

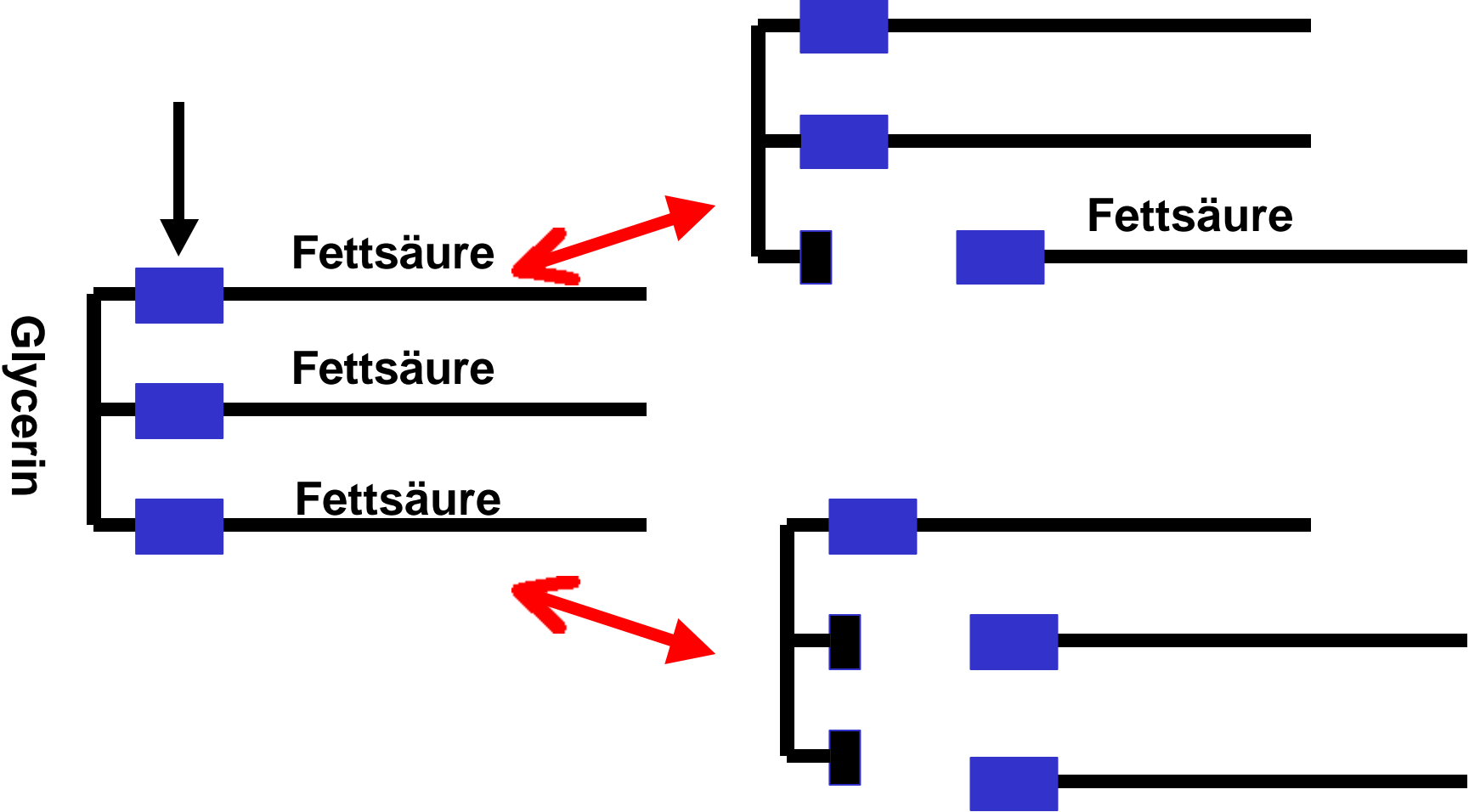
Veränderungen von Fetten und Ölen beim Erhitzen und bei der Lagerung

**Dr. Christian Gertz
Chemisches Untersuchungsamt Hagen**

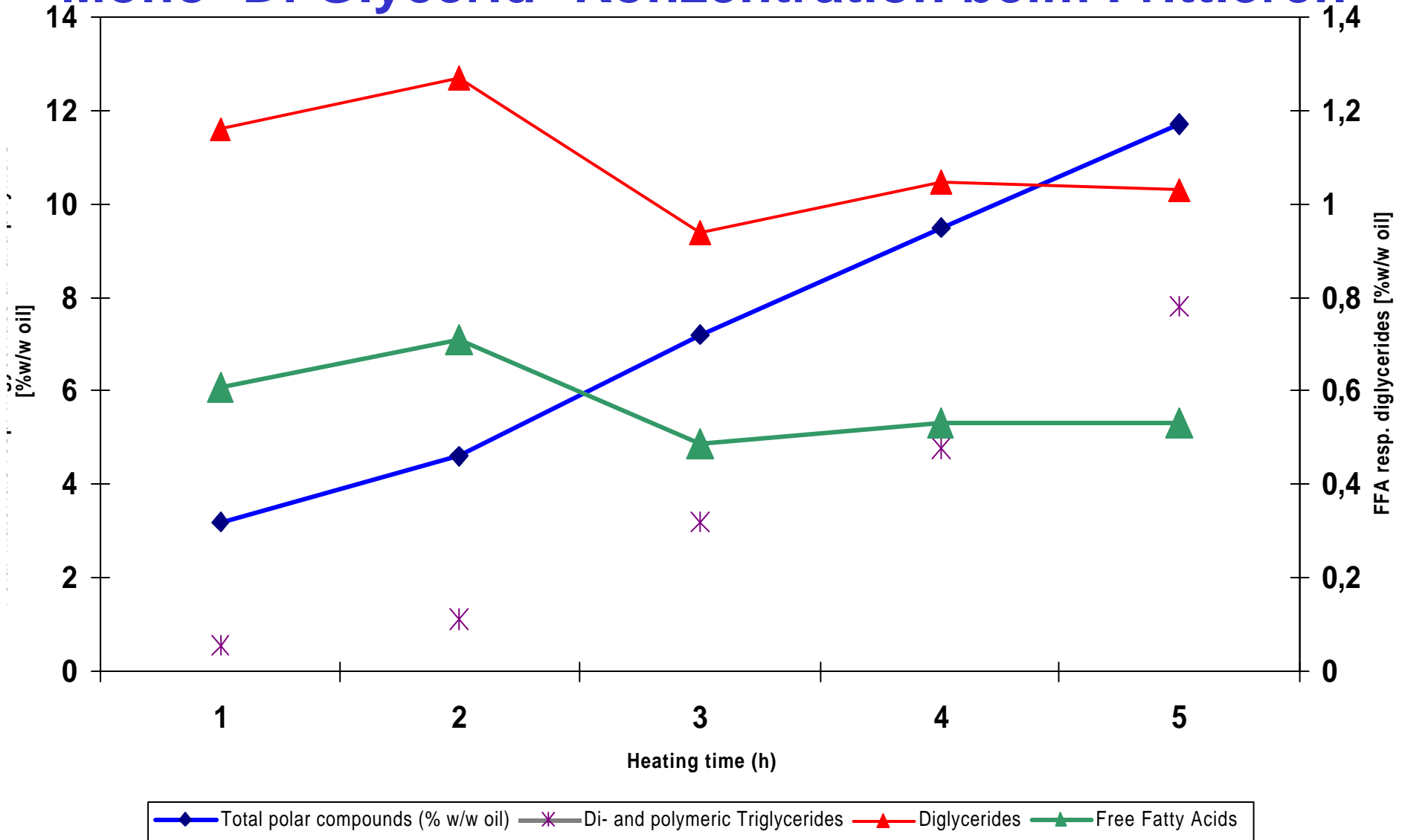
Veränderungen von Fetten u. Ölen bei der Lagerung und beim Erhitzen

Veränderung	Ursache	Produkt
Hydrolytisch	Wasser	Freie Fettsäuren Mono-,Di-Glyceride
Oxidativ	Luft (Sauerstoff)	Flüchtige Produkte: Aldehyde, Ketone, Alkohole, Olefine, kurze Fettsäuren Nicht flüchtige Produkte: Oxymonomere, Oxypolymere
Thermisch	Wärme	Polymere, cyclische und aromatische Verbindungen

Hydrolyse



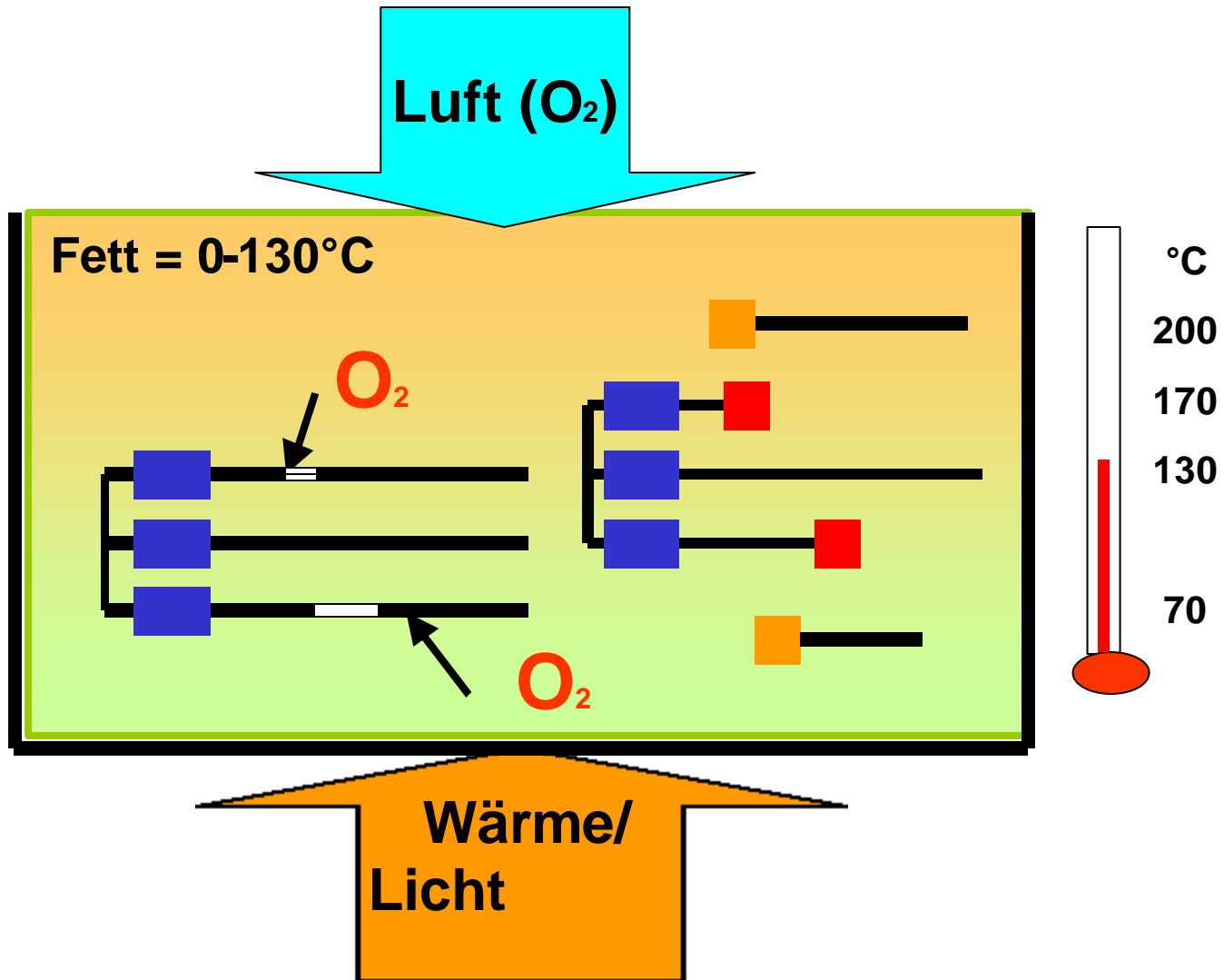
Mono- Di-Glycerid- Konzentration beim Frittieren



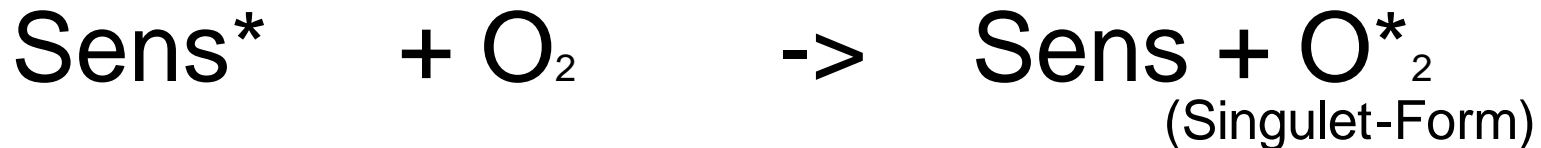
Oxidation von Fetten und Ölen

- Autoxidation
- Photooxidation
- Enzymatische Oxidation

Autoxidation/Photooxidation



Photooxidation



Relative Reaktionsgeschwindigkeiten:

	Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
Autoxidation	1	27	77
Photooxidation	30000	40000	70000

Autoxidation

Start:

L-H

Wärme (max. 120°C)

UV-Licht

Ionen der Übergangsmetalle (Cu,Fe)

Peroxide

L*

Radikal

Nicht: L-H

O₂

L* + OOH* (+64 kcal/mol)

Propagation:

L* + **O₂** → **LOO***

LOO* + **LH** → **LOOH + L***

Termination:

LOO* + Terminator → **Oxidationsprodukt**

Sekundäre Oxidationsprodukte der Hydroperoxide

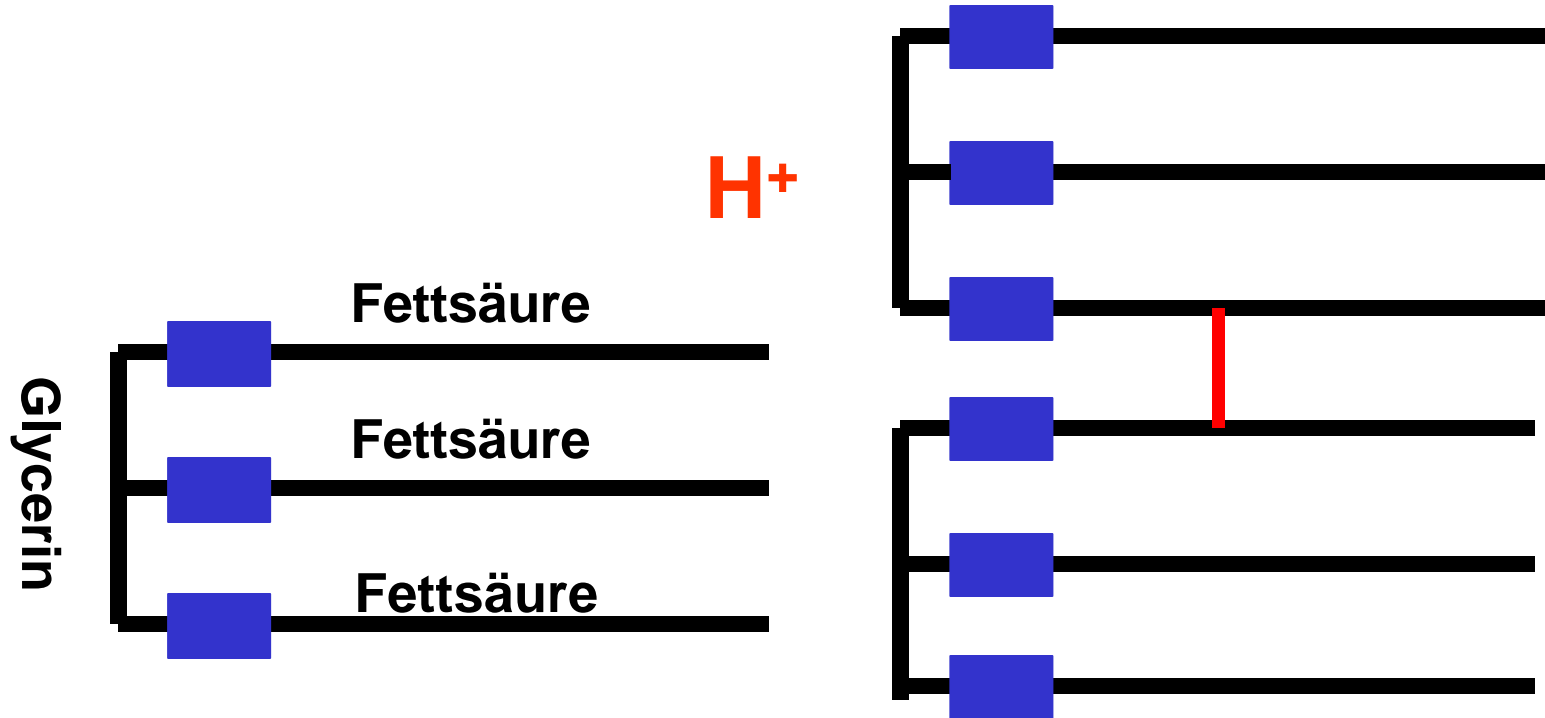
Epoxide, Peroxide

**Gesättigte u.- ungesättigte
Kohlenwasserstoffe (Pentan)**

**Alkohole, Aldehyde, Ketone,
Fettsäuren**

**Reaktionen mit Proteinen oder
Enzymen**

Polymerisation

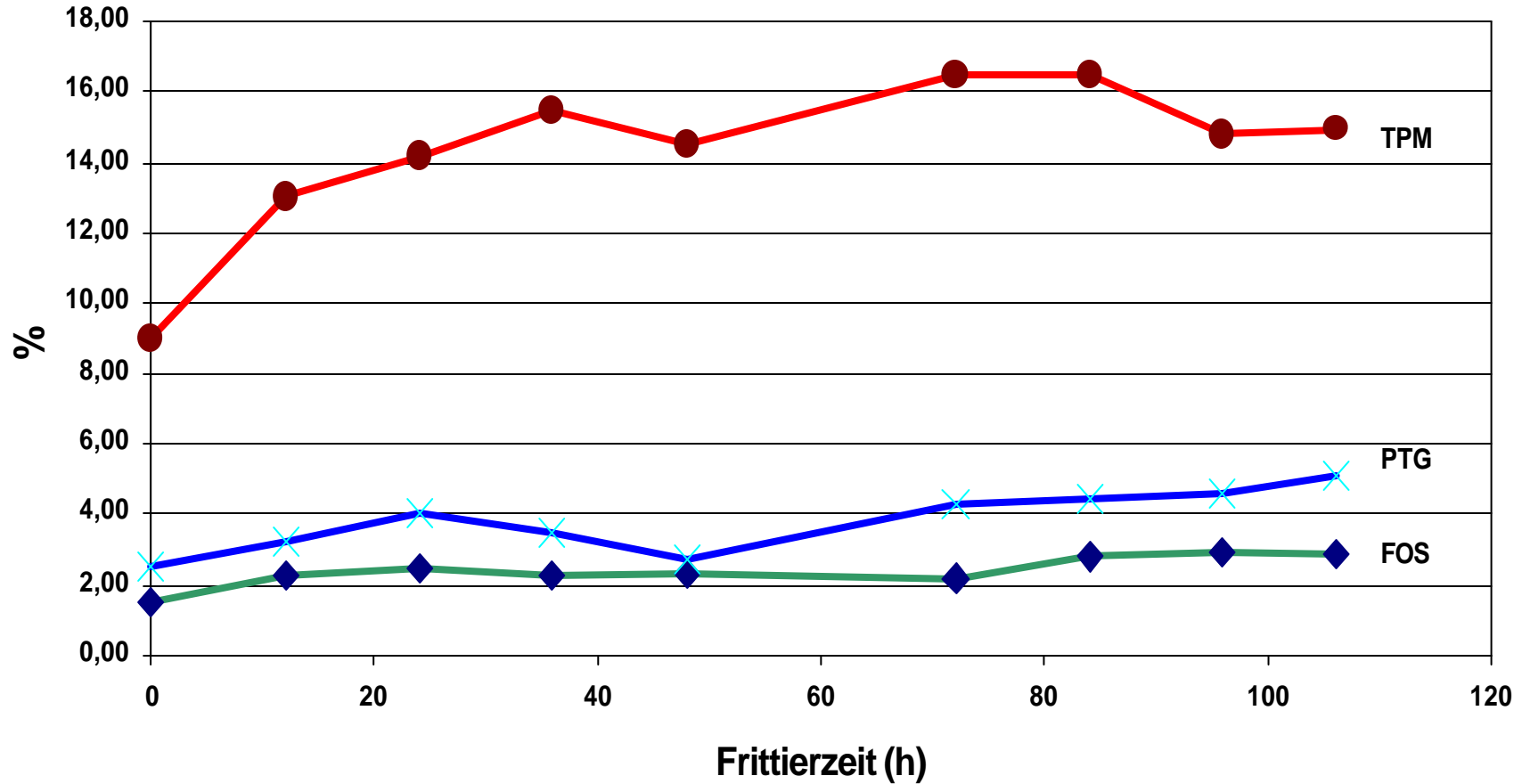


Argumente gegen Radikalmechanismus bei Temperaturen über 130 °C

- Auffrischen mit Öl beim Frittieren
- BHT, BHA, gamma, delta Tokopherol unwirksam bei Temperaturen über 130 °C
- ACP unwirksam unter 130 °C
- Öle bei hohen Temperaturen stabiler
Wirkungsverstärkung durch Citronensäure bei ACP
- Native Öle sind stabiler als Raffinate

Auffrischen/Filtrieren-108 h

Frittieren mit täglicher Frischfettzugabe (25 % = 2,5 kg) und Filtrieren - Pommes Frites



-

M

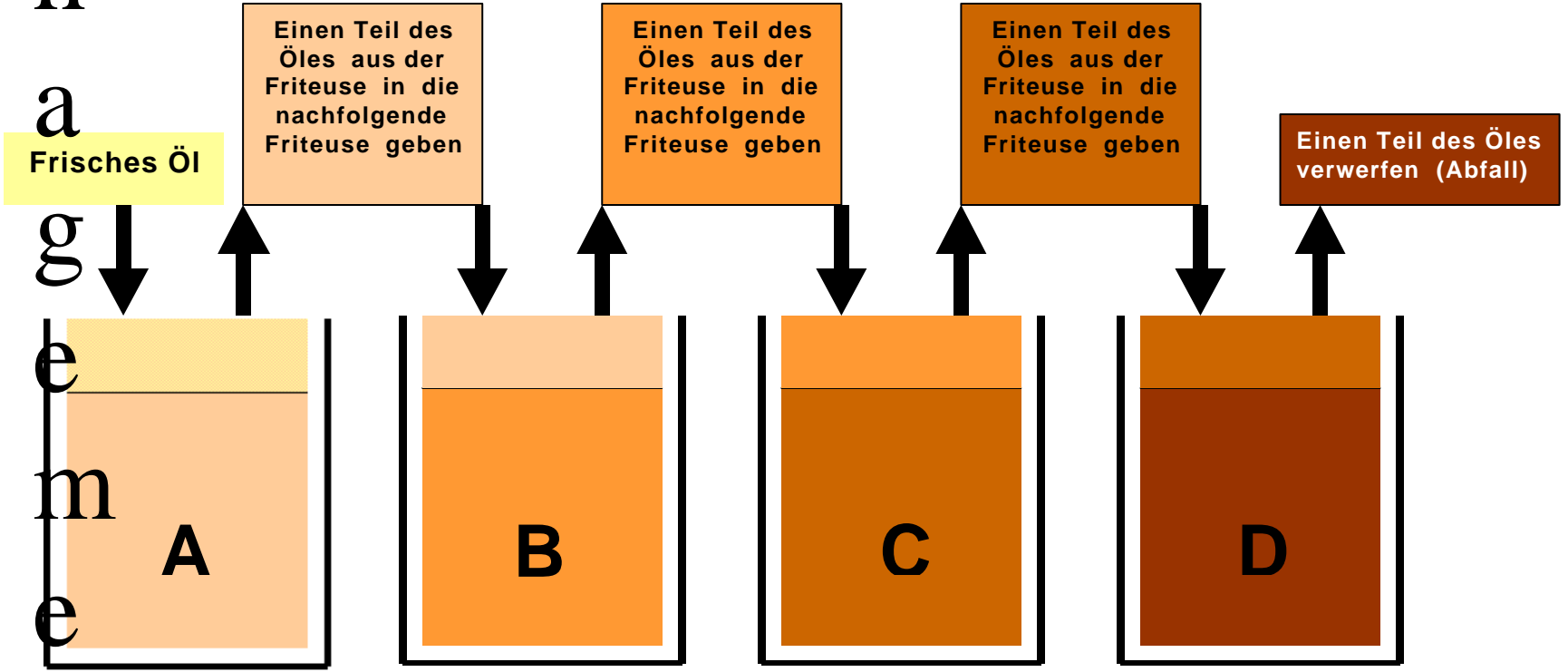
Frittieröl Management

a

- 1) Friteuse mit Öl bei nicht mehr als 70-80 °C anheizen
- 2) Frittiertemperatur nicht über 175 °C wählen
- 3) Öl jeder Friteuse von Friteuse D nach Friteuse A beginnend täglich filtrieren
- 4) Einen Teil des Öles gegen das der niedrigeren Belastung bzw. frisches Öl austauschen

n

a



g

e

m

e

n

Auffrischen von Frittierfetten

Betriebs-Dauer (170 °C)-orientierend	Polare Anteile (%)	Senken der polaren Anteile(PM) bei Austausch bzw Ergänzung von X% Fett in der Friteuse mit Frischfett X%					
Zeit (h)	PM (%)	10%	15%	20%	25%	30%	35%
0	4	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8	2,3
2	6	5,0	4,7	4,4	4,1	3,9	3,2
4	7	6,3	6,0	5,6	5,3	4,9	4,1
6	9	7,7	7,2	6,8	6,4	6,0	5,0
8	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	5,9
10	12	10,4	9,8	9,2	8,6	8,1	6,7
12	13	11,7	11,1	10,4	9,8	9,1	7,6
14	15	13,1	12,3	11,6	10,9	10,2	8,5
16	16	14,4	13,6	12,8	12,0	11,2	9,4
18	18	15,8	14,9	14,0	13,1	12,3	10,2
20	19	17,1	16,2	15,2	14,3	13,3	11,1
22	21	18,5	17,4	16,4	15,4	14,4	12,0
24	22	19,8	18,7	17,6	16,5	15,4	12,9
26	24	21,2	20,0	18,8	17,6	16,5	13,7
28	25	22,5	21,3	20,0	18,8	17,5	14,6
30	27	23,9	22,5	21,2	19,9	18,6	15,5
32	28	25,2	23,8	22,4	21,0	19,6	16,4
34	30	26,6	25,1	23,6	22,1	20,7	17,3
36	31	27,9	26,4	24,8	23,3	21,7	18,1
38	33	29,3	27,6	26,0	24,4	22,8	19,0
40	34	30,6	28,9	27,2	25,5	23,8	19,9
42	36	32,0	30,2	28,4	26,6	24,9	20,8
44	37	33,3	31,5	29,6	27,8	25,9	21,6
46	39	34,7	32,7	30,8	28,9	27,0	22,5
48	40	36,0	34,0	32,0	30,0	28,0	23,4
50	42	37,4	35,3	33,2	31,1	29,1	24,3

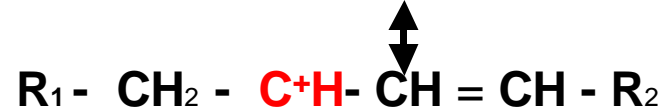
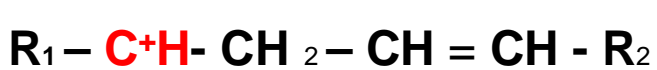
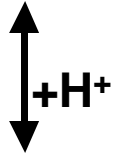
Optimum:	Kartoffelerzeugnisse (Pommes)	16%
	Fleisch-Erzeugnisse	15%
	Backwaren (Hefegebäck)	13%

Beispiel:							
-----------	--	--	--	--	--	--	--

Aktuell gemessener Wert f.d. polaren Anteile als PM mit Fri-Check: **18%**
 Nach 8 h , d.h. nach 28 h + 8 h wäre dieser Wert für PM angestiegen auf **24%**
 dies entspricht einer Zunahme von 6% PM in 8 h
Wunsch: durchschnittlich 16 % für die 8 Std.

PM-Bereich 28 h - 36 h mit 18 % - 24 % wird so nach oben verschoben, dass **16 %** in der Mitte des Bereichs ist.

Start: Protonierung und Bildung konjugierter Fettsäuren

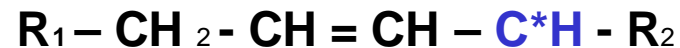
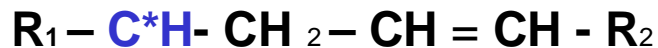
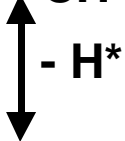


Produkt 1 + Produkt 2



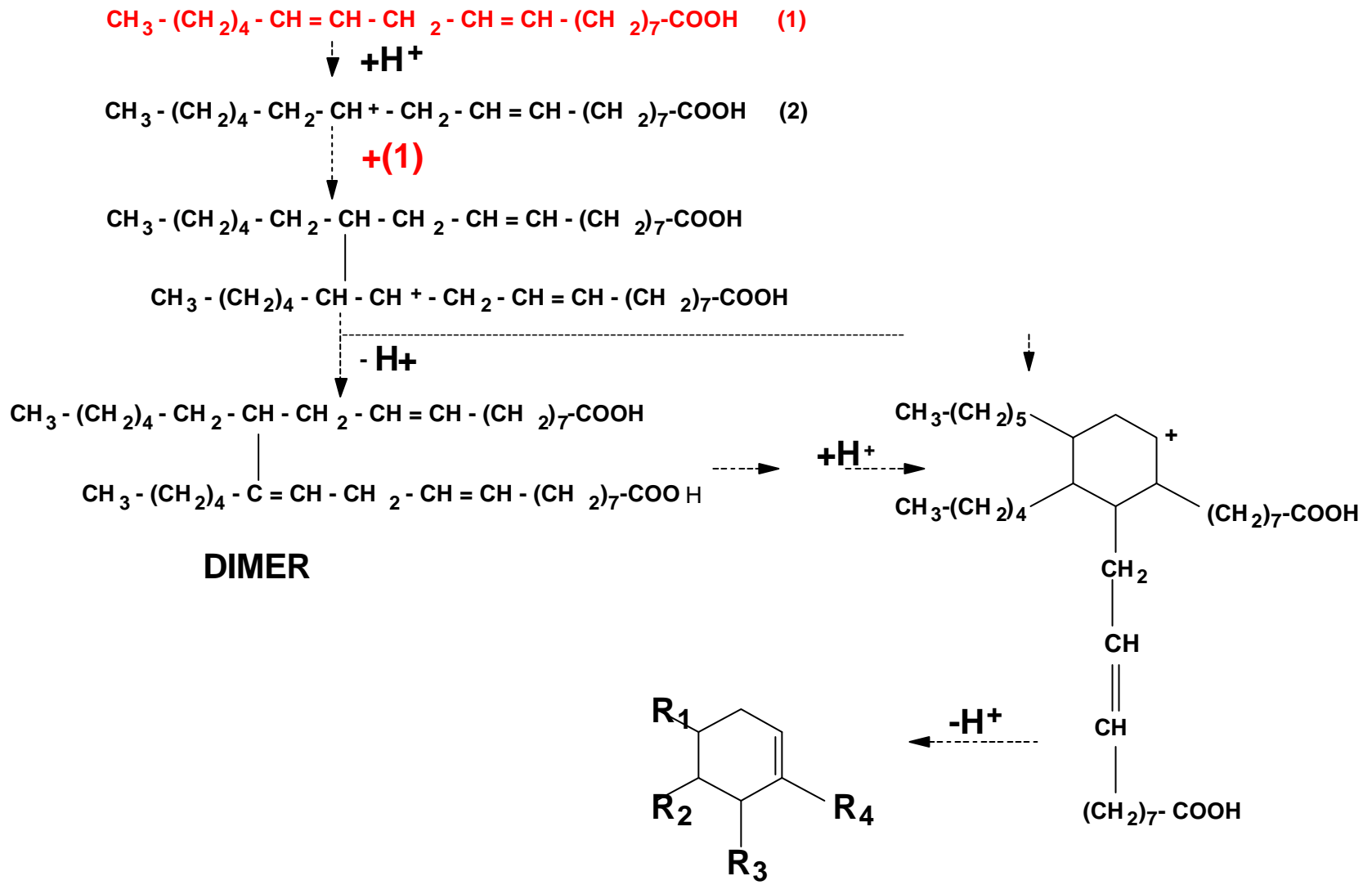
Dimere \rightarrow cyclische Verbindung

Start: Autoxidation und Bildung konjugierter Fettsäuren



Produkte der Oxidation: Aldehyde, Ketone, Säuren, Kohlenwasserstoffe

Reaktionsschema der säurekatalysierten Polymerisation



Stabilisatoren für Fettverderb

Antioxidantien:

Radikalfänger (bis 130 °C)

Phenolische Verbindungen, die Chinone bilden wie BHA, BHT, TBHQ, Gallate, gamma und delta-Tokopherol

Antipolymerisationsmittel: (wirksam ab 130 °C)

Verbindungen, die ebenfalls unter Säurekatalyse zu dimeren Verbindungen dehydatisieren bei niedrigeren Temperaturen als die Fettsäuren:

Sterol (150 °C)

Steradiene

Sesamol (130 °C)

Sesamol, Samin, Sesaminol

Ascorbylpalmitat (130 °C)

Dehydro-Ascorbylpalmitat

Alpha-Tokopherol (170 °C)

Tocopherol-Trimer

Squalen

Tetracyclo-squalen

Lagerung von Fetten und Ölen

Aromaveränderung

Reduzierte Hitzestabilität

Ursache:

MUFAs

Metallspuren (Cu, Fe)

Temperatur

Licht

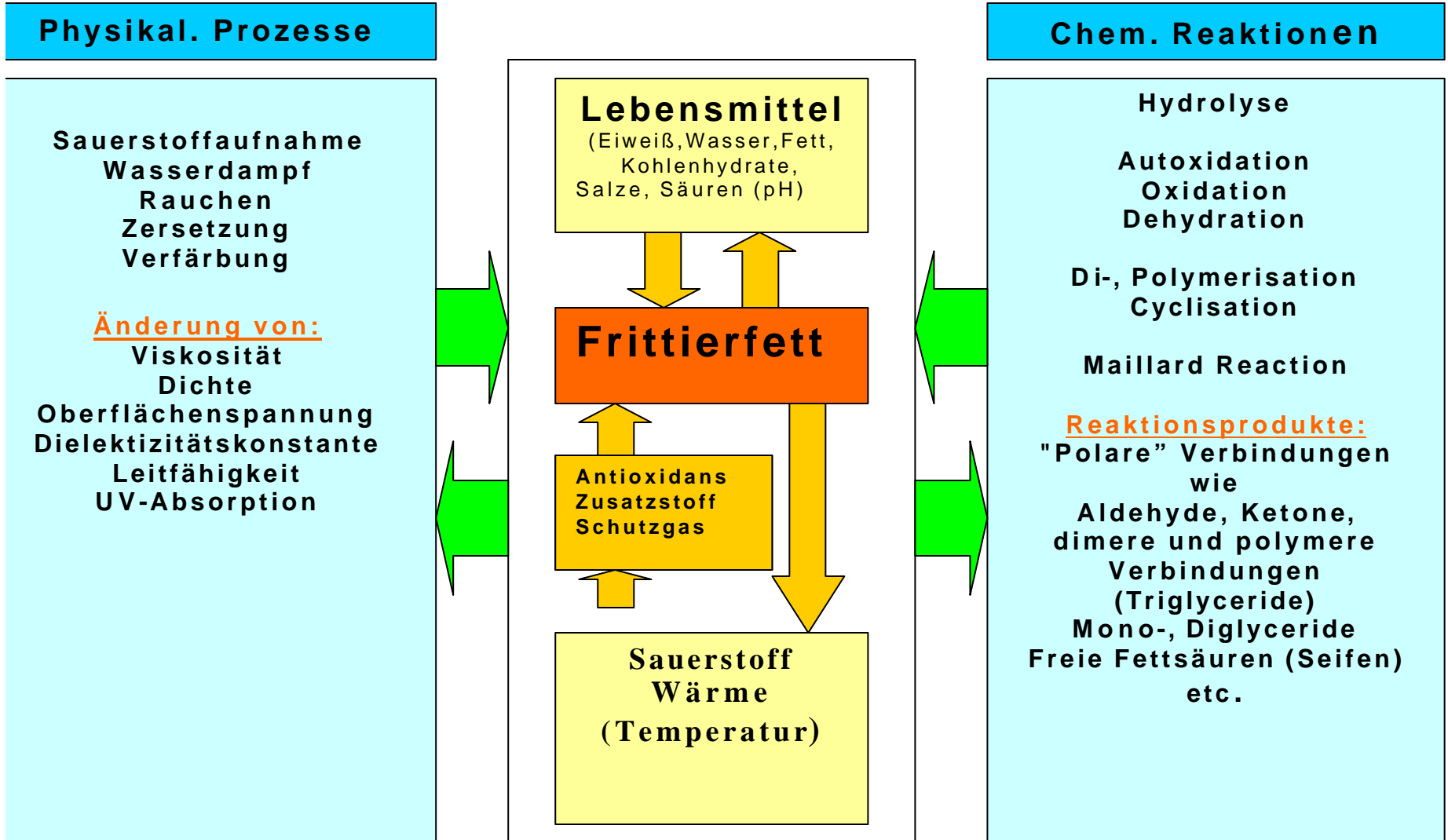
Verpackung, licht- und sauerstoffdurchlässig

Relative Durchlässigkeit von Verpackungsmaterialien

(Quelle: G. Ohleyer (1986))

Kunststoff	Wasserdampf	Sauerstoff
PVC	1	1
PET (Polyethylen-Terephthalat)	1,2	0,7
PE (hohe Dichte)	0,1	14
PE (niedrige Dichte)	0,3	47
Polystyrol	3,6	30
PP (Polypropylen)	0,2	16

Veränderungen während des Frittierens



Methoden zur Bestimmung des Fettverderbs

- **Klassische Verfahren (1950-1960):**
 - FFA (SZ), IZ, POZ, AnZ
- **Physikalische Verfahren (1960-1980)**
 - UV, RI, Viscosität, Dichte, Rauchpunkt, Lovibond
 - Leitfähigkeit, Dielektrizität
- **Chemische Verfahren (1960-1975)**
 - OXF, CFMA (non urea adduct forming esters)
- **Chromatographische Verfahren (1975-)**
 - PTG, TPM
- **Schnelltests (1970-)**
 - TBZ, AFZ, RAU, Fri-Test, LRSM, Verify
 - * FOS, Frotter, Fri-Check, 3M-LCT120

Erfassen des Grades des Fettverderbs im Labor

Oxidative Veränderungen bei 20 °C (Ranzigkeit):

Peroxidzahl, Anisidinzahl, UV-Absorption, ffa

Thermische und thermisch-oxidative Veränderungen (Frittieren):

Universell: _

Polaren Anteile

Polymeren Triglyceride

Quick-Tests

Density	K73nc System-100
FFA	Instant Shortening Test (US Patent 3615226)
FFA	DO 2121188 (Nordsee), US Patent 3682597)
Color	Frymax color tube (Procter u.Gamble)
Ketone	VFZ, AFZ, Fritest
Redox	Rau-Test
Dielectric constant	FOS, Frotter, Frotty
FFA	LRSM, Verify
TPM	3M PCT 120
Viscosity/Density/Surface Tension:	Fri-Check
DK +VIS	US 5.818.731(1995)
Viscosity (Ultrasonic)	Lacey,R.L.(1991)

Anforderungen bei Schnelltests

- Gute Korrelation mit Polaren Anteilen und PTG ($R^2 > 0,9$)
- Fettart und Lebensmittel unabhängig
- Temperatur unempfindlich
- Wasser unempfindlich
- Schnelligkeit der Messung und Handhabung

Schnelltest (quantitativ)



Polare Anteile: 3M PCT 120

Dielektrizität: FOS

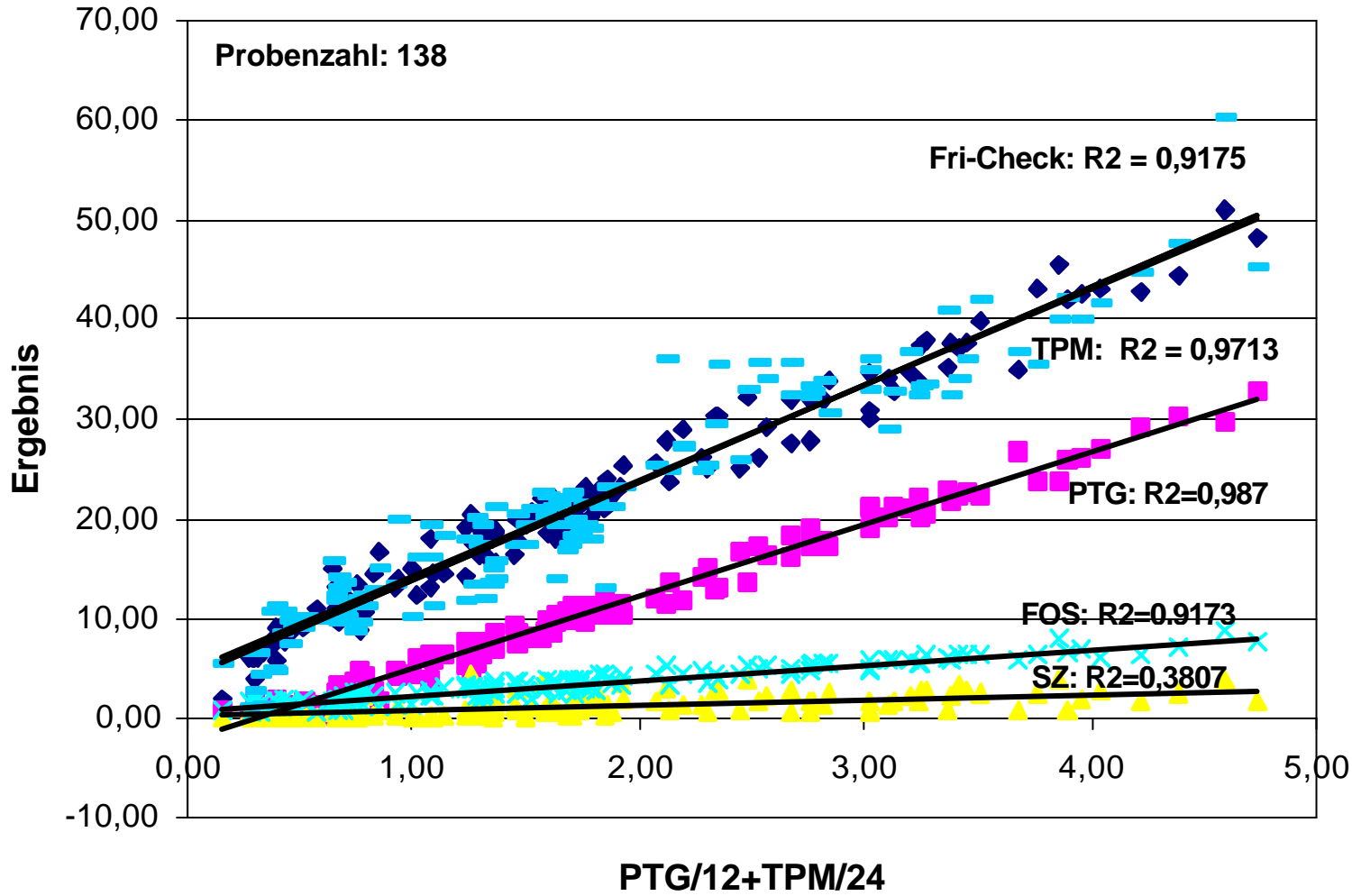
Viskosität: Fri-Check

Dieelektizitätskonstante(FOS)

- **Abhängig von Temperatur**
 - **Abhängig von Wasserspuren und Salzen**
 - **Abhängig von der Art des Fettes:**
 - **Gehärtetes Fett:** 1,5
 - **Butterfett:** 3,5
 - **Palmin (Kokosfett)** 5,6
 - **Schweineschmalz** 15
 - **Erhitztes Ganseschmalz** 10 (polare Anteile: 11 %)
- (Ungeeignet bei Backfetten (zu niedrig), tierischen Fetten (zu hoch))

Erforderlich: Kompensation von Feuchte, Temperatur, Viskosität

Korrelation von Schnelltests und POL/PTG



Fettverderb

- nicht umkehrbar
 - sehr komplex
- kaum zu beherrschen

aber

- kontrollierbar