

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 82 (1991)

**Heft:** 1

**Artikel:** Oxidationsstabilität von Gemüse- und Kartoffelkonserven = Oxidation of preserved vegetables and potatoes

**Autor:** Margadant, P. / Escher, F. / Solms, J.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982409>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 23.12.2024

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

*P. Margadant, F. Escher und J. Solms*, Institut für Lebensmittelwissenschaft, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

## Oxidationsstabilität von Gemüse- und Kartoffelkonserven

Oxidation of Preserved Vegetables and Potatoes

### Einleitung

Für Gemüseprodukte stellt die Hitzesterilisation neben dem Tiefkühlen nach wie vor die wichtigste Haltbarmachungsmethode dar. Ziel der Sterilisation ist in erster Linie die Herstellung von Produkten von einwandfreier, über Jahre hinweg garantierter mikrobiologischer Qualität. Gleichzeitig sollen die Produkte aber auch hohen ernährungsphysiologischen und sensorischen Qualitätsansprüchen genügen. Für die Erhaltung von Nährwert und sensorischer Qualität spielen Veränderungen während der Sterilisation eine entscheidende Rolle. Aber auch während der nachfolgenden Lagerung über lange Zeiträume können die Produkte in dieser Hinsicht Qualitätseinbußen erleiden. Für die Veränderungen sind Abbau von hitzeempfindlichen Inhaltsstoffen, Auslaugung von wasserlöslichen Komponenten und Oxidation von oxidationsanfälligen Verbindungen verantwortlich.

Frühere Untersuchungen über die Qualitätserhaltung von Gemüsekonserven haben gezeigt (1–3), dass die Auslaugverluste und die oxidativen Veränderungen bei sachgemässer Anpassung der Fülltechnik (Optimierung der Aufgussmenge, Minimierung des Sauerstoffeintrages) sowohl bei der Sterilisation wie auch während langer Lagerung durchaus in Grenzen gehalten werden können. In diesen Untersuchungen erwies sich die Ascorbinsäure wegen ihrer Wasserlöslichkeit und ihrer grossen Empfindlichkeit auf thermischen und oxidativen Abbau als geeignete Indikatorsubstanz (4).

Für eine weitergehende Beurteilung der Oxidationsstabilität von Sterilkonserven ist sicher auch die Fettfraktion zu berücksichtigen. Veränderungen der Fette in Gemüse bei der Sterilisation und bei der anschliessenden Lagerung wurden bis heute kaum untersucht. Dies ist vermutlich auf die geringen Fettmengen in Gemüse (weniger als 1 g pro 100 g Feuchtgewicht) und die damit verbundenen analytischen Schwierigkeiten der Bestimmung der Fettoxidation zurückzuführen. Eine Möglichkeit der Analyse, die sich für Lebensmittel in einem geschlossenen Gasraum

ergibt, ist die Erfassung von flüchtigen Oxidationsprodukten, insbesondere von kurzkettigen Alkanen. So ist mit der Bestimmung von Ethan und Pentan der Oxidationszustand verschiedener getrockneter Lebensmittel beurteilt worden (5–8). Ethan entsteht bei der Oxidation von Linolensäure, Pentan wird aus Linolsäure gebildet (9, 10).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Oxidationsstabilität von hitzesterilisierten Dosenkonserven (grüne Bohnen, Kartoffeln, Erbsen) untersucht. Dazu wurden Gasproben aus dem Kopfraum von Nasskonserven entnommen und gaschromatographisch bestimmt. Die Probenahme liess sich mit einer Adaptation der von *Bertoli* entwickelten und an dieser Stelle früher beschriebenen (11, 12) Apparatur zur Kopfraumcharakterisierung von Dosenkonserven bewerkstelligen. Es wurden O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> nach *Bertoli* (11, 12) bestimmt. Die Analyse der Alkane Ethan und Pentan erfolgte nach einer ursprünglich von *List et al.* (13) vorgeschlagenen gaschromatographischen Methode mit aktiviertem Aluminium als Trennmittel (8, 10, 14, 15).

Die Gasanalysen wurden ergänzt durch die Bestimmung der Ascorbinsäure im abgetropften Produkt und im Aufguss. Ferner wurde das Fettsäuremuster der Produkte erfasst. Damit sollte ein erweitertes Bild über die Oxidationsverhältnisse bei der Herstellung und Lagerung von Dosenkonserven entstehen. Von besonderem Interesse war zudem ein Vergleich der Oxidationsstabilität von hitzesterilisierten mit tiefgekühlten Produkten. Zu diesem Zwecke wurden tiefgekühlte Proben aus demselben Rohmaterial hergestellt, parallel zu den Sterilprodukten gelagert und mit denselben Methoden analysiert.

## Methoden

### *Herstellung und Lagerung der sterilisierten Produkte*

Die Sterilkonserven wurden im Erntejahr 1988 in Anlagen der schweizerischen Konservenindustrie unter üblichen Herstellungsbedingungen produziert. Grüne Bohnen, Erbsen und Kartoffeln wurden blanchiert, in 1/1-Dosen abgefüllt und nach der Sterilisation bei 20 und 37 °C gelagert.

### *Herstellung und Lagerung der tiefgekühlten Vergleichsproben*

Zum Vergleich mit den sterilisierten Produkten wurden auf der Dosenlinie grüne Bohnen und Kartoffeln blanchiert, in Dosen gefüllt, ohne Zugabe von Aufguss unter Luftzutritt verschlossen und in einem Tiefkühl tunnel bei –40 °C tiefgekühlt. Die Erbsen wurden industriell blanchiert, lose tiefgekühlt, von Hand in 1/1-Dosen abgefüllt, verschlossen und bei –20 °C gelagert.

## Probennahme

Zur Charakterisierung wurden die Proben nach 1 Tag, 1 Woche, 1, 4, 8 und 18 Monaten Lagerung analytisch untersucht. Dabei wurden pro Produkt und Lager-temperatur je 6 Dosen analysiert.

### *Bestimmung von Kopfraumgrösse und Dosenvakuum*

Der Doseninnendruck und das Kopfraumvolumen der Dosen wurden mit einer von *Bertoli* (11, 12) entwickelten Apparatur bestimmt. Die Messung des Dosen-druckes erfolgte durch Anstechen des Kopfraumes mit einer Kanüle, die mit der Druckmessvorrichtung der Apparatur verbunden war. Das Kopfraumvolumen wurde unter Anwendung des Gesetzes von Boyle-Mariotte bestimmt: Die Kopf-raumgase mit bekanntem Druck wurden in Expansionsgefässe mit bekannten Volumina expandiert. Aus der Druck- und Volumenänderung wurde das Kopf-raumvolumen berechnet. In der Berechnung wurde die Flexibilität der Dosen bei Druckänderungen berücksichtigt.

### *Bestimmung des Gehaltes von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>*

Die Zusammensetzung der Kopfraumgase an O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wurde nach der Methode von *Bertoli* erfasst (11, 12); dort finden sich auch die GC-Bedingungen beschrieben. Mit dieser Methode lassen sich im Kopfraum von Dosen mit flüssigen und stückigen Füllgütern die Gase O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sowohl in Volumenprozent wie auch in einer Gewichtseinheit bestimmen. Die Gase werden mit einem Probenneh-mer aus dem Kopfraum der Dose entnommen und über Kapillaren in das Dosier-ventil eines Gaschromatographen übertragen und analysiert. CO<sub>2</sub> wird auf einer mit Porapak-Q gefüllten Säule von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Ar getrennt. Die Trennung von O<sub>2</sub> und Ar von N<sub>2</sub> wurde auf einer Säule mit Molekularsieb 5 Å durchgeführt. Die Detektion dieser Gase erfolgte mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Der Gehalt an Wasserdampf wurde über den Dampfdruck bei der Analysentemperatur berech-net, unter Annahme, dass der Kopfraum in Nasskonserven mit Wasserdampf gesättigt war.

Aufgrund des Gehaltes an CO<sub>2</sub> im Kopfraum wurde der gelöste Anteil CO<sub>2</sub> im Aufguss mit Hilfe des Gesetzes von Henry abgeschätzt. Danach lässt sich aus dem Partialdruck eines Gases im Kopfraum die gelöste Menge Gas in der Flüssigkeit wie folgt berechnen:

$$c(i) = K_H * p(i)$$

$$c(i) = \text{Konzentration des Gases } i \text{ in der Flüssigkeit [mol m}^{-3}\text{]}$$

$$K_H = \text{Henry-Konstante [mol m}^{-3} \text{ bar}^{-1}\text{]}$$

$$p(i) = \text{Partialdruck des Gases } i \text{ in der Gasphase [bar]}$$

Für die Henry-Konstante wurde ein Wert von 33,47 [mol m<sup>-3</sup> bar<sup>-1</sup>] gewählt, dieser gilt für CO<sub>2</sub> in Wasser bei 25 °C.

### *Erfassung von Ethan und Pentan*

An den oben beschriebenen Probennehmer wurde ein zweiter Gaschromatograph angeschlossen, so dass die Alkanalanalyse parallel zur O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Bestimmung durchgeführt werden konnte. Die Alkane wurden auf einer Alumina-F1-Säule getrennt und mit einem FI-Detektor erfasst (8, 15). (Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2450; Säule: 3 m x 2 mm, Alumina F1, 60/80 mesh, Supelco Inc., Bellfonte, USA; Fluss: 28 ml/min; Probenmenge: 2 ml Loop; Einspritzventil: Vici C6W, Valco, Schenkon, CH; Temperaturprogramm: 1 Minute bei 90 °C halten, dann mit 15 °C pro Minute bis 300 °C aufheizen.) Mit Hilfe eines Standardgasgemisches der Alkane C1 bis C6 wurden die Peakflächen in eine Gewichtseinheit umgerechnet (µg Pentan im Kopfraum).

In einem zusätzlichen Versuch wurden die Löslichkeitsverhältnisse von Pentan in Wasser und in Aufguss plus sterilisiertem Gemüse untersucht. Dazu wurden 1/1-Dosen mit 260 g Wasser bzw. 260 g Wasser und 500 g Erbsen gefüllt und mit 3, 6 und 125 µg Pentan versetzt (in Form einer 0,1 bzw. 2%igen Lösung in Ethanol). Die Dosen wurden verschlossen, sterilisiert und zur Gleichgewichtseinstellung 4 Tage bei 20 °C stehen gelassen. Anschliessend wurde der Pentangehalt im Kopfraum der Dosen ermittelt.

### *Bestimmung des Ascorbinsäuregehaltes*

Die Bestimmung der Ascorbinsäure erfolgte mit einer photometrischen Methode nach Moor (16).

Dazu wurde der gesamte Doseninhalt homogenisiert. Vom Homogenat wurden 50 g in einen Messkolben eingewogen, zur Stabilisierung der Ascorbinsäure mit 5 ml 10%iger Oxalsäurelösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Mischung wurde 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert und anschliessend über ein Rundfilter filtriert. Vom Probenfiltrat wurden 10 ml zur Bestimmung nach Moor eingesetzt. Mit Hilfe einer Eichkurve wurde die Konzentration Ascorbinsäure im gesamten Doseninhalt bestimmt. Diese Werte entsprechen der absoluten Ascorbinsäureretention und beziehen sich auf den gesamten Doseninhalt. Der Gehalt an Ascorbinsäure im Gemüse und im Aufguss wurde nicht getrennt erfasst.

### *Bestimmung der Fettsäuren*

Die Bestimmung der Fettsäuren erfolgte nach einer gaschromatographischen Methode, wie sie von Keller (17) beschrieben wurde. Die Fettsäuren werden mit

Chloroform-Methanol extrahiert, umgeestert und gaschromatographisch erfasst. Der Fettgehalt wurde als Summe der Fettsäuren bestimmt.

## Resultate und Diskussion

### *Doseninnendruck, Kopfraumgrösse*

In Tabelle 1 sind der Innendruck und die Kopfraumgrösse in sterilisierten und tiefgekühlten Dosen der drei Produkte aufgeführt. Bei den sterilisierten Proben wiesen die Dosen mit Kartoffeln einen deutlich kleineren Kopfraum auf als die Dosen mit Erbsen und Bohnen. Die Vakua entsprachen den für industrielle Fülllinien erwarteten Werten. Die tiefgekühlten Produkte wurden ohne Aufguss abgefüllt und wiesen daher sehr grosse Gasräume auf. Dies war erwünscht, um für die Lagerversuche ähnliche Verhältnisse wie bei einer handelsüblichen Verpackung zu erreichen. Dies ist auch der Grund, dass für diese Proben eher von einem Gas- und nicht von einem Kopfraum gesprochen wird.

### *Veränderung des Sauerstoffgehaltes*

Die aufgeführten Analysenresultate für sterilisierte Gemüse und Kartoffeln zeigen, dass die Sauerstoffkonzentration im Kopfraum einen Tag nach der Sterilisation zwischen 1 und 3 Vol.-% betrug. Eine Woche nach der Sterilisation konnte in den Dosen nur noch maximal 0,2 Vol.-% Sauerstoff nachgewiesen werden

*Tabelle 1.* Doseninnendruck und Kopfraumgrösse von sterilisierten Dosen mit Aufguss (ST) und tiefgekühlten Dosen ohne Aufguss (TK). Füllgut: Bohnen, Erbsen, Kartoffeln.  
Mittelwerte aller Einzelwerte. Messtemperatur: ST 25 °C, TK -20 °C

	Bohnen		Erbsen		Kartoffeln	
	ST	TK	ST	TK	ST	TK
<b>Doseninnendruck</b>						
Mittelwert [mbar]	758	922	764	1000	799	845
Standard.abw. [mbar]	14	21	19	13	28	42
Anzahl Messungen	35	29	38	41	33	27
<b>Kopfraum</b>						
Mittelwert [ml]	29,6	388,7	29,7	421,7	9,8	326,1
Standard.-abw. [ml]	4,0	22,2	5,8	8,0	2,3	21,1
Anzahl Messungen	32	24	37	40	24	27

*Tabelle 2.* Sauerstoffgehalt in Vol.-% im Kopfraum von sterilisierten und im Gasraum von tiefgekühlten Dosen in Abhängigkeit der Lagerdauer. Füllgut: Bohnen, Erbsen, Kartoffeln

	1 Tag	1 Woche	1 Monat	4 Monate	8 Monate	18 Monate
<b>sterilisiert</b> , Lagerung bei 20 °C						
Bohnen	2,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Erbsen	2,6	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1
Kartoffeln	0,3	0,1	0,2		0,1	0,1
<b>tiefgekühlt</b> , Lagerung bei -20 °C						
Bohnen	18,7	18,9	18,5	18,3	18,3	18,0
Erbsen	20,1	20,3	19,2	19,4	18,6	17,9
Kartoffeln	19,3	19,3	19,0		18,5	18,4

(Tabelle 2). Bei den tiefgekühlten Proben war über den Verlauf der Lagerung für alle Produkte eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes zu beobachten. Dabei blieb das Sauerstoffangebot weit über der für Oxidationsreaktionen limitierenden Grenze. Deshalb eigneten sich die in Dosen verpackten tiefgekühlten Gemüse und Kartoffeln durchaus als Vergleichsproben zu den sterilisierten. Die einzige Einschränkung geht dahin, dass der Einfriervorgang der vor dem Gefrieren abgefüllten Produkte (Bohnen, Kartoffeln) nicht der industriellen Praxis entsprach und wesentlich länger als in Wirklichkeit dauerte.

### *Veränderung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes*

CO<sub>2</sub> wird bei der thermischen Behandlung von Lebensmitteln und durch oxidative Einflüsse durch verschiedene chemische Reaktionen gebildet. So können Maillard-Reaktionen, Fettoxidation und Ascorbinsäureabbau zur Bildung von CO<sub>2</sub> führen. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Kopfraum oder im gesamten Behälter (inklusive Aufguss und Produkt) kann daher als Indikator für das Ausmass dieser Veränderungen verwendet werden, ohne dass im einzelnen bekannt ist, welche Reaktionen und Inhaltsstoffe in welchem Ausmass für die CO<sub>2</sub>-Entwicklung verantwortlich sind.

In den Abbildungen 1–3 sind die Veränderungen des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Kopfraum und im Kopfraum plus Aufguss während der Lagerung von sterilisierten und tiefgekühlten Bohnen-, Erbsen- und Kartoffelkonserven dargestellt. Der Gehalt an CO<sub>2</sub> im Aufguss der sterilisierten Proben wurde mit Hilfe des Gesetzes von Henry abgeschätzt. Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> wurde für Wasser berechnet, obwohl die Aufgussflüssigkeit gelöste Salze enthält. Der Anteil an im Produkt gelöstem CO<sub>2</sub> wurde nicht berücksichtigt.

Werden die CO<sub>2</sub>-Gehalte nur in den Kopf- bzw. Gasräumen betrachtet, so zeigte sich, dass in den Dosen mit tiefgekühlten Proben deutlich mehr CO<sub>2</sub> als in sterilisierten Dosen nachgewiesen werden konnte. Im Aufguss der sterilisierten

Dosen waren aber erhebliche Mengen  $\text{CO}_2$  gelöst, so dass der summierte Gehalt an  $\text{CO}_2$  im Kopfraum und Aufguss von sterilisierten Proben wesentlich höher als im Gasraum von tiefgekühlten Proben lag.

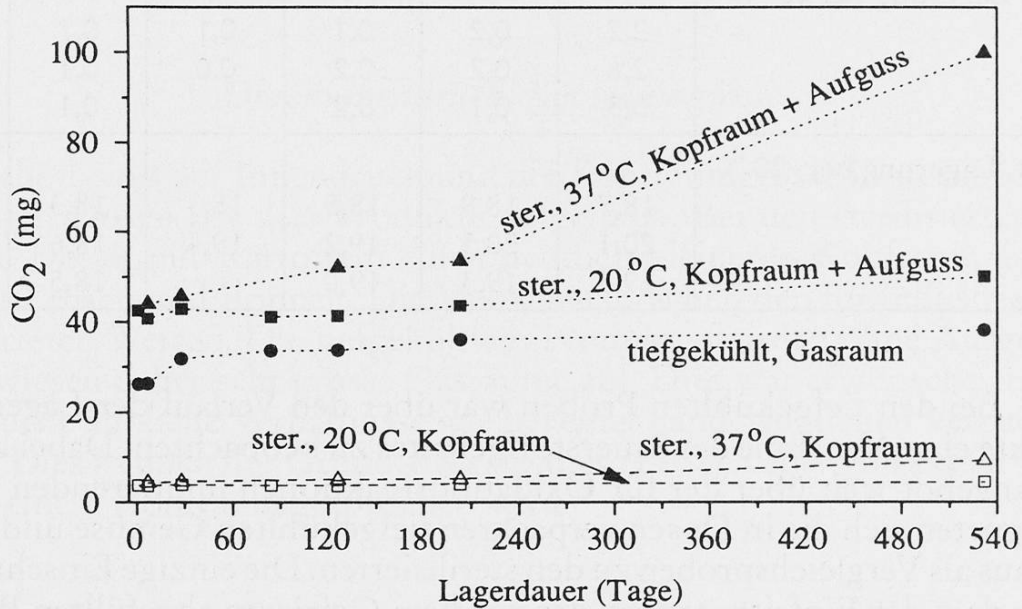


Abb. 1. Veränderung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes im Kopfraum und Kopfraum plus Aufguss von sterilisierten Bohnen während der Lagerung bei 20 °C und 37 °C und im Gasraum von tiefgekühlten Bohnen während der Lagerung bei -20 °C

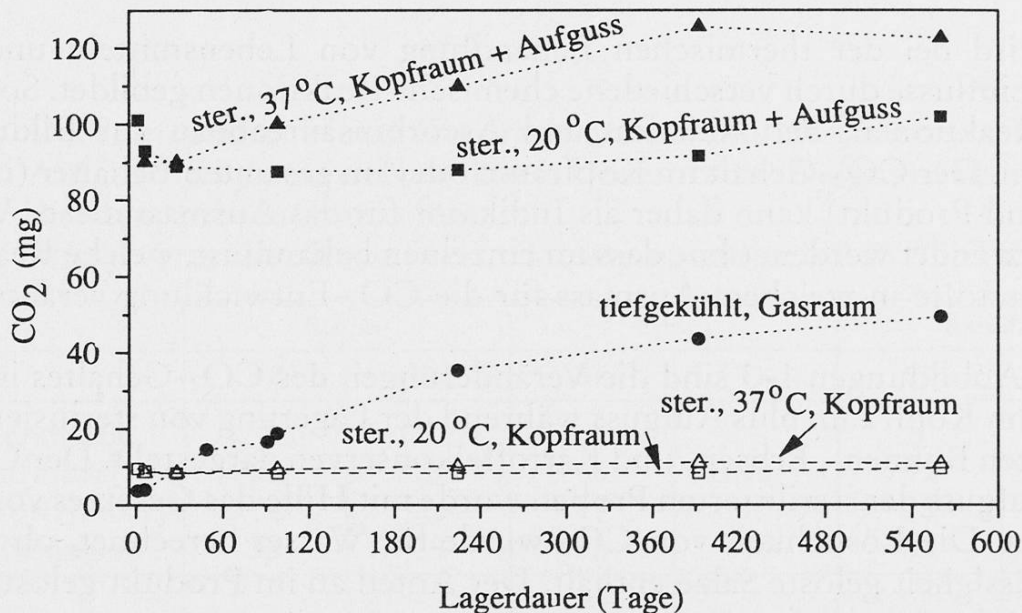


Abb. 2. Veränderung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes im Kopfraum und Kopfraum plus Aufguss von sterilisierten Erbsen während der Lagerung bei 20 °C und 37 °C und im Gasraum von tiefgekühlten Erbsen während der Lagerung bei -20 °C



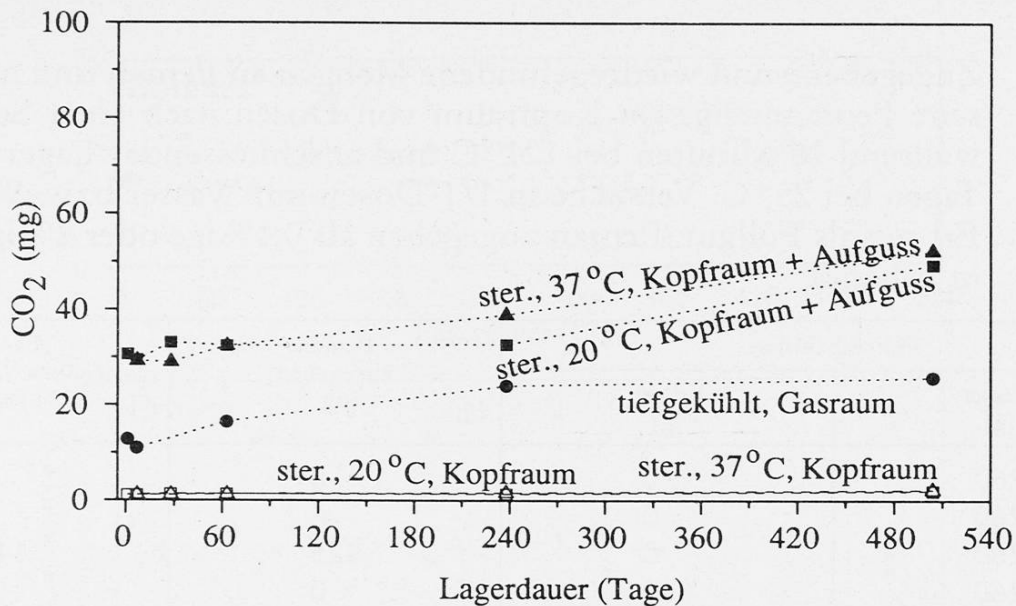


Abb. 3. Veränderung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Kopfraum und Kopfraum plus Aufguss von sterilisierten Kartoffeln während der Lagerung bei 20 °C und 37 °C und im Gasraum von tiefgekühlten Kartoffeln während der Lagerung bei -20 °C

Aus den Abbildungen 1–3 geht sodann hervor, dass die CO<sub>2</sub>-Gehalte bei Lagerbeginn sowohl bei Steril- wie auch bei Tiefkühlprodukten je nach Gemüse verschieden waren. Für die tiefgekühlten Produkte kann man davon ausgehen, dass Reaktionen während des langsamen Einfrierens von Bohnen und Kartoffeln in den hermetisch verschlossenen Dosen zu einem erhöhten CO<sub>2</sub>-Gehalt führten, während diese Reaktionen beim raschen Einfrieren der losen Erbsen nicht eintraten oder das CO<sub>2</sub> vor dem Verpacken in Dosen entwich.

Während der Lagerung wurde in allen Proben eine Zunahme des CO<sub>2</sub>-Gehaltes festgestellt. Bei der Lagerung von sterilisierten Proben bei 20 °C erfolgte die geringste Bildung von CO<sub>2</sub>. In den tiefgekühlten Produkten konnte eine Zunahme an CO<sub>2</sub> im Gasraum gezeigt werden. Die Werte blieben aber auch nach 18 Monaten noch unter den Werten im Kopfraum und Aufguss von sterilisierten Dosen.

### *Löslichkeitsverhalten von Pentan*

In einer Versuchsreihe wurde Pentan zu Dosen mit Wasser und Dosen mit Wasser plus Erbsen zugegeben und die Wiederfindung gemessen. Die Resultate in der Tabelle 3 zeigen, dass in Wasser allein keine nachweisbaren Mengen Pentan gelöst werden, während ein beträchtlicher Anteil Pentan an der Matrix «Erbsen» adsorbiert sein kann.

In der Literatur sind Daten für die Löslichkeit von Pentan in Wasser zu finden. Polak (18) hat 50 ml Pentan mit 50 ml Wasser 24 Stunden gerührt und anschliessend 3 Tage stehen gelassen. Mit dieser Versuchsanordnung konnte er bei 25 °C eine Löslichkeit von Pentan in Wasser von 47,6 ppm bestimmen. Der Wert gilt aber nur

*Tabelle 3.* Zugegebene und wiedergefundene Mengen an Pentan und nachgewiesene Pentanmenge im Kopfraum von Dosen nach einer Sterilisation während 18 Minuten bei 121 °C und anschließender Lagerung von 4 Tagen bei 25 °C. Versuche in 1/1-Dosen mit Wasser bzw. Wasser und Erbsen als Füllgut. Pentan zugegeben als 0,1%ige oder 2%ige Lösung in Ethanol

Füllverhältnisse		Pentan zugegeben [µg]	Pentan nachgewiesen im Kopfraum [µg]
Wasser [g]	Erbsen [g]		
260	0	0	0
260	0	6	6
260	0	125	145
260	500	0	16
260	500	3	15
260	500	6	15
260	500	125	70

für eine pentangesättigte Atmosphäre und für einen Überschuss an flüssigem Pentan. Der Dampfdruck von Pentan beträgt bei 25 °C 701 mbar (19). Bis dieser Partialdruck im Kopfraum einer Packung erreicht wird, verdampft das noch vorliegende Pentan. Da im Kopfraum nur geringe Mengen (Mikrogramme) Pentan nachgewiesen wurden, wurde dieser Dampfdruck bei weitem nicht erreicht. Daraus kann gefolgert werden, dass kein Pentan in flüssiger Form in den Sterilkonserven vorliegt und auch die gelöste Menge im Wasser kaum messbar sein dürfte.

Bei der Sterilisation von Erbsen in Aufguss (Wasser) wurden etwa 15 µg Pentan in den Kopfraum abgegeben. Eine Zugabe von 3 oder 6 µg Pentan konnte im Kopfraum von Erbsendosen nicht nachgewiesen werden. Bei einer Zugabe von 125 µg Pentan pro Dose konnten nach der Sterilisation 70 µg im Kopfraum bestimmt werden. Unter der Annahme, dass 15 µg der gemessenen 70 µg Pentan aus der Oxidation von Linolsäure stammen, wurde in diesem Fall nur knapp die Hälfte der zugegebenen Pentanmenge im Kopfraum nachgewiesen. Somit stellt sich bei Nasskonserven das Problem der Erfassung von im Aufguss und im Produkt gelösten oder adsorbierten Alkanen. In stückigen Füllgütern kann der Anteil gelöster Gase nicht bestimmt werden. Mit den Gesetzen von Henry und Dalton lässt sich der Gehalt an gelösten Gasen in Wasser berechnen. Die Löslichkeitsfaktoren sind aber für die komplexen Systeme Lebensmittel nicht bekannt. Damit ergeben sich mit diesen Gesetzen nur grobe Abschätzungen. Eine Aussage über die absolute Menge Pentan im gesamten Behälter (Gasraum und Produkt) ist kaum möglich. Dadurch ist die Methode der Pentanbestimmung im Gasraum von Lebensmittelpackungen vor allem für Vergleiche von verschiedenen Verfahren oder Lagerungsbedingungen für gleiche Füllgüter geeignet.

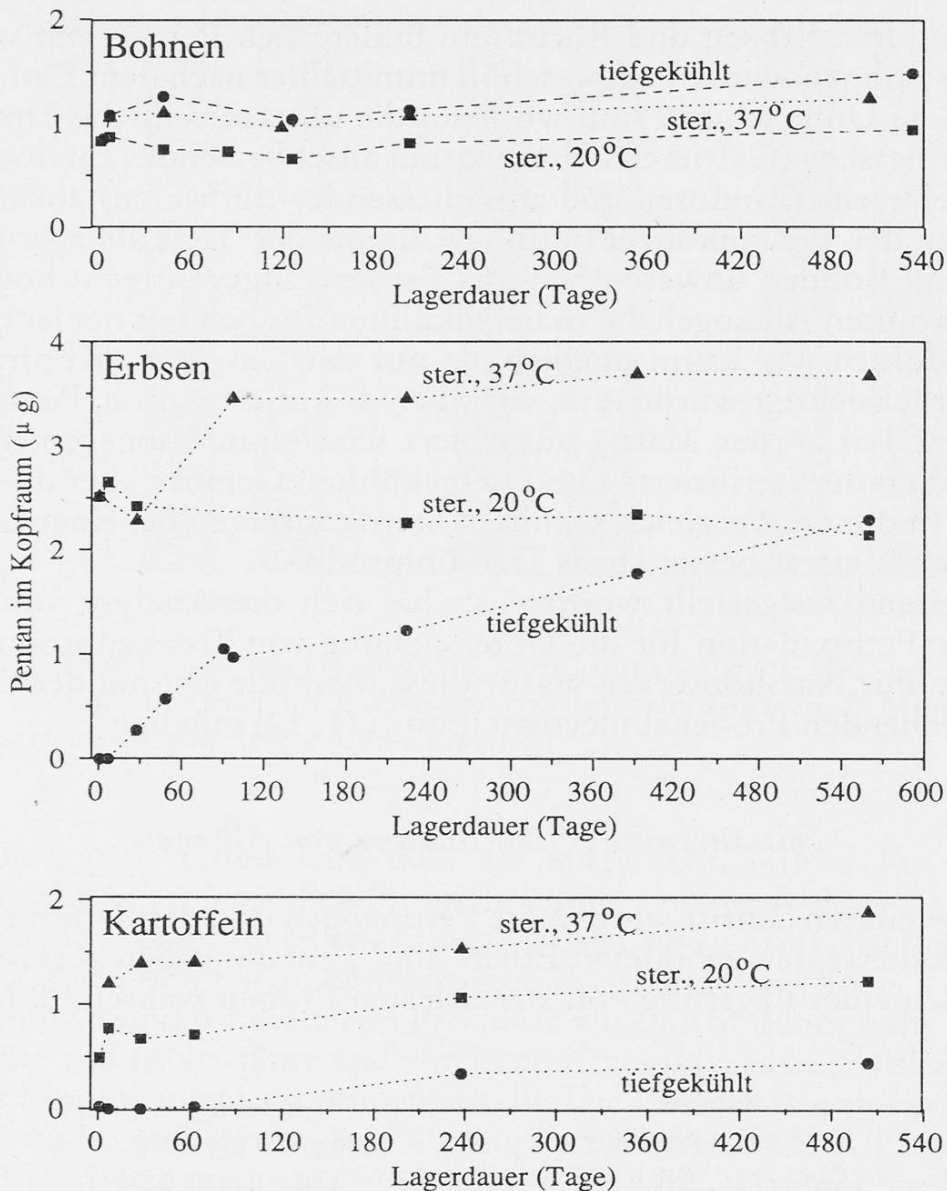


Abb. 4. Veränderung des Pentangehaltes im Kopfraum von sterilisierten Bohnen, Erbsen und Kartoffeln während der Lagerung bei 20 und 37 °C und im Gasraum von tiefgekühlten Bohnen, Erbsen und Kartoffeln während der Lagerung bei -20 °C

### Bildung von Pentan

In Abbildung 4 sind die Veränderungen des Pentangehaltes im Kopf- bzw. Gasraum nach der Sterilisation bzw. Tiefkühlung und der anschließenden Lagerung der drei untersuchten Produkte zusammengestellt. Aus den Diagrammen wird ersichtlich, dass sich bei der Sterilisation von Bohnen, Erbsen und Kartoffeln beträchtliche Mengen an Pentan bildeten, so dass die Pentankonzentration schon zu Beginn der Lagerung in einem gut messbaren Bereich lag. Bei einer Lagerung bei 20 °C blieb der Pentangehalt über die Lagerzeit stabil, während die Lagerung bei höheren Temperaturen (37 °C) eine weitere Zunahme ergab.

In tiefgekühlten Erbsen und Kartoffeln bildete sich Pentan erst während der Lagerung. In Bohnen wurde Pentan schon unmittelbar nach dem Einfrieren nachgewiesen. Diese Unterschiede sind wohl auf die unterschiedliche Einfriertechnik von Erbsen einerseits (Gefrieren der Ware und anschliessendes Eindosen) und der Bohnen andererseits (Eindosen und anschliessendes Einfrieren) zurückzuführen. Die Zunahme der Pentankonzentration während der Tiefkühl Lagerung war für Kartoffeln und Bohnen unwesentlich, für Erbsen hingegen recht hoch. Ein Vergleich der absoluten Alkangehalte in tiefgekühlten Proben mit denjenigen in sterilisierten Produkten war kaum möglich, da nur der Gas- bzw. Kopfraum für die Analysen berücksichtigt wurde und, wie oben diskutiert wurde, Pentan zu einem beträchtlichen Teil an der Matrix adsorbiert sein kann. Hingegen lässt sich die relative Stabilität der sterilisierten und tiefgekühlten Gemüse über die Lagerdauer vergleichen. In diesem Vergleich schnitten Sterilkonserven bei einer Lagerung bei Raumtemperatur etwas besser ab als Tiefkühlprodukte.

Wie einleitend festgestellt worden ist, hat sich die Analyse von Pentan als Indikator für Fettoxidation für die Untersuchung von Trockenprodukten mehrfach bewährt. Für Nasskonserven wurde diese Methode erst mit der Entwicklung einer entsprechenden Probenahmevorrichtung (11, 12) möglich.

### Fettsäuremuster und Bildung von Alkanen

In einem weiteren Schritt wurden die Fettmengen und das Fettsäuremuster der einzelnen Produkte den gebildeten Ethan- und Pentanmengen gegenübergestellt, und zwar nach einer Lagerung von sterilisierten Proben während 8 Monaten bei

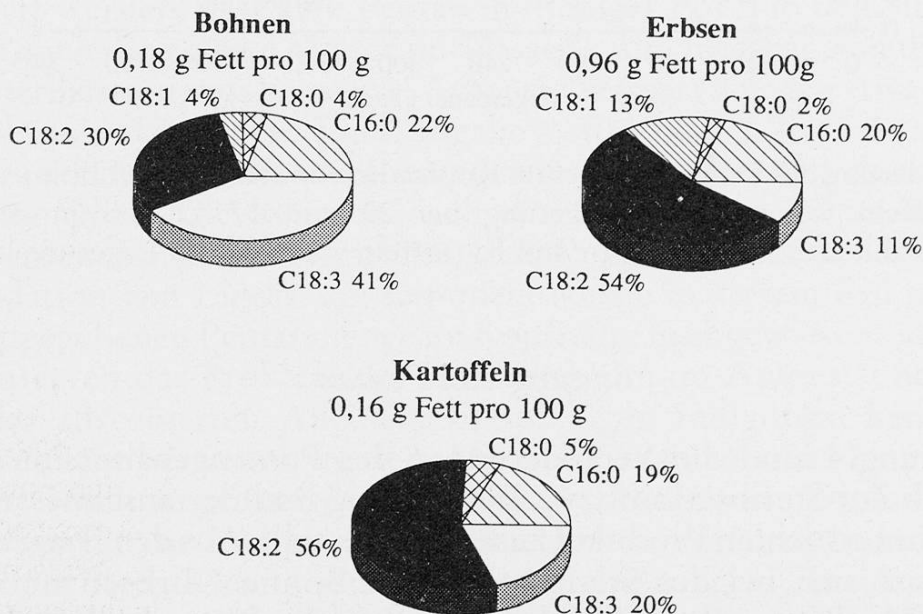


Abb. 5. Fettgehalt und Fettsäuremuster von sterilisierten, 8 Monate bei 20 °C gelagerten Bohnen, Erbsen und Kartoffeln. Berechnung des Fettgehaltes auf der Basis der gaschromatographisch bestimmten Fettsäuren

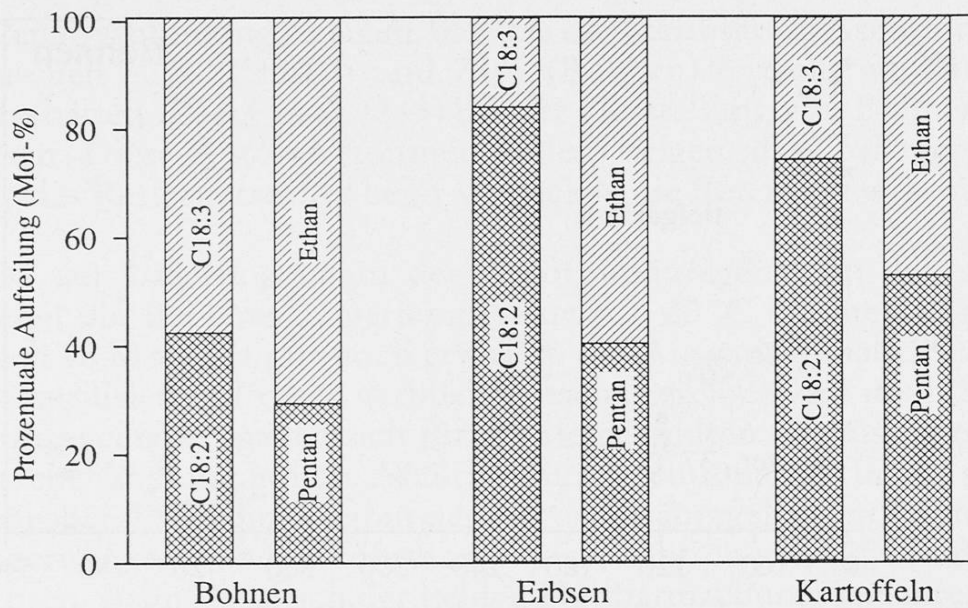


Abb. 6. Molare Verhältnisse von Linol- (C18:2) zu Linolensäure (C18:3) im Produkt sowie von Pentan zu Ethan im Kopfraum von hitzesterilisierten, 8 Monate bei 20 °C gelagerten Bohnen, Erbsen und Kartoffeln

20 °C. Abbildung 5 verdeutlicht, dass die untersuchten Produkte nur geringe Mengen Fett enthielten, nämlich Bohnen 0,18 g Fett pro 100 g Feuchtgewicht (berechnet aus der Summe der Fettsäuren), Erbsen 0,96 g pro 100 g und Kartoffeln 0,16 g pro 100 g. Der Anteil an ungesättigten Fettsäuren liegt hoch.

In Abbildung 6 sind für dieselben Produkte wie in Abbildung 5 die Verhältnisse von Linolsäure zu Linolensäure und von Pentan (gebildet aus Linolsäure) zu Ethan (gebildet aus Linolensäure) zusammengestellt. Die Verhältnisse entsprechen einander recht gut und bestätigen so den Bildungsmechanismus der Alkane.

Die gesamte Menge oxidiertes Fettsäuren blieb sowohl bei der Sterilisation und der Tiefkühlung wie auch bei der anschließenden Lagerung klein. Es kann angenommen werden, dass pro Mol Linolsäure im Maximum 1 Mol Pentan gebildet wird. Daraus folgt, dass 1 mg Pentan aus knapp 4 mg Linolsäure entsteht. Bei einem Gehalt von 55 mg Linolsäure pro 100 g Bohnen ist somit die Bildung von wenigen Mikrogrammen Pentan, wie sie in den vorliegenden Untersuchungen nachgewiesen wurden, auf die Oxidation eines äusserst geringen Teils der Fettsäuren zurückzuführen. Dennoch kann die Oxidation dieses geringen Anteils zu Qualitätseinbussen führen, da verschiedene andere Fettoxydationsprodukte schon bei geringsten Konzentrationen zur Off flavor-Entwicklung führen (20).

### *Veränderungen des Ascorbinsäuregehaltes*

Aus Abbildung 7 ist die Ascorbinsäureretention in Bohnen und Erbsen während der Sterilisation und Tiefkühlung und während der anschließenden Lagerung ersichtlich. Da bei den sterilisierten Produkten die Gesamtmenge an Ascorbinsäure

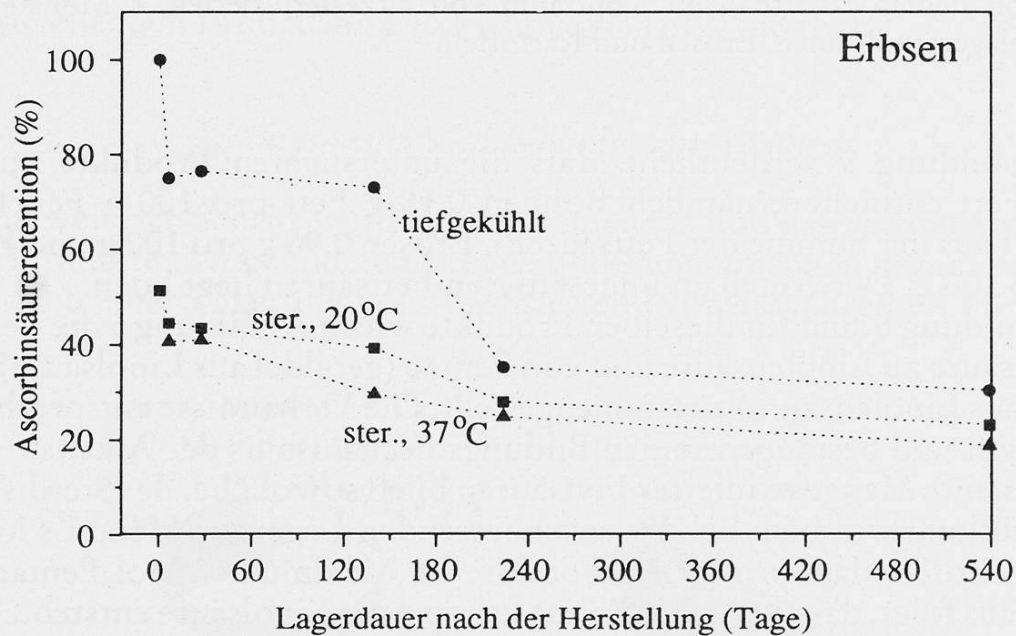
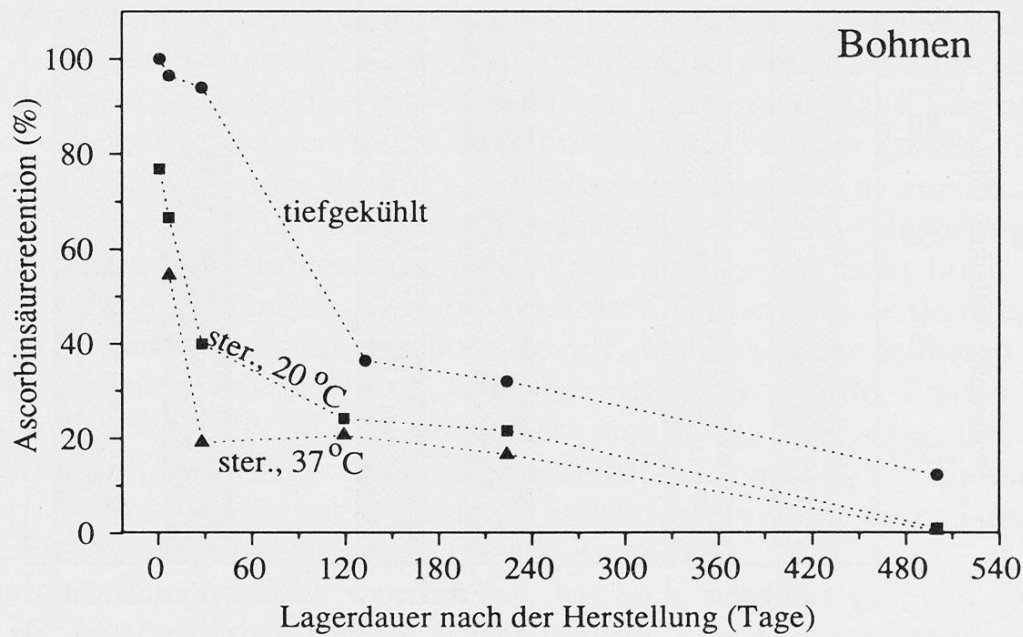


Abb. 7. Ascorbinsäureretention in Bohnen und Erbsen während der Sterilisation und während der Lagerung bei 20 und 37 °C sowie bei der Tiefkühlung und Lagerung bei -20 °C.

100%: Bohnen: 15 mg pro 100 g blanchierte Bohnen, entspricht 73 mg pro Dose.  
 Erbsen: 53 mg pro 100 g blanchierte Erbsen, entspricht 263 mg pro Dose

pro Dose, also die Summe in Aufguss und Produkt berücksichtigt wurde, konnten für diese Produkte keine Angaben über Auslaugungsverluste gemacht werden. Hingegen liess sich der thermische und oxidative Abbau in Sterilkonserven mit dem oxidativen Abbau in Tiefkühlprodukten vergleichen.

Die Daten in Abbildung 7 zeigen, dass bei der Sterilisation Ascorbinsäureretentionen zwischen 50% (Erbsen) und 75% (Bohnen) erreicht wurden. Ähnliche Retentionen hatten *Bloeck et al.* (1–3) bei der Herstellung von Bohnen in Beuteln nachgewiesen. Diese Autoren konnten zudem zeigen, dass bei möglichst guter Entfernung des Restsauerstoffes beim Verpacken die Retention wesentlich verbessert wird.

Während der Lagerung nahm der Ascorbinsäuregehalt in den sterilisierten Proben weiter ab. Bei einer Lagertemperatur von 20 °C konnten in sterilisierten Bohnen nach 18 Monaten nur noch etwa 2% des Ausgangsgehaltes nachgewiesen werden. In sterilisierten Erbsen verblieben nach derselben Zeit noch 23%.

Erwartungsgemäss ergaben sich für die tiefgekühlten Gemüse wegen der fehlenden Hitzebehandlung höhere Ascorbinsäureretentionen als in den sterilisierten Vergleichsproben. Allerdings nahm der Ascorbinsäuregehalt im Laufe der 18monatigen Lagerung stark ab und führte zu einer Retention von 12% in Bohnen bzw. 30% in Erbsen. Beim Vergleich der beiden Haltbarmachungsverfahren ist zusätzlich zu beachten, dass sterilisierte Gemüse bereits gegart und nach einer kurzzeitigen Erhitzung verzehrfertig sind. Tiefgekühlte Gemüse hingegen müssen noch gekocht werden, was zu weiteren Verlusten führen kann. In beiden Fällen muss eine weitere Auslaugung möglichst verhindert werden.

## Schlussfolgerungen

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Sterilisation als Prozess zu einem ausgeprägten Abfall der Ascorbinsäurekonzentration und zu Oxidationen der Lipide führt. Bei der anschliessenden langen Lagerung bei Temperaturen bis 20 °C sind die Produkte in bezug auf Oxidationsreaktionen hingegen stabil. Eine Erhöhung der Lagertemperatur führt allerdings zu einem höheren Ausmass an Oxidationsreaktionen, sei es der Lipide (Linol- und Linolensäure) oder der wasserlöslichen Inhaltsstoffe (Ascorbinsäure). Das Tiefkühlen als Prozess ist sehr schonend und führt kaum zu Veränderungen an Inhaltsstoffen. Hingegen sind die Produkte bei der anschliessenden Lagerung weniger stabil. Sowohl die Veränderung der Lipidfraktion wie auch der Verlust an wasserlöslicher Ascorbinsäure sind bedeutend. Bei einer Beurteilung der Verfahren sind diese verschiedenen Veränderungen gegeneinander abzuwägen. Sicherlich sind auch weitere Kriterien zu berücksichtigen (z. B. Auslaugverluste bis zum verzehrfertigen Produkt).

Der Nachweis von Pentan im Kopfraum von Dosenkonserven scheint eine geeignete Methode zu sein, um Veränderungen der Fettfraktion zu verfolgen. Vergleiche zwischen Dosen mit unterschiedlichen Füllgütern sind allerdings kaum möglich, weil die Kenntnisse über die Löslichkeit von Alkanen in komplex zusammengesetzten und strukturierten Lebensmitteln noch weitgehend fehlen.

## *Dank*

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines KWF-Projektes (Nr. 1572) in Zusammenarbeit mit der schweizerischen Konservenindustrie durchgeführt. Die Autoren danken Herrn *J. Haas* für die tatkräftige Unterstützung bei Fragen der Gaschromatographie und Herrn *F. Güdel* für den Bau der Apparatur zur Kopfraumanalyse.

## *Zusammenfassung*

In der vorliegenden Arbeit wurden industriell hergestellte Dosenkonserven (Bohnen, Erbsen, Kartoffeln) auf ihre Oxidationsstabilität bei der Herstellung und der anschliessenden Lagerung während 18 Monaten bei 20 und 37 °C untersucht. Zum Vergleich wurde die Oxidationsstabilität von aus demselben Rohmaterial tiefgekühlten und ebenfalls in Dosen verpackten Produkten während der Lagerung bei -20 °C beurteilt. Die Erfassung der thermischen und oxidativen Veränderungen erfolgte mit der Bestimmung des CO<sub>2</sub>- und Pentan- gehaltes im Dosenkopfraum und mit der Bestimmung des Ascorbinsäuregehaltes im Produkt. Die Hitzesterilisation führte bei allen Produkten sowohl zu einem Ascorbinsäureverlust und zur Bildung von CO<sub>2</sub> (thermische Belastung) als auch zur Bildung von Pentan (Lipidoxidation). Hingegen wurden in Sterilkonserven bei einer Lagertemperatur von 20 °C keine Lipidoxidation und nur noch geringe Ascorbinsäureverluste festgestellt. Die Veränderung während des Tiefkühlschrittes war sehr gering, wogegen während der anschliessenden Tiefkühlagerung eine starke Pentananreicherung (Lipidoxidation) und ein beträchtlicher Verlust an Ascorbinsäure gemessen wurde.

## *Résumé*

Le présent travail a pour objet l'analyse des réactions oxydatives de produits stérilisés en boîtes de conserves. Haricots verts, petits pois et pommes de terre ont été mis en conserve industriellement et stockés pendant 18 mois à 20 et 37 °C. La stabilité des produits stérilisés a été comparée avec celle des mêmes légumes surgelés puis mis en boîtes sans adjonction de liquide. Les teneurs en acide ascorbique et en CO<sub>2</sub> ont été utilisés comme indicateurs pour l'étude des changements thermiques et oxydatifs, tandis que la teneur en pentane dans l'espace de tête a été utilisée comme mesure des réactions dans la fraction lipidique. Pendant la stérilisation les produits subissent des modifications considérables, notamment la réduction de la teneur en acide ascorbique, la formation de CO<sub>2</sub> et l'oxydation des graisses (formation de pentane). Pendant le stockage à 20 °C, les produits stérilisés ont démontré une bonne stabilité. Le processus de surgélation n'était guère accompagné de réactions oxydatives, mais des dégradations oxydatives considérables ont été observées pendant le stockage, c'est-à-dire la formation de pentane à partir des lipides et la perte en acide ascorbique.



## Summary

Green beans, peas and potatoes were heat processed under industrial conditions. The canned vegetables were stored at 20 and 37 °C and analyzed at various intervals during a period of up to 18 months. For comparison of oxidative stability, fresh green beans, peas and potatoes from the same lots were frozen and stored in cans at -20 °C. Oxidative and thermal changes during processing and storage were monitored by analysing CO<sub>2</sub> and pentane content in the headspace of the cans and ascorbic acid in the products. Heat treatment led to a significant loss of ascorbic acid as well as to the accumulation of CO<sub>2</sub> (thermal reactions) and pentane (lipid oxidation). However, heat-sterilized products remained remarkably stable during storage at 20 °C. The freezing process caused only very small changes, whereas during storage pentane formation (lipid oxidation) and oxidative losses of ascorbic acid were considerable.

## Literatur

1. Bloeck, M., Iseli-Winter, S., Perren, M., Escher, F. und Solms, J.: Quality changes during storage of heat sterilized vegetables. In: The shelf life on beverages, Charalambous, G. (ed.). Elsevier, Amsterdam 1986.
2. Bloeck, M., Escher, F. und Solms, J.: Qualitätserhaltung von hitzesterilisierten Konserven in halbstarren und flexiblen Aluminiumbehältern am Beispiel Bohnen. 1. Mitteilung: Qualitätsveränderungen durch Sterilisation und Kurzzeitlagerung in Abhängigkeit der Abfülltechnologie. Verpack. Rundsch. **39** (3), 17-24 (1988).
3. Bloeck, M., Escher, F. und Solms, J.: Qualitätserhaltung von hitzesterilisierten Konserven in halbstarren und flexiblen Aluminiumbehältern am Beispiel Bohnen. 2. Mitteilung: Qualitätsveränderungen während der Langzeitlagerung (18 Monate) der Konserven. Verpack. Rundsch. **39** (6), 47-53 (1988).
4. Bloeck, M., Escher, F. und Solms, J.: Über die Erhaltung von Ascorbinsäure in hitzesterilisierten Bohnenkonserven. Lebensm.-Technol. **21** (5), 98-100 (1988).
5. Warner K., Evans, C. D., List, G. R., Boundy, B. K. and Kwolek, W. F.: Pentane formation and rancidity in vegetable oils and in potato chips. J. Food Sci. **39**, 761-765 (1974).
6. Buttery, R. G.: Autoxidation of potato granules. Agric. Food Chem. **9**, 245-252 (1961).
7. Seo, C. W. and Joel, D. L.: Pentane production as an index of rancidity in freeze dried pork. J. Food Sci. **45**, 26-28, 1980.
8. Lölliger, J. and Jent, A.: Analytical methods for quality control of dried potato flakes. Am. Potato J. **60**, 511-525 (1983).
9. Evans, C. D., List, G. R., Dolev, A. and McConnell, D. G.: Pentane from thermal decomposition of lipoxidase-derived products. Lipids **2**, 432-434 (1967).
10. Evans, C. D., List, G. R., Hoffmann, R. L. and Moser, H. A.: Edible oil quality as measured by thermal release of pentane. J. Am. Oil Chem. Soc. **46**, 501-504 (1969).
11. Bertoli, C.: Die Kopfraumanalyse von Dosenkonserven. Entwicklung einer Apparatur und Analysenmethode. Diss. ETH Nr. 8952, ETH Zürich 1989.
12. 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).
13. List, G. R., Hoffmann, R. L. and Evans, C. D.: Gas-solid chromatography of hydrocarbons on activated alumina. J. Amer. Oil Chem. Soc. **42**, 1058-1060 (1965).

14. *Bigalli, G.*: Determination of pentane formed during autoxidation of oils contained in solid samples. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **54**, 229 (1977).
15. *Farr, D. R., Löliger, J. and Savoy, M.-C.*: Foods protected by the important biological antioxidant: Uric acid. *J. Sci. Food Agric.* **37**, 804–810 (1986).
16. *Moor, H.*: Bestimmung der Ascorbinsäure in Lebensmitteln und biologischem Material. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **47**, 20–27 (1956).
17. *Keller, Ch.*: Fritieren in der Lebensmittelindustrie. Untersuchungen am Beispiel der Herstellung von Pommes frites. Diss. ETH Nr. 8674, ETH Zürich 1988.
18. *Polak, J. and Benjamin, C.-Y. L.*: Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0 and 25 °C. *Can. J. Chem.* **51**, 4018–4023 (1973).
19. *Boulik, T., Fried, V. and Hála, E.*: The vapour pressures of pure substances, 2nd ed., p. 375. Elsevier, Amsterdam 1984.
20. *Grosch, W.*: Aromastoffe aus der Lipidperoxidation. *Fat Sci. Technol.* **91**, 1–6 (1989).

P. Margadant  
Prof. Dr. F. Escher  
Prof. Dr. J. Solms  
Institut für Lebensmittelwissenschaft  
ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich