

SIK

RAPPORT

Svenska Institutet för Konserveringsforskning

Kallebäck, Göteborg 16

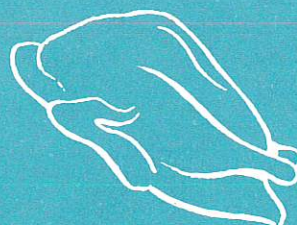
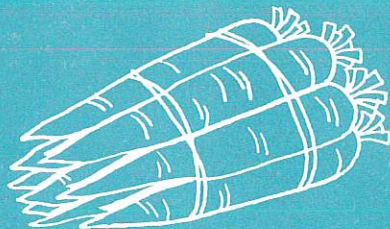
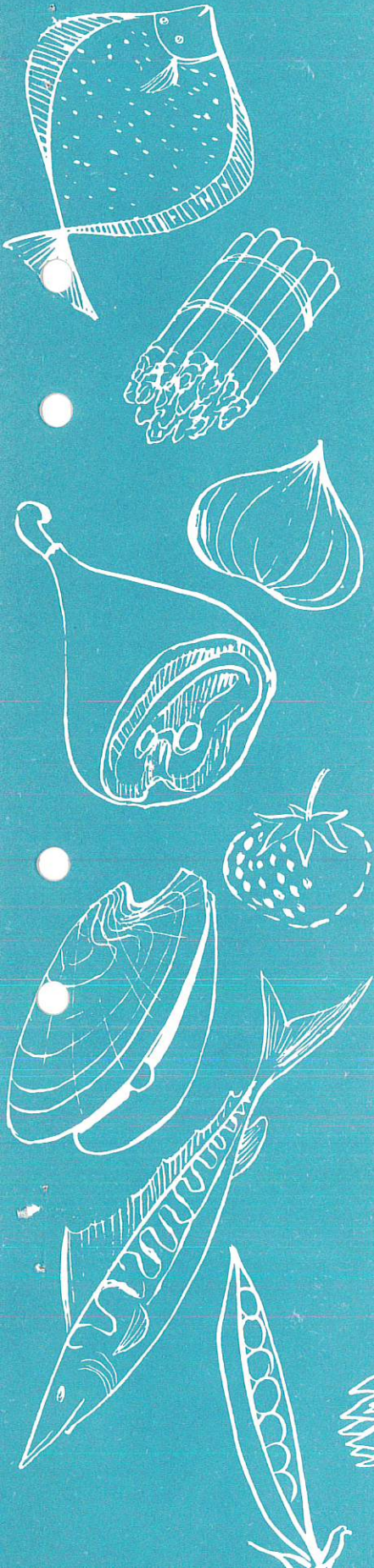
SIK-Rapport

196**b** Nr 210

Syrets betydelse för fettoxidationen

av

Reinhard Marcuse



Syrets betydelse för fettoxidationen

av Dr.pharm. Reinhard Marcuse

Svenska Institutet för Konserveringsforskning, Göteborg

Fettoxidationen har blivit ett allt mera framträdande problem för livsmedelsindustrin. Flera utvecklingstendenser är ansvariga för detta fenomen. Att här närmare gå in på dessa i och för sig mycket intressanta förhållanden skulle dock föra utanför ämnet.

A. Fettoxidationens roll vid den moderna livsmedelskonserveringen

En väsentlig tendens får emellertid beröras något mera ingående: Det är den allt större betydelsen av vissa moderna konserveringsmetoder såsom djupfrysning och torkning, speciellt frystorkning, samt den endast potentiellt användbara strålkonserveringen. Dessa metoder utgör väsentliga framsteg i kampen mot livsmedlens mikrobiella förstörelse, men de lämnar dörren öppen för oxidativa angrepp. De inte endast saknar skyddsförmåga mot oxidation utan de ökar till och med möjligheterna för oxidativ förstörelse. Denna har sålunda i viss utsträckning trätt i den mikrobiella nedbrytningens ställe (Marcuse, 1965).

Jag skall här i korthet redogöra för de viktigaste orsakerna till detta fenomen:

Djupfrysningen baserar sig huvudsakligen på kemiska reaktioners temperaturberoende. Detta temperaturberoende (Q_{10}) är en exponentiell funktion av aktiveringsenergin (E):

$$Q_{10} = 10^{\frac{2,19 \cdot E}{T_1 \cdot T_2}}$$

T = abs. temp.,
 $T_2 = T_1 + 10^\circ\text{C}$

Aktiveringsenergin är för katalyserade reaktioner avsevärt lägre än för icke-katalyserade sådana. Därav följer även att de katalyserade reaktionernas temperaturberoende är mycket mindre. I det föreliggande sammanhanget är den hämoglobinkatalyserade fettoxidationen av speciellt intresse (Tappol, 1953). Denna spelar en dominerande roll för fetthållbarheten i animaliska vävnader. Vid en minskning av temperaturen från 37° till 0° förlängs autoxidationen 50 gånger, medan den hämoglobinkatalyserade oxidationens hastighet inte ens minskar till hälften (Fig. 1). I princip gäller dessa förhållanden även för frystemperaturer samt för enzymatiska reaktioner. I det senare fallet tillkommer dessutom andra oxidationsfrämjande förhållanden.

Frystorkade produkter har i ännu högre grad än vanliga torkade livsmedel en utpräglad oxidationsbenägenhet. Detta beror dels på att diffusionens

barriäreffekt bortfallit och att fettämnen sålunda direkt utsättes för syrets angrepp. Vidare fördelas fettämnen vid torkningen i tunna skikt på stora ytor, vilket avsevärt främjar oxidationsbenägenheten (Fig. 2). Det bärande materialet kan därvid påverka fettoxidationen, och även effekten av pro- och/eller antioxidativa ämnen kan påverkas (Fig. 3). Därtill kommer vattenhaltens betydelse för fettoxidationen i torkade produkter. Man anser att en viss vattenhalt skyddar mot fettoxidation. Skyddet avtar med vattenhalten, och en halt motsvarande ett monomolekylärt skikt vatten får ej underskridas. Förhållandena belyses av Fig. 4 som visar en fuktighetsisoterm. En vattenhalt under a_1 motsvarar mera fast bundet, en vattenhalt ovanför a_1 mera löst bundet eller fritt vatten. Vattenhalten a_1 motsvarar ett monomolekylärt skikt och kan enligt en teori av Brunauer, Emmett och Teller beräknas som ett s.k. B.E.T.-värde. Tabell 1 återger B.E.T.-värden för ett antal livsmedel (Koch, 1962).

Även vid strålkonservering föreligger risk för att fettoxidationen främjas. Fria radikaler bildas, vilka på samma sätt som vid autoxidationen leder till bildning av hydroperoxider och sekundära oxidationsprodukter (Chipault, 1962).

B. Skydd mot fettoxidation genom "frånvaro av syre"

Fettoxidationens ökade betydelse för livsmedelsindustrin och speciellt de omtalade riskerna för fettoxidation vid den moderna livsmedelskonserveringen har lett till ett ökat intresse för åtgärder, ägnade att förhindra eller fördröja uppkomst av fettoxidation. Därvid kommer olika faktorer in i blickpunkten. Den viktigaste är syret. Bearbetning och lagring av fettoxidationsbenägna livsmedel "i frånvaro av syre" framstår som det lämpligaste tillvägagångssättet. Där finns emellertid ett flertal problem, och det är dessa jag skall redogöra för i det följande.

Bearbetning och lagring i "frånvaro av syrgas" kan ske på tre olika sätt: genom evakuering, genom ersättning av syrgasen med någon inertgas (t.ex. kvävgas eller koldioxid) eller genom förbrukning av förefintlig syrgas med hjälp av s.k. scavengers. Evakuering betyder naturligtvis inte att ett fullständigt vakuum uppnås, och även om någon av övriga metoder tillämpas så ersättes eller förbrukas syret inte fullständigt. Alltid lämnas en liten syrgasrest kvar. Hur stor denna är, beror på de tekniska förutsättningarna och även på ekonomiska överväganden. I allmänhet har dylika synpunkter i allt för stor utsträckning varit bestämmande i praktiken. Avgörande borde emellertid vara vilken syrgaskoncentration som under givna förutsättningar kan tolereras, eller med andra ord vilket syrgaspartialtryck som inte får överstigas när det gäller att säkerställa viss kvalitet under vissa lagringsbetingelser.

C. Forskning rörande betydelsen av syrgasens partialtryck för fettoxidationen

Tyvärr är våra kunskaper om sambandet mellan syrgasens partialtryck och fettoxidationen mycket begränsade. Resultat som erhållits vid praktiska experiment kan endast avse de speciella förutsättningar som undersökts. De kan vara påverkade av ett flertal faktorer. - En annan möjlighet är grundforskning med s.k. modellsystem, d.v.s. studier av effekten av vissa faktorer och betingelser under exakt definierade förutsättningar. Dylika experiment har gjorts med åtskilliga system innehållande fettsyror eller fettsyraestrar, t.ex. lösningar, emulsioner, suspensioner, frystorkade emulsioner och tunna skikt.

Forskning av denna typ har under senare år utförts exempelvis vid Quartermaster Food and Container Institute of the Armed Forces i Natick, vid Department of Nutrition, Food Science and Technology vid M.I.T. i Boston samt vid SIK i Göteborg.

C:1. Sambandet mellan syretryck och fettoxidation, allmänt

Vårt arbete avser att studera sammanhangen mellan syrgaspartialtryck och fettoxidation med tanke på förhållandena efter evakuering eller gasning med någon inertgas. Som ett första led i detta forskningsprojekt har vi utvecklat en apparat för att kunna studera oxidationshastigheten vid konstant syrgastryck. Detta arbete har under någon tid bedrivits inom ramen för ett PL 480-forskningsprojekt med anslag från det amerikanska jordbruksdepartementet.

I allmänhet anses bestämning av syrgasförbrukning vara den lämpligaste metoden för att följa fettoxidationen vid dylika experiment. Vid våra tidigare arbeten rörande fettoxidation har vi i stor utsträckning begagnat den välkända mikromanometriska Warburgtekniken i detta syfte. Denna metod kan emellertid inte utan vidare användas för undersökningar vid lågt syrgastryck då syrgastrycket minskar avsevärt genom att syret förbrukas under experimentet.

I brist på lämplig apparatur för dylika undersökningar har mera systematiska undersökningar av fettoxidationen vid lågt syrgastryck hittills saknats. Bolland (1946), som redan för ungefär 20 år sedan sysslade med detta problem, arbetade med en tämligen komplicerad och ändå otillräcklig apparatur. För inte så länge sedan publicerade Karel vid M.I.T. ett intressant arbete om fettoxidationen vid lågt syrgastryck. Han begagnade sig därvid av en visserligen mycket enkel men inte helt tillfredställande apparatur: Syrgastrycket hölls approximativt konstant genom manuell tillförsel av syre när så ansågs behövt.

Vi bestämde oss för att modifiera Warburg-apparaturen, så att vi kunde använda den för undersökningar vid konstant syrgastryck och sålunda kunde dra nytta av denna väl utvecklade apparatur. I detta syfte införde vi en manometriskt styrd elektrolys, med vars hjälp den under oxidationen förbrukade syrgasen automatiskt ersattes. Manometerlösningen ersattes med en lämplig elektrolytlösning (kopparsulfat), och två elektroder installerades. Apparaten fungerar på följande sätt: Vid starten befinner sig elektrolytlösningens menisk omedelbart nedanför anoden. När någon eller några mm³ syrgas förbrukats, uppstår kontakt emellan elektrolyt och anod, och syrgas utvecklas tills det ursprungliga trycket återställts. Kontakten brytes då. Eftersom strömstyrkan hålles konstant, karaktäriseras syrgasproduktionen och -förbrukningen enbart genom elektrolystidens sammanlagda längd. Elektrolysströmmens varaktighet registreras automatiskt. Resultaten nedstämplas med jämna mellanrum, t.ex. varje timma. Vid lämpligt vald strömstyrka anger siffrorna direkt den förbrukade syrgasmängden uttryckt i mm³. Sålunda behövs inga omräkningar med hänsyn till kärkonstanter eller förändringar av atmosfärstrycket (Marcuse o. Remi, 1965).

Våra undersökningar ansluter sig till det redan i korthet omnämnda arbetet av Bolland från år 1946. Detta arbete och speciellt diagrammet, som återger sambandet mellan syrgaspartialtryck och oxidationshastighet (Fig. 5) betraktas som nära nog klassiskt. Hastigheterna har uttryckts som relativa värden, d.v.s. som kvoter mellan syrgasförbrukning vid ett visst syrgastryck och syrgasförbrukningen i luft. Bolland har arbetat med förhållandevis stora mängder fettsyrestrar per reaktionskärl och i en atmosfär av ren syrgas vid olika tryck.

Vår metodik har varit följande. Vi har utfört våra undersökningar med emulsioner av fettsyror och fettsyrestrar, tillsatta med fosfatbuffert samt Tween 20 som emulgator och homogeniserade med hjälp av ultraljudbehandling. Tack vare automatisk registrering och tack vare möjligheten att kunna köra ett förhållandevis stort antal (upp till 14) reaktionskärl samtidigt, erhåller vi en stor mängd experimentella data. Detta ger metoden särskilt goda förutsättningar för statistisk bearbetning, lämpligen med hjälp av en datamaskin.

Vi har i allmänhet uttryckt våra resultat på samma sätt som - bl.a. - Bolland d.v.s. som relativa värden. Denna förhållandevis enkla metod är emellertid inte helt invändningsfri. Resultaten måste bli något beroende av tidsfaktorn. För att undersöka metodens användbarhet, håller vi nu på med att jämföra olika oxidationsförlopp genom beräkning av hastighetskonstanter enligt Quencer et al. (1964) med hjälp av hastighetskvationen:

$$dv/dt = k \cdot V^n$$

k avser hastighetskonstanten och a reaktionsordningen. Reaktionshastigheten (dv/dt), t.ex. syreförbrukning under 1 timma, uttryckes alltså som funktion av oxidationsgraden, d.v.s. den totalt förbrukade syrgasmängden (V). Dessa värden avsattes på log-log-papper och en kurva kan inritas, som representerar hastighetsekvationen. Till att börja med har vi sålunda antagit, att kurvan skall vara rak och beräknat ekvationen för en rät linje enligt minsta kvadratmetoden, antingen på konventionellt sätt eller med hjälp av en datamaskin (SAAB D21). Interceptet på y-axeln anger hastighetskonstanten och kurvans lutning reaktionsordningen. Våra första beräkningar av detta slag har lämnat tillfredställande resultat: När vi beräknade relativa hastighetskonstanter, d.v.s. kvoter mellan hastighetskonstanterna vid lågt syrgastryck och i luft, var överensstämmelsen med våra relativa värden för syrgasförbrukningen under t.ex. 18 timmar mycket god.

I stort sett har våra undersökningar hittills gått ut på att undersöka hur olika faktorer påverkar sambandet mellan syrgastryck och oxidationshastighet. När vi t.ex. jämförde förhållandena hos fettsyror och fettsyrestrar av olika mättnadsgrad var sambandet i stort sett detsamma. Däremot har vi kunnat konstatera att faktorer som påverkar induktionsperioden även påverkar känsligheten för syrgastrycket. I sådana fall där en mera utpräglad induktionsperiod förelåg, var även känsligheten för syrgastrycket mer utpräglad. Faktorer, som kunde förorsaka att induktionen blev mera utpräglad, var bl.a. lägre pH (Fig. 6), samt tillsats av vissa metalljoner såsom Cu^{2+} och Mn^{2+} (Fig. 7). Trots sin i allmänhet prooxidativa effekt kan dessa under vissa omständigheter även verka i antioxidativ riktning - åtminstone temporärt - t.ex. genom katalys av kedjebrytande reaktioner (termination). Särskilt tydligt är detta för Mn-joner.

Våra resultat antyder, att de kedjestartande reaktionerna (initiation) är mera känsliga för en minskning av syrgastrycket än de kedjebärande (propagation). Man kan anta att de kedjestartande reaktionerna spelar en mera dominerande roll, när induktionen är mera utpräglad, och på det viset förklara den i detta fall större minskningen av oxidationshastigheten vid en minskning av syrgastrycket.

C:2. Sambandet mellan syretryck och fettoxidation vid olika ytförhållanden

Bland forskningen inom detta gebit på andra håll är framförallt arbetet av Karel (Goldblith, Karel o. Lusk, 1963) vid M.I.T. av intresse. Med sikte på fettoxidationen hos torkade produkter har denne bl.a. studerat oxidationshastigheten vid olika ytförhållanden, d.v.s. när provets yta är olika stor i förhållande till provets volym. Karel jämförde prov om 2 ml

linolsyra: a) i "bulk" med mindre yta ($0,5 \text{ cm}^2$), b) i "bulk" med större yta ($12,6 \text{ cm}^2$), c) "agitated", d.v.s. med mycket större yta, samt d) fördelat på cellulospulver, liknande betingelserna i frystorkade produkter.

Fig. 8 återger de relativa oxidationshastigheterna för dessa prover som funktion av syrgaspartialtrycket. Diagrammet visar, att beroendet av syrgastrycket minskar med ökande ytstorlek. Fenomenet förmodas bero på diffusionshastigheten: vid större yta går diffusionen snabbare. När provet var fördelat på en mycket stor yta, var oxidationshastigheten praktiskt taget oberoende av syrgastrycket ned till 5-10 mm Hg vilket motsvarar mindre än 0,5 - 1 % O_2 i en gasblandning av atmosfärstryck. Dylika förhållanden kräver sålunda en minskning av syrgaskoncentrationen till särskilt låga värden för att man skall uppnå en nämnvärd minskning av reaktionshastigheten. Därtill kommer den absoluta ökningen av oxidationshastigheten, när ytan blir större, vilket gör en minskning av oxidationshastigheten så mycket mera önskvärd.

Ett effektivt skydd av frystorkade och liknande produkter emot oxidation "i frånvaro av syre" kan följaktligen endast uppnås vid extremt lågt syrgastryck. Hur lågt detta skall vara är det svårt att uttala sig om på grundval av Karels arbete, emedan hans teknik inte tillåtit tillräcklig precision vid försök med mycket låga syrgastryck. Hans - liksom våra - resultat visar dock, att syrgaskoncentrationen bör vara mindre än 0,5% O_2 . Detta villkor uppfylls i allmänhet inte.

Det är svårt att på grundval av våra nuvarande kunskaper ange hur skadlig en viss syrgas-restkoncentration är. Restmängden syre kan visserligen antagas minska med tiden genom oxidativ förbrukning, men även denna ringa oxidation kan måhända ge upphov till icke önskvärda fenomen. Dessa förhållanden är i särskilt hög grad beroende av oxidationsbenägenheten och liknande faktorer samt de hållbarhetskrav som ställes.

C:3. Om förpackningsmaterialets syrgaspermeabilitet

Viktig är i detta sammanhang framförallt syrgastätheten hos förpackningen. I första hand tänker man på plastpåsar. Problemet må belysas med följande beräkning som utförts av Karel. När det gäller att under 1 års lagring av en 500 ml plastpåse med 300 ml gasatmosfär (headspace) förhindra en ökning av syrgaskoncentrationen från 0,5 % till 1 %, får plastens syrgaspermeabilitet inte överstiga $0,4 \text{ ml/m}^2/\text{dygn/atm}$. Syrgaspermeabiliteten var dock vid denna tid i allmänhet av storleksordning 10 - 10000.

Emellertid har tydligen sedan dess en viss utveckling i riktning emot syrgastätare material skett, men det är svårt att erhålla exakta uppgifter för syrgaspermeabiliteten. Dessa värden beror i viss utsträckning

på tillvägagångssättet vid testningen, som tyvärr inte är tillräckligt standardiserad. Försvårande är också att resultaten på olika håll uttryckes i olika sorter. Tätheten mot vattenånga och tätheten mot gaser behöver inte vara proportionella. Polyetylen t.ex. är förhållandevis tätt mot vattenånga men inte mot syrgas. Film av viskostyp såsom cellofan har däremot en relativt låg syrgaspermeabilitet, men denna varierar med fuktigheten; i torrt tillstånd är tätheten mycket god, i fuktigt tillstånd avsevärt sämre. Genom kombination av olika material, t.ex. laminering, kan man erhålla filmer av god syrgastäthet. Detta belyses av några sammanställningar av olika filmmaterials genomsläpplighet för syre (Kunststoffberater, 1964; Hammenberg, 1964) som under senare tid publicerats (Tab. 2).

Burkar är naturligtvis mindre problematiska i detta avseende. Emellertid förutsätter detta att inte den minsta läckagemöjligheten finns. Det har uppgetts i litteraturen att den kommersiella standardmetoden för testning av gastäthet inte är tillräcklig när det gäller långtidslagring, speciellt av burkar med större diameter. Å andra sidan har dock också framhållits, att man under senare tid bättre lyckats att övervinna dylika svårigheter.

C:4. Syrets sorption, desorption och diffusion

Ett annat viktigt tekniskt spørsmål i detta sammanhang är evakueringens och gaslagringens problematik och teknik. Naturligtvis krävs det i första hand en lämpligt dimensionerad pumpanordning och ett tillförlitligt förslutningssystem. Men detta är inte tillräckligt. Syrgas kan på olika sätt vara adsorberad eller absorberad, d.v.s. mer eller mindre bunden till livsmedlet ifråga. Som ett samlingsbegrepp använder man termen "sorption". Det kan vara svårt eller t.o.m. omöjligt att effektivt avlägsna sorberat syre ("desorption").

Intressanta undersökningar beträffande sorption och desorption av syrgas i livsmedelsprodukter har nyligen publicerats av Hintze, Becker och Heiss i München (1965). Enligt resultaten tycks syrgassorptionen hos många livsmedel ske i tre steg. Det första är av rent fysikalisk natur, vid det andra sker en lös kemisk bindning, t.ex. genom bivalenser. Det tredje steget utgöres av irreversibel kemisk syrgasbindning vilken även kallas kemisorption. Sorptionen undersöktes vid höjning av syretrycket till olika nivåer, desorptionen vid sänkning av trycket från dessa nivåer till utgångsläget. På grund av syrets olika, delvis irreversibla bindning är efter en sorptions- och desorptionscykel den slutliga syrgaskoncentrationen i livsmedlet högre än den ursprungliga. För praktiken betyder detta

att man lämpligast redan från början bör undvika varje som helst sorption, d.v.s. att syrgaskänsliga livsmedel redan från början bör bearbetas i "frånvaro av syre", vilket dock kan vara svårt och dyrbart att genomföra. Graden av den oxidativa förändring som kan ske under kortvarig kontakt av livsmedlet med syrgas, beror på fettets tillstånd. Fettämnen, som befinner sig i början av induktionsperioden, är förhållandevis okänsliga för en dylik temporär kontakt med syrgas. Om däremot kedje-reaktionerna redan kommit igång och "propagations"-tillståndet uppnåtts, kommer den oxidativa påverkan att vara större. Men också under dessa omständigheter kan en fortsatt oxidation mer eller mindre hindras eller hämmas genom t.ex. evakuering. Denna måste emellertid vara tillräckligt effektiv: en evakuering till omkring 20 - 30 mm Hg vilken anges vara vanlig praxis, är helt otillräcklig.

Sorption och desorption är mycket beroende av diffusionen. Desorption av livsmedel i block eller "bulk" genom evakuering eller gasning med inertgas är mycket litet effektiv på grund av den ringa ytan och följaktligen den ringa diffusionshastigheten. Ju finare fördelat livsmedlet är, desto snabbare är desorptionen vid evakuering eller inertgasbehandling. Under lagringen däremot är det gynnsamt om livsmedlet, i synnerhet ett desorberat livsmedel, föreligger i block eller i "bulk" med liten yta. Då kommer en eventuell oxidation i huvudsak att äga rum på ytan och hindras genom syrets långsamma diffusion från att fortsätta in i det inre. - Dessa slutsatser står i god överensstämmelse såväl med praktiska erfarenheter som med Karels ovannämnda resultat.

Man har i dessa avseenden rätt mycket praktisk erfarenhet från paketering av kaffe och framför allt torrmjök. Man har t.ex. kunnat konstatera, att syrgashalten kan vara praktiskt taget obefintlig strax efter evakuering eller gasning med inertgas och ändå på grund av desorption visa flera % O_2 (refererat till en gasblandning av atmosfärtryck) några dagar senare. The Quartermaster Food and Container Institute har därför beträffande torrmjök föreskrivit att evakuering eller gasning skall upprepas några dagar efter den första omgången.

D. Praktiska erfarenheter beträffande "lågtsyretryck"-förpackning

Jag skall avsluta denna översikt med några ytterligare exempel på praktiska erfarenheter beträffande förpackning vid lågt syretryck. Utförandet måste naturligtvis anpassas till ifrågavarande livsmedels fysikaliska beskaffenhet, till dess syrgaskänslighet och till den förpackningstyp som av olika skäl ansetts mest lämplig.

D:1. Tillvägagångssätt vid evakuering och gasning

Enklarest är att förpacka livsmedlet i så fullständigt som möjligt fyllda och sedan hermetiskt förslutna burkar. Detta kan göras t.ex. med fettämnen och med produkter som tål att komprimeras. Det uppges således att fett på detta sätt förvarats i burkar vid +10°C under 5 år. Efter denna tid hade visserligen någon förändring skett, men fettets ansågs fortfarande acceptabelt som livsmedel. Oxidativa förändringar tycks endast ha ägt rum under de första två åren. Därefter var det huvudsakligen fråga om en avspjälkning av fettsyror. Syrgasmängden i en dylik förpackning kan ge upphov till en peroxidbildning motsvarande peroxidtal 2. Värdet av en antioxidanttillsats under nämnda förhållanden ansågs tvivelaktigt.

När det gäller mindre täta produkter, uppnås lågt syrgastryck genom evakuering eller gasning med en inertgas, eventuellt efter föregående evakuering. Om det är frågan om flexibla förpackningar bör paketeringen ske inne i en kammare fylld med inertgas (Boston, 1961). En teknik för gasning av burkar har beskrivits av Hearne och Thomas (1960). Under en bestämd tid inblåses inertgas genom ett metallrör i burkens botten. Därefter dras röret ut och hålet förslutes. Gasen injiceras vid ett tryck av ungefär 2 kg/cm² för att uppnå en viss turbulens samt för att gynna en blandning av gaserna i behållaren. Denna metod har framgångsrikt tillämpats på olika livsmedel. Även frystorkade produkter har på detta sätt förpackats och visat en god hållbarhet. Syrgaskoncentrationen uppges i regel vara mindre än 2,5 %. Lämpligheten av systemet måste naturligtvis kontrolleras för varje produkt, för varje typ av behållare och för de speciella lagringsbetingelserna.

Som redan nämnts har mycket arbete nedlagts för att utröna de bästa betingelserna för vakuums- och gaslagring av kaffe och torrmjök. Vad kaffe beträffar skall syrgaspartialtrycket enligt Heiss (1959) inte överstiga 3-4 mm Hg (motsvarande ca 0,5 %). För gaslagrad torrmjök skall enligt föreskrifter av Quartermaster Food and Container Institute syrgashalten efter 7 dagars lagring inte överstiga 3 %. Detta krav baserar sig på undersökningar utförda av Coulter (1951).

Om ett visst syrgaspartialtryck i "vakuums" å ena sidan och i en inertgas å den andra har samma inverkan på oxidationen är inte närmare undersökt. Man kan dock antaga att en eventuell differens inte är stor. Gasning efter en evakuering innebär huvudsakligen en mekanisk fördel. Ett livsmedels struktur kan måhända bättre bevaras om det inte är hoppressat i "vakuums". Dessutom kan plastmaterialet möjligtvis bättre tåla påfrestningarna under lagring och transport om atmosfärstrycket inne i påsen mer eller mindre återställs.

D:2. Syrgas - "scavengers"

Fastän det inte är klarlagt hur viktigt det egentligen är att den efter en vanlig evakuering eller gasning kvarvarande syrgasen avlägsnas, har man dock mycket intresserat sig för möjligheten att förbruka den med hjälp av s.k. scavengers. Olika system har beskrivits för detta ändamål, t.ex. användning av glyksoxidas (Barton, 1957). Vid användning av en blandning, bestående av glyksoxidas och katalas, såsom beskrivits av Scott och Hammer (1961), var syrgaskoncentrationen i torrmjölksförpackningar efter en veckas lagring ungefär 0,5 % (Meyer och Jokay, 1960).

Vid en annan metod (King, 1955) placeras en tablett innehållande palladium i förpackningen, och luften ersättes med en blandning av kvävgas och något vätgas. Den sistnämnda metoden uppges vara billig och effektiv och olika kommersiella tillämpningar har beskrivits. Avlägsnandet av syrgas har dock inte alltid varit så fullständigt som man förväntat sig.

Värdet av scavengers är inte helt klarlagt. Vid en jämförande undersökning med torrmjök (Abbott, 1961) visade det sig, att ungefärligen samma hållbarhet kunde uppnås med och utan scavengers. Vid användning av scavengers kunde emellertid den vanliga upprepningen av gasningen inbesparas.

- . -

Denna översikt har endast tagit sikte på syrets betydelse för fettoxidationen och möjligheterna att förhindra eller fördröja denna vid lågt syretryck. Emellertid är även andra faktorer av betydelse i detta sammanhang: fettets oxidationsbenägenhet, i synnerhet dess grad av omättnad, närvaro av anti- och prooxidativa ämnen, belysningen m.m. Det finns följaktligen även andra faktorer att ta hänsyn till och att tänka på när det gäller att "tämja" problemet fettoxidation i livsmedelsindustrin.

Litteraturreferenser

Abbot, J., Waite, R. & Hearne, J.F.: Gas packing milk powder with a mixture of nitrogen and hydrogen in the presence of palladium catalyst. J. Dairy Res. 28(1961) p. 285-292.

Barton, R.R. et al.: Glucose oxidase in the protection of foods. Food Techn. 11(1957) p. 683-686.

Bolland, J.L.: Kinetic studies in the chemistry of rubber. The thermal oxidation of ethyl linoleate. Proc. Roy. Soc., London 186(1946) A 1005, p. 218-236.

Boston, W.T.: Effective high speed gas packaging. Activities Report 12(1960) p. 239-241.

Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60(1938) p. 309-319.

Chipault, I.R.
High energy irradiation. Lipids and their oxidation.
The Avi Publish. Comp. (1962) p. 151-169.

Coulter, S.T. et al.: Physical and chemical aspects of the production, storage and utility of dry milk products. Adv. in Food Res. 3(1951) p. 45-118.

Goldblith, S.A., Karel, M. & Lusk, G.: Freeze dehydration of foods. Food Techn. 17(1963) p. 139-144.

Hammenberg, Y.: Konsumentförpackningar.
AB Åkerlund & Rausing, Lund (1964) 24 p.
Kunststoff-Berater 9(1964):5, p. 367-370.

Hearne, J.F. & Thomas, R.: Gas packing with simple equipment. Food Manufacture 35(1960) p. 420-421.

Heiss, R.: Die Gaslagerung von Bohnenkaffe. Verpackungs Rundschau 10(1959) p. 73-80.

Hintze, F., Becker, K. & Heiss, R.: Löslichkeit und Diffusion von Sauerstoff in Lebensmitteln. Fette, Seifen, Anstrichmittel 67(1965):6, p. 419-430.

King, J.: Catalytic removal of oxygen from food containers and other improvements in food preservation. Food Manufacture 30(1955) p. 441-443.

Koch, R.B.: Dehydrated foods and model systems. Lipids and their oxidation. The Avi Publish. Comp. (1962) p. 230-251.

Marcuse, R.: Fettoxidationens roll inom modern livsmedelskonservering. Livsmedelsteknik (1965) i tryck.

Marcuse, R., Remi, K. & Göthe, P.-O.: Automat. Messung d. O_2 -Verbrauchs
b. konst. O_2 -Druck.
Automatische Messung des Sauerstoffverbrauchs bei konstantem Sauerstoff-
druck mit modifiziertem Warburg-Apparat.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 12(1964) p. 992-997.

Meyer, R.I. & Jokay, L.: The effect of an oxygen scavenger packet,
desiccant in-package system on the stability of dry whole milk and
dry ice cream mix.
J. Dairy Res. 43(1960) p. 844.

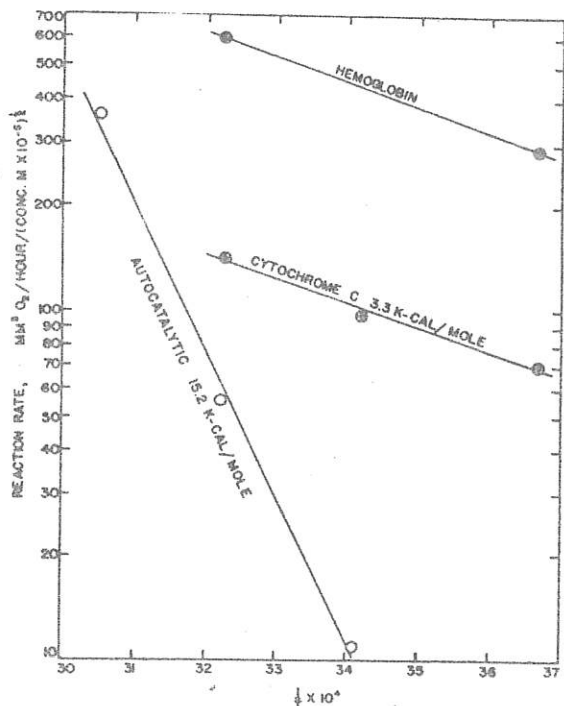
Quencer, R.M. et al.: The kinetics of autoxidation of methyl linoleate.
A new method for the evaluation of antioxidants.
J. Am. Oil Chem. Soc. 41(1964) p. 650-653.

Salwin, H.: Defining minimum moisture contents for dehydrated foods.
Food Techn. 13(1959) p. 594-595.

Scott, D. & Hammer, F.: Oxygen scavenging packet for in-package de-
oxygenation.
Food Techn. 15(1961) p. 99-104.

Tappel, A.L.: Oxidative fat rancidity in food products.
Food Research 18(1953) p. 561-573.

Togashi, H.J. et al.: The oxidation of lipids in thin films.
J. Food Sci. 26(1961) p. 186-191.



The activation energies of colloidal linoleate oxidation catalyzed by cytochrome c and hemoglobin compared to autocatalytic linoleate oxidation.

Fig.1
(Tappel, 1953)

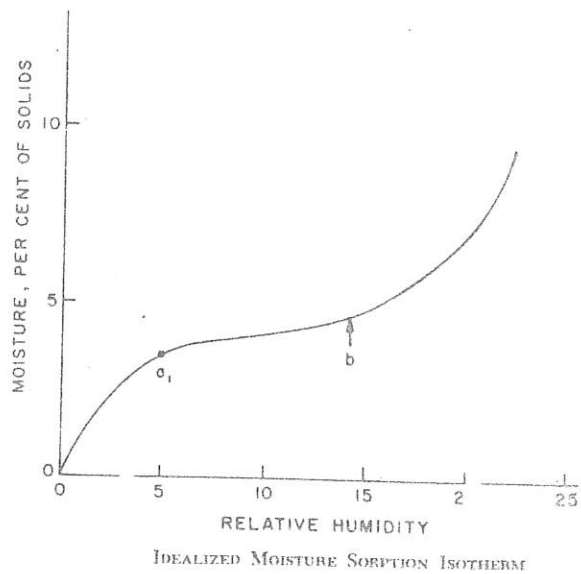
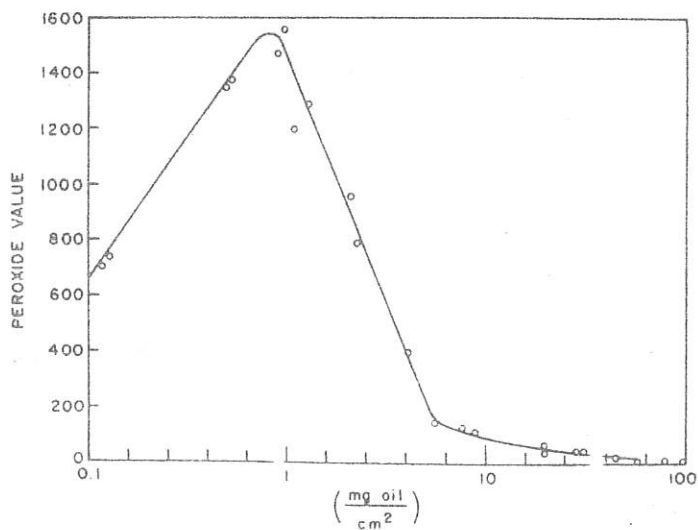
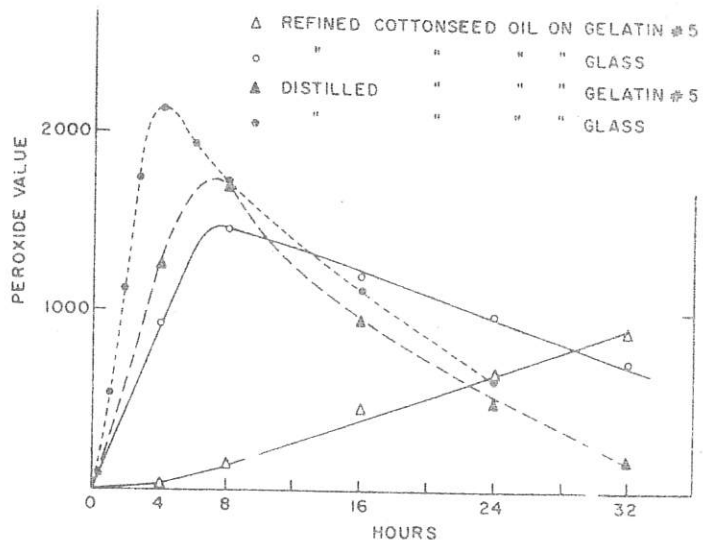


Fig.4
(Koch, 1962)



THE RELATION BETWEEN PEROXIDE VALUES AND FILM THICKNESS OF REFINED COTTONSEED OIL ON GLASS AFTER HEATING FOR 16 HOURS IN THE DRAFT OVEN AT 75°C.

Fig.2



RATES OF AUTOXIDATION OF COTTONSEED OIL (1 MG./CM²) ON GLASS OR GELATIN IN A DRAFT OVEN AT 75°C.

Fig.3

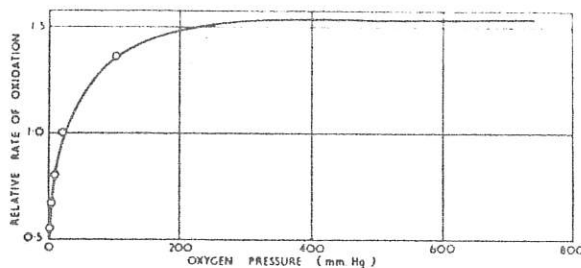
(Tegashi, 1961)

Comparison of B.E.T. monomolecular layer of adsorbed water with analytical and specification moisture contents of dehydrated precooked foods

Food item	Per cent water, as is basis		
	B.E.T. monolayer	Analytical value	Specification limit
Potato dice.....	5.46	5.84	6
Small red beans.....	4.50	4.73	4
Lima beans.....	5.37	3.93	4
Navy beans.....	5.21	3.19	4
Onion powder.....	3.58	4.10	4
Crackers.....	4.23	5.04	5
Instant macaroni.....	5.87	6.99
Instant starch.....	5.68	6.28
Dry whole milk.....	1.97	1.87	2.25
Nonfat dry milk.....	2.98	3.42	3.50
Instant nonfat dry milk.....	3.52	4.19	3.50
Spray dried cheese.....	2.22	1.82	2.50
Cocoa beverage powder.....	2.37	2.92	3
Beef soup and gravy base.....	2.38	2.78	4
Chicken soup and gravy base.....	1.68	2.43	4
Shrimp.....	5.56	3.09	2.5
Chicken ¹	5.48	1.53	1.5
Ground beef ¹	6.19 ²	0.78 ²	2.25 ²

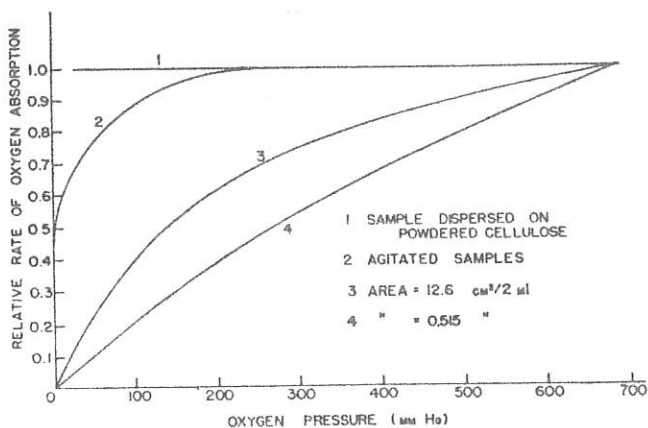
¹ The stability of this item apparently was not impaired when it absorbed water from other components in assembled rations.
² Fat-free basis.

Tab.1
(Salwin,1959)



Effect of oxygen pressure upon rate of oxidation of ethyl linoleate at 45°C (from BOLLAND).⁽⁵¹⁾

Fig.5
(Bolland,1946)



Effect of oxygen pressure on oxidation of linoleic acid oxidized under different conditions.

Fig.8
(Goldblith,Karel o.Lusk,1963)

Fig.6

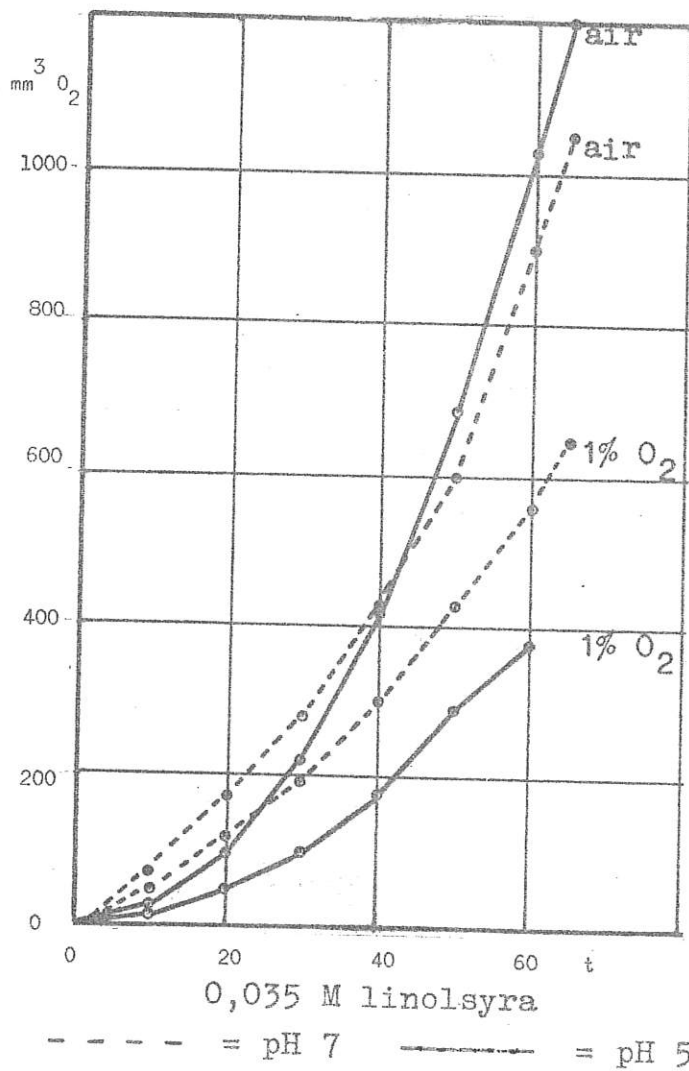
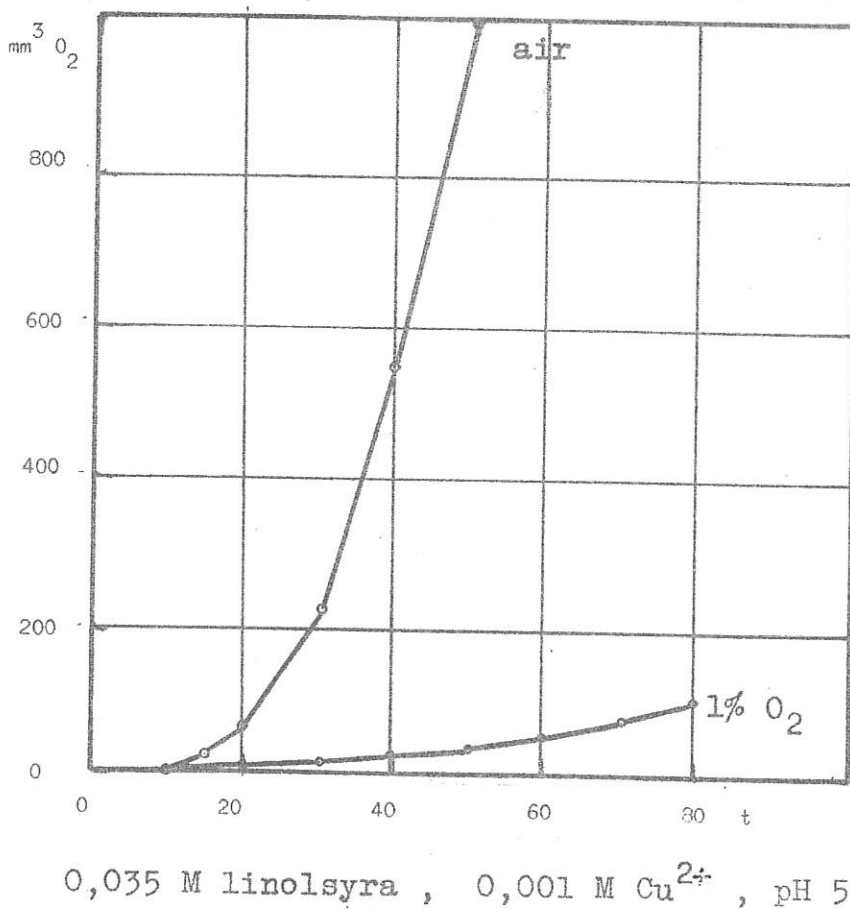


Fig.7



Permeabilitetsvärden för de vanligaste plastfilmerna.

(Sammanställt av Svenska Plastföreningen,
Sektion för Förpackningsfrågor)

	Polyeten			Polypropen	Polystyren	Polyvinylklorid		Polyvinylidenklorid	Polyamid	Polyester	Gummihydroklorid	Viskoscellulosa	Cellulosaacetat
	LD	MD	HD			styv	mjukgjord						
Vattenångpermeabilitet*) g/m ² , dygn, mm	0,5	0,3	0,1	0,3	3,3	0,8	4	0,1	0,7	0,6	0,2—6	—	40
Syrgaspermeabilitet**) Ncm ³ /m ² , dygn, mm, at. ...	230	110	80	75	130	3	50	0,4	13	3	1—75	0,3+)	50
Koldioxidpermeabilitet**) Ncm ³ /m ² , dygn, mm, at. ...	1100	500	350	250	1100	10	300	1	60	9	10—350	1+)	150

Värdena skall betraktas som riktvärden.

*) uppmätt vid 38°C (100°F) och 90 % relativ luftfuktighet.

***) uppmätt vid 20°C.

+) gäller vid 0 % relativ luftfuktighet. Värdet varierar kraftigt med fukthalten hos materialet.

Tab.2

(Hammenberg, 1964)

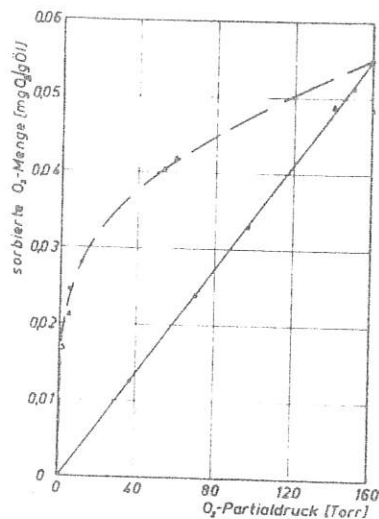


Abb. 5. O₂-Sorptionisothermen von Sojaöl (Typ I) bei 20° C

— O₂-Aufnahme, - - - O₂-Abgabe

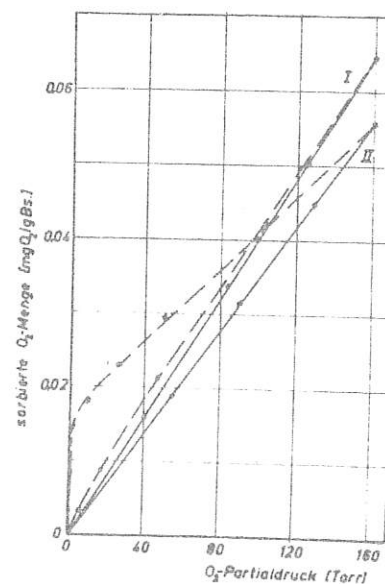


Abb. 6. O₂-Sorptionisothermen von flüssigem Butterschmalz (Typ I) bei 50° C

I hydriert II frisch
— O₂-Aufnahme, - - - O₂-Abgabe

Fig.9

(Hintze, Becker o. Heiss, 1965)