Ranzigkeit von Fetten und Ölen: Kontrolle und Vermeidung

*Von **Dr. Ajay Bhoyar**, Global Technical Manager – Geflügel, EW Nutrition*

Ranziditätstests sind in der Futtermittelindustrie von entscheidender Bedeutung, um die Qualität und Haltbarkeit der Produkte zu gewährleisten. Sie werden durchgeführt, um den Grad der Oxidation in Proben von Futtermitteln oder Futtermittelbestandteilen zu bestimmen. Dazu stehen verschiedene Analysemethoden zur Verfügung.

Von Ranzigwerden spricht man, wenn Fette und Öle in Lebensmitteln abgebaut werden, was zu unerwünschtem Geruch, Geschmack und anderer Textur führt. Der Prozess wird durch die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren verursacht und kann durch Faktoren wie Licht, Wärme und Luft intensiviert werden. Produkte können auf natürliche Weise im Laufe der Zeit ranzig werden, durch unsachgemäße Lagerung oder Verarbeitung von tierischen Erzeugnissen kann der Verderb jedoch beschleunigt werden. Fette sind aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit sehr anfällig für solch eine Zersetzung.

Wie entsteht oxidative Ranzigkeit?

Oxidation findet statt, wenn ein Sauerstoffion ein Wasserstoffion innerhalb eines Fettsäuremoleküls ersetzt. Die damit höhere Anzahl von Doppelbindungen innerhalb der Fettsäure erhöht die Möglichkeit der Autoxidation. Oxidatives Ranzigwerden entsteht durch den Abbau von ungesättigten Fettsäuren in Gegenwart von Sauerstoff. Licht und Wärme fördern diese Reaktion, die zur Bildung von Aldehyden und Ketonen führt – Verbindungen, die Lebensmitteln einen üblen Geruch und ein schlechtes Aroma verleihen. Schweine- und Hühnerfett weisen im Vergleich zu Rinderfett einen höheren Anteil an ungesättigten Fettsäuren auf und sind daher anfälliger ranzig zu werden.

Oxidation: ein dreistufiger Prozess

Die Oxidation von Fetten/Ölen ist ein dreistufiger Prozess (Initiation, Propagation und Termination). Daher sind die Oxidationsprodukte zeitabhängig. In der ersten Phase, der so genannten Initiation, beginnt und beschleunigt sich die Bildung freier Radikale.

Sobald sich die ersten Radikale gebildet haben, schreitet die Bildung weiterer Radikale in der zweiten Phase, der sogenannten Propagation, rasch voran. In diesem Teil des Prozesses werden in einer Kettenreaktion hochenergetische Moleküle, Variationen von freien Radikalen und Sauerstoff, gebildet, die mit anderen Fettsäuren reagieren können. Diese Reaktionen können, wenn sie nicht kontrolliert werden exponentiell, verlaufen. Auch in dieser Phase erreicht die Rate der Bildung von Peroxidradikalen ein Gleichgewicht mit der Zersetzungsrate und bildet eine glockenförmige Kurve.

In der Endphase, der so genannten Termination, ist das Ausgangsmaterial verbraucht, und die Peroxidradikale sowie andere Radikale zerfallen in sekundäre Oxidationsnebenprodukte wie Ester, kurzkettige Fettsäuren, Polymere, Alkohole, Ketone und Aldehyde. Es sind diese sekundären Oxidationsnebenprodukte, die sich negativ auf Wachstum und Leistung der Tiere auswirken können.

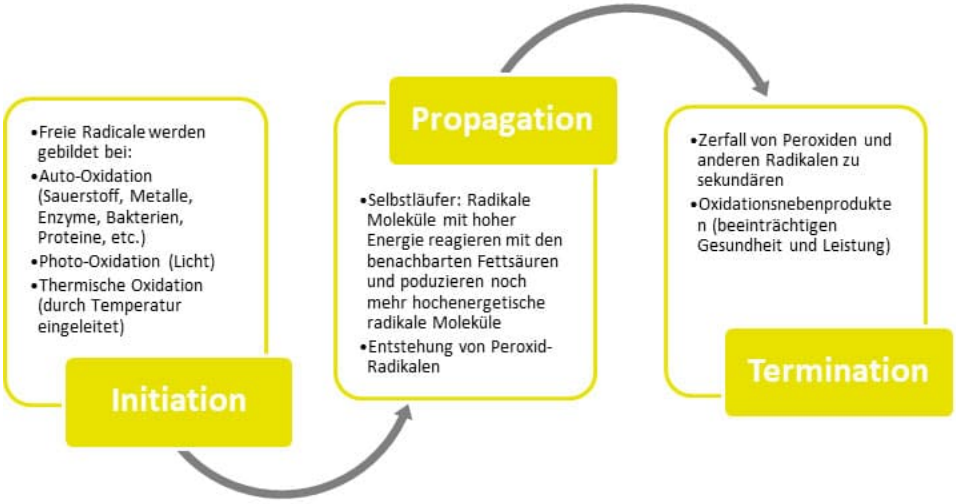
•Freie Radicale werden gebildet bei:
•Auto-Oxidation (Sauerstoff, Metalle, Enzyme, Bakterien, Proteine, etc.)
•Photo-Oxidation (Licht)
•Thermische Oxidation (durch Temperatur eingeleitet)
Initiation
Propagation
•Selbstläufer: Radikale Moleküle mit hoher Energie reagieren mit den benachbarten Fettsäuren und poduzieren noch mehr hochenergetische radikale Moleküle
•Entstehung von Peroxid-Radikalen
•Zerfall von Peroxiden und anderen Radikalen zu sekundären
•Oxidationsnebenprodukte n (beeinträchtigen Gesundheit und Leistung)
Termination

Abb. 1: Oxidation: eine Reaktion in

Antioxidantien bewahren die Qualität von Nebenprodukten aus der Tierkörperverwertung

Um die Qualität der tierischen Nebenprodukte zu erhalten, werden in der Tierkörperverwertung chemische Antioxidantien eingesetzt. Synthetische Produkte wie Butylated hydroxyanisole (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT) und Ethoxyquin können dazu beitragen, die Oxidation der Nebenprodukte und damit deren Ranzigwerden zu verhindern. Diese chemischen Antioxidantien werden den Rohstoffen vor der Verarbeitung in geringen Mengen zugesetzt oder in die fertigen Produkte eingearbeitet, um deren Haltbarkeit zu verlängern und ihren Nährwert zu erhalten. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass die Verwendung von Antioxidantien in der Tierkörperverwertung unter Einhaltung von den für Lebens- und Arzneimittel zuständigen und anderen Behörden festgelegten Vorschriften und Richtlinien erfolgen muss.

Wenn chemische Antioxidantien nicht verwendet werden können, werden natürliche Antioxidantien wie Tocopherole, Rosmarinextrakt, Ascorbylpalmitat usw. eingesetzt, um eine Oxidation zu verhindern und die Frische der verarbeiteten Produkte zu erhalten.

Prüfung auf Ranzigkeit

Unter einem **Ranziditätstest** versteht man die Bestimmung des Ranzigkeitsgrads eines Produkts. Die Prüfung des Ranzigkeitsgrades ist ein weit verbreiteter Indikator für Qualität und Stabilität von Produkten.

Es gibt verschiedene Methoden zur Ranzigkeitsprüfung, unter anderem:

Prüfung der organoleptischen Ranzigkeit

Die Oxidation von Fetten und Ölen führt zu einer Veränderung von Geschmack, Geruch und Aussehen. Bei der organoleptischen Prüfung werden die Sinne (Gesichts-, Geruchs- und Geschmackssinn) eingesetzt, um den Ranzigkeitsgrad zu bestimmen. Geschulte Prüfer untersuchen das Produkt auf visuelle Anzeichen von Verderb, wie z. B. Verfärbungen oder das Vorhandensein von Kristallen; außerdem riechen und schmecken sie das Produkt, um etwaige Fremdaromen oder schlechte Gerüche festzustellen.

Chemische und instrumentelle Ranzigkeitsprüfung

Bei der chemischen Prüfung wird der Ranzigkeitsgrad mit chemischen Methoden gemessen. Eine gängige Methode ist die Bestimmung der Peroxidzahl, bei der der Gehalt an Peroxiden (Indikatoren für Ranzigkeit) im Produkt gemessen wird. Eine weitere Methode ist die Bestimmung der p-Anisidin-Zahl, die den Gehalt an Aldehyden (ein weiterer Indikator für Ranzigkeit) im Produkt angibt.

Peroxidzahl

Bei der Ermittlung der Peroxidzahl (POZ) wird die Menge an Peroxiden im Lipidanteil einer Probe durch eine Jod-Titrierungsreaktion bestimmt, die auf die Bildung von Peroxiden abzielt. Peroxide sind die ersten Indikatoren der Lipidoxidation. Sie reagieren weiter, um sekundäre Produkte wie Aldehyde zu erzeugen. Da die Peroxidbildung in den frühen Stadien des Ranzigwerdens rasch zunimmt, dann aber mit der Zeit wieder abnimmt, ist es am besten, sowohl die POZ als auch den p-Anisidinwert zu ermitteln und beide in die Bewertung einfließen zu lassen, um ein umfassenderes Bild der Produktqualität zu erhalten.

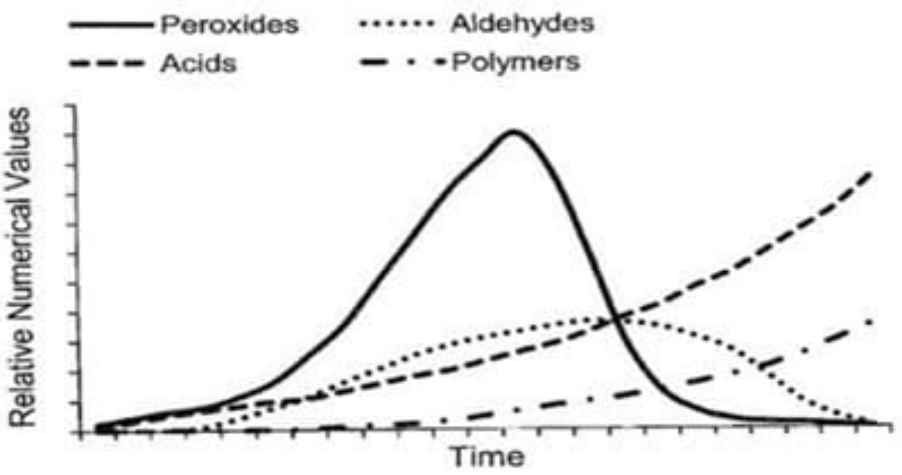

Abb. 2: Oxidationsprodukte verändern sich mit der Zeit

p-Anisidinzahl (p-AZ)

Die p-AZ ist ein Maß für die Menge an reaktiven Aldehyden und Ketonen im Lipidanteil einer Probe. Beide Verbindungen können schon bei relativ geringen Konzentrationen starke Geruchs- und Geschmacksbelästigungen hervorrufen. Die für diese Analyse verwendete Verbindung (p-Anisidin) reagiert leicht mit Aldehyden und Ketonen, und das Reaktionsprodukt kann mit einem Kolorimeter gemessen werden. Extrem dunkle Proben eignen sich unter Umständen nicht für diese Analyse, da das Kolorimeter die erforderliche Wellenlänge möglicherweise nicht adäquat messen kann.

TBARS

Thiobarbitursäure-reaktive Substanzen (TBARS) sind Nebenprodukte der Lipidperoxidation (d. h. Abbauprodukte von Fetten). Dies kann durch den TBARS-Test mit Thiobarbitursäure als Reagenz nachgewiesen werden. Die TBA-Ranzigkeit (TBAR) misst auch Aldehyde (hauptsächlich Malondialdehyd), die bei der Oxidation von Lipiden entstehen. Diese Analyse ist vor allem für fettarme Proben geeignet, da die gesamte Probe und nicht nur die extrahierten Lipide analysiert werden kann.

Bei der instrumentellen Prüfung werden Instrumente zur Messung des Ranzigkeitsgrades eingesetzt.

Gaschromatographie

Eine gängige Methode ist der Einsatz eines Gaschromatographen, der flüchtige Verbindungen, die auf Ranzigkeit hinweisen, nachweisen kann.

Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrophotometer (FTIR)

Mit der FTIR-Methode können Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Produkts festgestellt werden, die auf Ranzigkeit hinweisen.

Freie Fettsäuren (FFS)

FFS-Tests bestimmen die Fettsäuren, die aus ihrer Triglyceridstruktur freigesetzt wurden. Dazu wird mit dem extrahierten Fett aus einer bestimmten Probe eine Titration durchgeführt. Der FFA-Gehalt wird dann über die Berechnung der Menge an Titriermittel bestimmt, die zum Erreichen des Endergebnisses benötigt wurde. Für diese Analyse ist es wichtig zu wissen, um welche Art von Fett oder fetthaltigem Produkt es sich handelt, um sicherzustellen, dass die richtige Berechnung angewendet wird. Da der Test nicht zwischen verschiedenen Fettsäuretypen unterscheidet, sollte bei Proben mit einem hohen Anteil an Palmitin- oder Laurinfettsäuren ein anderer Berechnungsfaktor angewandt werden, um das Ergebnis der freien Fettsäure korrekt darzustellen.

Oxidationsstabilitätsindex (OSI)

Der OSI gibt an, wie resistent eine Probe gegen Oxidation ist. Die Proben werden erhitzt, während Luft eingeblasen wird – ein Prozess, der die Oxidationsreaktionen beschleunigt. Die Proben werden überwacht, und es wird die Zeit bestimmt, bis die beschleunigte Oxidation beginnt. Dieser Test eignet sich, um die Wirksamkeit eines dem Produkt zugesetzten Antioxidationsmittels zu prüfen. Antioxidantien sollten die Ausbreitung freier Radikale hemmen und so die Fähigkeit einer Probe erhöhen, den durch die OSI-Analyse auferlegten Stressbedingungen standzuhalten. Die Messungen werden mit den sogenannten Rancimat durchgeführt.

Wie schützt man Produkte aus der Tierkörperverwertung gegen Ranzigkeit?

In einem Tierkörperverwertungbetrieb sind regelmäßige analytische Tests Teil der Qualitätskontrolle und des Qualitätssicherungsprogramms. Es gibt mehrere Methoden, in Tierkörperbeseitigungsanstalten Ranzigkeitstests durchzuführen. Dabei ist es wichtig, je nach Art des Produkts und dem gewünschten Genauigkeitsgrad die geeignete Methode zu wählen.

Um Ranzigkeit zu verhindern oder zumindest zu minimieren, werden die Ergebnisse der Ranzigkeitstests zur Überwachung und Steuerung des Tierkörperbeseitigungsprozesses verwendet. Die Testergebnisse können dementsprechend z.B. eine Anpassung der Prozesse und Prozessbedingungen, die Verwendung von Antioxidantien oder andere Maßnahmen zur Verringerung der Oxidation zur Folge haben

Ziel der Prüfung	Analyse	Bemerkungen
Aktueller Oxidationszustand	1. **Peroxidzahl (POZ)** 2. Sekundäre Oxidationsmit-tel (p-Anisidin, TBARS)	1.POZ: < 5 meq/kg 2. 50 ppm
Potenzial für zukünftige Oxidation	**Oxidationsstabilitätsindex (OSI)**	Analyse der Stabilität von Ölen/Fetten
Antioxidans-Rückstand	Gaschromatographie	Der Wert nimmt mit dem Verbrauch des Antioxidans ab.

Tabelle. 1: Verschiedene analytische Tests in der Tierkörperbeseitigung

Schlussfolgerung

Das Ranzigwerden ist ein häufiges Problem bei Produkten aus der Tierkörperverwertung. Dies kann sich sowohl auf die Qualität als auch auf die Sicherheit der Produkte nachteilig auswirken. Ranzigkeit wird durch die Oxidation von Fetten und Ölen verursacht, was zur Bildung von schädlichen Verbindungen wie freien Radikalen und Hydroperoxiden führt. Das Ranzigwerden lässt sich am besten durch angemessene Lagerung, Verpackung und Handhabung sowie durch die Verwendung von Antioxidantien zur Verlangsamung des Oxidationsprozesses verhindern. Wichtig dabei ist, dass Hersteller und Verbraucher sich der Gefahr des Ranzigwerdens von Erzeugnissen aus der Tierkörperverwertung bewusst sind und die notwendigen Vorsichtsmaßnahmen ergreifen, um die Sicherheit und Qualität der Produkte zu gewährleisten.