

OXYDATIVE VERÄNDERUNGEN VON ÖLEN UND FETTEN
UNTER BEDINGUNG DER GEFRIERTROCKNUNG
IN MODELLGEMISCHEN MIT EIWEISSTOFFEN*J. POKORNY (PRAHA)*

Tierische Fette werden schnell autoxydiert, da sie fast keine natürliche Antioxydantien enthalten. Diese Oxydationsprozesse verlaufen im Falle von vakuumgetrockneten Lebensmitteln noch schneller, denn das Fett ist in der Form eines dünnen Filmes auf der Oberfläche der nicht-lipidischen Partikel verbreitet und deswegen einem ungehinderten Luftzutritt ausgestellt. Das Ranzigwerden der vakuumgetrockneten Lebensmittelprodukte ist ein schwierig lösliches Problem, und zwar besonders in dem Falle, wenn alle Operationen nicht in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden.

Das Ranzigwerden verläuft in der Anwesenheit von Eiweisstoffen ein wenig unterschiedlich von der Autoxydation eines reinen Fettes. Das Eiweissubstrat verursacht, dass der Fettanteil nur eine geringe Peroxydmenge enthält, jedoch dass eine grössere Menge an hochmolekularen Oxydationsprodukten gebildet wird. Oxydierte Fette bilden ausserdem mit Eiweisstoffen Komplexverbindungen, in welchen der Fettanteil so fest gebunden wird, dass er nicht durch unpolare Fettlösungsmittel, sondern auch durch ihre Kombinationen mit Alkoholen (z. B. durch ein Gemisch von Chloroform oder Diäthyläther mit Äthanol oder Methanol) zerlegt werden, obwohl die natürlichen Lipoproteine durch das letztgenannte Lösungsmittelsystem gespalten werden. Diese Komplexverbindungen sind meistens tiefbraun gefärbt und bilden Flecke an der Oberfläche des Produktes, die seinen Wert herabsetzen.

Das lyophilisierte Material enthält meistens eine mässige Menge an Oxydationsprodukten schon von der Trocknung. Bei der Untersuchung der Veränderungen waren wir besonders an den flüchtigen Karbonylverbindungen interessiert, da sie an der Bildung des ranzigen Geschmacks und Gerüche mehr als die hochmolekularen nichtflüchtigen Stoffe

beteiligt sind. Diese Karbonylverbindungen können einfach mittels Benzidin- und Thiobarbitursäurezahlbestimmung bewertet werden. Die Karbonylverbindungen entfliehen teilweise im Vakuum aus dem Lebensmittel, so dass ihr Gehalt stufenweise abnimmt und ist mit getrockneten Endprodukten regelmässig niedriger, als in dem ursprünglichen Material (Tab. 1). An der anderen Seite sind Peroxyde wegen ihres höheren Molekulargewichts unter den Versuchsbedingungen praktisch nicht flüchtig. Bei der niedrigen Trocknungstemperatur (von -20°C bis zu höchstens $+60^{\circ}\text{C}$) werden sie nicht zerlegt, so dass die ursprüngliche Men-

Tabelle 1

Veränderungen von Oxydationsprodukten während der Gefriertrocknung

| Kennzahl | Vor der Trocknung | Nach der Trocknung |
|----------------------------|-------------------|--------------------|
| Peroxydzahl | 21,1 | 22,0 |
| Säurezahl | 1,34 | 1,31 |
| Benzidinzahl | 0,107 | 0,082 |
| Thiobarbitursäure- zahl | 0,86 | 0,77 |
| Jodzahl | 38,6 | 54,7 |

ge nach der Vakuumstrocknung fast unverändert bleibt. Die Säurezahl bleibt auch im Durchschnitt konstant, weil sie in der ersten Reihe durch höhere Fettsäuren beeinflusst wird, die im Vakuum unter relativ niedrigen Temperaturen nicht verflüchtigt werden.

Ein anderer Typ von Reaktionsprodukten, der während der Trocknung wesentlich geändert wird, sind Komplexe der oxydierten oder anderen polaren Lipiden mit Fleischiweissstoffen. Es gibt zwei Gruppen solcher Komplexverbindungen und zwar einerseits solche, in der die beiden Teile des Komplexes durch eine verhältnismässig schwache physikalische Bindung einander gebunden werden. Der in dieser Weise gebundene Fettanteil kann durch ein unpolares Lösungsmittel nicht extrahiert werden (in unserem Falle handelt es sich um Benzol), jedoch können die Komplexe durch die Lösungsmittelsysteme gespaltet werden, die ausser dem unpolaren Lösungsmittel noch Alkohol enthalten (in unseren Versuchen haben wir ein Methanol-Chloroform-Gemisch verwendet). Ein anderer Anteil kann sogar durch diese Extraktionsmittelsysteme nicht herausgebracht werden und man muss annehmen, dass es sich entweder um sehr starke physikalische Bindungen handelt, z. B. mehrfache Wasserstoffbrücke, oder um eine chemische Kovalenzbindung. Eine Salzbildung kann auch nicht ganz ausgeschlossen werden, da die

Bildung von nicht extrahierten Komplexen durch den pH-Wert des Systems beeinflusst wird.

Die Bildung dieser Komplexverbindungen wurde in Modellmischungen von Polyamid (polymerisiertes Kaprolaktam) oder reinen tierischen

Tabelle 2

Die Veränderungen des Gehaltes an des durch polare Lösungsmittelsysteme extrahierbaren Lipidfraktionen eines Polyamid-Hydrierfettgemisches

| Lagerungsdauer (Tage) | Prozentsatz | |
|--------------------------|---|---|
| | des direkt durch Benzol extrahierbaren Anteils | des erst durch eine Chloroform-Äthanol-Mischung extrahierbaren Anteils |
| 0 | 16,1 | 3,2 |
| 0,1 | 11,5 | 8,7 |
| 1 | 10,1 | 9,4 |
| 2 | 7,5 | 10,3 |
| 3 | 6,0 | 11,6 |
| 4 | 5,8 | 13,7 |
| 5 | 5,6 | 14,1 |

Eiweisstoffen (Kasein oder Eialbumin) mit oxydierten Fetten untersucht. Die Resultate haben gezeigt, dass z. B. im Falle eines Gemisches von Polyamid mit oxydiertem, hydriertem Sonnenblumenöl (Tab. 2), während

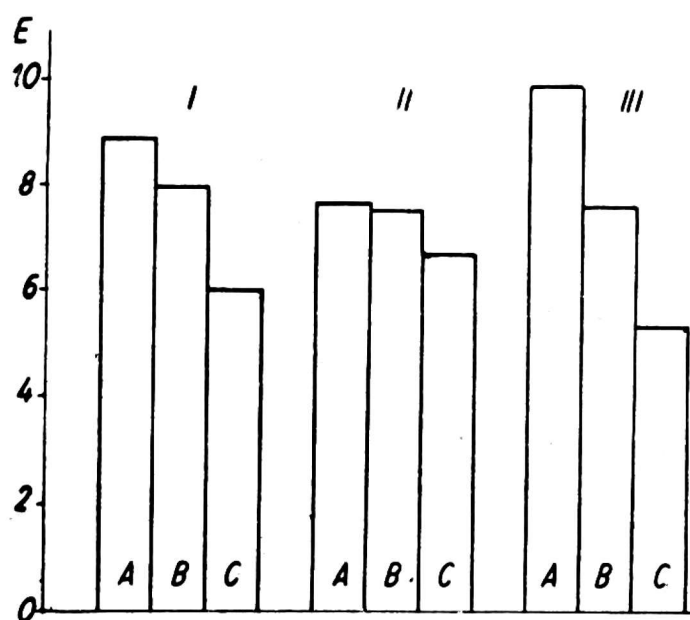


Abb. 1. Der Vergleich der an trockenem und wasserhaltigem Polyamid adsorbierbaren Anteile. E — Relativgehalt an Estergruppen. A — ursprünglicher Gehalt; Gehalt an den durch Chloroform-Äthanol-Gemisch extrahierbaren Anteile. B — trockenes Polyamid. I — ranziges Hydrierfett. II — Rizinusöl. III — monoglyzeridischer Emulgator

der Lagerung bei Zimmertemperatur, der Prozentsatz der durch Benzol nichtextrahierbaren Fettanteile schnell aufwächst, während der Gehalt an fest gebundenen Komplexen, die sogar durch ein Gemisch von Methanol und Chloroform nicht gespaltet werden, nur langsamer zunimmt. Beträchtliche Komplexmengen werden jedoch nur dann gebildet, wenn

das System einen genügend hohen Wassergehalt aufweist (in unseren Versuchen 60—70%, d. h. ebenso wie frisches Fleisch); dann steigt der mit Benzol nicht extrahierbare Anteil bis auf 50—70% des gesamten Fettes. Mit einem trockenem Polyamid dagegen lief die Komplexbildung in einem wesentlich geringeren Masse durch. Bei diesen Prozessen handelt es sich nicht um eine Reaktion spezifischer Oxydationsgruppen, sondern um eine allgemeine Reaktion polarer Gruppen. In der Abb. 1 wird die Bildung der im Chloroform-Äthanol-Gemisch unlöslicher Komplexe von trockenem und wasserhaltigem Polyamid mit oxydiertem Fett, Rizinusöl

und monoglyzeridischem Emulgator verglichen. Die erste Probe enthielt verschiedene durch Oxydation entstandene polare Gruppen, die zweite nur die in der Mitte einer Kohlenwasserstoffkette liegenden Hydroxylgruppen und die dritte, die in

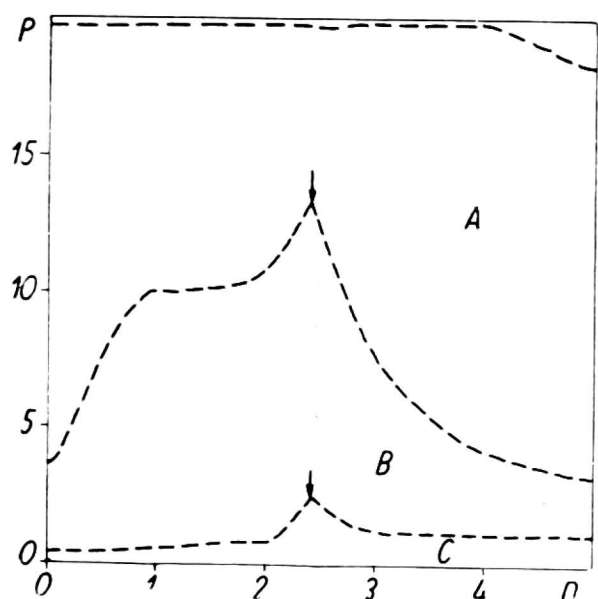


Abb. 2. Komplexbildung zwischen oxydiertem Fett und Polyamid. P — Prozentsatz in der Trockensubstanz des Gemisches. D—Aufbewahrungsdauer in Tagen; Beginn der Trocknung. A — die durch Benzol extrahierbare Fraktion. B — die durch ein Chloroform-Äthanol-Gemisch extrahierbare Fraktion. C — die erst nach der Erseifung extrahierbare Fraktion

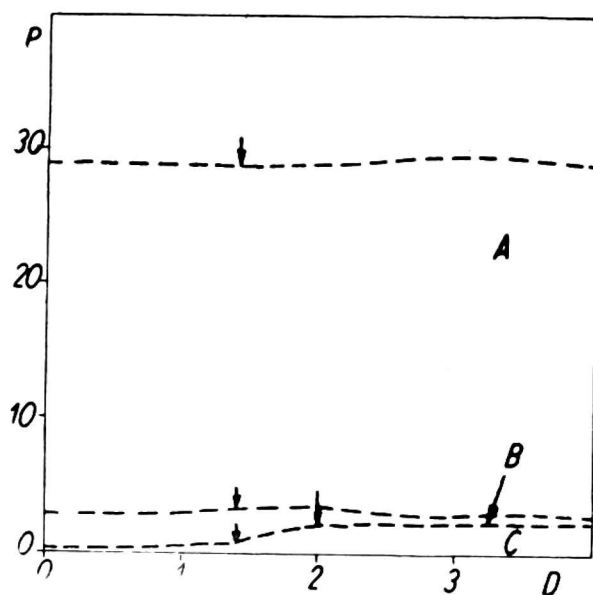


Abb. 3. Komplexbildung zwischen oxydiertem Fett und Kasein (Legende wie zu Abb. 2)

der Nähe der Estergruppen liegende Hydroxylgruppen. Die Resultate zeigen, dass die Hydroxylgruppen über eine analoge Wirkung wie die gesamten Oxydationsgruppen verfügen.

Während der Trocknung in niedrigen Temperaturen sowie bei Zimmertemperatur nahm der ausschließlich durch Chloroform-Äthanol-Mischung extrahierbare Anteil stetig ab, und zwar bis zu den dem trockenem Polyamid entsprechenden Werten (Abb. 2). Gleichzeitig stieg der Gehalt an der mit Benzol extrahierbaren Fraktion und in geringerem Masse auch der nicht spaltbaren. Ähnlicherweise verhielt sich auch ein

Gemisch des polaren Fettes mit Kasein (Abb. 3), jedoch die Veränderungen waren in diesem Falle weniger merkbar. Die Zunahme der fest gebundenen Fraktion war in diesem Falle relativ grösser.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge der flüchtigen Oxydationsprodukte während der Vakuumtrocknung mässig abnimmt und dass der Gehalt an Komplexen von oxydierten und anderen polaren Lipiden mit Eiweisstoffen sowie ihre Struktur wesentlich geändert werden. Die verlaufenden Veränderungen können die physikalischen, chemischen und organoleptischen Eigenschaften der gefriergetrockneten Produkte beträchtlich beeinflussen.

Streszczenie

OKSYDATYWNE ZMIANY TŁUSZCZÓW I OLEJÓW W WARUNKACH LIOFILIZACJI W MIESZANINACH MODELOWYCH Z BIAŁKAMI

J. POKORNY (PRAHA)

Produkt przeznaczony do liofilizacji zawiera zazwyczaj już przed suszeniem znaczną ilość produktów utlenienia. Lotne substancje karbonylowe, które przeważnie biorą udział w powstawaniu smaku jełkiego, wydzielają się częściowo ze środków żywności w próżni tak, że ich zawartość zmniejsza się stopniowo i jest z reguły niższa niż w surowcu wyjściowym. Nadtlutki, występujące w surowcu w nieznacznej ilości nie są lotne i nie ulegają rozkładowi w niskich temperaturach suszenia (od -20 do 60°C), w związku z czym ich zawartość pozostaje praktycznie bez zmian. Również liczba kwasowa pozostaje zazwyczaj stała, ponieważ o jej ukształtowaniu decydują w pierwszych fazach utlenienia wyższe i nielotne kwasy tłuszczowe.

Inny typ produktów reakcji ulegających istotnym zmianom podczas suszenia stanowi kompleks utlenionych i innych polarnych lipidów z białkami mięsa i mleka. Słabiej związane związki kompleksowe ulegają rozkładowi podczas liofilizacji, ponieważ woda jest absolutnie niezbędna (tak, by jej udział w wysuszonych produktach nie przekraczał 1—2% ogólnej ilości lipidów) do związania składników lipidów i białek. Z drugiej strony silnie związane związki kompleksowe, nie podlegające ekstrakcji w alkoholowych mieszaninach rozpuszczających, nie ulegają rozkładowi w następstwie oddzielania wody. Przeciwnie, ich zawartość wzrasta nieco podczas suszenia, dzięki przejściu mniej trwałych kompleksów w formy silnie związane.

R é s u m é

OXYDATION DES CORPS GRAS AU COURS DE LA SURGÉLATION
DE MÉLANGES MODÈLES CONTENANT DES PROTÉINES

J. POKORNY (PRAHA)

D'une manière générale, le produit à lyophiliser contient déjà avant la déshydratation une certaine quantité de produits d'oxydation. Les produits carbonylés volatils, qui provoquent la saveur rance, sont éliminés partiellement de l'aliment sous l'action du vide, de sorte que leur teneur devient inférieure à ce quelle était dans le produit initial.

Les peroxydes qui existent en quantité moindre dans la matière première ne sont pas volatils et ne sont pas dégradés aux basses températures de déshydratation comprises entre 20°C et 60°C. C'est pourquoi leur quantité reste pratiquement inchangée. L'indice acide reste également constant.

Les complexes des produits d'oxydation des lipides et de protéines lactiques ou lipidiques sont profondément modifiés pendant la déshydratation. Les complexes à liaisons moins solides sont détruits par la surgélation, car l'eau est indispensable à la liaison des constituants lipidiques et protéiques. Leur proportion dans les produits surgelés ne dépasse pas 1 à 2% des lipides totaux. D'autre part, les complexes à liaison solide ne sont pas dégradés par l'élimination de l'eau; au contraire, leur pourcentage augmente même un peu pendant la déshydratation, à la suite de la transformation des complexes à liaison fragile en complexes liés plus solidement. Les réactions des complexes lipido-protéiques sont relativement lentes et l'équilibre ne se font qu'après plusieurs heures ou même plusieurs jours.

En conclusion, les réactions intervenant pendant la surgélation sont d'une grande complexité, elles peuvent avoir des répercussions sensibles sur les propriétés physiques, chimiques et organoleptiques des produits surgelés.

S u m m a r y

OXIDATION OF FATS DURING DEEP-FREEZING OF MODEL
MIXTURES WITH PROTEINS

J. POKORNY (PRAHA)

The product to be lyophilized usually contains, before dehydration, a determined number of oxidation products. The volatile carbonyl compounds, which are responsible for rancid flavour, are partially eliminated from the food stuff by vacuum processing, so that their content becomes less than that in the initial product.

The peroxides, which are contained in a lesser quantity in the raw material, are non-volatile, and do not undergo any degradation at low temperatures of dehydration (from -20°C to 60°C). That is why their quantity remains practically unchanged. The acid number also remains constant.

Complexes of lipid oxydation products and of lactic or lipidic proteins are strongly modified during dehydration. Complexes less strongly bound are destroyed by deep-freezing since water is necessary for the binding of lipid and proteic constituents. Their proportion, in deep-frozen products, does not rise above 1 or 2% of the total lipids. On the other hand, strongly bound complexes are not degraded by the elimination of water; on the contrary, their percentage increases even a little during dehydration owing to the conversion of loosely bound complexes into strongly bound ones. The reactions of lipid-proteidic complexes are relatively slow and an equilibrium is reached only after several hours or even several days.

In conclusion, the reactions that occur during deep-freezing are of a great complexity; they can have appreciable repercussion on the physical, chemical and organoleptic properties of deep-frozen products.

Zusammenfassung

OXYDATIVE VERÄNDERUNGEN VON ÖLEN UND FETTEN UNTER DEN BEDINGUNGEN DER GEFRIERTROCKNUNG IN MODELLGEMISCHEN MIT EIWEISSTOFFEN

J. POKORNY (PRAHA)

Das zu lyophilisierende Material enthält meistens eine mässige Menge an Oxydationsprodukten schon vor der Trocknung. Die flüchtigen Karbonylverbindungen, die an der Herausbildung des ranzigen Geschmacks am meistens beteiligt sind, verflüchtigen sich teilweise im Vakuum so, dass der Gehalt der Lebensmittel an diesen Stoffen in der Regel niedriger als im ursprünglichen Rohmaterial ist. Die in geringer Menge im Rohstoff vorhandenen Peroxyde sind nicht flüchtig und werden unter niedrigen Temperaturen der Trocknung unzerlegt (zwischen -20 und 60°C), deswegen bleibt ihre Menge praktisch unverändert. Die Säurezahl bleibt am häufigsten auch konstant, da sie in den Anfangsstadien der Oxydation hauptsächlich durch höhere, nicht flüchtige Fettsäuren verursacht wird.

Ein anderer Typ von Reaktionsprodukten, die während der Trocknung wesentlich abgeändert werden, bilden Komplexe der oxydierten und anderer polarer Lipide mit Fleisch- oder Milcheiweisstoffen. Die schwächer gebundenen Komplexe werden durch die Gefriertrocknung zerstört, da für die Bindung der Lipide- und Proteinbestandteile Wasser unbedingt notwendig ist. Ihr Anteil in getrockneten Produkten übersteigt daher nicht 1—2% der gesamten Lipide. Andererseits zersetzen sich die fest gebundenen, mit alkoholhaltigen Lösungsmittelgemischen nichtextrahierbaren Komplexverbindungen durch die Wasserentziehung nicht. Der Gehalt an diesen Verbindungen steigt sogar während der Trocknung und zwar infolge der

Überführung von schwach gebundenen Komplexen in stärker gebundene Typen. Die Reaktionen der Lipid-Eiweiss-Komplexverbindungen erfolgen verhältnismässig langsam und ein Gleichgewicht wird erst nach mehreren Stunden oder sogar Tagen erzielt.

Die während der Gefriertrocknung verlaufenden Prozesse sind also ziemlich kompliziert und vermagen die physikalischen, chemischen und organoleptischen Eigenschaften der gefriergetrockneten Produkte beträchtlich zu beeinflussen.

Резюме

ОКСИДАТИВНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖИРАХ И МАСЛАХ В УСЛОВИЯХ ЛИОФИЛИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВЫХ СМЕСЕЙ С БЕЛКАМИ

Я. ПОКОРНЫ (ПРАГА)

Продукт, подвергаемый лиофилизации, обычно уже до начала процесса сушки содержит заметное количество продуктов окисления. Летучие карбонильные соединения, которые являются основным источником тухлого привкуса, частично удаляются из пищевых продуктов под действием вакуума, так что их содержание постепенно уменьшается и, как правило, оно меньше в исходных продуктах. Перекиси, присутствующие лишь в небольших количествах в исходных продуктах, не являются летучими и не разлагаются при низких температурах сушки (от -20 до 60°C), в связи с чем их содержание практически не меняется. Также кислотное число обычно является постоянным, так как его величину определяет, в первой фазе окисления, содержание высших, нелетучих жирных кислот.

Другого рода продукты реакций, подвергающиеся существенным изменениям во время сушки, составляют комплексные соединения окисленных и других полярных липоидов с белком мяса и молока. Слабо связанные комплексные соединения подвергаются разложению в процессе лиофилизации, так как вода совершенно необходима (так, чтобы ее содержание в высушенном продукте не превышало 1—2% общей суммы липоидов) для связывания компонентов липоидов и белков. С другой стороны, сильно связанные комплексные соединения, не поддающиеся экстракции спиртовыми растворяющими смесями, не разлагаются даже после отщепления воды. Наоборот, их содержание несколько увеличивается в процессе сушки, благодаря преобразению менее устойчивых комплексов в формы более устойчивые. Реакции комплексных липоидо-белковых соединений протекают относительно медленно и равновесное состояние может быть достигнуто по истечении нескольких часов или даже дней.

Процессы, протекающие во время лиофилизации довольно сложны и могут существенным образом влиять на физические, химические и organoleptические свойства продуктов, подвергавшихся лиофилизации.