

L'analyse des gaz entourant les aliments préemballés : revue des méthodes actuelles et mise au point d'un nouveau chromatographe gaz/solide à détection catharométrique = Headspace analysis of prepacked foods : a review of present techniques and descript...

Autor(en): **Bosset, J.O. / Collomb, M. / Spahni-Rey, Monika**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **80 (1989)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983614>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

L'analyse des gaz entourant les aliments préemballés: revue des méthodes actuelles et mise au point d'un nouveau chromatographe gaz/solide à détection catharométrique*

Headspace Analysis of Prepacked Foods: a Review of Present Techniques
and Description of a new Gas/Solid Chromatograph with a Thermal
Conductivity Detection

J. O. Bosset, M. Collomb, Monika Spahni-Rey et R. Gauch
Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld-Berne

Introduction

La présence ou l'absence de certains gaz (O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2 et N_2) dans l'espace de tête de nombreux produits alimentaires préemballés est souvent déterminante pour une bonne conservation de ces derniers, ce qui nécessite souvent le remplacement de certains d'entre eux par une atmosphère inerte (1—11). L'*oxygène* est entre autres responsable de l'oxydation et de la photo-oxydation de maints nutriments (corps gras, vitamines, acides aminés soufrés), formant ainsi nombre de composés indésirables tels que peroxydes, aldéhydes et cétones, oxycholestérol (12—22). Ce gaz est en outre indispensable au développement des levures et des moisissures. La plupart des réactions induites par l'oxygène se traduisent non seulement par une diminution de la valeur nutritive desdits aliments, mais s'accompagnent souvent d'une altération de leur flaveur, voire de leur couleur (23). La présence de *gaz carbonique* peut, selon le produit considéré et la concentration de ce gaz dans l'espace de tête, indiquer une altération de l'aliment par des levures, des moisissures et des bactéries aérobies ou, au contraire, le protéger par son pouvoir acidifiant et par le «déplacement» de l'oxygène qu'il permet (9, 24). La présence d'*hydrogène* peut révéler l'existence de bactéries coliformes ou butyriques (25, 26) ou mettre en évidence la corrosion d'un emballage métallique. L'*azote* enfin, de par son absence de réactivité chimique et biochimique, est souvent utilisé pour «contrôler» l'atmosphère du produit à stocker (27). Aussi est-il impératif de disposer de méthodes simples, rapides, quantitatives et spécifiques, à

* Conférence présentée dans le cadre du «Forum 1989» organisé par la société Rhône-Poulenc Films du 26 au 28 avril 1989 à Malaga.

même d'analyser l'atmosphère environnant les produits alimentaires préemballés.

Revue des méthodes d'analyse et des analyseurs disponibles

Pour analyser les gaz contenus dans l'espace de tête d'un emballage, on dispose actuellement de plusieurs méthodes. Certaines sont très spécifiques, donc exemptes d'interférences, d'autres sont non spécifiques, donc à même de doser plusieurs composés simultanément.

Pour un dosage spécifique de l'*oxygène*, on recourt généralement à l'une des 3 techniques de mesure suivantes (28-30):

- la mesure du paramagnétisme particulièrement élevé de ce composant (31, 32), technique utilisée par ex. dans les analyseurs *Helos KV* et *KVS* de Helantec AG (CH-4106 Therwil), dans les modèles *570A*, *574* et *1400/1451* de Servomex LDT (Crowborough, Sussex TN6 3DU, England) et dans les oxymètres *EC 18G*, *EC 180* et *HM 18N* de Hermann-Moritz (F-28480 Chassant);
- la mesure polarographique de l'oxygène diffusant à travers une membrane (électrode dite de Clark) (33), technique utilisée par ex. dans les analyseurs *Oxy 211* de Anatop Scientific Instruments (Anatop SA, CH-6331 Hünenberg ou Tecan U. S. Ltd, North Carolina 27514 USA), *InPack 507* de Ingold Electrodes, Inc. (Wilmington, MA 01887 USA) et *340FBS* de Teledyne Analytical Instruments (City of Industry, CA 91749 USA);
- la mesure du potentiel de Nernst que génère une électrode à électrolyte solide contenant des oxydes de zirconium et d'yttrium, maintenue à haute température (env. 700 °C). Ce principe a été utilisé par ex. dans l'analyseur *LC-700F* de Toray (P. Lippke GmbH & Co. D-5450 Neuwied 1) et le «Head Space Oxygen Analyser» *ZR891* de Systech Instruments Ltd (Thame, Oxfordshire OX9 3BX, England).

Pour le dosage spécifique du *gaz carbonique*, on dispose en principe de plusieurs techniques de mesure dont la plus intéressante est sans doute la photométrie non dispersive d'absorption dans l'infrarouge (34). Ce principe a été utilisé pour la construction d'analyseurs très performants et spécifiques, mais destinés en général à des dosages «en ligne» avec circulation du gaz analysé. Les seuls analyseurs de ce type travaillant sans circulation et ne nécessitant que quelques ml d'échantillon gazeux semblent être les modèles *PA 404 SVS* et *1400/1451* de Servomex Ltd (Crowborough, Sussex TN6 3DU, England). Ces derniers permettent en outre une analyse combinée de l'oxygène et du gaz carbonique.

Le même principe de mesure (IR non dispersif) a été appliqué au dosage spécifique de l'*ammoniac*. A nouveau, les analyseurs qui y recourent sont destinés à des mesures «en ligne». Ce composé, peu fréquent dans l'espace de tête des denrées alimentaires préemballées, est d'ailleurs rarement dosé.

En ce qui concerne l'*hydrogène*, il existe aussi des détecteurs spécifiques, mais ils sont destinés en général à la surveillance de locaux ou d'installations (détec-

teurs de fuite). On ne peut les utiliser tels quels pour des analyses de l'espace de tête des emballages.

Enfin, il n'existe aucun appareil commercialisé pour le dosage spécifique de l'azote dans les emballages. Pour ces trois derniers gaz (NH_3 , H_2 et N_2), seule entre en ligne de compte une analyse chromatographique gaz/solide avec détection catharométrique (TCD) (35, 36) ou éventuellement une analyse par spectrométrie de masse, moyennant une modification du système d'injection des échantillons. Parmi les modèles pouvant convenir, on peut citer par ex. le *Quadruvac PGA 100* de Leybold-Heraeus GmbH (D-5000 Köln 51), le *Spectramass* (Congleton, Cheshire CW12 4XR, United Kingdom) et le «Dycor M/MA Quadrupole Analyser» de Ametek (Thermox Instruments Division, Pittsburg, PA 15 238 USA).

On ne trouve pas sur le marché de tels analyseurs prêts à l'emploi, mais seulement des équipements de base (GC, vannes, colonnes, etc.) modifiables et adaptables au problème analytique posé (37–44). Le présent travail propose un tel analyseur dans une configuration destinée plus particulièrement à l'analyse de l'espace de tête de produits laitiers préemballés tels que poudres de lait, laits concentrés, fromages en boîte ou sous film plastique et yoghourts.

Développement d'un nouvel analyseur

Principe de fonctionnement

Le système proposé est basé sur une séparation gaz-solide des composants d'un mélange de gaz (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 ou NH_3) (45) au moyen d'un chromatographe gaz/solide (Perkin-Elmer type Sigma 300) modifié, muni de trois colonnes différentes et d'un détecteur à conductibilité thermique (fig. 1 à 4). La configuration adoptée, dite en anglais «Gas Sampling with Column Sequence Reversal», comporte une valve automatique à 10 voies sur laquelle sont montées en série deux colonnes de Chromosorb 103 (C_1 et C_3) pour la séparation des gaz polaires (CO_2 et NH_3) (46) et une colonne de tamis moléculaire (C_2) pour la séparation des gaz permanents (H_2 , O_2 , N_2). La commutation dans le montage en série de ces 3 colonnes (Pos. B: $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3 \Leftrightarrow$ Pos. A: $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_3$) est assurée par la vanne à 10 voies qui est mue par un système pneumatique programmé. L'échantillon à analyser est introduit par l'intermédiaire d'un anneau de stockage («sampling loop») (47).

Cette configuration variable est imposée par l'adsorption quasi irréversible des gaz polaires sur le tamis moléculaire. Les gaz permanents traversent donc deux fois la colonne de Chromosorb C_1 : une première fois (Pos. B), non séparés (air); une seconde fois (Pos. A), séparés en hydrogène, oxygène et azote grâce au tamis moléculaire.

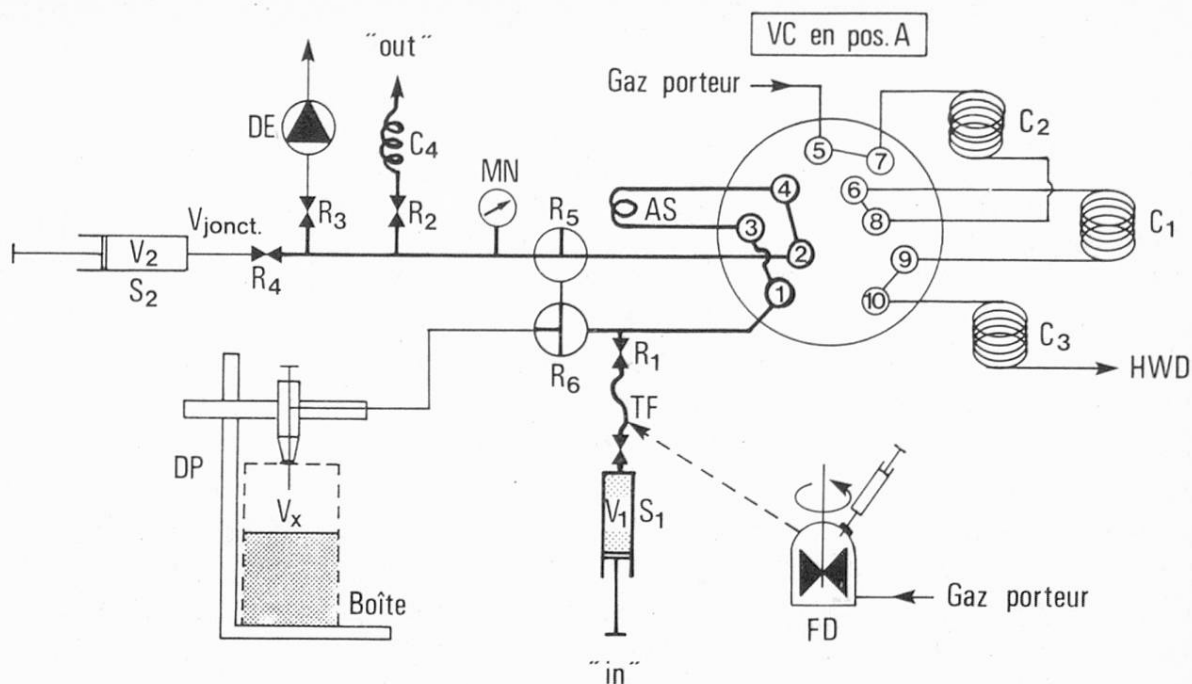


Fig. 1. Configuration adoptée pour charger l'anneau de stockage AS avec une seringue d'échantillonnage ou de calibration S_1 ou avec le flacon de dilution exponentielle FD

Légende: Vanne commutable VC: en position A
 Pression au manomètre MN: P_{atm} (atmosphérique)

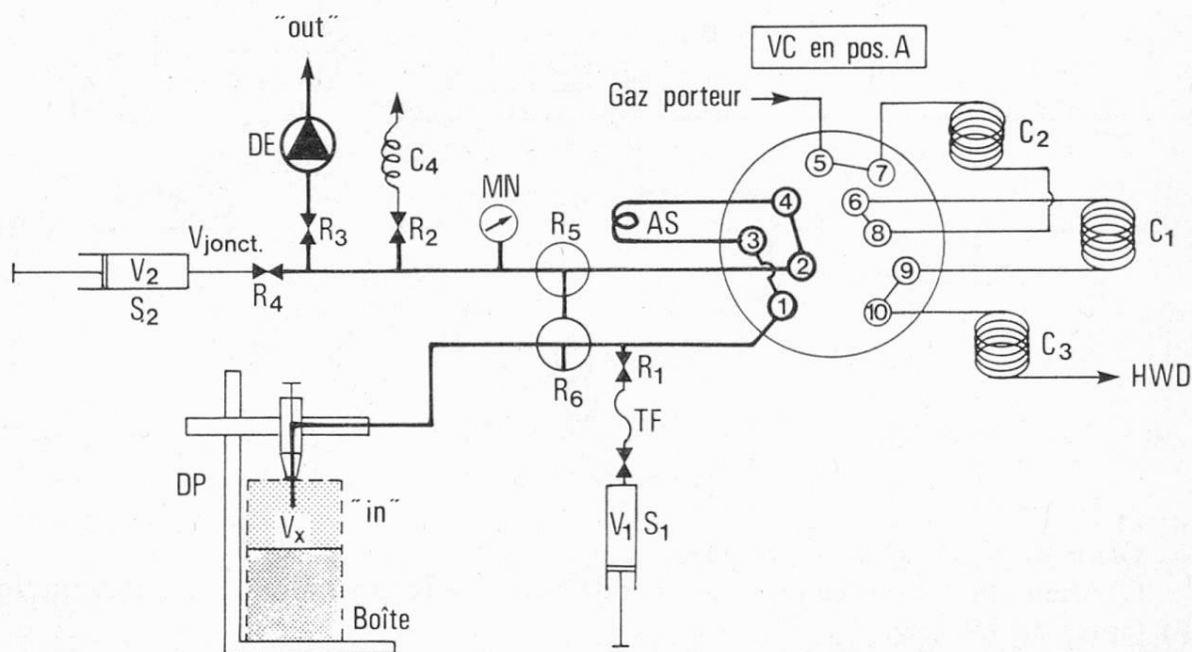


Fig. 2. Configuration adoptée pour charger l'anneau de stockage AS avec le dispositif de perforation et d'échantillonnage DP pour boîtes métalliques

Légende: Vanne commutable VC: en position A
 Pression au manomètre MN: P_i (après perforation)
 Le circuit marqué en gras est le grand circuit (cf. texte)

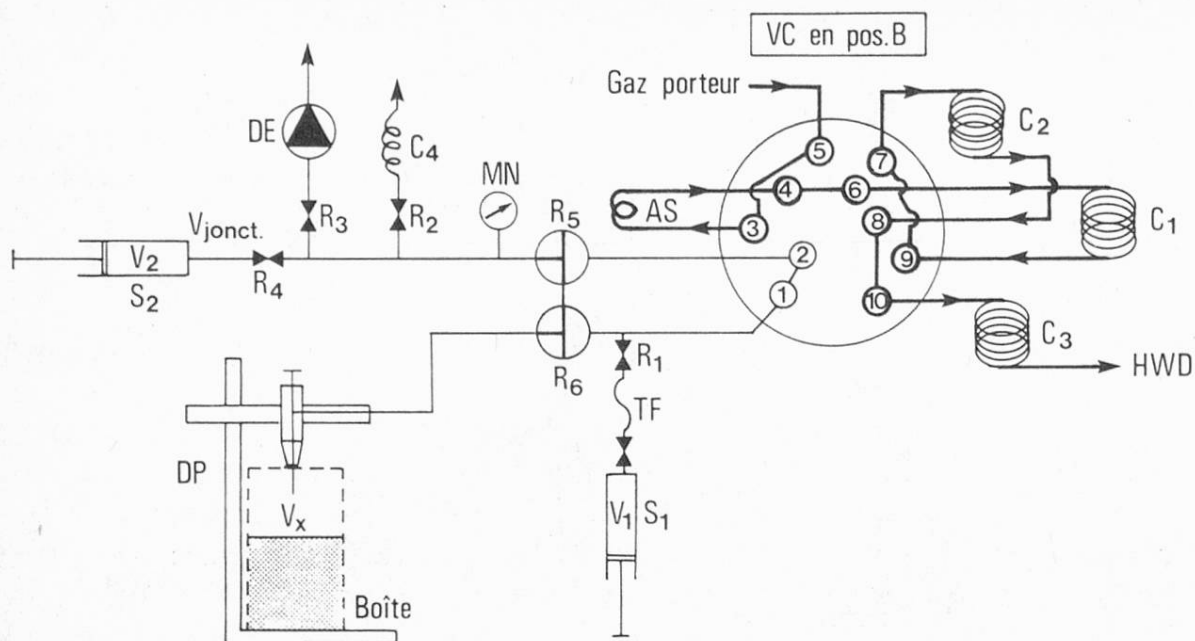


Fig. 3. Configuration adoptée pour la première partie de la séparation chromatographique (de t_1 à t_2 , cf. texte)

Légende: Vanne commutable VC: en position B

Pression au manomètre MN: P_1

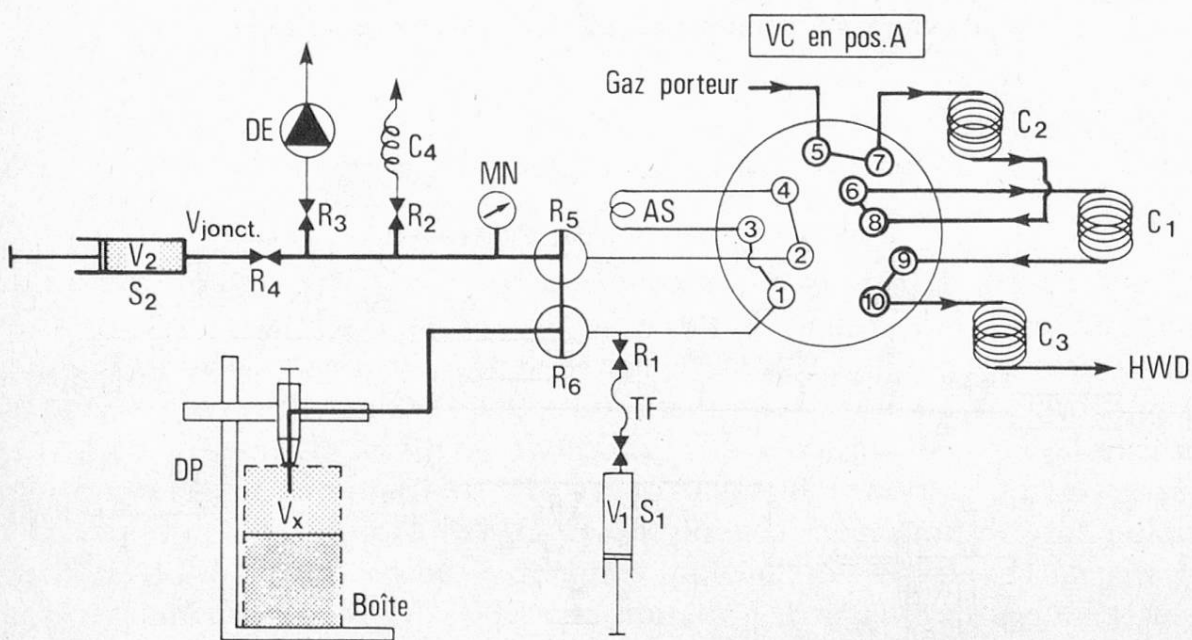


Fig. 4. Partie de droite de la figure:

Configuration adoptée pour la seconde partie de la séparation chromatographique (après t_2 , cf. texte)

Partie de gauche de la figure:

Configuration adoptée pour déterminer le volume vrai V_x de l'espace de tête de la boîte métallique

Légende: Vanne commutable VC: en position A

Pression au manomètre MN: croît de P_1 à P_2 (injection V_2)

Le circuit marqué en gras est le petit circuit (cf. texte)

Le montage d'une 3^e colonne n'est pas usuel: cette dernière a été introduite pour mieux séparer le pic positif du gaz carbonique du pic «négatif» dû à un changement de pression dans le système lors de la commutation de la vanne à 10 voies (cf. fig. 5A). Le tamis moléculaire ne permet pas de séparer l'oxygène de l'argon. Cette limitation théorique n'en est pourtant pas une en pratique puisque le rapport Ar/N₂ est un invariant (= 0,0119). Dans la plupart des cas, on peut en effet calculer la concentration en argon du mélange inconnu à partir de celle de l'azote.

Comme gaz porteur, on utilise généralement de l'hélium (48). La détermination exacte et précise de la teneur en *hydrogène* peut présenter, dans ce cas, certaines difficultés. L'hydrogène ayant — à l'état pur — une conductibilité thermique supérieure à celle de l'hélium devrait théoriquement donner un pic négatif. Or, l'orientation du signal dépend en fait de la concentration en hydrogène. A la concentration d'env. 10% d'hydrogène dans l'hélium, le signal est positif. *Madison* (49) attribue ce comportement à l'existence d'un minimum dans la conductibilité thermique des mélanges H₂/He. Selon les mélanges mesurés, on peut également obtenir des pics négatifs et même des doubles pics. Pour éviter de telles difficultés, on préfère donc, dans le présent travail, utiliser de l'argon comme gaz porteur dès que la concentration en hydrogène à déterminer est importante.

Le système proposé permet de déterminer la composition relative (en % vol/vol) des gaz si l'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue à gaz (la pression dans la seringue est généralement inconnue). Il permet aussi de déterminer la composition absolue si l'échantillon est une partie aliquote prélevée directement dans l'espace de tête d'un emballage rigide (par ex. boîte métallique) à l'aide d'un dispositif de prélèvement adéquat. Dans ce cas, il est encore nécessaire de déterminer la pression et le volume «vrai» de l'espace de tête de cet emballage.

La détermination de certains constituants, celle du gaz carbonique et de l'ammoniac tout particulièrement, peut être fortement conditionnée par l'environnement de l'échantillon gazeux (pH, teneur en eau, force inonique et composition globale de la matrice). Il faut donc en tenir compte lors de l'évaluation des résultats.

Appareillage

L'analyseur proposé (fig. 1 à 4) comporte les éléments principaux suivants, cités dans l'ordre alphabétique de leur abréviation:

AS: anneau de stockage de 0,1 ou 0,5 ou 1,0 ou 5,0 ml de contenance (Perkin-Elmer art. no: 0332-4901 ou 0332-4902 ou 0332-4903 ou 0332-4904 respectivement)

C₁: colonne de séparation avec chromosorb 103 (Supelco art. no 2-0217; 80/100 mesh; 1,25 m; acier 1/8")

C₂: colonne de séparation avec tamis moléculaire 5A (Supelco art. no 2-0301; 45/60 mesh; 4,50 m; acier 1/8")

C₃: colonne de séparation et de freinage avec chromosorb 103 (Supelco art. no 2-0217; 80/100 mesh; 1,80 m; acier 1/8")

- C₄: colonne capillaire vide limitant la rétrodiffusion (par ex. 10 cm; silice fondue ou verre, 0,21 mm d. i.)
- DE: dispositif d'évacuation avec pompe à vide (AEG AD71N2 4)
- DP: dispositif de prélèvement des échantillons dans des boîtes métalliques (Nestec SA, art. no 853000, CH-1800 Vevey) ou équivalent
- FD: flacon de dilution exponentielle (Varian, art. no 96-000038-00) (36)
- HWD ou TCD: détecteur à conductibilité thermique à filament enrobé de verre (Perkin-Elmer art. no 0331-AC00). Courant du pont ajusté à 65 mA (pour Ar) et à 240 mA (pour He)
- IE: intégrateur électronique (Perkin-Elmer LCI 100)
- MN: manomètre (0 à 2000 mbar) à affichage numérique (Leybold-Heraeus: manomètre Piezovac art. no PV 111 avec cellule de mesure EDA 420-311.215 - A 15)
- R₁ à R₄: robinets à 2 voies (Supelco art. no 2-2139)
- R₅, R₆: robinets à 3 voies (Varian art. no 88-730900-00)
- S₁: seringue à gaz:
 - de 10 ml (1010TTL Supelco, art. no 2-1000) avec robinet et aiguille à trou latéral (art. no 2-1743) pour la prise d'échantillons dans des emballages souples;
 - de 500 ml (Varian, art. no 89-988965-00) pour le calibrage
- S₂: seringue étanche pour l'injection d'un volume V₂ de gaz dans le système (par ex. 25 ml: 1025TTL Supelco, art. no 2-0683)
- TF: tuyau flexible de raccordement (env. 2 cm) à la seringue S₁ ou au flacon de dilution FD
- VC: vanne à 10 voies, à commutation pneumatique programmée (Valco art. no A60), utilisée à température ambiante
- Gaz de calibrage:* N₂, Carbagas, qualité 52, classe I
 O₂, Carbagas, qualité 48, classe I
 H₂, Carbagas, qualité 57, classe I
 CO₂, Carbagas, qualité 48, classe I
 NH₃, Carbagas, qualité 45, classe I
 ainsi que divers mélanges à choix de ces gaz purs

Mode opératoire

Charge de l'anneau de stockage à partir d'une seringue à gaz (fig. 1)

Après avoir collé sur l'emballage un septum autocollant (Gummi Maag, CH-3172 Niederwangen, art. no 128 078), on prélève l'échantillon à l'aide de la seringue d'échantillonnage S₁ préalablement purgée avec le gaz porteur. Cette dernière, contenant un volume de gaz à analyser V₁ suffisant pour purger le circuit indiqué en gras sur la figure 1, est raccordée au robinet R₁ à l'aide du tuyau flexible TF. La vanne commutable VC est en position A. Le capillaire C₄ assure l'échappement à l'air libre, c.-à.-d. la mise à la pression atmosphérique de l'anneau de

stockage AS, tout en évitant pratiquement toute rétrodiffusion d'air. Cette opération s'accompagne donc d'une surpression momentanée. L'injection dans le GC à partir de l'anneau de stockage AS est effectuée dès que le manomètre MN indique à nouveau la pression atmosphérique (différence admise de 10 mbar environ).

Charge de l'anneau de stockage à partir d'une boîte métallique (fig. 2)

On commence par évacuer tout le circuit indiqué en gras sur la figure 2 à l'aide du dispositif d'évacuation DE (pression résiduelle P_0 admise de 5 à 10 mbar environ). La vanne commutable VC est en position A. Le dispositif de prélèvement DP doit adhérer de façon étanche sur le couvercle de la boîte*). Une fois ce vide atteint, on ferme le robinet R_3 pour contrôler l'étanchéité du système. On perce alors le couvercle de la boîte à l'aide du dispositif adéquat DP. On attend que la pression s'équilibre à nouveau et on la note (P_1). Cette pression peut, théoriquement du moins, être supérieure, égale ou inférieure à la pression atmosphérique, en fonction de la pression régnant à l'intérieur de la boîte à analyser. On commute les robinets à 3 voies R_5 et R_6 de manière à les laisser interconnectés, mais en isolant cette fois-ci l'anneau de stockage (comme sur la fig. 3). Le contenu de ce dernier est alors prêt pour l'injection dans le GC.

Séparation chromatographique (fig. 3 et 4)

Après la charge manuelle de l'anneau de stockage AS, l'analyse est entièrement pilotée par le microprocesseur du GC. Dans une première étape, la vanne VC est immédiatement commutée en position B (= temps t_1 : fig. 3). Le gaz porteur entraîne alors l'échantillon à travers la colonne C_1 dans laquelle sont séparés les gaz polaires (CO_2 ou NH_3). Les gaz permanents (H_2 , O_2 et N_2) la traversent très rapidement sans y être séparés. Dès que ces derniers atteignent la colonne C_2 (= temps t_2), la vanne VC est commutée pneumatiquement en position initiale A (fig. 4), ce qui évite le piégeage quasi irréversible des gaz polaires sur le tamis moléculaire que contient la colonne C_2 . Le moment optimal t_2 de cette commutation est déterminé empiriquement par injection d'air comme échantillon: on augmente progressivement t_2 jusqu'à la disparition du pic «de l'air» qui doit alors être entièrement résolu en un pic d'azote et un pic d'oxygène. Une augmentation inutile de t_2 peut conduire à une erreur systématique par défaut sur les pics des gaz polaires, surtout du pic du gaz carbonique.

La séparation est effectuée dans les conditions suivantes:

- Injecteur (court-circuité): 150 °C
- Four (avec les colonnes C_1 , C_2 et C_3): isotherme à 95 °C
- Détecteur: catharométrique ou à conductibilité thermique (HWD): 200 °C
- Temps de commutation: $t_1 = 0,01$ min; $t_2 = 0,90$ min

* Quelques gouttes de glycérine déposées sur la surface inférieure du bouchon en caoutchouc améliore l'adhérence du dispositif de perforation sur le couvercle de la boîte.

- Flux de gaz porteur à travers les colonnes: 20 ml/min (He ou Ar)
- Pression du gaz porteur à l'entrée du GC: 380 kPa

La figure 5 montre un exemple de la séparation chromatographique obtenue dans les conditions précitées (CO_2 et NH_3 injectés séparément).

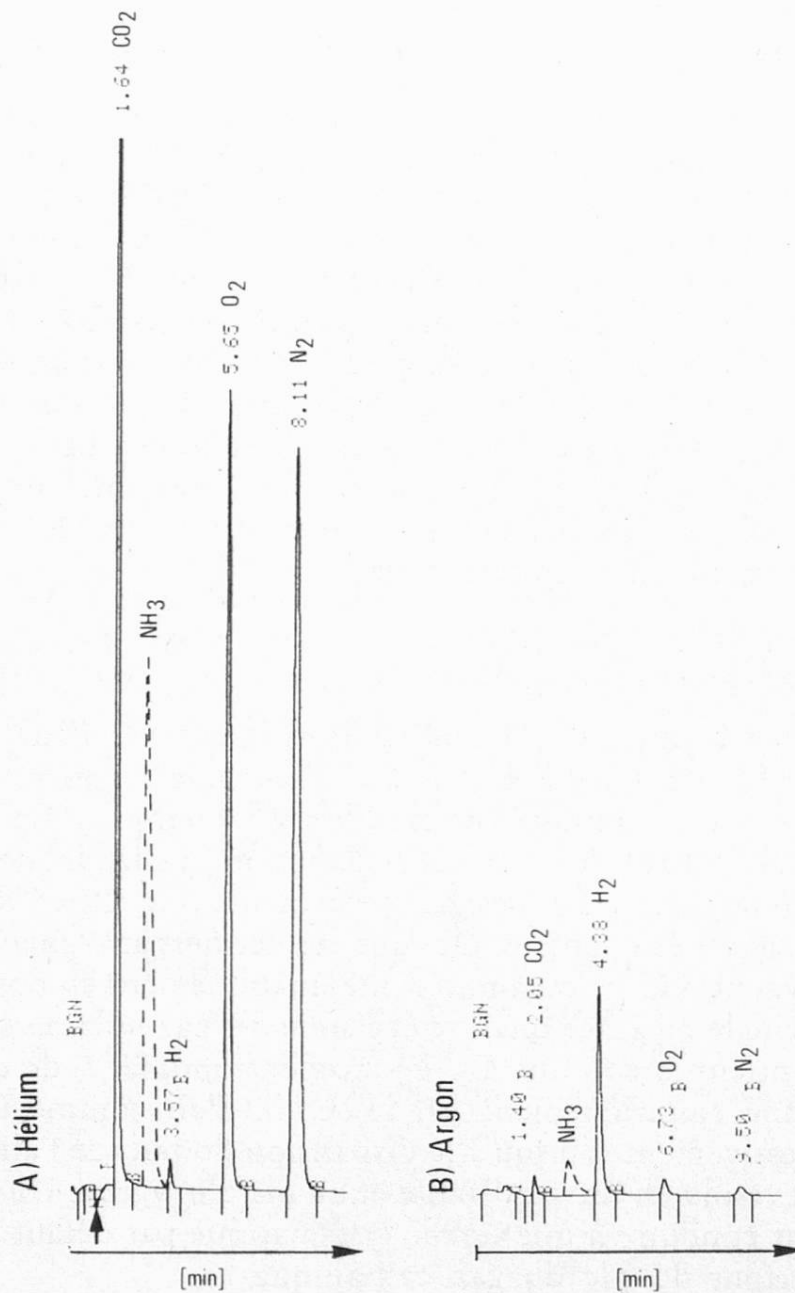


Fig. 5. Exemples de chromatogrammes obtenus dans l'hélium (A) et l'argon (B)

Légende: Mélange de gaz à raison de 20% vol/vol chacun

L'ammoniac (en traitillé) est injecté séparément

La flèche indique la position du pic « négatif » dû au changement de la pression lors de l'injection (t_i)

L'optimisation des conditions chromatographiques susmentionnées doit être effectuée surtout sur la base de la séparation du pic de l'ammoniac, composé le

plus dépendant de la température. Ce pic doit se situer entre celui du gaz carbonique et celui de l'hydrogène. Les pics des gaz polaires présentent tous une certaine traînée («tailing»), particulièrement marquée à basse température pour l'ammoniac et à haute température pour le gaz carbonique.

Détermination du volume V_x et de la pression P_x de l'espace de tête de la boîte (fig. 4)

Pendant ou après la séparation chromatographique, il est en outre possible de déterminer le volume «vrai» V_x de l'espace de tête de la boîte analysée. Ce dernier comprend les volumes gazeux apparent et interstitiel des poudres et autres solides de la boîte. A cette fin, on ouvre le robinet R_4 , on introduit dans le circuit indiqué en gras sur la figure 4 (boîte incluse) un volume V_2 de gaz (par ex. de l'air) à l'aide de la seringue S_2 . La pression croît, passant alors de P_1 à P_2 (lue après stabilisation). Le volume de gaz à injecter doit être au moins de l'ordre de 20 à 30% du volume V_x à déterminer. En appliquant deux fois de suite la loi de Boyle-Mariotte, on peut calculer successivement V_x et P_x , la pression originelle régnant dans la boîte avant perçage (cf. calculs ci-après). Pendant toute cette opération, le système doit donc rester parfaitement étanche, le dispositif de prélèvement PE en particulier*).

Calibrage

Si la taille de l'échantillon le permet, on commence par effectuer une analyse préliminaire permettant d'effectuer ensuite un calibrage plus fin de l'analyseur. Dans le cas contraire, on se contente d'utiliser les coefficients de régression calculés (tableau 1) sur la base des courbes de calibrage (fig. 6, A et B) établies pour chaque gaz injecté individuellement (méthode avec standard externes).

Jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10% vol/vol, on établit la droite de calibrage au moyen d'un flacon de dilution (36) basé sur une dilution exponentielle en fonction du temps t :

$$C_t = C_o e^{-Qt/V}$$

où: C_t = concentration au temps t

C_o = concentration au temps zéro (injection du gaz dans le flacon de dilution)

Q = flux de gaz porteur à travers le flacon de dilution

V = volume du flacon de dilution

Le flacon de dilution FD est raccordé directement au tuyau flexible TF (fig. 1) au lieu de la seringue S_1 .

Au-dessus de 10 à 20% vol/vol environ, d'autres techniques de calibrage ont été proposées, plus adéquates (50, 51). Pour le présent travail, on a utilisé une technique simple consistant à prélever successivement, à l'aide d'une grosse seringue à gaz S_1 (500 ml), des volumes donnés de différents gaz de calibrage purs, détendus à la pression atmosphérique grâce à un T ouvert (échappement à l'air li-

* Quelques gouttes de glycérine déposées sur la surface inférieure du bouchon en caoutchouc améliore l'adhérence du dispositif de perforation sur le couvercle de la boîte.

faits, puis la quantité de chaque constituant du mélange d'après sa concentration relative. Un calcul un peu plus exact peut être effectué en tenant compte des volumes molaires partiels de chaque gaz du mélange.

Détermination de V_{pc} et de V_{gc} :

On détermine une fois pour toutes les volumes du petit circuit V_{pc} et du grand circuit V_{gc} en recourant encore à la loi de Boyle-Mariotte:

Pour le petit circuit: $P_{atm} (V_2 + V_{jonct} + V_{pc}) = P_3 (V_{jonct} + V_{pc})$

Pour le grand circuit: $P_{atm} (V_2 + V_{jonct} + V_{gc}) = P_4 (V_{jonct} + V_{gc})$

équations dans lesquelles P_3 et P_4 sont les pressions lues au manomètre après injection du volume V_2 dans le petit circuit (fig. 4), respectivement dans le grand circuit (fig. 1). Ces déterminations ne nécessitent aucune boîte, mais doivent être effectuées avec précision, les volumes V_{pc} et V_{gc} intervenant ensuite lors de tous les calculs de V_x et de P_x (10 mesures si possible). V_{gc} dépend naturellement de l'anneau de stockage utilisé.

Résultats expérimentaux

Courbes de calibrage (linéarité)

Les figures 6 (A, B) montrent les courbes de calibrage obtenues séparément pour le gaz carbonique, l'ammoniac, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène dans l'hélium (fig. 6A) et dans l'argon (fig. 6B) comme gaz porteur, en préparant les mélanges à l'aide de la seringue S_1 de 500 ml, selon la technique recommandée pour les concentrations élevées (>10%: fig. 1).

Tableau 1. Coefficients de régressions linéaires¹ (α , β) et quadratiques² (a, b, c) calculés à partir des courbes de calibrage obtenues dans l'hélium à l'aide de la seringue de calibrage S_1 (fig. 7A)

Gaz	HELIUM				
	α	β	a	b	c
CO ₂	82 200	44 100	-80 000	53 300	-84,7
NH ₃	135 000	28 100	-28 900	37 300	-85,4
H ₂	8 000	565	3 430	824	- 2,38
N ₂	34 900	39 900	58 900	38 100	17,1
O ₂	-38 900	37 900	6 500	34 600	32,5

Ces coefficients ont été calculés pour les régressions:

¹ linéaires du type: $y = \alpha + \beta x$ et

² quadratiques du type: $y = a + bx + cx^2$

où y est la surface du pic déterminé par GC (unité arbitraire)
et x , la concentration relative du composé (en % vol/vol)

Tableau 2. Coefficients de régressions linéaires¹ (α , β) et quadratiques² (a, b, c) calculés à partir des courbes de calibration obtenues dans l'argon à l'aide de la seringue de calibration S₁ (fig. 7B)

Gaz	ARGON				
	α	β	a	b	c
CO ₂	1 450	3 320	2 650	3 610	- 2,93
NH ₃	7 560	12 800	- 2 680	13 600	- 7,32
H ₂	69 500	41 600	10 300	47 200	-57,5
N ₂	3 860	4 000	1 420	4 190	- 1,74
O ₂	2 510	5 340	- 24,5	5 520	- 1,81

Ces coefficients ont été calculés pour les régressions:

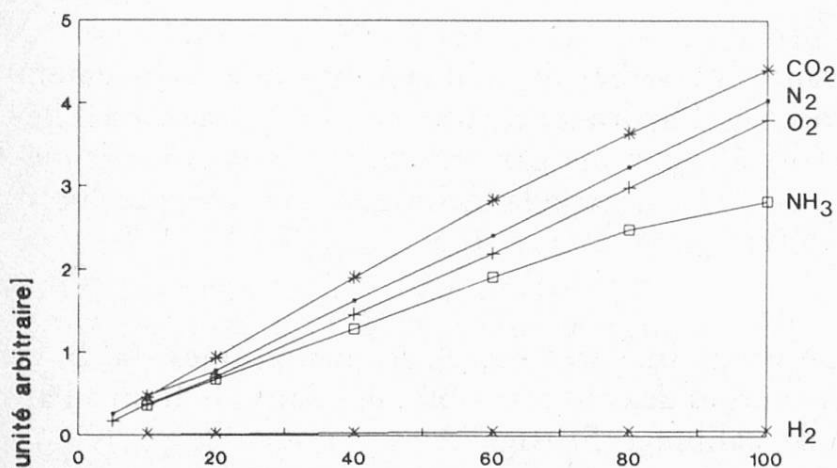
¹ linéaires du type: $y = \alpha + \beta x$ et

² quadratiques du type: $y = a + bx + cx^2$

où y est la surface du pic déterminé par GC (unité arbitraire)

et x , la concentration relative du composé (en % vol/vol)

A) Hélium



B) Argon

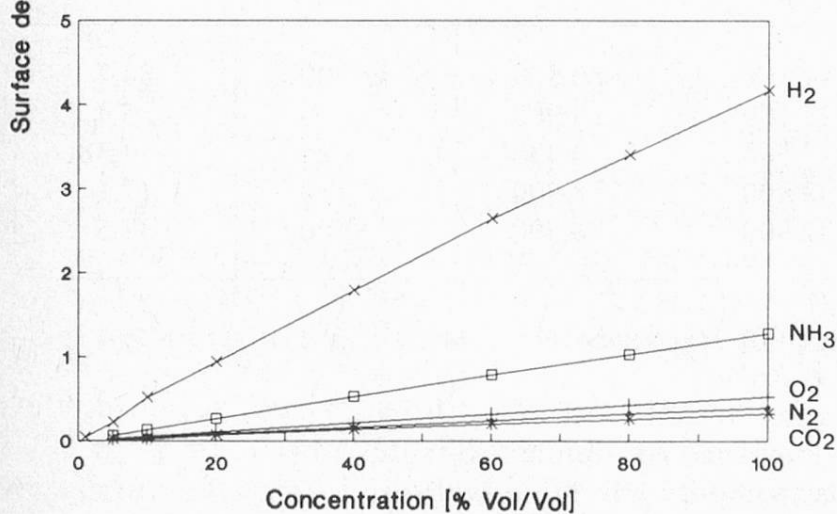


Fig. 6. Courbes de calibration établies dans l'hélium (A) et dans l'argon (B) à l'aide d'une seringue de calibration

Les tableaux 1 et 2 indiquent les coefficients de régressions linéaires (α , β) et quadratiques (a, b, c) calculés à partir desdites courbes de calibration. Le coefficient du terme du 2ème degré (c) pourrait être négligé pour certains gaz (N_2 et O_2 dans Ar, év. dans He), ce qui permettrait alors de n'utiliser que le coefficient b du terme du 1er degré ou son inverse, b^{-1} , le facteur de réponse du détecteur. Une telle approximation est d'autant meilleure que l'intervalle d'interpolation défini par 2 points de calibration consécutifs est restreint. C'est la raison pour laquelle il est recommandé d'effectuer une analyse préliminaire d'orientation si le volume de l'espace de tête à analyser est suffisant. Il est néanmoins toujours préférable d'utiliser — avec les calculatrices modernes — les coefficients de régression quadratiques, plus exacts.

Les figures 7 (A, B) montrent les courbes de calibration obtenues dans l'hélium (fig. 7A) et dans l'argon (fig. 7B) comme gaz porteur, mais établies à l'aide du flacon de dilution exponentielle FD, selon la technique recommandée pour les faibles concentrations (<10%: fig. 1).

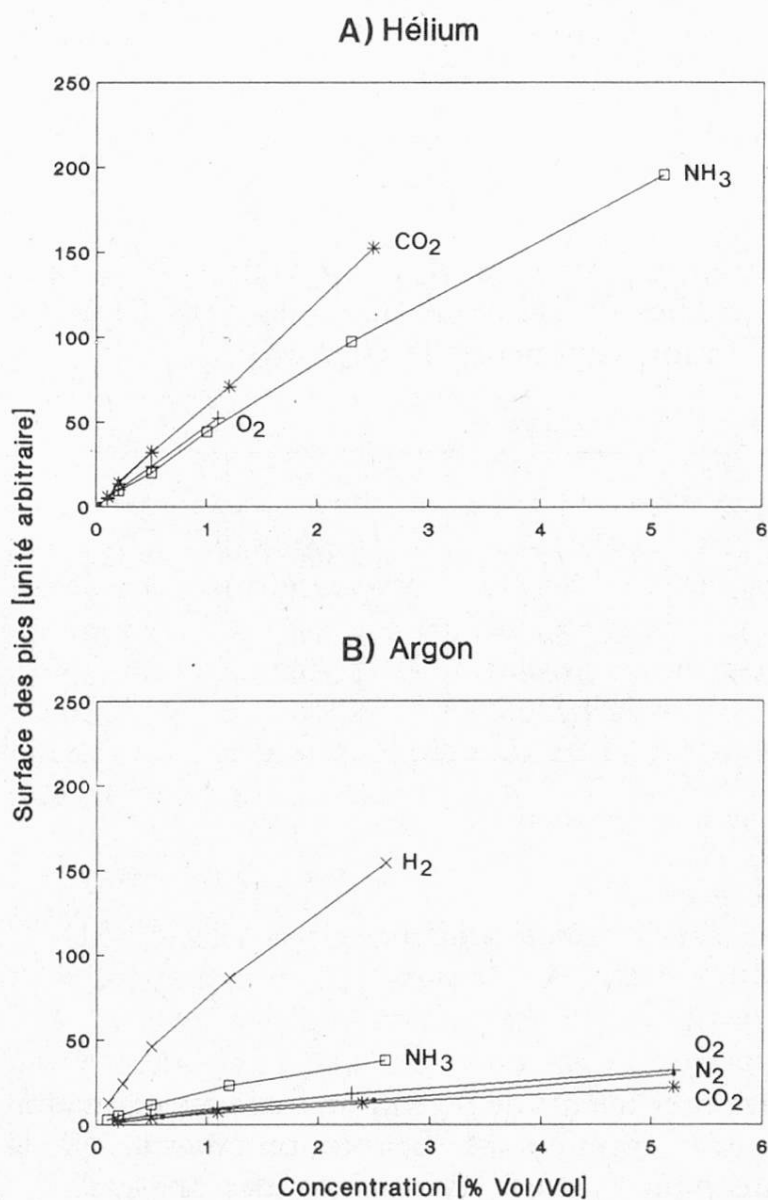


Fig. 7. Courbes de calibration établies dans l'hélium (A) et dans l'argon (B) à l'aide du flacon de dilution exponentielle

Tableau 3. Coefficients de régressions linéaires¹ (α , β) et quadratiques² (a, b, c) calculés à partir des courbes de calibration obtenues dans l'hélium à l'aide du flacon de dilution exponentielle (fig. 8A)

Gaz	HELIUM				
	α	β	a	b	c
CO ₂	503	60 500	-1 450	57 200	1 250
NH ₃	3 990	38 000	- 859	45 900	- 1 460
H ₂	n. d. ³	n. d. ³	n. d. ³	n. d. ³	n. d. ³
N ₂	- 419	67 000	-1 820	86 400	-34 900
O ₂	258	47 500	230	47 700	- 136

Ces coefficients ont été calculés pour les régressions:

¹ linéaires du type: $y = \alpha + \beta x$ et

² quadratiques du type: $y = a + bx + cx^2$

où y est la surface du pic déterminé par GC (unité arbitraire)

et x , la concentration relative du composé (en % vol/vol)

³ non déterminé

Tableau 4. Coefficients de régressions linéaires¹ (α , β) et quadratiques² (a, b, c) calculés à partir des courbes de calibration obtenues dans l'argon à l'aide du flacon de dilution exponentielle (fig. 8B)

Gaz	ARGON				
	α	β	a	b	c
CO ₂	1 870	3 970	717	5 800	- 332
NH ₃	3 390	13 900	723	22 900	-3 310
H ₂	12 700	55 700	5 590	78 600	-8 340
N ₂	1 840	5 310	2 050	5 080	38,8
O ₂	3 110	5 730	1 240	8 680	- 535

Ces coefficients ont été calculés pour les régressions:

¹ linéaires du type: $y = \alpha + \beta x$ et

² quadratiques du type: $y = a + bx + cx^2$

où y est la surface du pic déterminé par GC (unité arbitraire)

et x , la concentration relative du composé (en % vol/vol)

Les tableaux 3 et 4 indiquent les coefficients de régression linéaires et quadratiques correspondants. Excepté pour l'oxygène dans l'hélium, on constate que la régression linéaire est insuffisante pour évaluer les résultats des analyses.

Limite de détection

Les limites de détection ont été établies sur la base d'injections de concentrations décroissantes de chaque gaz pur dans le gaz porteur. Elles correspondent approximativement à un rapport signal/bruit de fond égal à 10 (Tableau 5). Le facteur le plus restrictif pour la limite de détection, comme d'ailleurs pour la répétabilité, est la contamination par l'air ambiant, surtout lors de la prise de l'échantillon.

Tableau 5. Détermination des limites de détection atteintes avec la méthode proposée

Gaz analysé	Limite de détection (% Vol/Vol)	
	dans He ¹	dans Ar ²
CO ₂	0,05	0,5
NH ₃	0,1	1,0
H ₂	n. d. ³	0,1
N ₂	0,1	0,5
O ₂	0,1	0,5

¹ Déterminée avec anneau de stockage AS de 0,1 ml

² Déterminée avec anneau de stockage AS de 0,5 ml

³ Non déterminé

Répétabilité

La répétabilité a été calculée sur la base des déterminations effectuées en triple lors de l'établissement des courbes de calibration (fig. 6 et 7). Elle est meilleure aux hautes concentrations (coefficient de variation compris entre 0,1 et 1,0% relatif au-dessus de 40% vol/vol) qu'aux faibles concentrations (coefficient de variation compris entre 1 et 4% relatifs au-dessous de 40% vol/vol). La meilleure répétabilité a été obtenue avec les gaz de calibration purs (100% vol/vol), ce qui indique que la principale source d'erreur est la préparation du mélange de gaz étalon et non la mesure elle-même.

Exemples d'application

Un premier exemple d'application concerne l'analyse de la composition de l'espace de tête de yoghourts nature en cours de stockage pendant 3 semaines à 7 °C. La mise au point d'une nouvelle méthode de mesure de la pression partielle de l'oxygène pO₂ dans des produits aussi visqueux (52) posait en effet les questions suivantes:

- le yoghourt consomme-t-il de l'oxygène et produit-il du gaz carbonique lors d'un tel stockage?

— la masse du yoghourt est-elle en équilibre avec son espace de tête?

Afin de répondre à ces questions, lesdits yoghourts ont été conservés dans les conditions précitées et leur espace de tête a été mesuré avant et après avoir secoué vigoureusement des pots identiques (tableau 6). Pour éviter une erreur d'interprétation des résultats par suite de la diffusion des gaz à travers l'emballage — constitué d'une feuille de polystyrène —, ce dernier a été doublé à l'aide d'une feuille d'aluminium collée de façon étanche.

Tableau 6. Composition de l'espace de tête de yoghourts nature en cours de stockage à 7 °C, non secoués ou vigoureusement secoués juste avant le prélèvement de l'échantillon («traitement»)

Durée du stockage en jours	Traite-ment du yoghourt	Composition de l'espace de tête du yoghourt					
		Conc. CO ₂ % vol/vol	Conc. O ₂ % vol/vol	Conc. N ₂ % vol/vol	Conc. tot* % vol/vol	Rapport O ₂ /N ₂	Rapport CO ₂ /N ₂
7	non secoué	$\bar{x} = 15,3$ $s = 0,67$ $cv = 4,36$	$\bar{x} = 15,3$ $s = 0,15$ $cv = 1,00$	$\bar{x} = 68,2$ $s = 0,25$ $cv = 0,37$	$\bar{x} = 98,8$ $s = 0,71$ $cv = 0,72$	$\bar{x} = 0,224$	$\bar{x} = 0,224$
7	secoué	$\bar{x} = 21,0$ $s = 0,92$ $cv = 4,36$	$\bar{x} = 13,7$ $s = 0,55$ $cv = 4,02$	$\bar{x} = 63,9$ $s = 0,26$ $cv = 0,41$	$\bar{x} = 98,6$ $s = 0,25$ $cv = 0,25$	$\bar{x} = 0,214$	$\bar{x} = 0,329$
14	non secoué	$\bar{x} = 16,1$ $s = 0,20$ $cv = 1,24$	$\bar{x} = 13,6$ $s = 0,25$ $cv = 1,86$	$\bar{x} = 70,1$ $s = 0,87$ $cv = 1,24$	$\bar{x} = 99,8$ $s = 0,93$ $cv = 0,93$	$\bar{x} = 0,194$	$\bar{x} = 0,230$
14	secoué	$\bar{x} = 21,2$ $s = 1,15$ $cv = 5,44$	$\bar{x} = 12,2$ $s = 0,55$ $cv = 4,53$	$\bar{x} = 66,8$ $s = 0,67$ $cv = 1,00$	$\bar{x} = 100,2$ $s = 0,10$ $cv = 0,10$	$\bar{x} = 0,183$	$\bar{x} = 0,317$
21	non secoué	$\bar{x} = 16,4$ $s = 0,83$ $cv = 5,08$	$\bar{x} = 12,2$ $s = 0,31$ $cv = 2,50$	$\bar{x} = 70,7$ $s = 0,44$ $cv = 0,62$	$\bar{x} = 99,3$ $s = 0,67$ $cv = 0,67$	$\bar{x} = 0,173$	$\bar{x} = 0,232$
21	secoué	$\bar{x} = 21,4$ $s = 0,65$ $cv = 3,04$	$\bar{x} = 10,8$ $s = 0,40$ $cv = 3,74$	$\bar{x} = 66,8$ $s = 0,35$ $cv = 0,53$	$\bar{x} = 98,9$ $s = 0,25$ $cv = 0,25$	$\bar{x} = 0,162$	$\bar{x} = 0,320$

* Conc. tot. = Conc. CO₂ + Conc. O₂ + Conc. N₂ (calculée, non mesurée)

\bar{x} = moyenne, s = écart-type et cv = coefficient de variation (en %) de déterminations en triple

Les conclusions que l'on peut tirer de cet essai sont les suivantes:

— les yoghourts continuent de consommer de l'oxygène de l'espace de tête même à cette température, mais ne produisent pas de gaz carbonique tant qu'il ne se forme pas de levures ou de moisissures en surface;

— vue la lenteur de la diffusion des gaz dans la masse du yoghourt, celle-ci ne parvient à se mettre en équilibre avec son espace de tête.

Le second exemple d'application concerne une analyse des gaz de l'espace de tête d'une boîte en fer blanc, suspecte parce que fortement bombée, contenant 1 kg de fromage fondu. L'analyse a révélé les concentrations relatives suivantes: CO_2 : 22,9% vol/vol; NH_3 : 0,0% vol/vol; H_2 : 63,6% vol/vol
 N_2 : 11,1% vol/vol; O_2 : 2,4% vol/vol

Le rapport $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,216 < 0,268$ (dans l'air) indique une légère consommation d'oxygène lors de l'altération du produit. On constate en outre une production très importante de gaz carbonique et d'hydrogène, gaz produits par des bactéries butyriques dont la présence a été confirmée ultérieurement par une analyse GC de la teneur en acide butyrique du fromage lui-même.

Conclusion

Pour le dosage d'un gaz donné (par ex. O_2), le recours à l'un des analyseurs commercialisés inventoriés au début de ce travail est certainement la meilleure solution. De tels analyseurs sont en effet spécifiques, très rapides dans leur réponse, peu coûteux, peu encombrants, voire portatifs, donc utilisables dans l'atelier même de fabrication. Ils sont conçus pour des contrôles de grande routine (contrôle de qualité en ligne). La simplicité de leur emploi ne requière en outre aucun personnel spécialisé.

L'analyseur proposé dans le présent travail ne vise aucunement à se substituer aux précédents appareils de mesure, mais les complète. Il permet en effet la détermination simultanée de plusieurs gaz dans le même échantillon. Il est destiné à des analyses plus complexes et à des fins de recherche et de développement.

Pour la plupart des produits laitiers, le dosage simultané de plusieurs gaz (O_2 , CO_2 , H_2 et N_2 , éventuellement NH_3) est intéressant car il donne de précieuses informations non seulement sur d'éventuelles altérations de ces produits, mais encore sur leur cause probable (bactéries coliformes, propioniques, butyriques, corrosion de la boîte) (9, 25, 26). Il permet de tirer des conclusions sur l'origine et le développement de la flore microbienne (bactéries, levures, moisissures). A cette fin, le dosage de l'azote permet le calcul tant des bilans ($\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2$) que des rapports (O_2/N_2 , CO_2/N_2 , H_2/N_2) des constituants individuels, calculs dans lesquels l'azote est considéré comme un invariant («standard interne»).

L'analyseur récemment proposé par Bertoli et al. (53) est conçu pour tenir compte des déformations que subissent les boîtes métalliques remplies presque complètement et sous un vide partiel (550 à 850 mbar). Une telle exigence ne se rencontre en principe guère avec les produits laitiers, généralement conditionnés sous atmosphère contrôlée (CO_2 , N_2) à une pression voisine de la pression atmosphérique.

L'analyseur proposé est également utilisable pour bien d'autres analyses telles que dosage de gaz dans les trous des fromages, détermination de la composition

de l'atmosphère de vastes enceintes (caves à fromages, bioréacteurs et fermenteurs) moyennant seulement l'emploi, dans chaque cas, d'une seringue d'échantillonnage adéquate.

Résumé

Après avoir brièvement rappelé les effets que peuvent avoir certains gaz (O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2 et N_2) sur les produits alimentaires préemballés, le présent travail passe en revue les principes de mesure utilisés dans quelques analyseurs du commerce. Ces derniers, conçus pour des analyses de série, présentent de nombreux avantages tels que grande spécificité et rapidité de mesure, prix modique, poids et encombrement restreints, mais ils ne peuvent doser qu'un seul composant du mélange de gaz, deux tout au plus. Ce travail propose un nouvel analyseur à même de doser simultanément tous les gaz susmentionnés. Il est basé sur une séparation chromatographique gaz/solide avec détection catharométrique. La configuration adoptée est destinée plus particulièrement à l'analyse de produits laitiers tels que laits en poudre et laits concentrés en boîte, fromages en boîte ou conditionnés sous film plastique et yoghourts en pots. Après l'explication du principe de fonctionnement de l'analyseur, le travail en décrit de façon détaillée la construction, l'utilisation, l'optimisation des paramètres, le calcul des résultats et les techniques de calibrage. Il en indique encore les limites de détection et la répétabilité des mesures.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick über mögliche Effekte verschiedener Gase (O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2 und N_2) auf vorverpackte Produkte werden in der vorliegenden Arbeit die Arbeitsprinzipien verschiedener kommerzieller Gasanalysegeräte besprochen. Die Vorteile dieser, auf Serienanalysen ausgerichteten Geräte liegen in der Spezifität und der Schnelligkeit der Messung, dem niedrigen Anschaffungspreis sowie ihrer Handlichkeit. Der grösste Nachteil liegt jedoch darin, dass sie nur eine bestimmte Komponente eines Gasgemisches bestimmen können. Der in dieser Arbeit neu entwickelte Analysator kann alle obgenannten Gase in einem Arbeitsgang bestimmen. Das Arbeitsprinzip beruht auf einer GC-Trennung mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die gewählte Konfiguration ist bestens geeignet für die Analyse von Milchprodukten wie Milchpulver und Kondensmilch in Büchsen, Schachtelkäse oder in Folie verpackte Käse sowie für Joghurt in Bechern. Nach der Beschreibung des Funktionsprinzips des Analysators folgen im weiteren detaillierte Beschreibungen der Konstruktion, der Optimierung der Parameter, der Resultatberechnung und der Kalibrierungstechniken. Schliesslich werden noch die Nachweisgrenzen und die Wiederholbarkeit der Messungen besprochen.

Summary

This article reviews the measurement principles used in some recent commercial analysers after having briefly recalled the possible effects of some gases (O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2 and N_2) surrounding prepackaged products. These analysers, designed for routine measurements, present numerous advantages such as high specificity, rapidity, low cost and are easy to handle, but they only measure a single component of the gas mixture. The present work describes a newly developed analyser based on gas/solid chromatographic separa-

tions with thermal conductivity detection. The configuration adopted especially deals with the analysis of dairy products such as canned milk powder, canned condensed milk, cheese packed in cans or with plastic film and finally yogurt in cups. After explaining the operating principle of the analyser, this article describes in detail the construction and handling of the apparatus, the optimisation of the different parameters, the calculation of the results as well as the calibration techniques. The detection limits and repeatability are also reported.

Bibliographie

1. Anon.: Growth predicted for modified atmosphere packaging. *Technol. Ireland* **20** (4), 47–48 (1988).
2. Sacks, B. and Gore, A.: Gas packaging – techniques and trends. *Food-Review* **14** (3) 26, 28, 31, 35, 37, 39 (1987).
3. Goris, B. J. F.: Gas mixtures for long shelf-life packaging of foods. *Voedingsmiddelen-technologie* **20** (20) 18–20 (1987). Cité d'après: *Food Sci. Technol. Abstr.* 1988-06-F0005.
4. Guise, B.: Exchanging gases to extend life. *Food-Processing-UK* **55** (9) 35–37 (1986).
5. Corinth, H. G.: Haltbarkeitsverlängerung durch Anwendung von Schutzgas. *Lebensmitteltechnik* **17**, 680, 682–684 (1985).
6. Dinglinger, G.: Schutzgasverpacken verbessert die Haltbarkeit von Lebensmitteln. *Intern. Z. Lebensmittel-Technol, Verfahrenstechnik* **35**, 49–50, 52, 54–55 (1984).
7. Eklund, T.: Packaging of raw foods in a vacuum or controlled atmosphere – an updated review. *NINF-Infomasjon* no 4, 248–272 (1983). Cité d'après: *Food Sci. Technol. Abstr.* 1983-11-F0523.
8. Kramer, A., Solomos, T., Wheaton, F., Puri, A., Sirivichaya, S., Lotem, Y., Fowke, M. and Ehrman, L.: A gas-exchange process for extending the shelf life of raw foods. *Food Technol.* **34** (7), 65–74 (1980).
9. Wolfseder, H.: Bestimmung des Gasstoffwechsels von Camembert mit Hilfe von physikalisch arbeitenden Gasanalysatoren. *Milchwissenschaft* **28**, 418–423 (1973).
10. Dürichen, K., Heiss, R. und Becker, K.: Der zeitliche Verlauf der Gaskonzentrationen in Emmentaler-Weichverpackungen und seine Bedeutung für die Qualitätserhaltung des verpackten Käses. *Dtsche Molkereiztg* **91**, 385–391 (1970).
11. le Floch, E., Acker, P., le Clerc, Melle, Mernier M., Lebert, F., Monoury, Melle: La composition de l'atmosphère des conserves et ses variations en fonction de différents facteurs. *Revue de la conserve* **24**, 141–146 (1968).
12. Bosset, J. O. et Gauch, R.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 165–174 (1988).
13. 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).
14. Desarzens, C.: Effet protecteur de l'emballage contre la photooxydation. III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 378–391 (1988).
15. Tagliaferri, E.: Effet protecteur de l'emballage contre la photooxydation. IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **80**, 77–86 (1989).

16. *Daget, Nicole*: Effet protecteur de l'emballage contre la photooxydation. V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage, *Trav. chim. aliment. hyg.* **80**, 87–99 (1989).
17. *Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.*: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt nature en cours de stockage. *Lebensm.-Wiss. -Technol.* **19**, 104–116 (1986).
18. *Allen, J. C. and Joseph, G.*: Chemical causes of flavour deterioration in pasteurized milk. *J. Soc. Dairy Technol.* **36**, 21–26 (1983).
19. *Schröder, M. J. A.*: Effect of oxygen on keeping quality of milk. I. Oxidized flavour development and oxygen uptake in milk in relation to oxygen availability. *J. Dairy Res.* **49**, 407–424 (1982).
20. *Schröder, M. J. A.*: Effect of oxygen on keeping quality of milk. II. Effect of available oxygen on bacterial spoilage and oxygen uptake. *J. Dairy Res.* **49**, 425–437 (1982).
21. *Badings, H. T., Radema, L. and Langeveld, L. P. M.*: The effect of oxygen content on quality and keeping properties of packaged, pasteurised or sterilised milk and milk products. *Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift* **46**, 101–113 (1980).
22. *Becker, K., Cerny, G., Radtke, R., Reinelt, G. und Robinson, L.*: Die Veränderung von pasteurisierter Konsummilch in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot. *Molkereiztg, Hildesh.* **31**, 1073–1081 (1977).
23. *Desarzens, C.*: Influence de la lumière et de l'oxygène sur la conservation des produits alimentaires, *Forum Rhône-Poulenc Films* 1987, 143–210. Rhône-Poulenc Films, Lyon 1987.
24. Anon.: Verpacken von Lebensmitteln mit CO₂. *Lebensmitteltechnik.* **19**, 177–179 (1987).
25. *Bester, B. H.*: Some aspects of gas production by coliform bacteria in cheese. *South Afr. J. Dairy Technol.* **8**, 51–55 (1976). Cité d'après: *Food Sci. Technol. Abstr.* **1977-01-P0109**.
26. *Hostettler, H.*: Die Anwendung der Gasanalyse zur Abklärung der Gärung im Hartkäse. *Landwirtsch. Jbuch der Schweiz* 609–618, Bern 1932.
27. *Panova, V. and Ivanov, I. G.*: Changes in the quality of infant dried milk products during storage in an N₂ atmosphere. *Khranitelnopromishlenna Nauka* **1** (3), 28–33 (1985). Cité d'après: *Food Sci. Technol. Abstr.* 1986-05-P0122.
28. *Kocache, R.*: The measurement of oxygen in gas mixtures. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19**, 401–412 (1986).
29. *Oehme, F. und Schuler, P.*: Gelöst-Sauerstoff-Messung: Physikalische Grundlagen, Mess- und Analysentechnik, Anwendungen. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1983.
30. *Hitchman, M. L.*: Measurement of dissolved oxygen. J. Wiley & Sons, Inc. and Orbisphere Laboratories, div. Orbisphere Corp., Geneva and York 1978.
31. *Joyner, R.*: Portable magnetic susceptibility balance rivals Gouy method. *Internat. Labmate* vol. **XI** (issue 1), 47–49 (1986).
32. *Spiehler, V.*: A newly developed system for measuring headspace oxygen in gas-flushed flexible packages. *Food Prod. Development* **4**, 58–62 (1971).
33. Anon.: «Near line» oxygen analyzer helps extend product shelf life. *Food Engineering* **56**, 111 (1984).
34. *Pochon, M.*: Praktische Erfahrungen beim Einsatz von IR-Geräten als on-stream Analytoren. *Chimia* **34**, 385–396 (1980).
35. *Thompson, B.*: Fundamentals of gas analysis by gas chromatography. Varian Associates, Inc., Palo Alto, Ca. 94303 1977.

36. *Elser, M. and Kern, H.*: Trace gas analysis by a new high sensitivity thermal conductivity detector. Application notes no 11, Application Research Laboratory, Varian AG, CH-6300 Zug 1977.
37. *Eckert, W. R.*: Headspace-Gaschromatographie, eine moderne analytische Methode. *Gordian* **73**, 10–11 (1973).
38. *Cook, J. M., Karelitz, R. L. and Dalsis, D. E.*: Measurement of oxygen, nitrogen and carbon dioxide in beverage headspace. *J. Chromatogr. Sci.* **23**, 57–63 (1985).
39. *Andrawes, F., Holzer, G., Roedder, E., Gibson, E. K. Jr. and Oro, J.*: Gas chromatographic analysis of volatiles in fluid and gas inclusions. *J. Chromatogr.* **302**, 181–193 (1984).
40. *Rose, D. J. and Jewell, K.*: How to measure gas in food. *Food Manufacture* **58** (10) 59, 61 (1983).
41. *Rettenberger, G.*: Deponiegasmessfahrzeug der Universität Stuttgart, GIT Fachz. Lab. **24**, 129–132 (1980).
42. *Kubat, J., Macak, J., Mizera, J. and Zachoval, J.*: Analysis of natural gas by gas chromatography. *J. Chromatogr.* **148**, 189–193 (1978).
43. *Baiker, A., Geisser, H. and Richarz, W.*: Analysis of CO, CO₂, COCl₂, HCl and Cl₂ gas mixtures. *J. Chromatogr.* **147**, 453–455 (1978).
44. *Massini, R.*: Quantitative determination of permanent gases in the headspace of rigid and flexible preserved foods packages. *Industria-Conserve* **46**, 175–181 (1971). Cité d'après: *Fd Sci. Technol. Abstr.* 1972-05-7200.
45. *Leibrand, R. J.*: Atlas of gas analyses by gas chromatography, Applications lab report no 1006. Hewlett-Packard Analytical Instruments, Avondale, Pennsylvania 1966.
46. *Wilhite, W. F.*: The use of porous-polymer beads for analysis of the martian atmosphere. *J. Gas Chromatogr.* **6**, 84–88 (1968).
47. *Morton, C. E., Roberts, D. J. and Cooke, M.*: Simple gas-loop injection system for use capillary columns. *J. Chromatogr.* **280**, 119–123 (1983).
48. *Pauschmann, H.*: Gas-chromatographische Bestimmung von Wasserstoff bei Verwendung von Helium als Trägergas. *Z. anal. Chem.* **203**, 16–20 (1964).
49. *Madison, J. J.*: Analysis of fixed and condensable gases by two-stage gas chromatography. *Anal. Chem.* **30**, 1859–1862 (1958).
50. *Barratt, R. S.*: The preparation of standard gas mixtures – a review. *Analyst* **106**, 817–849 (1981).
51. *Torres, J., Borrull, F., Torres, J., González, J. et Cerdà, V.*: Construction et calibrage d'un système de préparation d'étalons gazeux. *Analisis* **7**, 426–431 (1979).
52. *Bosset, J. O., Gauch, R. et Bucher, R.*: Application d'une électrode sensible à la pression partielle de l'oxygène au dosage in situ de ce composant dans quelques produits laitiers fermentés. *Le Lait* **67**, 487–506 (1987).
53. *Bertoli, C., Margadant, P., Güdel, F., Escher, F. und Solms, J.*: Apparatur zur Charakterisierung des Kopfraumes von Dosenkonserven. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **80**, 42–57 (1989).

Dr. J. O. Bosset
 Dr. M. Collomb
 Monika Spahni-Rey
 R. Gauch
 Station fédérale de recherches laitières
 CH-3037 Liebefeld-Berne