

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Prag (ČSSR)
(Direktor: Prof. MUDr. J. Mašek DrSc.)

Studium der Autoxydation von Fetten mittels UV-spektrophotometrischer Methoden

VI. Beziehung organoleptischer Eigenschaften zu Gradienten einiger Bestimmungen mittels objektiver Methoden sowie die Bedeutung niedriger Temperaturen für die Verlängerung der Lagerungsfähigkeit von Ölen

Von B. A. J. Sedláček

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 17. Dezember 1971)

In der fünften Mitteilung (1) wurden objektive Methoden zur Bewertung der Ranzigkeit mancher Fettarten sowie die Grenzwerte für einwandfreie, etwas ranzige und ranzige Pflanzenöle und Schweineschmalz vorgeschlagen. Aus dieser Mitteilung geht hervor, daß für die Beurteilung des Autoxydationsprozesses der angeführten Fettarten folgendes geeignet ist: für die Bestimmung des Gehalts an primären Produkten der Autoxydation die Peroxidzahl (2), für die Bestimmung des relativen Gehalts an sekundären Produkten der Autoxydation – den Aldehyden – die kolorimetrische Methode mit der 2-Thiobarbitursäure (TBS-Methode) (3) und die destillations-UV-spektrophotometrische Methode (4). Für die Bewertung von Ölen bewährte sich auch die Verfolgung von Werten des ersten Maximums der ϵ_1 des mittels der direkten UV-spektrophotometrischen Methode (direkte UV-Methode) (5) in Zone 243 nm bestimmten UV-Spektrums. Für die Beurteilung der Empfindlichkeit der angewendeten Arbeitsverfahren haben wir den Gradienten Q und den arithmetischen Anstieg Δ (6) eingeführt.

Versuchsteil und Ergebnisse

Die Empfindlichkeit objektiver Arbeitsverfahren kann durch das zahlenmäßige Ausdrücken der Beziehungen ihrer Gradienten Q zu den organoleptischen Eigenschaften der angeführten Fette bewertet werden. In Abb. 1 und 2 sind die Gradienten Q des Sonnenblumen- und Rapsöls dargestellt. Bei den übrigen Fettarten haben wir (Tab. 1) bloß die ranzigen Fetten entsprechenden Werte Q eingereiht.

Ein anderes bedeutsames Problem bildet die geeignete Lagerung der Öle. Von einer Reihe von Publikationen ist bekannt, daß die Lagerung am Lichte den Autoxydationsprozeß beschleunigt. In dieser Mitteilung haben wir uns auf den Vergleich einiger Werteveränderungen bei der Lagerung im Thermostat ohne Lichtzutritt eingestellt: in einem Falle unter ungünsti-

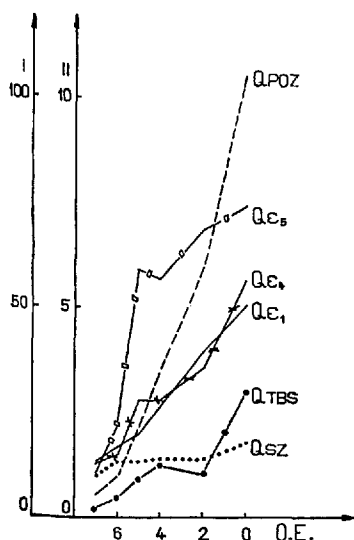


Abb. 1.

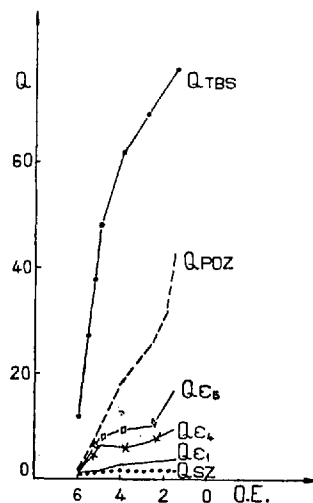


Abb. 2.

Abb. 1. Autoxydation des bei 28° C gelagerten Sonnenblumenöls: Beziehung der organoleptischen Eigenschaften zu den Werten der Gradienten einiger Bestimmungen. I: Q_{POZ} (Gradient der Peroxidzahl), Q_{TBS} (Gradient des mittels der TBS-Methode bestimmten relativen Gehalts an Aldehyden). II: Q_{ϵ_1} und Q_{ϵ_8} (Gradienten des relativen Gehalts an den mittels der DestillationsUV-Methode bestimmten ungesättigten und gesättigten Aldehyden), Q_{ϵ_1} (Gradient des ersten Maximums der ϵ_1 des mittels der direkten UV-Methode bestimmten UV-Spektrums), Q_{SZ} (Gradient der Säurezahl).

Abb. 2. Autoxydation des bei 28° C gelagerten Rapsöls: Beziehung der organoleptischen Eigenschaften zu den Werten der Gradienten Q einiger Bestimmungen (die Indexe bei den Gradienten Q besitzen die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1).

gen Lagerungsbedingungen, d. h. bei 28° (in Abb. 3 bis 5 der Kurve 1), und im zweiten Falle bei günstigen Lagerungsbedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 2 bis 4° C (in den angeführten Abbildungen der Kurve 2). Abb. 3 veranschaulicht die Veränderungen der Peroxidzahl des Sonnenblumenöls (oberer Teil - A) und des Rapsöls (unterer Teil - B) in Abhän-

Tab. 1. Die ranzigen Fetten entsprechenden Werte vom Gradienten Q

	Q_{ϵ_1}	Q_{POZ}	Q_{TBS}	Q_{SZ}	Q_{DPC}	Jodzahl
Sonnenblumenöl	3,90	34,6	12,8	1,83	4,96	132,0
Erdnußöl	2,40	114,3	7,90	2,00	10,75	96,4
Rapsöl	2,40	32,4	50,4	1,35	8,50	99,2
Sojaöl	2,67	34,9	11,2	1,63	10,30	131,4
Schweineschmalz	0,97	5,97	3,22	2,03	2,77	55,8
Butter	0,98	3,57	1,22	1,41	6,30	32,3
Rindertalg	0,88	4,32	9,00	12,4	4,30	41,3
gehärtetes Fett	0,85	3,15	4,55	2,38	26,2	79,7
Shortening aus Sonnenblumenöl	3,81	51,9	8,50	4,00	21,8	—
Shortening aus Rapsöl	2,95	39,8	8,72	0,82	21,3	—

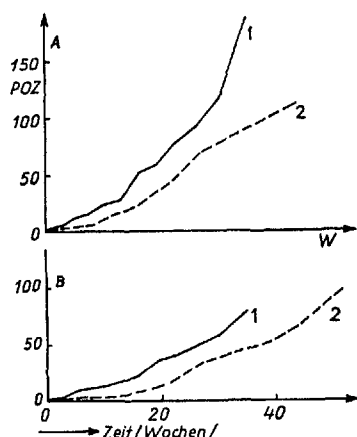


Abb. 3.

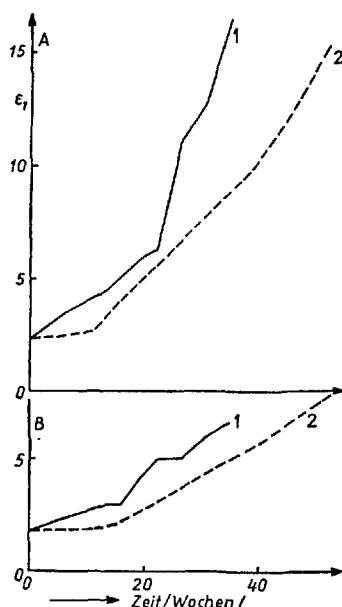


Abb. 4.

Abb. 3. Autoxydation des Sonnenblumenöls (A) und Rapsöls (B) bei den Temperaturen 28° (Kurve 1) und 2 bis 4° C (Kurve 2): Abhängigkeit der Peroxidzahl von der Lagerungszeit.
Abb. 4. Autoxydation des Sonnenblumenöls (A) und Rapsöls (B) bei Temperaturen 28° (Kurve 1) und 2 bis 4° C (Kurve 2): Abhängigkeit der Werte der ϵ_1 (erstes Maximum des mittels der direkten UV-Methode bewerteten UV-Spektrums) von der Lagerungszeit.

gigkeit von der Lagerungszeit. In Abb. 4 sind die Veränderungen der Werte des ersten Maximums der ϵ_1 des mittels direkter UV-Methode ausgewerteten UV-Spektrums in Zone um 243 nm und in Abb. 5 die Veränderungen der organoleptischen Eigenschaften bei Anwendung des in der V. Mitteilung beschriebenen Punkteschemas aufgeführt (1).

Tab. 2. Veränderungen organoleptischer Eigenschaften von Shortenings während der Lagerung bei 28° C und 2–4° C

Organoleptische Eigenschaften	Punkt- anzahl	Shortening aus Sonnenblumenöl		Shortening aus Rapsöl	
		Lagerungstemperatur (°C)			
		28	2 bis 4	28	2 bis 4
		Anzahl der Wochen, nach denen die angeführten Veränderungen vermerkt wurden			
gering kratziger Geschmack	7	2	4	4	7
etwas ranziges Fett	4	19	36	19	28
ranziges Fett	2	30	43	30	39

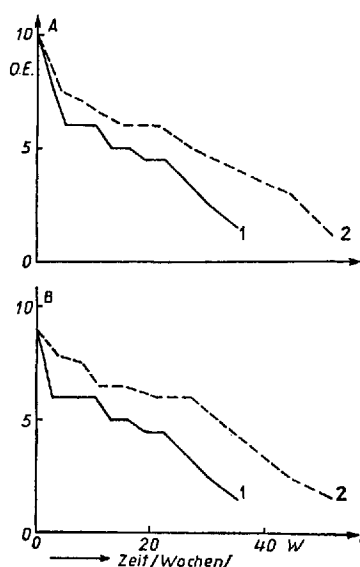


Abb. 5. Autoxydation des Sonnenblumenöls (A) und des Rapsöls (B) bei Temperaturen 28° (Kurve 1) und 2 bis 4° C (Kurve 2): Abhängigkeit der organoleptischen Eigenschaften von der Lagerungszeit.

Die Beziehungen für die organoleptischen Eigenschaften der aus dem Sonnenblumen- und Rapsöl erzeugten Shortenings werden in Tab. 2 aufgeführt, in der die Anzahl der Wochen angegeben ist, nach denen ein gering kratzender Geschmack verzeichnet wurde, ferner war das Fett etwas ranzig und ranzig. In Tab. 3 ist die Zeit vermerkt, nach der manche Fette etwas Ranzigkeit nach der Lagerung bei 20 bis 24° C in Glasflaschen am Lichte zeigen, im Vergleich mit Fetten, die in Kühlschränken bei -10° C ohne Lichtzutritt gelagert waren.

Tab. 3. Zeiten, nach denen manche Fette etwas Ranzigkeit während der Lagerung am Lichte bei Laboratoriumstemperatur (20 bis 24° C) und im Gefrierschrank (bei -10° C) verzeichneten. In der Tabelle sind auch die betreffenden Peroxidzahlen angeführt

Fett	Lagerung bei 20 bis 24° C		Lagerung bei -10° C	
	Lagerungszeit (Wochen)	POZ mval/kg	Lagerungszeit (Wochen)	POZ mval/kg
Sonnenblumenöl	10	22,9	25	22,8
Rapsöl	12	40,9	23	14,7
Erdnußöl	11	24,9	39	7,9
Olivöl	15	27,5	30	18,5
gehärtetes Fett	8	13,1	12	9,4
Rindertalg	8	3,77	20	4,56

Diskussion

Der Gradient Q erleichtert auf geeignete Weise die Bewertung von Methoden, die zur Beurteilung der durch die Autoxydation hervorgerufenen Fettveränderungen angewendet werden. Wie aus der Abb. 1 und 2 und Tab. 1 ersichtlich ist, verzeichnete das größte Anwachsen bei den Ölen und Shortenings der Gradient der Peroxidzahl, folglich der Indikator des Gehalts an primären Produkten der Autoxydation. Einen wesentlich kleineren Anstieg zeigte der Gradient der Peroxidzahl bei den übrigen Fettarten mit niedrigem Gehalt an Glyceriden ungesättigter Fettsäuren (Schweineschmalz, Butter, Rindertalg und gehärtetem Fett), folglich mit niedriger Jodzahl (Tab. 1). Niedrigeres Ansteigen zeigte der Gradient des Aldehydgehalts bei Ölen und Shortenings [TBS-Methode und Gehalt an ungesättigten (ϵ_4) und gesättigten (ϵ_5) Aldehyden, ausgewertet mittels der Destillations-UV-Methode] mit Ausnahme des Rapsöls. Der Gradient des ersten Maximums der ϵ_1 des mittels der direkten UV-Methode bewerteten UV-Spektrums stieg bei Ölen und Shortenings an, wo der Prozeß in größerem Ausmaß verläuft, dagegen verzeichneten in den übrigen Fällen bei Fetten mit niedriger Jodzahl die Werte $Q\epsilon_1$ bei ranzigen Fetten ein Absinken. Bloß beim Rindertalg machte sich der Prozeß der Lipolyse geltend, was ein größeres Anwachsen der Werte Q_{sz} beweist. Die Gradienten des Gehalts an Spaltprodukten mit freien Karboxylgruppen (DPC-Methode (7)) verzeichneten ein niedrigeres Anwachsen beim Schweineschmalz und Rindertalg.

Weiterhin bewerten wir den Kurvenverlauf in Abb. 3 bis 5 und die Angaben in Tab. 2. Wir vergleichen manche Fettmerkmale nach der Lagerung in günstigen Lagerungsbedingungen (bei 2 bis 4°C) und bei ungeeignetem Lagern bei 28°C. Einen gering kratzenden Beigeschmack (entsprechend 7 Punkten) zeigte das bei 28°C nach 4 und bei 2 bis 4°C nach 8 Wochen gelagerte Sonnenblumenöl, bei Rapsöl nach 2 und 11 Wochen (Abb. 5). Das Sonnenblumenöl war etwas ranzig (4 Punkte) nach 24 und 35 Wochen, das Rapsöl nach 24 und 37 Wochen nach der Lagerung bei beiden oben angeführten Temperaturen. Als ranzig (2 Punkte) wurde das Sonnenblumenöl nach 33 und 48 Wochen der Lagerung, das Rapsöl nach 32 und 48 Wochen bewertet. Das Ansteigen der Peroxidzahl (Abb. 3) wurde beim Sonnenblumenöl beobachtet, das bei 28°C 3 Wochen gelagert wurde, dagegen wurde dieser Bruch erst nach 8wöchiger Lagerung bei 2 bis 4°C verzeichnet. Das Rapsöl zeigte dieses Ansteigen erst nach 3 und 11 Wochen.

Die Grenze der Peroxidzahl 5 mval/kg wurde beim Sonnenblumenöl nach 3 und 8 Wochen der Lagerung und beim Rapsöl nach 3 und 14 Wochen überschritten. Ähnlich war dies auch bei höheren Grenzwerten: Beim Sonnenblumenöl wurde die Peroxidzahl von 50 mval/kg nach 16 und 23 Wochen, 100 mval/kg nach 27 und 39 Lagerungswochen erreicht. Beim Rapsöl überschritt die Peroxidzahl den Wert von 50 mval/kg nach 27 und 38 Wochen.

ϵ_1 des bei 28°C (Abb. 4) gelagerten Öls stieg von Anfang an, dagegen wuchs ϵ_1 bei 2 bis 4°C erst nach 11 Wochen. Kleine Unterschiede der Grenzwerte bestanden beim Sonnenblumenöl, wo die $\epsilon_1 = 5$ nach 15 Wochen der Lagerung bei 28°C und nach 19 Wochen bei 2 bis 4°C erreicht worden ist. Größere Unterschiede waren bei $\epsilon_1 = 10$, wo diese Grenze nach 25 und

39 Wochen und bei $\varepsilon_1 = 15$ nach 33 und 52 Wochen überschritten wurde; analog war dies der Fall auch beim Rapsöl, wo $\varepsilon_1 = 5$ nach 22 und 35 Wochen erreicht worden ist.

Das starke Ansteigen der Peroxidzahl des aus Sonnenblumenöl erzeugten Shortening (die betreffenden Abbildungen sind hier nicht veröffentlicht) wurde nach 5 Wochen Lagerung bei 28°C und nach 39 Wochen bei 2 bis 4°C verzeichnet; die Grenze der Peroxidzahl von 5 mval/kg wurde nach 5 bis 10 Wochen, 50 mval/kg nach 21 und 44 Wochen und 100 mval/kg nach 32 und 54 Wochen Lagerung überschritten. Die Grenze der Peroxidzahl von 5 mval/kg beim Shortening aus Rapsöl wurde nach 5 und 17 Wochen und 50 mval/kg nach 31 und 46 Lagerungswochen erreicht. Die Werte der ε_1 des aus Sonnenblumenöl erzeugten Shortening (die betreffende Abbildung wurde nicht eingereiht) zeigten ein Anwachsen nach 10 Wochen Lagerung bei 28°C, dagegen wurde ein analoges Wachstum während der Lagerung bei 2 bis 4°C erst nach 39 Wochen vermerkt. Signifikant sind auch die Unterschiede im Erreichen mancher Werte: Bei dem aus Sonnenblumenöl erzeugten Shortening wurde die $\varepsilon_1 = 5$ nach 17 und nach 40 Wochen Lagerung, bei dem aus dem Rapsöl erzeugten Shortening nach 30 und 47 Wochen überschritten.

Die Tab. 3 beweist, daß die Lagerung bei niedrigen Temperaturen auch für Öle bedeutsam ist. Die geringe Ranzigkeit wurde überwiegend nach doppelter Lagerungszeit bei -10°C als am Lichte bei Laboratoriumstemperatur verzeichnet. Bei der Gruppe bewerteter Fette bildete das Erdnußöl eine Ausnahme, wo bei -10°C eine geringe Ranzigkeit nach mehr als der dreifachen Zeit als bei der Laboratoriumstemperatur und bei gehärtetem Fett beobachtet wurde, wo die Lagerung bei niedriger Temperatur die Lagerungsfähigkeit bloß um 50% verlängert hatte. Bei der Lagerung im Kühlschrank erreichte in den meisten Fällen die Peroxidzahl niedrigere Werte als bei der Laboratoriumstemperatur beim Erreichen des gleichen Ranzigkeitsgrades. Die Lagerung bei 2 bis 4°C, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, verlängert die Lagerungsfähigkeit bedeutend weniger als bei -10°C.

An Hand der vorgenommenen Bewertung ergibt sich, daß die Lagerung bei Kühlanlagetemperaturen bei 2 bis 4°C oder bei Gefrieranlagetemperaturen unter -10°C die Dauerhaftigkeit von Pflanzenölen verlängert. Dagegen verlief bei Lagerung bei erhöhter Temperatur (es wurden die Veränderungen der Öle bei 28°C verfolgt), also unter ungeeigneten Lagerungsbedingungen, selbst wenn das gelagerte Fett vor der Lichteinwirkung geschützt wurde, der Autoxydationsprozeß rascher. Abschließend kann man befürworten, daß Pflanzenöle bei niedrigen Temperaturen gelagert werden.

Der Autor dankt für die Anfertigung der Abbildungen durch Frau M. Jakešová sowie für die Übersetzung durch Herrn Dr. J. Vajner.

Zusammenfassung

Die Anwendung von Gradienten erleichtert die Beurteilung der Verlässlichkeit von Methoden, die einer objektiven Bewertung der Fettranzigkeit dienen. Die Lagerfähigkeit der Öle wird in bedeutendem Maße durch die Lagerung bei einer Temperatur von 2 bis 4°C und besonders bei -10°C und niedriger verlängert.

Literatur

1. Sedláček, B. A. J., Z. Ernährungswiss. **11**, 149 (1972). – 2. Sedláček, B. A. J., R. Rybín, J. Raab und M. Bartoníček, Roczniki państ. zähl. high **7**, 293 (1956); Čsl. hyg. **1**, 252 (1956); C. A. **51**, 3161 (1956). – 3. Sedláček, B. A. J., Nahrung **2**, 655 (1958). – 4. Sedláček, B. A. J., Fette – Seifen – Anstrichmittel **68**, 725 (1966). – 5. Sedláček, B. A. J., Nahrung **7**, 367 (1963); **8**, 58 (1964). – 6. Sedláček, B. A. J., Fette – Seifen – Anstrichmittel **71**, 133 (1969). – 7. Sedláček, B. A. J. und R. Rybín, Fette – Seifen – Anstrichmittel **61**, 134 (1959).

Anschrift des Verfassers:

Dr. B. A. J. Sedláček, Institut für Ernährungsforschung,
Prag 4, Budějovická 800 (ČSSR)