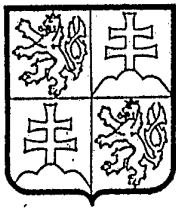


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# PATENTOVÝ SPIS 276 508

(21) Číslo přihlášky : 7487-89. I

(22) Přihlášeno : 28 12 89

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 17 06 92

(47) Uděleno : 24 04 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 17 06 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> :

A 23 D 5/00  
//C 11 B 7/00

(73) Majitel patentu : PALMA, š. p., BRATISLAVA

(72) Původce vynálezu : PŘIKRYL ANTONÍN ing.,  
DĚDEK JAROMÍR ing. CSc.,  
LIŠT JAROSLAV ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,  
KAŠPAR JAN ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE,  
SLÁDEK JAROSLAV ing. CSc.,  
LOHYNSKÝ IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Název vynálezu : Fritovací olej se zvýšenou oxidační  
stabilitou

(57) Anotace :

Fritovací olej se zvýšenou oxidační stabilitou na bázi oleje řepky, odrůdy O nebo OO, jako produkt řízené krystalizace a následného oddělení vykrytalovaných pevných podílů hydrogenovaného řepkového oleje o jódovém čísle 85 až 98, s obsahem 0,1 až 3,5 hmot. % kyseliny linolenové a 0,1 až 5,0 hmot. % kyseliny erukové. Hlavním účinkem je dosažení stejné a vyšší oxidační stability v porovnání s dosud používanými oleji, při zachování jeho teplotnosti a čírosti při teplotách nad 10 °C, za použití ekonomicky výhodného řepkového oleje z odrůd typu O nebo OO. Fritovací olej může obsahovat 0,001 až 2,0 hmot. % aditiv ze skupiny potravinářská aroma, ochucovadla, antioxidační přísady, odpěňovače.

Předmětem vynálezu je fritovací olej se zvýšenou stabilitou proti oxidaci na bázi parciálně hydrogenovaného řepkového oleje odrůdy O nebo OO, určený pro potravinářské účely.

Při smažení a ostatní termické úpravě jídel a pokrmů, ať již v průmyslu nebo domácnosti, je žádoucí používat rostlinné oleje, které jsou za běžné teploty tekuté a mají vyhovující oxidační stabilitu. Okruh vhodných olejů pro daný účel je omezen na olej palmový, podzemnicový, bavlníkový a pro úpravu rybích výrobků olej olivový. Pokud jsou používány ostatní druhy olejů jako je olej slunečnicový, sójový, řepkový, které mají nízkou oxidační stabilitu v důsledku zvýšeného obsahu polyenových mastných kyselin, dochází k urychlené degradaci triacylglycerolů. Tím také ke zvýšené spotřebě oleje v důsledku jeho nutné častější obměny.

Technika smažení potravinářských výrobků v průmyslovém měřítku a v řadě případů i v domácnostech je charakterizována ponořením smaženého materiálu do vrstvy oleje zahřáté na 180 °C. Průmyslový proces je kontinuální a stav hladiny oleje ve vaně fritézy je automaticky udržován na stejné výši doplňováním čerstvého oleje v množství, které odpovídá spotřebě ve výrobku. Po týdenním cyklu je zbylý olej filtrován, analyzován a v případě vyhovující oxidační stability po doplnění čerstvým olejem dále používán.

Tyto náročné podmínky splňují pouze oleje s vysokou oxidační stabilitou, jejíž mírou je doba v hodinách, za kterou tyto zahřívány na teplotu 180 °C, zaznamenají zvýšení čísla kyselosti z původní hodnoty 0,10 až 0,16 mg KOH/g na hodnotu 2,5 mg KOH/g, nebo když dojde k tvorbě oxidových mastných kyselin až do obsahu 0,7 hmot. %, nebo když poklesne jejich bod zakouření pod 170 °C.

Průvodním jevem rozkladu triacylglycerolů při tepelném namáhání je tvorba těkavých sloučenin, jako jsou aldehydy, ketony, nízkomolekulární mastné kyseliny, dále tvorba netěkavých sloučenin, jako jsou hydroxy-, epoxy-, ketokyseliny a polymerní sloučeniny, které jsou nerozpustné v petroleteru a jsou za pomoci tohoto rozpouštědla stanovovány jako oxikyseliny. V důsledku rozkladu triacylglycerolů dochází ke snížení hodnoty jódového čísla, k zvýšení obsahu volných mastných kyselin a k poklesu bodu zakouření. Bod zakouření tuku je teplota, kdy se na jeho povrchu při zahřívání a pozorování v normovaném zařízení objeví souvislý pramínek kouře.

Teoretickou oxidační stabilitu stanovenou laboratorně nutno odlišit od praktické oxidační stability, která je závislá na kolísání teploty úpravy, způsobu ohřevu oleje, na kvalitě materiálu výrobního zařízení a významně na materiálu, který je smažen nebo jinak tepelně upravován. Praktická oxidační stabilita vykazuje vesměs nižší hodnotu než teoretická, ale je této vždy proporcionální.

Vedle tepelné oxidační stability jsou u olejů na smažení sledovány desetibodovým hodnocením jeho organoleptické vlastnosti, vůně, chuť, barva, přičemž platí, že rozhodující je organoleptické hodnocení při výměně použitého oleje, i kdyby oxidační stabilita byla ještě vyhovující.

Rostlinné oleje jako je slunečnicový, sójový a z řepky odrůdy O nebo OO nejsou pro daný účel vhodné vůbec v důsledku zvýšeného obsahu polyenových mastných kyselin a u sójového a řepkového oleje nad to přítomností 6 až 14 hmot. % trinenasycené mastné kyseliny i linolenové. Teoretická hodnota u těchto olejů se pohybuje v rozmezí 30 až 35 h.

Pokud se používá pro daný účel dosud známý parciálně hydrogenovaný řepkový olej se zvýšenou oxidační stabilitou, charakterizovaný složením mastných kyselin v triacylglycerolech

4,0 až 11,5 hmot. % mastné kyseliny C 16 : 0,  
 1,5 až 8,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 0,  
 55,0 až 79,5 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 1,  
 6,0 až 19,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 2,  
 0,1 až 3,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 3,

0,1 až 15,0 hmot. % mastné kyseliny C 22 : 1

při celkovém obsahu jejich transizomerů v rozpětí 8 až 64 hmot. %, je nutné je upravit po parciální hydrogenaci do konzumní formy, aby byl čerpatelný, přednostně laminární teploty a následnou krystalizací a přesto se dosáhne ve srovnání s oleji pouze suspenzní fluidity v rozmezí teplot 15 až 28 °C.

Zvýšení oxidační stability olejů polyenového typu se proto dosahuje přidávkem syntetických antioxidantů (BHA-butylhydroxyanisol, BHT-butylhydroxytoluen, askorbylpalmitát, alfa-tokoferol) případně jejich kombinací s fosfolipidy. Tyto látky se dávkuje do olejů v množství 100 až 200 mg/1 kg. Zvýšení oxidační stability olejů za použití uvedených antioxidantů je účinné při běžné teplotě oleje, ale jejich účinek je značně snížen při tepelném namáhání oleje v rozmezí teplot 170 až 200 °C, a proto nejsou pro daný účel vyhovující. Mimoto jejich přítomnost zhoršuje organoleptické vlastnosti oleje a rovněž z důvodů zdravotních je jejich příjem do olejů limitován.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nedostatky odstraňuje fritovací olej se zvýšenou oxidační stabilitou na bázi oleje řepky, odrůdy O nebo OO podle vynálezu, který spočívá v tom, že je tvořen produktem řízené krystalizace při teplotách v rozmezí 90 až 4 °C a následného oddělení vykrytalovaných pevných podílů hydrogenovaného řepkového oleje o jódovém čísle 85 až 98, s obsahem 0,1 až 3,0 hmot. % kyseliny linolenové a 0,1 až 5,0 hmot. % kyseliny erukové, obsahujícím v molekulách triacylglycerolů zejména

3,0 až 7,0 hmot. % mastné kyseliny C 16 : 0,  
1,5 až 5,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 0,  
63,0 až 75,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 1,  
10,0 až 22,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 2,  
0,5 až 3,5 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 3,  
0,1 až 5,0 hmot. % mastné kyseliny C 22 : 1

při celkovém obsahu jejich transizomerů 15 až 45 hmot. % a jódovém čísle 90 až 105.

Fritovací olej podle vynálezu je tekutý od teploty 6 až 10 °C a čirý od teploty 10 až 15 °C. Lze jej připravit některým ze známých postupů parciální hydrogenace řepkového oleje odrůdy O nebo OO, který probíhá při teplotách 170 až 220 °C, tlaku vodíku 0,04 až 0,3 MPa a přítomnosti 0,02 až 0,5 hmot. % Ni vztaženo na množství oleje tím, že se hydrogenovaný řepkový olej podrobí řízené krystalizaci a následné frakcionaci.

Řízená krystalizace s následnou frakcionací je v tomto případě průmyslový postup přípravy určitého složení olejů, probíhající při teplotách v rozmezí 90 až 4 °C tak, že se po zahřátí na teplotu v rozmezí 70 až 90 °C, v prvním stupni řízené krystalizace chladí parciálně hydrogenovaný řepkový olej na teplotu 25 až 35 °C s gradientem poklesu teploty 10 až 35 °C/h, ve druhém stupni na teplotu 15 až 20 °C s gradientem poklesu teploty 2 až 5 °C/h, ve třetím stupni na konečnou teplotu krystalizace v rozmezí 4 až 12 °C s gradientem poklesu teploty 0,5 až 2 °C/h, načež následuje krystalizační teplotní, s výhodou izotermická, prodleva 1 až 3 h a oddělení vykrytalovaných pevných podílů.

Další zvýšení oxidační stability a zlepšení užitečných vlastností lze dosáhnout u fritovacího oleje podle vynálezu, který obsahuje 0,001 až 2,0 hmot. % aditiv ze skupiny potravinářská aroma, ochucovačla, antioxidantní přísady, odpěňovače.

Hlavním účinkem při aplikaci fritovacího oleje podle vynálezu je dosažení stejné a vyšší oxidační stability v porovnání s doposud používanými oleji, při zachování jeho tekutosti a čirosti při teplotách nad 10 °C, za použití ekonomicky výhodného řepkového oleje z odrůd typu O nebo OO.

Složení fritovacího oleje se zvýšenou oxidační stabilitou podle vynálezu, jeho příprava a dosažení neočekávaného účinku ve značném zvýšení oxidační stability, tekutosti a čirosti jsou osvětleny v následujících příkladech provedení a v tabulce 3 popisu vynálezu.

Příklad 1

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 90,6, který obsahoval 1,2 hmot. % kyseliny linolenové, 1,9 hmot. % kyseliny erukové a 34 hmot. % transizomerů, byl ve formě polorafinády podroben řízené krystalizaci na konečnou teplotu 8 °C a následné frakcionaci, formou izoterní separace na odstředivce mokrou cestou za použití reakční vody, obsahující povrchově aktivní látku a elektrolyt.

Byl získán fritovací olej tekutý při 6 °C, čirý při 10 °C, s obsahem kyseliny linolenové 2,0 hmot. %, kyseliny erukové 2,0 hmot. %, jódovém čísle 94,5, obsahem transizomerů 33 hmot. %, s vysokou oxidační stabilitou 60 hodin a výtěžností 65,0 hmot. %.

#### Příklad 2

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 89,1, který obsahoval 1,4 hmot. % kyseliny linolenové, 2,3 hmot. % kyseliny erukové a 31,0 hmot. % transizomerů, byl ve formě rafinády podroben řízené krystalizaci na konečnou teplotu 9,0 °C a následné frakcionaci, formou izoterní separace na odstředivce mokrou cestou za použití reakční vody, obsahující povrchově aktivní látku a elektrolyt. K oleji po separaci bylo přidáno 1,9 kg potravinářské kyseliny citronové.

Byl získán fritovací olej tekutý, čirý při 10 °C, s obsahem kyseliny linolenové 1,5 hmot. %, kyseliny erukové 0,5 hmot. %, jódovém čísle 96,7, obsahem transizomerů 34 hmot. %, s vysokou oxidační stabilitou 65 hodin a výtěžností 77,8 hmot. %.

#### Příklad 3

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 92,3, který obsahoval 1,7 hmot. % kyseliny linolenové, 0,6 hmot. % kyseliny erukové a 40,0 hmot. % transizomerů, byl ve formě polorafinády podroben řízené krystalizaci na konečnou teplotu 5 °C a následné frakcionaci suchým postupem, formou tlakové filtrace.

Byl získán fritovací olej, tekutý při 10 °C, čirý při 12 °C, s obsahem kyseliny linolenové 1,5 hmot. %, kyseliny erukové 0,5 hmot. %, jódovém čísle 95,4, obsahem transizomerů 41,0 hmot. %, s vysokou oxidační stabilitou 70 hodin a výtěžností 64,0 hmot. %.

#### Příklad 4

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 87,5, který obsahoval 2,3 hmot. % kyseliny linolenové, 0,5 hmot. % kyseliny erukové a 42 hmot. % transizomerů, byl ve formě rafinády podroben řízené krystalizaci na konečnou teplotu 5 °C a následné frakcionaci suchým postupem, formou vakuové filtrace. K oleji po filtraci byly přidány 2,0 kg potravinářské kyseliny citronové a 0,17 kg bezvodého potravinářského metylsilikonu.

Byl získán fritovací olej, tekutý při 10 °C a čirý při 15 °C, s obsahem kyseliny linolenové 1,1 hmot. %, 0,3 hmot. % kyseliny erukové, jódovém čísle 95,5, obsahem transizomerů 43 hmot. % s vysokou oxidační stabilitou 80 hodin a výtěžností 68,0 hmot. %.

#### Příklad 5

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 88,5, který obsahoval 1,8 hmot. % kyseliny linolenové, 1,2 hmot. % kyseliny erukové a 37,0 hmot. % transizomerů, byl ve formě rafinády podroben řízené krystalizaci na konečnou teplotu 7 °C a následné frakcionaci, formou izoterní separace na odstředivce mokrou cestou za použití reakční vody, obsahující povrchově aktivní látku a elektrolyt. K oleji po separaci bylo přidáno 8,0 kg masového aróma, obsahujícího glutanát sodný.

Byl získán fritovací olej, tekutý při 10 °C, čirý při 12 °C s obsahem kyseliny linolenové 1,7 hmot. %, kyseliny erukové 2,2 hmot. %, jódovém čísle 95,9, obsahem transizomerů 39,0 hmot. % s vysokou oxidační stabilitou 67 hodin a výtěžností 58,0 hmot. %.

#### Příklad 6

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 92,7, který obsahoval 1,7 hmot. % kyseliny linolenové, 1,5 hmot. % kyseliny erukové a 29,0 hmot. %

transizomerů, byl ve formě polorafinády podroben řízené krystalizaci na konečnou teplotu 10 °C a následně frakcionaci suchým postupem formou tlakové filtrace.

Byl získán fritovací olej tekutý a čirý při 10 °C s obsahem kyseliny linolenové 2,1 hmot. %, kyseliny erukové 1,5 hmot. %, jódovém čísle 94,9, obsahem transizomerů 32 hmot. %, s vysokou oxidační stabilitou 52 hodiny a výtěžností 74,0 hmot. %.

#### Příklad 7

Řepkový olej o hmotnosti 5 t, parciálně hydrogenovaný na jódové číslo 94,0, který obsahoval 2,6 hmot. % kyseliny linolenové, 1,3 hmot. % kyseliny erukové a 31,0 hmot. % transizomerů, byl ve formě rafinády podroben řízené krystalizaci s konečnou teplotou 5 °C a následně frakcionaci suchým postupem formou vakuové filtrace. K oleji po filtraci bylo přidáno 2,5 kg potravinářské kyseliny citronové, 4,0 kg masového ochucovadla aminokyselinového typu a 0,3 kg bezvodého potravinářského metylsilikonu.

Byl získán fritovací olej, tekutý při 6 °C a čirý při 10 °C s obsahem kyseliny linolenové 2,8 hmot. %, kyseliny erukové 1,4 hmot. %, jódovém čísle 98,5, obsahem transizomerů 31,0 hmot. %, s vysokou oxidační stabilitou 46 hodin a výtěžností 82,0 hmot. %.

Složení hlavních mastných kyselin fritovacího oleje se zvýšenou oxidační stabilitou podle vynálezu v jednotlivých příkladech provedení

Obsah mastných kyselin v triacylglycerolech	Příklady						
	1	2	3	4	5	6	7
	v hmot. %						
C 16 : 0	5,0	5,7	5,1	5,4	5,0	5,1	5,3
C 18 : 0	1,7	2,0	1,7	3,6	1,6	5,0	4,2
C 18 : 1	68,3	67,9	72,9	73,8	73,5	64,0	63,5
C 18 : 2	15,6	16,3	15,4	14,8	15,4	18,3	19,7
C 18 : 3	2,0	1,5	1,5	1,1	1,7	2,1	2,8
C 22 : 1	2,0	0,5	0,5	0,3	2,2	1,5	1,4
Transizomery v hmot. %	33,0	34,0	41,0	43,0	39,0	32,0	28,0
Jódové číslo	94,5	96,7	95,4	95,5	95,9	94,9	98,5
Výtěžnost v hmot. %	65,0	77,8	64,0	68,0	58,0	74,0	82,0

Zhodnocení účinku fritovacího oleje se zvýšenou oxidační stabilitou podle vynálezu

Tabulka 1

Doposud používané oleje	Palmový	Palmolein	Olivový	Podzemnicový
Oxidační stabilita při 180 °C v hod.	75 - 80	65 - 70	60 - 65	50 - 55
Olej tekutý při min. teplotě °C	23 - 39	10 - 15	5	10
Olej čirý při min. teplotě °C	30 - 40	15 - 20	10	15

Tabulka 2

Doposud používané oleje	Bavlníkový	Slunečnicový	Sójový	Řepkový
Oxidační stabilita při 180 °C	45 - 50	35 - 40	30 - 35	30 - 35
Olej tekutý při min. teplotě °C	5	5	5	5
Olej čirý při min. teplotě °C	15	10	10	10

Tabulka 3

Příklady provedení oleje podle vynálezu	1	2	3	4	5	6	7
Oxidační stabilita při 180 °C v hod.	60	65	70	80	67	52	46
Olej tekutý při min. teplotě °C	6	10	10	10	10	10	6
Olej čirý při min. teplotě °C	10	10	12	15	12	10	10

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fritovací olej se zvýšenou oxidační stabilitou na bázi oleje řepky, odrůdy O nebo OO, vyznačující se tím, že je tvořen produktem řízené krystalizace při teplotách v rozmezí 90 až 4 °C a poté bez oddělených vykrystalovaných pevných podílů hydrogenovaného řepkového oleje o jódovém čísle 85 až 98, s obsahem 0,1 až 3,0 hmot. % kyseliny linolenové a 0,1 až 5,0 hmot. % kyseliny erukové, obsahující v molekulách triacylglycerolů zejména

- 3,0 až 7,0 hmot. % mastné kyseliny C 16 : 0,
- 1,5 až 5,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 0,
- 63,0 až 75,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 1,
- 0,5 až 3,5 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 3,
- 0,1 až 5,0 hmot. % mastné kyseliny C 22 : 1,
- 10,0 až 22,0 hmot. % mastné kyseliny C 18 : 2

při celkovém obsahu jejich transizomerů 15 až 45 hmot. % o jódovém čísle 90 až 105.

2. Fritovací olej podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,001 až 2,0 hmot. % aditiv ze skupiny potravinářská aromata, ochucovadla, antioxidantní přísady, odpěňovače, jako je s výhodou kyselina citronová, potravinářský metylsilikon, masové aroma.