

Chemilumineszenz-Gerät der Firma ACL-Instruments (Kerzers) zur Messung der Oxidationsstabilität von Fetten und Lipiden.

L'appareil à chimiluminescence de l'entreprise ACL-Instruments (Kerzers) pour la mesure de la stabilité d'oxydation des matières grasses.

## Haltbarkeitsprognose dank Chemilumineszenz<sup>1</sup>

**Fette und Lipide prägen Gesundheit, Geschmack und Textur von Lebensmitteln, sind aber nicht sehr haltbar. Mit Chemilumineszenz kann die Haltbarkeit von fetthaltigen Lebensmitteln bestimmt werden.**

**D. GUGGISBERG, H. STOFFERS UND B. WALTHER.\*** Die Haltbarkeitsangaben von Lebensmitteln dienen dem Konsumenten als Hilfsmittel zum Abschätzen, ob ein Lebensmittel zu einem bestimmten Zeitpunkt noch konsumiert werden kann oder ob es allenfalls nicht mehr für den Verzehr geeignet sein könnte. Eine Vielzahl von Faktoren spielen dabei eine wich-

tige Rolle (Rohprodukte, Verarbeitung, Verpackung, Transport ...), unter anderem auch die Lagertemperatur zu Hause beim Konsumenten. Einerseits gibt es Produkte, welche mikrobiologisch verderben können und je nach Lagertemperatur nur einige Tage oder Wochen haltbar sind.

Bei Produkten, welche von sich aus oder nach technologischer

Bearbeitung kein Risiko für mikrobiellen Verderb aufweisen, können andererseits physikalisch-chemische Veränderungen zu einer begrenzten Haltbarkeit führen. Meist sind dies oxidative Prozesse, welche sensorische Abweichungen in Geruch und Geschmack, Farbe oder in der Textur zur Folge haben. Die Festlegung von Mindest-Haltbarkeitsdaten bei Produkten, welche keinem mikrobiellen Verderb ausgesetzt sind, ist oft schwierig und erfolgt aufgrund von Erfahrungswerten mit ähnlichen Produkten oder nach zeitraubenden Echtzeit-Messungen. Bei stark fetthaltigen Proben wie Fetten und Ölen unterstützen beschleunigte Stabilitätstests mittels «Rancimat», «Schaal Oven Test» oder «Active Oxygen Test» die Abschätzung der Haltbarkeit.

### Analyse der Lipidoxydation

In diesem Artikel wird die chemisch-analytische Voraussage der Haltbarkeit mit Hilfe der Chemilumineszenz-Messung aufgezeigt. Dabei steht die Oxidation von Fetten (Lipidperoxidation) die für das «Ranzigwerden» von Fetten oder von Ölen verantwortlich ist, im Vordergrund. Die mikrobiologische Haltbarkeit wird hier vollständig ausgeklammert.

Fette und Fettsäuren, in Lebensmitteln natürlich vorhanden oder zugesetzt, spielen in der Ernährung eine wichtige Rolle. Einerseits sind sie effiziente Energielieferanten und dienen im Körper als Energiespeicher und zur Isolation. Weiter sind sie Träger der fettlöslichen Vitamine A, D, E und K sowie Lieferanten von essentiellen Fettsäuren. Beide Nährstoffgruppen kann der Körper nicht selber herstellen und muss sie deshalb über die Nahrungsfette aufnehmen. Zudem haben sie wichtige sensorische Aufgaben und dienen als Geschmacksträger und zur Verbesserung des Mundgefühls. Bekanntermassen sind

viele Lipide jedoch nicht sehr stabil und reagieren mit Sauerstoff in oxidativen Prozessen, insbesondere im Zusammenhang mit Licht, Hitze, Enzymen, Metallen, Metallproteinen und Mikroorganismen. Dabei können essentielle Fettsäuren, fettlösliche Vitamine (A, D, E und K) oder weitere bioaktive Substanzen komplett verloren gehen und im Lebensmittel kann sich neben unerwünschten technologischen Eigenschaften wie beispielsweise Farbe, Schaum oder Textur, ein sogenannter «ranziger» Geruch und Geschmack («Off-flavour») entwickeln.

Diese Oxidationsprodukte werden zudem mit negativen gesundheitlichen Folgen wie Herz-Kreislaufkrankungen, Hirnschlag und Krebs in Verbindung gebracht. Diese oxidativen Prozesse beinhalten vor allem «Autooxidation», «Photooxidation» sowie thermische und enzymatische Oxidationen. In der ersten Phase der Oxidation spielen Bildung und Zerfall reaktiver Radikale und Peroxide eine zentrale Rolle, die mit Hilfe der Chemilumineszenz «indirekt» detektiert werden können. Verschiedene Messreihen und daraus errechnete Modelle erlauben schliesslich eine objektive, chemisch-analytisch verlässliche Voraussage der Haltbarkeit des entsprechenden Lebensmittels.

### Beschleunigung dank Erwärmung

Damit die Festlegung der Haltbarkeit eines Lebensmittels mit hohem Fettanteil wie beispielsweise Schweinefett nicht Wochen und Monate dauert, werden die Proben (je ca. 100 mg) bis zu einer erhöhten Temperatur (100 °C bis 140 °C, Abstufung 10 °C) unter Luftereinfluss erwärmt und im Chemilumineszenz-Gerät (ACL-Instruments, Kerzers) bei konstanter Temperatur vermessen. Die dabei nach einer gewissen Zeit einset-

zende Chemilumineszenz wird detektiert und aufgezeichnet. Die Messtemperaturen werden so ausgewählt, dass diese Induktionszeit (Oxidation Induction Time OIT = Zeitpunkt bei der die Chemilumineszenz detektiert wird und deutlich ansteigt) zwischen ca. zwei und ca. 48 Stunden liegt. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel einer Messung von Schweinefett im Temperaturbereich zwischen 140 und 100 °C. Der deutliche Anstieg der Chemilumineszenz (OIT) ist für alle Messungen sehr gut sichtbar (Pfeile).

**Zuverlässige Resultate**

Nach einer mathematischen Analyse der Induktionszeiten zwi-

ermittelt und mit den Herstellerdaten verglichen. Der Hersteller des Schweinefettes hat aufgrund eigener Erfahrungswerte (sensorische Analysen und Rancimattests) eine Haltbarkeit von ca. 270 Tagen bestätigt. Somit darf angenommen werden, dass sich die vorliegende Chemilumineszenz-Methode eignen würde, chemisch-analytische Haltbarkeitsdaten von fett- oder ölhaltigen Produkten vorherzusagen. Der grosse Vorteil der Chemilumineszenz-Methode liegt darin, dass eine Prognose der Haltbarkeit auch über Wochen oder Monate oder sogar Jahre, innert kurzer Zeit (ca. eine Woche) analytisch ermittelt werden kann. Weitere Haltbarkeitsstudien, die auf der

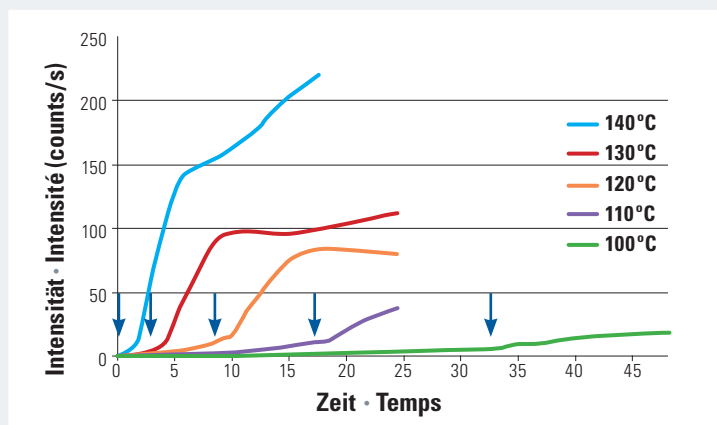


Abbildung 1: Typische Messresultate von Schweinefett bei verschiedenen Temperaturen im Chemilumineszenz-Gerät. Die dabei nach einer gewissen Zeit einsetzende Chemilumineszenz (Oxidation Induction Time, OIT) wird detektiert (Pfeile).

Illustration 1: Résultats typique de la mesure de la graisse de porc à différentes températures dans l'appareil à chimiluminescence. On y détecte la luminescence apparaissant après un certain temps (Oxidation Induction Time, OIT).

schon 140 °C und 100 °C wird eine Vorhersage der Oxidationsstabilität bei 20 °C durch Extrapolation<sup>2</sup> berechnet. Die Extrapolation ausserhalb des gesicherten Messbereiches ist mathematisch gesehen problematisch und könnte zu falschen Resultaten führen und darf deshalb nur vorsichtig eingesetzt werden. Im vorliegenden Fall von Schweinefett wurde mit der Chemilumineszenz-Methode eine Haltbarkeit bei 20 °C von ca. 283 Tagen

Chemilumineszenz-Methodik basieren, sollen in Zukunft geprüft und mit herkömmlichen Methoden verglichen werden. \*Die Autoren arbeiten am Agroscope, Institut für Lebensmittelwissenschaften.

<sup>1</sup> Die Chemilumineszenz beschreibt einen Prozess, bei dem durch eine chemische Reaktion sichbares Licht emittiert wird.

<sup>2</sup> Extrapolation: Bestimmung eines mathematischen Verhaltens über den gesicherten Bereich hinaus.

## La date limite définie par la chimie analytique

La date de conservation des denrées alimentaires sert au consommateur d'aide pour estimer si une denrée alimentaire, à un moment donné, peut encore être consommée ou s'il elle n'est probablement plus adaptée à l'alimentation. Certains produits sont sujets à une dégradation microbologique, d'autres non. C'est alors une altération chimio-physique qui peut réduire leur durée de conservation, altérant notamment les qualités organoleptiques du produit.

Déterminer la durée de conservation minimale de produits non soumis à une pourriture microbologique n'est souvent pas aisé et se base sur l'expérience réalisée avec des produits similaires ou sur des mesures laborieuses en temps réel. Pour les échantillons contenant beaucoup de matières grasses, certains tests de stabilité accélérés permettent d'estimer cette valeur.

Les graisses et les acides gras contenus naturellement ou ajoutés aux denrées alimentaires, jouent un rôle important dans l'alimentation. D'une part, ils fournissent de l'énergie condensée et, d'autre part ils sont les supports de vitamines liposolubles (A, D, E, K) ou fournissent des acides gras essentiels. Par ailleurs, ils ont des fonctions sensorielles importantes. Cependant, les lipides sont souvent instables et réagissent avec l'oxygène en processus oxydatifs, qui peuvent détruire les matières grasses, les vitamines liposolubles et d'autres substances bioactives, voire les transformer en substances auxquelles on prête un potentiel pathologique.

Agroscope a réalisé une étude sur la prédiction de la durée de conservation au moyen

d'une méthode de chimie analytique se basant sur la mesure de la chimiluminescence. Il en allait de mettre en évidence l'oxydation des graisses.

Durant la première phase de l'oxydation, la formation et la destruction des radicaux libres et des peroxydes jouent un rôle central, et c'est ceux-ci que détecte indirectement la chimiluminescence. Pour définir la durée de conservation d'une denrée alimentaire contenant une proportion élevée de matière grasse, comme la graisse de porc, les échantillons sont chauffés à une température de 100 à 140 °C en présence d'air et mesurés à température constante dans l'appareil de chimiluminescence.

Suite à une analyse mathématique des temps d'induction entre 140 et 100 °C, on calcule par extrapolation une prédiction de la stabilité d'oxydation à 20 °C. L'extrapolation est problématique et doit être utilisée avec prudence en raison du risque d'erreur. Dans le cas étudié de la graisse de porc, la durée de conservation à 20 °C déterminée au moyen de la méthode par chimiluminescence est d'environ 238 jours. Selon le fabricant (analyses sensorielles et test Rancimat), la graisse de porc peut être conservée environ 270 jours. On constate donc que les valeurs sont tout-à-fait comparables. Le grand avantage de la méthode de chimiluminescence pour déterminer la durée de conservation des produits contenant des matières grasses est la faible durée de l'analyse, environ 1 semaine, en regard de la durée de conservation, qui se mesure en semaines, mois ou années.

D. Guggisberg, H. Stoffers, B. Walther, ALP