



Grundlagen der Sterilisation

Auszug aus Diplomarbeit von Jens Schütt zum Thema „Untersuchung zur Optimierung eines neuen Hydroklaven – Sterilisationssystems in der Lebensmittelkonservenindustrie und Vergleich mit den bereits auf dem Markt befindlichen Autoklavierungssystemen im Hinblick auf ökonomische und sensorische Gesichtspunkte“ erstellt an der Hochschule Bremerhaven.

Grundlagen der Sterilisation

Inhalt

Inhalt	2
1. Allgemeines zur Sterilisation	3
2. Definition Sterilisieren und Pasteurisieren	4
3. Ursachen des Mikroorganismetodes durch Hitzeeinwirkung	5
4. Kinetik der Inaktivierung der Mikroorganismen beim Sterilisieren	6
4.1. Der D-Wert	7
4.2. Temperatur-Todzeit-Kurve	9
4.3. Der z-Wert	9
4.4. Der Q₁₀-Wert	10
5. Beschreibung der Hitzeabtötung bei zeitlich veränderlichen Temperaturen	12
5.1. Der F-Wert	13
6. Auswirkung der Hitzebehandlung auf die Inhaltsstoffe der Lebensmittel	16
6.1. Kinetik des Abbaus von Inhaltsstoffen	17
6.1.1. Der C _r -Wert	17
6.1.2. Berechnung des Abbaus von Inhaltsstoffen	18
6.2. Garen	19
6.2.1. Probleme beim Garen bzw. Kochen	19
6.2.2. Parameter und Veränderungen beim Garen	19
6.2.3. Mechanismen und Veränderungen beim Garen	20
6.2.4. Physikalische Veränderungen beim Garen	21
7. Wärmedurchgang in Konservendosen bei der Sterilisation	22
8. Qualitätsveränderungen	23

Grundlagen der Sterilisation

1. Allgemeines zur Sterilisation

Die empirische Anwendung von Wärme zu Konservierungszwecken ist bereits aus der Antike überliefert. So berichtet der römische Schriftsteller PLINIUS (23 bis 79), daß in Kreta Weine vor dem Schiffstransport erhitzt und dadurch haltbar gemacht wurden. Das Prinzip der Konservenherstellung beruht auf den ersten Versuchen des Franzosen APPERT, der im Jahre 1810 seine Erfahrungen über die Hitzesterilisation von Lebensmitteln veröffentlichte. Die nach dem französischen Naturforscher LOUIS PASTEUR (1822 bis 1895) benannte Pasteurisation und Sterilisation gehören zu den wichtigsten Verfahren der jüngeren Zeit. Die systematische Erforschung der Grundlagen der thermischen Abtötung von Mikroorganismen begann erst nach 1920. Die Arbeiten wurden vor allem durch die amerikanische Konservenindustrie und durch die großtechnische Einführung der Milchpasteurisation gefördert. Das Einbeziehen von mathematischen Methoden brachte wesentliche Fortschritte in der Erforschung der theoretischen Grundlagen.

Es gibt in der Praxis zahlreiche Prozesse, die ständig weiterentwickelt werden, bei denen Wärme zur Konservierung von Nahrungsmitteln angewendet wird. Während Kochen, Braten und Backen seit langer Zeit bewährte Methoden zur Zubereitung und indirekter Haltbarmachung von Lebensmitteln sind, ist das Pasteurisieren von Milch, Wein, Bier und anderen Getränken im großtechnischen Maßstab erst in diesem Jahrhundert durch die Entwicklung von Durchlauferhitzern verwirklicht worden. So wurde auch die Konservenherstellung durch die Einführung von Autoklaven gefördert. Die Anwendung des HTST-Verfahrens, moderne Rotationsautoklaven und kontinuierlich arbeitende hydrostatische Sterilisatoren ermöglichen die Herstellung qualitativ hochwertiger und langfristig haltbarer Lebensmittelkonserven in großen Mengen und unter ökonomisch günstigen Bedingungen.

Bei Anwendung entsprechend hoher Temperaturen und ausreichender Erhitzungszeiten lassen sich alle in einem Lebensmittel vorhandenen Mikroorganismen, auch die hitzeresistenten Bakteriensporen, sicher abtöten. Gleichzeitig werden durch die Wärmebehandlung die natürlichen Enzyme inaktiviert und damit nachteilige enzymatische Abbauprozesse verhindert. Empfindliche Nahrungsmittel können nur begrenzt einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden, da sonst unerwünschte Veränderungen auftreten. Ebenso wird aus wirtschaftlichen Gründen ein Minimum der Wärmebehandlung angestrebt. Das alles setzt eine genaue Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten bei der Hitzeabtötung sowie deren Abhängigkeit von äußeren Faktoren und Kenntnis der Hitzeresistenz von Mikroorganismen voraus.

Die Ursache für die thermische Abtötung von Mikroorganismen ist eine Enzyminaktivierung. Sie hängt von zahlreichen Faktoren ab. Neben der spezifischen Hitzeresistenz der Mikroorganismenarten und ihrer verschiedenen morphologischen Stadien sind Temperaturhöhe und Erhitzungszeit die wichtigsten Parameter. Weiterhin spielen u.a. der physiologische Zustand der Mikroorganismenzellen und die chemische und physikalische Beschaffenheit des Mediums, in dem die Erhitzung erfolgt, eine große Rolle.

Grundlagen der Sterilisation

2. Definition Sterilisieren und Pasteurisieren

Sterilisation und Pasteurisation hermetisch verschlossener Behältnisse bezwecken Keimabtötung; die Temperaturregime sind auf diese Zielsetzung abgestimmt. Des Weiteren findet eine Inaktivierung aller Enzyme bei Temperaturen über 100°C statt. Die Haltbarkeit des sterilisierten Produktes ist nur noch durch chemischen Verderb begrenzt. Befindet sich in der Dose jedoch rohes Material, so findet in allen Fällen auch ein Garen des Inhaltes statt, da die Gartemperatur immer überschritten wird.

Beim Sterilisieren treten gegenüber üblichen Garprozessen ungleich höhere thermische Belastungen des Doseninhaltes auf (105...121°C), die auch zu stärkeren Veränderungen führen. So wird in der Regel der Wasseraustritt erhöht, artspezifische Geschmacks- und Geruchsnoten abgebaut, neue Geschmacksnoten ausgebildet, und die Textur wird beeinträchtigt.

Diese Effekte können durch abgewandelte Temperatur- und Zeit-Verläufe beeinflusst werden.

Es werden folgende Sterilitätsbegriffe unterschieden:

- Biologische ("absolute") Sterilität
Abwesenheit aller lebensfähigen Formen von Mikroorganismen, sowie völliges Inaktivieren aller Enzyme
- Bakteriologische Sterilität
Abwesenheit aller lebensfähigen Formen von Mikroorganismen. Die Enzyme werden nur teilweise inaktiviert.
- Praktische ("commercial") Sterilität
Abwesenheit aller lebensfähigen pathogenen und toxinbildenden Mikroorganismen, sowie aller verderbniserregender Mikroorganismen. Inaktivieren solcher Enzyme, die das Lebensmittel unter normalen Lagerbedingungen und während der normalen Lagerdauer verändern (= biologische Stabilität).

In der Lebensmitteltechnik wird vorwiegend die "Praktische Sterilität" verwendet. Bei (schwach) sauren Lebensmitteln können noch lebende Sporen vorhanden sein, die jedoch nicht auskeimen.

Grundlagen der Sterilisation

3. Ursachen des Mikroorganismen-todes durch Hitzeinwirkung

Es gibt verschiedene Theorien über den Mechanismus der Abtötung von Mikroorganismen unter Hitzeinwirkung. In erster Linie ist die irreversible Proteindenaturierung als Ursache anzugeben. Proteine sind in vielfältiger Hinsicht Träger des Lebens, sie wirken z.B. in Form der Enzyme als lebenswichtige Katalysatoren des Stoffwechsels. Eine Zerstörung führt in der Regel zum Zelltod.

Die Denaturierung der Proteine durch Hitze oder chemische Einflüsse beruht auf der Zerstörung ihrer Struktur.

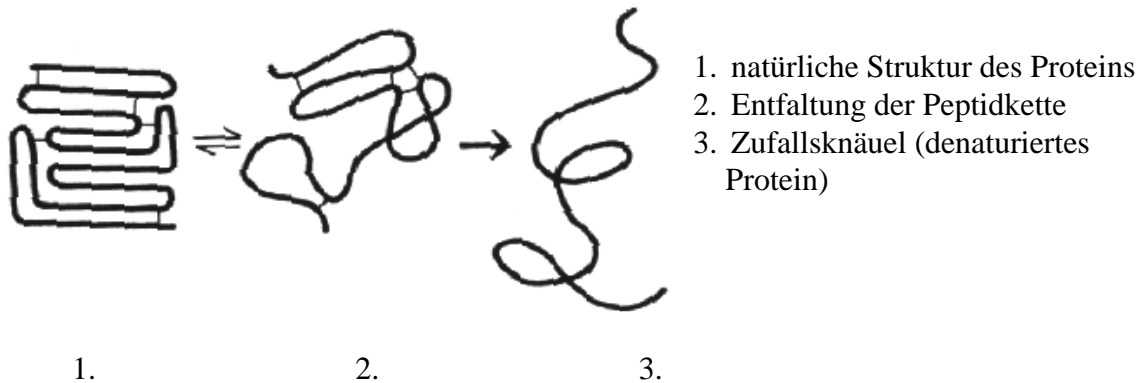


Abbildung 1: Schema der Proteindenaturierung (nach RAPOPORT)

Grundlagen der Sterilisation

4. Kinetik der Inaktivierung der Mikroorganismen beim Sterilisieren

Betrachtet wird eine homogene Suspension von Mikroorganismen, die auf Letaltemperatur erhitzt wird. Bei Vernachlässigung der Aufheiz- und Abkühlphase erfolgt die Abtötung nach einem halblogarithmischen Gesetz.

Differentialgleichung für den Abtötungsvorgang bei konstanter Temperatur T :

$$\frac{dN}{dt} = \dot{N} = -k * N$$

\dot{N} : Abtötungsgeschwindigkeit

k : Geschwindigkeitskonstante in s⁻¹

N: Anzahl der arteigenen, lebensfähigen Mikroorganismen oder Sporen
pro Volumen oder Masseneinheit des Gutes zum Zeitpunkt t

Durch Integration ergibt sich:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -k \int_0^t dt$$

N₀ : Anfangskeimgehalt zur Zeit t = 0

Nach der Integration ergibt sich:

$$\ln \frac{N_0}{N} = +k * t$$

Umgeformt ergibt sich:

$$\lg \frac{N_0}{N} = + \frac{k}{2,303} * t$$

$$\log \frac{N_0}{N} = \frac{t}{D}$$

D : Dezimalreduktionszeit in s

Grundlagen der Sterilisation

4.1. Der D-Wert

Der konstante Faktor $2,303/k$ wird mit dem Buchstaben D abgekürzt.

D ist eine charakteristische Größe für die Hitzeempfindlichkeit von Mikroorganismen und wird als D-Wert bezeichnet.

Der D-Wert gibt die Zeit an, die erforderlich ist, um bei einer konstanten, letalen Temperatur T die Keim- oder Sporenzahl auf 1/10 des Anfangswertes zu vermindern.

Er ist abhängig von:

- Art der Mikroorganismen
- Entwicklungsstand der Mikroorganismen
- Milieu
- Temperatur

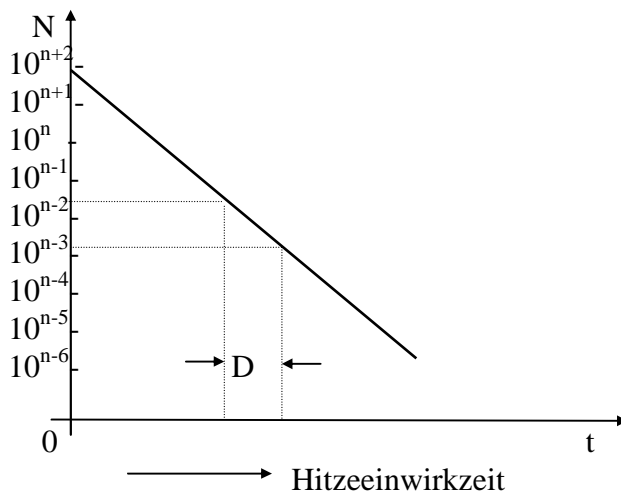


Abbildung 2: Graphische Darstellung der Überlebenskurve

Daraus folgt:

- Die Zahl der überlebenden Mikroorganismen, die einer Erhitzung unterworfen werden, ist umso geringer, je kleiner die Anfangskeimzahl ist. Daher muss der Keimgehalt des zu sterilisierenden Rohstoffes so klein wie möglich gehalten werden. Dieses wird durch eine effektive Betriebshygiene erreicht.
- Es ist theoretisch unmöglich, eine absolute Sterilität zu erreichen, da die Überlebenskurve den Nullpunkt nicht erreicht.

Grundlagen der Sterilisation

Tabelle 1: D-Werte für Konservengruppen mit den wichtigsten Mikroorganismen

Konservengruppe mit den wichtigsten Mikroorganismen	D-Wert in s
<ul style="list-style-type: none"> schwach saure Lebensmittel (pH > 4,5) (z.B. Fleisch, Fisch, Geflügel, Erbsen, Bohnen, Spinat) 	
<u>a.) Thermophile Mikroorganismen</u>	$D_{121,1^{\circ}\text{C}}$
<ul style="list-style-type: none"> - nicht gasbildende, säuernde Verderbniserreger ("flat-sour") (z.B. Sterothermophilus) - gasbildende Verderbniserreger (z.B. Clostridium thermosaccharolyticum) - H₂S-bildende Verderbniserreger (z.B. Clostridium nitrificans) 	240...300 180...240 120...180
<u>b.) Mesophile Mikroorganismen</u>	$D_{121,1^{\circ}\text{C}}$
<ul style="list-style-type: none"> - Fäulniserregende Clostridien (z.B. Clostridium sporogenes) - Toxinbildende Clostridien (z.B. Clostridium botulinum Typ A und B) 	6...90
<ul style="list-style-type: none"> Saure Lebensmittel (pH 4,0...4,5) (z.B. Tomaten, Rotkraut, Pfirsiche, Aprikosen) 	
<u>a.) Thermophile Mikroorganismen</u>	$D_{121,1^{\circ}\text{C}}$
<ul style="list-style-type: none"> - Bacillus coagulans (fakultativ mesophil) 	0,6...4,2
<u>b.) Mesophile Mikroorganismen</u>	$D_{100^{\circ}\text{C}}$
<ul style="list-style-type: none"> - Bacillus polymyxa / Bacillus macerans - Buttersäurebildende Chlostridien (z.B. Chlostridium pasteurianum) 	6...30 6...30
<ul style="list-style-type: none"> Stark saure Lebensmittel (pH < 4,0) (z.B. Sauerkraut, Beeren, Fruchtsäfte, Pickles) 	
<u>Mesophile Mikroorganismen</u> Askosporen von Byssoschlamys fulva	$D_{90^{\circ}\text{C}}$ 1800
nicht Sporenbildende Bakterien (Lactobacillus, Leuconostoc), sowie Hefen und Schimmelpilze	$D_{65,5^{\circ}\text{C}}$ 30...60

Grundlagen der Sterilisation

4.2. Temperatur-Todzeit-Kurve

Im Bereich der Letaltemperaturen bewirkt jede Temperaturerhöhung eine Verkürzung der Zeit, die zur Vernichtung eines bestimmten Teils der Mikroorganismen erforderlich ist. Bisher galt die Voraussetzung, dass die Abtötung nur bei fixierter, konstanter Letaltemperatur erfolgte.

Empirisch wurde festgestellt, dass zwischen dem D-Wert und der Temperatur T ein einfach-logarithmischer Zusammenhang besteht.

$$\log \frac{D_1}{D_2} = \frac{T_2 - T_1}{z}$$

$$\frac{D_1}{D_2} = 10^{\frac{T_2 - T_1}{z}}$$

- D₁ : D-Wert bei der Temperatur T₁
D₂ : D-Wert bei der Temperatur T₁
z : z-Wert in Kelvin; abhängig von der Art der Mikroorganismen, Entwicklungszustand und Milieu

4.3. Der z-Wert

Definition des z-Wertes:

Der Zahlenwert z gibt die Temperaturdifferenz in K an, um die die Behandlungstemperatur erhöht werden muss, damit die Abtötungszeit bei gleicher Keimzahlreduzierung auf 1/10 verkürzt wird.

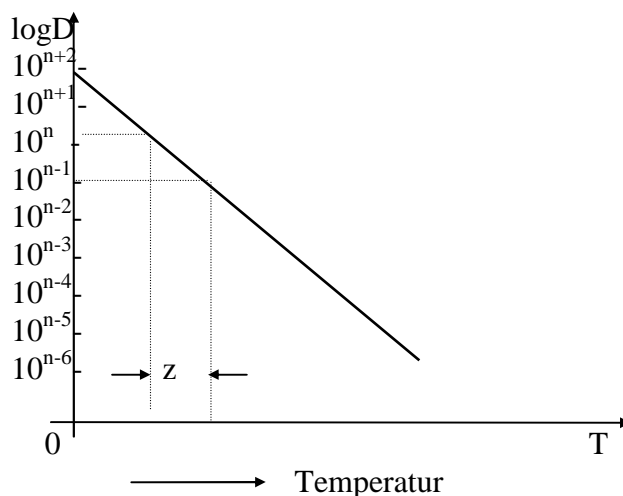


Abbildung 3 : Graphische Darstellung der Temperatur-Todzeit-Kurve (halblogarithmisch)

Grundlagen der Sterilisation

4.4. Der Q_{10} -Wert

Der Q_{10} -Wert gibt an, um wieviel schneller eine Reaktion oder ein Abtötungsvorgang abläuft, wenn die Temperatur um 10°C erhöht wird.

Für die Temperatur T_1 gilt:

$$\log \frac{N_0}{N} = \frac{t_1}{D_1}$$

t_1 : Abtötungszeit bei T_1 in s

Für die Temperatur $T_2=T_1+10\text{K}$ gilt:

$$\log \frac{N_0}{N} = \frac{t_2}{D_2}$$

t_2 : Abtötungszeit bei T_2 in s

Unter der Voraussetzung der gleichen Abtötungsquote für beide Temperaturen folgt:

$$\log \frac{N_0}{N} = \text{konst.} = \frac{t_1}{D_1} = \frac{t_2}{D_2}$$

Als Verhältnis der Reaktions- bzw. Abtötungsgeschwindigkeit bei T_2 und T_1 :

$$Q_{10} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{D_1}{D_2}$$

Daraus ergibt sich mit der Formel der Temperatur-Todzeit-Kurve als Zusammenhang zwischen Q_{10} -Wert und z-Wert:

$$Q_{10} = \frac{D_1}{D_2} = 10^{\frac{T_2-T_1}{z}} = 10^{\frac{10}{z}}$$

Der z-Wert und der Q_{10} -Wert können eindeutig ineinander umgerechnet werden. Daher dürfen sie alternativ benutzt werden.

Grundlagen der Sterilisation

Tabelle 2: Zahlenwerte für Abtötungsvorgänge und chemische Reaktionen

Vorgang	z-Wert in K	Q ₁₀ -Wert
temperaturunabhängige Vorgänge	∞	1
photochemische Prozesse	57...∞	1...1,5
einfache chemische Reaktionen	17...33	2...4
Bräunungsreaktionen	14...33	2...5
Enzyminaktivierung	11...57	1,5...8,1
Inaktivierung von Peroxidase	33	2
Vitaminabbau	18...110	1,2...3,6
Abbau von Thiamin	33	2
Hitzeresistente, sporenbildene Bakterien	5,5...13,8	5,3...65,8
Clostridium botulinum pH > 4,5	10	10
B. coagulans, C.pasteurianum 4 < pH < 4,5	8,9...12,1	6,7...13,3
Nichtsporenbildende Bakterien, Hefen, Schimmelpilze	1,1...5,5	66...10 ⁹
Eiweißdenaturierung	5...10	10...100

Es existieren Bakterien, die einen höheren Hitzewiderstand (z.B. Bacillus stearothermophilus und Clostridium sporogenes) als Clostridium botulinum besitzen. Ihre Entwicklung wird in sterilisierten Lebensmitteln von merkbaren Veränderungen, wie z.B. Bombagen, Farbumschlag, Geruch begleitet, ohne dass Toxine gebildet werden. Somit ist bei der Abtötung der Sporen von Clostridium botulinum eine Gesundheitsgefährdung des Verbrauchers ausgeschlossen.

Eine praktische Sterilität lässt sich mit genügend hoher Sicherheit erreichen, wenn die Hitzebehandlung so ausgelegt wird, das die Zahl der Sporen von Clostridium botulinum von 10¹² auf 10⁰ je Milliliter reduziert wird. Dies gilt für nichtsaure Konserven mit einem pH-Wert ≥ 4,5.

Zur Überprüfung der Sterilität werden aus Sicherheitsgründen Sporen von Bacillus stearothermophilus und Clostridium sporogenes verwendet. Eine praktische Sterilität lässt sich bei diesen Arten mit genügend hoher Sicherheit dann erreichen, wenn eine Hitzebehandlung eine Verminderung ihrer Sporenzahl von 10⁵ auf 10⁰ je Milliliter bewirkt. Dieses entspricht einer Hitzebehandlung, bei der Sporen von Clostridium botulinum von 10¹² auf 10⁰ je Milliliter reduziert werden.

Grundlagen der Sterilisation

5. Beschreibung der Hitzeabtötung bei zeitlich veränderlichen Temperaturen

In der Praxis ist es unmöglich, die Temperatur während der ganzen Behandlungszeit konstant zu halten. Die Temperatur im behandelten Gut ändert sich wegen der Aufheiz- und Abkühlphase in Abhängigkeit von der Zeit. Ein reales Temperatur-Zeit-Verhalten besteht aus einer Aufheizphase, einer anschließenden Haltezeit und einer Abkühlzeit. Während der Aufheiz- und Abkühlphase verändert sich die Temperatur ständig mit der Zeit. Das Abtöten der Mikroorganismen beginnt bereits vor dem Erreichen der Maximaltemperatur und setzt sich auch beim Abkühlen fort. Bei verpackten Lebensmitteln (z.B. in Dosen) ist die Temperatur-Zeit-Kurve wegen des Wärmetransportes durch das Gut auch örtlich verschieden. Das thermische Zentrum des Gutes wird dabei zuletzt auf Sterilisiertemperatur erhitzt.

Das thermische Zentrum ist der Punkt innerhalb der Verpackung, an dem die Temperatur während des Erhitzens am niedrigsten ist. Dieser Punkt fällt nicht immer mit dem geometrischen Mittelpunkt zusammen. Die Sterilisationsbedingungen müssen so gewählt werden, dass auch im thermischen Zentrum praktische Sterilität erreicht wird. Hierbei besteht die Gefahr, dass die Randzonen zu stark erhitzt und thermisch geschädigt werden.

So ist der Kurvenverlauf der Temperatur-Zeit-Kurve von folgenden Größen abhängig:

- Dosengröße und Dosenform
- Wärmeübertragungsfläche
- Dosenmaterial
- Wärmeübergangszahlen innerhalb und außerhalb der Dose
- Thermische Eigenschaften des Füllgutes

Um die Hitzeabtötungseffekte von Wärmebehandlungen mit unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Verläufen vergleichen zu können, werden die Effekte dieser Behandlungen mit steigenden und fallenden Temperaturen auf den Effekt einer Behandlung mit konstanter Temperatur umgerechnet. Hierfür wird der F-Wert eingeführt.

Grundlagen der Sterilisation

5.1. Der F-Wert

Definition des F-Wertes

Der F-Wert dient als Vergleichsgröße für Wärmebehandlungen mit zeitlich veränderlichen Temperaturen. Er gibt das Ausmaß der gesamten Hitzeeinwirkung eines bestimmten Sterilisierverfahrens im Hinblick auf das Abtöten einer bestimmten Keimart mit einem bestimmten z-Wert.

Beim Sterilisieren hat man sich auf eine Referenztemperatur von $T=121.1^{\circ}\text{C}=250^{\circ}\text{F}$ geeinigt; aus diesem Grund werden die F-Werte auf diese Temperatur bezogen.

Der Zahlenwert $F_{121,1}$ gibt die Anzahl von Sekunden an, die denselben Abtötungseffekt bei konstanter Referenztemperatur bewirken wie das zu charakterisierende Sterilisierverfahren.

Der Index 121,1 wird oft als Index r = Referenz abgekürzt.

$$F_{121,1} = \log \frac{N_0}{N} * D_{121,1}$$
$$F_r = \log \frac{N_0}{N} * D_r$$

Wie der E_r -Wert (Enzyminaktivierung) hängt auch der F_r -Wert vom z-Wert (der jeweils betrachteten Mikroorganismenart) ab. Da als Referenzkeim das Clostridium botulinum gewählt wurde, kann dessen z-Wert ($z=10\text{K}$) als Referenzgröße benutzt werden. Der damit gebildete F_r -Wert wird als F_0 bezeichnet. Daraus folgt, dass der F_0 -Wert die Zeit in Sekunden ist, die bei der Temperatur $T=121,1^{\circ}\text{C}$ bei Clostridium botulinum ($z=10\text{K}$) denselben Abtötungseffekt bewirkt wie das zu charakterisierende Sterilisierverfahren.

$$F_0 = F_{T=121,1^{\circ}\text{C}}^{z=10\text{K}}$$

Der F_0 -Wert ist beim Sterilisieren von Lebensmitteln von folgenden Einflussgrößen abhängig:

- Zusammensetzung des Gutes
- pH-Wert des Gutes
- Art der vorhandenen Mikroorganismen
- Menge der vorhandenen Mikroorganismen
- Lagertemperatur des sterilisierten Produktes

Grundlagen der Sterilisation

Anhaltswerte für F_0 -Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3: Anhaltswerte für F_0 -Werte

Mikroorganismen	Produktart	pH-Wert	F_0 -Wert	Produkt
mesophile, sporenbildende, aerobe Bakterien thermophile Mikroorganismen	schwach	$\geq 4,5$	600s	Fleisch
			360...600s	Suppen
	sauer		360...600s	Pilze
			240...480s	Gemüse
säureresistente, nicht sporenbildende Bakterien	sauer	3,7...4,5	180s	Tomatensuppe
			60s	Gemüse
säure- und sporenbildende Bakterien; Hefen; Schimmelpilze	stark	$\leq 3,7$	< 3,7	Säfte
	sauer			Sauergemüse

In der Literatur werden weiter folgende F_0 -Werte empfohlen:

Tabelle 4: Empfohlene F_0 -Werte

Produktgruppe	Produkt	F_0 -Wert in s	
Fleisch und Fleischprodukte	Hühnerfleisch	360...480	
	Corned Beef	240...300	
	Roast Beef	240...300	
	Schinken	6...48	
	Rindfleisch im eig. Saft	245...260	
	Schweinefleisch im eig. Saft	235...245	
	Gulasch	240...270	
	Sülze	270...280	
	Würstchen	60...280	
	Fische, Meerestiere und Fischprodukte	Fisch in Salzlake	335...480
		Langusten, Hummer	215...430
Krabben in Salzlake		210...235	
Austern, atlantische		355...360	
Sardinen in Tomate		90	
Sardinen in Öl		144	
Thunfisch		160...470	
Gemüse und Fertiggerichte	Grüne Bohnen	180...360	
	Erbsen	360...720	
	Kartoffeln	180...660	
	Karotten	210...625	
	Pilze	250...420	
	Spargel	180...360	
	Spinat	180...660	
	Zwiebeln	240...420	
	Linsen mit Fleisch	235...275	

Grundlagen der Sterilisation

Da bei den meisten technischen Sterilisationsanlagen die Temperatur nicht konstant ist, sondern zuerst kontinuierlich steigt und dann kontinuierlich wieder fällt, muß der F_0 -Wert der einzelnen Intervalle berechnet werden.

Der Letalitätswert wird definiert:

$$L_0 = 10^{\frac{T-121,1}{10}}$$

Daraus ergibt sich für den F_0 -Wert:

$$F_0 = \Delta t * L_0$$

Zur Auswertung des F_0 -Wertes gibt es mehrere Verfahren:

- Additionsverfahren
- Graphisches Verfahren
- Mathematisches Verfahren nach BALL
- andere mathematische Verfahren

Zur Vereinfachung der Berechnung sind in der folgenden Tabelle die Letalitätswerte für die Temperaturen zwischen 90°C und 131°C zusammengestellt.

Tabelle 5: Letalitätswerte bei unterschiedlichen Temperaturen

T °C	Letalitätswert	T °C	Letalitätswert	T °C	Letalitätswert
90	0,000774	104	0,019447	118	0,488519
91	0,000974	105	0,024485	119	0,615006
92	0,001227	106	0,030826	120	0,774593
93	0,001544	107	0,038804	121	0,974658
94	0,001944	108	0,048851	122	1,226993
95	0,002448	109	0,061500	123	1,544640
96	0,003082	110	0,077459	124	1,944390
97	0,003880	111	0,097465	125	2,447980
98	0,004885	112	0,122729	126	3,081664
99	0,006150	113	0,154487	127	3,880481
100	0,007745	114	0,194476	128	4,885197
101	0,009746	115	0,244857	129	6,150061
102	0,012272	116	0,308261	130	7,745933
103	0,015448	117	0,388048	131	9,746588

Grundlagen der Sterilisation

6. Auswirkung der Hitzebehandlung auf die Inhaltsstoffe der Lebensmittel

Durch Hitzeeinwirkung während der Sterilisation können bestimmte Inhaltsstoffe der Lebensmittel so verändert werden, dass der ernährungsphysiologische und sensorische Wert des Gutes gemindert wird. Der Verlust von Vitaminen ist bedingt durch ihren verschiedenen chemischen Aufbau unterschiedlich stark. Bei üblichen Hitzebehandlungsverfahren können Vitaminverluste bis 60% auftreten. Bei Temperaturen oberhalb von 60°C tritt eine Denaturierung der Proteine auf, deren Umfang sehr stark von der Hitzeeinwirkzeit abhängt. Der Proteingehalt wird erst durch lange Hitzeeinwirkung bei hoher Temperatur beeinträchtigt. Die Verluste von Kohlenhydraten durch Hitzebehandlung sind sehr gering. Es kann höchstens ein Teil der wasserlöslichen Proteine durch Auslaugung verloren gehen. Verluste an ungesättigten Fettsäuren treten bei der Hitzebehandlung nicht auf, so dass Fette in ihrem Nährwert nicht beeinträchtigt werden. Luftsauerstoff sollte möglichst ferngehalten werden, da sonst eine Oxidation mit unangenehm riechenden oder schmeckenden Abbauprodukten auftritt. Die Geschwindigkeit, mit der sich Inhaltsstoffe beim Sterilisieren verändern, hängt stark von der Temperatur ab.

Weitere wichtige Einflußgrößen sind:

- Für den Vitaminabbau: pH-Wert
 Sauerstoff
 Licht
 Metallspuren
- Für den Fettabbau: Wasseraktivität
 Sauerstoff
 Licht
- Für Bräunungsreaktionen: Wasseraktivität (Optimum 0,6...0,7)

Sensorische Veränderungen werden durch komplizierte Reaktionen verursacht, die noch nicht vollständig erforscht sind.

Es treten folgende sensorische Veränderungen auf:

- Bildung von Kochgeruch und Kochgeschmack
- Bräunung durch Maillard-Reaktion
- Verringerung der Aromaintensität von Gewürzen
- Farbänderungen

Grundlagen der Sterilisation

6.1. Kinetik des Abbaus von Inhaltsstoffen

Abbaureaktionen lassen sich als Reaktion 1.Ordnung beschreiben. Als Lösung der Differentialgleichung folgt:

$$\log \frac{M_{C0}}{M_C} = \frac{t}{D_C}$$

M_{C0} : Ausgangskonzentration des Inhaltsstoffes in einem Lebensmittel zum Zeitpunkt $t=0$
 M_C : Konzentration des Inhaltsstoffes
 D_C : Dezimalreduktionszeit
 t : Erhitzungsdauer in Sekunden

Der Einfluss der Temperatur lässt sich durch den z -Wert kennzeichnen. So wurde empirisch festgestellt, dass zwischen dem D -Wert und der Temperatur ein einfach-logarithmischer Zusammenhang besteht. Daraus folgt:

$$\frac{D_{C1}}{D_{C2}} = 10^{\frac{T_2 - T_1}{z}}$$

D_{C1} : D_C -Wert bei der Temperatur T_1
 D_{C2} : D_C -Wert bei der Temperatur T_2
 z : z -Wert in Kelvin (Konstante); (abhängig von der Art des Inhaltsstoffes und dem Milieu)

6.1.1. Der C_r -Wert

Der C_r - Wert wird als Maß für die während einer Hitzebehandlung bei technischen Sterilisationsverfahren erfolgte Schädigung der Inhaltsstoffe benutzt. Es ist eine Vergleichsgröße, die es gestattet, den Effekt von Temperatur-Zeit-Kurven auf die chemische Reaktion der Inhaltsstoffe zu beurteilen:

$$C_r = \log \frac{M_{C0}}{M_C} * D_{C_r}$$

M_C/M_{C0} : Anteil des Inhaltsstoffes, der bei der Hitzebehandlung nicht geschädigt wurde
 D_{C_r} : D_C -Wert bei Referenzbedingungen

Wie der E_r -Wert und der F_r -Wert hängt auch der C_r -Wert vom z -Wert (der jeweils betrachteten Abbaureaktion) und von der Referenztemperatur T_r ab. Als Referenztemperatur wird $T_r=100^\circ\text{C}$ gewählt und als $z=33\text{K}$ gewählt, der für viele Reaktionen eine obere Grenze ist. Bei Referenzbedingungen wird der C_r -Wert C_0 genannt. Der C_0 -Wert ist die Zeit in Sekunden, die bei der Temperatur 100°C und einer chemischen Reaktion mit $z=33\text{K}$ die gleiche Schädigung bewirkt wie das zu charakterisierende Sterilisierverfahren.

$$C_0 = C_{T=100^\circ\text{C}}^{z=33\text{K}}$$

Grundlagen der Sterilisation

6.1.2. Berechnung des Abbaus von Inhaltsstoffen

Berechnungsgleichung für den C_0 -Wert:

$$C_0 = \int_0^t \frac{dt}{10^{\frac{Tr-T(t)}{z}}} = \int_0^t 10^{\frac{T(t)-100}{33}} dt$$

Bei konstanter Behandlungstemperatur T während der Zeitspanne Δt vereinfacht sich die oben stehende Gleichung:

$$C_0 = \frac{\Delta t}{10^{\frac{Tr-T}{z}}} = \Delta t * 10^{\frac{T-100}{33}}$$

Δt : Zeitintervall, in dem die konstante Temperatur T herrscht, in Sekunden
 T : Behandlungstemperatur

Zur Auswertung des C_0 -Wertes gibt es mehrere Verfahren:

- Additionsverfahren
- Graphisches Verfahren
- Mathematisches Verfahren

Tabelle 6: Literaturangaben für erforderliche F_0 -Werte und C_0 -Werte (nach Paulus)

Produkt	F_0 -Wert für Sterilisation	C_0 -Wert für Garung
Bohnen	180....720 s	1200 s
Erbsen	300....600 s	900 s
Karotten	180....600 s	1200 s
Kartoffeln	180....600 s	1500 s
Spargel	120....360 s	3000 s
Spinat	180....660 s	600 s
Sellerie	180....540 s	3600 s

Grundlagen der Sterilisation

6.2. Garen

6.2.1. Probleme beim Garen bzw. Kochen

Definitionsgemäß sind Garvorgänge Wärmebehandlungen, durch die Lebensmittel über physikalische, chemische und auch mikrobiologische Veränderungen in den verzehrfähigen Zustand gebracht werden. In der folgenden Abbildung ist in allgemeiner Form dargestellt, welche Parameter beim Garen wirksam werden und letztlich den angestrebten Gareffekt bewirken.

5.2.2. Parameter und Veränderungen beim Garen

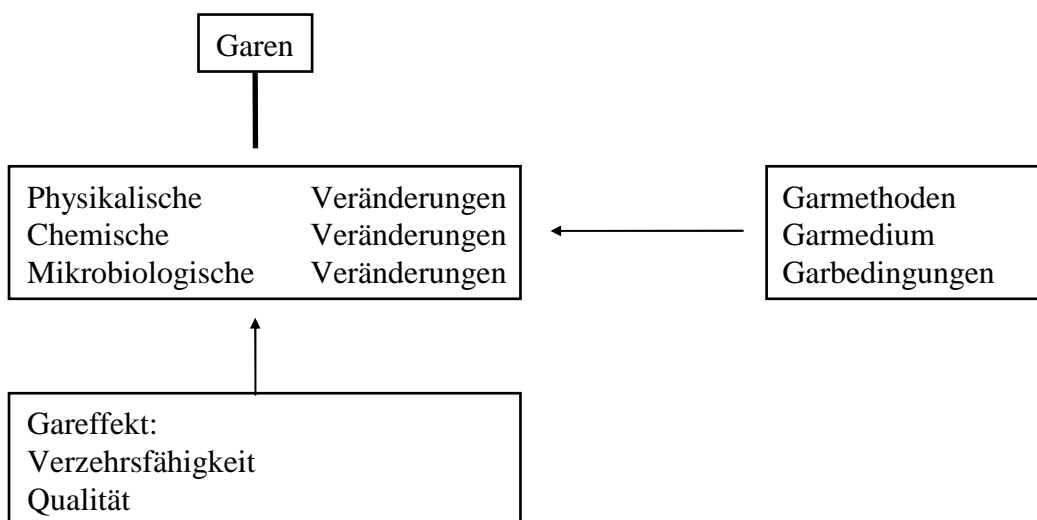


Abbildung 4: Parameter und Veränderungen beim Garen

Grundlagen der Sterilisation

6.2.3. Mechanismen und Veränderungen beim Garen

Für den eigentlichen Garungsvorgang ist insbesondere von Interesse, welche Mechanismen welche Produkt- und damit auch Qualitätsveränderungen bewirken. Dies wird in der folgenden Abbildung dargestellt:

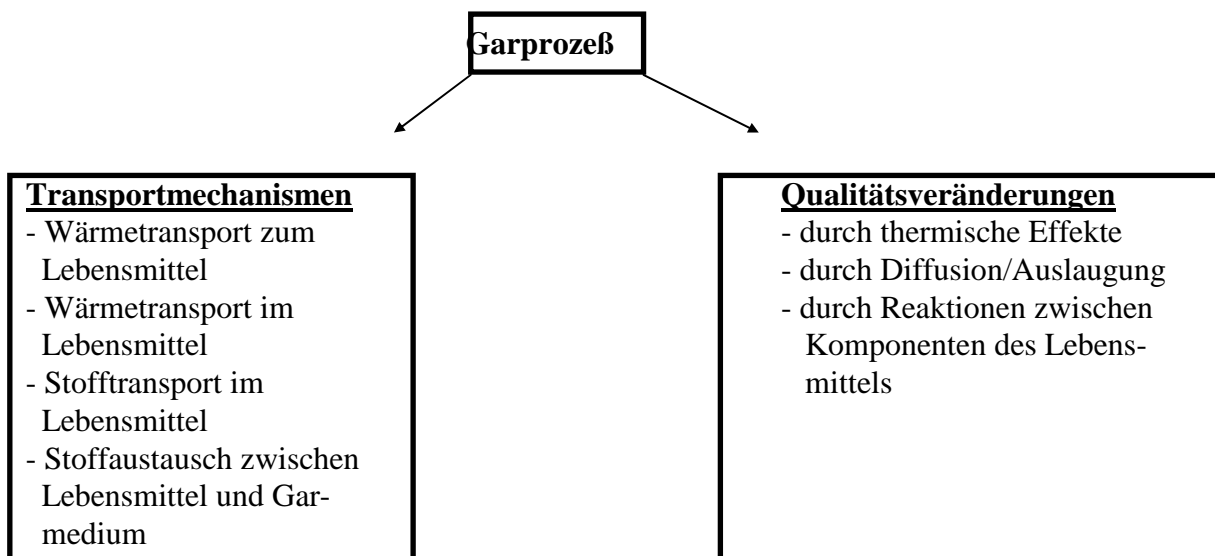


Abbildung 5: Mechanismen und Veränderungen beim Garen

Die hier aufgelisteten Mechanismen beinhalten die physikalischen Vorgänge des Wärme- und Stofftransports, die dann die gewünschten, zum Teil auch unerwünschten Produkt- und Qualitätsveränderungen bewirken. Die Bedingungen um das zu garende Lebensmittel lösen zunächst die für das Garen erforderliche Temperaturerhöhung im Produkt aus. Weitere physikalische Veränderungen wären Diffusionsvorgänge, Auslaugungsvorgänge und Trocknung. Der dadurch veränderte physikalische Produktzustand löst dann chemische und mikrobiologische Veränderungen aus. Die chemischen Veränderungen sind äußerst vielfältig und umfassen sowohl Reaktionen zwischen Produkt und Garmedium, als auch zwischen Bestandteilen des zu garenden Produktes selbst (z.B. Oxidationen). Die mikrobiologischen Veränderungen sind in diesem Zusammenhang eher zweitrangig. Sie bedeuten letztendlich aber einen Beitrag zur Verbesserung der hygienischen Situation des Gargutes. Im allgemeinen wird ein spezifischer Gareffekt angestrebt, nach dem sich insbesondere die Garmethode und die damit verbundenen Prozeßbedingungen zu richten haben.

Für das Verständnis von Garverfahren und den dabei ablaufenden Vorgängen sind sowohl eine verfahrenstechnische als auch technologische Betrachtungsweise erforderlich. Die Verfahrenstechnik beschäftigt sich mehr mit den Transportmechanismen, der Lebensmittelwissenschaftler dagegen eher mit den dadurch bedingten Veränderungen. Wenngleich beide Dinge nicht voneinander zu trennen sind, so soll im folgenden doch mehr die Produktveränderung im Vordergrund des Interesses stehen.

Grundlagen der Sterilisation

6.2.4. Physikalische Veränderungen beim Garen

Die wichtigste Veränderung ist zunächst die Veränderung der Temperatur, um den gewünschten Garzustand zu erreichen. Den Wärmetransportmechanismen kommt deshalb entscheidende Bedeutung zu. Hierbei sind drei Arten zu unterscheiden :

- Wärmeleitung in festen und auch in nicht bewegten Flüssigkeiten
- Wärmekonvektion in bewegten Flüssigkeiten
- Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen zwei Körpern durch elektromagnetische Wellen.

Aus der Sicht der Praxis ist sicherlich die Erwärmung von festen Lebensmitteln der wichtigste Vorgang, der sich selbst wiederum in Teilschritte untergliedern lässt. Zunächst muss die Wärme an die Oberfläche des festen Lebensmittels herangebracht werden, dann erfolgt der Wärmeübergang auf das Produkt und schließlich die Weiterleitung der Wärme im Produkt. Bei feuchten Garverfahren wird überwiegend eine möglichst homogene Temperaturverteilung erwartet, um den gleichen Gareffekt im Produkt zu bewirken, und dies bedeutet die Vermeidung großer Temperaturgradienten im Produkt selbst.

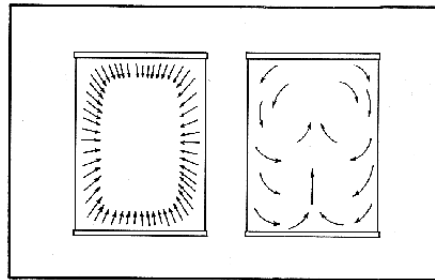
Grundlagen der Sterilisation

7. Wärmedurchgang in Konservendosen bei der Sterilisation

Der Wärmedurchgang ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Der Mechanismus des Wärmedurchganges wird maßgebend durch die Konsistenz des Füllgutes bestimmt. Bei pasteusen Füllgütern wie z.B. Fischdauerkonserven erfolgt die Wärmedurchdringung im wesentlichen durch Wärmeleitung. Da ein Stofftransport von den Randzonen der Behältnisse zum Inneren nicht stattfindet, verläuft der Erwärmungsvorgang langsam und symmetrisch von der Behälterwandung her.

Flüssige Güter, und solche, bei denen feste Stoffe in einer Aufgussflüssigkeit schwimmen, werden im wesentlichen durch Konvektion erwärmt. Die in den Randzonen erwärmte Flüssigkeit wird durch eine im Inneren des Behältnisses ausgebildete Konvektionsströmung zu den kälteren Zonen im Doseninneren transportiert. Bei der Konvektion verläuft der Temperaturanstieg des Inhalts entsprechend schneller, als bei der Wärmeleitung.



1

2

Abbildung 6: Wärmedurchdringung in Konservendosen; 1 durch Wärmeleitung, 2 durch Konvektion

- Der Wärmedurchgang ist abhängig von dem Temperaturunterschied zwischen der Autoklaventemperatur und der Füllguttemperatur. Je geringer der Temperaturunterschied wird, um so langsamer wird die Erwärmung. Andererseits erfolgt die Erwärmung um so schneller, je größer der Unterschied zwischen Autoklaven- und Füllguttemperatur ist.
- Größe und das Format der Behältnisse und die Art des Behältermaterials haben einen entscheidenden Einfluß auf den Kerntemperaturverlauf. Flache Packungen mit geringer Höhe oder kleinen Durchmesser bieten besonders günstige Voraussetzungen.
- Die Größe des wärmeisolierenden Kopfraumes kann besonders bei Füllgütern, die durch Wärmeleitung erwärmt werden, und bei bestimmten Behälterformaten den Kerntemperaturverlauf erheblich beeinflussen.
- Wird durch das Bewegen der Behältnisse eine Zwangskonvektion erreicht, so nimmt die Geschwindigkeit der Erwärmung erheblich zu.

Grundlagen der Sterilisation

8. Qualitätsveränderungen

Die Qualitätsveränderungen sind das Resultat der dargestellten physikalischen Vorgänge sowie sehr unterschiedlicher chemischer Vorgänge aufgrund der Wärmeeinwirkung, aber auch aufgrund der Veränderung im Wassergehalt, der Wechselwirkung mit dem Garmedium und der Wechselwirkung zwischen Produktkomponenten selbst. Von vorrangigem Interesse sind die letztlich feststellbaren Qualitätsveränderungen.

Da der Garzustand ein sensorisch erfassbarer Zustand ist, stehen die sensorischen Eigenschaften im Vordergrund des Interesses. Textur, Geschmack, Geruch und Aussehen sind die wichtigsten Eigenschaften. Was die Veränderungen von Geschmack und Farbe betrifft, so gelten ähnliche Zusammenhänge im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Veränderungen wie für Vitamine, da ähnliche chemische Mechanismen zu Grunde zu legen sind.

Aber nicht nur die sensorischen Eigenschaften gehen in die Qualitätsbetrachtung ein, vielmehr sind alle Inhaltsstoffe zu berücksichtigen, die letztendlich einen Einfluss auf die ernährungsphysiologische Qualität nehmen. Die Erfassung derartiger Veränderungen unterscheidet sich im Falle des Garens nicht von den Problemen bei der üblichen Lebensmittelverarbeitung. Bei verschiedenen Verarbeitungsverfahren spricht man heute von Produktoptimierung und versteht hierunter die Erzielung der gewünschten Prozesseffekte, z.B. ausreichende Abtötung von Mikroorganismen im Falle der Sterilisation, bei gleichzeitiger Minimierung der Nährwertveränderungen.

In der Praxis ist eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Garverfahren bekannt, was die Erfassung der Garveränderungen scheinbar erschwert. Eine gewisse Aufteilung aller Garverfahren in zwei bis drei Grundkategorien ist jedoch möglich, und zwar auf der Basis der Differenzierung nach den angewendeten Garbedingungen, speziell den physikalischen Eigenschaften des Garmediums. Wird ein homogener Gareffekt eines Produktes angestrebt, so kommen die feuchten Garverfahren in Betracht.