



# Der Einfluss thermischer Behandlung von Spinat im Temperaturbereich bis 100°C auf den Gehalt an wesentlichen Inhaltsstoffen

## I Einführung und Beschreibung der Versuchstechnik bei der Behandlung in Wasser

K. Paulus, A. Fricker, R. Duden, K. Heintze und H. Zohm

Institut für Chemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, D-75 Karlsruhe (Deutschland)

(Angenommen 29. Juli 1974, lwt 285)

*Die Temperaturverlaufskurven zeigen, dass die thermische Behandlung des Spinates reproduzierbar abläuft. Die angestrebte Annäherung an einen Verlauf mit schlagartiger Erwärmung auf die Behandlungstemperatur und ebenso rascher Abkühlung wird jedoch nur in der letztgenannten Prozessphase nahezu vollkommen erreicht. Zu Beginn der Erwärmung müssen gewisse Korrekturen gemacht werden, d.h. es ist ein Übergangsbereich zwischen einer Temperatur von etwa 10°C unterhalb der Maximaltemperatur und der Maximaltemperatur selbst zu berücksichtigen. Allerdings wird der Spinat innerhalb etwa 20 Sekunden schon auf die Temperaturen erwärmt, bei denen mit Veränderungen der berücksichtigten Inhaltsstoffe zu rechnen ist. In den folgenden Mitteilungen wird über diese Veränderungen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit berichtet und der Einfluss der thermischen Belastung auf die bei den Untersuchungen berücksichtigten Inhaltsstoffe diskutiert.*

### Influence of heat treatments of spinach at temperatures up to 100°C on important constituents

#### I. Introduction and description of the experiments employing treatments in water

Heat treatment usually influences the quality of the final product. Therefore it seems necessary to study the changes of important constituents with respect to the kind of treatment applied and the properties of the product.

Our investigations started with spinach which was treated by water at temperatures of 70°C, 80°C, 90°C and 100°C. Washed and drained leaves (1.5 kg) which had been placed in a wire basket were immersed in water (10 l) for several lengths of time varying from 0.5 to 32 minutes; then the leaves were drained again and cooled. Product and water temperatures were recorded during the treatment. The temperature curves show rapid heating and cooling in all experiments with approximately constant temperature during the holding period.

#### 1.0 Einleitung

Die meisten Lebensmittel werden nicht in rohem, sondern in be- oder verarbeitetem Zustand gegessen. Die haushaltmässige Behandlung beschränkt sich hierbei im allgemeinen auf eine Zubereitung, die, wegen der ausserordentlich grossen Unterschiede in bezug auf die Art ihrer Durchführung, jedoch kaum standardisierbar ist. Dagegen erfolgt die industrielle Be- und Verarbeitung unter Gesichtspunkten, die sich eher standardisieren und vereinheitlichen lassen, da verschiedene Kriterien zugrunde gelegt werden können und zu berücksichtigen sind. Weil der Anteil industriell verarbeiteter Produkte je nach Art des Lebensmittels schon beträchtlich ist und sich wegen der sich ändernden Lebensgewohnheiten in den nächsten Jahren sicher noch erhöhen wird, kommt der optimalen Verarbeitung der Produkte immer grössere Bedeutung zu. Unter optimaler Verarbeitung ist hierbei zu verstehen, das Ziel der Verarbeitung mit einem Minimum an Aufwand und unter möglichst weitgehendem Ausschluss möglicher negativer Veränderungen zu erreichen. Aufwand soll hier wirtschaftliche Gesichtspunkte umfassen. Häufig wird dies heute jedoch noch zu einseitig

interpretiert und der Vermeidung negativer Veränderungen nur bedingt Aufmerksamkeit beigemessen. Einerseits werden die wissenschaftlichen Erkenntnisse von der Praxis zu wenig berücksichtigt, andererseits sind oft die Zusammenhänge zwischen Behandlung und möglichen negativen Veränderungen nur wenig bekannt.

Von allen Be- und Verarbeitungsmöglichkeiten nehmen thermische Behandlungen eine besondere Stellung ein, da sie zu tiefgreifenden Veränderungen in den Produkten führen können. Diese lassen sich in notwendige, erwünschte und unerwünschte Veränderungen unterteilen. Zu den notwendigen Veränderungen sind alle diejenigen zu zählen, die die Durchführung bzw. Anwendung der jeweiligen thermischen Behandlung begründen. Bei den Konservierungsprozessen Blanchieren, Pasteurisieren und Sterilisieren sind dies vor allem die Enzyminaktivierung und die Mikroorganismenabtötung, wobei das Ausmass der Inaktivierung und Abtötung unterschiedlich ist. Zu den erwünschten Veränderungen sind solche zu zählen, die einzelne Produktmerkmale oder -eigenschaften verbessern. Zwei Beispiele sollen dies kurz erläutern: durch thermische Behandlungen wird z.B. bei den meisten Produkten

eine Garung erreicht, die vor allem die sensorische Qualität dieser Produkte verbessert, jedoch auch aus ernährungsphysiologischer Sicht Vorteile mit sich bringen kann. Während einer thermischen Behandlung kann es weiter zu einem Abbau wertmindernder Inhaltsstoffe kommen, was hinsichtlich der ernährungsphysiologischen Qualität der Produkte erwünscht ist (z.B. Enzyminhibitoren). Das Spektrum unerwünschter Veränderungen bei thermischen Behandlungen ist ausserordentlich gross und umfasst vor allem Reaktionen, die wertgebende Inhaltsstoffe betreffen und somit in bezug auf die ernährungsphysiologische und sensorische Qualität negativ einzustufen sind. Neben diesen die Qualität beeinträchtigenden Veränderungen kommt heute aber auch in zunehmendem Mass unerwünschten Veränderungen Bedeutung zu, die dem Bereich «Umwelt» zuzuordnen sind. So besteht ein erhebliches Interesse, den Verunreinigungsgrad von Behandlungswässern mit löslichen und unlöslichen Stoffen so weit wie möglich zu reduzieren.

Diese kurze mehr schematische Betrachtung zeigt schon die vielfältige Problematik auf. Da die verschiedenen Veränderungen mehr oder weniger ausgeprägt, jedoch alle gleichzeitig ablaufen, besteht die Hauptproblematik darin, die *notwendigen* Veränderungen so zu erreichen, dass die *unerwünschten* sich auf ein *Minimum* beschränken. Somit handelt es sich um ein Optimierungsproblem. Die Optimierung ist jedoch nicht allgemein lösbar, sondern stellt sich von Fall zu Fall je nach dem, welche der Veränderungen und Faktoren mit welcher Priorität zu bewerten sind, anders dar. Unabhängig davon müssen jedoch die einzelnen Veränderungen für eine derartige Betrachtungsweise ihrer Bedeutung nach charakterisiert und das Ausmass der Veränderungen in Abhängigkeit von den Be- und Verarbeitungsbedingungen bekannt sein. Dieser letzte Punkt ist bei weitem der wichtigste und leider auch der im allgemeinen mit grossen Schwierigkeiten behaftete; schwierig deshalb, weil hierzu systematische Untersuchungen über den Einfluss der Prozessbedingungen auf das Ausmass der Veränderungen erforderlich sind. Auf eine andere Art und Weise ist jedoch eine sinnvolle Optimierung nicht möglich.

## 2.0 Problemstellung

Es ist vorgesehen, mit verschiedenen Lebensmitteln systematisch den Einfluss von Temperatur-Zeit-Behandlungen auf die Veränderungen wichtiger Inhaltsstoffe zu untersuchen. Bei der Auswahl der Produkte sollen vor allem Fragen der Geometrie, also der Abmessungen der einzelnen Gutsteile, sowie der Gewebeart mitberücksichtigt werden, um produktspezifische Gegebenheiten in die allgemeine Problemstellung einzubeziehen. Das Spektrum der anzuwendenden Temperaturen soll sich vom unteren Temperaturbereich des Blanchierens bis hin zu den bei den Hochtemperatur-Kurzzeit-Verfahren üblichen Temperaturen erstrecken, also etwa von 70 bis 150 °C.

Es wurde zunächst ein Blattprodukt ausgewählt, da hier die Veränderungen sicher ausgeprägter sind als bei voluminösen Produkten, wie z.B. bei Speicherorganen von Pflanzen. Innerhalb der Blattprodukte kommt Spinat besondere Bedeutung zu, da es ein Hauptprodukt der Gefrierindustrie, aber auch der Konservenindustrie, darstellt. Daneben besteht die Möglichkeit, durch Verarbeitung von Frühjahr- und Herbstspinat innerhalb einer Sorte unterschiedliche Zusammensetzung der Rohware mitzuerfassen.

Aus einer Reihe von Arbeiten geht hervor, dass die Auswahl geeigneter Bedingungen, vor allem beim Blanchierprozess, für eine Reihe von Produktmerkmalen und Inhaltsstoffen von Bedeutung ist. SISTRUNK und OSBORNE (1) konnten zeigen, dass die Dauer einer Blanchierbehandlung die sensorischen Eigenschaften, vor allem Farbe und Textur, beeinflusst. Hierbei stand insbesondere der Einfluss auf die Qualität sterilisierten Spinates im Vordergrund. Umfangreiche Untersuchungen von

ACHTZEHN und HAWAT (2) über den Einfluss industrieller Vorbehandlungen auf den Gehalt an essentiellen und nicht essentiellen Inhaltsstoffen von Spinat brachten interessante Ergebnisse über die Veränderung vor allem von Nitrat, Oxalat, Eisen und Ascorbinsäure. Ziel der Untersuchungen von RICHTER u. HANDKE (3) war die Erfassung der Veränderung des Oxalsäuregehaltes bei Anwendung verschiedener Blanchierverfahren. Fasst man die Ergebnisse dieser und verschiedener anderer Untersuchungen allgemein zusammen, so wird die Notwendigkeit unterstrichen, die verfahrenstechnischen Massnahmen und deren Einfluss auf die Inhaltsstoffe genau zu studieren. Die Beurteilung derartiger Verarbeitungsmaßnahmen sollte zudem danach erfolgen, in welchem Ausmass sich das Verhältnis von essentiellen zu nicht essentiellen bzw. unerwünschten Inhaltsstoffen verändert. So ist sicherlich eine Verschiebung dieses Verhältnisses zu Gunsten des Gehaltes an wertvollen Inhaltsstoffen günstiger zu beurteilen, selbst wenn der Absolutgehalt abnimmt. Eine Aussage gerade in bezug auf diesen Sachverhalt ist jedoch nur auf der Basis systematischer Untersuchungen mit weiter Variation der Prozessbedingungen möglich.

Die Prozessparameter, denen das Hauptaugenmerk galt, waren Temperatur und Zeit. Daneben sollte der Einfluss unterschiedlicher Behandlungsmedien auf die Veränderung der Inhaltsstoffe untersucht werden. Folgende Inhaltsstoffe fanden Berücksichtigung:

**Enzyme:** Häufig ist die Inaktivierung von Enzymen eine *notwendige* Veränderung durch thermische Behandlung. Es wurde als wichtiges, relativ hitzebeständiges Enzym die Peroxidase, und zwar lösliche und partikelgebundene Peroxidase, berücksichtigt.

**Vitamine:** Die Bedeutung pflanzlicher Produkte beruht zu einem erheblichen Teil auf ihrem oft hohen Vitamingehalt. Vitamine weisen jedoch meist keine grosse Hitzestabilität auf und sind zum Teil wasserlöslich, so dass die Gefahr grösserer Verluste besteht. Es wurde der Einfluss der Behandlung auf Vitamin C und Vitamin B<sub>1</sub> untersucht.

**Mineralstoffe:** Ähnliche Bedeutung kommt pflanzlichen Produkten wegen ihres Gehaltes an Mineralstoffen zu. Auslaugungsverluste müssen deswegen soweit wie möglich reduziert werden. Es wurden die Veränderungen der Gehalte an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium untersucht.

**Stickstoff- bzw. Eiweissfraktionen:** Der Veränderung dieser Fraktionen kommt aus verschiedenen Gründen Bedeutung zu. Neben Gesamtstickstoff bzw. Rohprotein und Reinprotein wurden Amid-, Amin- und Nitrat-Stickstoff berücksichtigt.

**Oxalsäure:** Wie Nitrat gehört Oxalsäure zur Gruppe der relativ unerwünschten Inhaltsstoffe. Es schien deshalb von Interesse, zu prüfen, inwieweit der Gehalt an Oxalsäure durch die genannten Behandlungsmassnahmen reduziert werden kann.

## 3.0 Beschreibung der Versuchstechnik

Im ersten Teil der Untersuchungen sollte zunächst der Einfluss einer thermischen Behandlung bei Verwendung von Wasser auf den Gehalt der unter 2.0 aufgeführten Inhaltsstoffe systematisch untersucht werden. Der Temperaturbereich wurde aus versuchstechnischen Gründen zunächst auf 70 bis 100 °C eingegrenzt. Die Untersuchungen wurden sowohl mit Frühjahrspinat als auch mit Herbstspinat der Sorte Matares durchgeführt. Es handelt sich um eine mittelfrühe Sorte mit mittelgrünem Laub. Die Proben stammten jeweils vom gleichen Versuchsfeld. Die Verarbeitung erfolgte innerhalb eines Zeitraumes von einer Woche, um weitgehend gleiche Ausgangsbedingungen zu garantieren.

### 3.1 Versuchsablauf

Der Spinat wurde frühmorgens geerntet, in entsprechenden Behältnissen kühl transportiert bzw. bis zur Verarbeitung am selben Tag kühl gelagert. Die Blätter wurden zunächst gründlich gewaschen, danach abgetropft. Nach diesem Verarbeitungsschritt erfolgte die Probenahme zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung. Für die eigentlichen Behandlungsversuche wurden dann jeweils 1,5 kg Spinat in einen Drahtkorb eingefüllt (s. 3.2); die thermische Behandlung er-

folgte durch Eintauchen des mit dem Spinat gefüllten Korbes in das Behandlungswasser. Folgende Temperatur-Zeit-Kombinationen wurden angewendet:

Wassertemperatur 70°C: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 16, 32 Minuten Behandlungszeit  
 Wassertemperatur 80°C: 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 16 Minuten Behandlungszeit  
 Wassertemperatur 90°C: 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 16 Minuten Behandlungszeit  
 Wassertemperatur 100°C: 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 16 Minuten Behandlungszeit

Die Wassermenge betrug bei allen Versuchen 10 Liter.

Nach der thermischen Behandlung wurde der Spinat über dem Behandlungsgefäß eine Minute lang abgetropft und gekühlt (s. auch Abb. 1). Die Kühlwassermenge war jeweils einheitlich 100 Liter, die Temperatur des Kühlwassers betrug 10°C. Diese Bedingungen wurden gewählt, um eine schlagartige Kühlung zu erreichen. Nach 1,5 Minuten Kühlen erfolgte wiederum ein Abtropfen während 8 Minuten. Diese Zeit reicht aus, um die Bestimmung des Abtropfgewichtes reproduzierbar zu gestalten. Die behandelte Spinatmenge wurde dann quantitativ aus dem Versuchskorb entnommen, in Plastikbeutel eingeschweisst und gefroren. Vor der Durchführung der unter 2.0 genannten Bestimmungen wurde der Spinat in gefrorenem Zustand gemahlen und die gemahlenen Proben gemischt, um unvermeidliche Unterschiede innerhalb der einzelnen Proben eines Versuchs auszugleichen.

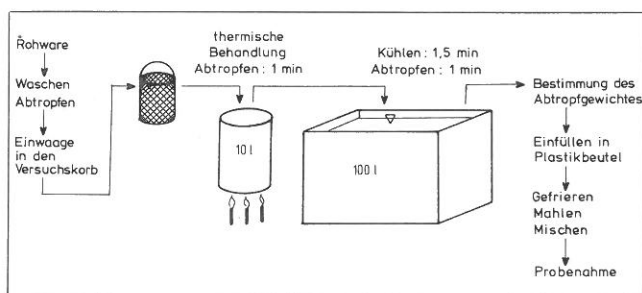


Abb. 1 Ablauf der Spinatbehandlung und -aufbereitung

### 3.2 Thermische Behandlung

Ziel bei der Durchführung der thermischen Behandlungen war die Erreichung eines Temperatur-Zeit-Verlaufes mit möglichst sprunghaftem Anstieg der Guttemperatur auf die Behandlungstemperatur und sprunghafter Temperaturreduzierung nach Versuchsende, um die Veränderungen auf eine konstante Temperatur beziehen zu können. Um dies zu erreichen, wurde der Größe des Aufnahmekorbes für den Spinat, der Größe des eigentlichen Versuchskessels, dem Verhältnis von Wasser zu Spinat sowie dem Gefäß für die Kühlung besondere Bedeutung beigemessen.

**Aufnahmekorb für den Spinat:** Höhe 35 cm, Durchmesser 25 cm, lichte Maschenweite 3 mm, Drahtstärke 1,3 mm, Material V2A. Die obere Korbfläche war unterteilt, so dass die eine Hälfte für die Beschickung und Entnahme des Gutes geöffnet werden konnte.

**Versuchskessel:** Höhe 40 cm, Innendurchmesser 30 cm, Innenauskleidung V2A, über Gasbrenner und elektrische Heizung beheizbar. Die Heizung war für die Konstanthaltung der Behandlungstemperatur stufenlos regelbar.

**Verhältnis von Behandlungswasser zu Spinat:** 10 Liter Wasser zu 1,5 kg Spinat, Verhältnis 10:1,5. Durch das lockere Einfüllen des Spinats in den Aufnahmekorb wurde das Gut unmittelbar beim Eintauchen in den Kessel allseitig mit dem Behandlungswasser umspült. Das Abtropfen erfolgte über dem Kessel. **Kühlbecken:** Da der Spinat während der thermischen Behandlung zusammenfällt, eine allseitige Umspülung beim Kühlen in Wasser nicht so rasch wie bei der thermischen Behandlung selbst erfolgen kann, wurde ein grosses Kühlbecken verwendet. Grundfläche 50 x 60, Höhe 70 cm, Material V2A, Kühlwassermenge 100 Liter.

### 3.3 Temperaturverlauf

Nach Erreichen der Behandlungstemperatur im Versuchskessel wurde der Aufnahmekorb in das Behandlungswasser (Leitungswasser) getaucht und der Temperaturverlauf in Wasser und Gut mittels Thermoelementen aufgezeichnet. Die beim Eintauchen erfolgte Absenkung der Wassertemperatur wurde durch intensive Beheizung wieder ausgeglichen und dann die Behandlungstemperatur konstant gehalten. Die Temperaturverlaufskurven der beiden Untersuchungsreihen mit Frühjahr- und Herbstspinat sind in Abb. 2 dargestellt.

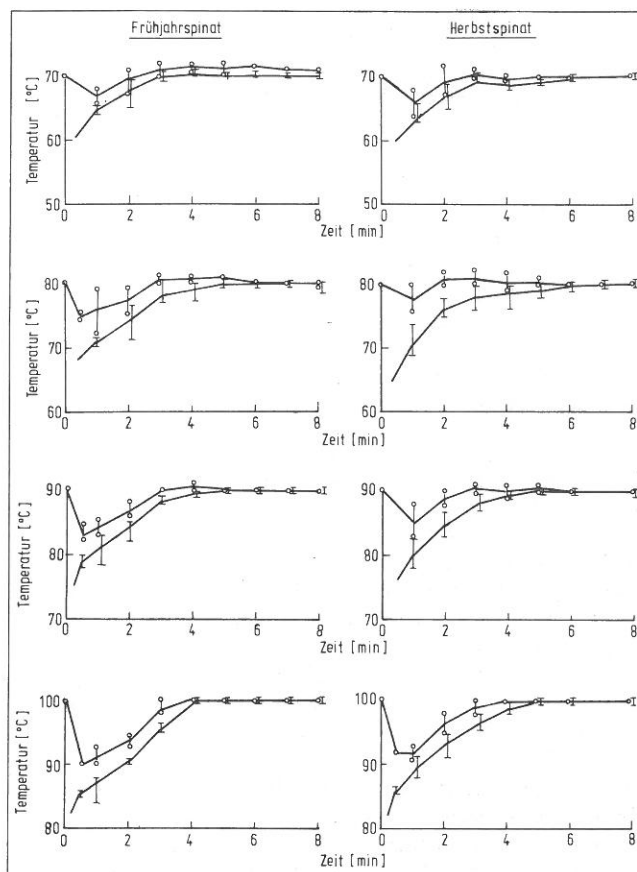


Abb. 2 Temperaturverlauf im Behandlungswasser und Spinat (o = Behandlungswasser, I = Spinat)

Aus dem Temperaturverlauf geht hervor, dass die Temperatur im Behandlungswasser zunächst um etwa 5 bis 10°C absinkt (bei höheren Temperaturen etwas deutlicher ausgeprägt), dann jedoch rasch die ursprüngliche Behandlungstemperatur erreicht wird. Die Temperatur im Spinat steigt innerhalb einer Minute bis auf etwa 10°C unter die gewählte Wassertemperatur an, nähert sich dann aber asymptotisch dieser Temperatur an. Das heisst, die Temperatursteigerungsrate nimmt mit zunehmender Zeit stark ab. Dies muss bei der Versuchsauswertung im Hinblick auf die thermische Belastung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, speziell hinsichtlich unterschiedlicher Zeiten bei konstanter Behandlungstemperatur berücksichtigt werden. Der Vergleich der Kurven für Frühjahr- und Herbstspinat zeigt einen nahezu übereinstimmenden Kurvenverlauf, die maximale Abweichung der entsprechenden Versuche in bezug auf die Temperatur liegt bei etwa 3°C.

Während des Abtropfvorganges, jeweils eine Minute nach der thermischen Behandlung bei allen Versuchen, sinkt die Temperatur im Spinat um zwischen 2 und 3°C ab. Dieser Temperaturabfall liegt somit praktisch im Bereich der Temperaturschwankungen des Gutes während des Haltens der Behandlungstemperatur, und die Abtropfzeit muss somit der eigentlichen Behandlungszeit hinzugerechnet werden.

Die Kühlung erfolgt nahezu schlagartig. Die Temperatur fällt innerhalb weniger Sekunden auf Temperaturen ab, bei denen

**Tab. 1 Kombination der Prozessbedingungen und Bezeichnung der Einzelversuche bei Frühjahr-Spinat**

Versuchs- bezeichnung	Temperatur °C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7
		Behandlungszeit min							
1	70	0	—	(2)	3	5	9	17	33
2	80	0	(1,5)	(2)	3	5	9	17	—
3	90	0	(1,5)	(2)	3	5	9	17	—
4	100	0	(1,5)	(2)	(3)	5	9	—	—

**Tab. 2 Kombination der Prozessbedingungen und Bezeichnung der Einzelversuche bei Herbstspinat**

Versuchs- bezeichnung	Temperatur °C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8
		Behandlungszeit min								
5	70	0	—	(2)	3	4	5	7	9	17
6	80	0	(1,5)	(2)	3	4	5	7	9	17
7	90	0	(1,5)	(2)	3	4	5	7	9	17
8	100	0	(1,5)	(2)	(3)	4	5	7	9	17

thermisch bedingte Veränderungen im Spinat praktisch auszuschliessen sind. Nach rund einer Minute liegt die Temperatur dann bei wenigen Grad C über der Kühlwassertemperatur, also im Bereich etwa von 12 bis 16 °C.

Somit ergeben sich bei Berücksichtigung dieser Sachverhalte die in **Tab. 1** und **2** zusammengefassten Kombinationen der Prozessbedingungen.

Die Versuchsbezeichnung 1.0 bedeutet hierhin unbehandelter Spinat. Entsprechend der Versuchsbezeichnung 3.2 ist eine Behandlung des Frühjahr-Spinates bei 90 °C während einer Zeit von 2 Minuten zu verstehen, wobei sich die Behandlungszeit aus einer Minute Aufenthaltszeit im Wasser und einer Minute Abtropfzeit zusammensetzt. Der Wert 2 ist eingeklammert, um auszudrücken, dass die Behandlung zwar genau 2 Minuten dauerte, die Temperatur von 90 °C in Folge der Kürze der Behandlung jedoch nicht ganz erreicht wurde.

#### Dank

Für die gewissenhafte Durchführung der thermischen Behandlungen danken wir den **Herren Bucher** und **Tirtohusodo** sehr herzlich.

#### Literatur

- 1 SISTRUNK, W. A. und OSBORNE, L. ., Osborne Arkansas Farm Res., 21 (1972) 4, 11, 21, 4 (1972)
- 2 ACHTZEHN, M. K. und HAWAT, H., Nahrung, 15, 527 (1971)
- 3 RICHTER, E. und HANDKE, S., Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 153, 31 (1973)