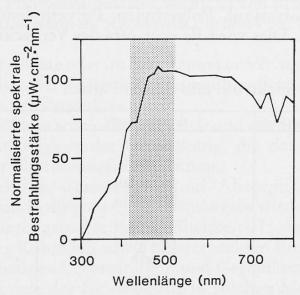


Abb. 2. Emissionsspektrum des Sonnenlichtes (31)

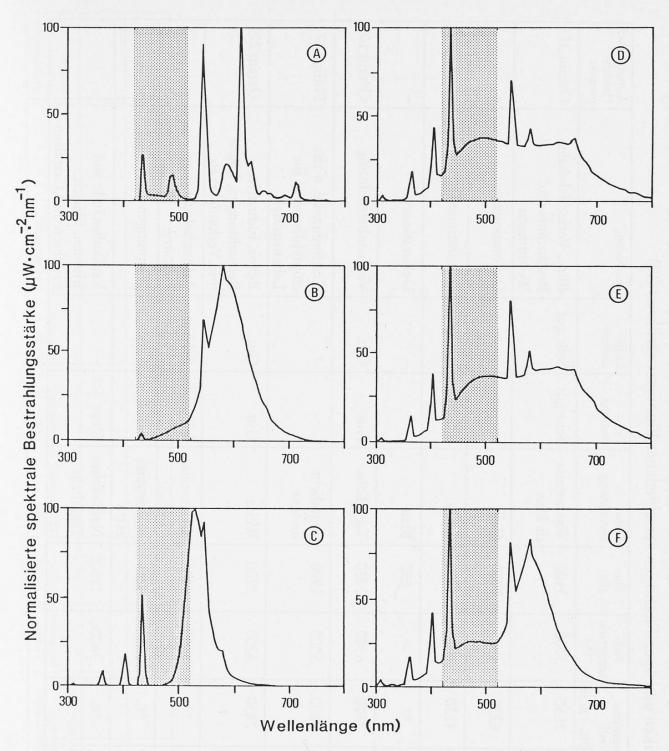


Abb. 3. Emissionsspektrum einiger kommerzieller Fluoreszenzröhren (10)

- A Philips 83/36 W weiss
- B Philips 16/40 W gelb
- C Philips 17/40 W grün
  D Philips 55/40 W Tageslicht
- Osram 19/40 W Tageslicht E
- F Philips 33/40 W weiss

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., Band 84 (1993)

Tabelle 3. Charakteristiken und Spezifikationen verschiedener Fluoreszenzröhren (10)

Röhre	Marke, Typ und Stärke	(μW/	ngsstärke cm²)*  380–700 nm	Farb- temperatur (K)	Flux (lm)	Farb- bezeichnung	Farb- ausbeute	Licht- ausbeute	Anwendung	Aequivalentes Handels- produkt
A	Philips 83/36 W	370	2630	3000	3400	Warmweiss de luxe	Sehr gut	Sehr gut	Büro, Verkaufslokale, Restaurants und Wohnungen	Osram 31
В	Philips 16/40 W	190	6220	_	2000	Gelb		_	Dekorationen	_
С	Philips 17/40 W	470	4120	_	3300	Grün	- 4	_	Dekorationen	_
-	Philips 18/40 W	**	**	7-	650	Blau		_	Dekorationen	_
D	Philips 55/40 W	2200	7300	6500	2020	Tageslicht	Gut	Gut	Vitrinenbeleuchtung	Osram 10
Е	Osram 19/40 W	2120	8200	5000	1900	Tageslicht de luxe	Ī	_	Konferenzsäle, nicht empfehlenswert für Lebensmittel	Philips 47
F	Philips 33/40 W	1950	7830	4200	3200	Weiss	Gut	Gut	Büros, Industrie, Beleuchtungen, Lager und Verkaufslokale	Osram 20
	Philips 29/40 W	**	**	3000	3100	Warmweiss	Schwach	Erhöht	Aussenbeleuchtung, Industrie	-
7 A	Philips 82/36 W	**	**	2550	3250	Warmweiss extra	_	_	Wohnungen	-
- 8	Thorn NX/40 W	**	**	3600	1750	Natürliches Tageslicht	Gut	_	Verkaufsstände von Blumen, Fleisch, Früchten und Gemüsen	-

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Röhre	Marke, Typ und Stärke	Belichtur (µW/ 400–500 nm		Farb- temperatur (K)	Flux (lm)	Farb- bezeichnung	Farb- ausbeute	Licht- ausbeute	Anwendung	Aequivalentes Handels- produkt
-	Thorn KR/40 W	**	**	4000	2000	Tageslicht	Sehr gut	_		
-	Thorn TD/40 W	**	**	6500	2410	Tageslicht Tropen	-			-

auf 10 aufgerundet wurde nicht gemessen

## Emissionsspektren der Fluoreszenz-Röhren

Abbildung 3 zeigt die Emissionsspektren einiger im Handel häufig verwendeter Fluoreszenzröhren. In Tabelle 3 werden ihre wichtigsten Charakteristiken und die von den Herstellern vorgeschlagenen Anwendungsgebiete zusammengefasst. Die Fluoreszenzröhren, die ein polychromatisches Licht (weiss) aussenden, lassen sich in zwei grosse Gruppen unterteilen:

 Die sogenannten «weisswarmen» Fluoreszenzröhren emittieren vor allem im gelben, orangen, roten und nur schwach im violetten, blauen und grünen

Bereich.

- Die sogenannten «kaltweissen» Fluoreszenzröhren sind im blau-grünen

Bereich energiereich.

Wegen ihrer energiereichen Emission wird von einer Verwendung der «kaltweissen» Fluoreszenzröhren für die Beleuchtung von Schaufenstern, Vitrinen und Lagerräumen, die für photoempfindliche Lebensmittel und besonders für Milchprodukte vorgesehen sind, abgeraten. Dies ist auf ihre Absorption des sichtbaren Lichtes (dritte Absorptionsbande des Riboflavins im blau-grünen Spektralbereich, ungefähr bei 444 nm) zurückzuführen. Verschiedene Emissionslinien (Quecksilberdampf) weisen beispielsweise die Fluoreszenzröhren Philips 33 auf, drei davon befinden sich bei 366, 405 und 436 nm und fallen mit den Absorptionsbanden des Riboflavins zusammen (18) (siehe unter Absorptionsspektrum des Riboflavins).

## Beleuchtungsstärken in Vitrinen

Die in eigenen Versuchen verwendete Beleuchtungsstärke von 2000 lx entspricht in etwa den Verhältnissen, wie sie in Vitrinen gemessen wurden, in denen die Milch dem Konsumenten angeboten wird (unveröffentlichte Resultate) und wie sie in der Literatur angegeben werden. So betrug im Jahre 1974 die mittlere Beleuchtungsstärke in Vitrinen von 105 Supermarktgeschäften 2000 lx, wobei 58% der Milch nach 24 Stunden noch unverkauft war (5). In drei anderen Studien variierte die Beleuchtungsstärke in Milchvitrinen zwischen 269 und 5380 lx (32), in 19 Geschäften zwischen 110 und 4950 lx (33) und in 4 Geschäften zwischen 129 und 4304 lx (34).

## Lichtdurchlässigkeit der Verpackung

Wie die Lichtquellen muss auch die Verpackung sorgfältig gewählt werden. Die Transmission der blau-grünen Banden ist wenn möglich vollständig zu vermeiden, indem man rot-braun eingefärbte Materialien verwendet, wenn eine gewisse Sicht-durchlässigkeit für eine verlockendere Präsentation des Füllgutes erwünscht ist. Die prozentualen Werte für die Transmission differieren bei den für Milch eingesetzten Verpackungsmaterialien (Tabelle 4). In Abbildung 4 sind die Transmissionsspektren von fünf für pasteurisierte Milch in der Schweiz überprüften Verpak-

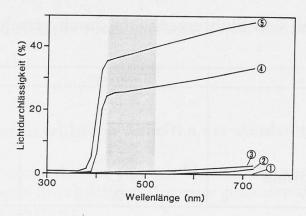


Abb. 4. Durchlässigkeit von üblichen Verpackungsmaterialien für pasteurisierte Milch (Beutel) (24)

- 1 Kunststoffolie mit Lichtschutz (schwarz)
- 2 Kartonfolie ohne Alu-Folie
- 3 Kunststoffolie mit Lichtschutz (braun)

4 und 5 Kunststoffolien ohne zusätzlichen Lichtschutz

Diese Spektren wurden von der EMPA, Dübendorf, im Auftrage der Toni-MIBA Produktions AG, Zürich, aufgenommen. Wir danken den Herren Dr. M. Morgenthaler und A. Speck für die freundliche Erlaubnis, diese Spektren hier abzudrucken.

kungsmaterialien aufgeführt. Dabei handelt es sich um vier verschiedene Kunststoffolien, von denen zwei mit einer Lichtbarriere (braun oder schwarz) versehen

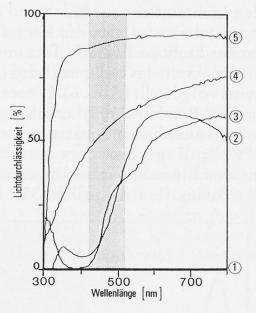


Abb. 5. Durchlässigkeit von üblichen Verpackungsmaterialien für Joghurt (12)

- 1 kartoniertes Polystyrol
- 2 braunes Glas
- 3 braunes Polystyrol
- 4 ungefärbtes Polystyrol
- 5 ungefärbtes Glas

Tabelle 4. Transmission von Fluoreszenzlicht durch verschiedene Milchverpakkungen (5)

Verpackungsmaterial	Dicke (mm)	Transmission (%)
Klares Bleiglas	3,4	91
Polykarbonat, klar	1,5	90
Polykarbonat, gefärbt	1,5	75
Polyethylen, Einweg	0,5	70
Polyethylen von hoher Dichte	1,7	57
Unbedruckter Faserstoff	0,7	4

sind, und um eine Kartonfolie ohne Alu-Folie. (Keines dieser fünf Verpackungsmaterialien kann für UHT-Milch eingesetzt werden, da ihre Permeabilität gegen- über Sauerstoff viel zu hoch ist.) Abbildung 5 zeigt die Transmissionsspektren verschiedener für Joghurt (Behälter von 180 g) verwendeter Verpackungsmaterialien: durchsichtiges ungefärbtes Glas, braun-rot gefärbtes Glas, durchsichtiges ungefärbtes Polystyrol, ebenfalls braun-rot gefärbtes Polystyrol und kartoniertes Polystyrol.

## Absorptionsspektrum des Riboflavins

In der Diskussion um den Lichteinfluss auf Milch und Milchprodukte stellt das Riboflavin den entscheidenden Inhaltsstoff dar. Zur Vervollständigung des Kapitels über die Emissionsspektren der Lichtquellen, die Transmissionsspektren der Verpackung und die Absorptionsspektren des Füllgutes wird nachfolgend das Absorptionsspektrum des Riboflavins vorgestellt (Abb. 6). Dieses Vitamin besitzt mehrere Absorptionsbanden, die im UV-Bereich ihre Maxima zwischen 223 und 268 nm sowie 359 und 375 nm und im sichtbaren Spektrum zwischen 446 und 475 nm aufweisen. Innerhalb des Wellenlängenbereiches von 350 bis 520 nm, der im allgemeinen kritisch ist, sind vor allem die Wellenlängen zwischen 415 und 455 nm für die Schädigung des Riboflavins verantwortlich (35). Bei diesen Wellenlängen

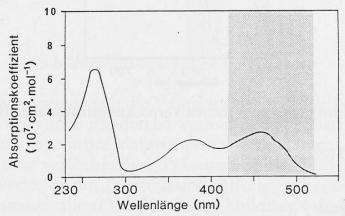


Abb. 6. Absorptionsspektrum von Riboflavin (18)

kann auch ein lichtinduzierter Nachgeschmack (off-flavor: «Lichtgeschmack») entstehen (1).

### Beschreibung der in früheren Arbeiten verwendeten Bedingungen

Die anschliessend beschriebenen eigenen Untersuchungen wurden bei folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt (für eine genauere Beschreibung wird auf die Originalliteratur verwiesen):

I) Milch und verschiedene Milchprodukte: 500 ml in Klarglas-1-Liter-Petrischalen, Belichtung mit «kaltweissen» Fluoreszenzröhren Philips TL 33/40 W (20000 lx) bei Raumtemperatur bis zu 6 Stunden (9),

II) Joghurt nature: 180 g, abgefüllt in 5 verschiedene Verpackungen (ungefärbtes Glas, braunes Glas, ungefärbtes Polystyrol, braunes Polystyrol, kartoniertes Polystyrol), Belichtung mit denselben Fluoreszenzröhren (2000 lx) während

22 Tagen bei ca. 8 °C (täglich 12 Stunden Belichtung) (12),

III) Joghurt mit verschiedenen Zutaten (Erdbeer, Schokolade, Mokka und nature als Kontrolle): 180 g, abgefüllt in 2 verschiedene Verpackungen (braunes Glas, ungefärbtes Polystyrol), Belichtung mit den obenerwähnten Fluoreszenzröhren (2000 lx) während 21 Tagen bei ungefähr 7 °C (täglich 12 Stunden Belichtung) (20),

IV) pasteurisierte Vollmilch, abgepackt in weissen, schwach lichtdurchlässigen Schlauchbeuteln (ohne Lichtschutz): Belichtung mit den obenerwähnten Fluoreszenzröhren (2000 lx) während 5 Tagen bei 4 °C (täglich 12 Stunden Belich-

tung) (21),

V) Vollmilch, homogenisiert und pasteurisiert unter verschiedenen Druck- und Temperatur-Bedingungen, abgefüllt in Serumglasflaschen mit 250 ml Kopfraumvolumen: Belichtung mit «warmweissen» Fluoreszenzröhren Philips

58/33 W (750 lx) während 20 Stunden bei 4 °C (22),

VI) Butter: Belichtung mit einer «Kaltlicht»-Fluoreszenzlampe Philips TL 33/40W von 2300 lx während 2 Wochen (10 Stunden pro Tag) und Dunkellagerung während weiteren 2 Wochen bei 8 °C. Die Referenzproben wurden im Dunkeln während 4 Wochen bei 8 °C, während 3 Wochen bei –18 °C oder während 1 Woche bei 8 °C aufbewahrt (36).

### Auswirkungen der Lichtexposition auf Milch und Milchprodukte

Im folgenden wird der Einfluss des Lichtes auf verschiedene Inhaltsstoffe und andere Messgrössen von Milch und Milchprodukten beschrieben. Etliche Übersichtsartikel zu diesem Thema existieren bereits (1, 4, 5, 7, 37, 38). Verschiedene

Tabelle 5. Absorptionsmaxima verschiedener Vitamine (39)

Vitamin	Lösungsmittel	$\lambda_{max}$ in nm	Bemerkungen
A	Isopropanol Cyclohexan	326 328	
β-Carotin	Cyclohexan	ca. 456 und 484	le seminorios d
D	alkoholische Lösung	265	
Tocopherol	alkoholische Lösung	292	Minimum bei 255 nm
$K_1$	Cyclohexan	243, 249, 261, 270	Minima bei 254 und 285 nm
Ascorbinsäure	stark saure Lösung bei neutraler Reaktion	ca. 245 365	r film Vernackungs
$B_1$	in 0,1 mol/l Salzsäure	200–300 ca. 245	pH-abhängig
B <sub>2</sub>	in 0,1 mol/l Salzsäure	223, 267, 374, 444	
B <sub>6</sub>	wässrige Lösung saurer Bereich neutraler Bereich alkalisches Milieu	291 245 und 324 309	pH-abhängig
B <sub>12</sub>	wässrige Lösung	ca. 278, 361, 550	als Komuoller 186
Nicotinsäure	wässrige Lösung	ca. 261	pH-abhängig
Folsäure	0,1 mol/l Natronlauge	256, 283, 365	pH-abhängig

Inhaltsstoffe von Lebensmitteln wie Vitamin A, Carotin, Vitamin B<sub>12</sub>, Vitamin D, Folsäure, Vitamin K, Vitamin B<sub>6</sub>, Riboflavin, Tocopherole, Tryptophan und ungesättigte Fettsäuren sind lichtempfindlich. Einige von ihnen werden in den nächsten Abschnitten eingehender behandelt.

### Einfluss des Lichtes auf die Vitamine

Vitaminverluste sind in Lebensmitteln unerwünscht, da diese Nährstoffe lebensnotwendig sind. Die Vitamine reagieren unter anderem aufgrund ihrer Absorptionsspektren (Tabelle 5) in unterschiedlichem Masse auf Licht. Dem Riboflavin muss wegen seiner dritten Absorptionsbande in sichtbarem Licht (Abb. 6) besondere Beachtung geschenkt werden. Es wird deshalb in einem besonderen Abschnitt diskutiert. Nebenbei ist zu bemerken, dass das Vitamin D durch die UV-Beleuchtung der Milch angereichert wird (40), was schon in den zwanziger Jahren vor allem in den USA ausgenützt wurde (41).

Tabelle 6. Einfluss des Lichtes auf den Vitamin-A-Gehalt der Milch

Milch	Vitamin A	Träger	Behälter	Lichtbe- dingungen	Verluste in %	Referenz
Vollmilch Milch 2% Fett Magermilch	nativ zugesetzt		Plastik	30 h, 2200 lx	32 73 96	deMan (45)
Vollmilch Milch 2% Fett Magermilch	Retinyl- palmitat		Karton	48 h, 1614 lx	43 47 55	Gaylord et al. (50)
Magermilch	Retinyl- palmitat	Butteröl Kokosnussöl Maisöl Erdnussöl	Glas	96 h, 1614 lx	~40 ~40 ~80 ~70	Zahar et al. (48)
Milch 2% Fett	inera al u(2) des glados y al adosen	Butteröl Kokosnussöl Maisöl Erdnussöl	rang ang dalam sa er Milob everlage	ra aldra catives r ataloris	~30 ~30 ~60 ~70	Zahar et al. (48)
Milch	Retinyl- palmitat R. als Konzentrat	Butteröl	Glas	32 h, 4300 lx	~60 ~95	Bartholomew et al. (46)
Magermilch	fettlöslich wasserl.		Poly- ethylen	72 h, 1076 lx	58 69	Fellman et al. (49)
Milch 2% Fett	fettlöslich wasserl.				35 26	Fellman et al. (49)

#### Milch

In offener pasteurisierter Milch nahm bei einer Beleuchtung mit einer «kaltweissen» Fluoreszenzlampe vom Typ Philips 33 (vom Hersteller für Langzeit-Belichtungen empfohlen) die Konzentration der Vitamine A, B<sub>6</sub> und E ab. Dabei verringerte sich beispielsweise der Vitamin-A-Gehalt nach 6 Stunden Beleuchtung um etwa die Hälfte (9). Dass Vitamin A und sein Vorläufer β-Carotin sehr lichtempfindlich sind, haben für Milch Sinha (42), Hedrick und Glass (43), Sattar et al. (44) und deMan (45) gezeigt. Dabei wurde das β-Carotin in Milchfett durch Belichtungen mit Wellenlängen unterhalb von 465 nm zerstört. Vitamin-A-Verluste traten bei Wellenlängen unter 415 nm auf, weniger ausgeprägt zwischen 415 und 455 nm (44). Es zeigte sich auch, dass der Milch zugesetztes Vitamin A gegenüber Lichteinwirkung empfindlicher ist als natürlich vorhandenes Vitamin A (45, 46). Dabei kann β-Carotin den lichtbedingten Abbau des Vitamins A vermindern (47). Zudem spielen der Träger wie auch die Verabreichungsform des Vitamins A eine gewisse Rolle (Tabelle 6). Im weiteren erhöhten sich mit steigender Beleuchtungs-

stärke die Vitamin-A-Verluste, jedoch erhöhten sich bei einer Verdoppelung der Beleuchtungsstärke die Verluste nicht linear (50).

Beim Vitamin B<sub>1</sub> hatte Ford (51) keine sonnenlichtbedingten Verluste in sterilisierter Milch festgestellt. Ferretti et al. (52) fanden in UHT-Milch, die bei indirektem Licht während 90 Tagen gelagert wurde, nur geringe lichtbedingte Verluste von etwa 10% gegenüber der Lagerung im Dunkeln. Dagegen haben Mohammad et al. (53) nach sechsstündiger Aufbewahrung von roher Milch unter Fluoreszenz- und unter Sonnenlicht Thiaminverluste von bis zu 40% festgestellt, wenn gleichzeitig noch Sauerstoff vorhanden war. Die Belichtung einer Thiaminlösung bei 254 nm mit einer Quecksilberdampflampe während 5 Tagen führte zur Bildung verschiedener geruchsaktiver Komponenten (54). Das Verhalten von Vitamin B<sub>1</sub> in Milch gegenüber Licht wurde in einer kürzlich erschienenen Übersicht behandelt (23).

Die Folsäure veränderte sich in homogenisierter Milch, die in Karton, Kunststoffkrug oder lichtdurchlässigen Beuteln während 48 Stunden mit Fluoreszenzlicht von 2160 lx bestrahlt wurde, nicht signifikant (55). In sterilisierter, mit CO<sub>2</sub> begaster oder mit Luft gesättigter Milch hatte das Sonnenlicht neben den Einflüssen der Erhitzung weitere Folsäureverluste zur Folge. Sonnenlicht verminderte ebenfalls den Vitamin-B<sub>6</sub>- wie auch den Vitamin-B<sub>12</sub>-Gehalt, nicht aber den Gehalt an Biotin und Nicotinsäure (51).

Die Photolyse von Vitamin C in Milch wurde in der Literatur bereits mehrmals beschrieben. Dabei zeigten sich je nach Lichtquelle, Expositionsdauer und -intensität, Verpackungsmaterial, eventueller Anwesenheit von Metallen (56) unterschiedliche Vitamin-C-Verluste (57–66; siehe Tabelle 7 in 22). Bei Tageslichtexposition sank der Ascorbinsäuregehalt in pasteurisierter Vollmilch nach 30 Minuten um etwa 90%. Bei den Fluoreszenzröhren ist die Lichtfarbe für das Verhalten des Vitamins C in Milch ausschlaggebend. So sind die Verluste bei zunehmend «wärmerer» Lichtfarbe geringer (62). Mit geeignetem Verpackungsmaterial, welches die Sauerstoffdurchlässigkeit beeinflusst, kann der Abbau der Ascorbinsäure in lichtexponierter Milch verzögert werden (Tabelle 7), da in Anwesenheit von Spuren von gelöstem Sauerstoff der Abbau viel schneller verläuft. Die lichtbedingten Ascorbinsäureverluste lassen sich nach Nordlund (67) als Reaktion erster Ordnung mit folgender Gleichung beschreiben:

Tabelle 7. Gehalt der Milch an Ascorbinsäure und Riboflavin nach 24stündiger Belichtung mit Fluoreszenzlicht in unterschiedlichem Verpackungsmaterial (32)

Verpackungs-	As	scorbinsäure (mg	;/1)	Riboflavin (mg/l)				
material	ohne Belichtung	Belichtung 1080 lx	Belichtung 2160 lx	ohne Belichtung	Belichtung 1080 lx	Belichtung 2160 lx		
Klarer Beutel	12,34	1,12	0,92	1,75	1,36	1,26		
Beutel opak	12,34	10,74	10,22	1,75	1,74	1,73		
Karton	12,57	9,60	8,68	1,82	1,71	1,65		
Plastikkrug	12,34	1,70	1,28	1,80	1,60	1,56		

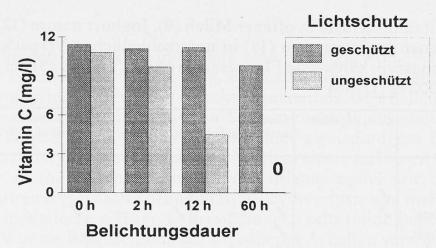


Abb. 7. Vitamin C in pasteurisierter Milch (80 °C/15 s) nach Lichtexposition (Vitrinen-beleuchtung)

$$(-k \cdot t + l \cdot t^2)$$

 $A = A_0 \cdot 10$ 

AO = Ascorbinsäuregehalt vor der Belichtung A = Ascorbinsäuregehalt nach der Belichtung

t = Belichtungsdauer

k und l = Konstanten.

Pasteurisierte Milch, die in Schlauchbeutelpackungen ohne Lichtschutz abgefüllt im Jahre 1990 in der Schweiz in den Verkauf gelangte, enthielt nach einer zwölfstündigen Belichtung mit kalt-weissem Licht über 50% weniger Vitamin C als die Ausgangsmilch oder die Milch in Tetra-Brik (Abb. 7) (21). In weiteren Untersuchungen, bei denen verschieden erhitzte, offene Milch mit einem warmweissen Licht belichtet wurde, ergaben sich nach 20 Stunden Ascorbinsäureverluste von etwa einem Drittel (22).

## Joghurt

In Joghurt nature, das in verschiedenen Verpackungen belichtet wurde, konnten bei den Vitaminen A und B<sub>12</sub> nur bei ungefärbtem Polystyrol lichtbedingte Verluste festgestellt werden (14). Die Ergebnisse sind hier in Tabelle 8 zusammengestellt, für die graphische Darstellung sei auf die Originalliteratur hingewiesen (12, 13).

In den Versuchen über den Einfluss des Lichtes auf Erdbeer-, Mokka- und Schokoladejoghurt wurden nur die beiden Vitamine A und B2 untersucht (18). Sogar nach 18 Tagen Lagerung unter Lichteinwirkung veränderte sich in diesen Joghurtsorten, die in Polystyrol oder braunem Glas gelagert wurden, der Vitamin-A-Gehalt nicht. Für Erdbeerjoghurt muss angenommen werden, dass der zur Färbung verwendete Randensaftextrakt als Barriere oder als Absorptionsmittel gegen das eingestrahlte Licht wirkt, denn das Absorptionsspektrum eines Extraktes mit 1% Betanin zeigt ein Maximum bei 530 nm. In der kritischen Spektralregion von 366 bis 436 nm beträgt die Lichtabsorption zwischen 25 und 40% der maximalen Absorption. Bei den Mokka- und Schokoladejoghurts lässt sich die Stabilität

Tabelle 8. Vitaminverluste in offener Milch (9), Joghurt nature (12) und verschiedenen Joghurtsorten (18) in unterschiedlichen Verpackungen. Belichtungstyp: kaltweisse Fluoreszenzröhren (Philips 33) bei 20 000 (9) bzw. 2000 lx (12, 18)

Vitamin	Glas, ungefärbt	Glas, braun	eingefärbt	Polystyrol, t ungefärbt		Polyst braun	Polystyrol, braun eingefärbt		Polystyrol mit Karton- ummantelung	
Vitamin A  Milch past. Jogh. nature Erdbeerjogh. Mokkajogh. Schokoladej.	/ - / -	1111	_ 0 0 0	1	ins <u>.</u> Seesalts	1	+ 8 1 2	1111	+ - 0 0	
Vitamin E Milch past.	/ _						Air ma cerflisia			
Vitamin B <sub>2</sub> Milch past. Jogh. nature Erdbeerjogh. Mokkajogh. Schokoladej.	✓ — ✓ 0	111	0 — 0 0	1	(c) was glocarded substantial substantial substantial substantial	1	0	1111	0 0 0	
Vitamin B <sub>6</sub> Milch past.	✓ -	191.07 (121.22					Marto. Otto			
Vitamin B <sub>12</sub> Jogh. nature	/ _	1	0	1	e process Subsessi			1	0	

<sup>✓ =</sup> Analysen durchgeführt

des Vitamins A damit erklären, dass die in Kaffee und Kakao natürlich vorhandenen Antioxidantien ebenfalls als Inhibitoren gegen die Lichtoxidation wirken. Dies zeigt sich auch am geringen Gehalt an Peroxiden in diesen Produkten (16).

### Einfluss des Riboflavins und Einfluss des Lichtes auf das Riboflavin

Aufgrund verschiedener Untersuchungen muss das Vitamin B<sub>2</sub> als das lichtempfindlichste Vitamin und als Photosensibilisator der Milch und der Milchprodukte bezeichnet werden (9, 35, 62, 67–75).

<sup>+ =</sup> Zunahme

<sup>0 =</sup> keine Veränderung

<sup>- =</sup> schwache Abnahme

<sup>— =</sup> starke Abnahme

Die lichtinduzierten Riboflavinverluste sind abhängig vom Wellenlängenbereich, von der Intensität der Lichtquelle, der Expositionsdauer und -temperatur sowie der Lichtdurchlässigkeit des Verpackungsmaterials. Dies haben verschiedene Untersuchungen unter Verwendung von Sonnen- oder Fluoreszenzlicht gezeigt (76-96; siehe Tabelle 5 in 24). Bereits nach einer zweistündigen Exposition an Sonnenlicht sinkt der Riboflavingehalt von Milch in einem farblosen Glas um mehr als die Hälfte ab (62). Eine Belichtung von offener pasteurisierter Milch mit Fluoreszenzröhren ergab nach 7 Stunden Riboflavinverluste von mehr als 75% (9). Jedoch hatten in weiteren eigenen Untersuchungen sehr milde Belichtungsbedingungen (siehe V unter Beschreibung der in früheren Arbeiten verwendeten Bedingungen) in thermisch verschieden behandelter und unterschiedlich homogenisierter Milch nur geringfügige Auswirkungen auf den Riboflavingehalt (24). Demgegenüber war in den neu eingeführten, noch ohne Lichtschutz versehenen Schlauchbeutelpackungen der Riboflavingehalt der Milch nach einer Belichtungsdauer von 60 Stunden um etwa 20% tiefer als in Tetra-Brik (21). Auch die Wahl des Verpakkungsmaterials beeinflusst die Verluste von Riboflavin in belichteter Milch (Tabelle 7). Nach Nordlund (67) folgt die Photolyse des Riboflavins bei einer Beleuchtungsstärke von 40 000-44 000 lx einer Reaktion nullter Ordnung mit einer mittleren Aktivierungsenergie von 23 kJ • mol<sup>-1</sup> (Temperaturbereich: 10-50 °C). Nach anderen Autoren (35, 50, 70, 97) handelt es sich beim Photoabbau des Riboflavins bei Beleuchtungsstärken von 1620 bis 5400 lx und Temperaturen von 2 bis 25 °C um eine Reaktion erster Ordnung. Wegen der Lichtstreuung der Fettkügelchen geht nach einer 48stündigen Behandlung mit 1614 lx in Vollmilch weniger Riboflavin verloren als in Milch mit 2% Fett oder in Magermilch (50). Die verschiedenen Einflüsse auf das Riboflavin in Milch behandelt eine kürzlich erschienene Übersicht (24).

## Joghurt

Braun eingefärbtes Polystyrol und Glas können das Riboflavin in Joghurt nature vor Lichteinwirkung mindestens teilweise schützen. Die braunen Packungen weisen nämlich bei den Absorptionsbanden des Riboflavins eine minimale Lichtdurchlässigkeit auf (siehe Abb. 5 und 6). Polystyrol mit Kartonummantelung hat selbstverständlich eine noch bessere Schutzwirkung. Dies ist bei ungefärbten Polystyrolbechern nicht der Fall, der Riboflavingehalt des Joghurt nature sank darin nach 18 Tagen Belichtung um etwa 90% ab (14). *Tagliaferri* (18) bestätigte dieses Resultat, jedoch betrug der Riboflavinverlust nach 21 Tagen nur 55%.

In Erdbeerjoghurt, der in einem durchsichtigen farblosen Polystyrolbehälter belichtet wurde, nahm das Riboflavin nach 18 Tagen um etwa die Hälfte ab, dagegen nicht in durchsichtigem braungefärbtem Glas. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Vitamin A scheint also der diesem Joghurt zugesetzte Randensaftextrakt keinen Schutz gegen lichtbedingte Veränderungen des Riboflavins auszuüben. In Mokka- und Schokoladejoghurt, die in den gleichen Behältern belichtet wurden, veränderte sich dagegen der Riboflavingehalt praktisch nicht. Es muss daher ange-

nommen werden, dass die in den Schokolade- und Kaffee-Extrakten vorhandenen Pigmente einen genügenden Lichtschutz ausüben (18).

Käse

Auch Käse kann gegenüber dem Einfluss des Lichtes empfindlich sein: Käse ist eine gute Riboflavinquelle, zudem wird er als Schnittware meist in transparenten Folien verpackt, in den Vitrinen in kleinen Stücken aufbewahrt und länger dem Fluoreszenzlicht ausgesetzt als Milch. Mit dem lichtinduzierten Abbau von Riboflavin in Käse haben sich *Deger* und *Ashoor* (98) befasst. Bei Cheddarkäsen, die Schichtdicken von 0,6 cm, 2,5 cm und 5,1 cm aufwiesen und die während 12 Tagen bei 5 bis 10 °C mit Beleuchtungsstärken von 538, 1614 und 5380 lx belichtet wurden, nahm der Riboflavingehalt mit steigender Beleuchtungsstärke ab. In einer transparenten Verpackungsfolie betrugen die Verluste bei 5380 lx etwas mehr als 40%. Dabei hatte die Foliendicke keinen Einfluss. In Käsen aus dem Handel wurde erstaunlicherweise nach 14 Tagen bei Beleuchtungsstärken von 1076 bis 1829 lx in 3 bis 4,1 cm dicken Cheddar- und Colbykäsen eine unerklärbare Zunahme des Riboflavins festgestellt, in geriebenem und geschnittenem Käse dagegen bei den gleichen Beleuchtungsstärken ein Verlust von 1 bis 12%.

### Einfluss des Lichtes auf die Proteine und die freien Aminosäuren

Licht führt bei den Milchproteinen und den Aminosäuren zu photooxidativen Änderungen (99). Bei den Molkenproteinen kommt es zu einer lichtbedingten Aggregation. Auch ist eine Hydrolyse von Peptiden nach Einwirkung mit Sonnen- und Fluoreszenzlicht möglich. Von den Aminosäuren unterliegen vor allem Methionin, Tryptophan, Cystein, Histidin und Tyrosin photochemischen Veränderungen (12, 13, 99). Dabei entsteht beispielsweise aus dem Methionin das Methional (100) und weitere Schwefelverbindung (101) sowie aus dem Tryptophan Kynurenin und N-Formylkynurenin (102).

Fluoreszenzlicht veränderte die Konzentration an freien und gesamten Aminosäuren in Milch, die in Glas, Kunststoff- oder Faserstoff-Flaschen oder in Pappund Kunststoffbehältern gehalten wurde, nicht (43, 103). Die Molkenproteine  $\beta$ -Laktoglobulin und  $\alpha$ -Laktalbumin veränderten die Zusammensetzung ihrer Aminosäuren nach einer 72stündigen Belichtung mit Fluoreszenzlicht nur wenig, die Immunoglobulinfraktion dagegen wohl (104). In Gegenwart von Riboflavin findet nach der Belichtung von  $\beta$ -Laktoglobulin und  $\alpha$ -Laktalbumin die Bildung von hochmolekularen Proteinfraktionen, eine Hydrolyse von Peptidbindungen (105) sowie die Bildung von Superoxidanionen (106) statt.

### Einfluss des Lichtes auf die Bildung von Peroxiden

Als empfindlicher Indikator für oxidative und photooxidative Veränderungen von Fetten und Ölen wird oft die Peroxidzahl verwendet. Damit wird der Oxidationsgrad der ungesättigten Bindungen der Fettsäuren photometrisch bestimmt. Diese Methode beruht auf der Bildung von Fe<sup>3+</sup>-Farbkomplexen aus Fe<sup>2+</sup> durch die bei der Oxidation von Ölen und Fetten in Lebensmitteln gebildeten Peroxide (107). Diese Substanzen wie auch die Hydroperoxide sind übliche Indikatoren für Aromaveränderungen, wenn sie auch deutlich langsamer und weniger empfindlich als die entsprechenden sensorischen Veränderungen feststellbar sind. Es handelt sich um labile Substanzen, die hauptsächlich Carbonylverbindungen hervorrufen, die für den sogenannten «off-flavor» verantwortlich sind (siehe nächstes Unterkapitel).

### Joghurt

In Joghurt nature veränderte sich die Peroxidzahl unter Lichteinwirkung in Abhängigkeit von den Packungsarten. Mit ungefärbtem Material, vor allem mit ungefärbtem durchsichtigem Polystyrol und in etwas weniger ausgeprägtem Masse mit ungefärbtem Glas, stiegen diese Werte an, während sie bei Dunkellagerung unverändert blieben. In braun gefärbtem Polystyrol traten relativ hohe Werte auf, die wahrscheinlich auf die hohe Sauerstoffdurchlässigkeit dieses Materials zurück-

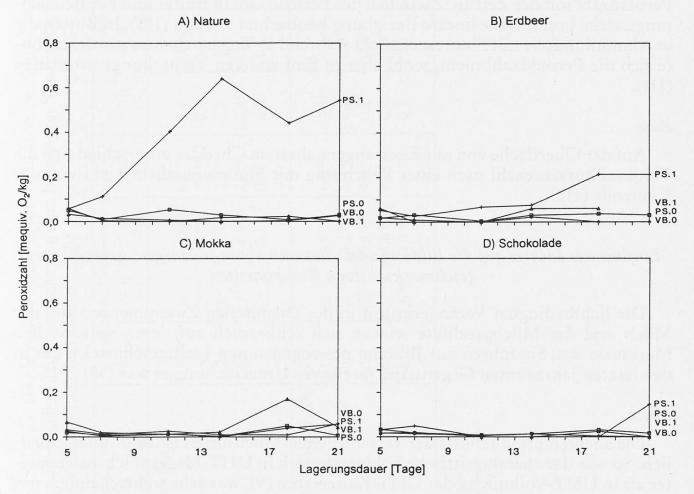


Abb. 8. Peroxidzahl in verschiedenen Joghurts, gelagert unter folgenden Bedingungen: PS.0 = Polystyrol/Dunkel; PS.1 = Polystyrol/Licht; VB.0 = Braunglas/Dunkel; VB.1 = Braunglas/Licht (16)

zuführen sind (12, 13). In Joghurt nature, der in ungefärbtem Polystyrol dem Licht ausgesetzt wurde, erhöhte sich die Peroxidzahl um den Faktor 10 (von 0,06 auf 0,6 meq O<sub>2</sub>/kg), in braunem Glas zeigte sich keine signifikante Veränderung (Abb. 8). Auch in Erdbeerjoghurt stieg die Peroxidzahl in etwas geringerem Ausmasse an. Dagegen veränderte sich die Peroxidzahl in belichteten Mokka- und Schokoladejoghurts nicht, was der antioxidativen Wirkung des Kakaos und des Kaffees zugeschrieben wird (16).

#### Butter

Butter wurde in 10 verschiedenen Verpackungsmaterialien Fluoreszenzlicht mit unterschiedlicher Beleuchtungsstärke ausgesetzt und dann während 4 Wochen bei 5 °C gelagert (108). Die Peroxidzahl war auf der Oberfläche höher als im Innern, mit Ausnahme von zwei Verpackungen, die der geringsten Lichtintensität ausgesetzt waren (Tabelle 9). Die Peroxide stiegen aber nicht proportional zur Belichtungszeit an. Auch nach *Luby* et al. (109) war die Peroxidzahl auf der Oberfläche von während 20 Tagen belichteter Butter höher als im gesamten Block. In Butter, die in Vitrinen bei 5 °C Fluoreszenzlicht von 648 lx ausgestellt war, stieg die Peroxidzahl mit der Zeit an. Zwischen der Peroxidzahl in Butter und der Beleuchtungsstärke konnte eine lineare Beziehung beobachtet werden (110). In Butter, die in Aluminiumfolie mit Fluoreszenzlicht während 15 Tagen belichtet wurde, erhöhte sich die Peroxidzahl nicht, wohl aber in fünf anderen Verpackungsmaterialien (111).

#### Käse

Auf der Oberfläche von mit Eisen angereichertem Cheddar unterschied sich die Thiobarbitursäurezahl nach einer Belichtung mit Fluoreszenzlicht nicht von der Kontrolle (112).

Einfluss des Lichtes auf die Bildung von unerwünschten flüchtigen, geruchs- und geschmacksaktiven Komponenten

Die lichtbedingten Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Milch und der Milchprodukte wirken sich schliesslich auf deren sensorischen Merkmale aus. Sie führen zur Bildung des sogenannten Lichtgeschmacks, der in den letzten Jahrzehnten Gegenstand intensiver Untersuchungen war (38).

#### Milch

Die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Milchsorten ist sehr unterschiedlich. So war der charakteristische Fehlgeschmack in UHT-Magermilch ausgeprägter als in UHT-Vollmilch oder UHT-Kaffeerahm (9), was sehr wahrscheinlich mit der sehr unterschiedlichen Trübung zu erklären ist.

In sonnenlichtexponierter roher und pasteurisierter Milch stieg nach 30 Minuten Expositionsdauer der Gehalt an unerwünschten flüchtigen geschmacks- und

Tabelle 9. Unterschiede in der Intensität des Oxidationsgeschmackes, in der Aromabewertung und in der Peroxidzahl zwischen der Oberfläche und dem Innern von Butter nach vierwöchiger Lagerung bei 5 °C und unterschiedlicher Lichtbehandlung (108)

Verpackung	Intens	ität des Oxio	dationsgesch	imackes		Aromab	ewertung			Peroxidzah	l meq/kg Fe	ett
	400 lx 1 d	400 lx 6 d	2000 lx 2 d	2000 lx 4 d	400 lx 1 d	400 lx 6 d	2000 lx 2 d	2000 lx 4 d	400 lx 1 d	400 lx 6 d	2000 lx 2 d	2000 lx 4 d
auf Basis Papier								4 5 5			P 12 2	
A	0,9*	4,6**	5,6**	6,0**	-0,4	-0,12**	-1,5**	-1,7**	1,1**	2,0**	3,6**	5,3**
В	0,8*	4,9**	5,8**	7,0**	-0,4**	-1,2**	-1,5**	-1,9**	0,7**	2,4**	3,1**	4,0**
C	0,2	0,6*	1,3**	2,8**	-0,1	-0,2*	-0,3*	-0,8**	0,2	0,5**	0,7**	1,0**
D	0,9*	1,2**	1,8**	2,6**	-0,4**	-0,4*	0,5**	-0,6**	0,3*	0,5**	1,0**	1,1**
E	0	0	-0,1	0	0,1	0	0	0,1	0	0,2	0,4**	0,3
auf Basis Polyethylen			3 2 3									
F	1,1**	5,2**	5,8**	6,0**	-0,3**	-1,5**	-1,5**	-1,6**	0,7**	2,6**	3,7**	4,7**
G	0,1	3,2**	4,3**	5,4**	-0,1	-0,9**	-1,1**	-1,5**	0,4**	1,9**	2,6**	3,8**
Н	0,2	3,5**	5,1**	4,9**	-0,2	-0,9**	-1,3**	-1,7**	0,5**	1,7**	2,9**	3,8**
J	0,4	3,5**	4,6**	6,6**	-0,2	-0,9**	-1,3**	-1,7**	0,6**	1,3**	2,6**	2,2**
K	-0,1	3,6**	4,9**	6,4**	-0,1	-0,9**	-1,2**	-1,7**	1,0**	1,9**	2,7**	3,0**
												53.3

<sup>\*</sup> p < 0.05

<sup>\*\*</sup> p < 0,01

geruchsaktiven Verbindungen wie Acetaldehyd, Propanal, Pentanal und Hexanal um das Zwei- bis Siebenfache an (113). Neben diesen Verbindungen hat *Bassette* (114) auch das Verhalten von Methylsulfid, Aceton und Butanon in lichtexponierter Milch studiert. Die mikrobiell produzierten Substanzen Aceton und Butanon veränderten sich praktisch nicht, während das Methylsulfid nach Behandlung der Milch mit Fluoreszenzlicht anstieg, erstaunlicherweise nicht aber nach Lagerung in Sonnenlicht. Nach Sonnenbelichtung stieg das Acetaldehyd in Magermilch

stärker an als in pasteurisierter Vollmilch.

In UHT-Voll- und -Magermilch, die während 4 Stunden Fluoreszenzlicht ausgesetzt waren, wurde mit steigender Belichtungszeit ein markanter Fehlgeschmack beobachtet (9). Pasteurisierte Milch, die in Schlauchbeutelpackungen ohne Lichtschutz abgefüllt wurde (siehe IV unter Beschreibung der in früheren Arbeiten verwendeten Bedingungen), zeigte bereits nach 2 Stunden Belichtung deutlich feststellbare Geschmacksfehler auf, die mit «talgig», «oxidiert», «Lichtgeschmack» und «unrein» beschrieben wurden (21). Milch, homogenisiert mit 3,25% Fett, mit 2% Fett und Magermilch, in Plastikbehältern während 24 Stunden mit Fluoreszenzlicht von 2200 lx bestrahlt, wurde, unabhängig vom Fettgehalt, sensorisch deutlich schlechter bewertet als die nicht bestrahlte Milch (115).

Demgegenüber haben *Olsen* und *Ashoor* (34) in Milch aus dem Einzelhandel, die in Vitrinen einer Beleuchtungsstärke von 129–1076, 215–1076 oder 915–4304 lx während 3 bis 7 Tagen ausgesetzt war, keine Veränderung des Aromas festgestellt. Dabei spielten weder die Jahreszeit, der Typ (Kunststoff vs. Faserstoff) und die

Grösse des Behälters noch der Fettgehalt eine Rolle.

### Joghurt

Das Verhalten einiger Aldehyde und Methylketone (C-3 bis C-11) wurde in Joghurt nature und Erdbeerjoghurt studiert, die in ungefärbtem Polystyrol und in braungefärbtem Glas dem Licht ausgesetzt waren (siehe III unter Beschreibung der in früheren Arbeiten verwendeten Bedingungen) (15). Es wurden vor allem Propanal, Butanal, Hexanal und/oder Hexanon-2 gebildet. In Joghurt nature wurde zudem ein leichter Anstieg im Gehalt an Butanon-2, Pentanal und/oder Pentanon-2 sowie Heptanal und/oder Heptanon-2 festgestellt. Beim Methional konnten keine signifikanten lichtbedingten Veränderungen festgestellt werden, was jedoch auf gewisse Analysenschwierigkeiten zurückzuführen ist. Acetaldehyd und Aceton, die als natürliche Bestandteile im Joghurt vorhanden sind, wurden durch das Licht nicht beeinflusst.

In Joghurt nature, der während 4 Stunden bei 10 000, 25 000 und 50 000 lx bestrahlt wurde, konnte nach 3 Stunden bei den beiden höheren Beleuchtungsstärken ein ausgeprägter Lichtgeschmack festgestellt werden (116). Im Dreiecks- und Beliebtheitstest erwies sich, dass in Abhängigkeit der Verpackungsmaterialien und der Lagerungsdauer in Joghurt nature, Erdbeer-, Mokka- und Schokoladejoghurt lichtbedingte sensorische Veränderungen auftreten (19). Abbildung 9 zeigt die Bewertung der lichtexponierten und dunkelgelagerten Proben. In Joghurt nature, der in ungefärbten transparenten Polystyrolbechern dem Licht ausgesetzt wurde,

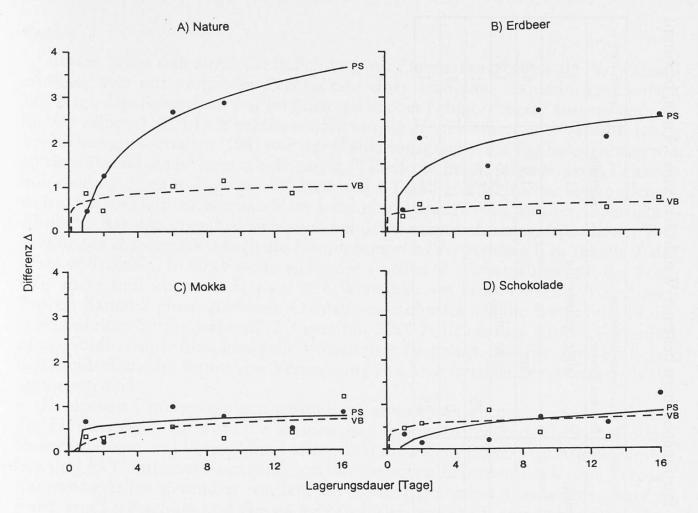


Abb. 9. Kinetik der Aromaveränderungen verschiedener Joghurts, gelagert unter Licht in ungefärbten Polystyrolbechern (PS) oder Braunglas (VB) (19)

veränderte sich der Geschmack sehr deutlich. Etwas schwächer war die Geschmacksveränderung bei Erdbeerjoghurt in den gleichen Bechern, die aber schon nach zwei Tagen festgestellt wurde. Die Kinetik der Geschmacksveränderung lässt sich durch die folgenden logarithmischen Regressionen ausdrücken:

für Joghurt nature:  $y = 0.49 + 1.135 \ln x$  (Korrelationskoeffizient r = 0.996) für Erdbeerjoghurt:  $y = 0.925 + 0.572 \ln x$  (Korrelationskoeffizient r = 0.767) wobei x die Lagerzeit in Tagen und y die Geschmacksveränderung ist. In braunem Glas gelagert, wiesen dieselben Joghurts eine gewisse Stabilität auf.

Bei Mokka- und Schokoladejoghurt traten hingegen bei den verschiedenen Versuchsbedingungen nicht einmal bei der transparenten Verpackung signifikante Unterschiede auf. Einige Degustatoren beurteilten Mokkajoghurt erst nach 9 Tagen als «weniger gut», «weniger aromatisch» und nach 13 Tagen eindeutig als «weniger gut». Es wurde also in diesen Joghurts weder ein Lichtgeschmack noch ein talgiger Abgeschmack festgestellt, was die Wirkung ihrer antioxidativen Komponenten bestätigt (19) (siehe vorheriges Unterkapitel).

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., Band 84 (1993)

Tabelle 10. Oxidationsschutz in verschiedenen Butter-Portionenbechern bei einer Wandstärke von 0,4 mm, bestimmt mit Hilfe der sensorischen Analyse (36)

Bechergrösse	Becherfolie	Deckfolie	14.80	Note	der sensor	rischen Bewertung		Gewichtsverlust
g			Dunkel		Belichte	et (Punkte)	Kontrolle	%
20	ABS	PET-alu	10,5	Altgeschmack, gelbstichig	7	talgig, gelbstichig	11,0	4,2
20	ABS	Operflex	10,5	dito	7	dito	11,0	4,2
20	PS/PE	PET-alu	11,25		9	leicht talgig	11,25	1,4
10	ABS	PET-alu	11,0		10,75		11,25	1,7
10	PS/PE	PET-alu	11,25		11,0		11,25	1,1
10	PS/PE	PET-alu	11,0		10,25		11,0	1,3

12-Punkte-Skala: 1 = sehr schlecht, 12 = sehr gut

ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol
PS/PS = Polystyrol/Polyethylen-Monofolie
PET-alu = Polyethylenterephthalat

Operflex = Polypropylen

Butter, in der sich durch die Belichtung mit Fluoreszenzröhren die Peroxidzahl erhöhte, wies mit steigender Peroxidzahl einen stärkeren Oxidationsgeschmack auf. Nach dem Schmelzen war im Butterserum der Fehlgeschmack ausgeprägter als im Fett selber (110). In der bereits erwähnten Studie mit Butter in 10 verschiedenen Verpackungsmaterialien (108) war der Oxidationsgeschmack bei Beleuchtung mit 400 lx während eines Tages relativ gering (Tabelle 9). Bei den drei anderen Behandlungsbedingungen (6 Tage bei 400 lx, 2 und 4 Tage bei 2000 lx) war erstaunlicherweise der Oxidationsgeschmack im Innern ausgeprägter als auf der Oberfläche. Ahnliche Resultate ergaben sich auch bei der Aromabewertung. Von diesen Verpackungen absorbierte jedoch die Aluminiumfolie (Verpackung E in Tabelle 9) das Licht vollständig. In einer weiteren Studie wurden 66 Butterproben aus der Position vorne und oben aus Stapeln in 6 Warenhäusern erhoben (117). Von diesen Proben hatten 7 einen stärkeren Oxidationsgeschmack als die Butter, die in der vorerwähnten Studie während 2 Tagen mit 2000 lx beleuchtet wurde. Aufgrund dieser Studie wurde für kanadische Verhältnisse festgelegt, dass für einen genügenden Lichtschutz der Butter eine Verpackung eine Transmission von weniger als 1%

In eigenen Untersuchungen wurde im Rahmen von Verpackungsevaluationen der Einfluss des Lichtes auf die sensorischen Eigenschaften verschiedener Butterformen (Grösse und Verpackung) untersucht (36). Zum Ersatz von Aluminiumfolien und PVC mussten ausgehend von ökologischen Erfordernissen neue Verpakkungsmaterialien gefunden werden, die zudem genügend Oxidationsschutz in Form von Lichtschutz und Gassperre gewährleisten. Zur Untersuchung des Oxidationsschutzes wurden die verpackten Butterproben unter simulierten, standardisierten Verkaufsbedingungen gelagert (siehe VI unter Beschreibung der in früheren Arbeiten verwendeten Bedingungen). Die sensorische Prüfung erfolgte durch geschulte Sensoriker, welche Farbe, Aussehen, Geruch und Geschmack der Butter beurteilten.

Butterportionen (10–20 g): Die in der Schweiz bewährte PVC-Verpackung konnte durch sogenannte «Blends» (Polystyrol/Polyethylen) ersetzt werden. Mit entsprechenden Wandstärken von 0,4 bis 0,6 mm ist ein befriedigender Oxidationsschutz erreichbar (Tabelle 10).

Einwickel-Packungen (100 oder 200 g): Als Ersatz für die verbreitete Aluminiumfolie wurden zuerst aluminiumbedampfte Papierfolien verwendet. Bei zweckmässiger Einfärbung kann auf die Bedampfung verzichtet werden. Allerdings ist die Papierqualität zu beachten. So veränderte sich Butter in Alu-Folie oder mit HIFI LS 50 (alufrei) verpackt nach der Belichtung nicht, während Butter in einer analogen Verpackung eines anderen Herstellers mit «talgig, Lichtgeschmack und oxidiert» taxiert wurde.

Becher (100 oder 200 g): Der Kunststoffbecher mit aufgeklebtem Karton auf Boden und Seitenwänden und zusätzlicher Innendeckfolie (Verbund-Becherpakkung) hat sich im praktischen Einsatz bereits bewährt. Als Schwachstellen, insbesondere bezüglich Lichtschutz, wurden aber die Trennbereiche der Boden- und Wandummantelung erkannt.

Käse

Eine Belichtung von Käse mit Fluoreszenzlicht von 538, 1614 und 5380 lx während 12 Tagen führte zu keiner feststellbaren Veränderung des Geschmacks und Geruchs (98). Dagegen haben Kristoffersen et al. (118) in lichtexponiertem Cheddar und Schweizer Käse eine Qualitätsverminderung im Aroma festgestellt, die jedoch mit der Kontrolle vergleichbar war. Die Fehler wurden in lichtexponiertem Cheddar mit «oxidiert, metallisch und angebrannt», in der Kontrolle mit «sauer, fermentiert, molkig und Waschlappengeschmack», in Schweizer Käse mit «Buttersäure, unrein, oxidiert bzw. sauer, Stallgeruch und Waschlappengeschmack» beschrieben.

#### Andere Produkte

Buttermilch, die während 4 Tagen mit einer kaltweissen Fluoreszenzlampe mit 2420 lx bestrahlt wurde, zeigte keine lichtbedingten Aromaveränderungen (119).

Auf pH 6,7 neutralisierte Molke, aus pasteurisierter Milch gewonnen, ist empfindlicher gegen die Einwirkung von fluoreszierendem Licht als pasteurisierte Milch oder Magermilch. In noch stärkerem Masse gilt dies für dialysierte Molke, was infolge der hohen Lichtdurchlässigkeit der Molke und der guten Wasserlöslichkeit des Riboflavins in der Molke leicht erklärbar ist (113).

### Einfluss des Lichtes auf die Farbe

Bei der Belichtung von Milch und Milchprodukten ändert sich deren Farbe. Als mögliche Ursache könnte die Zersetzung einiger stark gefärbter Substanzen wie Riboflavin, β-Carotin und Vitamin A in Frage kommen. Eine andere Erklärung könnte in der Änderung der lichtstreuenden Struktur der Inhaltsstoffe (Photoagglomeration, Photolyse usw.) liegen, die direkt die Komponente L und damit indirekt die Berechnung von a und b beeinflusst (Farbkomponenten nach Hunter).

## Milch und Kaffeerahm

Neben den bereits erwähnten Substanzen ist nach *Toba* et al. (120) an der lichtbedingten Farbveränderung auch der Abbau der stark fluoreszierenden Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan mitbeteiligt. Neben der chemischen Zusammensetzung des Messgutes ist auch die Eindringtiefe der Photonen in das Milieu ein bestimmender Faktor und hängt eng von der Trübung ab (Verhältnis transmittierter zu reflektierter Energie). So wird Magermilch stärker verändert als Vollmilch oder Kaffeerahm. Hingegen ist Rohmilch besser geschützt als homogenisierte Milch (9).

Die Belichtung verschiedener offener Milchprodukte (Magermilch, rohe und pasteurisierte Milch, Kondensmilch und Kaffeerahm) führt normalerweise bei der Farbe zu einem Abfall der Komponente L, zu einer algebraischen Erhöhung der (negativen) Komponente a (= weniger grün) und zu einer Verminderung der

positiven Komponente b (= weniger gelb). Dabei ist im Verlauf der Beleuchtung ein sigmoider Verlauf der Farbkomponenten zu beobachten, was auf eine Kette von verschiedenen Reaktionen hinweist. Nach einer gewissen Zeit stabilisieren sich die Verhältnisse auf einem konstanten Endzustand (9).

## Joghurt

Bei der Belichtung von Joghurt nature wurden die einzelnen Farbparameter, abhängig von der Verpackung, unterschiedlich beeinflusst. Dabei wurden die Farbkomponenten folgendermassen verändert ( $\Delta$  = Unterschied zwischen belichteter Probe und unbelichteter Referenzprobe):

 $\Delta$  L: PS/K < PS/B = G/B < G/U < PS/U  $\Delta$  a: PS/K = PS/B < G/B < G/U < PS/U  $\Delta$  b: PS/K = PS/B < G/B < G/U < PS/U.

Der Lichtschutzgrad, der durch die Verpackung garantiert wird, ist in der umgekehrten Reihenfolge zuzuordnen, d. h. PS/K (Polystyrol kartoniert) > PS/B (Polystyrol braun eingefärbt) > G/B (Glas braun eingefärbt) > G/U (Glas ungefärbt) > PS/U (Polystyrol ungefärbt). Bei umgedrehter Stellung der Joghurtbecher erwies sich, dass das Licht zwar bis zur Mitte der Joghurtmasse vordringt, sich aber dort nur abgeschwächt auswirkt (12, 13, 17).

In Joghurt mit Mokka- und Schokoladearoma erhöhte sich die Helligkeit L nach einer Belichtung während 21 Tagen mit 2000 lx in der gesamten Masse, etwas weniger ausgeprägt in der inneren Zone. Dagegen veränderten sich die Komponenten a und b bei den verschiedenen Belichtungen und Verpackungsmaterialien weder in der gesamten Masse noch in der inneren Zone. Erdbeerjoghurt entfärbte sich deutlich (17).

#### Käse

Nach einer Belichtung von Käse mit 1614 lx und mehr während 12 Tagen wurde visuell eine Veränderung der Farbe festgestellt (98).

### Einfluss des Lichtes auf andere Komponenten

In Joghurt nature wiesen folgende Messgrössen keine lichtbedingten Veränderungen auf: pH-Wert, Partialdruck des Kohlendioxids (pCO<sub>2</sub>), Gesamtgehalt des Kohlendioxids, D- und L-Milchsäuregehalt, Gehalt an vier Carboxylsäuren und an biogenen Aminen (12, 13). Der pH-Wert veränderte sich auch in Joghurt mit verschiedenen Zutaten nicht (17).

Auf der Oberfläche von Butter, die mit Fluoreszenzlicht von einer Beleuchtungsstärke von 1500 lx belichtet wurde, konnten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie die beiden oxidierten Cholesterine  $7\alpha$ - und  $7\beta$ -Hydroxycholesterin gefunden werden (109). In verpackten Butterproben war die Konzentration der Oxidationsprodukte des Cholesterins geringer als in der unverpackten (111).

Cheddar-Käsepulver, das während 12 Wochen mit Fluoreszenzlicht (1611 lx) belichtet wurde, enthielt verschiedene oxidierte Cholesterine (121). Der Gehalt von Cholestan-3 $\beta$ -ol,5 $\beta$ ,6 $\beta$ -epoxyd und 7 $\beta$ -Hydroxycholesterin blieb konstant, während derjenige von Cholestan-3 $\beta$ -ol,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -epoxyd und 7-Ketocholesterin in der dritten Woche am höchsten war und sich dann bis zur 12. Woche verminderte.

Vergleich der Kinetik und der Nachweisgrenzen der verschiedenen Veränderungen

Im Verlauf der Lagerung von lichtexponierten Milchprodukten traten verschiedene chemische, biochemische, physikalische und sensorische Veränderungen auf, die in den vorhergehenden Kapiteln eingehend diskutiert wurden. In der Studie über die Lichtschutzbedürftigkeit verschiedener Joghurtsorten wurden chronologisch folgende Veränderungen beobachtet (Abb. 10): Bereits nach zwei Tagen wurden die ersten Geschmacksveränderungen wahrgenommen (19). Sensorisch sind also die lichtinduzierten Umsetzungen etwas früher festzustellen als chemischanalytisch. Nach ungefähr 4 Tagen waren Vitamin-B2-Verluste bemerkbar (18). Erst nach ca. 7 Tagen veränderten sich die Farbkomponente b (17) und die Peroxidzahl (16) deutlich. Insgesamt scheinen die beobachteten Reaktionsordnungen ersten Grades zu sein (19). Daraus kann abgeleitet werden, dass die sensorischen Analysen rascher und empfindlicher den Photoabbau von Milch und Milchprodukten nachweisen als die chemisch-physikalischen Analysen (20). Dass die Carbonylverbindungen wie Propanal, Butanal, Pentanal, Pentanon, Hexanal und Hexanon (15) bereits zur gleichen Zeit auftreten wie die Geschmacksfehler, wurde durch eine Extrapolation auf Zeit 0 ihres Nachweises abgeleitet. Dies kann auch aus den Untersuchungen von Bassette (114) an Milch, die dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurde, und von einem von Daget (19) an Milch durchgeführten Schnelltest abgeleitet werden. Nach Bassette (114) bildeten sich nach 20 Minuten ungefähr 150 µg/kg Pentanal, nach weiteren 20 Minuten sank dessen Konzentration auf 110 µg/kg ab, während das Hexanal weiter zunahm. Im Schnelltest von Daget (19) zeigte sich eine enge Korrelation zwischen der Bildung von Pentanal und den Geschmacksfehlern. Bei diesen beiden Verbindungen handelt es sich um Zersetzungsprodukte der Peroxide, die selbst Oxidationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren sind. Es ist immer noch nicht bekannt, welche Substanzen als erste Vorläufer der Geruchs- und Geschmacksfehler (freie Radikale, Peroxide, Carbonylverbindungen) sensorisch feststellbar sind.

### Mechanismen des Photoabbaus in Milch und Milchprodukten

Die photolytischen Vorgänge in Milch und Milchprodukten sind vielfältig und komplex. Daran sind das Riboflavin als Photosensibilisator, der gelöste Sauerstoff als Ausgangssubstanz für aktivierten Sauerstoff, das Methionin und ungesättigte Fettsäuren als Ausgangsprodukte für chemische Vorgänge beteiligt.

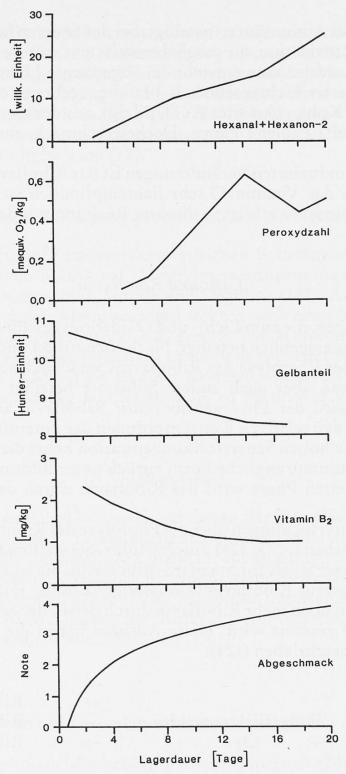


Abb. 10. Vergleich der «Ansprechzeit» und Empfindlichkeit verschiedener Indikatoren der Photooxidation am Beispiel von in ungefärbten Polystyrolbechern unter Lichteinwirkung gelagertem Joghurt nature (20)

Das lichtinduzierte Aroma der Milch besteht aus zwei Arten von Geschmacksbeeinträchtigungen, die wahrscheinlich auf zwei verschiedene Abbaureaktionen zurückzuführen sind. Bei der einen Abbaureaktion, die rasch abläuft, sind Vorgänge an Proteinen und Aminosäuren beteiligt, bei der anderen handelt es sich um eine lichtinduzierte Fettoxidation, die möglicherweise erst später eintritt. Aus der ersten Gruppe der Abbaureaktionen entsteht der sogenannte Lichtgeschmack (Sonnengeschmack, aktivierter Lichtgeschmack, brandig, verbrannte Feder, angebranntes Protein, versengt, Kohl, gekochter Kohl, pilzig), aus der zweiten der Oxidationsgeschmack (oxidiert, Papier-, Papp-, Deckelgeschmack, metallisch, talgig, ölig) (122).

An diesen lichtinduzierten Veränderungen ist das Riboflavin massgeblich beteiligt, das wie auch das Vitamin C sehr lichtempfindlich ist. Der lichtinduzierte Abbau der Ascorbinsäure erfolgt in direkter Reaktion mit dem Riboflavin.

### Licht und Riboflavin

An den Vorgängen, die zum Licht- und Oxidationsgeschmack der Milch führen, ist das Riboflavin massgeblich beteiligt. Nach Richardson und Korycka-Dahl (123) ergeben sich aus der Photolyse des Riboflavins verschiedene weitere Reaktionen, an denen Sauerstoff, aber auch andere Substrate beteiligt sein können. Durch Lichtabsorption wird der Photosensibilisator Riboflavin angeregt. Der weitere Verlauf hängt von den relativen Konzentrationen der potentiellen Reaktionsmittel ab. Bei einer relativ hohen Sauerstoffkonzentration kehrt die reduzierte Form des Riboflavins in seine ursprüngliche Form zurück unter Bildung von aktivem Sauerstoff. In einer zweiten Phase wird das Riboflavin durch den aktiven Sauerstoff zerstört.

Eingehende Untersuchungen über die Photolyse des Riboflavins in Milch haben Toyosaki und Mitarbeiter (75, 124) durchgeführt. Sie stellten fest, dass in Milch die Photolyse komplexer ist als für Standard-Riboflavin. Sie ist eine Kombination der Zerfallmechanismen für Riboflavin in wässeriger Lösung mit einem weiteren Mechanismus, bei dem noch mehr Riboflavin durch den in der ersten Phase gebildeten aktiven Sauerstoff zerstört wird. Diese Autoren haben die Riboflavinphotolyse folgendermassen beschrieben (124):

#### 1. Phase:

Riboflavin + hv  
Riboflavin\* + DH<sub>2</sub> (Elektronendonor) 
$$\rightarrow$$
 Riboflavin-H<sub>2</sub> + D  
Riboflavin-H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Riboflavin + H<sup>+</sup> + O<sub>2</sub><sup>-</sup>  
2. Phase:  
Riboflavin-H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Riboflavin + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
O<sub>2</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  OH<sup>-</sup> + OH + O<sub>2</sub>  
Riboflavin + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Riboflavin-Zerfall

In Milch kann der angeregte Sauerstoff in Gegenwart der Superoxiddismutase zu Wasserstoffsuperoxid umgewandelt werden, wobei beide Substanzen nach Belichtung im Milchserum nachgewiesen werden können. Es scheint, dass bei verstärkter Belichtung kein aktiver Sauerstoff am Riboflavinzerfall beteiligt ist (75). In Modellsystemen mit den Milchproteinen  $\alpha$ -Laktalbumin oder  $\beta$ -Laktoglobulin wurde im Vergleich zu reiner Riboflavinlösung ein rascher Riboflavinabbau festgestellt, was eine Beteiligung dieser beiden Proteine an der Photolyse des Milchriboflavins vermuten lässt (125). In diesen Modellsystemen entstehen dabei die gleichen Abbauprodukte wie in der Milch (126). Als Hauptprodukt des Photoabbaus des Riboflavins wurde in sonnenbelichteter Magermilch massenspektrometrisch Lumichrom nachgewiesen (72).

### Methionin als Ausgangsprodukt für den Lichtgeschmack

Die für den Lichtgeschmack verantwortlichen Substanzen sind das aus dem Methionin entstandene Methional (Methylmercaptopropionaldehyd) und seine Folgeprodukte wie Mercaptane, Sulfide und Disulfide (127). Patton und Josephson (128) versetzten Milch mit Methionin und stellten nach einer Sonnenlichtbestrahlung einen starken Lichtgeschmack und -geruch fest. Methional wurde von Allen und Parks (100) massenspektrometrisch in sonnenbelichteter Magermilch nachgewiesen. Es lässt sich in Milch bis zu einer Konzentration von 50 ppb nachweisen (129). Bei der Umwandlung von Methionin zu Methional wird das Riboflavin reduziert (5).

#### Fettoxidation

Die photokatalysierten Reaktionen, an denen das Riboflavin als Sensibilisator beteiligt ist, sind komplex. Dabei entsteht Singulett-Sauerstoff. Dieser ist nach Aurand et al. (130) die unmittelbare Quelle für die Bildung von Hydroperoxiden. Als Folge davon kommt es zu einer lichtinduzierten Fettoxidation. Hinsichtlich der Bildung von Hydroperoxiden in der Startphase unterscheidet sich die Photooxidation von der Autoxidation, der Reaktion von Sauerstoff mit olefinischen Fettsäuren in Abwesenheit von Photonen (131).

### Einfluss von oxidierenden und antioxidierenden Agentien

Die Entwicklung von lichtinduzierten Aromafehlern der Milch kann durch eine Reihe von oxidierenden und antioxidierenden Inhaltsstoffen beeinflusst werden wie Sauerstoff, Riboflavin, Ascorbinsäure, Carotin, Tocopherole, ungesättigte Fettsäuren, Transitionsmetalle wie Cu(II), Sulfhydrylverbindungen und Superoxiddismutase. Der Sauerstoff, für den in vielen Fällen die Verpackung keine absolute Barriere darstellt, ist in Verbindung mit dem Riboflavin eine der wichtigsten Komponenten bei der Ausbildung des lichtinduzierten Aromas, wie dies die Ausführungen über den Mechanismus der Photoxidation gezeigt haben. In der Praxis genügen Spuren von Sauerstoff, um Lichtgeschmack zu verursachen.

Einen Hinweis auf das Zusammenwirken verschiedener Agentien im Zusammenhang mit Licht enthalten die Untersuchungen von *Aurand* et al. (130). Diese Autoren studierten den Einfluss des Lichtes auf die Lipidperoxidation in der Milch in Abhängigkeit von Singulett-Sauerstoff-Quenchern. Als Mass verwendeten sie dabei den Thiobarbitursäure (TBA)-Test, bei dem das während der Lipidoxidation gebildete Malonyldialdehyd gemessen wird. Es zeigte sich, dass Licht ohne gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff den TBA-Wert nicht veränderte. Auch die Verwendung des Enzyms Superoxiddismutase war wirkungslos (Tabelle 11).

Eigene Untersuchungen an Joghurt nature mit verschiedenen Verpackungsmaterialien haben deutlich gezeigt, dass der Licht- und der Sauerstoffschutz der getesteten Packungsarten unterschiedlich ist (14). Dabei ist die Schutzwirkung in bezug auf das Licht und den Sauerstoff nicht gleichwertig (Tabelle 12). Wahrscheinlich infolge des recht grossen reduzierenden Potentials der lebenden Joghurtflora scheint der Lichtschutz besonders während der ersten zwei Lagerungswochen bedeutend wichtiger zu sein als der Sauerstoffschutz. Dieser ist aber trotzdem von Bedeutung, weil die schädliche Wirkung des Lichtes bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff deutlich verstärkt wird. Als Lichtschutz eignet sich besonders ein opakes Material (Polystyrol kartoniert) oder eine braunrot eingefärbte Packung (Glas oder Polystyrol), als Sauerstoffschutz am besten Glas.

Tabelle 11. Wirkung von Singulett-Sauerstoff-Quenchern auf die lichtinduzierte Lipidoxidation (130)

Probenbeschreibung		TBA-Werte (E	$\times$ 10 <sup>3</sup> ) am Tage	
Den and a seed 1. The particular ships	0	1	3	5
Rohm. (Kontrolle)	21	22	20	24
Rohm. + Licht	. 34	42	86	92
Rohm. + Licht ohne Sauerstoff	27	29	29	26
Rohm. + Licht + Filter	18	16	18	14
Rohm. (Kontrolle)	27	28	28	28
Rohm. + Licht	40	50	62	97
Rohm. + SOD (10 <sup>-8</sup> M)	23	26	26	32
Rohm. + SOD (10 <sup>-8</sup> M) + Licht	48	58	65	80
Rohm. + SOD (6 × 10 <sup>-8</sup> M) + Licht	47	62	69	73

Rohm. = Rohmilch E = Extinktion

SOD = Superoxiddismutase TBA = Thiobarbitursäure

M = mol/l

Tabelle 12. Schutzwirkung der mit Joghurt nature geprüften Packungsarten (14)

Typ der Verpackung	Lichtschutz	Sauerstoffschutz	Rangierung nach Gesamt- schutzwirkung
Glas braun eingefärbt	gut	optimal	1
Polystyrol kartoniert	sehr gut	schlecht	2
Polystyrol braun eingefärbt	gut	mittelmässig	3
Glas ungefärbt	mittelmässig	optimal	4
Polystyrol ungefärbt	schlecht	mittelmässig	5

### Einfluss technologischer Verfahren auf die Lichtempfindlichkeit

Der Einsatz einer Prozesstechnik bzw. die Festlegung eines technologischen «Operation Procedure» hat unter Umständen auch die spezifische Lichtempfindlichkeit des Produktes bzw. seine Exposition zu berücksichtigen. Insbesondere Veränderungen im Gehalt an reduzierenden bzw. oxidierenden Substanzen (Redox-System) dürften einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Abbau- oder Zersetzungsprodukte der lichtinduzierten Reaktionen haben.

Ausgehend von der in der Praxis verbreiteten Auffassung, dass nicht jede pasteurisierte Milch gleich empfindlich auf Lichtstrahlung reagiert, wurde der Einfluss von einzelnen Fabrikationsschritten der Pasteurisation abgeklärt. Die Rohmilch (maximal 48 Stunden nach der Gewinnung, aerobe mesophile Keimzahl < 500 000 CFU/ml) wurde auf einer STORK-Pilotanlage (ca. 80 l/h) mit einer Heisshaltezeit von 16 s bei 75, 82 bzw. 89 °C pasteurisiert. Der einstufige Homogenisationsdruck betrug 60, 120 bzw. 180 bar bei 60, 65 bzw. 70 °C. Die Milch wurde aseptisch in 1-Liter-Serumglasflaschen mit einem Kopfraum von 250 ml abgefüllt und bis zu 20 Stunden warmweissem Licht (siehe V unter Beschreibung der in früheren Arbeiten verwendeten Bedingungen) ausgesetzt.

### Einfluss von Homogenisationsdruck und der -temperatur

Mit zunehmendem Homogenisationsdruck im Bereich 60 bis 180 bar stieg der Homogenisationsgrad als indirektes Mass für die Grössenverteilung der Fettkügelchen an. Gleichzeitig wurde auch eine leicht ansteigende Denaturierung des Molkenproteins festgestellt. Die getesteten Milchvarianten zeigten unter Lichtexposition ein sehr ähnliches Verhalten. Eine Expositionszeit von 12 Stunden rief bereits deutliche sensorische Fehler wie Lichtgeschmack, talgig und oxidiert hervor (Abb. 11). Dabei war die Qualitätseinbusse pro Expositionszeit beim mittleren Homogenisationsdruck von 120 bar jeweils am grössten.

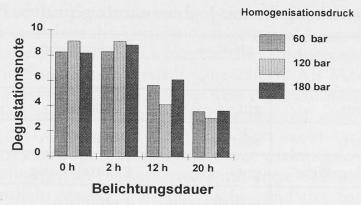


Abb. 11. Wirkung des Homogenisationsdruckes auf die Lichtempfindlichkeit von Milch (sensorische Prüfung)

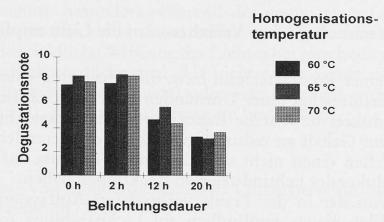


Abb. 12. Wirkung der Homogenisationstemperatur auf die Lichtempfindlichkeit von Milch (sensorische Prüfung)

Der Einfluss der Homogenisationstemperatur wurde im Temperaturbereich von 60 bis 70 °C mit Hilfe einer zweistufigen Homogenisation (120 bar/30 bar) und bei den nachfolgenden Pasteurisationsbedingungen von 82 °C/16 s abgeklärt. Die Lichtexposition dieser Milchvarianten führte analog zu den vorher beschriebenen Versuchen innerhalb von 12 Stunden zu deutlichen Qualitätseinbussen. Eine Abhängigkeit von der Homogenisationstemperatur war nicht festzustellen, was wahrscheinlich auf eine überdeckende Wirkung der nachfolgenden Pasteurisation zurückzuführen ist (Abb. 12).

## Einfluss der Erhitzung

Neben der mechanischen Einwirkung der Homogenisation spielt auch die thermische Behandlung der Milch eine massgebende Rolle für die Lichtempfindlichkeit.

In eigenen Versuchen führte eine Erhöhung der Pasteurisationstemperatur im Bereich von 75 bis 89 °C zu einer stärkeren Denaturierung der Molkenproteine und zu einer verminderten Gesamtkeimzahl. Die Lichtexposition dieser Milchva-

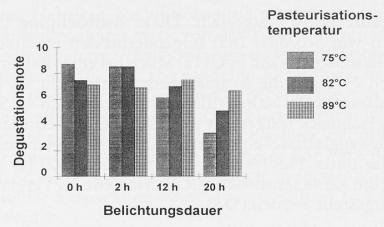


Abb. 13. Wirkung der Pasteurisationstemperatur auf die Lichtempfindlichkeit von Milch (sensorische Prüfung)

rianten machte den Einfluss der Pasteurisationstemperatur auf die Lichtempfindlichkeit deutlich (Abb. 13). In der sensorischen Prüfung erhielt die schonend erhitzte Milch (75 °C) unbelichtet durchwegs die beste Beurteilungsnote. Mit steigender Pasteurisationstemperatur wurde die Qualität durch zunehmenden Kochgeschmack beeinträchtigt. Praktisch das gleiche Bild ergab sich bei einer kurzen Lichtexposition von 2 Stunden. Nach 12 Stunden Belichtung aber wechselte die Beurteilung: Die schonend erhitzte Milch wies bereits deutliche Fehler des Lichtgeschmack-Types auf, während die stärker erhitzten Varianten in Abhängigkeit von der Hitzebelastung bedeutend besser benotet wurden. Ausgeprägter noch präsentierte sich dieses Bild nach 20 Stunden Belichtung. Während die bei 89 °C pasteurisierte Milch noch als konsumtauglich bezeichnet werden konnte, führten die Auswirkungen der lichtinduzierten Veränderungen in der schonend erhitzten Milch bereits zum Verderb des Produktes. Im Endeffekt beeinflussen sich die Lichtund Erhitzungseinwirkungen gegenseitig. Die ersten erzeugen einen oxidativen Zustand, die zweiten ein reduzierendes Milieu durch die Freisetzung von Sulfhydrylgruppen aus den Disulfiden der Molkenproteine (132).

Eine weitere Bestätigung dieser Feststellung konnte in folgenden Beobachtungen gefunden werden. In UHT-Milch, die in einer sauerstoffundurchlässigen Glasflasche während 17 Tagen mit 600 oder 4000 lx bestrahlt wurde, ging der ursprüngliche Gehalt von 6,5 mg/l gelöstem Sauerstoff nach 8 Tagen Lagerung verloren. Dabei konnte jedoch kein Oxidations- oder Photooxidationsgeschmack festgestellt werden. Deshalb muss angenommen werden, dass der nach der UHT-Behandlung in Spuren übriggebliebene Sauerstoff für die Oxidation der während der UHT-Erhitzung freigesetzten Sulfhydrylgruppen (z. B. bei der Umwandlung von Cystin in Cystein) und für die Oxidation anderer reduzierender Substanzen wie Ascorbinsäure vollständig verbraucht wurde. Unter den gleichen Bedingungen und bei einem Kopfraumvolumen von 8% entstand hingegen nach 2 Tagen bei 4000 lx und nach 10 Tagen bei 600 lx ein Oxidationsgeschmack (65). Bereits Ford hatte 1967 (51) gezeigt, dass in sonnenbelichteter pasteurisierter Milch mit dem Verschwinden der Ascorbinsäure auch die Sauerstoffspannung (pO<sub>2</sub>) innerhalb von 30 Minuten von 187 auf 13 mm Hg absank. Bei raschem Spülen mit Stickstoff wurde in solcher Milch

kein Ascorbinsäureverlust festgestellt. Diese Beobachtung lässt sich nach den Untersuchungen von Schröder (65) folgendermassen erklären: In sauerstoffundurchlässigen Glasflaschen sank in UHT-Milch bei einer Belichtungsintensität von 600 lx auch nach 24 Tagen die Aromaakzeptabilität nicht ab. Dagegen konnte in sauerstoffdurchlässigen Polyethylenflaschen bereits nach 48 Stunden Belichtung ein Oxidationsgeschmack festgestellt werden. In direkt erhitzter UHT-Milch, die in braunen Mehrwegglasflaschen während 12 Wochen bei diffusem Tageslicht (500 bis 1600 lx) oder unter Fluoreszenzlicht von oben (500 lx) aufbewahrt wurde, konnten wiederum keine sensorischen Unterschiede im Vergleich zu dunkel gelagerter Milch festgestellt werden (133).

## Schlussfolgerungen für die Praxis

Diese Ausführungen zeigten, dass die Lichtexposition der Milch und Milchprodukte ihrem Aroma und ihren Nährstoffen abträglich ist. Am Ablauf der unerwünschten photochemischen Reaktionen sind neben dem Licht vor allem Riboflavin und Sauerstoff beteiligt. Durch Reaktionen an Proteinen und freien Aminosäuren sowie an ungesättigten Fettsäuren entstehen in der Folge unangenehme

geruchs- und geschmacksaktive Komponenten (off-flavor).

Zahlreiche Faktoren können die Lichtempfindlichkeit von Milch und Milchprodukten erhöhen oder vermindern. Sie lassen sich in die beiden Gruppen «innere» und «äussere» Faktoren unterteilen. Die «inneren» Faktoren sind im allgemeinen an die Zusammensetzung und die chemisch-physikalische Beschaffenheit des
Produktes gebunden. Sie sind schwierig zu beeinflussen, ohne dass die Natur des
Produktes selber verändert wird. Zu diesen Faktoren gehören: die allgemeine
Zusammensetzung (z. B. Gehalt an Oxidantien und Antioxidantien), der pH-Wert,
das Redoxpotential, der Gehalt an gelöstem Sauerstoff, die Durchlässigkeit bzw.
die Trübung (Lichtstreuung) des Messgutes sowie die angewendete technologische
Behandlung (Homogenisation, Erhitzung mit der entsprechenden Bildung von
reduzierenden Sulfhydrylgruppen bei höheren Temperaturen). Die «äusseren»
Faktoren hängen von der Umgebung des Produktes ab und sind also nicht integrierender Bestandteil des Produktes. Sie können im allgemeinen optimal und dem
Produkt entsprechend adäquat gewählt werden. Zu diesen gehören:

die Licht- und Sauerstoffdurchlässigkeit des Verpackungsmaterials,
das Spektrum, die Intensität und die Dauer des einwirkenden Lichtes,

- die Lagerungstemperatur des Produktes.

### Innere Faktoren

Die spezifische Lichtempfindlichkeit des Produktes ist zu berücksichtigen. So ist Rohmilch oder schwach erhitzte, beispielsweise bei 72 bis 75 °C pasteurisierte Milch gegen Photooxidation empfindlicher als eine stärker erhitzte Milch, die

durch ihren erhöhten Gehalt an Reduktionsmitteln geschützt ist. Deshalb ist die Lichtanfälligkeit dieses Produktes stark von der Verarbeitungstemperatur beeinflusst. Dabei hat die antioxidative Wirkung freigesetzter SH-Gruppen wahrscheinlich die grösste Bedeutung (10, 134). Die moderne Technologie der Bereitung von pasteurisierter Milch bezweckt eine schonende Behandlung, um die natürlichen Eigenschaften der Rohmilch so weit wie möglich zu erhalten. Solche Milch ist aber eindeutig lichtempfindlicher. Damit wird der Lichtschutz, der in der Regel durch die Verpackung zu gewährleisten ist, auch für dieses nur kurz haltbare Produkt wichtig. Für schonend erhitzte pasteurisierte Milch können folglich an die ökologische Komponente der Verpackung keine Zugeständnisse zu Lasten des Lichtschutzes gemacht werden.

In bezug auf die Wirkungen des Sauerstoffs, der die Wirkungen des Lichtes noch verstärkt, ist Joghurt durch die reduzierende Wirkung seiner lebenden Flora im Vergleich zu einer schwach erhitzten Milch ein wenig besser geschützt. Dieser Vorteil des Joghurts wird aber durch andere erschwerende Faktoren wie eine längere Lagerungsdauer, ungünstigeres Verhältnis von Oberfläche zum Volumen, erhöhter Gehalt an freien Aminosäuren und Tendenz, aus Kosten- und Gewichtsgründen immer dünnere Verpackungen zu verwenden vermindert. Letzteres erhöht die Lichtdurchlässigkeit und die Permeabilität des Sauerstoffs, vor allem bei den heute gebräuchlichen Verpackungen wie dem Polystyrol. Damit wird Joghurt, der durch sein «natürliches» Aussehen attraktiver erscheint, den unerwünschten Wirkungen des Lichtes stärker ausgesetzt. Dagegen ist der Gehalt an Pigmenten und oxidierenden Substanzen in gewissen Joghurts, vor allem bei Mokka- und Schokoladejoghurts, ein zusätzlicher Schutz gegen Photooxidation.

Käse ist wegen seiner kompakteren Struktur (geringe Eindringtiefe des Lichtes), seines geringeren Gehaltes an gelöstem Sauerstoff (erhöhter Gehalt an Trockenmasse und reduzierender Charakter der mikrobiellen Flora) und an wasserlöslichem Riboflavin (teilweise mit der Molke entfernt) gegenüber lichtbedingten Veränderungen weniger stark empfindlich als etwa Joghurt. Hingegen muss aber die relativ lange Lagerungsdauer, die den Lichteinfall begünstigende Geometrie des Käses (geriebener Zustand, Abpackung in Stücken) sowie der geringe Lichtschutz, den die bei der Vorverpackung verwendeten transparenten Plastikfolien liefern, in

Betracht gezogen werden.

Butter ist gegenüber lichtbedingten Veränderungen im Hinblick auf Fettoxidation speziell empfindlich. Sie enthält genügend Riboflavin und Wasser, um den Sauerstoff zu lösen, der für die Bildung von angeregtem Sauerstoff notwendig ist. Drei andere Faktoren erhöhen noch das Risiko eines Lichtabbaus: eine tiefe Lagerungstemperatur, womit die Löslichkeit des Sauerstoffs erhöht wird, eine sehr lange Lagerungsdauer (bis zu mehreren Monaten in gefrorenem Zustand) wie auch relativ grosse Eindringtiefe des Lichts (weniger lichtstreuende Struktur als beispielsweise beim Käse).

## Verpackungsmaterial

Hinsichtlich Lichtdurchlässigkeit der Verpackung bleibt das Ideal eine opake oder eine stark lichtstreuende Verpackung, welche die Energieübertragung ins Innere des Produktes begrenzt. Solche Packungen verhindern aber die oft erwünschte Sichtdurchlässigkeit (Attraktivität des Produktes für den Konsumenten) und sind auch meistens mit höheren Kosten verbunden (z. B. innere Alu-Beschichtung oder «K3»-Joghurtbecher). Wenn eine gewisse Transparenz jedoch erwünscht wird, ist eine rotbraune Färbung (komplementäre Farbe von blau-grün) der Verpackung zu bevorzugen, um die Lichtabsorption durch das Riboflavin (Vitamin B2) als Photosensibilisator zu minimieren.

Bei der Wahl des optimalen Verpackungsmaterials sind noch andere Kriterien (135) wie Verarbeitungseigenschaften, mechanische und funktionelle Eigenschaften sowie Fragen der Ökologie (Herstellung, Recycling, Beseitigung) zu berücksichtigen (Abb. 1). Insgesamt ist es notwendig, sorgfältig, genau und in Kenntnis der Ursachen die Risiken zu untersuchen, denen das Produkt auf dem ganzen Weg von der Herstellung bis zum Verbrauch ausgesetzt ist, jedoch ohne dabei die genannten Notwendigkeiten zum Lichtschutz zu überbewerten. Wenn dabei mehrere gegenläufige Faktoren abgewogen werden müssen, so führen im allgemeinen nur praxisnahe Versuche zu den besten Ergebnissen für den zu garantierenden Mindestschutz (20). Dies hat sich in den Versuchen an Joghurt deutlich gezeigt. Die mit Joghurt nature erhaltenen Resultate liessen sich nicht ohne weiteres auf andere Joghurtsorten übertragen. Mokka- und Schokoladejoghurt erwiesen sich z. B. als viel weniger lichtempfindlich und damit auch als weniger schutzbedürftig.

Um lichtinduzierte Veränderungen in Milch zu vermeiden, kann anstelle einer braunroten Einfärbung die Verpackung auch mit einem Lichtschutz versehen werden, was in der Schweiz bei der Einführung des Schlauchbeutels für pasteuri-

sierte Milch unterlassen (21) und erst später nachgeholt wurde.

# Lichtquelle

Bei der Lagerung muss, wenn immer möglich, eine Lichtquelle ausgesucht werden, die arm an blauen und grünen Farbtönen (350–550 nm) ist, um so eine Emission im Spektralbereich der dritten Absorptionsbande des Riboflavins (λ max bei ungefähr 444 nm) zu verhindern. Darum ist energiearmen Fluoreszenzröhren der Vorzug zu geben. Für Joghurt ist z. B. die Beleuchtung der Vitrinen mit weisswarmem Licht (gelb-rot z. B. Philips TL 58, Philips TL 82, Osram 36, Thorn NX) anstelle von weisskaltem Licht (blaugrün, z. B. Philips 33) zu empfehlen.

Um eine übermässige Belichtung zu vermeiden – vom photolytischen wie auch photokatalytischen Gesichtspunkt nicht notwendig, dazu auch gefährlich –, ist eine minimale Beleuchtungsstärke zu wählen. Dies kann durch verschiedene Massnahmen erreicht werden wie Distanz zur Lichtquelle (indem die Produkte so weit wie möglich von der Lichtquelle entfernt gelagert werden, da die Lichtenergie im Quadrat der Entfernung abnimmt), Orientierung des Produktes, Stapelung, Ver-

wendung von optischen Hindernissen, die zum Transport verwendet wurden

(Kartons, Körbe) (34).

Schliesslich sollte die Dauer der Lichteinwirkung so kurz wie möglich sein. Dies kann durch eine Aufbewahrung im Dunkeln sowie durch die Verwendung von Timern in den Vitrinen erreicht werden (12, 13).

## Temperatur

Was die Lagerungstemperatur anbelangt, sollte diese so tief wie möglich eingestellt werden, um die Kinetik der Zersetzungsreaktionen zu verlangsamen, was im übrigen auch für die mikrobiologische Haltbarkeit eines Produktes von Vorteil ist. Unter solchen Bedingungen ist jedoch die Löslichkeit des Sauerstoffs im Produkt erhöht, was mit der Wahl einer wenig sauerstoffdurchlässigen Verpackung ausgeglichen werden kann. Im weiteren ist zu beachten, dass in lichtundurchlässigen Flaschen wie beispielsweise in braunen Glasflaschen unter Einwirkung von Sonnenlicht eine Temperaturerhöhung festgestellt wurde (59).

#### Dank

Die Autoren danken den Kollegen der Nestec SA in Vevey und Lausanne, Frau N. Daget, den Herren C. Desarzens, A. Dieffenbacher und E. Tagliaferri sowie den Mitarbeitern der FAM, insbesondere den Herren P. Eberhard, H. Eyer und R. Gauch für ihr Interesse und ihre aktive Unterstützung (Analysen, Auswertungen, zur Verfügung gestellte Abbildungen und Tabellen) während den Arbeiten, welche die Grundlage für diese bibliogaphische Übersicht waren.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick zum Photoabbau in Milch und Milchprodukten. Zwei wichtige Aspekte werden besonders behandelt: die sogenannten «äusseren» und «inneren» Hauptfaktoren, welche die Photooxidation beeinflussen, sowie die Wirkungen des Lichtes auf einige chemische Bestandteile oder chemisch-physikalische Merkmale von Milch und Milchprodukten. Unter den wichtigsten «äusseren» Faktoren, welche die Photooxidation beeinflussen können, sind das Spektrum, die Intensität und die Dauer des einwirkenden Lichtes, die Licht- und Sauerstoffdurchlässigkeit der Verpackung sowie die Temperatur der Lagerung zu erwähnen. Diese Faktoren müssen in jedem Falle unter Berücksichtigung der sogenannten «inneren» Faktoren gewählt werden, welche für die Lichtempfindlichkeit des Produktes massgebend sind. Zu letzteren Faktoren gehören die übrige Zusammensetzung, der pH-Wert, das Redoxpotential sowie die technologische Behandlung des Produktes. Zu den Einflüssen des Lichtes auf die Milch und Milchprodukte gehören die Vitaminverluste, im besonderen die Abnahme des Riboflavin- und des Vitamin-C-Gehaltes, der Abbau von einigen freien Aminosäuren, die Bildung von sensorisch unangenehmen flüchtigen Verbindungen sowie Farbveränderungen. In dieser Arbeit werden auch die Kinetik und Nachweisgrenzen der Veränderungen verglichen. Einige Empfehlungen aus der Praxis für die Praxis schliessen diese Veröffentlichung ab.

### Résumé

Ce travail présente un survol bibliographique des travaux publiés sur la photodégradation du lait et des produits laitiers. Deux aspects importants y sont particulièrement traités: les principaux facteurs extrinsèques et intrinsèques qui influencent la photodégradation ainsi que les effets proprement dits de la lumière sur quelques constituants chimiques et grandeurs chimico-physiques du lait et des produits laitiers. Parmi les principaux facteurs extrinsèques qui peuvent diminuer ou accroître la photo-oxydation, on peut citer le spectre, l'intensité et la durée de la lumière incidente, la translucidité de l'emballage et sa perméabilité à l'oxygène, de même que la température du stockage. Le choix de ces facteurs doit à chaque fois être opéré en fonction des facteurs intrinsèques qui déterminent la photosensibilité du produit considéré. Au nombre de ces facteurs, on peut mentionner la composition globale, la valeur du pH, le potentiel d'oxydo-réduction ainsi que le traitement technologique du produit. Les principaux effets de la lumière sur le lait et les produits laitiers sont les suivants: pertes en vitamines, en particulier, en riboflavine et en acide ascorbique, production ou dégradation d'acides aminés libres, augmentation de l'indice de peroxydes, altération de la flaveur avec l'apparition de composés désagréables et modification de la couleur du produit photolysé. Ce travail compare encore les cinétiques d'altération et les seuils de détection des composés impliqués dans les réactions de photodécomposition. Ce travail s'achève par quelques recommandations pratiques générales.

### Summary

This paper resumes the relevant literature on photodegradation of milk and dairy products, particularly yoghurt and butter. Two major aspects are highlighted: the external and inherent factors that influence photooxidation and the effects of light on some chemical components or physico-chemical parameters of milk and dairy products. The principal external factors that influence photooxidation are: the spectrum and intensity of the light source, the conditions of light exposure, the light transmittance and the oxygen permeability of the packaging material as well as the storage temperature. These factors must be chosen as a function of the inherent factors responsible for the photosensitivity of the product. The latter include the composition, pH, redox potential and processing of the product. Light induces loss of vitamins especially riboflavin and vitamin C, production or degradation of free amino acids, increase of the peroxide value, formation of sensorially unpleasant volatile compounds as well as colour changes. The kinetics of these alterations and the limits of detection of the involved compounds are compared. Some practical recommendations complete this study.

#### Literatur

- 1. Bekbölet, M.: Light effects on food. J. Food Protect. 53, 430-440 (1990).
- 2. Bojkow, E.: Lichtschutz und Milchverpackung. I. Mitteilung: Allgemeine Grundlagen. Öst. Milchwirt. 25, 449–478 (1970).
- 3. Bojkow, E.: Praxisbezogene Beurteilung der Lichtschutzeigenschaften von Verpackungen für Molkereiprodukte. Dt. Molk. Ztg. 105, 1592–1598 (1984).
- 4. Bradley, R.L.: Effect of light on alteration of nutritional value and flavor of milk: a review. J. Food Protect. 43, 314–320 (1980).

- 5. *Dimick*, *P.S.:* Photochemical effects on flavor and nutrients of fluid milk. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 15, 247–256 (1982).
- 6. Janda, J.M.: Effect of fluorescence light on certain milk a review. Agric. Rev. 11, 94–96 (1990).
- 7. Sattar, A. and deMan, J.M.: Photoxidation of milk and milk products. A review. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 7, 13–37 (1975).
- 8. Stull, J.W.: The effect of light on activated flavor development and on the constituents of milk and its products: a review. J. Dairy Sci. 36, 1153–1164 (1953).
- 9. Desarzens, C., Bosset, J.O. et Blanc, B.: La photodégradation du lait et de quelques produits laitiers. Partie I: Altérations de la couleur, du goût et de la teneur en quelques vitamines. Lebensm. -Wiss. u. -Technol. 17, 241–247 (1983).
- 10. Bosset, J.O., Desarzens, C. et Blanc, B.: La photodégradation du lait et de quelques produits laitiers. Partie II: Influence de certains facteurs chimiques et chimico-physiques sur l'altération de la seule couleur. Lebensm. -Wiss. u. -Technol. 17, 248–253 (1983).
- 11. Bosset, J.O. und Flückiger, E.: Guter Licht- und Gasschutz sind wichtig! Schweiz. Milchztg. 111, 440 (1985).
- 12. Bosset, J.O., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A. and Tagliaferri, E.: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt entier nature en cours de stockage. Lebensm. -Wiss. u. -Technol. 19, 104–106 (1986).
- 13. Bosset, J.O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. and Tagliaferri, E.: The influence of light transmittance and gas permeability of various packing materials on the quality of whole yoghurt during storage. In: Mathlouthi M. (ed.): Food packaging and preservation. Theory and practice, p. 235–270. Elsevier Appl. Sci. Publ., London, New York 1986.
- 14. Bosset, J.O. und Flückiger, E.: Einfluss der Licht- und Gasdurchlässigkeit verschiedener Packungsarten auf die Qualitätserhaltung von Naturjoghurt. Dt. Milchwirt. 37, 908–914 (1986).
- 15. Bosset, J.O. et Gauch, R.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. I. Etude par GS-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage. Trav. chim. aliment. hyg. 79, 165–174 (1988).
- 16. *Dieffenbacher*, *A.* et *Trisconi*, *M.-J.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. II. Etude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans divers yoghourts en cours de stockage. Trav. chim. aliment. hyg. **79**, 371–377 (1988).
- 17. Desarzens, C.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage. Trav. chim. aliment. hyg. 79, 378–391 (1988).
- 18. Tagliaferri, E.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B<sub>2</sub> dans divers yoghourts en cours de stockage. Trav. chim. aliment. hyg. 80, 77–86 (1989).
- 19. Daget, N.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage. Trav. chim. aliment. hyg. **80**, 87–99 (1989).
- 20. Bosset, J.O. und Flückiger, E.: Die Verpackung als Mittel zur Qualitätserhaltung von Lebensmitteln, dargestellt am Beispiel der Lichtschutzbedürftigkeit verschiedener Joghurtsorten. Lebensm. -Wiss. u. -Technol. 22, 292–300 (1989).
- 21. Eberhard, P. und Gallmann, P.U.: Ungenügender Lichtschutz für Milch im Schlauchbeutel. Schweiz. Milchztg. 117, 3 (26) (1991).

- 22. Bosset, J.O., Eberhard, P., Bütikofer, U., Sieber, R. et Tagliaferri, E.: Evaluation de quelques critères d'altération du lait entier soumis à divers traitements thermiques et mécaniques ainsi qu'à diverses durées d'exposition à la lumière. Partie I. Etude de la vitamine C. Trav. chim. aliment. hyg. 82, 433–456 (1991).
- 23. Tagliaferri, E., Bosset, J.O., Bütikofer, U., Eberhard, P. und Sieber, R.: Untersuchung einiger Kriterien zum Nachweis von Veränderungen der Vollmilch nach thermischen und mechanischen Behandlungen sowie nach verschieden langen Belichtungszeiten. II. Bestimmung des Vitamins B<sub>1</sub> mit Hilfe einer neuentwickelten RP-HPLC-Methode. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 83, 435–452 (1992).
- 24. Tagliaferri, E., Sieber, R., Bütikofer, U., Eberhard, P. und Bosset, J.O.: Untersuchung einiger Kriterien zum Nachweis von Veränderungen der Vollmilch nach thermischen und mechanischen Behandlungen sowie nach verschieden langen Belichtungszeiten. III. Bestimmung des Vitamins B<sub>2</sub> mit Hilfe einer neuentwickelten RP-HPLC-Methode. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 83, 467–491 (1992).
- 25. Sattar, A., Durrani, M.J., Khan, R.N. and Hussain, B.H.: Effect of packaging materials and fluorescent light on HTST-pasteurized orange drink. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. 188, 430–433 (1989).
- 26. Kamimura, M. and Kaneda, H.: Off-flavors in beer. Developments Food Science 28, 433-472 (1992).
- 27. Chen, A.O., Tsai, Y.S. and Chiu, W.T.F.: Off-flavors of tea. Developments Food Science 28, 375-410 (1992).
- 28. Maujean, A. et Seguin, N.: Contribution à l'étude des goûts de lumière dans les vins de Champagne. 4. Approches à une solution oenologique des moyens de prévention des goûts de lumière. Sci. Alim. 3, 603–613 (1983).
- 29. Ohba, T. and Akiyama, H.: Off-flavors of sake. Developments Food Science 28, 473–483 (1992).
- 30. Neumann, M. and Garcia, N.A.: Kinetics and mechanism of the light-induced deterioration of lemon oil. J. Agr. Food Chem. 40, 957–960 (1992).
- 31. NN: Solar simulation for research & industry. Oriel, Stamford (o.J.).
- 32. Sattar, A. and deMan, J.M.: Effect of packaging material on light induced quality deterioration of milk. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 6, 170–174 (1973).
- 33. deMan, J.M.: Possibilities of prevention of light-induced quality loss of milk. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 11, 152–154 (1978).
- 34. Olsen, J.R. and Ashoor, S.H.: An assessment of light-induced off-flavors in retail milk. J. Dairy Sci. 70, 1362–1370 (1987).
- 35. Sattar, A., deMan, J.M. and Alexander, J.C.: Light-induced degradation of vitamins I. Kinetic studies on riboflavin decomposition in solution. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 10, 61–64 (1977).
- 36. Eyer, H.: persönliche Mitteilung (1992).
- 37. Dunkley, W.L., Franklin, J.D. and Pangborn, R.M.: Effects of fluorescent light on flavor, ascorbic acid, and riboflavin in milk. Food Technol. 16, 112–118 (9) (1962).
- 38. Shipe, W.F., Bassette, R., Deane, D.D., Dunkley, W.L., Hammond, E.G., Harper, W.J., Kleyn, D.H., Morgan, M.E., Nelson, J.H. and Scanlan, R.A.: Off flavors of milk: nomenclature, standards, and bibliography. J. Dairy Sci. 61, 855-869 (1978).
- 39. NN: Vitamin-Compendium. Hoffmann-La Roche, Basel, 2. Aufl. 1980.
- 40. Kon, S.K. and Watson, M.B.: The effect of light on the vitamin D of milk. Biochem. J. 30, 2273-2290 (1936).
- 41. Burton, H.: Ultra-violet irradiation of milk. Dairy Sci. Abstr. 13, 229-245 (1951).

- 42. Sinha, S.P.: The effect of fluorescent light on the vitamin A and β-carotene content of milk. Int. J. Vit. Res. 33, 262–268 (1963).
- 43. Hedrick, T.I. and Glass, L.: Chemical changes in milk during exposure to fluorescent light. J. Milk Food Technol. 38, 129–131 (1975).
- 44. Sattar, A., deMan, J.M. and Alexander, J.C.: Wavelength effect of light-induced decomposition of vitamin A and β-carotene in solution and milk fat. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 10, 56–60 (1977).
- 45. deMan, J.M.: Light-induced destruction of vitamin A in milk. J. Dairy Sci. 64, 2031–2032 (1981).
- 46. Bartholomew, B.P. and Ogden, L.V.: Effect of emulsifiers and fortification methods on light stability of vitamin A in milk. J. Dairy Sci. 73, 1485–1488 (1990).
- 47. Zahar, M., Smith, D.E. and Warthesen, J.J.: Effect of β-carotene on vitamin A light stability in fortified milk. Int. Dairy J. 2, 363–371 (1992).
- 48. Zahar, M., Smith, D.E. and Warthesen, J.J.: Effect of carrier type and amount on vitamin A light degradation in fortified lowfat and skim milk. J. Dairy Sci. 69, 2038–2044 (1986).
- 49. Fellman, R.L., Dimick, P.S. and Hollender, R.: Photooxidative stability of vitamin A fortified 2% lowfat milk and skim milk. J. Food Protect. 54, 113–116 (1991).
- 50. Gaylord, A.M., Warthesen, J.J. and Smith, D.E.: Influence of milk fat, milk solids, and light intensity on the light stability of vitamin A and riboflavin in lowfat milk. J. Dairy Sci. 69, 2779–2784 (1986).
- 51. Ford, J.E.: The influence of the dissolved oxygen in milk on the stability of some vitamins towards heating and during subsequent exposure to sunlight. J. Dairy Sci. 34, 239–247 (1967).
- 52. Ferretti, L., Lelli, M.E., Miuccio, C. e Ragni, C.: Variazioni quantitative di alcune vitamine nel latte U.H.T. durante la conservazione. Quad. Nutr. 30, 124–133 (1970).
- 53. Mohammad, K.S., Al-Thalib, N.A. and Al-Kashab, L.A.: Some water-soluble vitamins in different types of milk and their stabilities towards light and oxygen. Egypt. J. Dairy Sci. 18, 37–44 (1990).
- 54. Dort, H.M. van, Linde, L.M. van der and Rijke, D. de: Identification and synthesis of new odor compounds from photolysis of thiamin. J. Agric. Food Chem. 32, 454–457 (1984).
- 55. Hoppner, K. and Lampi, B.: Effect of fluorescent light on the folacin content of homogenized milk held in conventional containers. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 18, 266–267 (1985).
- 56. Sattar, A., deMan, J.M. and Alexander, J.C.: Light-induced degradation of vitamins. II. Kinetic studies on ascorbic acid decomposition in solution. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 10, 65–68 (1977).
- 57. Andersen, K.P.: The influence of light on ascorbic acid destruction and oxidized flavours in milk. XV. Int. Milchw. Kongr. 3, 1746–1753 (1959).
- 58. Wodsak, W.: Die Haltbarkeit der Vitamine der Milch beim Pasteurisieren, Sterilisieren und bei der Herstellung von Kondensmilch. Nahrung 4, 209–224 (1960).
- 59. *Hendrickx*, *H.* et *Moor*, *H. de:* L'influence de la lumière sur le lait en bouteilles ordinaires et en bouteilles colorées. Rev. Agric. 15, 723–738 (1962).
- 60. Radema, L.: The influence of light on milk in refrigerated display counters. XVI. Int. Milchw. Kongr. A, 561–568 (1962).
- 61. Somogyi, J.C. und Ott, E.: Die Wirkung des Lichtes auf den Vitamingehalt der Milch. Int. Z. Vitaminforsch. 32, 493–498 (1962).

- 62. Kiermeier, F. und Waiblinger, W.: Einfluss des Lichtes, insbesondere von Leuchtstoffröhren, auf Vitamin C- und B2-Gehalt von in Polyethylen verpackter Milch. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. 141, 320–331 (1969).
- 63. Renner, E. und Baier, D.: Einfluss des Lichtes auf den Gehalt an Ascorbinsäure und ungesättigten Fettsäuren. Dt. Molk. Ztg. 92, 541–543 (1971).
- 64. Berlage-Weinig, L.: Untersuchungen zur sensorischen Qualität und zur Vitaminwertigkeit von UHT-Milch und pasteurisierter Milch. Dissertation Justus-Liebig-Universität Giessen 1–152 (1983).
- 65. Schröder, M.J.A.: Light, copper catalysed oxidized flavours in stored milk. J. Soc. Dairy Technol. 36, 8–12 (1983).
- 66. Renner, E., Renz-Schauen, A., Drathen, M. und Jelen, S.: Einfluss der Lichtintensität auf die Qualität pasteurisierter Milch in klaren und gefärbten Glasflaschen. Dt. Molk. Ztg. 110, 1006–1008 (1989).
- 67. Nordlund, J.: On defects in milk induced by light. Finn. J. Dairy Sci. 42, 49-51 (1984).
- 68. Stamberg, O.E. and Theophilus, D.R.: Photolysis of riboflavin in milk. J. Dairy Sci. 28, 269–275 (1945).
- 69. Singleton, J.A., Aurand, L.W. and Lancaster, F.W.: Sunlight flavor in milk. I. A study of components involved in the flavor development. J. Dairy Sci. 46, 1050–1053 (1963).
- 70. Singh, R.P., Heldman, D.R. and Kirk, J.R.: Kinetic analysis of light-induced riboflavin loss in whole milk. J. Food Sci. 40, 164–167 (1975).
- 71. Maniere, F.Y. and Dimick, P.S.: Effect of fluorescent light on repartition of riboflavin in homogenized milk. J. Dairy Sci. 59, 2019–2023 (1976).
- 72. Parks, O.W. and Allen, C.: Photodegradation of riboflavin to lumichrome in milk exposed to sunlight. J. Dairy Sci. 60, 1038–1041 (1977).
- 73. Allen, C. and Parks, O.W.: Photodegradation of riboflavin in milks exposed to fluorescent light. J. Dairy Sci. 62, 1377–1379 (1979).
- 74. Toyosaki, T., Yamamoto, A. and Mineshita, T.: The photolysis mechanism of riboflavin in milk serum: the correlation between the superoxide and riboflavin decomposition. Agric. Biol. Chem. 48, 2919–2922 (1984).
- 75. Toyosaki, T., Yamamoto, A. and Mineshita, T.: Kinetics of photolysis of milk riboflavin. Milchwissenschaft 43, 143–146 (1988).
- 76. Williams, R.R. and Cheldelin, V.H.: Destruction of riboflavin in light. Science 96, 22–23 (1942).
- 77. Peterson, W.J., Haig, F.M. and Shaw, A.O.: Destruction of riboflavin in milk by sunlight. J. Am. Chem. Soc. 66, 662–663 (1944).
- 78. Ziegler, J.A.: Photochemical destruction of vitamin B<sub>2</sub> in milk. J. Am. Chem. Soc. 66, 1039–1044 (1944).
- 79. Holmes, A.D. and Jones, C.P.: Effect of sunshine upon the ascorbic acid and riboflavin content of milk. J. Nutr. 29, 201–209 (1945).
- 80. Josephson, D.V., Burgwald, L.H. and Stoltz, R.B.: The effect of route delivery on the flavor, riboflavin, and ascorbic acid content of milk. J. Dairy Sci. 29, 273–284 (1946).
- 81. Herreid, E.O., Ruskin, B., Clark, G. and Parks, T.B.: Ascorbic acid and riboflavin destruction and flavor development in milk exposed to the sun in amber, clear paper and ruby bottles. J. Dairy Sci. 35, 772–778 (1952).
- 82. Mijll Dekker, L.P. van der and Engel, C.: The vitamin A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and C contents of bottled sterilized milk during storage under various conditions. Neth. Milk Dairy J. 6, 104–108 (1952).

- 83. Kon, S.K. and Thompson, S.Y.: The effect of light on riboflavin in milk. XIII. Int. Dairy Congr. 2, 363–367 (1953).
- 84. Funai, V.: [Studies on riboflavin. Report 3. Destruction of riboflavin in milk by sunlight]. Shikoku Acta Med. 9, 78–88 (1956).
- 85. Causeret, J., Hugot, D., Goulas-Scholler, C. and Mocquot, G.: Evolution de la teneur du lait stérilisé en riboflavine et en vitamine A au cours d'une conservation de longue durée. Ann. Technol. agric. 10, 289–300 (1961).
- 86. Hugot, D., Lhuissier, M. et Causeret, J.: Effet protecteur des bouteilles de verre ambré contre les pertes de riboflavine et de vitamine A dues à l'exposition du lait stérilisé à la lumière. Ann. Technol. agric. 11, 145–151 (1962).
- 87. Paik, J.J. and Kim, H.: [Riboflavin in milk and milk products and the destructive effect of of sunlight]. Korean J. Nutr. 9, 164–168 (1976), zitiert nach Dairy Sci. Abstr. 39, 462 (1977).
- 88. Bates, C.J., Liu, D.-S., Fuller, N.J. and Lucas, A.: Susceptibility of riboflavin and vitamin A in breast milk to photodegradation and its implications for the use of banked breast milk in infant feeding. Acta Paed. Scand. 74, 40–44 (1985).
- 89. Sikka, P., Narayan, R. and Atheya, U.K.: Effect of light and sterilization on milk riboflavin in cows and buffaloes. Indian J. Dairy Sci. 43, 598-600 (1990).
- 90. Fukumoto, J. and Nakashima, K.: [Protection of riboflavin in liquid milk from destruction by light using colour filters]. J. Jap. Soc. Food Nutr. 28, 257–261 (1975), zitiert nach Dairy Sci. Abstr. 38, 791 (1976).
- 91. Hoskin, J.C. and Dimick, P.S.: Evaluation of fluorescent light on flavor and riboflavin content of milk held in gallon returnable containers. J. Food Protect. 42, 105–109 (1979).
- 92. Fanelli, A.J., Burlew, J.V. and Gabriel, M.K.: Protection of milk packaged in high density polyethylene against photodegradation by fluorescent light. J. Food Protect. 48, 112–117 (1985).
- 93. Schröder, M.J.A., Scott, K.J., Bland, M.A. and Bishop, D.R.: Flavour and vitamin stability in pasteurized milk in polyethylene-coated cartons and in polyethylene bottles. J. Soc. Dairy Technol. 38, 48–52 (1985).
- 94. Ford, J.E., Schröder, M.J.A., Bland, M.A., Blease, K.S. and Scott, K.J.: Keeping quality of milk on relation to the copper content and temperature of pasteurization. J. Dairy Res. 53, 391–406 (1986).
- 95. Hoskin, J.C.: Effect of fluorescent light on flavor and riboflavin content of milk held in modified half-gallon containers. J. Food Protect. 51, 19–23 (1988).
- 96. Renner, E., Renz-Schauen, A. und Drathen, M.: Einfluss der Lichtintensität in Verkaufstheken auf die Qualität pasteurisierter Milch in unterschiedlichen Verpackungen. Dt. Molk. Ztg. 109, 609–612 (1988).
- 97. Palanuk, S.L., Warthesen, J.J. and Smith, D.E.: Effect of agitation, sampling location and protective films on light-induced riboflavin loss in skim milk. J. Food Sci. 53, 436–438 (1988).
- 98. Deger, D. and Ashoor, S.H.: Light-induced changes in taste, appearance, odor, and riboflavin content of cheese. J. Dairy Sci. 70, 1371–1376 (1987).
- 99. Dimick, P.S. and Kilara, A.: Photooxidative changes in milk proteins and amino acid. Kieler Milchwirt. Forschungsber. 35, 189–199 (1983).
- 100. Allen, C. and Parks, O.W.: Evidence for methional in skim milk exposed to sunlight. J. Dairy Sci. 58, 1609–1611 (1975).
- 101. Samuelsson, E.-G. and Harper, J.W.: Degradation of methionine by light and its dependence on pH and presence of oxygen. Milchwissenschaft 16, 344–347 (1961).

- 102. Kanner, J.D. and Fennema, O.: Photooxidation of tryptophan in the presence of riboflavin. J. Agr. Food Chem. 35, 71–76 (1987).
- 103. Dimick, P.S.: Effect of fluorescent light on the flavor and selected nutrients of homogenized milk held in conventional containers. J. Milk Food Technol. 36, 383–387 (1973).
- 104. Dimick, P.S.: Effect of fluorescent light on amino acid composition of serum proteins from homogenized milk. J. Dairy Sci. 59, 305–308 (1976).
- 105. Gilmore, T.M. and Dimick, P.S.: Photochemical changes in major whey proteins of cow's milk. J. Dairy Sci. 62, 189–194 (1979).
- 106. Korycka-Dahl, M. and Richardson, T.: Photogeneration of superoxide anion upon illumination of bovine milk serum proteins with fluorescent light in the presence of riboflavin. J. Dairy Sci. 62, 183–188 (1979).
- 107. Dieffenbacher, A. und Lüthi, B.: Die direkte kolorimetrische Bestimmung der Peroxidzahl (POZ) in Milchprodukten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 77, 544–553 (1986).
- 108. Emmons, D.B., Froehlich, D.A., Paquette, G.J., Butler, G., Beckett, D.C., Modler, H.W., Brackenridge, P. and Daniels, G.: Light transmission characteristics of wrapping materials and oxidation of butter by fluorescent light. J. Dairy Sci. 69, 2248–2267 (1986).
- 109. Luby, J.M., Gray, J.I., Harte, B.R. and Ryan, T.C.: Photooxidation of cholesterol in butter. J. Food Sci. 51, 904–907 (1986).
- 110. Foley, J., O'Donov, D. and Cooney, C.: Photo-catalysed oxidation of butter. J. Soc. Dairy Technol. 24, 38–45 (1971).
- 111. Luby, J.M., Gray, J.I. and Harte, B.R.: Effects of packaging and light source on the oxidation stability of cholesterol in butter. J. Food Sci. 51, 908–911 (1986).
- 112. Zhang, D. and Mahoney, A.W.: Effect of iron fortification on quality of Cheddar cheese. 2. Effects of aging and fluorescent light on pilot scale cheeses. J. Dairy Sci. 73, 2252–2258 (1990).
- 113. Jenq, W., Bassette, R. and Crang, R.E.: Effects of light and copper ions on volatile aldehydes of milk and milk fractions. J. Dairy Sci. 71, 2366–2372 (1988).
- 114. Bassette, R.: Effects of light on concentrations of some volatile materials in milk. J. Milk Food Technol. 39, 10–12 (1976).
- 115. deMan, J.M.: Effect of fluorescent light exposure on the sensory quality of milk. Milchwissenschaft 35, 725–726 (1980).
- 116. Moor, H. de and Hendrickx, H.: L'influence de la lumière sur le goût du yogourt. Rev. Agric. 23, 1647–1654 (1970).
- 117. Emmons, D.B., Paquette, G.J., Froehlich, D.A., Beckett, D.C., Modler, H.W., Butler, G., Brackenridge, P. and Daniels, G.: Oxidation of butter by low intensities of fluorescent light in relation to retail stores. J. Dairy Sci. 69, 2437–2450 (1986).
- 118. Kristoffersen, T., Stüssi, D.B. and Gould, I.A.: Consumer-packaged cheese. I. Flavour stability. J. Dairy Sci. 47, 496–501 (1964).
- 119. *Hoskin, J.C.:* Susceptibility of cultured buttermilk to light irradiation. Cult. Dairy Prod. J. **24** (1), 14–15 (1989).
- 120. *Toba*, *T.*, *Adachi*, *S.* and *Arai*, *I.:* Sunlight and sodium hypochlorite induced color changes in milk. J. Dairy Sci. **63**, 1796–1801 (1980).
- 121. Sander, B.D., Smith, D.E., Addis, P.B. and Park, S.W.: Effects of prolonged and adverse storage conditions on levels of cholesterol oxidation products in dairy products. J. Food Sci. 54, 874–879 (1989).
- 122. Azzara, D. and Campbell, L.B.: Off-flavors of dairy products. Developments Food Science 28, 329–374 (1992).

- 123. Richardson, T. and Korycka-Dahl, M.: Developments in Dairy Chemistry 2, 241-363 (1983).
- 124. *Toyosaki, T., Yamamoto, A.* and *Mineshita, T.:* Effects of water content and light intensity of riboflavin photodegradation in dairy products. Milchwissenschaft **42**, 364–367 (1987).
- 125. Toyosaki, T. and Mineshita, T.: Mechanism of milk riboflavin photolysis in model systems. Milchwissenschaft 44, 292–294 (1989).
- 126. Toyosaki, T. and Mineshita, T.: Mechanism of riboflavin photolysis studies by its decomposition products in model systems. Milchwissenschaft 45, 80–82 (1990).
- 127. Samuelsson, E.-G.: Experiments on sunlight flavour in milk S<sup>35</sup>– labelled milk. Milchwissenschaft 17, 401–405 (1962).
- 128. Patton, S. and Josephson, D.V.: Methionine origin of sunlight flavor in milk. Science 118, 211 (1953).
- 129. Patton, S.: The mechanism of sunlight flavor formation in milk with special reference to methionine and riboflavin. J. Dairy Sci. 37, 446–452 (1954).
- 130. Aurand, L.W., Boone, N.H. and Giddings, G.G.: Superoxide and singlet oxygen in milk lipid peroxidation. J. Dairy Sci. 60, 363–369 (1977).
- 131. Mörsel, J.-T.: Lipidperoxidation. 1. Mitt. Primärreaktionen. Nahrung 34, 3-12 (1990).
- 132. Eberhard, P.: persönliche Mitteilung (1992).
- 133. Biewendt, H.-G., Manasterny, K. und Moltzen, B.: Untersuchung der Lichtschutzwirkung brauner Mehrwegflaschen bei direkt erhitzter H-Milch. Kieler Milchwirt. Forschungsber. 43, 307–316 (1991).
- 134. Bürki, C: Verhalten der Sulfhydril- und Disulfidgruppen in proteinhaltigen wässerigen Systemen, dargestellt am Beispiel der Milchproteine. Diss. Nr. 5924, ETH Zürich (1977).
- 135. Fink, P.: Lebensmittelverpackung Schutz und Präsentation des Gutes. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 81, 10–22 (1990).

Dr. J.O. Bosset Dr. P.U. Gallmann Dr. R. Sieber Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft CH-3097 Liebefeld-Bern