

DRUCKINDUZIERTE PHASENÜBERGÄNGE IN NAHRUNGSFETTEN

PRESSURE-INDUCED PHASE TRANSITIONS IN EDIBLE FATS

Peter Ferstl, Cornelia Eder, Andreas Wierschem, Winfried Ruß

Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation, Technische Universität München, 85354 Freising

Schlagworte: Hochdruck; Phasenübergang; Triolein; Sojaöl; Olivenöl

Key word: High pressure; Phase transition; Triolein; Soy bean oil; Olive oil

Zusammenfassung

In einer temperierten Hochdruckzelle werden Phasenübergänge von verschiedenen Nahrungsfetten bei Drücken bis zu 400 MPa untersucht. Der Phasenübergang wird mittels Transmission und Lichtstreuung senkrecht zum Strahlengang charakterisiert. Die Methode erlaubt die Erfassung der Übergangskinetiken der Fette. Dabei nimmt die Transmission als Funktion des Druckes ab und die Streustrahlung zeigt ein lokales Maximum und strebt gegen einen festen Endwert.

Einleitung

Fette sind ein Grundbestandteil der menschlichen Ernährung und in einer Vielzahl von Lebensmitteln zu finden. Sie bestehen aus Triglyceriden, d. h. aus einem Glycerinmolekül, das mit drei Fettsäuren verestert ist. Alle pflanzlichen und tierischen Fette besitzen charakteristische Fettsäurezusammensetzungen. Die Vielzahl unterschiedlicher Kombinationsmöglichkeiten dieser Fettsäuren führt zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Triglyceriden. Eine gängige Methode zur Charakterisierung von Fetten ist die Untersuchung des Schmelzverhaltens unter atmosphärischem Druck, siehe DGF (2006). Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung ist dabei aber keine einheitliche Schmelztemperatur, sondern ein Schmelzbereich festzustellen.

Alle Fette, auch reine Triglyceride, wie z. B. das mit drei Ölsäuren veresterte Triolein sind polymorph und kristallisieren in verschiedenen Formen, die sich in Ihren Schmelzpunkten unterscheiden. In Abbildung 1 sind die mit α , β' und β gekennzeichneten Modifikationen dargestellt. Beim Abkühlen eines flüssigen Triglycerides unter atmosphärischem Druck beeinflusst die Prozessführung, zu welcher der genannten polymorphen Formen dieses erstarrt, siehe Belitz und Grosch (1992). Den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt dabei die α -Modifikation. Hierbei sind die Triglyceride als hexagonales System aufgebaut, in dem die Methylenden wie in Flüssigkristallen ungeordnet sind. Die β' -Anordnung stellt ein orthorhombisches System dar, in dem die Kohlenstoffketten der Fettsäuren senkrecht zueinander stehen. Die stabilste Anordnung ist das trikline System der β -Modifikation. In diesem sind die Kohlenstoffketten parallel angeordnet.

Beim Abkühlen wird zuerst die Temperatur für die Bildung der β' -Kristalle erreicht. Dieser Prozess ist, wie auch bei den anderen Formen, gekennzeichnet durch Keimbildung und Wachstum, siehe Blaurock (1999). Wird die Temperatur nicht weiter abgesenkt, erstarren die

51.2

Triglyceride homogen in dieser Modifikation und werden langsam in die β -Form übergeführt. Wird die Temperatur aber noch weiter abgesenkt, ermöglicht dies auch die Bildung von α -Kristallen. Erfolgt diese Abkühlung mit mehr als $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Blaurock 1999) erstarrt das Fett in einer fast homogenen α -Modifikation, da die Bildung dieser Strukturen sehr viel schneller erfolgt als die der konkurrierenden β' -Kristalle. Eine geeignete Prozessgestaltung erlaubt die Generierung bestimmter Verhältnisse dieser Strukturen.

Die gleichen Mechanismen liegen auch bei ungesättigten Fettsäuren, d. h. Fettsäuren mit Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen vor. Jedoch erhöhen die Doppelbindungen die Schmelzpunkte. Die parallele Ausrichtung der Triglyceride wird an diesen Stellen durch einen räumlichen Knick behindert.

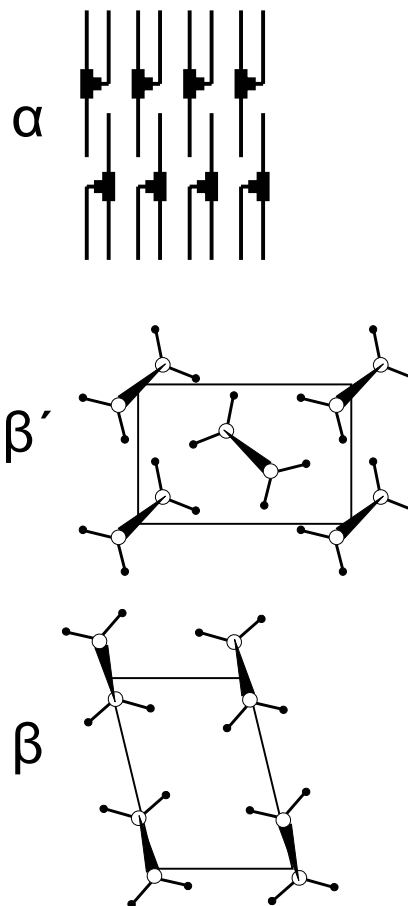


Abb. 1: Anordnung von Triglyceriden in den drei Hauptstarrungsformen α , β' und β nach Belitz und Grosch (1992)

Mit Hilfe hydrostatischen Hochdrucks pasteurisierte Lebensmittel sind seit 1991 im Handel. Die Haltbarmachung durch Hochdruck hat diverse Vorteile hinsichtlich Geschmacks- und Vitaminerhaltung im Vergleich zur klassischen Hitzepasteurisation, siehe Knorr (2002). Der Druck beeinflusst auch das Schmelzverhalten von Fetten. Der empirisch ermittelte Schmelzpunkt von Fetten unter Druck folgt nach Cheftel (1992) einer linearen Abhängigkeit des Druckes und resultiert z. B. bei Sojaöl in einer Schmelzpunktverschiebung von ca. 12 K pro 100 MPa. Während des druckinduzierten Phasenüberganges in Fetten berichten Siegończyński *et al.* (2007) von einer Abnahme der Transmissions- und einer Zunahme der Streulichteigenschaften der Proben. Diese Methode erlaubt Rückschlüsse auf die Übergangskinetiken und wird in leichter Modifikation in dieser Arbeit verwendet.

Material und Methoden

Die Druckerzeugung erfolgt durch eine pneumatisch betriebene Hochdruckanlage der Firma DUNZE Hochdrucktechnik mit einem maximalen Betriebsdruck von 1000 MPa. Eine Speicherprogrammierte Steuerung erlaubt die Eingabe von Druck, Haltzeiten und Druckrampen. Um gute optische Eigenschaften in der Messzelle zu erreichen dient dort Glycerin (86 %) als Druckübertragungsmedium. Das standardmäßig verwendete Druckübertragungsmedium Polyethylenglycol 400 wird durch zwei bewegliche Silikonstopfen abgeschirmt. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

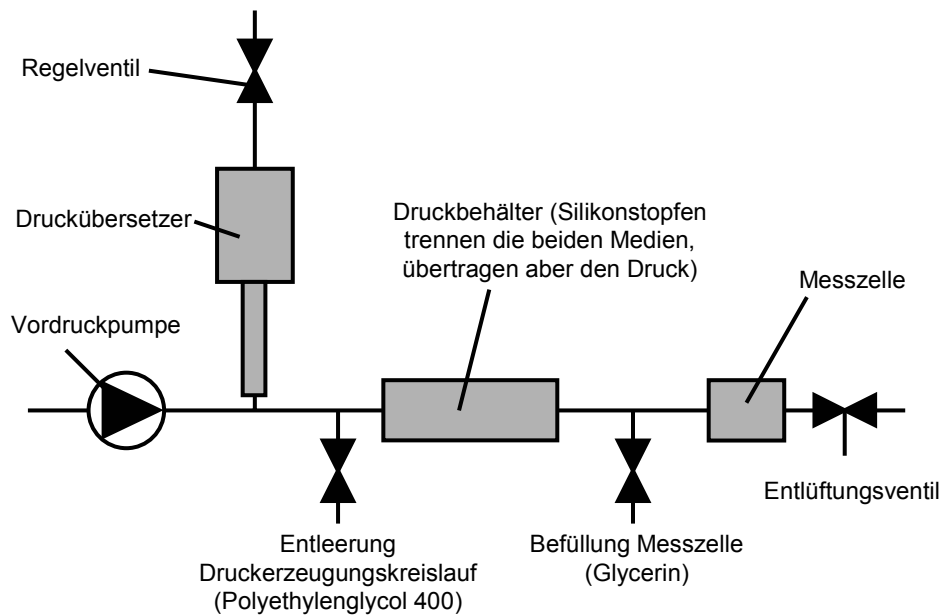


Abb. 2: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

Die Messzelle ist eine Hochdrucksichtzelle der Firma SITEC. Über einen Temperiermantel, der an einen Umwälzkühler angeschlossen ist, kann die Temperatur der Zelle zwischen -30°C und $+120^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden. Der maximal zulässige Betriebsdruck beträgt 700 MPa. Im Inneren besitzt die Zelle ein Volumen von ungefähr 2 ml. In diesem befindet sich die zu untersuchende Probe in einer speziell angefertigten Küvette aus PMMA, die in Abbildung 3 skizziert ist.

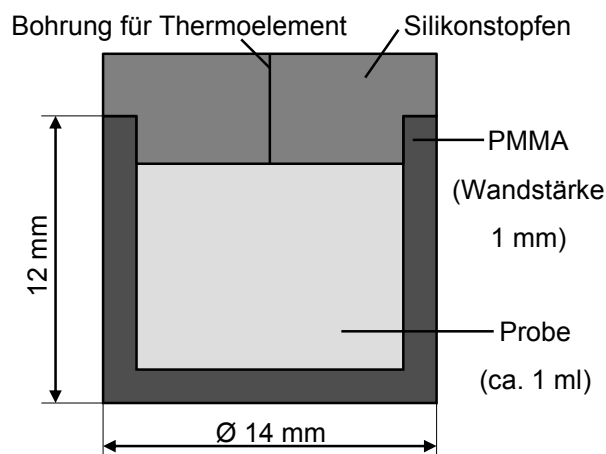


Abb. 3: Skizze der Messküvette

51.4

Die Abbildung 4 zeigt einen Schnitt durch die Messzelle. Die nicht abgebildete Druckzuleitung und die Entlüftungsleitung stehen senkrecht auf der Schnittebene. Der Strahl eines roten 5 mW HeNe-Lasers (Linios) tritt durch ein Saphirfenster in die Zelle ein und trifft auf die mit der Probe gefüllte Küvette. Zwei Photodioden (BPW 34, Siemens) hinter Saphirfenstern messen die Intensität der Transmission und die des Streulichtes bei einem Winkel von 90°. Ein Thermoelement (Typ T, TC Mess- und Regeltechnik) misst die lokale Temperatur in der Probe. Diese Signale werden neben dem Signal eines Druckaufnehmers (BROSA), der direkt vor der Messzelle an die Hochdruckleitung angeschlossen ist, von einer Datenerfassungskarte (USB-6525, National Instruments,) an einen Computer weitergereicht und dort abgespeichert.

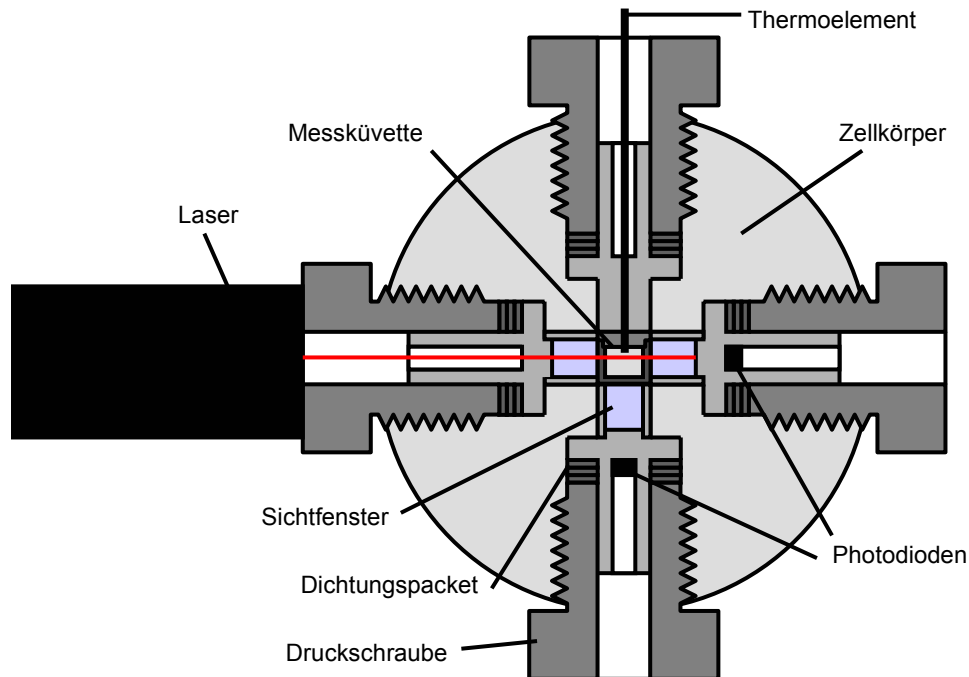


Abb. 4: Schematische Darstellung der Hochdruckzelle

Untersucht werden Triolein (Acros Organic), Sojaöl (Vitaquell) und Olivenöl (Mazolla) in einem Temperaturbereich von 10°C bis 25°C und bei einer maximalen Druckbeaufschlagung von 420 MPa. Wenn nicht anders angegeben erfolgt der Druckaufbau mit 1000 MPa / min. Tabelle 1 zeigt die Mittelwerte der Fettsäurezusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Öle.

Tab. 1: Fettsäurezusammensetzung verschiedener Fette nach Pardun (1976)

Fettsäure	Kettenlänge	Anzahl Doppelbindungen	Olivenöl [%]	Sojaöl [%]
Palmitinsäure	16	0	0	10
Stearinsäure	18	0	11	3,5
Ölsäure	18	1	67	21
Linolsäure	18	2	19	56
γ-Linolensäure	18	3	0	8
Arachinsäure	20	0	3	0,5

Ergebnisse und Diskussion

Die Druckbeaufschlagung von Fetten resultiert zuerst in einer Erhöhung der Absorption des durchtretenden Laserstrahls. Abb. 5 zeigt den zeitlichen Verlauf des Transmissionsignals während einer Druckbehandlung. Dabei ist der Druck bei diesen Parametern noch nicht ausreichend, um den Phasenübergang abzuschließen. Die Steigung der Druckrampen beträgt 5 MPa / min. Die Druckänderung korreliert hierbei direkt mit dem Transmissionsignal. Eine Änderung um 1 MPa entspricht einer Änderung des Transmissionsignals um 0,017 V bei einer Standardabweichung von 0,0004 V. Die Druckrampen dürfen dabei aber nicht steiler als 20 MPa / min sein. Ansonsten kann die externe Temperierung der Zelle die durch Kompression und Dekompression auftretenden Temperaturänderungen in der Probe nicht mehr ausreichend ausgleichen. Dies resultiert in einem Verlust des linearen Zusammenhanges zwischen Druck und Transmission.

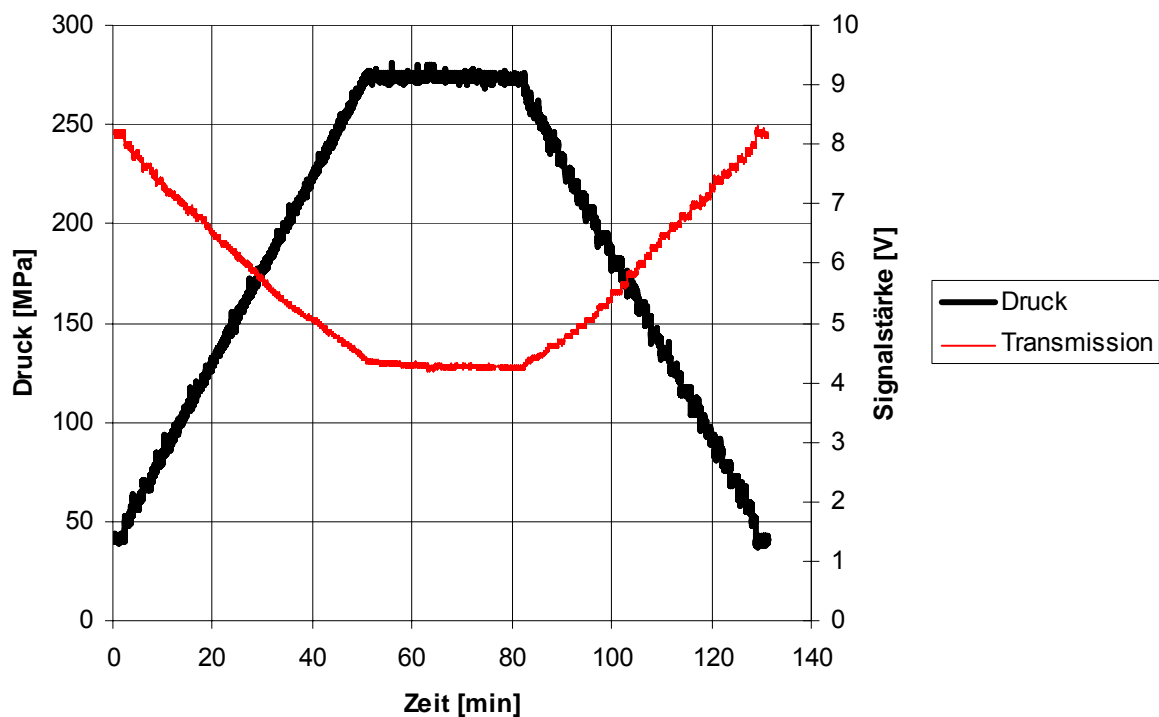


Abb. 5: Transmissionsverhalten von Triolein bei 25°C und Druckbeaufschlagung

Die Abbildung 6 illustriert den Zusammenhang zwischen sinkendem Transmissionsignal und ansteigendem Streulichtsignal am Beispiel einer Probe Sojaöl. Qualitativ zeigen alle Untersuchungen, bei denen ein Phasenübergang stattfindet, die gleichen Verläufe. Zu einem späteren Zeitpunkt steigt das Streulichtsignal an und fällt nach einem Maximum auf einen konstanten Wert zurück. Dieses Verhalten deutet auf einen eintretenden Phasenübergang hin, d.h. Keimbildung und Wachstum, vergleiche Blaurock (1999). Die entstehenden Partikel verschlechtern die Transmission und verändern abhängig von Ihrer Größe die Lichtstreuungseigenschaften. Am Abschluss der Aggregatzustandsänderung stellt sich ein konstantes Streulichtsignal ein. Um die Experimente miteinander zu vergleichen werden aus den Streulichtgraphen die Maximalwerte entnommen und die Steigung und das Abflachen mit Exponentialfunktionen angenähert. Abb. 7 zeigt graphisch die Untersuchungsparameter mit den Fitfunktionen.

51.6

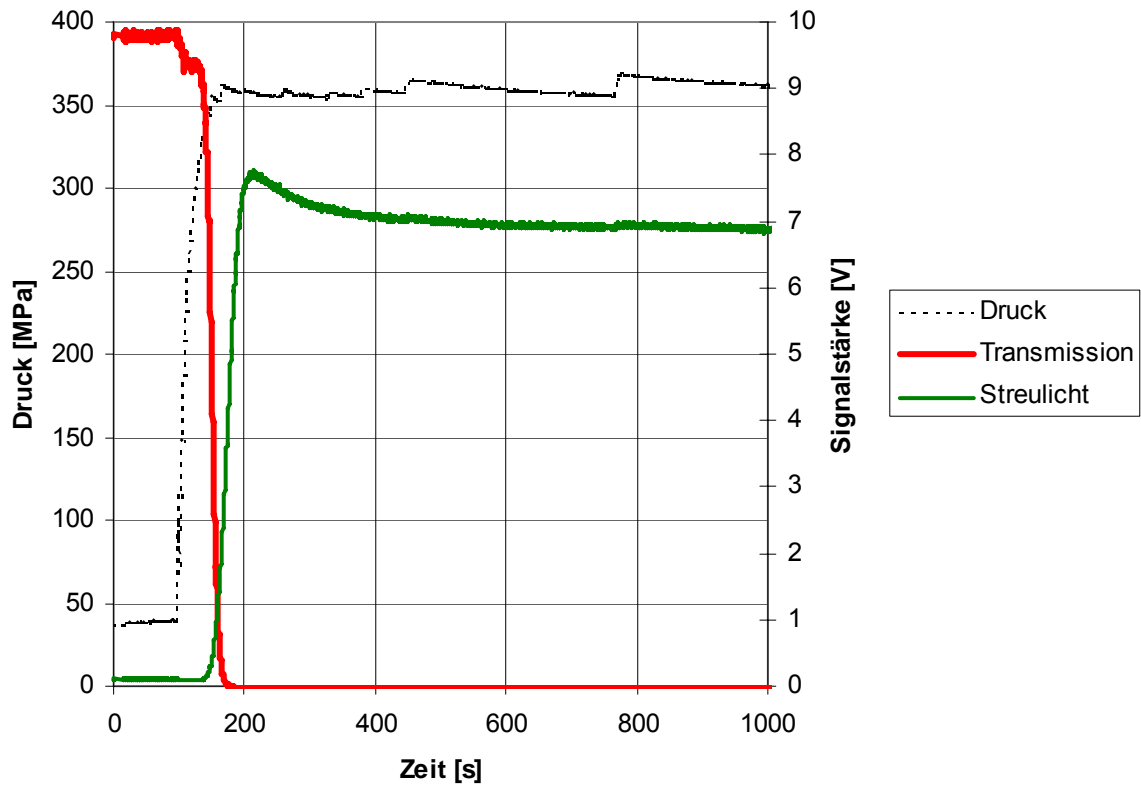


Abb. 6: Transmissions- und Streulichtverhalten von Sojaöl bei 17,5°C und Druckbeaufschlagung

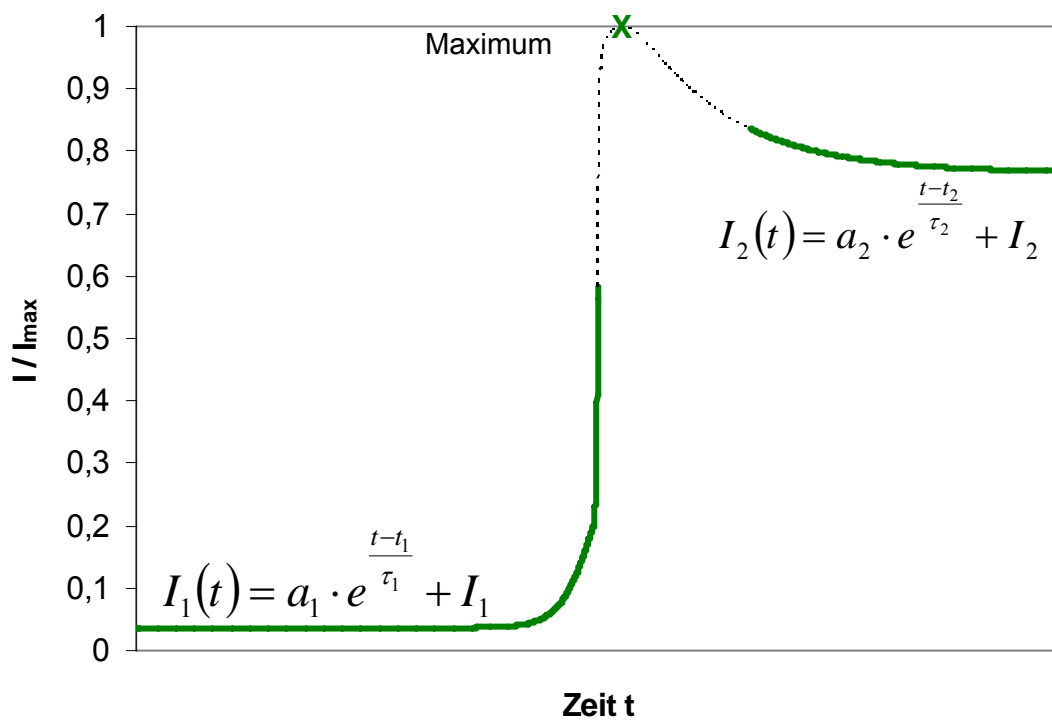


Abb. 7: Parameter zum Beschreiben des Transmissionsverlaufes $I(t)$

In der Abbildung 8 sind die Maximalwerte der Streulichtsignale verschiedener Öle beim druckinduzierten Phasenübergang bei 350 MPa und gleichen Druckrampen dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich von 10°C bis 20°C ist bei jedem Öl eine typische Signalstärke zu beobachten die unabhängig von der Temperatur scheint. Jedoch unterscheiden sich die Übergangskinetiken. Je tiefer die Temperatur, desto schneller vollzieht sich der Phasenübergang. Dies ist auch der Abbildung 9 zu entnehmen. Hier sind die Koeffizienten a_1 und τ_1 vom Phasenübergang von Olivenöl der Modellierungskurve für das ansteigende Streulichtsignal aus Abbildung 7 bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die Konstante I_1 wirkt sich dabei mit einem Mittelwert von 0,26 bei einer Standardabweichung von 0,02 wenig auf den Verlauf des Graphen aus. Die Modellierungen für Sojaöl und Triolein geben qualitativ das gleiche Bild ab, auch hier sinkt der Koeffizient a_1 und τ_1 steigt mit steigender Temperatur. Der zweite Graph zum Beschreiben der Annäherung des Streulichtsignales an einen Endwert nach dem Maximum verhält sich auch bei allen drei Ölen qualitativ gleich: Der Koeffizient a_2 steigt und τ_2 sinkt bei höheren Temperaturen, wohingegen I_2 konstant bleibt. Die Konstante I_2 ist aber für jedes Fett unterschiedlich.

Schlussfolgerungen

Die Untersuchung des Phasenübergangs mittels Transmissions- und Streustrahlung erlaubt eine einfache Beschreibung der auftretenden Kinetiken. Die Streulichtmaxima und -endwerte sind dabei spezifisch für jedes Fett. Im untersuchten Temperaturbereich sind sie konstant. Daher für jedes Fett davon auszugehen, dass der gleiche kristalline Zustand erreicht wird.

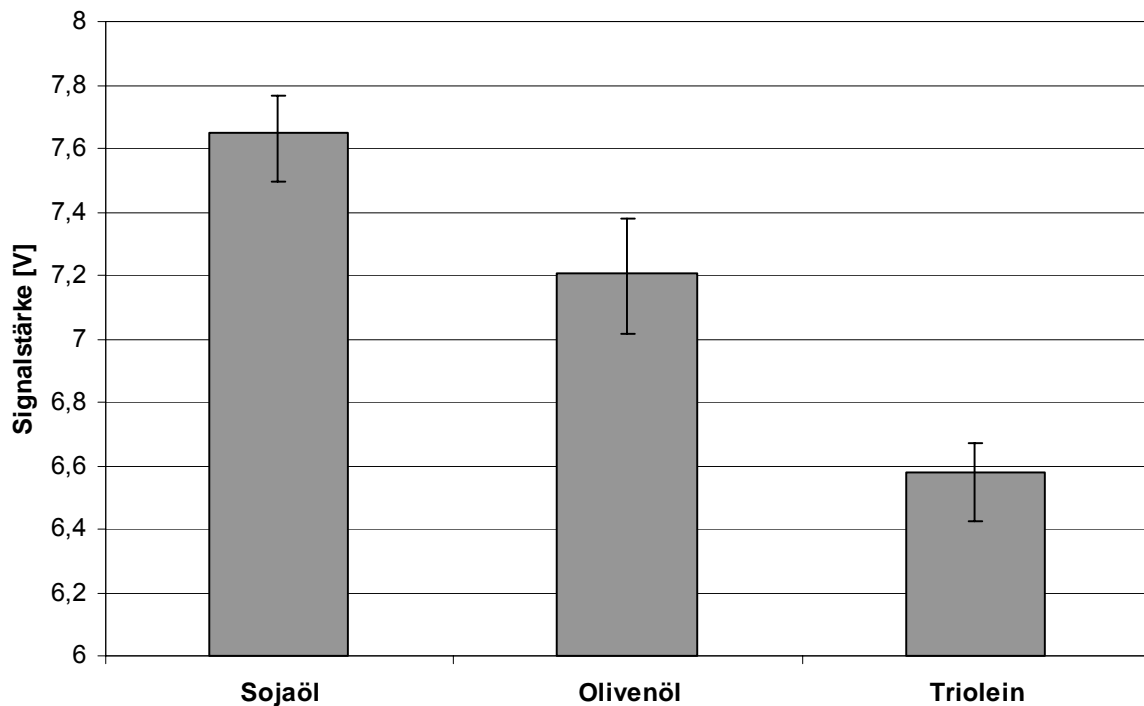


Abb. 8: Maximalwerte der Streulichtsignale verschiedener Öle beim druckinduzierten Phasenübergang

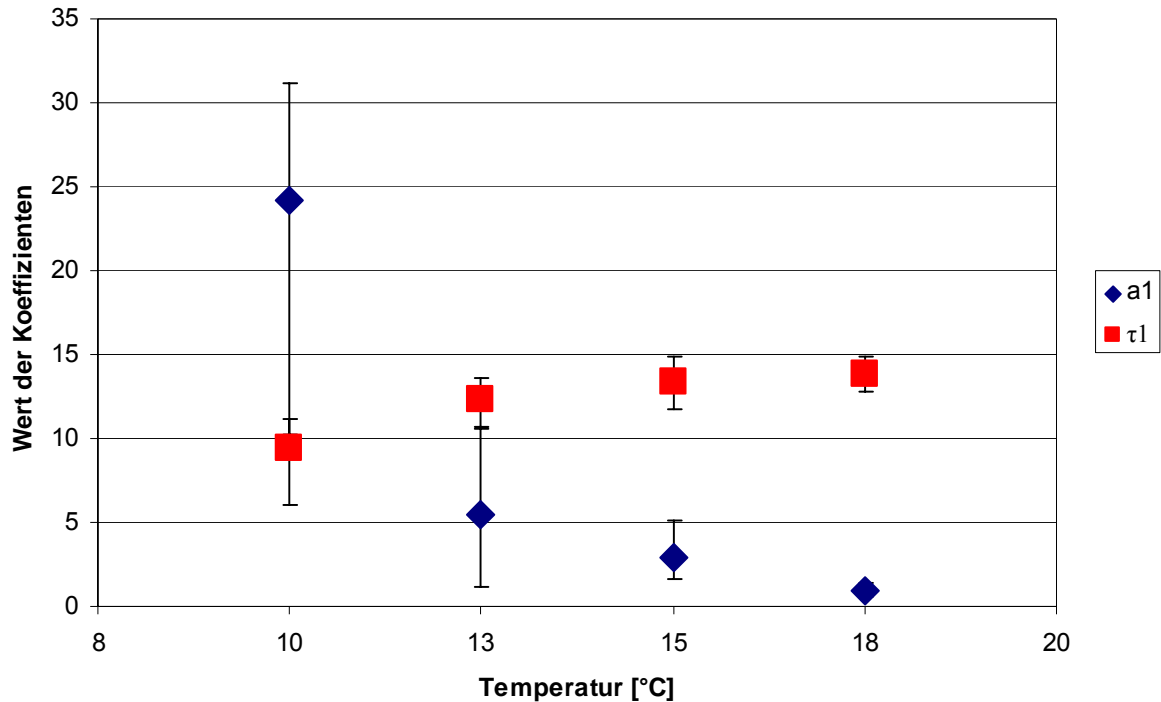


Abb. 9: Koeffizienten a_1 und τ_1 der Fitfunktion für Olivenöl beim druckinduzierten Phasenübergang

Dankesworte

Für die tatkräftige Unterstützung im Labor gebührt Christoph Kaufmann und Andreas Balle unser Dank.

Literatur

- Belitz, H.-D., Grosch, W., 1992: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer Verlag, Berlin, 4. Auflage
- Blaurock, A. E., 1999: Fundamental Understanding of the Crystallization of Oils and Fats, in Physical Properties of Fats, Oils, and Emulsifiers, Editor Neil Widlak, AOCS Press, Champaign, IL, 1 - 33
- Cheftel, J.-C., 1992: Effects of High Hydrostatic Pressure on Food Constituents: an Overview, In: Balny, C., et al (Eds.): High Pressure and Biotechnology. Montrouge: John Libbey/Inserm
- DGF, Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V. (Hrsg.), 2006: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, Schmelzverhalten, C-IV 3
- Knorr, D., 2002: High Pressure Processing for Preservation, Modification and Transformation of Foods, High Pressure Research, Vol. 22, 595 - 599
- Pardun, H., 1976: Analyse der Nahrungsfette, Verlag Paul Parey, Berlin, 1. Auflage, 330 – 331
- Siegoczyński, R. M., et al., 2007: Temperature effect upon the pressure-induced phase transformation in oleic acid, High Pressure Research, Vol. 27, 47 - 50