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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 59 (1968)

Heft: 1-2

Artikel: Zum Zinngehalt verschiedener Gemüsekonserven

Autor: Blumenthal, A. / Glättli, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982167

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 22.08.2025

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

31. *Chauveau* et *Arloing:* Analyse des eaux. — R. d'Hyg., 1888, p. 473.
32. *Fol* et *Dunant:* Nouvelle méthode pour le transvasage de bouillons stérilisés et le dosage des germes vivants contenus dans l'eau. — Arch. sc. phys. et nat., Genève, juin 1884, p. 557.
33. *Halvorson* et *Ziegler:* Application des méthodes statistiques aux problèmes bactériologiques. J. of Bacteriology, 1932, t. 23, p. 101.
34. *Standard Methods* and Wastewater, for the examination of Water eleventh edition, 1961, Amer. publ. Health assoc. New-York, Broadway, 1790.
35. *Massol:* Les eaux d'alimentation de la ville de Genève. — Genève, impr. Aubert-Schuchard, 1894.
36. *Burri:* Les cultures en stries en vue de la numération des germes. — World's Dairy Congress, London 1928, Report p. 690—696. — Les cultures en stries pour remplacer les cultures sur plaques. — Le lait, 1929, p. 1028. — L'importance des méthodes de recherches simples en bactériologie laitière. — Le lait, 1934, p. 1016.
37. *Frost:* La méthode de numération des bactéries du lait au moyen de petites plaques. — Intern. Assoc of Dairy and Milk Inspectors, Washingt. 1920.
38. *Clarenburg:* Observations systématiques sur la valeur des petites plaques de Frost pour la détermination des bactéries vivantes dans le lait. Le lait, 1927, p. 321.
39. *Kruse:* Gesundheits-Ingenieur, 70, 154, 1949.
40. *Novel* et *Burkard:* A propos de l'analyse colimétrique des eaux par la méthode des membranes filtrantes. Ces Trav. **50**, 188 (1959). — De la limite de précision de la méthode utilisant la technique des membranes filtrantes. Ces Trav. **50**, 292 (1959).

Zum Zinngehalt verschiedener Gemüsekonserven

Von *A. Blumenthal* und *J. Glättli*
Aus dem Zentral-Laboratorium des Migros-Genossenschafts-Bundes (MGB), Zürich

1. Einleitung

Weißblechdosen spielen als Verpackungsmaterial für Lebensmittel schon seit langem eine sehr wichtige Rolle. Deren vielseitige Verwendbarkeit ist auf diverse hervorragende Eigenschaften zurückzuführen und nicht zuletzt auch auf den Schutzüberzug durch Verzinnen. Je nach Art der Füllgüter werden zwar verschieden große Mengen von Zinn herausgelöst, sie galten aber bis vor kurzem als in gesundheitlicher Hinsicht für unbedenklich. Nun mehren sich in jüngster Zeit die Stimmen, die für den Zinngehalt von eingedosten Lebensmitteln obere Toleranzgrenzen festlegen möchten. Einige Länder haben auch bereits amtliche Vorschriften erlassen, wie nachfolgende Tabelle zeigt (1).

	Zugelassene Höchstmengen mg Zinn/kg
Südafrika	250
Oesterreich	100
Spanien	300
Israel	250

In vielen anderen Staaten gilt 250 mg Zinn/kg als offiziöser oberer Grenzwert. Aber auch gegen diese Menge werden schon Bedenken geäußert. Die FAO/WHO sieht für den Codex alimentarius ebenfalls Höchstwerte vor, wobei nachfolgende Zahlen diskutiert werden:

250 mg/kg für Gemüse-, Obst-, Fleisch-, Fisch- und Milchkonserven;
150 mg/kg für Fruchtsäfte, Fruchtsaftgetränke und ähnliche flüssige, eiweißarme Lebensmittel, die unverdünnt verzehnt werden;
100 mg/kg für Lebensmittel, die für Säuglinge und Kleinkinder bestimmt sind.

Ueber den Zinngehalt von Frucht- und Gemüsekonserven gibt es in der Literatur verstreut recht viele Angaben. Manche davon sind widersprüchlich. Bei den meisten fehlen aber genauere Hinweise wie z. B. über Alter der Konserven, Art des Weißbleches usw., wodurch sie stark entwertet werden. Es schien uns nun aus folgenden Ueberlegungen heraus sinnvoll, einige eigene Untersuchungen anzustellen: Die durch den Genuß von Dosenkonserven aufgenommenen Zinnmengen sind gering und rufen normalerweise keine Störungen hervor. Es gibt aber doch eindeutige Beweise dafür, daß das Verzehren von Konserven, die einen hohen Zinngehalt aufweisen, zu Magen-Darm-Störungen führen können. Verantwortungsbewußte Unternehmen werden aber den Kunden nur Waren anbieten wollen, die in jeder Hinsicht einwandfrei sind. Sich diesbezüglich soweit als möglich ein Bild machen und allfällig sich ergebende Konsequenzen frühzeitig ziehen zu können, auch wenn eine gesetzliche Regelung für die höchstzulässige Zinnmenge in Frucht- und Gemüsekonserven in der Schweiz in absehbarer Zeit nicht in Kraft treten sollte, war Sinn und Zweck dieser Arbeit.

2. Untersuchungsmaterial

Als Untersuchungsmaterial standen uns eine ganze Reihe von Gemüse- und Fruchtkonserven verschiedenster Provenienz und Alter zur Verfügung. Um die Untersuchungen nicht ins Endlose anwachsen zu lassen, beschränkten wir uns auf die folgenden Sorten:
grüne Bohnen, Erbsen, Erbsen mit Karotten.

Einige orientierende Analysen wurden vorgenommen bei Schwarzwurzeln, Cardons, weiße Bohnen fixfertig (in Sauce).

Dieselbe Gemüseart der verschiedenen Jahrgänge kam immer aus der gleichen Gegend und ist immer gleich verarbeitet worden. Als Dosenmaterial diente:

Rumpf: Weißblech, feuerverzinnt, blank; Zinnüberzug 25—30 g/m² entsprechend 12,5—15 g/m² Innenfläche. Boden und Deckel: elektrolytverzinnt, lackiert.

Die Untersuchungen wurden in der zweiten Hälfte des Jahres 1967 und den ersten beiden Monaten des Jahres 1968 durchgeführt.

3. Untersuchungsmethode

Nach genauer Durchsicht der zur Verfügung stehenden Methoden entschieden wir uns für die jodometrische Bestimmung nach *Gulbrand* und *Mathieson* (2). Es wurden keinerlei Aenderungen der Vorschrift getroffen, doch seien die nachstehenden Ergänzungen gestattet:

Größter Wert ist auf absolut sauerstofffreie Kohlensäure zu legen. Selbst Spuren, die in normalen Kohlensäurebomben öfters vorhanden sind, stören erheblich. Auch die Zugabe der Jodlösung hat so zu erfolgen, daß keine Luft in den Reaktionskolben gelangen kann.

Kupfer ist bei ungegrünten Gemüsen praktisch nur in Spuren vorhanden. Bei gegrünten Gemüsen fällt dagegen bei der Reduktion mit Aluminium elementares Kupfer aus, das allerdings später wieder in Lösung geht. Eine spürbare Beeinträchtigung der Zinnbestimmung ist bei genauer Einhaltung der Vorschrift nicht zu befürchten.

4. Untersuchungsergebnisse

4.1 Grüne Bohnen (Schnittbohnen)

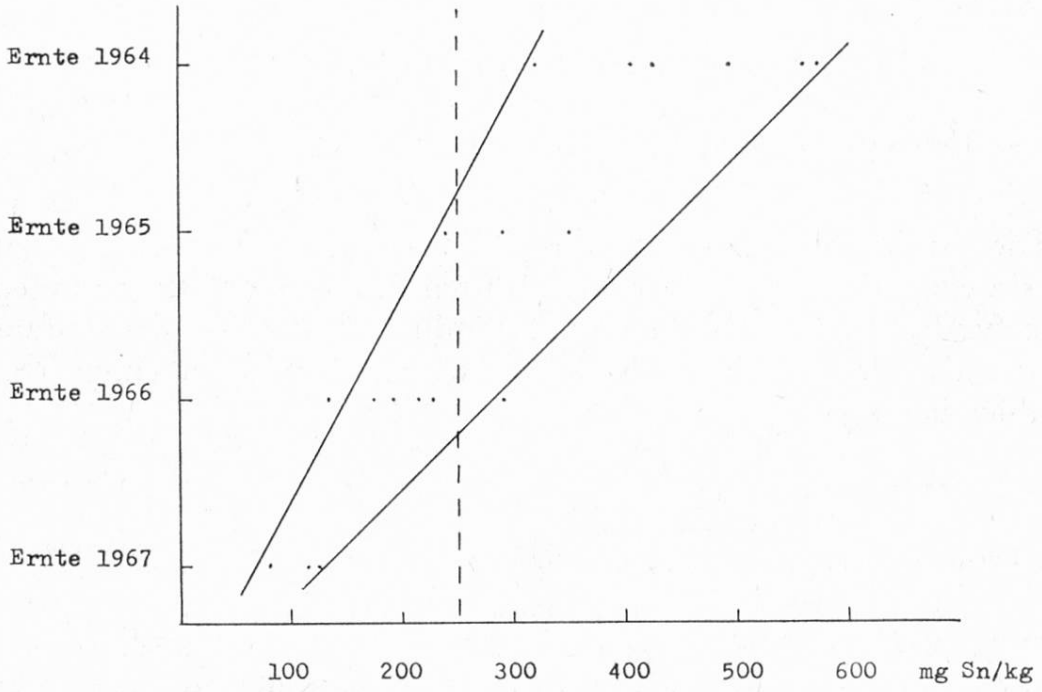
Bohnen gehören zu jenen Gemüsen, die den Zinnbelag der Dosen stark angreifen. Dies ist in der Konservenindustrie längstens bekannt und es kann auch nicht überraschen, daß gerade hier die höchsten Zinnmengen der gesamten Untersuchung gefunden wurden. Auf eine vollständige Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmaterials wird an dieser Stelle verzichtet, doch seien einige charakteristische Zahlen herausgegriffen:

Grüne Bohnen	Zinngehalt in mg/kg			Visuelle Beurteilung der Doseninnenseite
	Gemüseanteil	Saft	Totaler Doseninhalt	
Ernte 1967	79	8	41	makellos, glänzend
	130	29	62	makellos, glänzend
Ernte 1966	190	26	96	starke Marmorierung, matt
	213	37	102	schwacher Zinnabbau, matt
Ernte 1965	238	32	127	schwacher Zinnabbau, matt
	286	48	140	
Ernte 1964	495	51	280	deutlich sichtbarer Zinnabbau
	563	61	308	deutlich sichtbarer Zinnabbau

Die obigen Zahlen widerspiegeln auch einen oft zitierten Befund, daß sich nämlich je nach Produkt ein weitgehend konstantes Verhältnis des Zinngehaltes von Gemüse und umgebenden Saft herausbildet. Bei Bohnen bewegt es sich um den Wert 85 : 15.

Der Zinnabbau ist wahrscheinlich auf sehr viele verschiedene Faktoren zurückzuführen, ohne daß diesbezüglich auch nur einigermaßen Klarheit herrscht. Sicherlich verringern höheres Vacuum und geringer Luftraum in der Dose die Korrosion (3). In neuester Zeit wird vor allem dem Nitrat-Ion, das wegen intensiver Stickstoffdüngung in höheren Konzentrationen als bisher in den verschiedenen pflanzlichen Produkten zu finden sein soll, die Schuld für den intensiveren Zinnabbau zugeschoben (4). Wir haben eine Reihe von Proben auf Nitrat- und Nitrit-Ionen geprüft, ohne diese je nachweisen zu können. Interessehalber wurde gleichzeitig auch der Eiweißgehalt bestimmt. Wir fanden in den Bohnen Werte von 1,45—1,69 %, im Saft 0,41—0,56 %, Resultate also, die sich mit den Angaben der Literatur decken (5). Der pH der Proben schwankte zwischen 5,25 und 5,45.

Wir wollen nun von der Annahme ausgehen, daß bei den Bohnenkonserven nur die Bohnen gegessen werden, während man den Saft wegschüttet. Trägt man nun die Zinngehalte der Bohnen in Relation zu deren Alter in eine graphische Darstellung ein, so ergibt sich folgendes Bild:



Werden nun 250 mg/kg als oberster Grenzwert festgesetzt und gestattet man auch eine vernünftige Toleranzbreite, so würde dies dennoch bedeuten, daß die Bohnenkonserven spätestens $1^1/_2$—2 Jahre nach der Ernte konsumiert sein müssen. Der Hinweis auf die praktisch unbegrenzte Haltbarkeit von Konserven ist zumindest für die vorliegenden Verhältnisse verfehlt. Für Bohnenkonserven, die länger haltbar sein sollten, müßten unbedingt lackierte Dosen verwendet werden, die erfahrungsgemäß den Zinngehalt um ca. eine Zehnerpotenz herabsetzen.

4.2 Erbsen

Auch bei Erbsen wurden Proben aus der Ernte 1964—1967 auf den allfälligen Zinngehalt untersucht. In keinem Falle konnten mit der von uns angewandten Methode meßbare Mengen Zinn nachgewiesen werden. Eine Einschränkung der Haltbarkeit von Erbsenkonserven wegen allfälligem Zinnabbau ist daher nicht notwendig.

4.3 Erbsen mit Karotten

Die Anwesenheit von Karotten scheint den Zinnabbau etwas zu fördern, wurden doch in diesen Konserven Zinn in geringen Mengen festgestellt. Einige Zahlen seien hier wiedergegeben, vor allem um die Verteilung des Zinns auf die verschiedenen Komponenten darzulegen:

	Zinngehalt in mg/kg			Totaler Dosen-inhalt	Visuelle Beurteilung der Doseninnenseite
	Erbsen	Karot-ten	Saft		
Ernte 1965	43	6	8	15	marmoriert, matt
Ernte 1967	8	0	2	2	makellos, glänzend

Eine Einschränkung der Haltbarkeit dieser Konservenart wegen allfälligem Zinnabbau ist auch in diesem Falle nicht notwendig.

4.4 Schwarzwurzeln

Die wenigen durchgeführten Analysen ergaben sehr tiefe Zinnwerte. Ohne einer genaueren Untersuchung vorgreifen zu wollen, scheint diese Gemüseart den Zinnbelag nur in sehr geringem Maße anzugreifen.

4.5 Cardons

Die Resultate der Untersuchung lassen darauf schließen, daß diese Gemüseart den Zinnbelag relativ stark attackiert.

Der Zinngehalt auf dem Gemüse schwankte für Proben aus Ernte 1967 zwischen 55 und 60 mg, aus Ernte 1966 aber bereits zwischen 117 und 232 mg/kg. Eine ausgedehntere Ueberprüfung wird hier aller Wahrscheinlichkeit nach den Zinnabbau ebenfalls als begrenzenden Faktor in der Haltbarkeit ergeben.

4.6 Weiße Bohnen, fixfertig, in Sauce

Die ermittelten Werte liegen recht tief, drei Jahre alte Ware wies nur 80 mg Zinn pro kg auf.

5. Diskussion der Resultate und Schlußfolgerungen

Der natürliche Zinngehalt von Früchten und Gemüsen ist sehr tief und dürfte 1 mg/kg Frischware nicht übersteigen. Werden diese Produkte aber in Weißblechdosen konserviert, so können je nach Produkt und den speziellen Umständen die Zinngehalte stark zunehmen und der vorgeschlagene Wert von 250 mg Zinn/kg Lebensmittel wird nach relativ kurzer Zeit erreicht.

Der Korrosionsvorgang ist ziemlich kompliziert und verläuft normalerweise in zwei Stufen, ohne daß dabei aber entsprechende Mengen Wasserstoff freigesetzt werden:

a) Sofort nach dem Abfüllen der Dosen steigt der Zinngehalt wegen des eingeschlossenen Sauerstoffs relativ schnell an.
b) Bei der Lagerung steigt der Zinngehalt langsamer, aber einigermaßen konstant an.

Daß dies aber nicht in allen Fällen zutreffen muß, hat bei unserer Untersuchung das Beispiel Erbsen gezeigt. (Die Zinnzunahme bei geöffneter Dose soll in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden.)

Gesamthaft läßt sich auf Grund unserer Untersuchungen und des Literaturstudiums sagen, daß generell keine Prognose gestellt werden kann, in welchem Rahmen der Zinngehalt mit der Zeit ansteigt. Nur Lagerversuche und Bestimmungen der Zinnkonzentration geben klare Auskunft.

Werden 250 mg Zinn pro kg oder ein anderer, nicht zu weit davon entfernter Wert als obere Grenze festgelegt, so ergeben sich folgende Möglichkeiten:

5.1

Gewisse Gemüse- und Obstarten erreichen in verzinnten, blanken Dosen diesen Grenzwert nie oder aber erst nach so vielen Jahren, daß dies für die Praxis keine Rolle spielt. Ihre Haltbarkeit erfährt durch den Zinnabbau keine Einschränkung.

5.2

Gewisse Gemüse- und Obstarten erreichen in verzinnten, blanken Dosen nach einer für Konserven relativ kurzen Lagerzeit die festgelegten Grenzwerte (im vorliegenden Fall sind dies für grüne Bohnen $1^1/_2$—2 Jahre). Es ergeben sich dann die folgenden Konsequenzen:

5.2.1

Die Dispositionen bei den Fabrikanten und Verteilerorganisationen müssen so getroffen werden, daß diese Konserven mindestens ein halbes Jahr vor dem voraussichtlichen Erreichen des Grenzwertes restlos verkauft sind. Das Publikum ist dahingehend zu informieren, daß diese Konserven wegen des Zinnabbaus nur beschränkt haltbar sind und innert weniger Monate konsumiert sein sollten.

5.2.2

Es werden lackierte Dosen verwendet, bei denen normalerweise die Zinnabgabe an das Lebensmittel sehr stark herabgesetzt wird. Eine Einschränkung der Haltbarkeit wegen allfälligem Ueberschreiten der festgelegten Toleranzgrenze tritt in diesem Falle nicht ein.

Das Problem des Zinnabbaues ist weltweit und betrifft sämtliche in blanken, verzinnten Dosen verpackte Lebensmittel. Wir werden daher unsere Untersuchungen auf weitere Produkte ausdehnen und zu gegebener Zeit wieder darauf zurückkommen.

Herrn *J. Störi,* Student der Abteilung 7C der ETH, der als Praktikant bei uns tätig war, sei für die Mithilfe bei den vielen Zinnbestimmungen, Herrn *R. Wullschleger* für die Nitrat- und Nitritbestimmungen auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Zusammenfassung

Bei verschiedenen Gemüsekonserven in blanken, verzinnten Dosen wurde der Zinnabbau als Funktion des Alters verfolgt. Die ermittelten Resultate werden mitgeteilt und diskutiert und die sich ergebenden Konsequenzen in Vorschlag gebracht.

Résumé

Pour diverses conserves de légumes en boîtes du fer blanc étamées, le décapage de l'étain comme fonction du temps sera communiqué. Les résultats obtenus seront informés et discutés et les conséquences qui peuvent surgir sont amenées en proposition.

Summary

Detinning as an ageing factor has been investigated in various canned vegetables packed in plain, tin coated cans. The results obtained were communicated and put to discussion. We suggest the conclusions to be drawn.

Literatur

1. Revue de la conserve **22**, Nr. 9, 126, 1967.
2. *Beythien-Diemair:* Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, 8. Auflage, 1963, S. 378.
3. *A. Copez:* Food Technol. **19**, 221, 1965.
4. Persönl. Mitteilung über den 5. Weltkongreß der Konservenindustrie in Wien, 5. 10. 1967.
5. *Souci, Fachman, Kraut:* Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Stuttgart 1962.