

ZUM EINFLUSS DES PARTIALDRUCKS VERSCHIEDENER  
GASKOMPONENTEN DER LAGERATMOSPHERE AUF DEN  
ASCORBINSÄUREGEGHALT

(The effect of different partial pressures of CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> in the storage atmosphere on the ascorbic acid content of fruits and vegetables)

F. BANGERTH  
(Stuttgart-Hohenheim)

ABSTRACT

Fruits and vegetables stored under hypobaric conditions (LPS) had higher, those stored in CA lower ascorbic acid contents than fruits kept in refrigerated stores. The reasons for this was investigated. It could be shown that ethylene had no effect on ascorbic acid content of apples and red currants stored under hypobaric pressure, and it was concluded that the reduced partial pressure of oxygen was responsible for the positiv effect of LPS storage on ascorbic acid content. The addition of CO<sub>2</sub> in a concentration of 0,5% did not affect the ascorbic acid content of fruits and vegetables stored in LPS. 5,0% CO<sub>2</sub>, however, reduced the ascorbic acid content under these conditions considerably and the higher CO<sub>2</sub> concentration in CA stores, therefore, were assumed to be responsible for the reduction in ascorbic acid content of CA stored fruits and vegetables.

Vitamin-C ist einer der wesentlichsten qualitätsbestimmenden Inhaltsstoffe von Früchten und darüberhinaus auch von zahlreichen Gemüsearten. Entsprechend dieser Bedeutung wurde der Einfluß zahlreicher Anbaumaßnahmen und Umweltfaktoren auf den Ascorbinsäuregehalt untersucht (Kessler, 1939; Hamner et al., 1942; Matzner, 1963, 1976; Arndt, 1974; u.a.). Wesentlich weniger intensiv waren die Versuche, die Bedeutung der verschiedenen Lagerfaktoren für den Ascorbinsäuregehalt von gelagertem Obst und Gemüse aufzuklären, obwohl die Art der Lagerung den Vitamin-C-Gehalt stärker verändern kann als viele Anbaumaßnahmen. Die meisten Untersuchungen in dieser Richtung zeigen zumindest bei längerer Lagerdauer einen erheblichen Verlust an Vitamin-C, wobei vorübergehend eine Zunahme, vor allem zu Beginn der Lagerperiode, beobachtet werden kann (Gerber & Bussmann, 1958; Schreiber et al., 1958; Eheart & Odland, 1972). Sowohl bei dieser vorübergehenden Zunahme, als auch bei der später allgemein zu beobachtenden Abnahme, spielt die Temperatur eine dominierende Rolle (Buchloh, 1957; Franke, 1957; Schlottmann et al., 1961; Schuphan, 1961; Apeland, 1973). Ist damit der Einfluß der Temperatur auf den Ascorbinsäureabbau im Lager noch relativ gut bekannt, so ist die Literatur über den Einfluß der Partialdrucke der an der Lageratmosphäre beteiligten Gase

noch sehr spärlich. Zwar konnten Gerber & Bussmann (1958) feststellen, daß eine Lagerung von Äpfeln in kontrollierter Atmosphäre (CA) den Vitamin-C-gehalt der Früchte stärker reduziert als eine normale Kühllagerung, sie stellten jedoch keine weiteren Untersuchungen über die Ursache dieses 'CA-Effektes' an. So bleiben nur die Versuche von Thornton (1947), McGill et al. (1966) und Delaporte (1971), die den Einfluß des CO<sub>2</sub>- bzw. O<sub>2</sub>-Gehaltes der Lageratmosphäre auf den Vitamin-C-Gehalt untersuchten. Es ist jedoch schwer aus den Untersuchungsergebnissen dieser Autoren Rückschlüsse auf Verhältnisse in einem normalen CA-Lager zu ziehen. So verwendete z.B. Delaporte in seinen Versuchen mit Äpfeln die ungewöhnlich hohe Lagertemperatur von 15°C und Thornton setzte CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ein, die in ihrer Mehrzahl weit über den im CA-Lager gebräuchlichen Werten liegen. Aufgabe dieser Untersuchungen sollte es deshalb sein, den Einfluß verschiedener Partialdrucke von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf den Ascorbinsäuregehalt verschiedener Frucht- und Gemüsearten im Lager genauer zu untersuchen. Dabei sollten nur solche Partialdrucke verwendet werden, die üblicherweise auch in den verschiedenen Lagerarten auftreten. Da eine genaue Kontrolle des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdrucks in einem Kühl- bzw. CA-Lager nicht möglich ist, wurde für diese Versuche das Verfahren der Lagerung unter reduziertem Druck (LRD) gewählt (Burg & Burg, 1966, Bangerth, 1973), da hiermit eine schnelle Einstellung und Kontrolle der beteiligten Gase möglich ist.

## MATERIAL UND METHODE

In die Versuche einbezogen wurden als Früchte Äpfel und Johannisbeeren, sowie als Gemüse Petersilie und Ackersalat. Alle Versuche wurden bei einer Lagertemperatur von 2–3°C durchgeführt. Die Lagerung erfolgte in allen Fällen in 20 l Exsikkatoren und wurde zweimal mit Lagergut verschiedener Ernten wiederholt. Alle Lagervarianten die 21% O<sub>2</sub> enthielten wurden in der Weise durchgeführt, daß mit Hilfe einer Vakuumpumpe ständig Luft mit einer relativen Feuchte von ca. 95% durch den Exsikkator gesaugt wurde. Die Luftgeschwindigkeit wurde dabei so einreguliert, daß keine Anreicherung von CO<sub>2</sub> über 0,04% und von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> über 0,1 ppm hinaus erfolgte. Die Lagerung unter reduziertem Druck wurde in einem Lagersystem durchgeführt, das ausführlich bei Bangerth (1973) beschrieben wurde. Da alle diese LRD-Versuche bei einem Gesamtdruck von 0,1 atm erfolgten, betrug der Sauerstoffpartialdruck  $0,21 \times 0,1 = 0,021$ , was äquivalent 2,1% O<sub>2</sub> in einem CA-Lager wäre. Entsprechend reduzierten sich die Partialdrucke der anderen an der Lageratmosphäre beteiligten Gase, z.B. CO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ebenfalls auf 1/10. Bei den Lagervarianten mit 0,5 bzw. 5,0% CO<sub>2</sub> wurde dem Luftstrom der die 'LRD-Exsikkatoren' durchströmte soviel CO<sub>2</sub> aus einer Stahlflasche

beigemischt, daß nach der Reduktion des Gesamtdrucks die erwünschte CO<sub>2</sub>-Konzentration erreicht wurde. Auf diese Weise wurde eine ständig gleichmäßige Luftzusammensetzung im Lagerbehälter erreicht, die mit Hilfe eines Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor überwacht wurde. Um die Wirkung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf den Ascorbinsäuregehalt zu testen wurden einmal 100 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in den Luftstrom eines unter Normaldruck ventilierten Exsikkators eingeleitet, d.h. also bei 21% O<sub>2</sub>, und das andere Mal 3000 ppm bei reduziertem Druck, also bei 2,1% O<sub>2</sub>.

Für die Ascorbinsäurebestimmungen wurden stets 10 g des Materials (Blätter ohne Stiel bei Petersilie und Ackersalat, Fruchtfleisch ohne Schale bei Äpfeln) in 50 ml 2%iger meta-Phosphorsäure homogenisiert, in 100 ml Meßflaschen überführt und mit meta-Phosphorsäure aufgefüllt. Anschließend wurde durch ein Faltenfilter abfiltriert und die Ascorbinsäure mit Hilfe der Tillman'schen Dichlorphenol-Indophenolmethode (Franke, 1955) titriert. Bei Extrakten die durch Anthocyane rot gefärbt waren (z.B. bei Johannisbeeren), wurden Aliquote vor der Titration durch eine Säule mit einem stark sauren Kationenaustauscher in der H-Form geschickt und die Säule mit meta-Phosphorsäure nachgewaschen. Durch diese Maßnahme gelang es, die bei der Titration störenden Anthocyane zu entfernen, ohne den Ascorbinsäuregehalt der Lösung zu beeinflussen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bereits in früheren Versuchen (Bangerth, 1973, 1974; Streif, 1974) konnte gezeigt werden, daß eine Lagerung von Petersilie, Äpfeln oder Birnen unter 'LRD-Bedingungen' zu einem höheren Ascorbinsäuregehalt zum Zeitpunkt der Auslagerung führt als eine Lagerung im normalen Kühllager oder gar im CA-Lager. Die Ursachen für diesen 'LRD-Effekt' waren zu diesem Zeitpunkt jedoch unbekannt. Im Vergleich zum Kühllager ist bei LRD sowohl der O<sub>2</sub>- als auch der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdruck, im Vergleich zum CA-Lager im wesentlichen der CO<sub>2</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdruck reduziert. Da zumindest theoretisch gute Gründe für eine Beeinflussung des Ascorbinsäuregehaltes durch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bestehen (Bangerth, 1973) wurde zunächst die Frage untersucht, ob die Ascorbinsäure konservierende Wirkung des LRD-Lagers auf dem reduzierten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdruck beruht. Dazu wurden Apfel Früchte der Sorte Golden Delicious und Johannisbeeren unter den folgenden vier Bedingungen gelagert.

- I) 2–3°C, Normaldruck
- II) 2–3°C, Normaldruck + 100 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- III) 2–3°C, 0,1 atm Gesamtdruck
- IV) 2–3°C, 0,1 atm Gesamtdruck + 3000 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Wie die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, hatte die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Zugabe weder

Tabelle 1. Ascorbinsäuregehalt (mg/100 g Frischsubstanz) von Golden Delicious Früchten nach einer Lagerung unter verschiedenen O<sub>2</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Konzentrationen

Analysenzzeitpunkt	Lagervariante (s. Text)			
	I	II	III	IV
10.10.1973 (Zeitpunkt der Ernte)	10,4	10,4	10,4	10,4
18. 1.1974	6,9	6,7	8,3	8,3
15. 2.1974	5,0	4,9	7,9	8,2

unter Normaldruck (21% O<sub>2</sub>) noch unter reduziertem Druck (2,1% O<sub>2</sub>) einen beschleunigenden Effekt auf den Ascorbinsäureabbau. Versuche mit zwei Johannisbeersorten führten zu ähnlichen Ergebnissen (Abb. 1). Die hemmende Wirkung einer LRD-Lagerung auf den Ascorbinsäure-Abbau, die auch in diesen Versuchen wieder bestätigt wurde (vergl. die Varianten I und III aus Tab. 1 und Abb. 1), beruht also nicht auf dem reduzierten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdruck sondern sehr wahrscheinlich auf der geringen O<sub>2</sub>-Konzentration. Dies stünde auch in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Delaporte (1971), der bei Lagerung von Äpfeln in O<sub>2</sub>-Konzentrationen von 0–100% (allerdings bei 15°C) eine Hemmung des Ascorbinsäureabbaues mit abnehmendem O<sub>2</sub>-Anteil an der Lageratmosphäre fand.

Damit aber scheidet C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auch als Ursache für den reduzierten Ascorbinsäuregehalt CA-gelagerter Früchte aus, und da auch die O<sub>2</sub>-Konzentration hier nicht sehr verschieden von der in einem LRD-Lager ist, bleibt als Ursache nur der erhöhte CO<sub>2</sub>-Gehalt. Um dies näher zu untersuchen wurden Früchte der Apfelsorten Ontario und Granny Smith unter den folgenden Bedingungen gelagert, und nach der Auslagerung ihr Ascorbinsäuregehalt untersucht.

- V) 2–3°C, Normaldruck
- VI) 2–3°C, 0,1 atm Gesamtdruck
- VII) 2–3°C, 0,1 atm Gesamtdruck + 0,5% CO<sub>2</sub>
- VIII) 2–3°C, 0,1 atm Gesamtdruck + 5,0% CO<sub>2</sub>

Tabelle 2 zeigt, neben dem auch hier wieder deutlich zu beobachtenden 'LRD-Effekt', daß eine auf 0,5% erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration keine wesentlichen Abweichungen im Ascorbinsäuregehalt gegenüber der Variante VI mit der gleichen O<sub>2</sub>-Konzentration hervorruft. Wird die CO<sub>2</sub>-Konzentration aber auf 5,0% erhöht, so ist zumindest bei Ontario eine sehr deutliche Reduktion des Ascorbinsäuregehaltes zum Ende der Lagerzeit erkennbar, die sogar noch unter die Werte der Kontrollvariante (V) mit 21% O<sub>2</sub> führt. Die Differenz ist bei Granny Smith zwar absolut gesehen sehr viel geringer, auf Grund des niedrigen Ausgangswertes aber, relativ gesehen, in der gleichen Größenordnung.

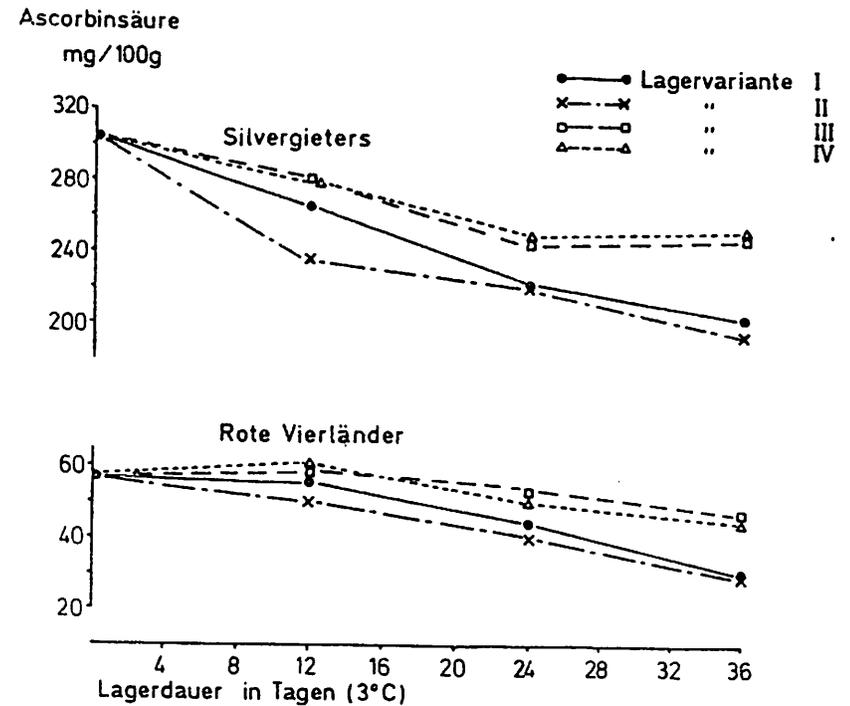


Abb. 1. Verlauf des Ascorbinsäuregehaltes von Johannisbeeren während einer Lagerung unter verschiedenen O<sub>2</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdrücken der Lageratmosphäre.

Tabelle 2. Ascorbinsäuregehalt (mg/100 g Frischsubstanz) von Ontario- bzw. Granny Smith Apfelsorten nach einer Lagerung unter verschiedenen O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen

Sorte	Lagerdauer	Lagervariante (s. Text)			
		I	II	III	IV
Ontario					
erster Versuch	100 Tage	18,1	20,2	19,0	12,7
zweiter Versuch	153 Tage	13,3	15,5	14,4	8,4
Granny Smith					
erster Versuch	85 Tage	4,2	5,4	5,5	3,5
zweiter Versuch	100 Tage	4,2	4,9	4,5	3,7

Um zu sehen ob diese Wirkung einer stark erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentration auf den Ascorbinsäuregehalt verallgemeinert werden kann, wurde der gleiche Versuch mit Ackersalat und Petersilie durchgeführt. Die Ergebnisse, die

jeweils Mittelwerte aus zwei Versuchen darstellen, können den Abbildungen 2. und 3. entnommen werden. Auch bei diesen beiden Lagerprodukten zeigt sich wieder die positive Wirkung einer LRD-Lagerung, d.h. also des reduzierten  $O_2$ -Partialdrucks, auf den Ascorbinsäuregehalt. Zugabe von 0,5%  $CO_2$  bringt im Vergleich zu LRD keine wesentliche Veränderung des Ascorbinsäureverlaufs. 5,0%  $CO_2$  führen dagegen schon nach relativ kurzer Lagerzeit zu einer deutlichen Abnahme des Ascorbinsäuregehaltes. Die Verhältnisse sind hier also ganz ähnliche wie bei den Versuchen mit Äpfeln, die Unterschiede zu Ende der Lagerzeit aber noch wesentlich größer. Damit können die Ergebnisse von Thornton (1947) bestätigt werden, der eine deutlich schnellere Abnahme des Ascorbinsäuregehaltes bei Bananen fand, die in  $CO_2$ -Konzentrationen von 5, 8 und 16% gelagert wurden. Thornton führte seine  $CO_2$ -Versuche mit normaler Luft, also ca. 21%  $O_2$  durch. Die hier beschriebenen Versuche mit Äpfeln, Ackersalat und Petersilie zeigen, daß diese  $CO_2$ -Wirkung auch bei  $O_2$ -Konzentrationen wie sie im CA-Lager vorkommen beobachtet werden kann. Die erhöhte  $CO_2$ -Konzentration ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit verantwortlich für die von Gerber & Bussmann

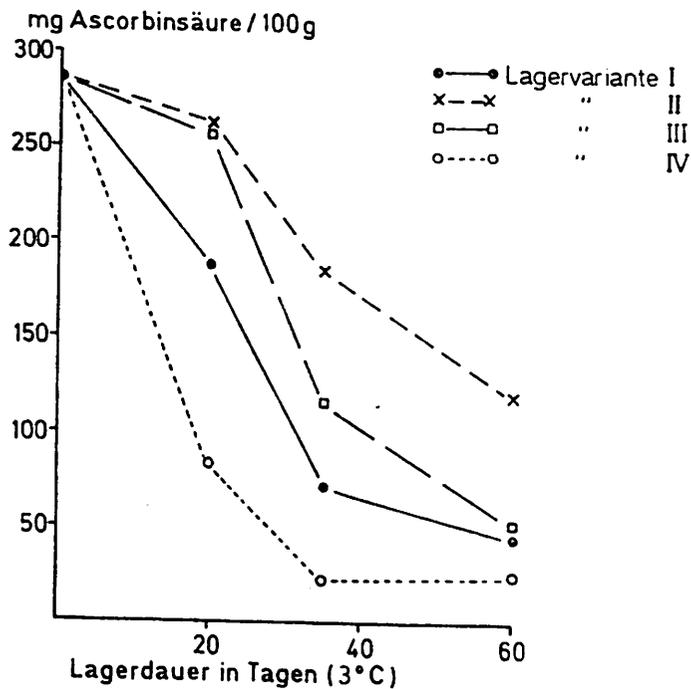


Abb. 2. Verlauf des Ascorbinsäuregehaltes von Petersilie während einer Lagerung unter verschiedenen  $O_2$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen.

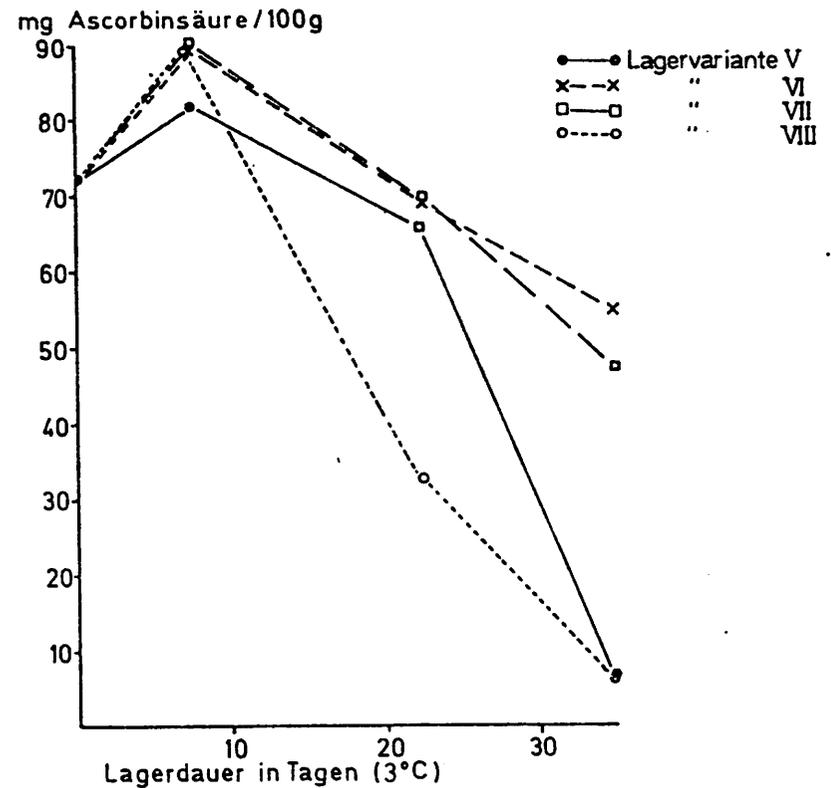


Abb. 3. Ascorbinsäuregehalt von Ackersalat, der unter verschiedenen  $O_2$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen gelagert wurde.

(1958), sowie Bangerth (1973) beobachtete beschleunigte Abnahme des Ascorbinsäuregehaltes CA-gelagerter Früchte.

Da 0,5%  $CO_2$  noch keine, 5,0% aber in dieser Hinsicht bereits sehr nachteilige Folgen hatten, muß man annehmen, daß eine CA-Lagerung sich um so stärker qualitätsmindernd auswirkt je höher die  $CO_2$ -Konzentration ist. Es wäre deshalb wünschenswert in weiteren Versuchen festzustellen, ab welchem Limit der  $CO_2$ -Konzentration dieser beschleunigte Ascorbinsäure-Abbau beginnt. Möglicherweise wären dann Überlegungen angebracht, ob eine Steigerung der  $CO_2$ -Konzentration im CA-Lager über dieses Limit hinaus noch empfohlen werden kann, wenn das allgemeine Lagerergebnis dadurch u.U. nur noch relativ geringfügig verbessert werden sollte.

Wünschenswert wären darüberhinaus Untersuchungen über die Wirkungsweise dieses 'CO<sub>2</sub>-Effekts'. Da der Ascorbinsäuregehalt das Ergebnis sowohl einer Neusynthese als auch von Abbauvorgängen darstellt, besteht die Mög-

lichkeit, daß CO<sub>2</sub> im Lager sowohl die Synthese als auch den Abbauprozess beeinflußt. Erste Hinweise könnte man hier möglicherweise durch die gleichzeitige Bestimmung von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure während der Lagerung unter niedrigen und hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrucken bekommen. Diese Bestimmung würde darüberhinaus auch noch Hinweise auf den Einfluß des CO<sub>2</sub> auf den Gesamtvitamin-C-gehalt geben.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Ursachen für den unterschiedlichen Einfluß einer CA- und einer LRD-Lagerung auf den Ascorbinsäuregehalt von Äpfeln, Johannisbeeren, Petersilie und Ackersalat untersucht. Nach Variation des Äthylen-, Sauerstoff- und Kohlendioxidgehaltes der Lageratmosphäre zeigte sich, daß eine Reduktion des O<sub>2</sub>-Partialdrucks den Ascorbinsäure-Gehalt des Lagergutes erhöht, eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration auf 5,0% den Ascorbinsäure-Gehalt aber deutlich reduziert. Äthylen hatte unter diesen Bedingungen keinen Effekt auf LRD-gelagerte Äpfel und Johannisbeeren. Die unterschiedliche Konzentration von CO<sub>2</sub> im CA- bzw. LRD-Lager dürfte deshalb für die unterschiedliche Reaktion des Ascorbinsäure-Gehaltes in diesen beiden Lagertypen verantwortlich sein.

## DANKSAGUNGEN

Der DFG sei für die Unterstützung dieser im Sonderforschungsbereich 142, Ernährungsphysiologische Qualität in landwirtschaftlichen Produkten, entstandenen Arbeit gedankt.

Besonderer Dank gilt auch Frau H. Wisser für die sorgfältige technische Assistenz.

## LITERATUR

- Apeland, J. (1973). Lageringstudie av persille. Unveröffentl. Ergebnisse.
- Arndt, K. (1974). Der Einfluß der Temperatur auf den Vitamin-C-Gehalt in Rosenkohl. *Angew. Botanik* 48: 125-136.
- Bangerth, F. (1973). Zur Wirkung eines reduzierten Drucks auf Physiologie, Qualität und Lagerfähigkeit von Obst-, Gemüse und Schnittblumen. *Die Gartenbauwissenschaft* 38: 479-508.
- Bangerth, F. (1974). Hypobaric storage of vegetables. *Acta Horticulturae* 38: 23-32.
- Bucfiloh, G. (1957). Zur Entstehung von Fleischverbräunungen bei Äpfeln. *Gartenbauwissenschaft* 22: 449-479.
- Burg, S.P. & Burg, E.A. (1966). Fruit storage at subatmospheric pressures. *Science* 153: 314-315.
- Delaporte, N. (1971). Influence de la teneur en oxygène des atmosphères sur le taux d'acide ascorbique des pommes au cours de leur conservation. *Lebensmittel-Wiss. und Technol.* 4: 106-112.

- Eheart, M.S. & Odland, D. (1972). Storage of fresh broccoli and green beans. *J. Amer. Dietet. Assoc.* 60: 402-406.
- Franke, W. (1955). Ascorbinsäure. In: *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Bd. II, pp. 100-101. Springer-Verlag, Berlin, 1955.
- Franke, W. (1957). Der Vitamin-C-Gehalt von Pflanzen in Abhängigkeit von der Temperatur und das Verhältnis Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure unter besonderer Berücksichtigung gelagerter Kartoffeln. *Planta* 49: 345-388.
- Geber, H. & Bussmann, A. (1958). Der Verlauf des Vitamin-C-Gehaltes während der Lagerung. *Mitt. aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 49: 192-200.
- Hamner, K.C., Lyon, C.B. & Hamner, C.L. (1942). Effect of mineral nutrition on the ascorbic acid content of the tomato. *Botanical Gazette* 103: 586-616.
- Kessler, W. (1939). Über den Vitamin-C-Gehalt deutscher Apfelsorten und seine Abhängigkeit von Herkunft, Lichtgenuß, Düngung, Dichte des Behangs und Lagerung. *Gartenbauwissenschaft* 13: 613-628.
- Matzner, F. (1963). Einfluß der Düngung auf den Vitamin-C-Gehalt bei Äpfeln. *Erwerbsobstbau* 5: 2-4.
- Matzner, F. (1976). Vitamin-C-Gehalt in Früchten der Schattenmorelle. *Erwerbsobstbau* 18: 83-86.
- McGill, J.N., Nelson, A.J. & Steinberg, M.P. (1966). Effects of modified storage atmospheres on ascorbic acid and other quality characteristics of spinach. *Journ. Food Sci.* 31: 510-517.
- Schlottmann, H., Mühlendyck, E. & Schuphan, W. (1961). Wertstoffverluste bei Gemüse und Obst zwischen Ernte und Verzehr. *Di. Lebensmittel Rdsch.* 57: 270-276.
- Schreiber, J.S. & Highlands, M.E. (1958). A study of the biochemistry of irradiated potatoes stored under commercial conditions. *Food Research* 23: 464-472.
- Schuphan, W. (1961). Zur Qualität der Nahrungspflanzen. BLV Verlagsgesellschaft, München, 1961.
- Streif, J. (1974). Die Wirkung einer Lagerung unter reduziertem Druck (LRD) auf physiologische Reifemerkmale und Veränderungen einiger Inhaltsstoffe von Birnen- und Tomatenfrüchten. Diss. Hohenheim.
- Thomton, N.C. (1974). Factors influencing vitamin C content of asparagus, banana, and seedlings of garden pea during growth or in storage. *Contrib. Boyce Thompson Inst.* 14: 295-304.