

DIE UNTERSUCHUNG DER ALTERUNGSPROZESSE IM RAPSÖL WÄHREND DER LAGERUNG

J. Bielawny

Institut für Warenkunde, Akademie für Ökonomie,
Marchlewskiego 146/150, 60-967 Poznań, POLEN

Die Einleitung

Frische und Haltbarkeit sind Merkmale, die für Rapsöl als Handelsware entscheidend sind. Bei der Lagerung tritt im Öl spontan die Alterung auf, die hauptsächlich auf autoxydative und hydrolytische Prozesse zurückzuführen ist (1). Es gibt eine Reihe der bis heute noch ungelösten Probleme bei der Gewinnung des Rapsöls von hoher Qualität und bei der Erhaltung der Qualität während der Lagerung. Auch mangelt es an den kinetischen Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Qualitätsparameterveränderungen. Die bisherigen kinetischen Forschungsarbeiten berücksichtigen die Veränderungsmechanismen, aber sie haben einen geringen Wert für die Praxis, wegen der komplizierten und ungenügenden mathematischen Apparatur. Die Versuche, die Kausalnexus-Modelle, d.h. die differenziellen Modelle der Geschwindigkeit von Prozessen (unter der Berücksichtigung der in den Mechanismen dieser Prozesse wesentlichen Faktoren) einzuführen, haben keine besondere Bedeutung. Die in den Fetten vorhergehenden Veränderungen sind sehr kompliziert und immer noch nicht voll erkannt. Daher die Schwierigkeiten bei der Bezeichnung von Mechanismen und Parametern (Geschwindigkeitskonstante) der einzelnen, einfachen Reaktionen.

Autoxydationsveränderungen im Rapsöl können formal mit Peroxydzahl-Veränderungen: $POZ_t = f(t)$ mit der Funktion der ersten Reihe dargestellt werden (2):

$$POZ_t = POZ_m \exp [k(t_m - t)], \quad //$$

wobei: POZ_t - die Peroxydzahl nach der Zeit t ,
 POZ_m - maximale POZ vor dem Durchbiegungspunkt,
 k - die Veränderungsgeschwindigkeitskonstante,
 t_m - die Zeit der Erreichung von POZ_m ,
 t - die Zeit;

oder bei der Voraussetzung des vollsigmoidalen Verlaufs dieser Kurven - mit Hilfe der logistischen Funktionen (3):

$$POZ_t = \frac{POZ_m}{1 + be^{-kt}}, \quad /2/$$

wobei: b - die experimentelle Konstante, ohne Ausmaß,
 e - die Basis der natürlichen Logarithmen;

Es ist auch möglich die, die Autokatalyse betreffende Funktion von Zwiłzki zu verwenden (4).

Die Säurezahl-Veränderungen stellte man mit den Funktionen der ersten Reihe dar (2):

$$SZ_t = SZ_0 e^{k_1 t}, \quad /3/$$

$$SZ_t = SZ_m e^{-w(t_m - t)}, \quad /4/$$

oder
$$SZ_t = SZ_m \exp [-w(t_m - t)], \quad /5/$$

wobei: SZ_t - die Säurezahl nach der Zeit t ,

SZ_0 - anfängliche Säurezahl,

SZ_m - maximale SZ in der Zeitspanne t ,

t_m - die Zeit der Erreichung von SZ_m ,

k_1 - die Konstante der Hydrolysegeschwindigkeit, der ersten Reihe, $/t^{-1}/$,

w - die Konstante der Hydrolysegeschwindigkeit für Umkehrfunktion im Verhältnis zu /3/, d.h. die, den scheinbaren Übergang vom Produkt zum Substrat, betreffende Konstante, $/t^{-1}/$;

Die hydrolytischen Veränderungen im Rapsöl werden wahrscheinlich am besten durch die Funktion der zweiten Reihe dargestellt (5):

$$SZ_t = \frac{SZ_0}{1 - SZ_0 k_2 t}, \quad /6/$$

wobei: k_2 - die Konstante der Hydrolysegeschwindigkeit, der zweiten Reihe.

Aus der Dr. Dissertation von E. Kondratowicz (2) geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse von polnischen und französischen kommerziellen Rapsölen verhältnismäßig klein im Vergleich zu ihren Autoxydation ist. Durchschnittlich entspricht dem Zuwachs von SZ um 0,12 Einheiten der Zuwachs von POZ um 5 Einheiten. In meinen Arbeiten (6,7) wurde festgestellt, daß sich die Hydrolysestufe in den raffinierten Ölen und in den Margarinen innerhalb der verhältnismäßig langen Anfangsperiode gar nicht ändert. Ähnliche Berichte findet man auch in den anderen Veröffentlichungen, z.B. E. Winter (8) stellte ebenfalls eine unveränderliche SZ für die von ihm untersuchten raffinierten Ölen und Margarinen fest, die innerhalb von 3 Jahren bei verschiedenen Temperaturen (0-25°C) gelagert wurden.

Die Forschungsarbeiten geben keine formale Darstellung von Veränderungen der Jodzahl (JZ) während der Lagerung mit Hilfe einer entsprechenden Funktion, weil der Verlauf der Kurve: $JZ_t = f(t)$ sehr kompliziert ist. Die Veränderungsparameter (darunter: die Geschwindigkeitskonstante k und w) können praktisch im Verhältnis der Durchschnittswerte verwendet werden. Dieses Verhältnis M_b^a bezeichnet: wieviele Male die Veränderung a schneller von der Veränderung b im gegebenen Bereich der Maßveränderung (der Geschwindigkeit) ist. Das Affinitätsverhältnis K_b^a sagt: wieviele Male die Veränderung a in der ganzen untersuchten Zeitspanne t von der Veränderung b schneller ist (9,10).

Das Ziel dieser Arbeit war ein Versuch, die im erucasäurearmen Rapsöl während seiner Lagerung vorgehenden Veränderungen zu bewerten. Das Rapsöl wurde unter Bedingungen gelagert, die für den Haushalt von Bedeutung sind, d.h. bei Temperaturen 3°C (276K), 7°C (280K) und 20°C (293K) bei zerstreutem Licht. Es ging auch darum, den Gehalt von Dien-

und Trienölbindungen nach der UV-Bestrahlung festzustellen.

Der experimentelle Teil

Die Proben des raffinierten und rohen erucasäurearmen Rapsöls (die prozentuale Zusammensetzung ist in Tabelle 1 dargestellt) wurden bei 3°, 7°, 20°C auf Petrischalen als 0,8 cm dicke Schicht gelagert. Der Alterungsprozess des Rapsöls wurde nach polnischen Standards organoleptisch und mit charakteristischen Fettzahlen (POZ, SZ, JZ und VZ = Verseifungszahl) untersucht. Es wurden auch der Kreistest und die Analyse der prozentualen Zusammensetzung der Fettsäuren mittels der Gas-Chromatographie (Gas-Chromatograph GCHF 13.3-5. "Chromatron", Berlin, FID, Trennsäule: 10% SP-2330 in Chromosorb W 100-120 mesh /Supelco/, Temp. 200°C) angewendet. Die Dien- und Trienölbindungen bestimmte man im UV-Spektrum nach alkalischer Isomerisation (235 nm für Dienbindungen und 262, 268, 275 nm für Trienbindungen) nach der von J. Budslawski beschriebenen Methode (11). Die beschleunigte Alterung wurde mit Hilfe von UV-Strahlen durch eine mit Hochdruckquecksilberbrenner ausgestattete Laborquarzlampe ausgeführt. Die dargestellten Ergebnisse sind Durchschnittswerte von 3-4 Analysen, die sich voneinander nicht mehr als um 1,5 % unterscheiden. Die Stabilität des Rapsöls wurde auf Grund von sigmoidalen Kurven $POZ_t = f(t)$ /relative Zerstreuung für die Sammlungen $POZ_t = f(t)$ ca 5%/ und auf Grund der Veränderungen $JZ_t = f(t)$ mit der Funktion der Geraden $JZ_t = k_0 t + JZ_0$ /relative Zerstreuung für Sammlungen $k_0 = f(t)$ ca 20%/ berechnet.

Die Ergebnisse

Die gaschromatographische Analyse hat bewiesen, daß der Gehalt der gesättigten Fettsäuren während der 2-jährigen Lagerung des Rapsöls nur gering gestiegen ist. Die Summen des Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren wurden, ausschließlich für das bei 20°C gelagertem Öl, bedeutend kleiner, und zwar um 30 %, hauptsächlich für Säuren 18:2 und 18:3. Eine Gehaltsvergrößerung der Ölsäure 18:1 im Rapsöl ist bei niedrigen Temperaturen deutlich bemerkbar. Bei der Temperatur 20°C ist sie verhältnismäßig klein und entsteht auf Kosten der Säuren 18:2 und 18:3. Gleichzeitig tritt ein 21,5-prozentiger Gehalt einer neuen, noch nicht identifizierten langkettigen Säure und ein 1-prozentiger Gehalt der Säure auf, die die längste Retentionszeit hat. Auch eine gewisse Gehaltserhöhung der kurzkettigen Säuren ist zu verzeichnen. Es ist möglich, daß die langkettigen Säuren - Produkte der Rapsölpolymerisation - Dimere oder Hydroxysäure sind, denn man konnte gleichzeitig eine bedeutend größere Viskosität des Öls beobachten. In der Tabelle 2 befinden sich die für das frische und gelagerte Öl charakteristische Fettzahlen. Mit Ausnahme der SZ, die während der einjährigen Lagerung bei 3°C und 7°C unveränderlich war, unterlagen die übrigen Zahlen den vorhergesehenen Veränderungen, besonders bei 20°C. Von den typischen Alterungsprozessen zeugen ebenfalls die berechneten synthetischen Veränderungsparameter: $y = \frac{POZ}{SZ}$ und $a = \frac{POZ}{SZ \cdot JZ}$, als auch das durchschnittliche Molekulargewicht der Fettsäuren. Nach der 1-jährigen Lagerung des Öls bei 20°C wurde die durchschnittliche Säurekette kürzer als die Ölsäurekette. Die ersten organoleptischen Veränderungen, d.h. eine deutliche Senkung der Appetitlichkeit folgten bei $POZ = ca 1,0$. Der Kreistest ($POZ 1,1$) war positiv

Tabelle 1.

Die prozentuale Zusammensetzung der Fettsäuren im eruca-
säurearmen Rapsöl während der 2-jährigen Lagerung

Fettsäure	Frisches ö 1	Temperatur der Lagerung:					
		3°C		7°C		20°C	
		1Jahr	2Jahre	1Jahr	2Jahre	1Jahr	2Jahre
8:0	-	-	-	-	-	-	0,3
10:0	-	-	-	-	-	Spuren	0,2
12:0	Spuren	-	-	-	-	Spuren	0,1
14:0	0,03-0,05	-	0,07	0,1	0,1	0,1	0,2
16:0	4,9	4,9	4,9	5,0	5,1	6,4	10,5
16:1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	Spuren	-
? (17:0)	-	-	-	-	-	0,1	0,6
18:0	1,2	1,2	1,2	1,3	1,5	1,8	2,6
18:1	52,3	53,3	54,2	54,3	56,1	59,2	53,3
18:2	23,0	22,8	22,6	22,4	21,8	15,8	1,0
?	-	-	-	-	-	-	0,7
18:3	13,2	12,8	12,2	11,8	10,7	8,5	3,7
20:1	0,3	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
?	-	-	-	Spuren	Spuren	3,3	21,5
22:0	0,2	0,2	-	0,2	-	0,1	-
22:1	4,8	4,8	4,6	4,7	4,6	4,6	4,4
?	-	-	-	-	-	-	1,0
Summe:	100,0	100,1	100,0	99,9	100,1	99,9	100,1
wobei:							
bis 15	0,05	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8
16	5,0	5,0	5,1	5,1	5,3	6,4	10,5
18	89,7	90,1	90,2	89,8	90,1	85,3	60,6
20	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
22	5,0	5,0	4,6	4,9	4,6	4,7	4,4
gesättigte	6,3	6,3	6,2	6,6	6,7	8,4	13,9
ungesätti- gte,	93,7	93,8	93,8	93,3	93,4	88,1	62,4
wobei:							
1 =	57,5	58,2	59,0	59,1	60,9	63,8	57,7
2 =	23,0	22,8	22,6	22,4	21,8	15,8	1,0
3 =	13,2	12,8	12,2	11,8	10,7	8,5	3,7
unidentifi- zierte	-	-	-	-	-	3,4	23,8

Tabelle 2.

Die Fettzahlen des raffinierten erucasäurearmen Rapsöls während
der 2-jährigen Lagerung

Ø	POZ	SZ	JZ	$y = \frac{POZ}{SZ}$	$a = \frac{POZ}{SZ \cdot JZ}$	VZ	Durchschnittliches Molekulargewicht
frisches	0,3	0,28	107,87	1,07	0,0099	186,6	300,7
gelagert bei Temperatur 3°C	3,3 ^{x/} 27,0	0,28 1,12	106,75 92,64	11,79 24,11	0,1104 0,2602	187,0 187,9	300,1 298,6
7°C	5,3 28,0	0,28 1,12	104,06 86,29	18,93 25,00	0,1819 0,2897	188,1 189,0	298,3 296,9
20°C	89,3 588,1	0,56 18,52	97,71 52,66	159,46 31,75	1,6320 0,6030	210,5 256,7	266,6 ^{xx/} 218,6

x/ Der positive Kreistest (POZ= 1,1) nach 10 Monaten (305 Tage)

xx/ Durchschnittliche Säurekette 18:1 = 280,43

Tabelle 3.

prozentuale Gehalt der Dien- und Trienbindungen im erucasäurearmen Rapsöl nach der alkalischen Isomerisation ermittelt

O l	Vor Isomerisation		Nach Isomerisation		S u m m e	
	Diene	Triene	Diene	Triene	Diene	Triene
r o h e s	0,9	0,0	15,8	7,7	16,7	7,7
gereinigt durch Zentrifugierung in Temp. -2°C (271K)	0,8	0,0	16,5	8,4	17,3	8,4
raffiniertes frisch	0,3	0,0	12,6	12,5	12,9	12,5
bestrahltes mit UV-Strahlen:						
10 M i n u t e	3,5	0,0	8,6	12,1	12,1	12,1
30 M i n u t e	0,4	0,0	6,9	4,3	7,3	4,3
30 M i n u t e und dann aufbewahrt --						
30 Minute	0,4	0,0	6,8	6,4	7,2	6,4
60 Minute	0,4	0,0	8,7	6,5	9,1	6,5
120 Minute	0,5	0,0	11,1	7,0	11,6	7,0
240 Minute	0,5	0,0	5,2	1,7	5,7	1,7
1 T a g	0,5	0,0	6,6	6,4	7,1	6,4
60 M i n u t e	0,8	0,0	6,7	4,5	7,5	4,5
120 M i n u t e	1,0	0,0	8,3	5,8	9,3	5,8

nach 10-monatiger Lagerung bei niedrigen Temperaturen und nach 2,5 Monaten bei 20°C. In der Tabelle 3 wurde der prozentuale Gehalt von konjugierten Doppelbindungen im rohen, raffinierten als auch in dem UV-bestrahlten Öl dargestellt. Der prozentuale Gehalt der Dienbindungen ist klein und der der Trienbindungen konnte gar nicht beobachtet werden. Nach der alkalischen Isomerisation beträgt der Gehalt an konjugierten Bindungen ca 12 % Diene und 12 % Triene. Dagegen im rohen Öl stellte man 16,7 % Diene und 7,7 % Triene fest. Die obengenannten Werte sind wesentlich größer als im Olivenöl und können in Hinsicht auf die Diene mit Tranen verglichen werden (12). Die konjugierten Dienbindungen fallen am Anfang ab in dem nach der Bestrahlung isomerisierten Rapsöl, dann steigen sie wieder, ähnlich wie die Trienbindungen. Die in den gelagerten durch 30 Minuten bestrahlten Rapsölproben vorgehende Veränderungen weisen auf einen intensiven nichteinheitlichen Verlauf der Oxydo-reduktionprozesse unmittelbar nach dem Einwirken des starken energetischen Stimulus, welchen die UV-Bestrahlung darstellt. Die Abhängigkeit $POZ_t = f(t)$ stellt die Gleichung dar (6,13):

$$POZ_t = POZ_o e^{w_1 t}, \quad /7/$$

und die berechneten kinetischen Parameter und die Affinitätskoeffizienten K_b^a sind in der Tabelle 4 ersichtlich.

T a b e l l e 4.

Die kinetischen Parameter der untersuchten Rapsöle

Ö l e	POZ _o	w ₁ /Tage ⁻¹ /	Affinitätskoeffizienten K _b ^a	
raffiniertes (R) 3°C	0,3	0,02000	K _{R3} ^{R7} = 1,26	K _{S3} ^{R3} = 2,33
	7°C	0,02510	K _{R7} ^{R20} = 1,88	
	20°C	0,04700	K _{R3} ^{R20} = 2,35	
r o h e s (S) 3°C	0,1	0,00359	K _{S3} ^{S7} = 1,13	K _{S7} ^{R7} = 2,58
	7°C	0,00971	K _{S7} ^{S20} = 1,28	
	20°C	0,01240	K _{S3} ^{S20} = 1,44	

Es wurde festgestellt, daß der Peroxydgehalt bei 20°C 2,35 Mal schneller ist als bei Temperatur 3°C und 1,88 Mal als bei Temperatur 7°C, 1,26 Mal bei Temperatur 7°C in Vergleich zur Temperatur 3°C - im raffinierten Öl. Der Mangel an naturellen Antioxidansen nach der Raffination und Bleichung verursachte, daß die oxydative Ranzigkeit bei 3°C 2,33 Mal, bei 7°C 2,58 Mal und bei 20°C 3,79 Mal schneller verlief als im rohen Öl.

Die Verwendung der Arrhenius-Gleichung: $\ln w_1 = B - \frac{A}{T}$, wobei: A und B - die experimentelle Konstante, T - die Temperatur /K/ - wäre in den dargestellten Untersuchungen unerwünscht wegen der zu komplizierten Prozesse. Die Abhängigkeit $w_1 = f(T)$ in dem berücksichtigten Temperaturbereich T ist beinahe linear und kann durch die mit der Methode der kleinsten Quadrate angepaßten Gleichungen:

$$w_1' = 0,00161 T - 0,014580 \quad \text{und} \quad w_1'' = 0,00022 T - 0,008035$$

ausgedrückt werden. Die Veränderungen von $POZ_t = f(t)$ und $POZ_t = f(T)$ können aus der Formel:

$$POZ_t = 0,3 e^{(0,00161T - 0,014580)} \quad /8/$$

$$POZ_t = 0,3 e^{(0,00022T - 0,008035)} \quad /9/$$

berechnet werden.

Die Abhängigkeit $JZ = f(t)$ wird durch die Gleichung: $JZ = k_0 t + JZ_0$ befriedigend wiedergegeben. Die kinetischen Parameter und Affinitätskoeffizienten K_{II}^I für JZ-Veränderungen zeigt Tabelle 5.

T a b e l l e 5.

Die kinetischen Parameter der untersuchten JZ-Veränderungen
im raffinierten Rapsöl

Lagerungstemperatur des Öls	JZ_0	k_0 /JZ/Tag/	Affinitätskoeffizienten K_{II}^I
3°C	107,87	+ 0,0269	$K_7^3 = 2,99$
7°C	107,87	+ 0,0090	$K_7^{20} = 5,30$
20°C	107,87	+ 0,0477	$K_3^{20} = 1,77$

Es wurde festgestellt, daß in der untersuchten Lagerungsperiode die Geschwindigkeit der JZ-Veränderungen 3-Mal größer bei 3°C als bei 7°C war. Bei 20°C war sie 1,77 Mal größer als bei 3°C, obwohl sie 5,3 Mal größer war als bei 7°C. Die Ursachen dieser Divergenzen sollen im uneinheitlichen Charakter der JZ-Veränderungen in den Anfangsetappen der Oxydationsveränderungen der Fette gesucht werden. Diese Divergenzen wurden auch in anderen Arbeiten festgestellt, wo die Induktionsperiode besonders berücksichtigt wurde (13-15). Auch in der Tabelle 3 sind die uneinheitlichen Veränderungen der Dien- und Trienbindungen zu sehen, die durch die UV-Strahlen stark intensiviert wurden. Der Parameter k_0 ist für diese Veränderungen in der Induktionsperiode nicht genau repräsentativ. Die uneinheitlichen Veränderungen verursachen, daß k_0 in den Anfangsetappen der Ranzigkeit die Resultante der steigenden und senkenden JZ-Werten ist. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten POZ_t und JZ_t führt aus diesem Grund zu nicht übereinstimmenden Ergebnissen. Z.B. die POZ_t -Veränderungen bei 20°C verlaufen 2,35 Male schneller als bei 3°C, obwohl die JZ-Veränderungen bei denselben Temperaturen durchschnittlich nur 1,77 Male schneller vor sich gehen.

Literatura

1. Pardun H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1975, 77, 296.
2. Kondratowicz E., Dr. Dissertation, Institut für Warenkunde, Akademie für Ökonomie, Kraków 1987.
3. Bielawny J. und K. Stokłosa, II Krajowe Sympozjum Chemii i Technologii Tłuszczów POSTĘPY W WYKORZYSTANIU SUROWCÓW TŁUSZCZOWYCH, Gdańsk, 24-26. Sept. 1985, Vorträge und Beiträge, S. 244.
4. Zawadzki J., Kinetyka Chemiczna, Warszawa 1931, zit. in: Witekowa S., Kinetyka Chemiczna, PKN, Warszawa 1962 und Stokłosa K., Sybistowicz D., Kondratowicz E., Kinetyka kwalitonomiczna - kinetyka zmian miar cech jakości towarów, Akademie für Ökonomie Verlag, Kraków 1985, S. 142.
5. Stokłosa K., unveröffentlichte Angaben.
6. Bielawny J. und K. Stokłosa, Wissenschaftliche Konferenz KWANTYFIKACJA JAKOŚCI PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH, EKONOMICZNYCH, PRODUKCJI I EKSPLOATACJI PRODUKTÓW, Warszawa, 11-12. Dez. 1986, veröffentlicht in: Zeszyty Naukowe SGPiS, Warszawa (im Druck).
7. Mroczkowski A., Gogolewski M. und J. Bielawny, II Konferencja PROCESY OKSYDACYJNE A JAKOŚĆ ŻYWIWOŚCI, Łódź, 27-29. Nov. 1986, Konferencjmat. S. 13.
8. Winter E., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1965, 67, 124.
9. Stokłosa K., Sybistowicz D., Kondratowicz E., Kinetyka kwalitonomiczna - kinetyka zmian miar cech jakości towarów, Akademie für Ökonomie Verlag, Kraków 1985.
10. Stokłosa K., Sybistowicz D. und E. Kondratowicz, Problemy Jakości, 1984, 3, 10.
11. Budzłowski J. und J. Jaworowski, Tłuszcze i środki piorące, 1961, 5, 359.
12. Smoczkiewiczowa A., Kokocińska H. und J. Bielawny, Zeszyty Naukowe, Akademie für Ökonomie, Poznań, 1974, Ser. I, Nr 58, S. 51.
13. Bielawny J., Vorträge, Diskussionsbeiträge, Empfehlungen, Z. Nr 3, Wissenschaftliche Konferenz NEUE PROBLEMSTELLUNGEN AUF DEM GEBIETE DER VARENKUNDE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR FORSCHUNG, LEHRE UND PRAXIS, Handelshochschule Leipzig Verlag, Leipzig 1980, S. 74.
14. Bielawny J. und M. Paluszkiewicz, Materiały z III Miedz. Sympozjum TOWAROZNAWSTWO I TECHNOLOGIA W ZASPOKAJANIU POTRZEB CZŁOWIEKA, Kraków, 20-23. Sept. 1981, B.I, S. 20.
15. Bielawny J., Atti del X Congresso Nazionale di Merceologia - CLAS-SIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MERCI, Palermo, 14-17. Okt. 1982, B.2, S. 499.