

DFG Senatskommission
zur gesundheitlichen Bewertung von Lebensmitteln

SKLM



Stellungnahme zum Einsatz von Plasmaverfahren zur Behandlung von Lebensmitteln

Endfassung vom 25.05.2012

Mitglieder und Gäste der DFG Senatskommission zur gesundheitlichen Bewertung von Lebensmitteln 2011-1013

Mitglieder:

Prof. Dr. Gerhard Eisenbrand (Vorsitzender), Prof. Dr. Patrick Diel, Prof. Dr. Karl-Heinz Engel, Prof. Dr. Johanna Fink-Gremmels, Prof. Dr. Jan G. Hengstler, Prof. Dr. Hans-Ulrich Humpf, Prof. Dr. Hans-Georg Joost, Prof. Dr. Dietrich Knorr, Prof. Dr. Doris Marko, Prof. Dr. I.M.C.M. Ivonne Rietjens, Prof. Dr. Pablo Steinberg

Ständige Gäste:

PD Dr. Christian Hertel, Prof. Dr. Sabine Kulling, Prof. Dr. Alfonso Lampen, Prof. Dr. Gerhard Rechkemmer, Dr. Richard H. Stadler, Prof. Dr. Stefan Vieths

Die Kommission dankt der Arbeitsgruppe „Lebensmitteltechnologie und –sicherheit“:

Prof. Dr. Dietrich Knorr (AG Vorsitzender), Dr. Jörg Ehlbeck, Prof. Dr. Gerhard Eisenbrand, Prof. Dr. Karl-Heinz Engel, PD Dr. Christian Hertel, Dr. Thomas Holzhauser, Prof. Dr. Sabine Kulling, Dr. Oliver Schlüter für die Erarbeitung der Stellungnahme und dem SKLM Kommissionssekretariat vertreten durch Dr. Michael Habermeyer, Dr. Sabine Guth und Dr. Angelika Roth für die Unterstützung.

SKLM Kommissionssekretariat

Lebensmittelchemie und Toxikologie, Technische Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße 52, 67663 Kaiserslautern

E-Mail: sklm@rhrk.uni-kl.de • Tel.: +49 631 2054200 • Fax: +49 631 2054005

Die AG „Lebensmitteltechnologie und –sicherheit“ der DFG-Senatskommission zur gesundheitlichen Bewertung von Lebensmitteln (SKLM) befasst sich mit neuen Technologien, die für die Behandlung von Lebensmitteln entwickelt werden bzw. in Anwendung kommen. Ein neues Verfahren ist das Plasmaverfahren, für das in Europa bisher nur Anwendungen im Versuchsmaßstab vorliegen. Die neuartige Technologie der Plasmabehandlung wird experimentell im Bedarfsgegenstandsbereich eingesetzt und hat auch für den Lebensmittelbereich Einsatzpotential, z.B. zur Inaktivierung von Mikroorganismen auf Lebensmitteloberflächen. Damit einhergehende physiko-chemische Vorgänge bzw. Veränderungen von Lebensmitteln sind noch unzureichend bekannt. Die SKLM hat am 25.05.2012 eine erste Beurteilung der Plasmabehandlung von Lebensmitteln vorgenommen.

Stellungnahme zum Einsatz von Plasmaverfahren zur Behandlung von Lebensmitteln

1 Einführung

Industriell werden Plasmaverfahren derzeit u. a. in der Medizintechnik, der Werkstoffherstellung und der Beleuchtungstechnik eingesetzt. Die Anwendung von Plasma erlaubt prinzipiell eine Reduktion mikrobieller Kontaminanten bei geringen Temperaturen, wobei die Wirkung primär auf den Oberflächen erzielt wird. Erste Versuchsreihen im Labormaßstab zur Plasmaanwendung im Lebensmittelbereich untersuchen hauptsächlich Möglichkeiten zur Inaktivierung unerwünschter Mikroorganismen bei hitzeempfindlichen Lebensmitteln, da herkömmliche thermische Dekontaminationsverfahren bei Produkten wie beispielsweise frischem Obst und Gemüse, Fleisch oder Eiern nicht oder nur begrenzt einsetzbar sind. Die Plasmaanwendung gilt auch als potenzielle Alternative zu anderen chemischen (z. B. Chloreinsatz) oder physikalischen (z. B. Hochdruck-, Hochspannungsimpulse, ionisierende Bestrahlung) Verfahren. Als Vorteile des Plasmaverfahrens gelten u. a. eine hohe Wirksamkeit bei niedrigen Temperaturen (i. d. R. < 70 °C); gezielte und verbrauchsgerechte Bereitstellung; geringe Beeinflussung der inneren Produktmatrix; wasser- bzw. lösemittel- und rückstandsfreie sowie ressourceneffiziente Anwendung. Aufgrund der industriell bereits genutzten reinigenden bzw. ätzenden Wirkung von Plasma wurde bisher vor allem das Potenzial zur gezielten Abtragung schädlicher Stoffe untersucht, z. B. zur Entfernung von bakteriellen Endotoxinen von der Oberfläche medizinischer Instrumente. Potenziell nachteilige Wirkungen der Plasmabehandlung auf Lebensmittel sind bislang kaum untersucht.

Ziel der SKLM-Stellungnahme ist es, einen Überblick zum derzeitigen Wissensstand bzw. Forschungsbedarf zur Sicherheitsbewertung der Plasmabehandlung von Lebensmitteln zu geben. Sonstige Techniken, bei denen Plasma lediglich zur Erzeugung von ultraviolettem Licht (UV) oder Ozon eingesetzt wird, werden in dieser Stellungnahme nicht berücksichtigt. Ebenso wird der Einsatz von Plasma zur gezielten Oberflächenmodifizierung nicht explizit betrachtet.

2 Definitionen und Begriffe

Begriffe und Terminologien im Bereich der Plasmaforschung und –technik werden je nach Schwerpunktsetzung und den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten z. T. nicht einheitlich

verwendet. Die im Rahmen dieser Stellungnahme zur Plasmaanwendung bei Lebensmitteln angewendeten Begriffe werden deshalb wie folgt definiert:

Plasma ist ein Gas mit einem Anteil an freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen. Der Plasmazustand kann beispielsweise über thermodynamische Zustandsformen bzw. –gleichungen charakterisiert werden: Man unterscheidet thermische und nicht-thermische Plasmen. Thermische Plasmen lassen sich technisch z. B. mittels induktiver Einkopplung von Hochfrequenzfeldern im MHz Bereich (ICP: inductive coupled plasma), mittels Mikrowelleneinkopplung im GHz-Bereich (Plasmafackel, z. B. PLexc) oder durch Gleichstromeinkopplung (Bogenentladungen) erzeugen. Nicht-thermische Plasmen finden sich in Niederdruckbogenentladungen, wie z. B. Leuchtstofflampen, in dielektrisch behinderten Entladungen (DBE), wie z. B. Ozonröhren, oder in Plasmajets. Ebenso vielfältig wie die Entladungsvorrichtungen sind auch die Möglichkeiten der elektrischen Ansteuerung, sodass sich zusammen mit Druck, Gasfluss und Gasart eine große Vielfalt an beeinflussbaren Parametern ergibt [1].

Ein **thermisches Plasma** ist dadurch charakterisiert, dass Elektronen, Ionen und Neutralteilchen sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Für Atmosphärendruckplasmen liegen die Temperaturen bei thermischen Plasmen in der Regel über 6000 K. Dies entspricht mittleren kinetischen Energien von weniger als 1 eV. Ein solches Plasma kann bei Lebensmitteln indirekt angewendet werden, d. h. mit einem Abstand zur Plasmaquelle, der eine Temperatur im gewünschten Arbeitsbereich sicherstellt.

Ein **Nicht-thermisches Plasma** weist einen deutlichen Unterschied zwischen der Elektronen- und der Gastemperatur auf. So kann die Elektronentemperatur bei mehreren 10.000 K liegen, was mittleren kinetischen Energien von mehr als 1 eV entspricht, während eine Gastemperatur nahe der Raumtemperatur gemessen wird. Solche Plasmen können trotz ihrer geringen Temperatur über Elektronenstöße chemische Reaktionen und Anregungszustände auslösen.

Für Lebensmittel ist die direkte Anwendung von sogenannten „kalten Plasmen“ (siehe Tab. 1), aber auch die semidirekte oder indirekte Behandlung mit thermischen Plasmen von Interesse. Dabei können niedrige Temperaturen (<70 °C) am Lebensmittel eingehalten werden.

Tabelle 1: Übersicht verschiedener Formen von kaltem Plasma

Art	Beschreibung	Beispiele
direkt	Plasma ist in direktem Kontakt mit dem Substrat, Wechselwirkung basiert auf Strahlung (VUV, UV), geladenen Molekülen, Radikalen und reaktiven Teilchen	• Jet- Plasma • DBD
semidirekt	Abstand zwischen Plasma und Substrat wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge. Keine Wechselwirkung mit geladenen Partikeln. Antimikrobieller Effekt wird durch Strahlung, langlebige Radikale und metastabile sowie inhibitorische Stoffe verursacht	• SDBD mit Abstand • Sterrad Prozess durch Plasma aktiviertes Wasserstoffperoxid
indirekt	Bestrahlung mit UV und VUV-Licht, Plasma in UV/VUV transparentem Reaktor eingeschlossen, keine Interaktion mit Plasma-Teilchen	• UV-Lampen
	Plasma wird zur Gas- oder Flüssigkeitsbehandlung eingesetzt	• Ozongenerator für z. B. Trinkwasseraufbereitung • PLEcx prozessierte Luft (PPA)

Für die Anwendungen im Lebensmittelbereich sind Verfahren bei **Atmosphärendruck** (z.B. Plasma-Jet, dielektrisch behinderte Entladungen) zu bevorzugen, da sie eine kontinuierliche Prozessführung erlauben und unerwünschte Phasenübergänge im Vergleich zu Anwendungen bei **Unterdruck** ($p < 10^{13}$ mbar) bzw. **Niederdruck** ($p < 10$ mbar) nicht beschleunigen.

3 Verfahrensgrundlagen und technische Aspekte

Zur Erzeugung eines nicht-thermischen Plasmas bei Atmosphärendruck wird ein Arbeitsgas (Molekül- oder Inertgas, z. B. Luft, Stickstoff, Argon, Helium) durch ein elektrisches Feld geführt. Elektronen, die aus Ionisationsprozessen stammen, können in diesem Feld so beschleunigt werden, dass sie Stoßionisationsprozesse auslösen. Werden bei diesem Prozess mehr freie Elektronen erzeugt als verloren gehen, kann sich eine Entladung aufbauen. Der Ionisationsgrad bei technisch genutzten Plasmen ist meist sehr gering, typischerweise einige Promille oder weniger. Die über diese freien Ladungsträger generierte elektrische Leitfähigkeit wird zur Einkopplung elektrischer Leistung genutzt. Die freien Elektronen können bei Kollisionen mit anderen Gasatomen oder Molekülen ihre Energie auf diese übertragen und damit hochreaktive Spezies erzeugen, die auf die Lebensmitteloberfläche einwirken. Die Elektronenenergie reicht aus, um kovalente Bindungen in organischen Molekülen zu spalten. Die benötigte Energie, um Einfachbindungen zu spalten, liegt im Bereich von etwa 1,5 – 6,2 eV, für Doppelbindungen im Bereich von etwa 4,4 – 7,4 eV und für Dreifachbindungen im Bereich von 8,5 – 11,2 eV [2]. Für Gase, die auch als Prozessgase Verwendung finden können, ergeben sich z.B. Dissoziationsenergien von 5,7 eV (O_2) und 9,8 eV (N_2).

Durch die Emission von im Plasma erzeugtem Licht im kurz- bis längerwelligen ultravioletten Bereich (100 – 380 nm) können photochemische Reaktionen induziert werden. Radikale, wie die in Gegenwart von Sauerstoff gebildeten reaktiven Sauerstoff-Spezies (ROS) bzw. die in Reaktionen mit Stickstoff gebildeten reaktiven Stickstoff-Spezies (RNS), können zu

Oxidations-, Spaltungs- oder Polymerisationsreaktionen führen. Die erzeugte UV-Strahlung liegt i. d. R. in dem Bereich des Spektrums, welches auch bei natürlicher Sonneneinstrahlung auf die pflanzliche Matrix einwirkt. Dichte und Dosis der reaktiven Spezies kann über die Methode der Entladungserzeugung beeinflusst werden. Die Elektronen unterliegen einer anregungstypischen sowie gasarten- und druckabhängigen Energieverteilungsfunktion, wobei zur Charakterisierung meist nur die mittlere Energie dieser Verteilungsfunktion angegeben wird. Jedoch ist für eine Sicherheitsbewertung auch der hochenergetische Anteil der Verteilungsfunktion relevant. Aufgrund der geringen Anzahl höher energetischer Elektronen und der in diesem Energiebereich oftmals kleinen Streuquerschnitte der betrachteten Reaktionen kann der hochenergetische Anteil der Verteilungsfunktion an den Reaktionen jedoch nur schwer abgeschätzt werden.

4 Mikrobiologische Aspekte

In der Medizintechnik wird sowohl Niederdruck- als auch atmosphärisches nicht-thermisches Plasma zur Oberflächensterilisation bzw. –dekontamination von hitzeempfindlichen Gegenständen eingesetzt. Studien zur Keimreduktion durch atmosphärisches Plasma, bisher überwiegend auf Trägermaterialien wie Glas, Papier(filter) und Kunststoffen wie Polypropylen und Polyethylenterephthalat, zeigen ein hohes Potential Keime zu inhibieren bzw. abzutöten [3]. Ebenso ist der Einsatz von atmosphärischem Plasma zur Keimreduzierung metallischer Oberflächen möglich, wie dies z. B. in ersten Studien zur Dekontamination von Werkzeugen für die Verarbeitung von Fleisch gezeigt wurde [4].

Bei der Behandlung mit nicht-thermischem Plasma wirken u. a. Hydroxylradikale, Hydrogenperoxid, Ozon, Singulett-Sauerstoff, Superoxid, Stickstoffoxid und UV-Strahlung auf die Mikroorganismen ein [5-8]. Dabei werden unterschiedliche Makromoleküle wie DNA, Protein und Lipopolysaccharide angegriffen [9-14]. Als Wirkmechanismen der Keiminaktivierung werden die UV- induzierte Schädigung der DNA, sowie Photodesorption bzw. das Ätzen mit Radikalen beschrieben [15]. Für Niederdruck-Plasmen gilt die UV-Strahlung als Hauptfaktor für einen Sterilisationserfolg [16, 17]. Bei atmosphärischem Plasma wird das Ätzen als wesentlich für die Inaktivierung angesehen [18-22]. Eine (Letal)-Schädigung entsteht als Folge von Oxidation von Zellkomponenten, Akkumulation geladener Teilchen an der Zelloberfläche, Absinken des pH-Wertes mit Verlust der pH Regulation, Zusammenbruch des Membranpotentials und der Energiegewinnung [5, 7, 23-25]. Im Prozessgas Luft werden bevorzugt $\text{OH}^{\bullet}$ und $\text{NO}^{\bullet}$ Radikale gebildet, die durch Folgereaktionen im wässrigen Milieu den pH-Wert deutlich (bis auf 3,5) absinken lassen können [26-28]. Beim Einsatz von atmosphärischem Plasma als reaktivem Gas in verpackten Lebensmitteln werden im Plasma gebildetem Ozon bzw. Stickoxiden abtötende Wirkungen auf Mikroorganismen zugeschrieben [29-32]. Die Bekapselung von Bakterienzellen, die bei vielen pathogenen Bakterien zu finden ist, beeinflusst ebenfalls den Inaktivierungserfolg. So wurden Unterschiede in der Inaktivierungseffizienz zwischen unbekapselten (*E.coli* K12) und bekapselten (*E.coli* NCTG 11601) *Escherichia coli* Zellen beobachtet [33]. Die Bakteriendichte auf der zu behandelnden Oberfläche und der physiologische Wachstumszustand beeinflussen ebenfalls die Inaktivierungseffizienz [22, 34,

35]. Anhand von durchflusszytometrischen Analysen konnte am Beispiel von *L. innocua* und *E. coli* auch zwischen dem Verlust der Kultivierbarkeit von Bakterien und dem Zelltod nach einer Plasmabehandlung differenziert werden [36]. Biofilme aus Bakterien erwiesen sich als besonders widerstandsfähig gegen Behandlung mit atmosphärischem Plasma [37-39].

Endosporen-bildende Bakterien wie etwa Clostridien und die in der Plasmaforschung oftmals untersuchten Sporen von *Bacillus* Spezies sind für die Lebensmittelindustrie besonders relevant. *Bacillus subtilis* Sporen sind wegen ihrer widerstandsfähigen Hüllschichten vergleichsweise resistent gegen herkömmliche Sterilisationsmethoden [40]. Versuche mit UV-Filtern bestätigen, dass bei Verwendung von Niederdruck-Plasma UV-Strahlen für die Inaktivierung von *Bacillus* Sporen von entscheidender Bedeutung sind [16, 41, 42], während bei atmosphärischem Plasma reaktive Teilchen im Plasma für die Inaktivierung der Sporen maßgeblich sind [21, 43]. Es gibt Hinweise, dass *Bacillus subtilis* Sporen durch atmosphärisches Plasma mit geringem UV-Anteil nur unzureichend inaktiviert werden, sodass hier die Zusammensetzung des Gases [34, 44] und die Parameter der Plasmabehandlung [45] von großer Bedeutung sind. So wurden *Bacillus subtilis* Sporen durch atmosphärisches Plasma mit Helium und Sauerstoff bei einer Einwirkungszeit von bis zu 60 Minuten um 2 Log-Einheiten reduziert, vegetative Zellen von *E.coli* und *Staphylococcus aureus* unter gleichen Bedingungen in wenigen Minuten um 3 bis 5 Log-Einheiten [34]. Eine andere Studie mit Helium und Stickstoff zeigt, dass *Bacillus subtilis* Sporen innerhalb von 180 sec um 1 bis 2 Log-Einheiten reduziert werden. Eine Behandlungszeit von bis zu 20 Minuten ist für eine Inaktivierung um 5 bis 6 Log-Einheiten erforderlich [46].

5 Einfluss auf Lebensmittel

Da bei Einsatz von Plasma zur Entkeimung von Lebensmitteln und Lebensmitteloberflächen das zu behandelnde Lebensmittel dem Plasma in gleicher Weise ausgesetzt ist wie die kontaminierenden Mikroorganismen, ist größtmögliche Keimreduktion bei größtmöglicher Erhaltung der Lebensmittelqualität anzustreben. Untersuchungen zu stofflichen Veränderungen lebensmittelrelevanter Verbindungen sind für isolierte Verbindungen durchgeführt worden. Je nach Anlage und Einwirkungszeit wurden Stoffverluste beobachtet [47-49]. Untersuchungen zum Einfluss auf die chemische Zusammensetzung pflanzlicher Systeme liegen bis dato nur für Feldsalat (*Valerianella locusta*) vor [50, 51]. Hierbei zeigte sich nach Plasmabehandlung ein erhöhter Gehalt an Flavonoiden [51]. Wodurch dieser beobachtete Anstieg hervorgerufen wird, konnte bisher nicht geklärt werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen haben gezeigt, dass Pflanzenoberflächen durch die Behandlung mit Niedertemperaturplasmen aufgrund von Erosionsphänomenen an der oberen Epidermis verändert werden können. Plasmabehandlung von frischen Spinatblättern mit anschließender gekühlter Lagerung (24 h) führte zu Verfärbungen [29, 30]. Mögliche sensorische Veränderungen wurden bisher nur wenig untersucht [52, 53].

Die Inaktivierungskinetik der Mikroorganismen durch Plasmabehandlung wird auch erheblich von der Oberflächenstruktur beeinflusst [22, 54-59] und variiert deshalb stark auf verschiedenen Lebensmitteloberflächen [56, 59, 60]. Aus diesem Grunde können

Untersuchungen an Modellsystemen nicht ohne weiteres auf die Gegebenheiten der komplexen Oberfläche von Lebensmitteln übertragen werden. Studien zur Dekontamination von Lebensmitteln durch nicht-thermisches, atmosphärisches Plasma sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Anwendung von nicht-thermischem, atmosphärischem Plasma auf Lebensmittelmatrices und ausgewählte Versuchsparmeter

Lebensmittelgruppe	behandelte Probe	Keimreduktion [Log-Einheit]	verwendete Mikroorganismen	Anlagentyp / Arbeitsgas	Quelle
Früchte Gemüse	Spinat	bis 5,8	<i>E. coli</i> O157:H7	DBD, Luft, O ₂	[30]
	Erdbeere Kirschtomate	bis 4		DBD, Luft	[32]
	Apfel	2,9 – 3,7	<i>E. coli</i> O157:H7, <i>Salmonella stanley</i>	Gliding Arc getrocknete, gefilterte Luft	[61]
	Apfel Cantaloup-Melonen-Schalen Eisbergsalat	1 – 3,5	<i>E. coli</i> O157:H7, <i>Salmonella spp.</i> , <i>L. monocytogenes</i>	DBD	[62]
	Melonenschale Mangoschale	1 – 3	<i>E. coli</i> , <i>G. liquefaciens</i> , <i>P. agglomerans</i> , <i>S. cerevisiae</i>	Plasma-Jet, He+O ₂	[58]
	Melonenfruchtscheibe Mangofruchtscheibe	1 – 2,5	<i>E. coli</i> , <i>G. liquefaciens</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>S. cerevisiae</i>	Plasma-Jet, He+O ₂	[63]
	Paprika	0,8 - 2	<i>Pantoea agglomerans</i>	DBD, He+O ₂	[39]
Getreide Nüsse	Mandel	1,8 - 5	<i>E. coli</i>	DBD, Luft (?)	[64]
	Haselnuss Erdnuss Pistazie	-	<i>Aspergillus parasiticus</i>	Niederdruckplasma, Luft, SF ₆	[53]
	Getreidekörner Tomatensamen Leguminosensamen	-	<i>Aspergillus parasiticus</i> , <i>Penicillium MS1982</i>	Niederdruckplasma Luft, SF ₆	[52]
Fisch Fleisch Eier	Formschinken-Scheiben,	0,2 – 1,7	<i>L. monocytogenes</i> <i>spp</i>	Nadel-Platten- System, He	[59]
	Weichkäsescheiben	1 – 8			
	Hühnerbrust Schinken	1,3 – 6,5	<i>L. monocytogenes</i>	Plasma-Jet, He, N, O ₂	[65]
	Hühnerbrust Hühnerschenkel	0,5 - 3	<i>Campylobacter jejuni</i> <i>Salmonella enterica</i>	DBD, Luft	[66]
	Kalt geräucherter Lachs	1 – 5	<i>Lactobacillus sakei</i> , <i>Photobacterium phosphoreum</i>	DBD, Ar, CO ₂	[67]
	Schinkenspeck	1 – 4,6	<i>E. coli</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>Salmonella typhimurium</i>	Nadel-Platte- System, He, He+O ₂	[60]
	Ei (ungeschält)	bis 4,5	<i>Salmonella enteritidis</i> , <i>Salmonella typhimurium</i>	DBD, Luft (?) + H ₂ O	[68]
	HühnerfleischHühnerhaut	bis 3,5	<i>Listeria innocua</i>	Anlagentyp? He, O ₂	[56]
	‘Ready to eat’ Bresaola-Schinken	0,4 – 1,6	<i>Listeria innocua</i>	DBD, O ₂ , Ar	[69]

Säfte	Apfelsaft	bis 7	<i>E. coli</i> O157:H7	Nadel-Platte-System, submers	[70]
	Orangensaft	5	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>E. coli</i> <i>Candida albicans</i>	DBD, Luft	[71]

Für die Effizienz des Verfahrens sind auch produktspezifische Eigenschaften von Bedeutung. So sind spezifischer Energieeintrag, Produkterwärmung und Temperaturverteilung ebenso von Bedeutung wie Materialeigenschaften, Zusammensetzung und Geometrie, sowie ob gleichmäßig geformte, stückige bzw. Schüttgüter oder Flüssigkeiten zu behandeln sind. Poren, Kapillaröffnungen, ein hoher Wassergehalt und die Pufferkapazität können Einfluss auf die Inaktivierungseffizienz des Plasmas haben. Als Maß für eine vergleichende Bewertung von Plasmaverfahren eignet sich in erster Linie die Behandlungstemperatur; weitere Kenngrößen wie z. B. die Elektronenenergieverteilung, die Plasmazusammensetzung und der spezifische Energieeintrag könnten ebenfalls herangezogen werden, sind aber bisher schwer zugänglich. Ausgewählte als relevant angesehene Einflussgrößen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Technische Kenngrößen und Einflussparameter zur Beschreibung einer Plasmabehandlung.

Einzelsysteme	Kategorie	Beispiele für Parameter
Anlage	Kenngrößen Plasma	Art der Plasmaerzeugung
		Geometrie
		Spannung
		Strom
		Druck
		Gasgemisch
	Kenngrößen Applikator	Kammervolumen
		Behandlungsdruck
	Kenngrößen Produkt	Behandlungsfläche / -volumen
		Behandlungsdosis
		Behandlungstemperatur
Plasma	Strahlung	spektrale Leistungsverteilung
	Geladene Teilchen	Elektronendichte
		Ionenenergieverteilung
		Ionendichte
	Neutralteilchen	Art
		Dichte
		Lebensdauer
		Reaktivität
		Temperatur

Die meisten der bisherigen Untersuchungen behandeln stückige Lebensmittelprodukte. Allerdings können auch flüssige Lebensmittel wie z. B. Säfte mit Plasma behandelt werden [70, 71]. Die bisher vorliegenden Daten zeigen, dass bei Lebensmitteln bis zu 6, im Einzelfall bis zu 8 Log-Einheiten Keimreduzierung erreicht werden können (siehe Tabelle 2). Aus diesen Einzelbeobachtungen sind aber noch keine generellen Aussagen ableitbar. Dies zeigt sich daran, dass *Listeria innocua*, ein Referenzkeim für den Krankheitserreger *Listeria monocytogenes*, auf der Oberfläche von Hühnermuskeln um 3 Log-Einheiten (4 Min), auf Hühnerhaut dagegen nur um 1 Log-Einheit reduziert wurde, wobei sogar 8 Min Einwirkungszeit erforderlich waren [56].

Zur Oberflächendekontamination von empfindlichen Produkten wie z. B. frisch geschnittenen Lebensmitteln [63, 69] wird der Einsatz von Plasma ebenfalls geprüft. Von Bedeutung ist dabei besonders, dass Bakterienkulturen auch in Lebensmittel hineinwachsen (z. B. in Spaltöffnungen von pflanzlichen Blättern) bzw. ins Gewebe des Lebensmittels migrieren können, so dass sie durch Plasmabehandlung gegebenenfalls nicht erreicht werden [58].

6 Aspekte der Allergenität

Die technischen Prozesse der Lebensmittelbehandlung können die Allergenität von Lebensmittelinhaltsstoffen beeinflussen. Im Fall der IgE-vermittelten Allergien vom Soforttyp durch Proteine wird in der Regel eine Verminderung oder Stabilität der allergenen Aktivität, hingegen nur selten eine Erhöhung beobachtet [72-77]. Für Plasmaanwendungen fehlen hierzu bisher Untersuchungen. Werden Zellen durch das Plasmaverfahren nicht letal geschädigt, so ist nicht auszuschließen, dass es durch das Verteidigungssystem der Pflanze zur stressinduzierten Bildung von sekundären Metaboliten und zur Induktion von „Pathogenesis Related Proteins“ (PR) kommen kann [78], von denen einige ein hohes allergenes Potenzial besitzen. Das Verfahren ist deshalb so auszulegen, dass deren Bildung als Folge der Plasmabehandlung nach Möglichkeit vermieden wird. Daten zur Allergenität der resultierenden Produkte liegen jedoch nicht vor. Angesichts des Mangels an fundierten wissenschaftlichen Studien sind derzeit generelle Aussagen zur Modulation des allergenen Potenzials durch Plasmabehandlung nicht möglich.

Neben der Auslösung von Soforttypallergien durch Proteine können insbesondere niedermolekulare Inhaltsstoffe von Nahrungspflanzen (z. B. ätherische Öle aus Kräutern oder Gewürzen) auch T-Zell vermittelte Kontaktallergien (Typ IV Allergien) auslösen. Strukturelle Veränderungen solcher Inhaltsstoffe als Folge einer Plasmabehandlung sind nicht auszuschließen und können theoretisch das Potential zur Auslösung von Typ IV Allergien verändern. Daten dazu liegen bisher nicht vor.

7 Sicherheitsaspekte/Bewertungskriterien

Mit dem Plasmaverfahren behandelte Produkte oder Produktgruppen müssen jeweils einer Einzelfallprüfung unterzogen werden. Das Plasmaverfahren ist in seinen technischen Parametern zu beschreiben. Das betrifft zum einen den Prozess selbst (Arbeitsgas,

Ionisierungsgrad, Behandlungsgeometrie, Behandlungsdauer, Temperatur, pH-Wert, Anlagenaufbau, usw.). Zum anderen ist ein möglichst vollständiges Profil der im Lebensmittel durch Plasma induzierten physikalischen/chemischen/biochemischen/mikrobiologischen Veränderungen zu erstellen. Ob toxische Verbindungen unter Plasmabehandlung entstehen, ist nicht untersucht. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt reichen die Kenntnisse über die Auswirkungen des Plasmaverfahrens auf unterschiedliche Lebensmittel für eine Sicherheitsbewertung des Verfahrens nicht aus. Um eine adäquate, gesundheitliche Beurteilung zu erreichen, ist auch die Auswirkung auf die mikrobiologische Sicherheit zu berücksichtigen.

Für den Fall, dass bei der Anwendung des Plasma-Verfahrens nennenswerte Veränderungen mit Auswirkungen auf den Nährwert, stoffliche Zusammensetzung und/oder Gehalt unerwünschter Stoffe im Lebensmittel bewirkt werden, ist zu prüfen, ob die so behandelten Produkte dem Geltungsbereich der Novel Food Verordnung zuzuordnen sind.

8 Zusammenfassung und Forschungsbedarf

Die Plasmabehandlung eröffnet neue Perspektiven zur Keimreduzierung von Lebensmitteloberflächen. Für eine gesundheitliche Beurteilung stehen derzeit jedoch noch zu wenige fundierte mikrobiologische Daten zur Verfügung. Dies gilt auch für den Einfluss einer Plasmabehandlung auf potenzielle stoffliche Veränderungen im Lebensmittel unter Berücksichtigung von gesundheitlich bedenklichen Stoffen. Zusätzlich erschwert wird die Bewertung des Plasmaverfahrens durch fehlende Standardisierung und unvollständige Beschreibung von Prozessparametern. Schließlich ist auch der Einsatzbereich, d. h. die Frage welche Lebensmittel sich überhaupt für eine Plasmabehandlung eignen, noch nicht ausreichend geklärt.

Für die Entwicklung von Kriterien zur Bewertung der Plasmabehandlung von Lebensmitteln ist eine detaillierte, standardisierte Charakterisierung der Prozessparameter und des Verfahrens ebenso notwendig wie die Aufklärung und Charakterisierung potenzieller stofflicher Veränderungen in den behandelten Lebensmitteln. Hierfür sollte unter Berücksichtigung der Eindringtiefe ein Profil der im Lebensmittel durch Plasma induzierten physikalischen/ chemischen/ biochemischen/ mikrobiologischen Veränderungen erstellt werden. Darüber hinaus sind für eine Beurteilung der mikrobiologischen Sicherheit adäquate Inaktivierungsstudien an Lebensmittel-relevanten Mikroorganismen auf bzw. in Lebensmitteln notwendig. Zur Klärung des mikrobiologischen Anwendungsbereiches sollten neben Lebensmittel-relevanten Keimen geeignete Referenzkeime getestet werden. Dazu gehören beispielsweise bekapselte Bakterien (pathogene Enterobakterien), thermoresistente Sporenbilder (*Geobacillus stearothermophilus*), säuretolerante Bakterien (*Lactobacillus acidophilus*, *Acetobacter* und *Gluconobacter* Spezies) und strahlenresistente Keime (*Deinococcus radiodurans*).

Ein möglicher Einfluss auf die Allergenität von Lebensmitteln ist ebenfalls zu prüfen.

Nach derzeitigem Kenntnisstand bedürfen mit Plasma behandelte Produkte einer Einzelfallbewertung.

Glossar

Ätzen: Beim sog. Ätzen wechselwirken Radikale (z. B. OH[•] oder NO[•]) mit Molekülen des Substrats, ein Vorgang der zur Molekülablösung aus dem Substrat führt (engl. 'etching' oder 'volatization').

DBD: dielectric barrier discharge, die dielektrisch behinderte Entladung wird zwischen zwei Elektroden von denen mindestens eine isoliert ist (dielektrisch behindert) erzeugt, erste Verbreitung in Form der Ozonröhre von Werner von Siemens, kaltes nichtthermisches Plasma, große Verbreitung in der Industrie, z.B. Vorbehandlung von Kunststofffolien für das Bedrucken. Betrieb bei Atmosphärendruck, Anregung bei 50 Hz bis 20 kHz

DBE: dielektrisch behinderte Entladung (engl. DBD)

Jet-Plasma (Plasmajets): als Jet-Plasma werden i. d. R. kalte Plasmen bezeichnet, die meist im Radiofrequenzbereich (rf) (typ. 1-27 MHz) angeregt werden und durch den Gasstrom (meist Edelgase He oder Ar) aus der kapillar- oder röhrenförmigen Entladungsstruktur ausgeblasen werden

Photodesorption: Durch UV-Strahlung induzierter Zerfall größerer Moleküle in kleine, flüchtige Komponenten und deren Freisetzung.

Plasmatorch: Als Plasmatorch werden i. d. R. thermische bei Atmosphärendruck arbeitende Plasmafackeln genannt, die zumeist über Mikrowellen angeregt werden und über den Gasstrom aus der Entladungsstruktur ausgetrieben werden.

PLexc ist ein spezieller am INP Greifswald entwickelter Plasmatorch, der selbstzündend ist

PLexc prozessierte Luft (PPA): PLexc mit Luft als Arbeitsgas

SDBD: surface dielectric barrier discharge, spezielle Ausführung der DBD, bei der die Entladung an der Oberfläche der Elektrodenstruktur brennt, wodurch keine Gegenelektrode erforderlich ist.

SDBD mit Abstand: Einsatz von Oberflächen-DBE mit größerem Abstand zum behandelten Produkt

Sterrad Prozess: Kommerziell angebotener Sterilisationsprozess der Firma Advanced Sterilization Products, der auf durch Plasma aktiviertes Wasserstoffperoxid beruht, Einsatz z. B. bei der Sterilisation von medizinischen Produkten

Vakuum ultraviolette Strahlung (VUV): reicht je nach Definition 100 nm bis 190 nm; der ultraviolette Bereich von 190 nm bis 380 nm

Literatur

1. Ehlbeck, J., et al., *Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2011. **44**(1).
2. Riedel, E. and C. Janiak, *Anorganische Chemie*. De Gruyter, 2011. **8th Edition**(ISBN 978-3-11-022566-2): p. 123.
3. Wan, J., et al., *Advances in innovative processing technologies for microbial inactivation and enhancement of food safety - pulsed electric field and low-temperature plasma*. Trends in Food Science & Technology, 2009. **20**(9): p. 414-424.
4. Leipold, F., et al., *Decontamination of a rotating cutting tool during operation by means of atmospheric pressure plasmas*. 29th ICPIG, 2009. **July 12 - 17**(Topic number 16).
5. Moreau, M., N. Orange, and M.G. Feuilleux, *Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination*. Biotechnol Adv, 2008. **26**(6): p. 610-7.
6. Laroussi, M., *Low temperature plasma-based sterilization: Overview and state-of-the-art*. Plasma Processes and Polymers, 2005. **2**(5): p. 391-400.
7. Gaunt, L.F., C.B. Beggs, and G.E. Georgiou, *Bactericidal action of the reactive species produced by gas-discharge nonthermal plasma at atmospheric pressure: A review*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2006. **34**(4): p. 1257-1269.
8. Joshi, S.G., et al., *Nonthermal dielectric-barrier discharge plasma-induced inactivation involves oxidative DNA damage and membrane lipid peroxidation in Escherichia coli*. Antimicrob Agents Chemother, 2011. **55**(3): p. 1053-62.
9. Mogul, R., et al., *Impact of low-temperature plasmas on Deinococcus radiodurans and biomolecules*. Biotechnol Prog, 2003. **19**(3): p. 776-83.
10. Korachi, M. and N. Aslan, *The Effect of Atmospheric Pressure Plasma Corona Discharge on pH, Lipid Content and DNA of Bacterial Cells*. Plasma Science & Technology, 2011. **13**(1): p. 99-105.
11. O'Connell, D., et al., *Cold atmospheric pressure plasma jet interactions with plasmid DNA*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(4).
12. Yasuda, H., et al., *Biological Evaluation of DNA Damage in Bacteriophages Inactivated by Atmospheric Pressure Cold Plasma*. Plasma Processes and Polymers, 2010. **7**(3-4): p. 301-308.
13. Park, B.J., et al., *Escherichia coli sterilization and lipopolysaccharide inactivation using microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure*. Surface & Coatings Technology, 2007a. **201**(9-11): p. 5738-5741.
14. Kim, S.M. and J.I. Kim, *Decomposition of biological macromolecules by plasma generated with helium and oxygen*. J Microbiol, 2006. **44**(4): p. 466-71.
15. Moisan, M., et al., *Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms*. Int J Pharm, 2001. **226**(1-2): p. 1-21.
16. Moisan, M., et al., *Plasma sterilization. Methods mechanisms*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(3): p. 349-358.
17. Philip, N., et al., *The respective roles of UV photons and oxygen atoms in plasma sterilization at reduced gas pressure: The case of N-2-O-2 mixtures*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2002. **30**(4): p. 1429-1436.
18. Laroussi, M., *Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma*. Ieee Transactions on Plasma Science, 1996. **24**(3): p. 1188-1191.
19. Herrmann, H.W., et al., *Decontamination of chemical and biological warfare, (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)*. Physics of Plasmas, 1999. **6**(5): p. 2284-2289.

20. Gweon, B., et al., *Escherichia coli* deactivation study controlling the atmospheric pressure plasma discharge conditions. *Current Applied Physics*, 2009. **9**(3): p. 625-628.
21. Deng, X.T., J.J. Shi, and M.G. Kong, *Physical mechanisms of inactivation of Bacillus subtilis spores using cold atmospheric plasmas*. *Ieee Transactions on Plasma Science*, 2006. **34**(4): p. 1310-1316.
22. Miao, H. and G. Yun, *The sterilization of Escherichia coli by dielectric-barrier discharge plasma at atmospheric pressure*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(16): p. 7065-7070.
23. Laroussi, M., *Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: Review, analysis, and prospects*. *Ieee Transactions on Plasma Science*, 2002. **30**(4): p. 1409-1415.
24. Ikawa, S., K. Kitano, and S. Hamaguchi, *Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application*. *Plasma Processes and Polymers*, 2010. **7**(1): p. 33-42.
25. Russell, N.J., et al., *Mechanism of action of pulsed high electric field (PHEF) on the membranes of food-poisoning bacteria is an 'all-or-nothing' effect*. *Int J Food Microbiol*, 2000. **55**(1-3): p. 133-6.
26. Naitali, M., et al., *Combined effects of long-living chemical species during microbial inactivation using atmospheric plasma-treated water*. *Appl Environ Microbiol*, 2010. **76**(22): p. 7662-4.
27. Oehmigen, K., et al., *The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids*. *Plasma Processes and Polymers*, 2010. **7**(3-4): p. 250-257.
28. Oehmigen, K., et al., *Estimation of Possible Mechanisms of Escherichia coli Inactivation by Plasma Treated Sodium Chloride Solution*. *Plasma Processes and Polymers*, 2011. **8**(10): p. 904-913.
29. Klockow, P.A. and K.M. Keener, *Safety and quality assessment of packaged spinach treated with a novel ozone-generation system*. *Lwt-Food Science and Technology*, 2009. **42**(6): p. 1047-1053.
30. Klockow, P.A. and K.M. Keener, *Quality and safety assessment of packaged spinach treated with a novel atmospheric, non equilibrium plasma system*. *ASABE meeting presentation*, 2008(084396): p. 1 - 10.
31. Leipold, F., et al., *Decontamination of objects in a sealed container by means of atmospheric pressure plasmas*. *Food Control*, 2011. **22**(8): p. 1296-1301.
32. Schwabedissen, A., et al., *PlasmaLabel - A new method to disinfect goods inside a closed package using dielectric barrier discharges*. *Contributions to Plasma Physics*, 2007. **47**(7): p. 551-558.
33. Rowan, N.J., et al., *Evidence of lethal and sublethal injury in food-borne bacterial pathogens exposed to high-intensity pulsed-plasma gas discharges*. *Lett Appl Microbiol*, 2008. **46**(1): p. 80-6.
34. Lee, K., et al., *Sterilization of bacteria, yeast, and bacterial endospores by atmospheric-pressure cold plasma using helium and oxygen*. *J Microbiol*, 2006. **44**(3): p. 269-75.
35. Fernandez, A., et al., *Effect of microbial loading on the efficiency of cold atmospheric gas plasma inactivation of Salmonella enterica serovar Typhimurium*. *Int J Food Microbiol*, 2011.
36. Fröhling, A., et al., *Atmospheric pressure plasma treatment of Listeria innocua and Escherichia coli at polysaccharide surfaces: Inactivation kinetics and flow cytometric characterization*. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2012. **13**: p. 142-150.

37. Joshi, S.G., et al., *Control of methicillin-resistant Staphylococcus aureus in planktonic form and biofilms: A biocidal efficacy study of nonthermal dielectric-barrier discharge plasma*. American Journal of Infection Control, 2010. **38**(4): p. 293-301.
38. Xu, L., et al., *Augmented survival of Neisseria gonorrhoeae within biofilms: exposure to atmospheric pressure non-thermal plasmas*. Eur J Clin Microbiol Infect Dis, 2011. **30**(1): p. 25-31.
39. Vleugels, M., et al., *Atmospheric plasma inactivation of biofilm-forming bacteria for food safety control*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2005. **33**(2): p. 824-828.
40. Setlow, P., *Spores of Bacillus subtilis: their resistance to and killing by radiation, heat and chemicals*. Journal of Applied Microbiology, 2006. **101**(3): p. 514-25.
41. Moreau, S., et al., *Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate Bacillus subtilis spores: Influence of the operating conditions*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(2): p. 1166-1174.
42. Roth, S., J. Feichtinger, and C. Hertel, *Characterization of Bacillus subtilis spore inactivation in low-pressure, low-temperature gas plasma sterilization processes*. Journal of Applied Microbiology, 2010. **108**(2): p. 521-31.
43. Brandenburg, R., et al., *Antimicrobial treatment of heat sensitive materials by means of atmospheric pressure rf-driven plasma jet*. Contributions to Plasma Physics, 2007. **47**(1-2): p. 72-79.
44. Boudam, M.K., et al., *Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(16): p. 3494-3507.
45. Hahnel, M., T. von Woedtke, and K.D. Weltmann, *Influence of the Air Humidity on the Reduction of Bacillus Spores in a Defined Environment at Atmospheric Pressure Using a Dielectric Barrier Surface Discharge*. Plasma Processes and Polymers, 2010. **7**(3-4): p. 244-249.
46. Tseng, S., et al., *Gas discharge plasmas are effective in inactivating Bacillus and Clostridium spores*. Appl Microbiol Biotechnol, 2011.
47. Park, B.J., et al., *Degradation of mycotoxins using microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure*. Surface & Coatings Technology, 2007b. **201**(9-11): p. 5733-5737.
48. Deng, X.T., J.J. Shi, and M.G. Kong, *Protein destruction by a helium atmospheric pressure glow discharge: Capability and mechanisms*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(7).
49. Grzegorzewski, F., et al., *Reaction Chemistry of 1,4-Benzopyrone Derivates in Non-Equilibrium Low-Temperature Plasmas*. Plasma Processes and Polymers, 2010a. **7**(6): p. 466-473.
50. Grzegorzewski, F., et al., *Treating lamb's lettuce with a cold plasma - Influence of atmospheric pressure Ar plasma immanent species on the phenolic profile of Valerianella locusta*. Lwt-Food Science and Technology, 2011. **44**(10): p. 2285-2289.
51. Grzegorzewski, F., et al., *Surface morphology and chemical composition of lamb's lettuce (Valerianella locusta) after exposure to a low-pressure oxygen plasma*. Food Chemistry, 2010b. **122**(4): p. 1145-1152.
52. Selcuk, M., L. Oksuz, and P. Basaran, *Decontamination of grains and legumes infected with Aspergillus spp. and Penicillium spp. by cold plasma treatment*. Bioresour Technol, 2008. **99**(11): p. 5104-5109.
53. Basaran, P., N. Basaran-Akgul, and L. Oksuz, *Elimination of Aspergillus parasiticus from nut surface with low pressure cold plasma (LPCP) treatment*. Food Microbiology, 2008. **25**(4): p. 626-632.

54. Montie, T.C., K. Kelly-Wintenberg, and J.R. Roth, *An overview of research using the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) for sterilization of surfaces and materials*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2000. **28**(1): p. 41-50.
55. Yu, Q.S., et al., *Bacterial inactivation using a low-temperature atmospheric plasma brush sustained with argon gas*. Journal of Biomedical Materials Research Part B- Applied Biomaterials, 2007. **80B**(1): p. 211-219.
56. Noriega, E., et al., *Cold atmospheric gas plasma disinfection of chicken meat and chicken skin contaminated with Listeria innocua*. Food Microbiol, 2011. **28**(7): p. 1293-300.
57. Yun, H., et al., *Inactivation of Listeria monocytogenes inoculated on disposable plastic tray, aluminum foil, and paper cup by atmospheric pressure plasma*. Food Control, 2010. **21**(8): p. 1182-1186.
58. Perni, S., et al., *Cold atmospheric plasma decontamination of the pericarps of fruit*. J Food Prot, 2008a. **71**(2): p. 302-308.
59. Song, H.P., et al., *Evaluation of atmospheric pressure plasma to improve the safety of sliced cheese and ham inoculated by 3-strain cocktail Listeria monocytogenes*. Food Microbiology, 2009. **26**(4): p. 432-436.
60. Kim, B., et al., *Effect of atmospheric pressure plasma on inactivation of pathogens inoculated onto bacon using two different gas compositions*. Food Microbiol, 2011. **28**(1): p. 9-13.
61. Niemira, B.A. and J. Sites, *Cold plasma inactivates Salmonella stanley and Escherichia coli O157 : H7 inoculated on Golden Delicious apples*. J Food Prot, 2008. **71**(7): p. 1357-1365.
62. Critzer, F.J., et al., *Atmospheric plasma inactivation of foodborne pathogens on fresh produce surfaces*. J Food Prot, 2007. **70**(10): p. 2290-6.
63. Perni, S., G. Shama, and M.G. Kong, *Cold atmospheric plasma disinfection of cut fruit surfaces contaminated with migrating microorganisms*. J Food Prot, 2008b. **71**(8): p. 1619-25.
64. Deng, S.B., et al., *Inactivation of Escherichia coli on almonds using nonthermal plasma*. Journal of Food Science, 2007. **72**(2): p. M62-M66.
65. Lee, H.J., et al., *Inactivation of Listeria monocytogenes on agar and processed meat surfaces by atmospheric pressure plasma jets*. Food Microbiology, 2011. **28**(8): p. 1468-71.
66. Dirks, B.P., et al., *Treatment of raw poultry with nonthermal dielectric barrier discharge plasma to reduce Campylobacter jejuni and Salmonella enterica*. J Food Prot, 2012. **75**(1): p. 22-8.
67. Chipper, A.S., et al., *Atmospheric pressure plasma produced inside a closed package by a dielectric barrier discharge in Ar/CO(2) for bacterial inactivation of biological samples*. Plasma Sources Science & Technology, 2011. **20**(2).
68. Ragni, L., et al., *Non-thermal atmospheric gas plasma device for surface decontamination of shell eggs*. Journal of Food Engineering, 2010. **100**(1): p. 125-132.
69. Rod, S.K., et al., *Cold atmospheric pressure plasma treatment of ready-to-eat meat: Inactivation of Listeria innocua and changes in product quality*. Food Microbiology, 2012. **30**(1): p. 233-8.
70. Montenegro, J., et al., *Inactivation of E-coli O157 : H7 using a pulsed nonthermal plasma system*. Journal of Food Science, 2002. **67**(2): p. 646-648.
71. Shi, X.M., et al., *Effect of Low-Temperature Plasma on Microorganism Inactivation and Quality of Freshly Squeezed Orange Juice*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2011. **39**(7): p. 1591-1597.
72. Besler, M., H. Steinhart, and A. Paschke, *Stability of food allergens and allergenicity of processed foods*. J Chromatogr B 2001, 2005. **756**: p. 207-228

73. Maleki, S.J., et al., *The effects of roasting on the allergenic properties of peanut proteins*. J Allergy Clin Immunol, 2000. **106**(4): p. 763-8.
74. Mills, E.N.C., et al., *Impact of food processing on the structural and allergenic properties of food allergens*. Mol Nutr Food Res, 2009. **53**(8): p. 963-969.
75. Paschke, A., *Aspects of food processing and its effect on allergen structure*. Mol Nutr Food Res, 2009. **53**(8): p. 959-962.
76. Sathe, S.K. and G.M. Sharma, *Effects of food processing on food allergens*. Mol Nutr Food Res, 2009. **53**(8): p. 970-978.
77. Scheurer, S., et al., *Strong allergenicity of Pru av 3, the lipid transfer protein from cherry, is related to high stability against thermal processing and digestion*. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 2004. **114**(4): p. 900-907.
78. Hoffmann-Sommergruber, K., *Plant allergens and pathogenesis-related proteins. What do they have in common?* Int Arch Allergy Immunol, 2000. **122**(3): p. 155-66.