Svenska institutet för konserveringsforskning
Rapport nr 124

e) Betydelsen av syrgasmätning inom livsmedelsteknologien

Av dr pharm. *Reinhard Marcuse*
Svenska institutet för konserveringsforskning, Göteborg

Oxidativa förändringar spelar en stor roll vid livsmedelshanteringen, under produktionen, bearbetningen och lagringen. Livsmedel består ju av organiskt material, ibland t. o. m. levande eller åtminstone partiellt levande vävnader, med därav följande labilitet i oxidationsavseende. Förmågan att kunna oxideras utgör i själva verket ofta en väsentlig förutsättning för t. ex. fetters och kolhydraters användning som livsmedel.

Mestadels är de oxidativa förändringar som sker vid livsmedelshanteringen, emellertid av icke önskad natur, varför det gäller att förhindra eller åtminstone fördröja dem.

Eftersom förekomst av syrgas i allmänhet utgör en förutsättning för att en oxidation skall kunna äga rum, är det av stor betydelse att kunna mäta syrgashalten, i synnerhet låga syrgaskoncentrationer, även om hittills den kvantitativa syrgasanalysen inte hört till vanlig rutin vid livsmedelskemiska analyser.

De ämnen som kan undergå oxidativa förändringar, är framför allt:

1. lipider (bl. a. »härskning»),
2. kolhydrater (bl. a. »förbränning») (se nedan),
3. vissa proteiner (med fria -SH grupper),
4. aromämnen,
5. färgämnen,
6. vitaminer.

Oxidativa förändringar kan också vara av enzymatisk art. Som exempel kan nämnas kolhydratförbränning och lipoxidasverkan. Även mikrobiella förändringar kan vara beroende av syrgashalten — direkt eller indirekt via redoxpotentialen. Mikrofloran påverkas både

med avseende på sammansättning och utveckling — dvs. kvalitativt och kvantitativt — av dessa förhållanden.

Livsmedel som drabbas av dylika oxidativa förändringar, är sådana där nämnda beståndsdelar spelar en väsentlig roll. Därför måste de emellertid inte nödvändigtvis utgöra en större kvantitativ andel av livsmedlet ifråga. Det finns fall där fetthalten är mycket ringa, men härskningen ändå utgör ett problem (t. ex. härskning hos jordgubbar).

Dylika oxidationsbenägna livsmedel är:
fetter och oljor,
kött- och fiskvaror,
margarin och andra fettemulsioner,
mjölk och mjölkprodukter,
bageriprodukter,
frukt- och bärprodukter samt grönsaker.

För att stävja oxidationen kan olika åtgärder komma ifråga. Vissa, men inte alla, s. k. konserveringsmetoder hämmar oxidativa förändringar. Fettoxidationen — samt även oxidationen hos eteriska oljor — kan t. ex. fördröjas eller förhindras genom tillsats av antioxidanter. Djupfrysningen däremot hämmar inte oxidationen tillräckligt. Mycket låga temperaturer fordras för att åstadkomma ett skydd mot oxidativa förändringar. Strålkonservering kan leda till förhöjd oxidationsbenägenhet. Vid framställning av hermetiserade produkter bildas i allmänhet undertryck. Därvid minskas syrgasmängden och oxidationsrisken.

Det viktigaste sättet för att förhindra oxidation är att hålla syret borta genom att avlägsna det och sedan hermetiskt förpacka varan. Avlägsnandet kan ske antingen genom att ersätta syret med inertgas eller genom evakuering. Det är här som det praktiska intresset för kontroll av syrgashalten inom livsmedelssektorn huvudsakligen är koncentrerat. Det finns redan nu många olika varutyper som vakuumförpackas, t. ex. torrmjölk, kaffe, fisk- och köttvaror. Förpackningen kan vara av plåt, kascherad metallfolie, glas eller plast.

Evakuering och vakuum är dock naturligtvis endast relativa begrepp. Det är av väsentlig betydelse att veta hur lågt ett vakuum skall vara för att en viss hållbarhet kan garanteras. Detta är frågor av stor ekonomisk betydelse, men våra kunskaper om dem är ännu rätt begränsade. Svaret måste naturligtvis i stor utsträckning bero på varans oxidationsbenägenhet samt på de avsedda sannolika lagringsförhållandena (lagringstiden och lagringstemperaturen). Hänsyn måste också tagas till att syret kan föreligga i olika tillstånd, såväl fritt i förpackningens »yttre» gasvolym och i varans vakuoler som absorbe-

rat eller löst eller i mer eller mindre bunden form i själva livsmedlet. Mellan dessa olika tillstånd inställer sig jämvikter. Vid evakueringen av förpackningen bildas undan för undan nya jämviktsförhållanden. Detta kan ta lång tid, varför evakueringen eventuellt måste upprepas en eller flera gånger för att bli tillräckligt effektiv.

Som redan nämnts är syrgaskontrollen ännu inte införd i större utsträckning inom den egentliga livsmedelssektorn. I flera fall är kontroll dock påkallad. Som exempel kan framför allt vakuumförpackningen nämnas. Här föreligger ett aktuellt behov av syrgaskontroll. Att den ändå ännu inte förekommer i större utsträckning torde enbart bero på tekniska svårigheter.

Metoder för syrgasmätning kan även med fördel användas för åtskilliga forskningsändamål. Många oxidationsproblem inom biologin och olika sektorer av livsmedelskemin vid vilka syrgasmätning behövs, väntar på att bli bearbetade. I viss omfattning har dylika undersökningar redan utförts, varvid även elektrometriska mätmetoder använts. Man har t. ex. studerat andningsförloppet hos jäst, både för drifts- och kvalitetskontroll. Man har i detta sammanhang undersökt hur olika sockerarter beter sig och hur olika cellgifter inverkar. Andra biologiska användningsmöjligheter för syrgasmätning är mätning av andningen hos insekter, ämnesomsättningen hos mögelsvampar och bakteriekulturer. Det kan därvid vara fråga om mycket små syrgasmängder och mycket små differenser, varför endast mikrometoder kan komma ifråga. Också den viktiga fotosyntesen har studerats med hjälp av syrgasmätning och med grönalgen Chlorella såsom substrat. Som redan antytts kan oxidationen också vara av enzymatisk karaktär. Viktig är bl. a. lipoxidasen. Dess aktivitet har bestämts under olika förhållanden medelst syrgasmätning. Bland livs- och njutningsmedel där syrgasmätning förekommit, kan nämnas mjölk, öl och i synnerhet fettämnen. Den torde också vara av intresse för fruktjuicer. Ett mycket syrekänsligt ämne är askorbinsyran. Även dess oxidation har man följt med hjälp av syremätning. Inom kolhydratsektorn har man vidare varit intresserad av att undersöka hur olika sockerarter oxideras i lösning och hur denna oxidation påverkas av faktorer såsom pH, temperatur och sockerkoncentration.

Den sektor som för oss framför allt är av intresse, är fettoxidationen, härskningen. Tyvärr saknar man tillförlitliga metoder för mätning av härskningsgraden. Vissa metoder finns, men de är inte tillfyllest. Med hjälp av syrgasmätning kan man åtminstone i vissa fall bestämma härskningsbenägenheten och därav dra slutsatser inte bara beträffande substratets (varans) sannolika hållbarhet utan också beträffande dess färskhet eller härskenhet vid undersökningstillfället.

Ofta förhåller det sig nämligen så att en snabb syrgasförbrukning sätter in först efter en viss induktionsperiod som motsvarar provets eller varans hållbarhet. Denna induktion är kortare hos ett äldre, längre hos ett färskare substrat.

Ett flertal apparater har beskrivits i litteraturen för att följa härskningen via syrgasförbrukningen. Bl. a. kan man använda den kända mikromanometriska Warburg-apparaturen. Vid arbete med en vanlig Warburg-apparat kan emellertid vissa tekniska svårigheter uppstå, i synnerhet när undersökningen inte kan genomföras under en arbetsdag. Vid stor syrgasförbrukning kan t. ex. manometervätskan sjunka under manometerns 0-punkt eller t. o. m. baksugas, och även vid större barometerförändringar kan den råka utanför skalan. Vi har bl. a. därför utarbetat en automatiskt registrerande Warburg-modifikation vid vilken förbrukat syre kontinuerligt ersättes på elektrolytisk väg. Den är oberoende av atmosfäriska tryckändringar, arbetar vid konstant volym och framför allt konstant syrgastryck, vilket är en viktig förutsättning för undersökningar vid låga syrgastryck.

Frågor som i första hand skall bearbetas, är olika faktorers kvantitativa inverkan på härskningen. Dylika faktorer är t. ex. syrgastryck, belysning, temperatur, pH, vattenhalt, emulgering, substratets egenskaper, i synnerhet dess halt av omättade fettsyror, närvaro av pro- och av antioxidativa substanser m. m.

Vårt arbetssätt är till att börja med mikrometriskt. Vid en syreförbrukning av 100 μl räknar vi t. v. med ett mätfel av 3–4 %. Metoden skall senare även tillämpas i makroskala. Oljeindustrien är t. ex. intresserad av att testa sina råvarors och halv- och färdigprodukters syreförbrukning. Vi själva har för några år sedan utarbetat en makrometod för att mäta hållbarheten hos salt sill genom gasvolymetrisk bestämning av syreförbrukningen.