Apparatur zur Charakterisierung des Kopfraumes von Dosenkonserven = Apparatus for the characterization of the headspace of cans

Autor(en): **Bertoli, C. / Margadant, P. / Güdel, F.**

Objekttyp: **Article**

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

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

Heft 1

PDF erstellt am: **30.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983592

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **80**, 42–57 (1989)

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

Apparatur zur Charakterisierung des Kopfraumes von Dosenkonserven

Apparatus for the Characterization of the Headspace of Cans

Einleitung

Die anfängliche Gaszusammensetzung in einer verschlossenen Dose wird von den beim Abfüllen miteingeschlossenen und den schon im Füllgut enthaltenen Gasen bestimmt. Mit Hilfe der Verpackungstechnologie kann die Gasmenge und deren Zusammensetzung verändert werden. Während des Sterilisationsprozesses und der anschliessenden Lagerung kann der in der Packung vorhandene Sauerstoff mit dem Lebensmittel reagieren. Oxidations- und Maillard-Reaktionen können Kohlendioxid freisetzen (1, 2). Ferner können eine grosse Anzahl von flüchtigen organischen Verbindungen entstehen, die meist nur in Spuren vorliegen. Die Gaszusammensetzung in der Packung wird dadurch merklich verändert. Durch eine Analyse der Kopfraumgase können somit entsprechende Veränderungen im Gut erkannt werden.

Für eine quantitative Charakterisierung der Kopfraumgase müssen die Temperatur, der Druck in der Dose, die prozentuale Zusammensetzung und das Volumen der Gase bekannt sein. *Stahl* (3) verwendete für die Analyse von Kopfraumgasen in Dosen einen modifizierten Zahm Air Tester. Die Dose wurde mit einem Dorn angestochen und die Gasprobe in einem Probensammelteil mit Septum aufgefangen. *Lopez* (2) öffnete mit demselben Gerät die Dosen unter Wasser, um ein Einziehen von Luft in die Probe zu vermeiden. *Luh* (4) und *Vosti* (5) verwendeten eine im Prinzip ähnliche Probensammeltechnik unter Wasser. *Luh* empfiehlt statt Wasser eine 0,5%ige Zitronensäurelösung, um Kohlendioxidverluste durch Lösen zu verkleinern. Die aufsteigenden Kopfraumgase wurden in einem ebenfalls mit Wasser gefüllten und am oberen Ende mit einer Serumkappe verschlossenen kalibrierten Trichterrohr aufgefangen. Damit konnte gleichzeitig auch das Kopfraumvolumen bei Umgebungsdruck bestimmt werden. Über das

vorhandene Septum war bei allen Autoren eine direkte Entnahme der Gasprobe mittels einer GC-Spritze möglich. *Lopez* (2) berechnete das Kopfraumvolumen aus dem Gewicht der Dose und der Dichte des Füllgutes. Den Dosendruck bestimmte er mit einer indirekten Methode. *Lopez* nimmt an, dass sich der Deckel wie eine Membran verhält, die sich in Abhängigkeit des Dosendruckes bewegt. Diese druckabhängige Höhenveränderung des Deckels bestimmte er zuerst an einer grossen Dosenzahl. Aus der erhaltenen Kurve konnte er den Druck der später untersuchten Dosen bestimmen. *Board* (6), *Hoenig* (7) und *Rose* (8) expandierten für die Berechnung des Dosendruckes und des Kopfraumvolumens eine bestimmte Gasmenge in ein bekanntes Volumen mit bekanntem Druck und massen die auftretende Druckänderung. Aus diesen Werten berechneten sie mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz die gesuchten Grössen. *Mohr* (1) baute eine Entnahmevorrichtung für sehr kleine Gasmengen. Mit einer Verdrängerflüssigkeit wurden die Gase in ein Gassammelrohr gespült.

Hoenig (7) bestimmte den Sauerstoffanteil mit einem Gasanalysator, der auf dem polarografischen Messprinzip beruht. Alle anderen zitierten Autoren untersuchten die Kopfraumgase mit einer gaschromatographischen Methode. Für die Auftrennung wurde ein Zweisäulensystem eingesetzt. Sauerstoff und Stickstoff wurden auf Molekularsieb 5 Å oder 13 X getrennt. Dabei wird Kohlendioxid fast irreversibel adsorbiert. Kohlendioxid wurde deshalb auf Silica Gel oder Porapak Q von den restlichen Luftbestandteilen getrennt. Als Trägergas wurden Helium oder Argon eingesetzt. Weil Helium und Wasserstoff eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit haben, ist die Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors für Wasserstoff sehr klein, wenn Helium als Trägergas verwendet wird. Bereits 1958 wurde von *Bethune* (10) erkannt, dass Argon von Sauerstoff unter normalen Bedingungen nicht getrennt werden kann. Diese Erkenntnis wurde nur von *Mohr* (1), *Stahl* (3) und *Rose* (8) in ihren Arbeiten beachtet. *Elkins* (11) und *Rose* bestimmten zusätzlich in den Kopfraumgasen Distickstoffmonoxid (N_2O). *Hurst* (9) punktierte die Dose am Rumpf mit dem Ziel, im Kopfraum flüchtige Bestandteile zu untersuchen.

Mit den heute auf dem Markt angebotenen Gasanalysatoren können die für eine quantitative Charakterisierung der Kopfraumgase notwendigen Parameter nur teilweise oder überhaupt nicht erfasst werden. Das Messprinzip vieler Geräte basiert auf der paramagnetischen Eigenschaft des Sauerstoffs. Diese Messzellen erfassen nur den Restsauerstoffgehalt und nicht die prozentuale Gaszusammensetzung. Für nasse Güter sind diese Geräte ungeeignet, weil sich in der Messzelle auf keinen Fall Feuchtigkeit niederschlagen darf. Andere interessierende Gase müssten auf zusätzlichen Geräten bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur zur quantitativen Analyse von Kopfraumgasen in Dosen mit flüssigen Füllgütern beschrieben. Diese Apparatur besteht aus einem Probennehmer mit einem angeschlossenen Gaschromatographen und einem Gerät zur Bestimmung des Korrekturvolumens der Dose. Damit können alle oben aufgeführten Parameter erfasst werden, ohne das Füllgut zu verändern.

Beschreibung der Apparatur

Der Probennehmer mit angeschlossenem Gaschromatographen

Der gegen die Dose bewegliche Probennehmer mit dem angeschlossenen Gaschromatographen besteht aus dem Dosenhalter und einer Anstechkanüle, die mit einem Kapillarrohrsystem verbunden ist. Dieses stellt die Verbindung zu den Druckmessgeräten, dem Gaschromatographen und weiteren Anschlüssen her. Als Dosenhalter wird ein modifizierter Bohrständer verwendet, der um 45 ° geneigt ist. Dieser nimmt die Dose auf der Fussplatte in Schrägstellung auf (siehe Abb. 1).

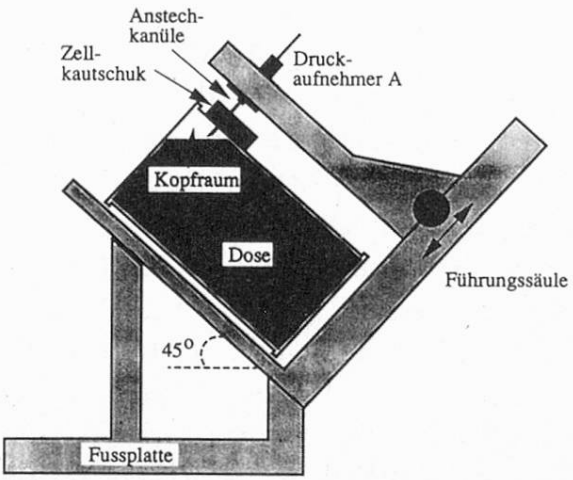

Abb. 1. Schema des adaptierten Bohrständers mit dem eingespannten linken Teil des Probennehmers und einer punktierten Dose

Das Kopfraumvolumen in industriell hergestellten Konservendosen misst vielfach weniger als 20 ml. Die Kopfraumhöhe ist deshalb meistens kleiner als 5 mm. Lagert man die Dose schräg in einem Winkel von 45 °, sammeln sich die Kopfraumgase im höchsten Punkt der Dose in einem keilförmigen Raum, dessen Höhe wesentlich grösser ist als in der senkrechten Dosenlage. Darum wird die Dose nicht durch den Deckel angestochen, sondern rechtwinklig in Schräglage am Rumpf 2 bis 3 mm unter dem oberen Falz (siehe Abb. 1).

Eine Anstechkanüle (Veterinärkanüle mit Hexagonal Vet Gewinde, kurze Spitze, Länge 20 mm, Durchmesser 1,5 mm, Unimed SA, Lausanne/CH) ist auf einen Metallzylinder (Durchmesser 43 mm, Höhe 30 mm, Werkstoffnr. 1.4301) geschraubt, der in die Maschinenaufnahme des Bohrständers eingespannt ist. Zum Anstechen der Dose kann die Kanüle mit dem Hebelarm gesenkt werden. Durch eine vertikale 1-mm-Bohrung ist die Anstechkanüle mit dem Druckmessgerät A verbunden (siehe Abb. 2). Der Druck wird mit einem piezoresistiven Absolutdruckaufnehmer mit frontbündiger Membran des Typs PAA-10-1,5 und dem Anzeigegerät EI-77 von Keller AG für Druckmesstechnik, Winterthur/CH, gemessen. Der Druckaufnehmer (Durchmesser 19 mm) befindet sich oben auf dem Metallblock mit einem O-Ring (Hitec-Präzisions-O-Ring FPM 75,5 / VA 75 16,0 × 2,0 mm, Angst + Pfister AG, Zürich/CH) in eine Hülse eingedichtet, und

er wird zusätzlich noch mit einer Rändelmutter fixiert. Um das Volumen der Messzelle zu verkleinern, wurde der vorstehende Metallrand abgedreht. Das verbleibende konstruktionsbedingte Volumen der Messzelle kann noch verkleinert werden, indem man auf die druckempfindliche Membran ein Teflonplättchen (Durchmesser 14 mm, Stärke 0,5 mm) legt. Die für die Messungen verwendete Ausführung hat ein Volumen von 520 μl.

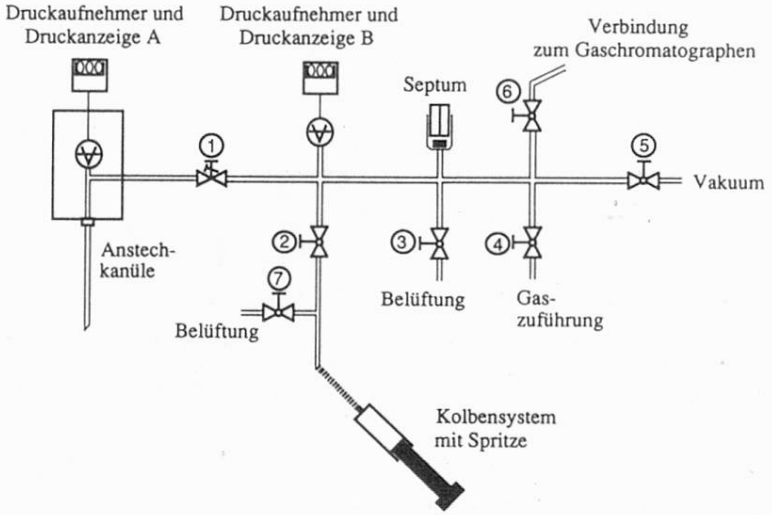

Abb. 2. Schema des Probennehmers 1 = Absperr- und Dosierventil, 2–7 = Absperrventile, A und B = piezoresistive Druckaufnehmer mit digitaler Anzeige

In halber Höhe zweigt horizontal ein seitlicher Ausgang ab, der durch das Absperr- und Dosierventil Nr. 1 in Abbildung 2 (Typ: Serto SO-57021-3, Gressel AG, Aadorf/CH) abgeschlossen wird und zum rechten Teil des Probennehmers führt. Ausserhalb des Metallblockes werden die Gase in chromnickellegierten ⅛-Zoll-Präzisionsstahlrohren (Innendurchmesser 1,5 mm, Werkstoffnr. 1.4301) geführt. Der Rohranschluss von Ventil 1 wurde aufgebohrt und mit dem Kapillarrohr verlötet. Der rechte Teil des Probennehmers dient der Gasanalyse und der Volumenbestimmung. Er wird gebildet durch ein *Kapillarrohrsystem* mit einem zweiten Druckaufnehmer B, einer Gasentnahmestelle mit einem Septum, einer direkten Verbindung zu einem Gaschromatographen, einer Gaszuführung, einer Belüftung und einem Kolbensystem mit Spritze. Der rechte Teil des Probennehmers ohne das Kolbensystem mit Spritze hat ein Volumen von 2,07 ml. An den drei Kreuzungsstellen sind die Kapillarrohre in selbst hergestellte Kreuzstücke eingelötet. Zur Abstützung wird der rechte Teil des Probennehmers ohne das Kolbensystem mit Spritze mit diesen Kreuzstücken auf einen Träger geschraubt, der am Maschinenhalter des Bohrständers fixiert ist. Abgeschlossen wird dieser Teil durch die Ventile 1 bis 6. Die Ventile 2 bis 6 haben nur absperrende Wirkung. Als Absperrventile geeignet erwiesen sich Kükenhahnen (mit O-Ringen gedichtet) des Typs SS-2PT4 von Nupro Company, Willoughby Ohio/USA, mit ⅛-Zoll-Swagelok-Verschraubung. Diese Hahnen lassen sich mit einer Vierteldrehung öffnen bzw. schliessen. Hahn 2 trennt den rechten Teil des Probennehmers von dem Kolbensystem mit Spritze. Der Probennehmer kann durch Hahn 3 belüftet oder

mit einem weiteren Analysengerät verbunden werden. Durch Ventil 4 wird das Gas, mit dem der Probennehmer vor der Druckmessung vorgespannt wird, eingeleitet. Der Probennehmer wird mit Hahn 5 von der Vakuumpumpe getrennt. Für die Druckkontrolle ist ein piezoresistiver Absolutdruckaufnehmer eingebaut (Typ: PAA-15-1,5 mit Canon-Stecker und Anzeigegerät EI-77, Hersteller: Keller AG für Druckmesstechnik, Winterthur/CH). Die Möglichkeit der Probennahme mit einer gasdichten Spritze ist durch das Septum gegeben. Dieser Teil ist wie ein GC-Einspritzblock mit Septum gebaut.

Die prozentuale Zusammensetzung der Kopfraumgase wird mit einer gaschromatographischen Analyse bestimmt. Der Probennehmer ist über Hahn 6 und einem Gasprobendosierventil mit 10 Anschlüssen (1'–10' in Abb. 3) (Typ: E210UWT mit 2 Loops zu 250 μl mit Elektroaktuator, Valco Instruments Co. Inc., Houston TX/USA) mit einem Gaschromatographen verbunden. Auch in diesem Teil werden die Gase in den oben beschriebenen ⅛-Zoll-Leitungen geführt. Das *Gasprobendosiersystem* wird gebildet durch die Kapillarrohre, die von Hahn 6 und 8 ausgehen, das beschriebene Gasprobendosierventil und durch die Verbindung zur Vakuumpumpe (siehe Abb. 3). Das Dosiersystem mit den beiden Loops wird durch Hahn 8 evakuiert. In diesem Teil kann der Druck mit einem Vakuummeter, das im Bereiche der Vakuumpumpe installiert ist, gemessen werden. Die Bewegung des Probennehmers gegenüber dem feststehenden Gaschromatographen wird mit einer Spirale im Kapillarrohr aufgefangen. Die gewählte Parallelschaltung zweier Säulen (siehe Abb. 3) ermöglicht die gleichzeitige Analyse derselben Probe auf zwei verschieden gepackten Säulen mit demselben Detektor. Die beiden Säulen sind an den linken bzw. rechten Eingang des Wärmeleitfähigkeitsdetektors angeschlossen. In dieser Anordnung gibt es im Detektor keine feste Referenzzelle. Für die linke Säule wirkt der rechte Trägergasstrom als Referenz und umgekehrt. Diese Säulenanordnung bewirkt, dass die Peaks der Molekularsiebsäule ihre Polarität gegenüber den Peaks der Porapak-Q-Säule ändern. Sauerstoff und Argon werden auf Molekularsieb 5 Å vom Stickstoff getrennt. Weil Kohlendioxid auf der Molekularsiebsäule praktisch irreversibel adsorbiert wird, muss eine zweite Trennung auf einem anderen Trennmaterial durchgeführt werden. Auf Porapak Q wird Kohlendioxid von Sauerstoff, Argon und Stickstoff, die dieselbe Retentionszeit haben, abgetrennt. Das Edelgas Argon liesse sich nur bei sehr tiefen Temperaturen vom Sauerstoff abtrennen.

Mit der gaschromatographischen Analyse der Kopfraumgase kann nur deren prozentuale Zusammensetzung erfasst werden. Die absoluten Gasmengen müssen über den Umweg der Kopfraumvolumenbestimmung berechnet werden. Das Kopfraumvolumen wird nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz berechnet. Dieses Gesetz gibt den Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Volumen eines Gases wieder. Bei konstanter Temperatur findet man über einen weiten Temperatur- und Druckbereich, dass bei vielen Gasen das Volumen eines Gases dem Druck umgekehrt proportional ist, und daher bleibt das Produkt aus Druck und Volumen konstant ($P \cdot V = \text{const}$).

Für die *Volumenbestimmung* wird der rechte Teil des Probennehmers bei Hahn 2 mit einem *Kolbensystem mit Spritze* erweitert. Eine hypodermische Kanüle mit

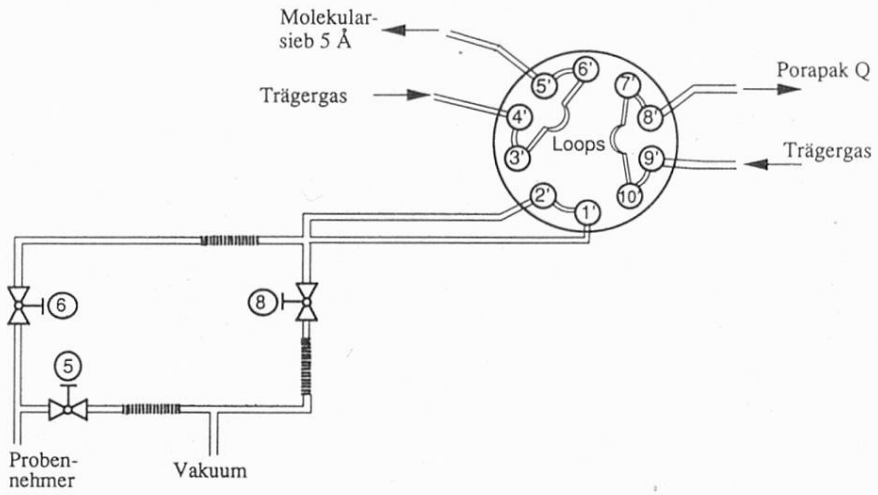

Abb. 3. Schema der Verbindung des Probennehmers mit dem Gaschromatographen über ein Gasprobendosierventil mit 10 Anschlüssen 1'—10' Ventil 5, 6 und 8 = Absperrventile, vgl. auch Abbildung 2

Standard Luer Konus aus Metall (Typ: N710, Aussendurchmesser 3,4 mm, Hersteller: Hamilton AG Schweiz, Bonaduz/CH) wurde mit einem ⅛-Zoll-Kapillarrohr durch Löten verbunden. Diese Leitung wird an Hahn 2 angeschlossen. Wenn der Ausgang von Hahn 3 mit einem weiteren Analysengerät verbunden ist, muss über ein T-Stück eine Belüftung (Hahn 7 in Abb. 2) in das Kolbensystem eingebaut werden. Mit dem Luer Konus verbunden wird eine Spezialanfertigung einer gasdichten Spritze (Länge 320 mm, Innendurchmesser 10,3 mm) mit Teflon Luer Lock Verriegelung (sogenannter TLL Anschluss). Die Spritze musste selbst kalibriert werden. Die angeschlossene Spritze ist vergleichbar mit den gasdichten Spritzen der Serie 1000 von Hamilton AG Schweiz, Bonaduz/CH. Mit diesem Kolbensystem, das ein Volumen von 2,19 ml hat, wenn der Kolben der Spritze im vorderen Anschlagspunkt liegt, lässt sich eine bestimmte Gasmenge nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz expandieren oder komprimieren. Der ganze Probennehmer ohne das Gasprobendosiersystem hat ein Volumen von 4,78 ml.

Gerät zur Bestimmung des Korrekturvolumens

In Abhängigkeit des Dosendruckes sind Deckel und Boden der Konservendose bei Unterdruck in der Dose konkav eingezogen, bei Überdruck konvex gewölbt. Das Dosenvolumen hängt somit vom Dosendruck ab. Deshalb ist das Kopfraumvolumen einer Dose mit Unterdruck (Überdruck) kleiner (grösser) als bei einer Dose mit Atmosphärendruck. Diese druckabhängige Volumenänderung wird als *Korrekturvolumen* bezeichnet. Wird dieses Verhalten der Dose nicht in die Berechnung des Kopfraumvolumens nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz miteinbezogen, ergeben sich Fehler.

Die Bestimmung des Korrekturvolumens wird in einem Metallbehälter (Durchmesser: 110 mm, Höhe 155 mm) durchgeführt, der über 6 Anschlüsse ver-

fügt. Er wird schräg gestellt in einem Winkel von 45 ° (siehe Abb. 4). Der Behälter wird mit einem durchsichtigen Deckel, z. B. Plexiglas, verschlossen; dieser wird mit einem Schnellspannring auf den Rand des Metallzylinders gepresst. Als Dichtung dient ein O-Ring. Die Dose wird auf einen Ständer gestellt, damit sie, wenn der Behälter mit Wasser gefüllt ist, allseitig umspült ist. Drei Reiberhahnen mit Schlaucholiven dienen zum Füllen, Entleeren und Entlüften des Behälters. Die Anordnung der Hahnen kann Abbildung 4 entnommen werden. Knapp über dem Boden des Behälters wird über ein kurzes Stück formstabilen Schlauchs eine

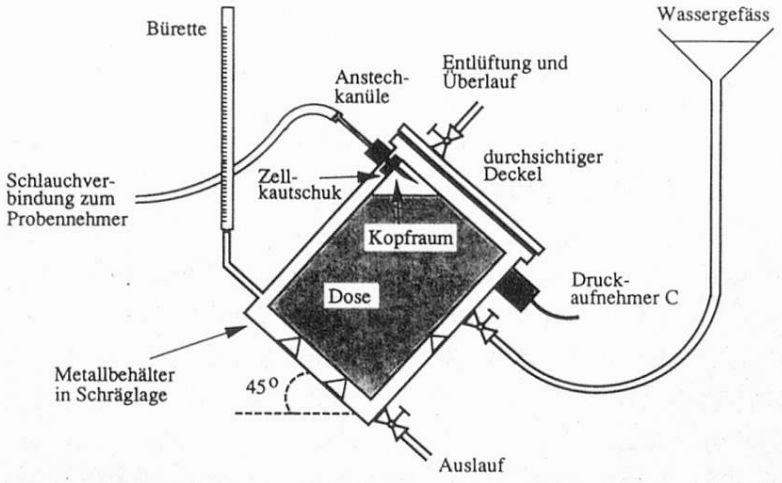

Abb. 4. Schema des Gerätes für die Bestimmung des Korrekturvolumens

Bürette mit feiner Graduierung (0,01 bis 0,05 ml) angeschlossen. Für die Bestimmung des Korrekturvolumens muss die Dose evakuiert oder in ihr ein Überdruck aufgebaut werden können. Durch ein kurzes konisches Rohrstück wird ca. 40 mm unter dem oberen Rand des Behälters eine Anstechkanüle (Injektionskanüle, Länge 80 mm, Durchmesser 1,8 mm, kurze Spitze, Unimed SA, Lausanne/CH) eingeführt. Die Kanüle steckt in einem Gummizapfen und wird damit in den Stutzen eingedichtet. Die Kanüle wird mit einem vakuumfesten Gummischlauch mit der Anstechkanüle des Probennehmers verbunden. Dabei dient der Probennehmer einzig als Serviceteil für die Einstellung und Messung des Dosendruckes. Die Verbindung mit dem Probennehmer erfüllt 2 Funktionen. Einerseits kann in der Dose ein bestimmter Druck eingestellt werden (Unterdruck: evakuieren der Dose über die Vakuumpumpe, Überdruck: Gaseinleitung in die Dose mit Hilfe der Gaszuführung). Andererseits wird mit dem Druckaufnehmer A der Druck in der Dose gemessen. Damit der Probennehmer im Falle eines Einziehens von Aufguss frei von Flüssigkeit bleibt, ist in den Verbindungsschlauch eine Kühlfalle für Flüssigkeit eingebaut. Um die Aussendruckbelastung auf die Dose zu erfassen, ist auf der hinteren Seite des Metallbehälters ein Druckaufnehmer C in die Behälterwand eingebaut; es ist ein gleicher Druckaufnehmer wie im linken Teil des Probennehmers.

Vorgehen bei der Kopfraumanalyse

Druckmessung

Da der Dosendruck temperaturabhängig ist, werden die Dosen vor der Messung in einem Wasserbad thermostatisiert (gewählter Wert 25 °C). Für die Bestimmung des vom Dosendruck abhängigen Kopfraumvolumens muss auch der herrschende Atmosphärendruck bekannt sein.

Um die Punktierstelle gegen die Atmosphäre abzudichten, wird auf die gewünschte Stelle ein ca. 15 bis 20 mm langes einseitig gummiertes Zellkautschukstück geklebt (Typ: MAPA-flex/Neo, Breite und Stärke je 15 mm, Lieferant: Mapa-Plast AG, Einsiedeln/CH). Mit einem verstärkten Klebband wird der Dichtungsstreifen zusätzlich auf die Dose gepresst. Darauf wird die zu untersuchende Dose im Halter schräg fixiert (siehe Abb. 1).

Für die Druckmessung wird die Kanüle in den auf der Dose fixierten Dichtungsstreifen eingeführt, ohne die Dose zu punktieren. Sodann wird zuerst der Probennehmer evakuiert. Nach Erreichen des gewünschten Vakuums wird der Probennehmer mit Ventil 5 (siehe Abb. 2) von der Vakuumpumpe getrennt. Durch die Gaszuführung, Ventil 4 im rechten Teil des Probennehmers, wird der Probennehmer mit Helium (verwendete Qualität 5,0) bis zum gewünschten erwarteten Dosendruck vorgespannt. Für die Druckmessung wird Ventil 1 geschlossen und die Dose punktiert. Die Anstechkanüle wird senkrecht durch den Dosenrumpf 2 bis 3 mm in die Dose hineingedrückt. Sodann wird der Dosendruck auf der Druckanzeige A abgelesen.

Gasanalyse

Zuerst wird der rechte Teil des Probennehmers (ohne das Kolbensystem mit Spritze) für die Gasanalyse auf einen Druck kleiner als 0,5 mbar evakuiert. Durch langsames Öffnen von Ventil 1 werden die Kopfraumgase für die gaschromatographische Analyse in den rechten evakuierten Teil des Probennehmers expandiert. Der expansionsbedingte Druckabfall im Probennehmer und in der Dose könnte eine Gasentspannung aus dem Produkt bewirken. Die Zusammensetzung der Kopfraumgase würde sich dadurch ändern. Deshalb wird nach erfolgter Expansion Ventil 1 sofort wieder geschlossen.

Nun wird das Gasprobendosiersystem durch Hahn 8 (siehe Abb. 3) auf einen Druck kleiner als 0,5 mbar evakuiert. Darauf wird Hahn 6 geöffnet, die Gasprobe strömt in das evakuierte Dosiersystem und füllt die beiden Loops. Anschliessend werden die Gasproben mit dem elektrisch angetriebenen Dosierventil auf die Säulen aufgetragen. Die GC-Bedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die Peakflächen. Die Berechnung stützt sich auf die Annahme, dass in den Kopfraumgasen nur Stickstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff, Argon und Wasserdampf vorliegen. Die geringen Men-

Tabelle 1. GC-Bedingungen für die Gasanalyse

Gaschromatograph	Carlo Erba Fractovap 2300 mit Control Unit Mod. 2300 AC HWD Control Mod. 230 Carlo Erba Strumentazione S. p. A., Rodano (MI)/I
Ofentemperatur	60 °C, isotherm
Injektortemperatur	100 °C
Wärmeleitfähigkeitsdetektor (HWD)	150 °C, 150 mA Brückenstrom
Säule 1 Säule 2	Molekularsieb 5 Å 60/80 mesh, 2 m × 2 mm Porapak Q 80/100 mesh, 2 m × 2 mm (beide Trennmaterialien von Supelco, Inc., Bellefonte PA/USA)
Trägergas Trägergasstrom Säule 1 Trägergasstrom Säule 2	Helium 5,0 (entspricht 99,999 Vol.-% He) 23 ml/min 75 ml/min
Probenmenge	je Loop 250 μl
Polarität	vor Peak 3 wechseln
Abschwächung HWD Control	1
Integrator	HP-3396A Hewlett-Packard, Avondale PA/USA

gen an flüchtigen organischen Verbindungen bleiben unberücksichtigt. Der Gasraum von Nasskonserven ist mit Wasserdampf vollständig gesättigt. Weil der Einfluss der Aufgussinhaltsstoffe auf die Absenkung des Wasserdampfpartialdruckes gegenüber reinem Wasser nicht erfasst werden kann, wird mit dem Tabellenwert der Wasserdampftafel gerechnet. Der Sauerstoffgehalt im Kopfraum von handelsüblichen Dosen liegt meist unter einem Volumenprozent. Tiefe Konzentrationen erfordern eine Korrektur des Sauerstoffgehaltes um den Argongehalt. Reine trockene Luft enthält 0,94 Volumenprozent Argon. Die rechnerische Korrektur ist einfach durchzuführen, weil der Argongehalt der Luft konstant 1,19% des Stickstoffanteiles ausmacht. Die prozentuale Zusammensetzung der Kopfraumgase lässt sich mit den Formeln 1 bis 5 berechnen. Abbildung 5 zeigt ein Chromatogramm, das von einer Gasprobe aus einer 1/1-Karotten-Dose, die ca. 1 Jahr alt ist, aufgenommen wurde.

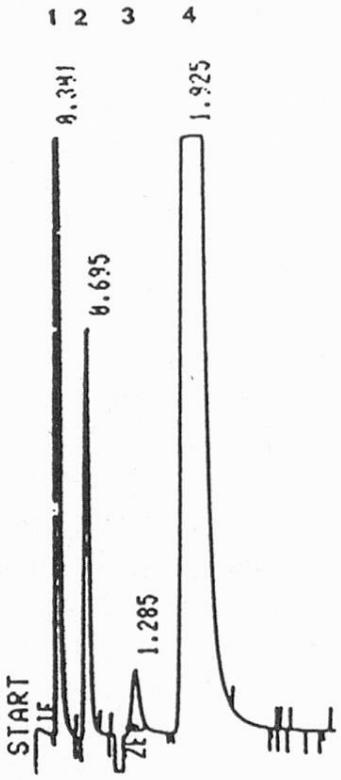

Abb. 5. Chromatogramm einer Gasprobe aus dem Kopfraum einer 1/1-Dose Karotten, die ca. 1 Jahr alt ist. Peak 1 = N_2, O_2 und Ar, Peak 2 = Kohlendioxid, Peak 3 = O_2 und Ar, Peak 4 = N_2, Peak 1 und 2 werden auf Porapak Q aufgetrennt, Peak 3 und 4 auf Molekularsieb 5 Å, Papiergeschwindigkeit: 1 cm/min, Abschwächung: 2x, GC-Bedingungen siehe Tabelle 1

$$\text{Vol.-\% } H_2O = \frac{100 \cdot P_{H2O}}{P_D} \tag{1}$$

$$\text{Vol.-\% } CO_2 = \frac{(100 - \text{Vol.-\% } H_2O) \cdot A_{CO2}}{A_{CO2} + A_{N2+O2+Ar}} \tag{2}$$

$$\text{Vol.-\% } N_2 = \frac{(100 - \text{Vol.-\% } H_2O) \cdot A_{N2} \cdot A_{N2+O2+Ar}}{(A_{CO2} + A_{N2+O2+Ar}) \cdot (A_{O2+Ar} + A_{N2})} \tag{3}$$

$$\text{Vol.-\% } O_2 = \frac{(100 - \text{Vol.-\% } H_2O) \cdot A_{O2+Ar} \cdot A_{N2+O2+Ar}}{(A_{CO2} + A_{N2+O2+Ar}) \cdot (A_{O2+Ar} + A_{N2})} - 0{,}0119 \cdot \text{Vol.-\% } N_2 \tag{4}$$

$$\text{Vol.-\% Ar} = 0{,}0119 \cdot \text{Vol.-\% } N_2 \tag{5}$$

P_D = Dosendruck (mbar)
P_{H2O} = Wasserdampfpartialdruck bei Dosentemperatur (mbar)
A_{CO2}, A_{N2}, A_{O2+Ar}, $A_{N2+O2+Ar}$ = Fläche der einzelnen Peaks

Volumenbestimmung

Im folgenden Abschnitt wird die Volumenbestimmung des Kopfraumes beschrieben. Die alternativen Angaben in Klammern beziehen sich auf eine Dose mit Überdruck. Der Index *v* steht für «vor der Gasexpansion (Gaskompression)», *n* für «nach der Gasexpansion (Gaskompression)». Nach der Gasanalyse werden Dose und Probennehmer durch Hahn 7 kurz belüftet. Der Kolben der Spritze liegt am vorderen Anschlagspunkt (zurückgezogen in einer bestimmten Stellung V_{Sv}). Wird der Probennehmer von der Atmosphäre abgeschlossen, so liegt eine bestimmte Gasmenge des Druckes P_v vor, der normalerweise gleich dem Atmosphärendruck ist. Der Druck wird mit dem Druckaufnehmer A gemessen. Das Volumen setzt sich zusammen aus dem gemessenen Probennehmervolumen V_P, dem unbekannten Kopfraumvolumen V_{KU} (und bei einer Dose mit Überdruck aus dem eingestellten Spritzenvolumen V_{Sv}). Nach Boyle-Mariotte bewirkt eine Volumenänderung des Gefässes eine Druckänderung des eingeschlossenen Gases. Durch Zurückziehen (Hineinstossen) des Kolbens wird das Volumen des Probennehmers so weit vergrössert (verkleinert), bis wieder der beim Punktieren der Dose gemessene Druck vorliegt. Dieser wiederum mit dem Druckaufnehmer A gemessene Druck nach der Gasexpansion (Gaskompression) wird P_n genannt und entspricht dem gemessenen Dosendruck P_D. Nach der Expansion (Kompression) setzt sich das Volumen des ganzen Systems zusammen aus dem dazugekommenen (verkleinerten) Spritzenvolumen V_{Sn}, dem Probennehmervolumen V_P und dem jetzt kleineren (grösseren) gesuchten Kopfraumvolumen V_{KR}. Die Flexibilität des Deckels und Bodens bewirkt einen Unterschied im Kopfraumvolumen vor und nach der Gasexpansion (Gaskompression), der in einem eigenen Gerät bestimmt werden muss. Diese Volumenänderung wird Korrekturvolumen *KV* genannt und muss für jede Dose bestimmt werden.

Für die Bestimmung des Korrekturvolumens wird die Dose vom Probennehmer weggenommen. Die punktierte Stelle der Dose wird neu mit einem Zellkautschukstück in der schon beschriebenen Art abgedichtet. Dabei wird die erste Anstechstelle vollständig abgedichtet. Die Dose wird in den Metallbehälter des Gerätes zur Bestimmung des Korrekturvolumens gestellt. Mit einem leichten Hammerschlag auf die Anstechkanüle wird die Dose neu punktiert. Der Behälter wird verschlossen und luftblasenfrei mit entgastem Wasser gefüllt. Der Nullpunkt des Korrekturvolumens ist gegeben, wenn der Doseninnen- und der Aussendruck gleich sind. Der Doseninnendruck wird mit dem Druckaufnehmer A des Probennehmers erfasst, der Aussendruck mit dem Druckaufnehmer C des Metallbehälters. Nach dem Füllvorgang steht die Dose, bedingt durch die Wassersäule der Bürette, unter einer Aussendruckbelastung. Durch die Gaszuführung des Probennehmers wird in die Dose soviel Gas eingeleitet, bis der Dosen- und der Aussendruck identisch sind. Stand die auszumessende Dose unter Vakuum, wird die Dose evakuiert, bis der gewünschte Druckunterschied zwischen dem Dosen- und dem Wassersäulendruck erreicht ist. Lag in der Dose Überdruck vor, wird Gas in die Dose eingeleitet. Das Korrekturvolumen ergibt sich aus der Niveauänderung der Wassersäule in der Bürette. Da die genaue Einstellung des erforderlichen

Druckunterschiedes sehr schwierig ist, empfiehlt es sich, zwei Werte in einem engen Bereich um den gewünschten Druckunterschied zu bestimmen. Durch eine lineare Interpolation lässt sich das gesuchte Korrekturvolumen berechnen. In Gleichung (6) ist das Boyle-Mariottesche Gesetz, adaptiert auf das Problem der Berechnung des Kopfraumvolumens in einer Dose mit Unterdruck, und in Gleichung (9) für eine Dose mit Überdruck formuliert. Diese Gleichungen enthalten die unbekannten Grössen V_{KU} und V_{KR}. Das Kopfraumvolumen bei Umgebungsdruck V_{KU} wird durch das gesuchte Kopfraumvolumen V_{KR} und das gemessene Korrekturvolumen KV ausgedrückt (Gleichung 7 bzw. 10). Damit berechnet sich das Kopfraumvolumen V_{KR} für eine Dose mit Unterdruck mit Formel 8; bei Überdruck in der Dose ist Formel 11 anzuwenden.

Berechnung des Kopfraumvolumens V_{KR} für eine Dose mit Unterdruck:

$$P_v \cdot (V_P + V_{KU}) = P_n \cdot (V_P + V_{KR} + V_{Sn}) \quad (6)$$

$$V_{KU} = V_{KR} + KV \quad (7)$$

$$V_{KR} = \frac{P_n \cdot (V_P + V_{Sn}) - P_v \cdot (V_P + KV)}{P_v - P_n} \quad (8)$$

Berechnung des Kopfraumvolumens V_{KR} für eine Dose mit Überdruck:

$$P_v \cdot (V_P + V_{KU} + V_{Sv}) = P_n \cdot (V_P + V_{KR} + V_{Sn}) \quad (9)$$

$$V_{KU} = V_{KR} - KV \quad (10)$$

$$V_{KR} = \frac{P_n \cdot (V_P + V_{KR}) - P_v \cdot (V_P + V_{Sv} - KV)}{P_v - P_n} \quad (11)$$

KV = Korrekturvolumen für die Druckdifferenz $P_v - P_n$ (ml).
P_v = Druck im Probennehmer und in der Dose vor der Gasexpansion bzw. Gaskompression (mbar).
P_n = Druck im Probennehmer und in der Dose nach der Gasexpansion bzw. Gaskompression (mbar).
V_{KU} = Kopfraumvolumen der Dose bei Umgebungsdruck (ml).
V_{KR} = Kopfraumvolumen der Dose beim gemessenen Dosendruck P_D (ml).
V_P = Volumen des Probennehmers (ml).
V_{Sv} = eingestelltes Volumen der gasdichten Spritze vor der Gasexpansion ($V_{Sv} = 0$) bzw. Gaskompression (ml), das heisst bei P_v.
V_{Sn} = eingestelltes Volumen der gasdichten Spritze nach der Gasexpansion bzw. Gaskompression (ml), so dass $P_n = P_D$ (P_D: gemessener Dosendruck).

Resultate und Diskussion

Als Beispiele sind die Analysenergebnisse von drei handelsüblichen Dosen in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Karotten und Patatli sind bereits ein Jahr alt. Der Kopfraum der Erbsendose wurde 9 Tage nach der Sterilisation untersucht. Der Druck und das Kopfraumvolumen der drei Dosen bewegen sich innerhalb ei-

nes grossen Bereiches. Trotz des sehr unterschiedlichen Alters liegt der Sauerstoffgehalt in den 3 Dosen auf demselben Niveau. Nach der Sterilisation ist im Kopfraum der Dose nur noch sehr wenig Sauerstoff nachzuweisen. Auffallend ist der deutlich tiefere Kohlendioxidanteil im Kopfraum der Patatli im Vergleich zu den beiden anderen Produkten.

Tabelle 2. Beispiele von Analysenergebnissen von 3 handelsüblichen Dosen, Messtemperatur 25 °C

Produkt	Dosendruck P_D (mbar)	Kopfraumvolumen V_{KR} (ml)	O_2 (Vol.-%)	CO_2 (Vol.-%)	N_2 (Vol.-%)
Erbsen 1/1-Dose 9 Tage alt	748,0	40,1	0,3	21,8	72,8
Karotten 1/1-Dose 1 Jahr alt	919,8	22,5	0,2	21,1	74,3
Patatli 1/1-Dose 1 Jahr alt	791,2	7,5	0,2	13,0	82,0

Der Probennehmer wurde speziell für die Probennahme aus Dosen mit Unterdruck entwickelt. Die bestechend einfache Dosenabdichtung mit dem Zellkautschukstreifen vereinfacht die Druckmessung und Probennahme wesentlich gegenüber den früher beschriebenen Probennehmern. Die beschriebenen Probennahmevorrichtungen mussten auf die Dose gepresst werden, um eine Abdichtung zu erreichen. Dies verformt die Dose und ändert damit den Druck. Der Probennehmer ist sehr einfach und übersichtlich konstruiert. Die beiden Druckaufnehmer ermöglichen jederzeit eine Dichtigkeitskontrolle des Systems.

Das minimal messbare Kopfraumvolumen hängt etwas vom Produkt und vor allem von der Dosengrösse ab, denn die Masse eines kleinen Kopfraumes sind in einer 1/2-Dose für den Punktiervorgang bedeutend günstiger als in einer 1/1-Dose. Bei kleinem Kopfraumvolumen besteht die Möglichkeit, dass Flüssigkeit in den Probennehmer gelangt. In einem solchen Fall muss der Probennehmer gereinigt werden. Für eine Trocknung wird der Probennehmer nach dem sehr einfachen Ausbau der beiden Druckaufnehmer mit Pressluft ausgeblasen. Der Probennehmer und das Dosiersystem können auch ohne weiteres mit Wasser gespült werden.

Daten für das Verhalten des Korrekturvolumens für eine handelsübliche 1/1-Dose Erbsen in einem Bereiche von 0 bis 400 mbar Unterdruck werden in Abbildung 6 gezeigt. In der Dose konnte ein Druck von 853,4 mbar absolut gemessen werden entsprechend einem Unterdruck von 109 mbar. Als Korrekturvolumen wurde 7,45 ml bestimmt. Wird dieser Wert in die Berechnung des Kopfraumvolu-

mens miteinbezogen, erhält man 30,8 ml. Ohne Berücksichtigung des Korrekturvolumens wird ein Kopfraumvolumen von 95,5 ml berechnet. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich die Bedeutung der Dosenflexibilität – erfasst im Korrekturvolumen – für eine genaue Berechnung des Kopfraumvolumens nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz. Unkorrigiert ist das Kopfraumvolumen mehr als dreimal so gross wie korrigiert. *Sodeik* und *Sauer* (12) untersuchten die Deckel- und Bodenflexibilität von Dosen während der Sterilisation und des Abkühlens, um die Stabilität der Dosen zu beurteilen. Sie bestimmten in einer Druck/Volumen-Prüfanlage das Ausdehnungsvolumen von Boden und Deckel. Dies entspricht dem hier beschriebenen Korrekturvolumen. In den bis jetzt veröffentlichten Arbeiten wurde das Korrekturvolumen nie in die Berechnung des Kopfraumvolumens miteinbezogen.

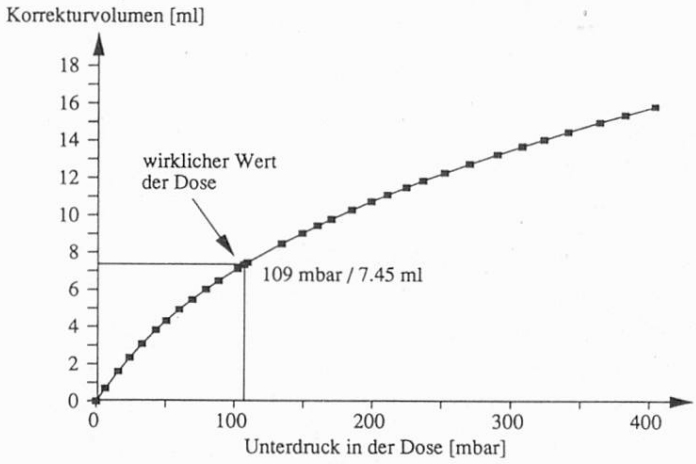

Abb. 6. Verlauf des Korrekturvolumens einer handelsüblichen 1/1-Dose Erbsen in einem Druckdifferenzbereich von 0 bis 400 mbar. Wirklicher Dosendruck: 853,4 mbar oder entsprechend 109 mbar Unterdruck, Korrekturvolumen: 7,45 ml, Kopfraumvolumen beim Dosendruck: 30,8 ml

Mit der beschriebenen Methode können im Kopfraum von Dosen Sauerstoff, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon und Wasserdampf bestimmt werden. Andere anorganische Gase wie Wasserstoff und Distickstoffmonoxid (N_2O), Produkte, die bei der Korrosion der Dose entstehen (8, 11), konnten in den Proben nicht nachgewiesen werden. Im Kopfraum sind neben den anorganischen Gasen aber auch viele flüchtige organische Verbindungen vorhanden. Bei Hahn 3 (siehe Abb. 2) kann ein zweites Analysengerät angeschlossen werden, so dass weitere gasförmige Komponenten im Kopfraum der Dose erfasst werden können. Die Analyse der Kopfraumgase gibt noch keinen Hinweis auf die Herkunft der einzelnen Komponenten.

Der Probennehmer kann nicht nur für die Analysen von Dosen verwendet werden, vielmehr ist er universell einsetzbar, wenn im Gasraum von punktierbaren Packungen irgendwelche gasförmigen Substanzen nachgewiesen werden sollen. Je nach Packung kann eine andere Anstechkanüle gewählt werden. Die Anstechkanüle ist auf die Druckmessvorrichtung geschraubt und somit leicht aus-

tauschbar. Mit einer Veterinärkanüle können mehr als 100 Dosen punktiert werden. Für Weichpackungen müsste eine feinere Kanüle gewählt werden. In durchsichtigen Beuteln mit Flüssigkeit kann eine Gasanalyse nur durchgeführt werden, wenn eine Gasblase sichtbar ist. Lichtgeschützte Weichpackungen, die Flüssigkeit enthalten, können nicht analysiert werden, weil der Gasraum nicht erkennbar ist. Ohne Probleme können Packungen mit Trockenprodukten untersucht werden. Eine Kopfraumanalyse (Druck, prozentuale Gaszusammensetzung, Kopfraum- und Korrekturvolumen) ist in ca. 40 Minuten durchführbar.

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur für die Analyse des Kopfraumes in einer Dose mit flüssigem Füllgut mit und ohne feste Bestandteile beschrieben. Der Doseninhalt wird nicht verändert, so dass die Probe für weitere Analysen zur Verfügung steht. Für die Druckmessung wird die 45 ° schräg gestellte Dose seitlich 2–3 mm unter dem oberen Falz am Rumpf angestochen. Abgedichtet wird die Dose mit einem aufgeklebten Zellkautschukstück. Für die Gasanalyse wurde der Probennehmer mit einem Gaschromatographen verbunden. Das Gasgemisch wird auf Molekularsieb 5 Å und Porapak Q aufgetrennt. Das Kopfraumvolumen wird mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz berechnet unter der Berücksichtigung der druckabhängigen Dosenflexibilität. Das Gerät für die Bestimmung dieser Volumenänderung wird ebenfalls beschrieben.

Résumé

Le présent travail a pour objet la description d'un appareil servant à caractériser l'espace de tête des boîtes de conserves à contenu liquide avec ou sans particules solides. La boîte est fixée sur un support incliné dans un angle de 45 ° et percée sur le côté à 2 à 3 mm sous son bord supérieur avec une aiguille. L'étanchéité de la boîte est assurée au moyen d'un morceau de caoutchouc mousse. La pression intérieure est mesurée par une sonde liée à l'aiguille. L'appareil est connecté à un chromatographe à phase gazeuse pour l'analyse de la composition de l'espace de tête (CO_2, N_2 et O_2). On sépare le mélange des gaz sur deux colonnes remplies l'une d'un tamis moléculaire 5 Å et l'autre de Porapak Q. Le volume de l'espace de tête est determiné par le contrôle de la pression en tenant compte de la flexibilité de la boîte. La loi de Boyle-Mariotte est appliquée ici. L'appareil enregistrant les variations de volume en fonction de la pression est également décrit.

Summary

The design and the operation of an apparatus for the characterization of the can headspace for liquid products with or without particulates are described. A can is fixed in a holder at a 45 ° angle, and punctured with a hypodermic needle 2–3 mm from the upper edge.

A piece of cellular-rubber maintains the puncture air-tight. The internal pressure of the headspace is then measured with a sensor which is connected to the needle. For the analysis of CO_2, N_2 and O_2 the headspace gases are transferred quantitatively to two columns of a gas chromatograph, filled with Molecular Sieve 5 Å and Porapak Q, respectively. This device permits the determination of the percent composition of the gases. The headspace volume is then determined by using the Boyle-Mariotte equation and by recording pressure dependent can flexibility. Correction values for changes in can volumes during the analyses are determined with a special apparatus.

Literatur

1. *Mohr, W.:* Zur gas-chromatographischen Analyse von Kopfraumgas in starren Packungen mit flüssigen Füllgütern. Verpack.-Rundsch. **17** (3), 17–23 (1966).
2. *Lopez, A.* and *Krebs, B. S.:* Determining headspace gas composition in canned foods. Food Technol. **21**, 365–371 (1967).
3. *Stahl, W. H., Voelker, W. A.* and *Sullivan, J. H.:* A gas chromatographic method for determining gases in the headspace of cans and flexible packages. Food Technol. **14**, 14–16 (1960).
4. *Luh, B. S.* and *Chaudhry, M. S.:* Gas chromatography of CO_2, H_2O_2, and N_2 in processed foods. Food Technol. **15**, 52–54 (1961).
5. *Vosti, D. C., Hernandez, H. H.* and *Strand, J. B.:* Analysis of headspace gases in canned foods by gas chromatography. Food Technol. **15**, 29–31 (1961).
6. *Board, P. W.* and *Elbourne, R. G. P.:* New methods for examining headspace gases. CSIRO Food Preserv. Q. **24** (2), 25–29 (1964).
7. *Hoenig, R., Reznik, D.* and *Mannheim, H. C.:* Note on a modified device for headspace evaluation of cans. J. Food Technol. **1**, 363–365 (1966).
8. *Rose, D. J.* and *Jewell, K.:* How to measure gas in food. Food Manuf. **58** (10), 59, 61 (1983).
9. *Hurst, R. E.:* Device for sampling headspace from canned foods. Anal. Chem. **47**, 1221–1223 (1975).
10. *Bethune, J. L.* and *Rigby, F. L.:* Determination of the oxygen content of air in beer by gas-solid chromatography. J. Inst. Brew. **64**, 170–175 (1958).
11. *Elkins, E. R., Kim, E. S.* and *Farrow, R. P.:* Duo GC analysis leads to separate estimation of nitrous oxide & other gases in headspace of canned foods. Food Technol. **23**, 1419–1421 (1969).
12. *Sodeik, M.* und *Sauer, R.:* Mechanisches Verhalten von Konservendosen bei radialer und axialer Belastung. Verpack.-Rundsch. Techn.-wissenschaftl. Beil. **36** (6), 35–42 (1985).

C. Bertoli
P. Margadant
F. Güdel
PD Dr. F. Escher
Prof. Dr. J. Solms
Eidg. Technische Hochschule Zürich
Institut für Lebensmittelwissenschaft
CH-8092 Zürich