

Verhalten von verschiedenen Speiseölen während des Frittierens

Dr. Bertrand Matthäus

Institut für Lipidforschung der Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung

Piusallee 68/76

D-48147 Münster

Zusammenfassung

Im Rahmen eines Frittierversuches wurde die Eignung von 14 Speiseölen zum Frittieren untersucht. Dabei wurden drei kaltgepresste hochölsäurehaltige Sonnenblumenöle mit unterschiedlichen Gehalten an Ölsäure, fünf kaltgepresste Rapsöle mit konventioneller Fettsäurezusammensetzung, ein kaltgepresstes Rapsöl mit einem niedrigeren Gehalt an Linolensäure, ein kaltgepresstes Rapsöl mit einem höheren Gehalt an Ölsäure, ein Olivenöl, nativ extra sowie entsprechende raffinierte Öle in die Untersuchungen einbezogen.

Die untersuchten kaltgepressten Öle waren nach den Ergebnissen der Untersuchung chemischer und physikalischer Kennzahlen über einen gewissen Zeitraum zum Frittieren geeignet. In Abhängigkeit von der Methode, die zur Beurteilung der Verzehrbarkeit herangezogen wurde, schwankten die Standzeiten der Öle zwischen 12 h und >42 h.

Wurde zur Bewertung der Verzehrbarkeit die sensorische Beurteilung der gebrauchten Frittieröle oder der Geschmack der frittierten Kartoffeln herangezogen, so konnte man die Öle höchstens 36 Stunden ohne deutliche geschmackliche Beeinträchtigung der Pommes frites oder der Öle verwenden.

Daraus ergab sich, dass die Öle, lange bevor sie aufgrund der chemischen und physikalischen Kennzahlen als ungenießbar bewertet werden mussten, sensorisch bereits auffällig waren. Solange die kaltgepressten Öle bzw. die daraus hergestellten Pommes frites als sensorisch einwandfrei beurteilt wurden, lieferte das Frittieren mit diesen Ölen ansprechende Produkte.

Kaltgepresste und raffinierte Öle unterschieden sich hinsichtlich ihrer Standzeiten beim Frittieren nicht signifikant.

Bei der Verwendung von Rapsöl zum Frittieren kann die Entwicklung eines fischigen Aromas ein Problem darstellen, da dies den sensorischen Eindruck stark beeinträchtigte.

Rapsöle mit besonderer Zusammensetzung (niedriger Linolensäuregehalt, höherer Ölsäuregehalt), die eine größere Stabilität beim Frittieren erwarten ließen, waren

nach den chemischen bzw. physikalischen Kennzahlen nicht länger zum Frittieren geeignet, als konventionelle Rapsöle.

Die HO90 Sonnenblumenöle zeichneten sich im Rancimat-Test durch eine große Oxidationsstabilität aus. Die anderen HO Sonnenblumenöle zeigten hier trotz des hohen Gehaltes an Ölsäure keine außergewöhnlich hohe Stabilität.

Die HO Sonnenblumenöle waren trotz des geringen Anteils an mehrfach ungesättigten Fettsäuren beim Frittieren nicht stabiler als die kaltgepressten Rapsöle.

Summary

The suitability of 14 different edible oils for deep-fat frying was investigated within the scope of a deep-fat frying experiment. Three cold pressed high-oleic sunflower oils with different amounts of oleic acid, five cold pressed rapeseed oils with a conventional fatty acid composition, one cold pressed rapeseed oil with a lower amount of linolenic acid, one cold pressed rapeseed oil with a higher amount of oleic acid, one olive oil, native extra as well as appropriate refined oils were used.

According to the results of the chemical and physical parameters all cold pressed oils were suitable for deep-fat frying over certain duration. In dependence on the method used for the assessment of the consumption ability, the life of the oils ranged from 12 h to >42 h.

Using the sensory assessment of the used deep-fat frying oils or the taste of the fried potatoes, the oils can be used not more than 36 h without any distinct reduction in the taste of the fried potatoes or the oils.

It follows that, before the oils have to be judged as inedible on account of the chemical and physical parameters, they were already conspicuous with regard to the sensory assessment. The deep-fat frying with these oils was possible as long as the cold pressed oils or the prepared fried potatoes were sensory acceptable.

There was no significant difference between the life of cold pressed and refined oils.

The use of cold pressed rapeseed oil can lead to the development of a fishy taste, which reduced the sensory impression.

Rapeseed oils, with a specific fatty acid composition (low in linolenic acid or higher amount of oleic acid), which were expected to have a higher oxidative stability during deep-fat frying, showed no longer life than the conventional rapeseed oils with regard to the chemical and physical parameters.

HO90 sunflower oils showed a high stability in the Rancimat test, whereas the other HO sunflower oils had no higher stability despite the higher amount of oleic acid. There was no higher stability for the HO sunflower oils during deep-fat frying, although the amount of polyunsaturated fatty acids was lower than in rapeseed oil.

1. Einleitung

Raps ist heute die wichtigste Ölpflanze in Deutschland. Im Jahr 2000 umfasste ihr Anbau knapp 1,1 Mio. ha. Das entspricht fast 10 % der gesamten Ackerfläche. Rapsöl macht 65 % des in Deutschland insgesamt produzierten Speiseöls aus. Der Verbrauch an Rapsöl zu Speisezwecken, abzüglich Export und Non-Food, betrug im Inland im Jahr 2000 ca. 560.000 t. Wichtigster Einsatzbereich ist die Margarineproduktion. Hier wie im Großverbraucherbereich sowie in der verarbeitenden Industrie hat Rapsöl von allen pflanzlichen Ölen jeweils die größte Bedeutung.

Die Rolle von Rapsöl in der Ernährung wird zunehmend gestärkt, da verschiedene Untersuchungen die hervorragenden ernährungsphysiologischen Eigenschaften dieses Öles, die sich aus seiner Fettsäurezusammensetzung ergeben, nachgewiesen haben [Trautwein et al., 1999; Junker et al., 2001]. Auch im Ernährungsbericht 2000 wird Rapsöl aufgrund seiner Zusammensetzung der Fettsäuren allgemein als günstig eingestuft, noch günstiger als Olivenöl, mit der Empfehlung, Rapsöl in der Speisenzubereitung bevorzugt einzusetzen, wo dies möglich ist. Vor allem wird der Gehalt an n-3 und n-6 Fettsäuren hervorgehoben.

Zunehmender Beliebtheit erfreut sich dabei auch die Verwendung kaltgepresster Rapsspeiseöle für Salate und ähnliche Zubereitungen. Vor allem die geringe Verarbeitungstiefe sowie der typische, arteigene Geschmack, das spezifische Aroma und die intensive Färbung werden vom Verbraucher geschätzt. Zum Frittieren werden kaltgepresste Rapsspeiseöle in Deutschland bislang nur selten verwendet, wobei aber auch diese Möglichkeit der Verwendung genutzt wird. Zurzeit sind allerdings nur wenige Informationen über die Hitzestabilität von kaltgepressten Rapsspeiseölen sowie deren Eignung zum Frittieren vorhanden.

Relativ neu sind hochölsäurehaltige (HO) Sonnenblumenöle auf dem Markt, bei denen auf züchterischem Weg der Gehalt an Ölsäure bis auf 90 g/100 g gesteigert worden ist. Dadurch ergibt sich für diese Öle eine erheblich größere Oxidationsstabilität, als für herkömmliches Sonnenblumenöl, wodurch auch ein Einsatz als Frittieröl in Betracht kommt.

Ebenfalls durch Züchtung ist es gelungen, den Gehalt an Linolensäure, der in herkömmlichem Rapsöl etwa 10 % beträgt, auf ungefähr 3 % zu reduzieren. Dadurch ergibt sich auch bei diesem Rapsöl eine größere Oxidationsstabilität gegenüber konventionellem Rapsöl. Hinsichtlich der Hitzestabilität dieses neuen Rapsöls sind bisher noch keine Untersuchungen durchgeführt worden.

Untersuchungen über die Veränderung und die Stabilität von kaltgepressten Speiseölen während des Frittierens sind in der Literatur nur wenige beschrieben (Tsaknis et al., 1999; Contini et al., 1997; Holló et al., 1999; Pantzaris, 1998; Gertz et al., 2000). Diese Untersuchungen deuten aber darauf hin, dass kaltgepresste Öle beim Frittieren eine größere Stabilität aufweisen, als die entsprechenden Raffinate. Bisher sind aber nur wenige kaltgepresste Speiseöle untersucht worden, darunter Olivenöl, Haselnussöl und herkömmliches Sonnenblumenöl. Rapsöl ist in solche Untersuchungen bislang nicht einbezogen worden. Insbesondere hinsichtlich der

Fettsäurezusammensetzung und der Gehalte an Tocopherolen bzw. Phospholipiden weicht Rapsöl von den bislang untersuchten Ölen stark ab, so dass sich die bisherigen Ergebnisse nicht auf Rapsöl übertragen lassen.

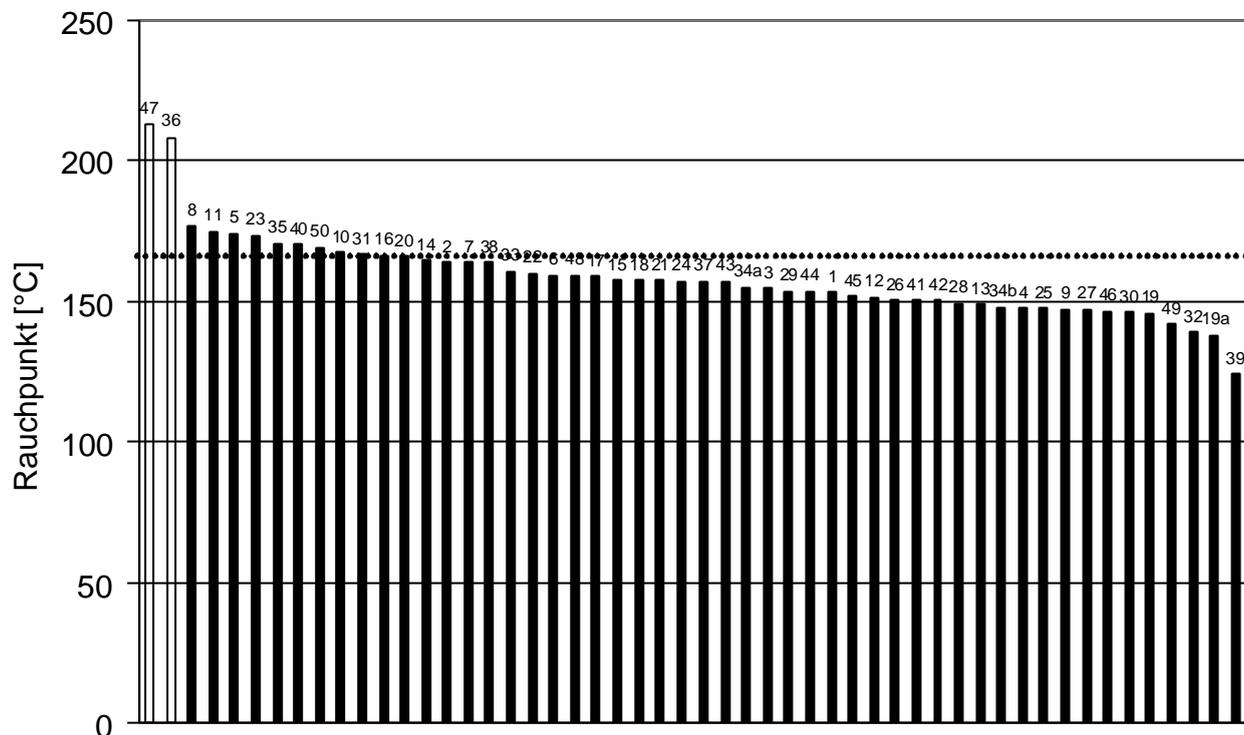


Abb. 1: Rauchpunkte verschiedener kaltgepresster Rapspeiseöle aus der dezentralen Speiseölgewinnung (Probe 36 und 47 waren Raffinate)

Smoke point of different cold pressed edible rapeseed oils from decentralized oil production (Sample 36 and 47 were refined oils)

Im Rahmen von Arbeiten der BAGKF wurden im Jahr 2001 mehr als 20 Qualitätsparameter von kaltgepressten Rapspeiseölen aus 48 verschiedenen kleinen und mittleren dezentralen Anlagen untersucht. Die Öle wurden hinsichtlich ihrer sensorischen Eigenschaften, Reinheit, Oxidationszustand, Lagerstabilität, Hitzeeinwirkung während der Verarbeitung und Kontaminanten charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass sich die Öle neben anderen Parametern, auch sehr stark hinsichtlich ihrer Rauchpunkte, aber auch in ihrer Oxidationsstabilität unterschieden (Abb. 1 und 2). Die Rauchpunkte der untersuchten Öle lagen dabei zwischen 124 und 177 °C und für die Oxidationsstabilität der Öle, gemessen bei 120 °C mit der Rancimat-Methode, wurden Werte zwischen 0,7 und 5,7 Stunden gefunden.

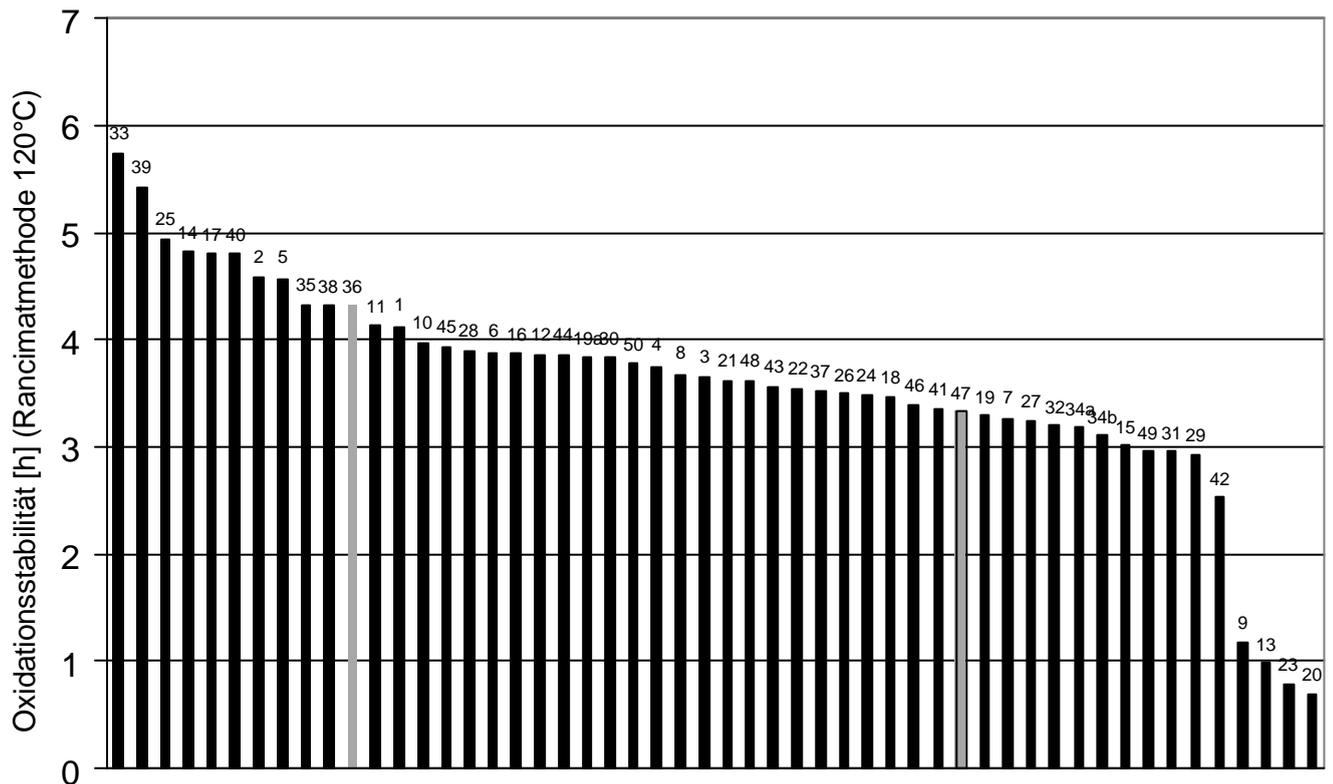


Abb. 2: Oxidationsstabilität von verschiedenen kaltgepressten Rapsspeiseölen aus der dezentralen Pflanzenölgewinnung (Rancimat-Methode bei 120 °C) (Probe 36 und 47 waren Raffinate)

Oxidative stability of different cold pressed edible rapeseed oils from decentralized oil production (Sample 36 and 47 were refined oils)

1.1. Gesetzlichen Regelungen

Für die Beurteilung der Verzehrfähigkeit von Frittierfetten und Ölen gibt es keine gesetzlichen Regelungen. Es gibt hierzu lediglich die Stellungnahme des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des BgVV (ALS) von 1991 (Bundesgesundhbl. 1991) sowie die Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften (DGF) aus dem Jahr 2001. Sowohl in der Stellungnahme als auch in den Empfehlungen sind Beurteilungskriterien für gebrauchte Frittierfette oder -öle festgelegt, die dazu führen, die entsprechenden Öle als nicht mehr verzehrfähig beurteilen zu müssen. Danach steht der sensorische Befund (Aussehen, Geruch, Geschmack) im Vordergrund. Für Fette und Öle, die nach diesem Kriterium als „nicht mehr zum Verzehr geeignet“ beurteilt werden, dienen unabhängig voneinander analytisch ermittelte Werte für Parameter wie Rauchpunkt, Säurezahl, Gehalt an oligomeren Triglyceriden sowie Gehalt an polaren Verbindungen zur Objektivierung dieses Befundes. Werden die vorgegebenen

Grenzwerte überschritten, so können die Frittierfette und -öle nach §17 Abs. 1 Nr. 1 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) beanstandet werden, wonach es verboten ist, zum Verzehr nicht geeignete Lebensmittel als Lebensmittel gewerbsmäßig in den Verkehr zu bringen.

Diese Beurteilungskriterien gelten sowohl für raffinierte als auch für kaltgepresste Speiseöle. Dabei ist aber insbesondere die Anwendung des Rauchpunktes und der Rauchpunktdifferenz auf die Beurteilung der Verzehrbarkeit von gebrauchten kaltgepressten Ölen als problematisch anzusehen. Kaltgepresste Speiseöle spielten zum Zeitpunkt der Stellungnahme des ALS nur eine sehr untergeordnete Rolle auf dem Markt, so dass bei der Einführung der Grenzwerte für Rauchpunkt und Rauchpunktdifferenz die hohen Rauchpunkte der raffinierten Öle berücksichtigt wurden, ohne auf die in der Regel niedrigeren Rauchpunkte der kaltgepressten Öle einzugehen. Heute werden aber vom Verbraucher zunehmend auch kaltgepresste Öle in der haushaltsmäßigen Zubereitung von Speisen verwendet. Eine Anpassung der Grenzwerte an diese geänderten Gegebenheiten hat aber nicht stattgefunden.

Parameter zur Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierfetten

sensorischer Befund

Polare Anteile im Fett > 24 %

Rauchpunkt = 170 °C

Rauchpunktdifferenz zum nicht erhitzten Fett = 50 °C

Säurezahl > 2,0 g/100 g

Polymere Triglyceride >12 %

- Stellungnahme des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des BgVV (BGesundhBl. 34 (1991) 69)
- Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften 2000

1.2. Ziel der Untersuchungen

Ziel des Projektes war die Abschätzung der Hoherhitzbarkeit von kaltgepresstem Rapspeiseöl im Vergleich zum Raffinat bzw. im Vergleich zu verschiedenen HO-Sonnenblumenölen oder Olivenöl, nativ extra. Dabei wurden verschiedene kaltgepresste Rapsöle, ein Olivenöl, nativ extra sowie verschiedene

HO-Sonnenblumenöle, aber auch die entsprechenden Raffinate (außer bei Olivenöl) zum Frittieren von Pommes frites verwendet und verschiedene analytische Parameter zur Beurteilung der Ölqualität herangezogen, mit dem Ziel folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Feststellung der Eignung kaltgepresster Rapsspeiseöle zum Frittieren
- Vergleich kaltgepresster und raffinierter Rapsöle
- Abschätzung der Standzeiten kaltgepresster Speiseöle beim Frittieren (d. h. die Dauer, die ein Öl zum Frittieren eingesetzt werden kann, bis es als nicht mehr verzehrfähig eingestuft werden muss)
- Vergleich der Eignung kaltgepresster und raffinierter Speiseöle zum Frittieren
- Stabilität von HO-Sonnenblumenölen beim Frittieren in Abhängigkeit vom Ölsäuregehalt
- Vergleich verschiedener Speiseölsorten hinsichtlich der Eignung zum Frittieren

2. Material und Methode

In die Untersuchungen wurden 14 verschiedene Speiseöle einbezogen (Tab. 1). Dies waren neben verschiedenen kaltgepressten (konventionellen) Rapsölen, auch Rapsöle mit einer besonderen Zusammensetzung, HO-Sonnenblumenöle (HOSO) mit unterschiedlichen Gehalten an Ölsäure sowie ein Olivenöl, nativ extra. Zu den HO-Sonnenblumen- bzw. Rapsölen wurden entsprechende raffinierte Öle als Vergleich untersucht.

Die Auswahl der konventionellen kaltgepressten Rapsöle erfolgte anhand der bei Untersuchungen der BAGKF gewonnenen Daten. Als Auswahlkriterium diente dabei der Rauchpunkt. Von den in der BAGKF untersuchten Ölen wurden drei Rapsöle ausgewählt, deren Rauchpunkte höher als 170 °C lagen sowie jeweils ein Öl mit einem Rauchpunkt zwischen 150 und 160 °C (153 °C) bzw. zwischen 140 und 150 °C (146 °C). Des Weiteren wurden ein Rapsöl mit einem Linolensäuregehalt von etwa 3 % und ein Rapsöl mit einem höheren Gehalt an Ölsäure untersucht.

Tab. 1: Probenmaterial*Sample material*

Lfd. Nr.	Ölsorte	Art der Herstellung	Bezeichnung
1.	Rapsöl	kaltgepresst	B
2.	Rapsöl	kaltgepresst	G
3.	Rapsöl	kaltgepresst	H
4.	Rapsöl	kaltgepresst	W
5.	Rapsöl	kaltgepresst	C
6.	Rapsöl (3 % Linolensäure)	kaltgepresst	L
7.	Rapsöl (höherer Ölsäuregehalt)	kaltgepresst	Con
8.	Rapsöl	raffiniert	RR
9.	HO-Sonnenblumenöl (Ölsäuregehalt > 75 %)	kaltgepresst	HO
10.	HO-Sonnenblumenöl (Ölsäuregehalt > 80 %)	kaltgepresst	80K
11.	HO-Sonnenblumenöl (Ölsäuregehalt > 80 %)	raffiniert	80R
12.	HO-Sonnenblumenöl (Ölsäuregehalt > 90 %)	kaltgepresst	90K
13.	HO-Sonnenblumenöl (Ölsäuregehalt > 90 %)	raffiniert	90R
14.	Olivenöl	kaltgepresst	OK

2.1. Versuchsdurchführung

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden haushaltsübliche Fritteusen verwendet, da der Einsatz kaltgepresster Speiseöle zum Frittieren vor allem im Bereich der haushaltsmäßigen Zubereitung gesehen wird.

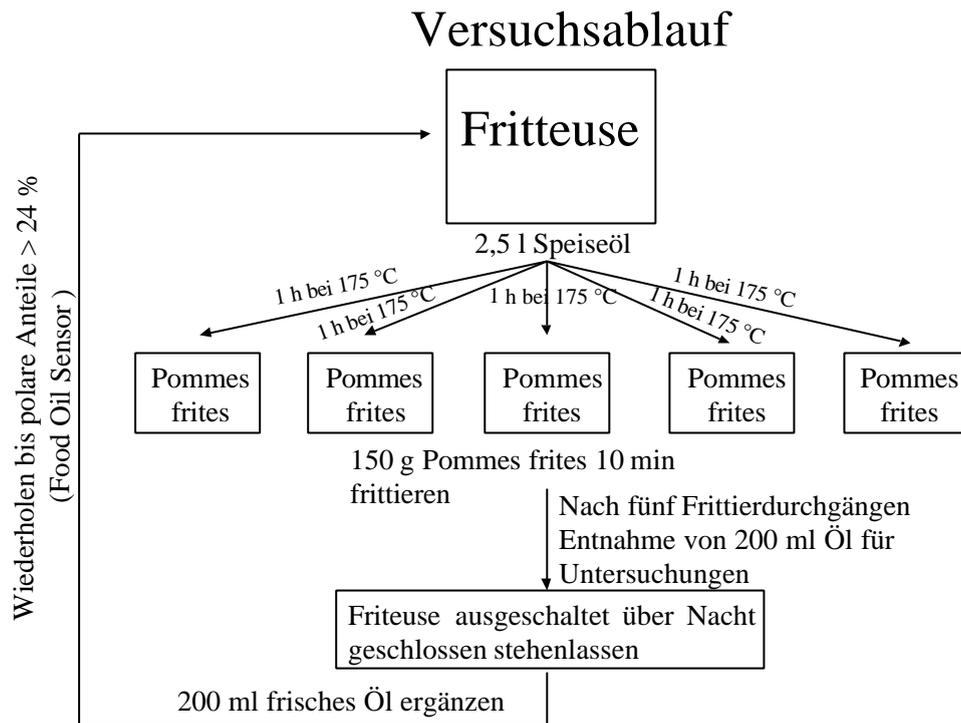


Abb. 3: Versuchsdurchführung
Realisation of the experiment

Als Frittiertemperatur wurden 175 °C gewählt. Schon bevor Acrylamid in hochoverhitzten Lebensmitteln entdeckt wurde galt, dass die Frittiertemperatur nur so hoch wie nötig und so niedrig wie möglich gewählt werden sollte. Inzwischen wird empfohlen, dass die Frittiertemperaturen nicht höher als 175 °C sein sollten, weil es bei Temperaturen über 175 °C zu einer drastischen Bildung von Acrylamid im frittierten Produkt kommt. Auch bei der haushaltsmäßigen Zubereitung von Speisen ist es daher dringend angeraten höhere Temperaturen zu vermeiden.

Für die Frittierversuche wurde eine Fritteuse mit 2,5 l des entsprechenden Speiseöls gefüllt und anschliessend innerhalb von 10 min auf 175 °C hochgeheizt. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde die Fritteuse ohne Frittiergut 1 h bei dieser Temperatur belassen und anschliessend 150 g Pommes frites 10 min frittiert. Das Verhältnis zwischen Frittiergut und Öl betrug dabei etwa 1:20. Da das Vorhandensein von Frittiergut während des Erhitzungsvorganges einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität des Frittiieröles hat, wurden Pommes frites exemplarisch als Frittiergut eingesetzt. Die Art des Frittiergutes hat ebenfalls einen Einfluss auf die Stabilität der Öle. Die vorliegende Untersuchung wurde aber nur mit Pommes frites durchgeführt, da dieses Frittiergut in der haushaltsmäßigen Zubereitung zu den am häufigsten frittierten Lebensmitteln zählen.

Versuchsbedingungen:

Frittiertemperatur	175 °C ± 2 °C
Frittierdauer je Vorgang	10 min.
Frittiergut	Pommes frites
Frittiermenge je Vorgang	150 g
Anzahl Vorgänge/d	5
Gesamtfrittierdauer/d	6 h

Es wurden am Tag fünf Frittierdurchgänge mit 150 g Pommes frites durchgeführt, wobei die Fritteuse zwischen den Frittierdurchgängen jeweils 1 h bei 175 °C ohne Frittiergut gehalten wurde. Dadurch ergab sich für das Öl eine thermische Belastung von 6 h pro Tag.

Am Ende jeden Tages wurde das Öl abgekühlt, filtriert, eine Probe von 200 g entnommen und diese bis zur Untersuchung der Probe im Gefrierschrank bei -20 °C gelagert. Zusätzlich wurden die hergestellten Pommes frites sensorisch beurteilt. Die entnommenen 200 ml Öl wurden am nächsten Tag durch frisches Öl ersetzt und die Frittierdurchgänge wiederholt, bis der Gehalt an polaren Anteilen im Frittieröl den empfohlenen Grenzwert von 24 g/100 g überschritten hatte. Der Gehalt an polaren Anteilen wurde jeweils nach einer Frittierdauer von 6 h mittels des Foodoil Sensors überprüft.

2.2. Methoden zur Charakterisierung der Öle

Zur Charakterisierung der während der Frittierversuche erhaltenen Öle wurden 14 verschiedene chemische, physikalische und sensorische Parameter bestimmt, um die Verzehrbarkeit der untersuchten Öle, aber auch der frittierten Kartoffeln beurteilen zu können. In Tabelle 2 sind diese Parameter aufgeführt.

Tab.: 2 Kenngrößen und Methoden

Parameters and Methods

lfd. Nr.	Kenngröße	Methode
1.	Fettsäurezusammensetzung	ISO/DIS 5509:1998 ⁺
2.	Tocopherol Gehalt -zusammensetzung	F-II 4 (00) (DGF*)
3.	<i>trans</i> -Fettsäuren	ISO/DIS 5509:1998 ⁺
4.	freie Fettsäuren	C-III 4 (97) (DGF*)
5.	Peroxidzahl	C-VI 6a (84) (DGF*)
6.	Viskosität	Rotationsviskosimeter
7.	polymere Triglyeride	C-III 3c (84) (DGF*)
8.	polare Anteile	C-III 3b (80) (DGF*)
9.	Absorption bei 234 nm	VO EWG 2568/91
9.	Oxidationsstabilität	Rancimat
10.	Rauchpunkt	C-IV 9 (84) (DGF*)
11.	Farbe (Gardner)	C-IV 4c (68) (DGF*)
12.	Foodoil Sensor	Betriebanleitung
13.	sensorische Beurteilung der Öle	C-II 1 (97) (DGF*)
14.	Sensorische Beurteilung der frittierten Kartoffeln	Karlsruher Schema für Kartoffeln

* Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen - Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart 2000

⁺ International Organisation of Standardisation

2.2.1. Fettsäurezusammensetzung

Ein Tropfen der Probe wurde genau eingewogen, in 1 ml Standardlösung (60 µg Margarinsäure/ml Heptan) gelöst und nach Zugabe von 50 µl Natriummethylat-Lösung 1 min intensiv geschüttelt. Zur besseren Phasentrennung wurden anschliessend 100 µl Wasser hinzugegeben, 10 min bei 5000 U/min zentrifugiert und die untere wässrige Phase abgezogen und verworfen. Nach Zugabe von 50 µl HCl (1 mol) mit Indikator Methylorange und vorsichtigem Durchmischen der Probe wurde die untere wässrige Phase abgezogen, eine Spatelspitze Natriumsulfat zum Trocknen der Lösung hinzugegeben und erneut zentrifugiert. Die obere Phase wurde anschließend für die gaschromatographische Untersuchung der Fettsäuren verwendet. Die Bestimmung der Fettsäureverteilung wurde mit einem Gaschromatographen 6890 Series II (Hewlett-Packard) durchgeführt. Die Probenaufgabe erfolgte automatisch mit Hilfe eines Multi Purpose Sampler MPS 2 (Gerstel). Die Verbindungen wurden mittels FID detektiert.

GC-Bedingungen: Säule: J & W DB 23; 60 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm Filmdicke; Trägergas: Wasserstoff; Splitt: 1:50; 40 cm/s; Detektortemperatur: 250 °C; 30 ml Wasserstoff, 400 ml Luft, 25 ml/min Makeup-Gas; Temperaturprogramm Ofen: 80 °C, 25 °C/min 150 °C, 0 min, 3 °C/min, 240 °C, 5 min isotherm; Injektortemperatur: 250 °C.

2.2.2. Tocopherolgehalt

Etwa 50 mg der Probe wurden genau eingewogen und in 1 ml n-Hexan gelöst. Die darin enthaltenen Tocopherole wurden ohne Abtrennung der übrigen Lipide mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an einer Diol-Phase aufgetrennt und mit Hilfe eines Fluoreszenzdetektors nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der jeweiligen Retentionszeiten mit denen der betreffenden Standardsubstanzen (Balz et al., 1992).

2.2.3. Freie Fettsäuren (FFS)

In Abhängigkeit von dem zu erwartenden Gehalt an freien Fettsäuren wurden 3 – 10 g des Öles in einen 200 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und 50 ml eines mit 0,1 N Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisierten Lösungsmittelgemisches aus Ethanol und Diethylether (1:1 (v/v)) hinzugefügt. Nach Zusatz von Indikator-Lösung (Phenolphthalein) wurde unter ständigem Umschwenken mit 0,1 N Kalilauge bis zum bleibenden Farbumschlag titriert.

$$FFS = \frac{56,1 * a * N}{E * 2}$$

a = Verbrauch Kalilauge

N = Normalität der Kalilauge

E = Einwaage in g

2.2.4. Peroxidzahl (POZ)

5 g der Probe wurden auf 0,1 g genau in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und zügig in 20 ml Isooctan gelöst. Anschließend wurden sofort 30 ml Eisessig hinzugefügt, die Lösung mit 0,5 ml gesättigter Kaliumiodid-Lösung versetzt und 60 s kräftig geschüttelt. Nach Zufügen von 60 ml Wasser und 0,5 ml Stärkelösung als Indikator wurde das freigesetzte Iod mit 0,1 N Natriumthiosulfat-Maßlösung von violett nach farblos titriert.

$$meqO_2/kgFett = \frac{(a - b) * N * 1000}{E}$$

a = verbrauchte Natriumthiosulfatlösung (Probe)
b = verbrauchte Natriumthiosulfatlösung (Blindwert)
N = Normalität der Natriumthiosulfatlösung
E = Einwaage in g

2.2.5. Viskosität

Die Messung der Viskosität erfolgte an einem Rotationsviskosimeter gemäß der dazugehörigen Betriebsanleitung (VT 550, 1996):

Messgerät:	Viscotester VT 550 (Haake)
Messeinrichtung:	Zylindermesseinrichtung MV 1
Füllmenge:	36 g
Systemfaktoren:	f = 65,7 Pa/Ncm M = 2,340 min/s
Scherrate:	300/min bzw. 701,9/s

40 g der Probe wurden in den Messzylinder eingewogen und dieser in das Gerät eingesetzt. Nach Einstellung der gewünschten Parameter rotiert die Probe ca. 30 min bis sich die ermittelte Viskosität konstant blieb. Die Viskosität wurde dann in mPas abgelesen.

2.2.6. Oligomere Triglyceride

1) frische Öle

Es wurden 0,3 g Probe auf 0,1 mg genau in einen 10-ml-Messkolben eingewogen und mit Petrolether/Diethylether (9+1 v/v) aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wurde auf eine mit 10 ml Petrolether/Diethylether (9+1 v/v) konditionierte SiOH-SPE-Kartusche (3 ml; 500 mg (LiChrolut, Merck, Darmstadt)) gegeben, die zuvor in einem mit gesättigter Kaliumacetatlösung bestückten Exsikkator auf einen konstanten Wassergehalt eingestellt worden war. Die unpolaren Anteile wurden mit 10 ml Petrolether/Diethylether (9+1 v/v) von der Säule gespült und anschließend die polare Fraktion mit 10 ml Diethylether eluiert. Das Lösungsmittel wurde im schwachen Vakuum bei 60 °C entfernt und der Rückstand in 0,5 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Mono-, di- und oligomeren Acylglyceride wurden gelpermeationschromatographisch nach Molekülgröße aufgetrennt und mittels RI-Detektor detektiert (Eluent: Tetrahydrofuran puriss.; absolut; stab. mit 0.025 % 2,6-Di-tert.butyl-para-kresol). Die Quantifizierung erfolgte über die Peakflächen nach der Methode des externen Standards mit Hilfe einer Referenz-Standard-Öl-Lösung (0,100 – 0,300 g (auf 0,001 g genau) in 10 ml Tetrahydrofuran).

Margarinsäure-Lösung:

Da freie Fettsäuren bei der Bestimmung nicht mit erfasst werden sollen, wird zur Bestimmung der Retentionszeit ein Margarinsäurestandard (0.5 %ige in THF) injiziert.

Berechnung:

Der Anteil w der di- und oligomeren Triglyceride in der Probe in Flächenprozenten wurde wie folgt berechnet:

$$w = \frac{A_p}{F * E_p} * \frac{E_v * G_v}{A_{TG}}$$

A_p Peakfläche der di- und oligomeren Triglyceride in der fraktionierten bzw. nicht fraktionierten Probe in Integrationseinheiten;

F: Konzentrationsfaktor der Probe nach der säulenchromatografischen Fraktionierung

E_v Einwaage des Referenzstandards

E_p Einwaage der Probe in Gramm/ml

G_v prozentualer Anteil der monomeren Triglyceriden im Referenzstandard

A_{TG} Peakfläche der monomeren Triglyceride im Referenzstandard

Das Ergebnis wurde mit zwei Nachkommastellen angegeben.

2) gebrauchte Öle

0,1 g des homogenes Frittieröles wurde in 2,5 ml Tetrahydrofuran gelöst und 20 μ l in eine HPLC Anlage injiziert (Eluent: Tetrahydrofuran puriss.; absolut; stab. mit 0.025 % 2,6-Di-tert.butyl-para-kresol).

Margarinsäure-Lösung:

Da freie Fettsäuren bei der Bestimmung nicht mit erfasst werden sollen, wird zur Bestimmung der Retentionszeit ein Margarinsäurestandard (0.5 %ige in THF) injiziert.

Auswertung:

Alle Peakflächen mit der Retentionszeit kleiner als die der monomeren Triacylglyceride wurden addiert und ergaben im Verhältnis zu der Peakfläche der monomeren Triacylglyceride den Gehalt an oligomeren Triglyceriden. Es wurde die Methode der horizontalen Basislinie angewendet

Berechnung:

$$w = (A_p 100 / A_{all}) * 100$$

A_p : Summe der Peakflächen der di- und oligomeren Triglyceride in der Probe

A_{all} Summe aller Peaks

Das Ergebnis wurde mit einer Nachkommastelle angegeben.

HPLC-Bedingungen:

Pumpe:	Merck Hitachi Model L-7110
Injektionsvolumen:	20 µl
Säulen:	2x1 Plgel 5µm 500Å
Flow:	1.0 ml /min
Säulenofen:	Merck T-6300 35°C
Detektor:	RI-Detektor ERC 7510 35°C

2.2.7. Polare Anteile

1,5 g ± 0,1 g der Probe wurden auf 0,1 mg genau in einen 10 ml-Messkolben eingewogen und dieser mit einem Gemisch aus Petrolether/Ether (9+1) aufgefüllt. 1 ml der Probelösung wurde auf eine mit 10 ml Petrolether/Ether (9+1) konditionierte SiOH SPE-Kartusche (6 ml; 1000 mg (Si60 40 – 63 µm (Lichrolut, Merck, Darmstadt))) gegeben, die zuvor in einem mit gesättigter Kaliumacetatlösung bestückten Exsikkator auf einen konstanten Wassergehalt eingestellt worden war. Die unpolaren Anteile wurden mit 10 ml des Lösungsmittelgemisches Petrolether/Ether 9+1 eluiert. anschließend wurden die polaren anteile mit 10 ml Diethylether in einen zuvor ausgewogenen Spitzkolben gespült. Das Lösungsmittel wurde bei 60 °C und schwachem Vakuum am Rotationsverdampfer abgezogen, der Kolben bei 103 °C getrocknet und ausgewogen. Die Trocknung bei 103 °C wurde bis zur Massenkonstanz von 0,5 mg wiederholt. Die Berechnung der polaren Anteile erfolgte durch Differenzbildung. Das Ergebnis wurde in Gramm pro 100 Gramm mit einer Nachkommastelle angegeben.

Berechnung:

$$w = 100 - \frac{(m_2 - m_1) * 100}{m_0}$$

m_2 Masse des leeren, tarierten Gefäßes in g

m_1 Masse des Gefäßes mit den unpolaren Anteilen in g

m_0 Masse der Probe in 1.00 ml in g

Das Ergebnis wird in Gramm pro 100 Gramm mit einer Nachkommastelle angegeben.

2.2.8. Dienabsorption

Die Bestimmung der Dienabsorption erfolgte nach der Methode von Hadorn und Zürcher (Hadorn and Zürcher, 1966; Hadorn and Zürcher, 1966). Es wurde ein Absorptionsspektrum der Probe (0.25 %ig in 2,2,4-Trimethylpentan) gegen

Stearinsäuremethylester (1 %ig in 2,2,4-Trimethylpentan) im Bereich zwischen 200 und 350 nm aufgenommen. Anschließend wurden die Peakmaxima des erhaltenen Spektrums ausgewertet.

2.2.9. Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität der Öle wurde mit Hilfe der Rancimat-Methode bestimmt. Dabei wurden die Öle einer erhöhten Temperatur und einem Überangebot an Sauerstoff ausgesetzt, wodurch es zu einem oxidativen Abbau der Triglyceride und Fettsäuren kommt. Im Verlauf dieser Reaktion werden flüchtige Verbindungen, vor allen Dingen Ameisensäure gebildet, die mit dem Luftstrom aus der Probe ausgetrieben und in einer Vorlag aus destilliertem Wasser aufgefangen und gelöst werden. Es kommt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösung. Mit beginnender oxidativer Schädigung der Fettsäuren kommt es zu einem drastischen Anstieg bei der Bildung der flüchtigen Verbindungen und somit der Leitfähigkeit der Vorlagelösung. Der Wendepunkt der zweiten Ableitung der erhaltenen Zeit-Leitfähigkeitskurve ist definiert als Oxidationsstabilität der Probe und wird in Stunden angegeben.

2.2.10. Rauchpunkt

Zur Bestimmung des Rauchpunktes wurde das Öl in einen Tiegel aus Edelstahl eingefüllt und dieser so ein das Cleveland-Flammenpunktprüfgerät eingesetzt, dass sich der, der Beleuchtungseinheit zugewandte äußere Tiegelrand 35 mm unterhalb und 45 mm entfernt vom unteren Spaltrand befand. Die Probe wurde in ca. 15 min auf 40 °C unterhalb des zu erwarteten Rauchpunktes aufgeheizt und die Heizung danach so eingeregelt, dass der Temperaturanstieg in der Probe 5 ° - 6 °C pro min betrug. Bei Beginn einer deutlich sichtbaren Rauchentwicklung wurde die Temperatur abgelesen, welche dann den Rauchpunkt beschreibt und in °C angegeben wurde.

2.2.11. Gardner-Farbzahl

Die Farbe der Probe wurde im Durchlicht mit Standard-Farbgläsern verglichen. Die Vergleichs-Serie bestand aus 18 fortlaufend nummerierten Farbgläsern, deren Farbtiefe mit steigender Kenn-Nummer zunahm.

2.2.12. Foodoil Sensor (FOS)

Bei dem Foodoil Sensor handelt es sich um eine Schnellmethode zur Bestimmung der polaren Anteile. Die Methode basiert auf der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der gebrauchten Frittierfette, die mit zunehmender Frittierdauer ansteigt und mit dem Gehalt an polaren Anteilen korreliert ist. In der vorliegenden Untersuchung wurde diese Schnellmethode eingesetzt, um direkt nach den Frittierdurchgängen jeden Tages die Verzehrbarkeit der verwendeten Frittieröle beurteilen zu können. Dabei entsprach ein Gehalt an polaren Anteilen von 24 % einem FOS-Wert von 4,2.

Die Bestimmung des FOS-Wertes wurde mit dem Foodoil-Sensor Ni-21 B (PALS KONSULT AB, Lund, Schweden) durchgeführt und erfolgte entsprechend der Gerätebeschreibung.

Das Gerät wurde auf 49 °C aufgewärmt und mit Hilfe eines Test-Öles auf den FOS-Wert 0,00 kalibriert. Die Messung des gebrauchten Frittieröles erfolgte dann gegen den FOS-Wert des Test-Öles.

2.2.13. Sensorische Beurteilung der Frittieröle

Die sensorische Beurteilung der frischen Frittieröle erfolgte nach der DGF-Methode C-II 1 (97), wobei die Durchführung geringfügig geändert wurde. Entsprechend der Methode wurde die Probe unter definierten Bedingungen mittels menschlicher Sinne auf Geruch und Geschmack geprüft. Nach dem sorgfältigen Mischen der Probe wurde diese in ein blau gefärbtes Glas eingefüllt und mit einem Uhrglas abgedeckt. In Anlehnung an die sensorische Beurteilung von Olivenölen wurden die untersuchten Speiseöle auf eine Temperatur von 28 °C gebracht. Die Prüfgruppe bestand aus 4 Personen, wobei die Einstufung jeweils auf der Basis der einzelnen Bewertungen der Prüfpersonen erfolgte.

2.2.14. Sensorische Beurteilung der frittierten Pommes frites

Die Beurteilung der frittierten Kartoffeln erfolgte nach dem Karlsruher Schema für Kartoffeln. Dabei handelte es sich um eine Beurteilungsgrundlage, die sowohl die Beschaffenheit des Produktes als auch den sensorischen Eindruck in einem 9 Punkte-Schema berücksichtigte. Neben dem Geschmack des Frittiergutes wurden auch die Farbe, die Kruste und das Innere der frittierten Kartoffel beurteilt.

Das Schema ist in die drei Qualitätsklassen vorzüglich – gut (Note 9 – 7), befriedigend – ausreichend (Note 6 – 4) und mangelhaft – sehr schlecht (Note 3- 1) eingeteilt. An Hand vorgegebener Begriffe erfolgte die Einteilung in die entsprechenden Qualitätsklassen.

Die Prüfgruppe bestand aus 4 Personen, wobei die Einstufung jeweils auf der Basis der einzelnen Bewertungen der Prüfpersonen erfolgte.

2.2.15. Statistische Auswertung

Für die Bestimmung der statistischen Signifikanz der Unabhängigkeit von Variablen wurde der zweiseitige Student's t-Test mit $p < 0,05$ bzw. $p < 0,01$ durchgeführt. Die Berechnung erfolgte mit dem Statistik-Programm Statgraphics.

3. Ergebnisse

3.1. Charakterisierung der frischen Öle

Vor Beginn der Untersuchungen wurden die genannten Öle hinsichtlich der in Tabelle 2 aufgeführten Parameter charakterisiert. Tabelle 3 sowie Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen die Zusammenfassung der Ergebnisse.

3.1.1. Fettsäurezusammensetzung

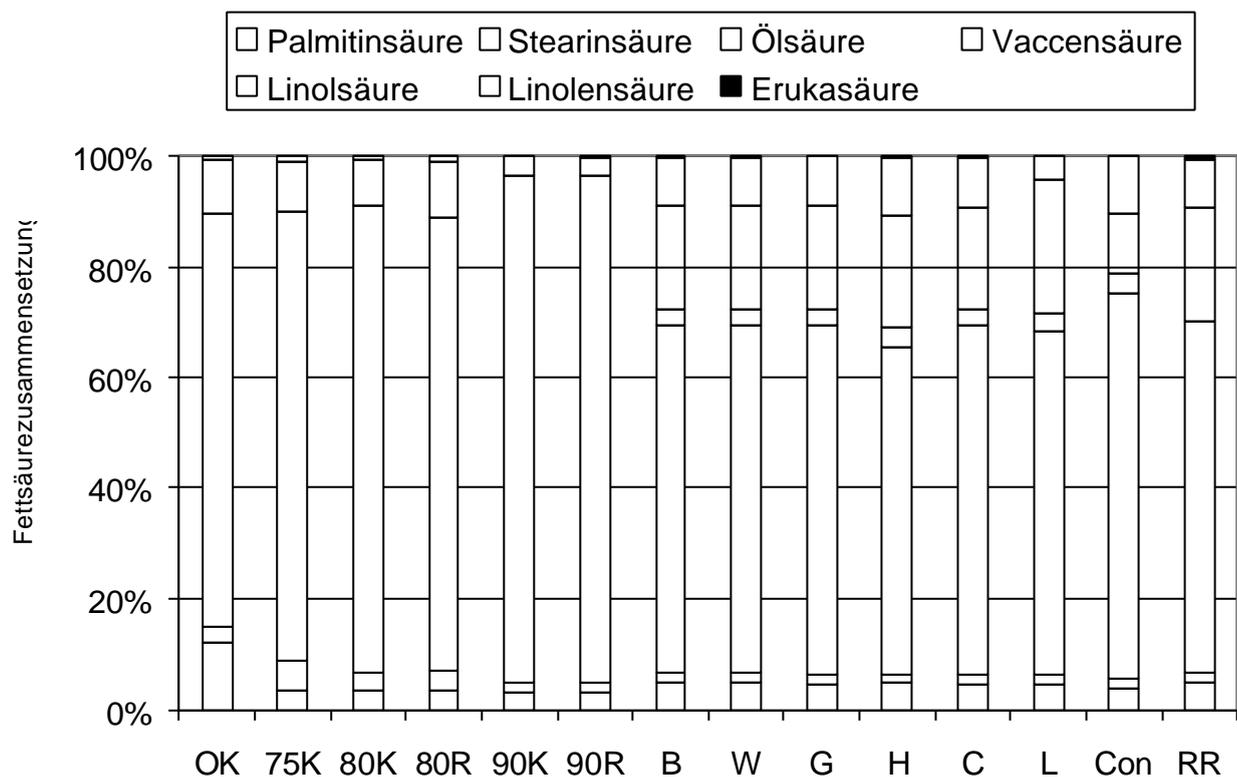


Abb. 4: Fettsäurezusammensetzung der frischen untersuchten Öle
Fatty acid composition of fresh oils

Die Fettsäurezusammensetzung der verschiedenen Öle war typisch für die genannten Speiseöle. Die konventionellen kaltgepressten Rapsöle wiesen etwa 60 g/100 g Ölsäure, 20 g/100 g Linolsäure und 10 g/100 g Linolensäure auf. Der Gehalt an gesättigten Fettsäuren lag bei 7 g/100 g, ähnlich wie für die anderen untersuchten Öle.

Lediglich das Olivenöl, nativ extra wies für die gesättigten Fettsäuren einen Gehalt von über 10 g/100 g auf. Der Erukasäuregehalt in den Rapsölen lag mit Werten zwischen 0,04 und 0,4 g/100 g weit unter dem in der Erukasäureverordnung angegebenen Grenzwert von 5 g/100 g.

Die HO-Sonnenblumenöle enthielten entsprechend der Spezifikation 75, 80 bzw. 90 g/100 g Ölsäure. Während das HOSO 75 und 80 noch zwischen 8 und 9 g/100 g Linolsäure aufwiesen, waren es bei dem HOSO 90 nur noch etwa 3 g/100 g. Der Gehalt an Linolensäure betrug in allen HO-Sonnenblumenölen unter 1 g/100 g. In den HOSO 90 lag er sogar unter 0,2 g/100 g.

Auch die beiden Rapsöle der züchterisch bearbeiteten Sorten Libelle und Contact entsprachen in ihrer Zusammensetzung der vorgegebenen Spezifikation. Das Öl der Sorte Libelle wies mit etwa 4 g/100 g einen erheblich niedrigeren Linolensäuregehalt auf, als die entsprechenden konventionellen Rapsöle. Der niedrigere Gehalt an Linolensäure war züchterisch zu Gunsten der Linolsäure erreicht worden, wobei der Gehalt hier etwa 24 g/100 g betrug. Hinsichtlich der anderen Fettsäuren entsprach das Muster dem der konventionellen Rapsöle. Bei der Sorte Contact war der höhere Gehalt an Ölsäure züchterisch auf Kosten der Linolsäure erreicht worden, so dass dieses Öl etwa 66 g/100 g Ölsäure enthielt, während nur etwa 10 g/100 g Linolsäure gefunden wurden. Auch hier entsprach das Muster der anderen Fettsäuren dem der konventionellen Rapsöle.

Hinsichtlich der Fettsäurezusammensetzung wurde kein Unterschied zwischen den kaltgepressten und den entsprechenden raffinierten Ölen gefunden.

3.1.2. Tocoperolgehalt und –zusammensetzung

Der Tocopherolgehalt der untersuchten Öle lag zwischen 25 mg/100 g für das Olivenöl, nativ extra und 90 mg/100 g für das HOSO 75. Die Rapsöle wiesen Gehalte um 80 mg/100 g auf, lediglich in dem Rapsöl der Sorte Contact und dem raffinierten Rapsöl wurden nur 60 mg/100 g gefunden.

In HOSO 80 und 90 lag der Gehalt an Tocopherolen mit 70 mg/100 g etwas niedriger als in den Rapsölen. Erwartungsgemäß war auch der Gehalt in den raffinierten Ölen niedriger als in den entsprechenden kaltgepressten Ölen.

Während die Tocopherole des Olivenöls, nativ extra sowie der HOSO zu über 90 % aus α -Tocopherol zusammengesetzt waren, lagen die Tocopherole in den Rapsölen zu etwa 40 % als α -Tocopherol und 60 % als γ -Tocopherol vor. Die Rapsöle enthalten neben den Tocopherolen auch noch 3,3 (Rapsöl B) – 6,4 mg/100 g (Rapsöl W) Plastochromanol-8 (P-8), während in den HO-Sonnenblumenölen bzw. dem Olivenöl, nativ extra nur etwa 0,3 mg/100 g gefunden wurden.

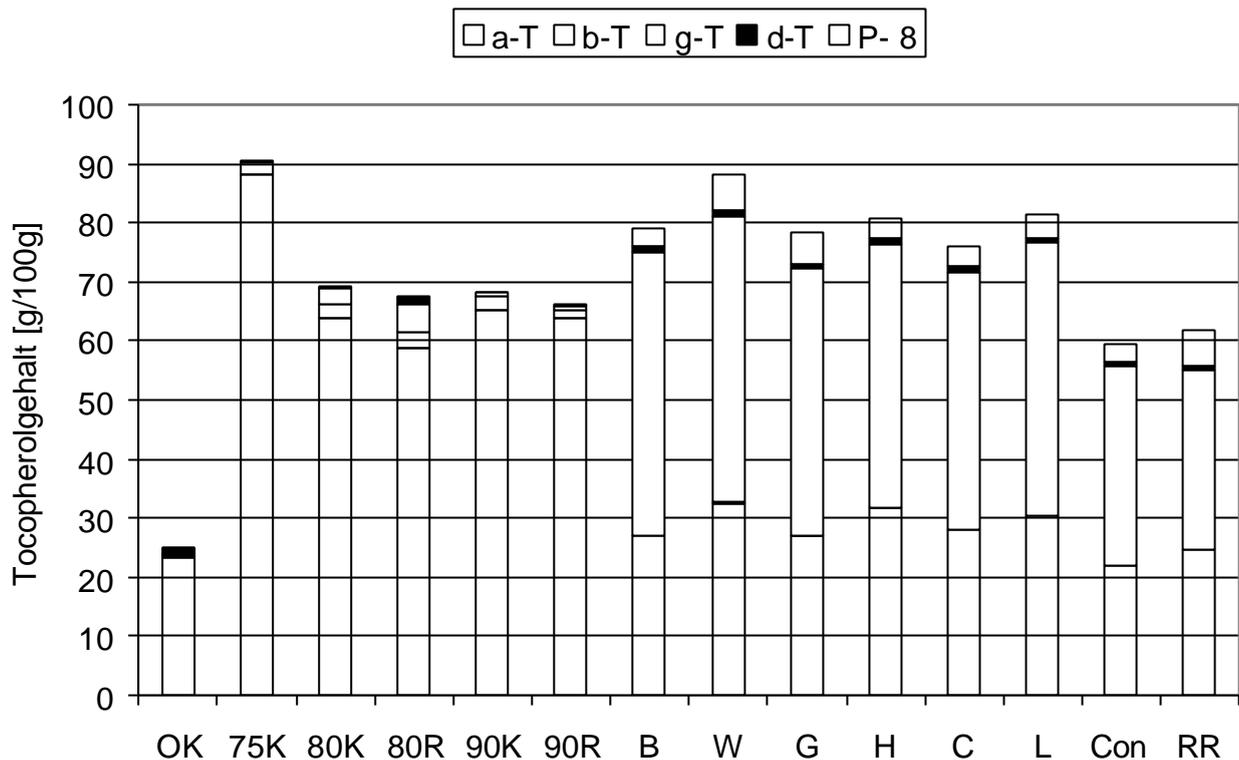


Abb. 5: Tocopherolzusammensetzung der frischen untersuchten Öle
Tocopherol composition of fresh oils

3.1.3. Physikalische und chemische Kennzahlen

Die physikalischen und chemischen Kennzahlen der untersuchten frischen Öle waren zumeist unauffällig. Lediglich die Peroxidgehalte zeigten z. T. erhöhte Werte, die auf eine oxidative Vorschädigung der Öle schliessen lassen könnten. Sowohl bei den beiden Rapsölen der neuen Sorten Contact und Libelle als auch bei den Ölen HOSO 80K und 90R lagen die Gehalte mit Werten zwischen 5 und 7,5 meq O₂/kg für frische Öle sehr hoch.

Betrachtet man die Oxidationsstabilität, gemessen mit der Rancimat-Methode, als dynamisches Mass für den Oxidationszustand der Öle, so fällt hier die große Oxidationsstabilität von HOSO 90R (11,6 h) bzw. HOSO 90K (15,0 h) auf. Die Oxidationsstabilitäten der kaltgepressten Rapsöle lagen mit Werten zwischen 4,0 und 5 h innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite für kaltgepresste Rapsöle. Lediglich die Oxidationsstabilität des Rapsöl C war mit 3 h etwas niedriger. Eine oxidative Vorschädigung der Rapsöle Contact und Libelle, sowie der Öle HOSO 80K bzw. 90R, die sich aus den Ergebnissen der Peroxidzahl vermuten ließ, konnten an Hand der Ergebnisse der Rancimat-Methode nicht bestätigt werden.

Tab. 3: Physikalische und chemische Kennzahlen der frischen Öle
Physical and chemical data of fresh oils

	OK	75K	80K	80R	90K	90R	B	W	G	H	C	L	Con	RR
FFS [g/100 g]	0,33	2,20	1,56	0,09	1,01	0,07	0,32	0,51	0,85	0,15	0,65	0,17	0,31	0,11
POZ [meq/kg]	9,8	4,0	7,5	3,8	3,5	7,1	4,0	1,1	0,9	2,6	4,1	6,4	5,2	0,9
Viskosität [mPas]	19,9	22,0	21,8	20,5	20,3	20,7	20,0	19,8	18,9	18,8	20,2	20,0	20,4	20,0
trans-FS [g/100 g]	0,02	0,02	0,03	0,06	0,02	0,26	0,22	0,14	0,14	0,14	0,14	0,12	0,13	1,33
Rauchpunkt [°C]	170	140	170	212	163	215	185	179	149	190	159	190	158	204
Oxidationsstabilität [h]	7,7	6,9	6,8	6,2	15,0	11,6	4,5	4,6	5,0	4,0	3,0	4,6	4,9	7,9
Dienabsorption	0,09	0	0,26	0,12	0,01	0,13	0,03	0	0	0	0,23	0	0	0,75
oligom. Trigly. [g/100 g]	0,1	0,07	0	0,1	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0
Farbzahl	9	4	7	1	1	1	10	10	10	10	10	10	10	1

Der Gehalt an freien Fettsäuren lag bei allen Ölen unterhalb des in den Leitsätzen für Speisefette und -öle der Deutschen Lebensmittelbuchkommission vorgegebenen Grenzwertes von 2 g/100 g, nur das frische HOSO 75K überschritt diesen Wert bereits vor Beginn des Frittierens (2,2 g/100 g). Der Grund hierfür könnte in einer unsachgemässen Lagerung der Saat oder des gewonnenen Speiseöles liegen. Erhöht waren auch die Gehalte an freien Fettsäuren der Öle HOSO 80K (1,56 g/100 g), HOSO 90 K (1,01 g/100 g) und der Rapsöle G (0,85 g/100 g) und C (0,65 g/100 g). Diese lagen zwar unter dem Grenzwert von 2 g /100 g, deuteten aber ebenfalls darauf hin, dass es bei der Lagerung der Öle zu einer Schädigung gekommen war.

Der *trans*-Fettsäuregehalt der kaltgepressten Öle lag erwartungsgemäss auf einem niedrigen Niveau, wobei die Gehalte der kaltgepressten HO-Sonnenblumenöle niedriger lagen als die Gehalte der kaltgepressten Rapsöle. Der Unterschied zwischen den kaltgepressten und raffinierten HO-Sonnenblumenölen war nur gering, während die Unterschiede zwischen den kaltgepressten und raffinierten Rapsölen größer waren. Hier war eine deutliche Zunahme an *trans*-Fettsäuren bei dem raffinierten Rapsöl zu verzeichnen.

Das Olivenöl, nativ extra sowie die kaltgepressten Rapsöle wiesen eine intensive gelbe Färbung auf, die sich in einer Gardner-Farbzahl von 9 bzw. 10 widerspiegelte. Dahingegen waren die raffinierten Öle nahezu farblos und auch die beiden HOSO 90 zeigten keine Färbung mehr.

3.1.4. Sensorische Beurteilung der frischen Öle

Bei der sensorischen Beurteilung zeigten sich alle untersuchten Öle unauffällig. Während die raffinierten Öle sowohl im Geruch als auch im Geschmack neutral waren und keinerlei sensorische Fehler wie ranzig oder kratzig feststellbar waren, hatten die kaltgepressten Öle einen arteigenen, für die entsprechende Sorte typischen

Geruch und Geschmack. Auch bei diesen Ölen waren keine sensorischen Mängel zu erkennen.

3.2. Veränderungen in den Ölen während des Frittierens

Während des Frittierens wird das Frittiergut in das erhitzte Fett oder Öl eingetaucht und in Gegenwart von Luft erhitzt. Dabei bewirken drei verschiedene Einflussgrößen einen drastischen Abbau der vorhandenen Triglyceride. Feuchtigkeit vom Frittiergut führt zu einem hydrolytischen Abbau, der Sauerstoff der Luft bewirkt oxidative Veränderungen und die hohen Temperaturen, die während des Frittierens auf das Fett oder Öl wirken beschleunigen die ablaufenden Reaktionen. Innerhalb der Fritteuse kommt es dabei zwischen dem Frittiergut und dem Frittiermedium nicht nur zu einem Wärmeaustausch, sondern auch zu einem Masseaustausch. Mit fortschreitender Frittierdauer wird der Frittierprozess immer komplizierter, weil das Frittiermedium sich laufend verändert indem das Frittierfett abgebaut wird.

Infolge der hydrolytischen Reaktionen kommt es zur Bildung von freien Fettsäuren, Mono- und Diglyceriden sowie Glycerin. Der oxidative und thermische Abbau findet dann an den ungesättigten Fettsäuren der Triglyceride statt, wobei oxidierte Monomere, Di- aber auch Polymere entstehen. Des Weiteren werden nicht polare Di- und Polymere, sowie vor allem flüchtige Verbindungen gebildet. Diese flüchtigen und nichtflüchtigen Abbauprodukte beeinflussen das Aroma, die Farbe aber auch die Struktur des Frittiergutes sehr stark.

Im Folgenden werden die Auswirkungen des Frittierens auf die einzelnen Parameter beschrieben.

3.2.1. Ungesättigten Fettsäuren

Wie Abbildung 4 zeigt, enthielten die kaltgepressten Öle einen großen Anteil an einfach- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Diese Fettsäuren sind im Gegensatz zu den gesättigten Fettsäuren wesentlich empfindlicher gegenüber Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff. Mit zunehmender Anzahl von Doppelbindungen nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit der Fettsäuren drastisch zu, wobei für Stearinsäure:Ölsäure:Linolsäure:Linolensäure die folgenden Verhältnisse gelten: 1:100:1200:2500 (Grosch, 1975 ; Baltes, 1989).

Bei der Oxidation werden durch die Anlagerung von Sauerstoff Hydroperoxide gebildet, die im weiteren Verlauf der Reaktion zu geruchsaktiven niedermolekularen Verbindungen, wie Ketonen, Aldehyden, Alkoholen, Epoxiden, Säuren oder Kohlenwasserstoffen reagieren (Belitz and Grosch, 1985). Andererseits kommt es aber auch zur Cyclisierung, Dimerisierung und Polymerisierung von Fettsäuren sowie Triglyceridmolekülen. Diese Reaktionen führen zu einer Abnahme an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Öl.

Tabelle 4 zeigt die prozentuale Abnahme von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure nach einer Frittierdauer von 42 Stunden. Dabei war die Abnahme von Ölsäure erwartungsgemäss am niedrigsten im Vergleich zu den anderen Fettsäuren und lag zwischen 5,1 % für das Rapsöl W und 16,6 % für HOSO 75K. Die prozentuale Abnahme von Ölsäure lag für die Rapsöle im Mittel etwas niedriger als für die HO-Sonnenblumenölen, die im Ausgangsöl mehr Ölsäure enthielten.

Tab. 4: Prozentuale Abnahme von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure nach 42 Stunden Frittierdauer

Proportional decrease of oleic, linolic and linolenic acid after 42 h deep-fat frying

	Abbau nach 42 h frittieren [%]		
	Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
OK	15,6	38,1	59,0
75K	16,6	40,6	33,5
80K	11,5	30,3	50,3
80R	12,9	33,2	49,3
90K	11,5	30,6	51,5
90R	13,2	34,9	59,4
B	8,5	24,2	38,3
W	5,1	15,2	24,2
G	7,2	23,8	39,9
H	13,1	26,9	36,3
C	10,7	21,8	35,6
L	11,2	28,1	43,9
Con	5,8	17,6	30,1
RR	10,0	23,2	35,8

Die Abnahme für Linolsäure bzw. Linolensäure war bei den untersuchten Ölen nach 42 Stunden Frittierdauer höher als für Ölsäure. Dies erklärt sich zum einen durch die höhere relative Oxidationsgeschwindigkeit dieser beiden Fettsäuren im Gegensatz zur Ölsäure, aber auch dadurch, dass die Ausgangsöle weniger Linol- bzw. Linolensäure enthielten und sich somit ein absoluter Abbau prozentual stärker bemerkbar machte. Weiterhin bleibt festzustellen, dass sowohl für Linolsäure als auch für Linolensäure die prozentuale Abnahme für die HO-Sonnenblumenöle größer war als für die Rapsöle. Während bei den Rapsölen nach 42 Stunden Frittieren zwischen 15,2 und 28,1 % Linolsäure und zwischen 28,1 und 43,9 % Linolensäure abgebaut worden waren, nahm Linolsäure in den HO-Sonnenblumenölen zwischen 30,3 und 40,6 % und Linolensäure zwischen 33,5 und 59,4 % ab. Zu beachten ist allerdings auch hier,

dass der Ausgangsgehalt an Linolsäure und Linolensäure in den HO-Sonnenblumenölen z. T wesentlich niedriger lag als in den Rapsölen.

3.2.2. Tocopherole

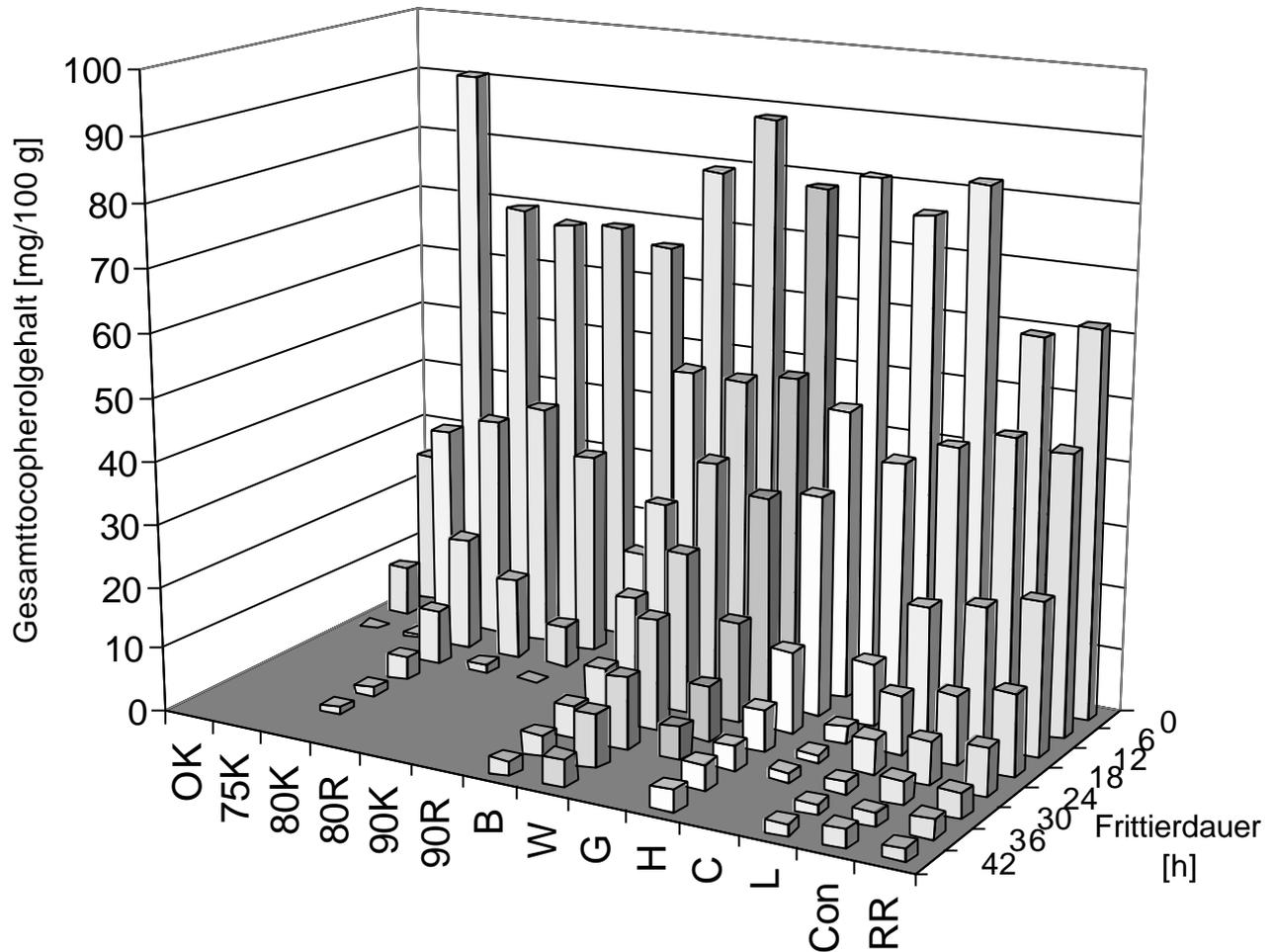


Abb. 6: Abbau der Gesamttocopherole in den untersuchten Ölen während einer Frittierdauer von 42 h

Reduction of total tocopherols during 42 h deep-fat frying

Bei den Tocopherolen handelt es sich um natürlich vorkommende Antioxidantien, die in nahezu allen Pflanzenfetten und -ölen gefunden werden. Neben den vier Homologen der Tocopherole, die sich in der Methylierung des Chromanringes unterscheiden, gibt es vier entsprechende Tocotrienole sowie Plastochromanol-8, dessen Struktur dem γ -Tocopherol ähnlich ist, nur dass sich die Methylgruppen in Position 2, 7 und 8 befinden.

Neben einer antioxidativen Wirkung, die zum Schutz von Fetten und Ölen gegen den oxidativen Abbau führt, besitzen die Tocopherole, aber auch deren Derivate eine biologische oder Vitamin-E Aktivität, die Lipide in menschlichen Zellen vor dem oxidativen Abbau bewahrt. Dabei nimmt die biologische Aktivität in der Reihe $\alpha \rightarrow \delta$ ab, während die antioxidative Wirksamkeit in dieser Reihenfolge zunimmt. Die

antioxidative Wirkung des Plastochromanol-8 ist höher als die Wirkung des α -Tocopherols (Olejnik et al., 1997), wohingegen die Tocotrienole weniger effektive bei der Verhinderung der Autoxidation sind, als die entsprechenden Tocopherole (Elmadfa and Wagner, 1997).

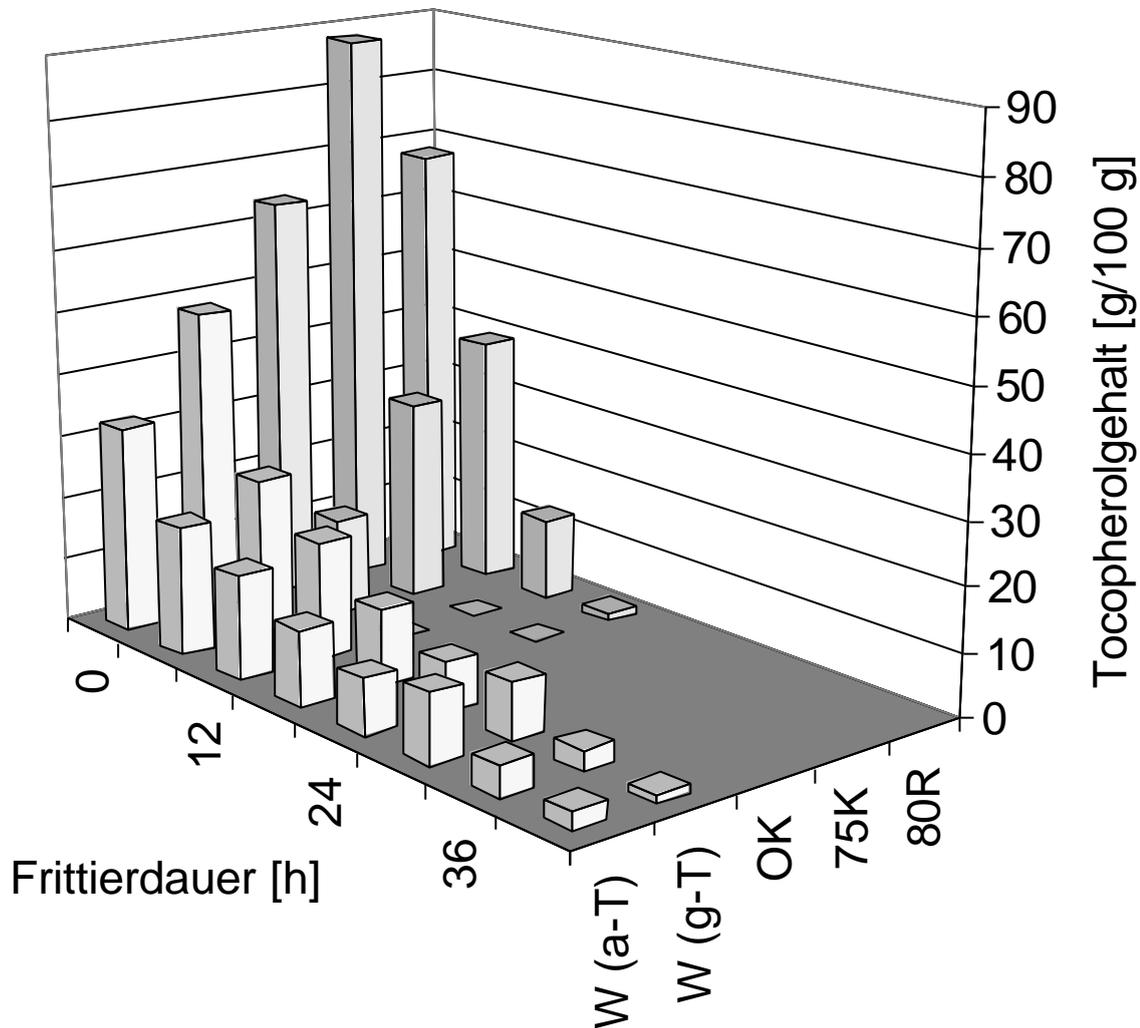


Abb. 7: Abbau von α - und γ -Tocopherol in Ölen mit unterschiedlicher Tocopherolzusammensetzung während des Frittierens

Reduction of α - and γ -tocopherol in oils with different composition of tocopherols during deep-fat frying

Aufgrund der Empfindlichkeit von Tocopherolen gegenüber Autoxidationsreaktionen bzw. hohe Temperaturen nahm in den untersuchten Ölen der Tocopherolgehalt während des Frittierens ab (Abb. 6). Dabei waren in dem kaltgepressten Olivenöl, nativ extra, bereits nach einer Frittierdauer von 12 h keine Tocopherole mehr nachweisbar, ebenso wie in HOSO 90R. Während der Ausgangsgehalt an Tocopherolen für das Olivenöl lediglich 25,0 mg/100 g betrug, wurden zu Beginn der Untersuchungen in dem Sonnenblumenöl fast dreimal soviel Tocopherol gefunden. Der dennoch vergleichbar schnelle Abbau der Tocopherole in beiden Ölen ist zum

einen in der unterschiedlichen Tocopherolzusammensetzung, aber vor allem in dem hohen Gehalt an phenolischen Verbindungen in Olivenölen begründet, der zu einem weiteren Schutz der Fettsäuren vor Oxidationsreaktionen führt (Aparicio et al., 47; Papadopoulos and Boskou, 1991). Die größte Stabilität zeigten die Tocopherole der Rapsöle, die neben α -Tocopherol auch das antioxidativ wirksamere γ -Tocopherol enthielten. Während die Tocopherole in den Sonnenblumenölen bereits nach 18 h komplett abgebaut waren, konnten in den Rapsölen nach 42 h Frittieren noch bis zu 4 mg/100 g nachgewiesen werden.

Die in Tabelle 10 angegebenen, engen Korrelationen zwischen dem Tocopherolgehalt und verschiedenen Parametern, die den Zustand des verwendeten Frittieröles beschreiben, wie oligomere Triglyceride, polare Anteile, aber auch Dienabsorption, Viskosität und Oxidationsstabilität, lassen den Schluss zu, dass der Tocopherolgehalt sehr stark die Haltbarkeit der Frittieröle während des Frittierens beeinflusst.

Abbildung 7 zeigt den Abbau der einzelnen Tocopherole während des Frittierens an den Beispielen Rapsöl W, Olivenöl, nativ extra, HOSO 75K und HOSO 80 R. Dabei ist zu sehen, dass der Abbau der Tocopherole des Rapsöl W trotz des niedrigeren Ausgangsgehaltes an Tocopherolen wesentlich langsamer abläuft als bei den anderen Ölen. Der Grund dafür liegt in der größeren antioxidativen Wirkung von γ -Tocopherol, das wesentlich effektiver als Antioxidans wirkt als das entsprechende α -Tocopherol.

3.2.3. Bildung von *trans*-Fettsäuren

Unter dem Einfluss von höheren Temperaturen kommt es während der Raffination von Speiseölen bei der Desodorierung auf Grund einer Transisomerisierung der Doppelbindungen von Fettsäuren zur Bildung von *trans*-Fettsäuren, die ernährungsphysiologisch ähnlich negativ bewertet werden wie gesättigte Fettsäuren (Romero et al., 2000; Precht and Molkentin, 1995). Die gleiche Reaktion kann auch unter den höheren Temperaturen des Frittierens eintreten.

Untersuchungen von Pozo-Diez (Pozo Díez et al., 1995) haben gezeigt, dass der Gehalt an Elaidinsäure, dem *trans*-Isomeren der Ölsäure, mit der Anzahl der Frittierdurchgänge in Oliven- bzw HO-Sonnenblumenöl beim Frittieren von Kartoffeln anstieg. Andere Untersuchungen konnten diesen Befund allerdings nicht bestätigen (Romero et al., 2000).

In der vorliegenden Untersuchung kam es während einer Frittierdauer von 42 h nur zu einem sehr moderaten Anstieg der *trans*-Fettsäuren (Abb. 8). Während in den frischen Ölen, außer dem raffinierten Rapsöl, lediglich zwischen 0,02 und 0,26 g/100 g gefunden wurden, stiegen die Gehalte während des Frittierens auf Werte zwischen 1,18 und 1,77 g/100 g an. Bei dem raffinierten Rapsöl lag der Ausgangsgehalt des frischen Öles mit 1,33 g/100 g höher, hier war allerdings die Zunahme an *trans*-Fettsäuren geringer als bei den anderen Ölen, auch, wenn nach 42 h Frittieren mit 1,99 g/100 g der höchste Gehalt gemessen wurde.

Verglichen mit *trans*-Fettsäuregehalten anderer Lebensmittel sind die in den Ölen gefundenen Gehalte gering. Dies ist vor allen Dingen mit Hinblick auf den Einsatz von gehärteten Fetten zum Frittieren der Fall, die z. T. produktionsbedingt immer noch sehr hohe Gehalte an *trans*-Fettsäuren enthalten. Diese können je nach Herstellungsverfahren zwischen 0,4 und 19,7 g/100 g (Precht and Molkentin, 2000) liegen.

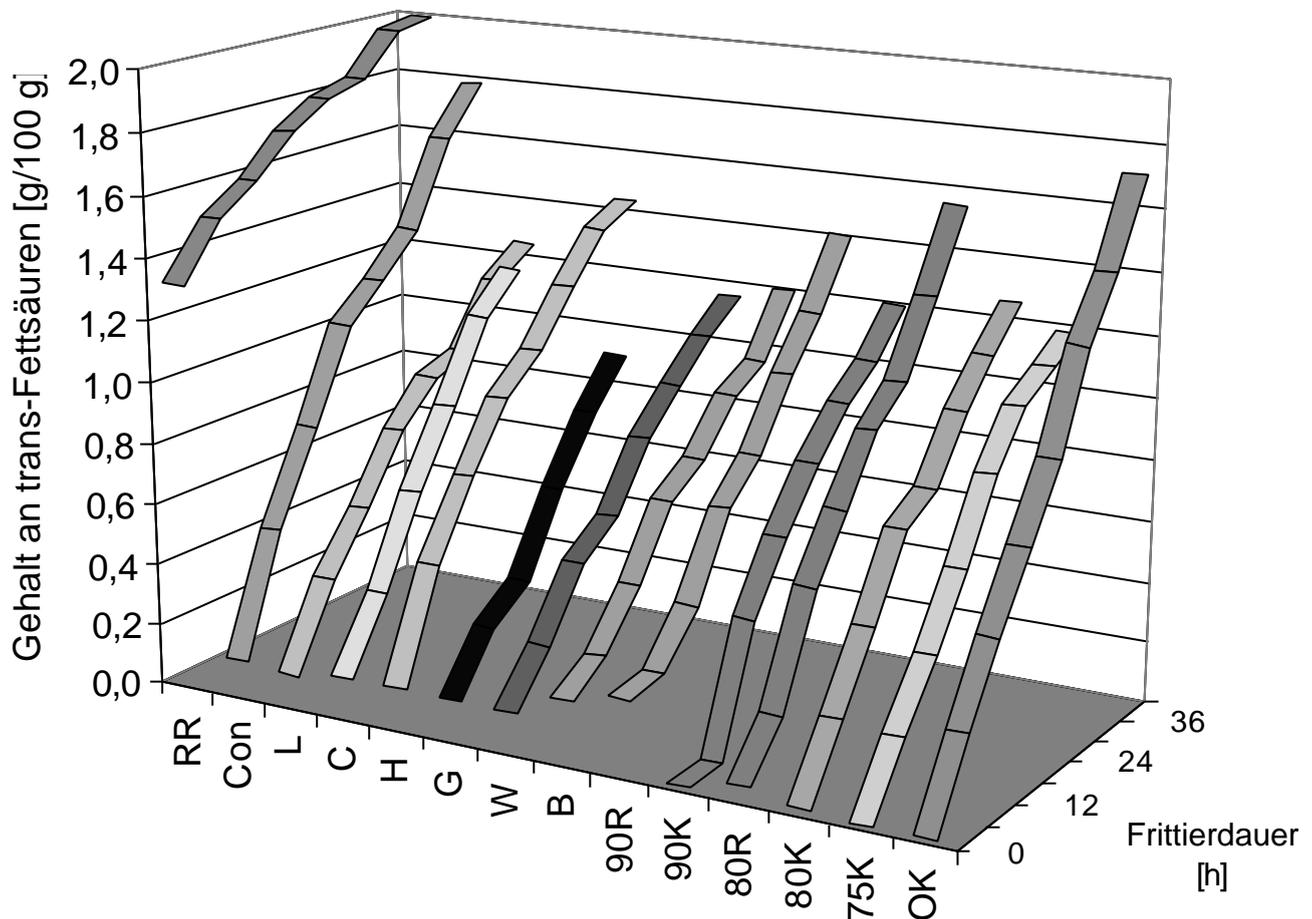


Abb. 8: Zunahme der *trans*-Fettsäuren während des Frittierens
Increase of trans fatty acids during deep-fat frying

3.2.4. Freie Fettsäuren

Für die Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierfetten und -ölen wird sowohl in den Empfehlungen der DGF als auch in der Stellungnahme des ALS ein Wert von 2 g freie Fettsäuren/100 g herangezogen.

Die Methode zur Bestimmung der freien Fettsäuren wird vor allem in der Industrie zur Beurteilung von gebrauchten Frittierfetten angewendet, weil sie relativ schnell, ohne großen apparativen Aufwand durchzuführen ist.

Während des Frittierens kommt es auf Grund von Oxidationsreaktionen, Hydrolyse, aber auch Pyrolyse (Perkins, 1967; Stevenson et al., 1984) zur Bildung freier

Fettsäuren, so dass deren Gehalt mit fortschreitender Frittierdauer kontinuierlich ansteigt. Verschiedene Untersuchungen konnten diesen Anstieg während des Frittierens zeigen (Melton et al., 1994; Tyagi and Vasishtha, 1996), und auch in der vorliegenden Untersuchung nahm der Gehalt an freien Fettsäuren in den untersuchten Ölen in Abhängigkeit von der Frittierdauer zu (Abb. 9).

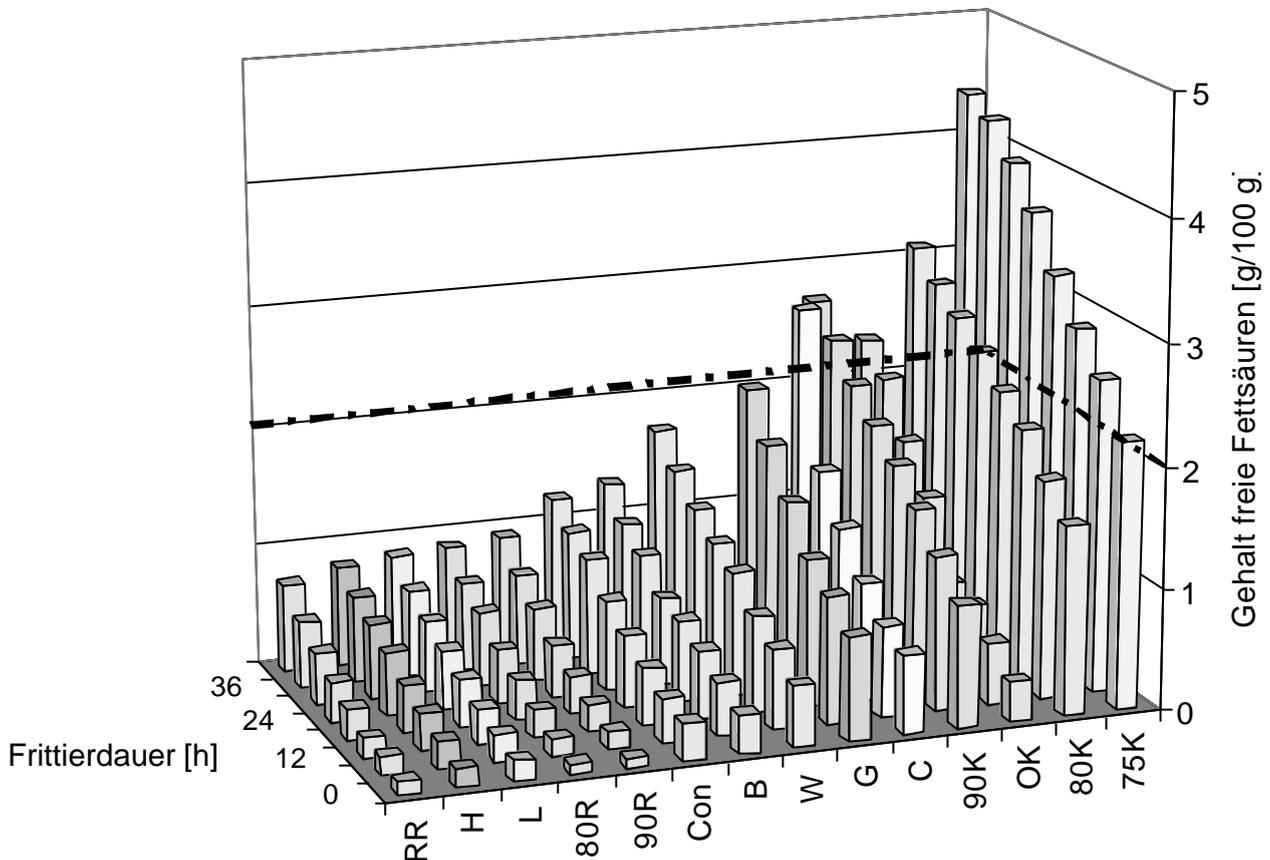


Abb. 9: Zunahme an freien Fettsäuren während des Frittierens
Increase of free fatty acids during deep-fat frying

Bei der durchgeführten Untersuchung wurde der Grenzwert von 2 g/100 g von den Ölen, die schon zu Beginn der Untersuchungen einen hohen Gehalt an freien Fettsäuren aufwiesen, rasch überschritten. So erreichten HOSO 80K und 90K den Grenzwert bereits nach einer Frittierdauer von 12 bzw. 24 Stunden. Ebenfalls überschritten wurde der Grenzwert von dem Rapsöl C, sowie dem Olivenöl, nativ extra (30 bzw. 36 Stunden). Die anderen Öle erreichten den Grenzwert innerhalb des untersuchten Zeitraumes nicht.

3.2.5. Peroxidzahl

Mit Hilfe der Peroxidzahl wird der oxidative Zustand der Fette und Öle beschrieben. Dabei gibt die Peroxidzahl den hydroperoxidisch gebundenen Sauerstoff an. Unter moderaten Temperaturbedingungen kommt es mit fortschreitender Zeit zu einem

Anstieg der Peroxidzahl, d. h. unter diesen Bedingungen werden mehr Hydroperoxide gebildet, als in Folgereaktionen zu Abbauprodukten der Fette und Öle abgebaut werden.

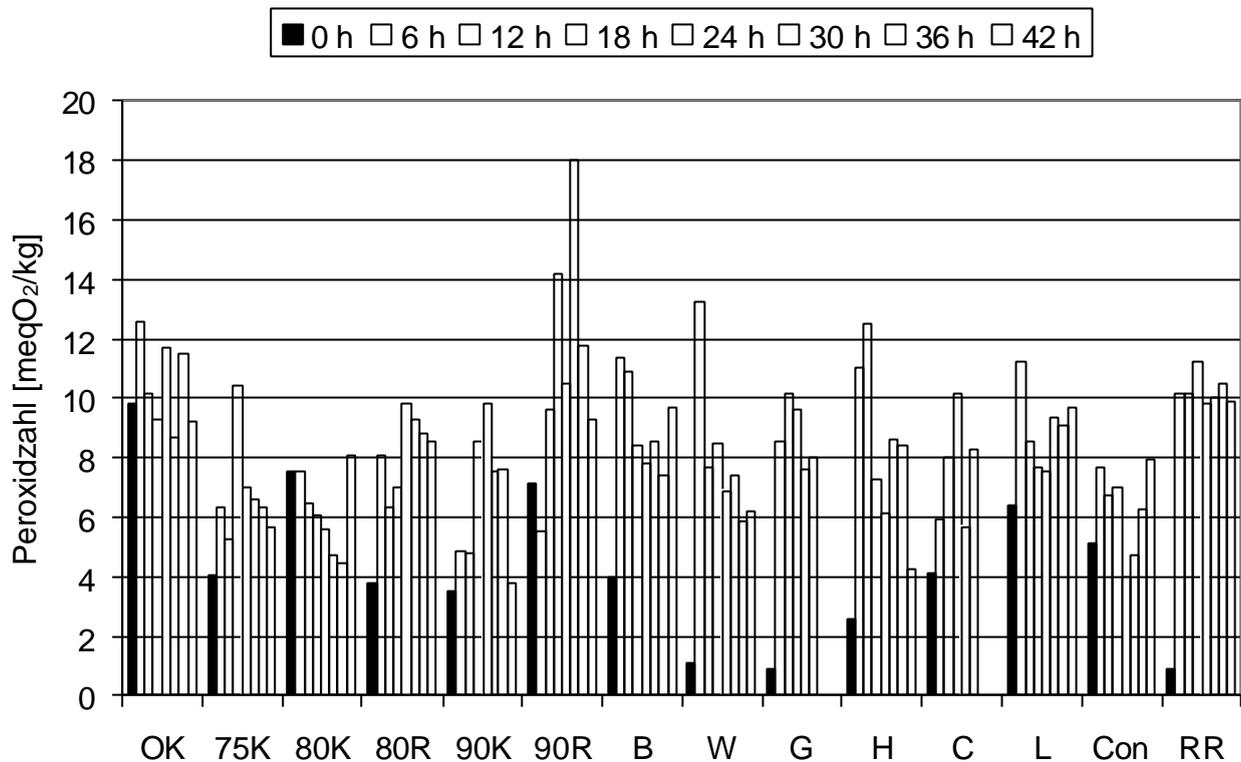


Abb. 10: Entwicklung der Peroxidzahl während des Frittierens
Development of the peroxide value during deep-fat frying

Im weiteren Verlauf der Autoxidationsreaktion kommt es dann allerdings später zu einer Abnahme der Hydroperoxidkonzentration, da ab diesem Zeitpunkt die Abbaugeschwindigkeit für die Hydroperoxide größer ist, als die Geschwindigkeit mit der neue Hydroperoxide nachgebildet werden.

Unter den Bedingungen des Frittierens, mit hohen Temperaturen, verlaufen die Bildung und der Abbau von Hydroperoxiden nach anderen Gesetzen. Bei den Ölen, die zu Beginn der Untersuchungen einen niedrigen Gehalt an Hydroperoxiden hatten, kam es zunächst ebenfalls zu einem Anstieg der Peroxidzahl, während der Gehalt dann mit fortschreitender Frittierdauer auf annähernd gleichem Niveau blieb (Abb. 10).

Der Grund dafür ist, dass sich zu den Messzeitpunkten ein Gleichgewicht zwischen den neu gebildeten und abgebauten Hydroperoxiden einstellte. Während der Aufheizphase zu Beginn von fünf neuen Frittierdurchgängen wurden unter den dort herrschenden Temperaturbedingungen Hydroperoxide gebildet, die dann bei Frittiertemperaturen von 175 °C rasch zu Folgeprodukten der Oxidation abgebaut wurden (Perkins, 1967). Während der Abkühlphase auf Raumtemperatur, die sich über mehrere Stunden hinzog, kam das Öl unter höheren Temperaturen mit dem

Luftsauerstoff in Kontakt, so dass hier erneut Hydroperoxide gebildet wurden (Augustin and Berry, 1983).

Auf Grund dessen ist die Peroxidzahl zwar geeignet, den momentanen oxidativen Status des Öles zu beschreiben, es ist aber nicht möglich, mit Hilfe der Peroxidzahl eine fortschreitende oxidative Schädigung der gebrauchten Frittieröle zu erfassen. In den gebrauchten Frittierölen lag die Peroxidzahl zumeist unter bzw. knapp über 10 meq O₂/kg, dem in den Leitsätzen für Speisefette und -öle vorgegebenen Grenzwert.

3.2.6. Viskosität

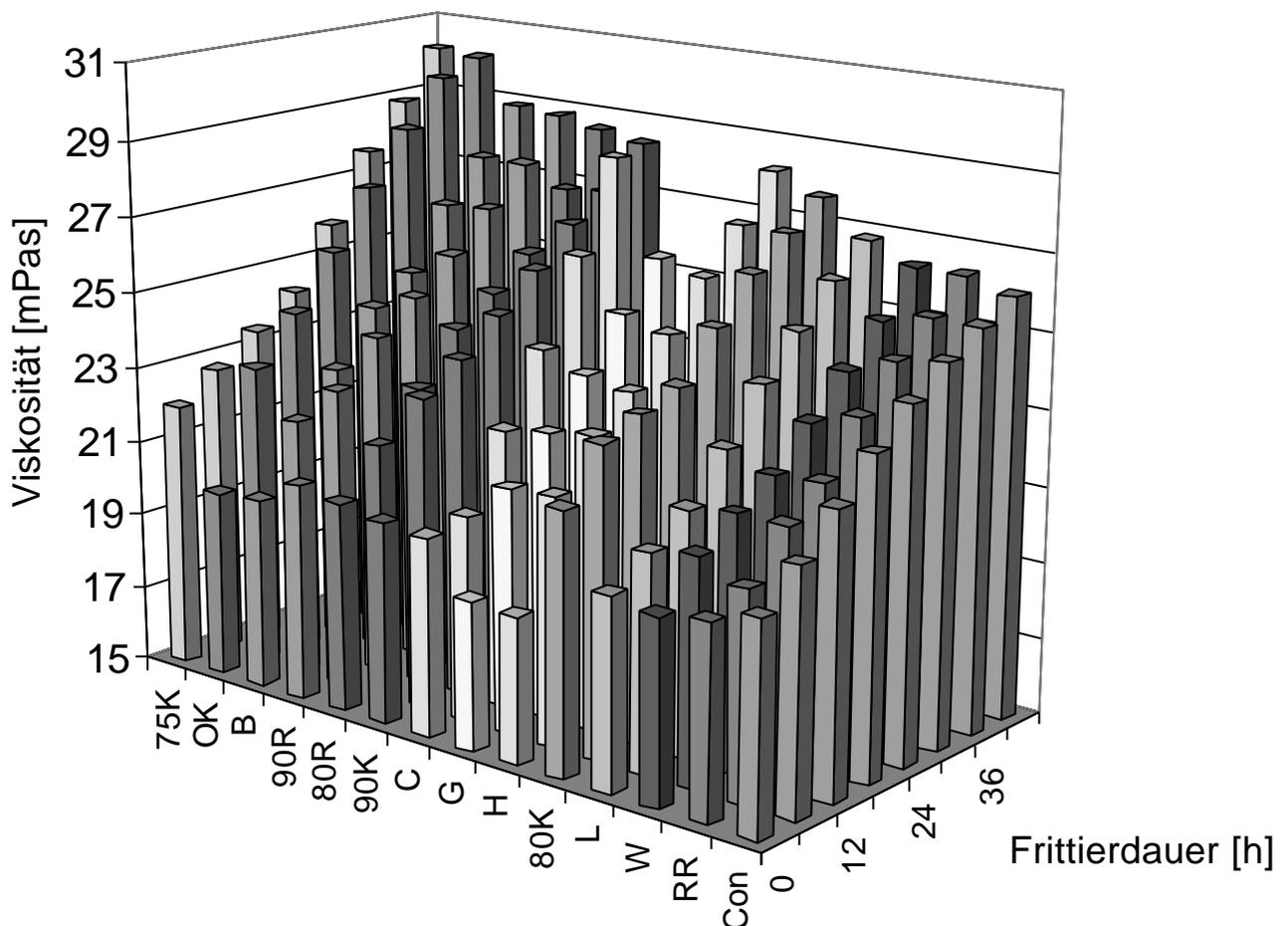


Abb. 11: Zunahme der Viskosität während des Frittierens

Increase of viscosity during deep-fat frying

Infolge einer zunehmenden Polymerisierung kommt es während des Frittierens zur Bildung von höhermolekularen Verbindungen, die sich durch C-O-C-Bindungen, aber vor allem durch Bindungen zwischen Kohlenstoffmolekülen von Fettsäuren ausbilden. So lässt sich mit der Messung der Viskosität die fortschreitende Bildung solcher Verbindungen in den gebrauchten Frittierölen verfolgen.

In den untersuchten Ölen stieg die Viskosität mit zunehmender Frittierdauer nahezu linear an (Abb. 11), wobei die Steigung dieser Zunahme für die unterschiedlichen Frittiermedien verschieden war. Aus der Berechnung der Steigung erhält man so ein

Maß für die unterschiedliche Zunahme der Viskosität während des Frittierens in Abhängigkeit vom Frittiermedium.

Den geringsten Anstieg der Viskosität zeigte das Rapsöl Con, d. h. die Zunahme an polymeren Verbindungen war in diesem Öl am geringsten (Tab. 5). Einen ähnlich niedrigen Wert zeigte auch HOSO 80K. Bei den anderen Sonnenblumenölen, aber auch bei dem raffinierten Rapsöl sowie dem Rapsöl W lagen die Steigungen für die Zunahme der Viskosität ebenfalls nicht signifikant höher ($p < 0,05$). Lediglich die Rapsöle H, B, G und C, sowie das Olivenöl, nativ extra und HOSO 75K, zeigten eine signifikant höhere Steigung für die Zunahme der Viskosität ($p < 0,05$), was auf eine schnellere Zunahme an polymeren Verbindungen zurückzuführen ist.

Tab. 5: Steigung der Zunahme der Viskosität während des Frittierens

Ascent of the increase of viscosity during deep-fat frying

Ölsorte	Steigung
Con	0,131
80K	0,136
RR	0,152
W	0,155
90R	0,161
90K	0,168
80R	0,170
L	0,172
H	0,196
B	0,206
75K	0,206
G	0,231
OK	0,237
C	0,293

3.2.7. oligomere Triglyceride

Ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierfetten und -ölen ist der Gehalt an oligomeren Triglyceriden. In den Empfehlungen der DGF aber auch der Stellungnahme des ALS wird als Grenzwert für die Beurteilung von gebrauchten Frittierfetten ein Wert von 12 % oligomere Triglyceride festgelegt.

Während des Frittierens stieg der Gehalt an oligomeren Triglyceriden in den untersuchten Ölen linear mit zunehmender Frittierdauer an. Dabei wurde der

Grenzwert von 12 % von allen Ölen innerhalb der untersuchten Frittierdauer von 42 h überschritten. Das kaltgepresste Rapsöl C sowie das Olivenöl, nativ extra erreichen diesen Grenzwert bereits nach einer Frittierdauer von 18 h bzw. 24 h und mussten dann, nach den Empfehlungen des ALS, als nicht mehr verzehrsfähig beurteilt werden. 50 Prozent der untersuchten Rapsöle überschritten den Grenzwert nach 30 h, wobei auch das raffinierte Rapsöl keine größere Stabilität zeigte, als die entsprechenden kaltgepressten Öle. Lediglich in den kaltgepressten Rapsölen W bzw. Con war der Gehalt an oligomeren Triglyceriden erst nach einer Frittierdauer von 42 h über 12 % angestiegen.

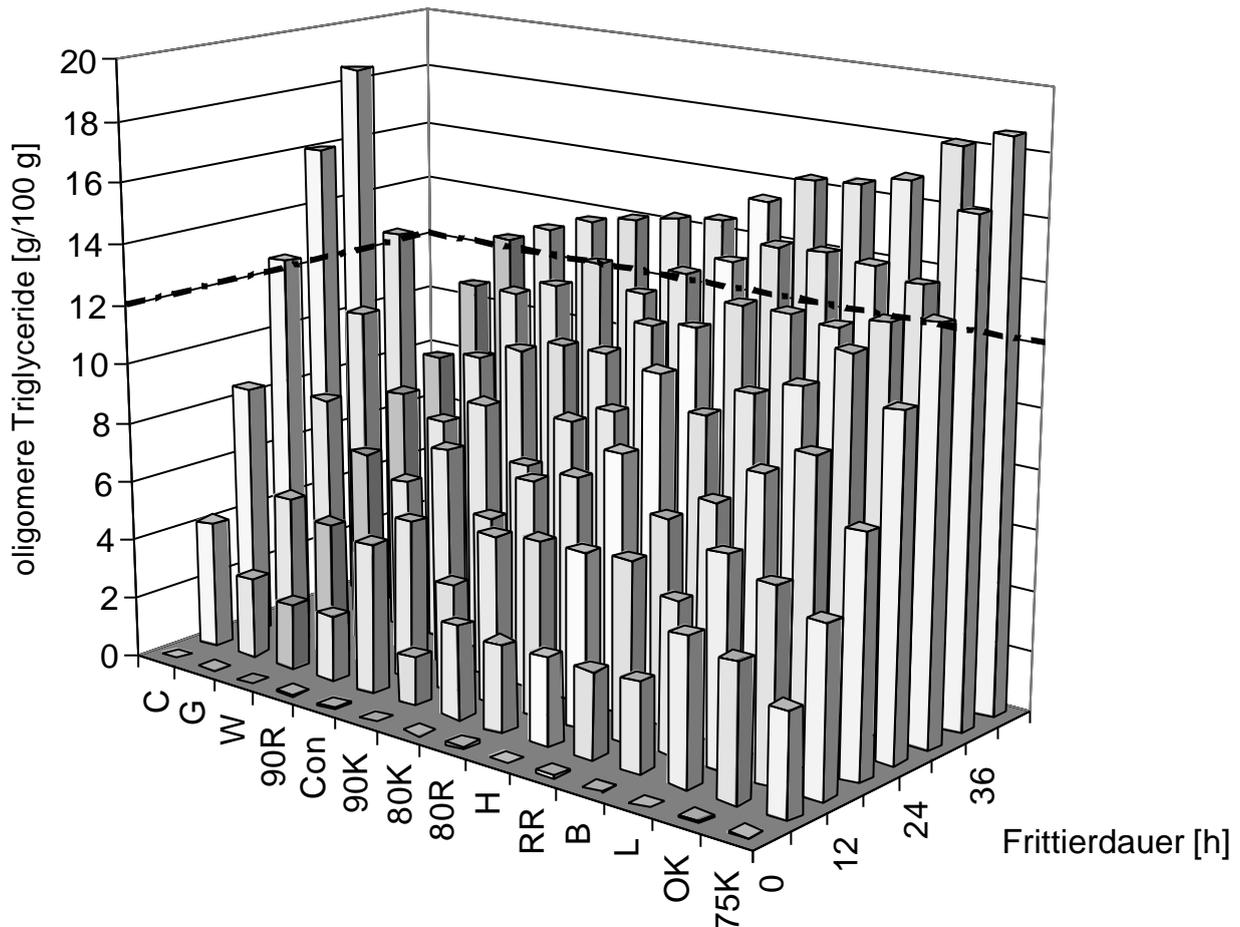


Abb. 12: Zunahme der oligomeren Triglyceride während des Frittierens

Increase of oligomer triglycerides during deep-fat frying

Die HO-Sonnenblumenöle 80 bzw. 90 überschritten den Grenzwert nach 36 bzw. 42 h. Damit lagen die HO-Sonnenblumenöle insgesamt etwas besser als die Rapsöle, auch wenn HOSO 75K den Grenzwert für den Gehalt an oligomeren Triglyceriden bereits nach 30 h überschritt hatte. Die größte Stabilität der verschiedenen Sonnenblumenöle wies bei diesem Beurteilungskriterium HOSO 90R auf.

36 h Frittierdauer zu einer Überschreitung. Nach 42 h lagen die Gehalte an polaren Anteilen im kaltgepressten Rapsöl B ebenfalls über dem Grenzwert.

Zwischen den Ergebnissen der Bestimmung der oligomeren Triglyceride und der Bestimmung der polaren Anteile zeigte sich eine hoch signifikante Korrelation ($r = 0,9613$; Tab. 10) ($p < 0,01$), obwohl die Standzeiten für die Öle, die sich aus dem Erreichen der Grenzwerte ergaben für beide Methoden unterschiedlich ausfielen. Insgesamt fielen die Standzeiten, die mit der Bestimmung der polaren Anteile erhalten wurden etwas höher aus als für die Bestimmung der oligomeren Triglyceride.

3.2.9. Dienabsorption

Frische Öle besitzen im kurzwelligen UV-Licht eine sehr stark ausgeprägte Absorptionsbande der Isolenfettsäuren mit einem Maximum unter 200 nm. Während der Autoxidation verschiebt sich das Maximum der Absorption durch die Bildung von konjugierten Doppelbindungen in Richtung 240 nm. Diese Absorption kann nach der Methode von Hadorn und Zürcher (Hadorn and Zürcher, 1966; Hadorn and Zürcher, 1966) bestimmt werden, wobei die stark ausgeprägte Bande der Isolenfettsäuren, die die Bestimmung der Dienfettsäuren erschwert, mit Hilfe einer Lösung von Stearinsäuremethylester ausgeblendet wird.

Während des Frittierens stieg die Dienabsorption der untersuchten Öle linear mit der Frittierdauer an, da der Gehalt, der während der Autoxidationsreaktionen gebildeten Diene in den Ölen zunahm (Abb. 14). Bereits nach einer Frittierdauer von 6 h bildeten sich in allen untersuchten Ölen Verbindungen mit Dienstrukturen.

Dabei war auffällig, dass es einen signifikanten Unterschied zwischen den Rapsölen auf der einen und den Sonnenblumenölen auf der anderen Seite gab ($p = 0,05$). Während die Dienabsorption der Sonnenblumenöle langsam zunahm, stieg sie bei den Rapsölen rasch an. Es gab aber keinen Unterschied zwischen den unterschiedlichen Herstellungsverfahren, kaltgepresst bzw. raffiniert.

Während die Dienabsorption in den Sonnenblumenölen nach einer Frittierdauer von 42 h zwischen 1,2 (HOSO 90) und 1,6 (HOSO 75) lag, wurden für die Rapsöle Werte zwischen 2,4 (Rapsöl W) und 3,1 (Rapsöl C) gefunden. Das Olivenöl, nativ extra lag mit 1,9 zwischen diesen beiden Ölsorten.

Die Dienabsorption zeigte zu den Parametern, die den oxidativen Zustand der untersuchten Öle beschrieben, oligomere Triglyceride ($r = 0,7082$; Tab. 10), polare Anteile ($r = 0,6948$; Tab. 10), Oxidationsstabilität ($r = -0,5669$; Tab. 10) und Viskosität ($r = 0,4567$; Tab. 10), eine signifikante Korrelation ($p < 0,05$). Hoch signifikant war die Korrelation zu den Ergebnissen des Foodoil Sensors ($r = 0,8095$; Tab. 10) ($p < 0,01$). Auffällig war, dass die Ergebnisse der Dienabsorption negativ korreliert waren mit den Gehalten an Ölsäure in den Ölen. Diese Korrelation spiegelt sich in der unterschiedlichen Zunahme der Dienabsorption in Abhängigkeit von der Ölsorte wider (Abb. 14). Der Gehalt an Linolensäure hatte keinen signifikanten Einfluss auf die verschiedenen Parameter.

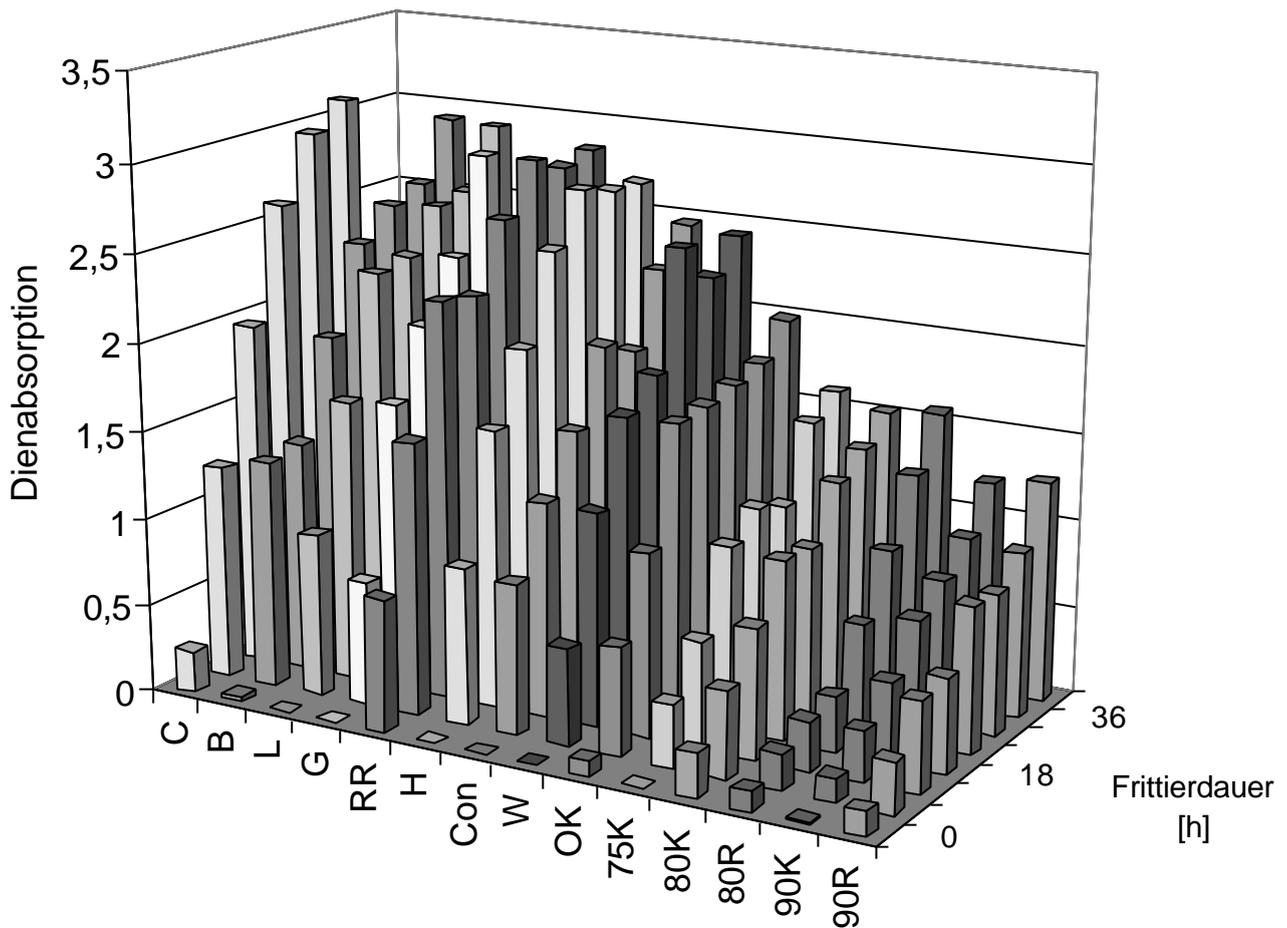


Abb. 14: Zunahme der Dienabsorption während des Frittierens
Increase of the diene absorption during deep-fat frying

3.2.10. Oxidationsstabilität

Im Gegensatz zur Peroxidzahl, die einen statischen Messwert für die Beurteilung der Frittieröle liefert, handelt es sich bei der Bestimmung der Oxidationsstabilität mit Hilfe der Rancimat-Methode um eine dynamische Messung. Das Messergebnis gibt in gewissen Grenzen Hinweise auf die oxidative Stabilität der Öle unter erhöhten Temperaturen. Anders als während des Frittierens kommt es bei der Rancimat-Methode zu einem Überangebot an Sauerstoff, was zu einem beschleunigten oxidativen Abbau der untersuchten Fette und Öle führt.

Die Oxidationsstabilität der Öle wurde nur für die ersten 24 h Frittierdauer untersucht, da zu diesem Zeitpunkt die Oxidationsstabilität von 12 der 14 untersuchten Öle bereits unter einer Stunde oder nur knapp darüber lag und somit eine vernünftige Differenzierung zwischen den einzelnen Ölen nicht mehr möglich war.

Nach einer Frittierdauer von 24 h betrug die Abnahme der Oxidationsstabilität für diese 12 Öle zwischen 75 und 99 %. Lediglich die Oxidationsstabilität von HOSO

80K (2,5 h nach 24 h Frittierdauer \equiv Abnahme der Oxidationsstabilität um 63 %) und des kaltgepressten Rapsöls W (2,6 h \equiv 43 %) lag nach 24 h Frittieren noch deutlich höher als eine Stunde (Tab. 6).

Tab. 6: Prozentuale Abnahme der Oxidationsstabilität
Proportional decrease of the oxidative stability

Öl	Abnahme der Oxidationsstabilität [%]
W	43
80K	63
Con	75
B	78
G	79
C	81
H	84
L	85
RR	89
OK	93
80R	93
90K	96
75K	96
90R	99

Die deutlichste Abnahme der Oxidationsstabilität war für die beiden HOSO 90 Öle zu beobachten, die zu Beginn des Frittierversuches eine Oxidationsstabilität von 15 h (kaltgepresst) bzw. 11,6 h (raffiniert) aufwiesen und bereits nach einer Frittierdauer von 18 h bzw. 12 h oxidativ so stark geschädigt waren, dass ihre Oxidationsstabilität im Rancimat weniger als 1 h betrug. Diese drastische Abnahme der Oxidationsstabilität ging einher mit dem raschen Abbau der in diesen Ölen gemessenen Tocopherole (3.2.2), die ebenfalls bereits nach 12 h (raffiniert) bzw. 18 h (kaltgepresst) in den Ölen nicht mehr nachweisbar waren. Zu diesem Zeitpunkt kam es dann auch zu einer starken Abnahme der Oxidationsstabilität der HOSO 90 Öle.

Auch das kaltgepresste Olivenöl sowie das HOSO 75K zeigten eine starke Korrelation zwischen der Abnahme der Oxidationsstabilität mit der Frittierdauer und dem vollständigen Abbau der Tocopherole. Bereits nach 12 h waren in beiden Ölen die Tocopherole vollständig abgebaut und auch die Oxidationsstabilität war zu diesem Zeitpunkt bereits weit unter eine Stunde abgefallen. Für die beiden Merkmale, Tocopherolgehalt und Oxidationsstabilität wurde eine große Korrelation gefunden ($r = 0,5940$; Tab. 10) ($p < 0,05$).

Die stabilsten Öle im Rancimat-Test waren HOSO 80K sowie das Rapsöl W. Bei beiden Ölen lag die Oxidationsstabilität nach 24 h noch höher als 2,5 h.

Insgesamt war die prozentuale Abnahme der Oxidationsstabilität für die kaltgepressten Rapsöle nach einer Frittierdauer von 24 h signifikant etwas niedriger als für die anderen Öle ($p < 0,05$). Während die prozentuale Abnahme für die kaltgepressten Rapsöle zwischen 43 und 85 % (Mittelwert 75 %) lag, schwankten die Werte für die anderen Öle zwischen 63 und 99 %, wobei der Mittelwert hier 90 % betrug.

Die beiden kaltgepressten Rapsöle L und Con, die im Vergleich zu den konventionellen kaltgepressten Rapsölen eine andere Fettsäurezusammensetzung aufwiesen, zeigten keinen signifikanten Unterschied bei der Oxidationsstabilität ($p < 0,05$). Zwar wies das Rapsöl L, innerhalb der Gruppe der kaltgepressten Rapsöle, die größte prozentuale Abnahme bei der Oxidationsstabilität auf, dieser Wert war aber nicht signifikant ($p < 0,05$).

Auffällig ist die große Korrelation zwischen der gemessenen Oxidationsstabilität der gebrauchten Frittieröle und den dazugehörigen Werten für die Merkmale oligomere Triglyceride, polare Anteile und Dienabsorption (Tab. 10). Offensichtlich lässt sich die Rancimat-Methode auch zur Beurteilung von gebrauchten Frittierölen einsetzen.

3.2.11. Rauchpunkt

Ein weiterer Parameter zur Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierfetten ist der Rauchpunkt. In der Stellungnahme des ALS ist vorgegeben, dass der Rauchpunkt eines Frittierfettes oder -öles größer als 170 °C sein sollte. Als weiteres Kriterium wird gefordert, dass die Differenz zwischen dem gebrauchten und dem frischen Frittierfett weniger als 50 °C beträgt.

Für die Beurteilung von Frittierfetten und -ölen in Restaurants oder bei der haushaltsmäßigen Zubereitung gibt eine Rauchentwicklung aus der Fritteuse sicherlich einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Fette und Öle zum Frittieren nicht mehr geeignet sind. Man muss dabei allerdings bedenken, dass der vom ALS genannte Rauchpunkt nur wenig mit einer möglichen Rauchentwicklung in der Fritteuse zu tun hat. Im Gegensatz zur Methode der Rauchpunktbestimmung, bei der die Öle unter definierten Bedingungen in einem Gefäß mit einer kleinen Oberfläche erhitzt werden und die Rauchentwicklung in einem Lichtstrahl im Dunkeln beobachtet wird, haben die Fritteusen eine vergleichsweise große Oberfläche, so dass die bei der Rauchpunktbestimmung beobachtete Rauchentwicklung mit den Frittierbedingungen nicht vergleichbar ist. Somit ist dieses Beurteilungskriterium für Frittierfette und -öle wenig aussagekräftig, um den Einsatz zum Frittieren zu beurteilen.

In der vorliegenden Untersuchung lagen lediglich die Rauchpunkte der raffinierten Öle, sowie die Rauchpunkte der kaltgepressten Rapsöle B, W, H und L höher als 170 °C. Die Rauchpunkte der anderen Öle erreichten diesen Wert gerade oder aber lagen z. T. weit darunter.

Dennoch war es möglich auch mit diesen Ölen zu frittieren, ohne dass es zu einer größeren Rauchentwicklung aus der Fritteuse kam, als bei Ölen mit höheren Rauchpunkten.

In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Rauchpunkt direkt negativ proportional zur Konzentration von niedermolekularen Verbindungen im Öl ist, die während des Frittierens auf Grund von Abbaureaktionen gebildet wurden (Morton and Chidley, 1988). Dies sind vor allem freie Fettsäuren, aber auch andere flüchtige Verbindungen, die als Rauch über dem Öl auftreten, sobald ihre Konzentration ausreicht, um kolloidale Partikel zu bilden, die dann sichtbar sind.

Auch in der vorliegenden Untersuchung wurde eine große negative Korrelation zwischen dem Rauchpunkt und dem Gehalt an freien Fettsäuren gefunden ($r = -0,7105$; Tab. 10)

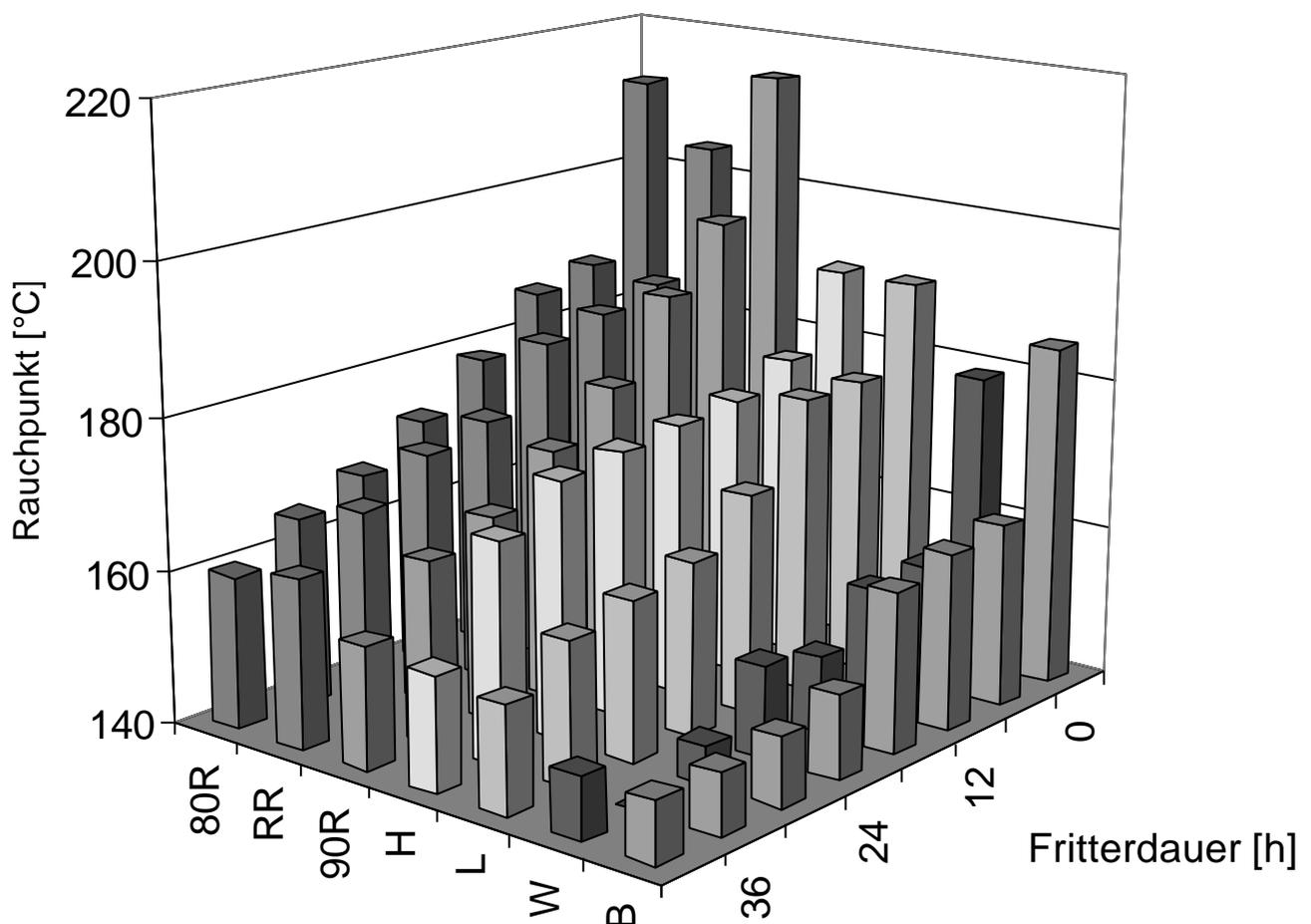


Abb. 15: Abhängigkeit des Rauchpunktes von der Frittierdauer bei Ölen, deren Rauchpunkt zu Beginn des Frittierens über 180 °C lag

Dependence of the smoke point on the duration of frying for oils, which initial smoke point was higher than 180 °C

Es ist nicht bekannt, dass bei Temperaturen, die zum Frittieren empfohlen werden gesundheitsschädliche flüchtige Verbindungen gebildet werden, die dann mit dem Rauch aus dem Öl ausgetragen werden. In der Presse gibt es immer wieder Hinweise darauf, dass insbesondere Olivenöl nicht zum Frittieren verwendet werden sollte, da es dabei zur Bildung von krebserregenden Stoffen kommt. In der einschlägigen Fachliteratur gibt es darauf aber keinerlei Hinweise. Vielmehr ist es so, dass bei den relativ hohen Temperaturen des Frittierens flüchtige Aromakomponenten aus dem Olivenöl ausgetrieben werden, die z. T. einen sehr intensiven Geruch haben können. Bekannt ist, dass es beim Überhitzen von Fetten zum Abbau der Triglyceride und zur Bildung von Acrolein kommt, einer Substanz, die im Verdacht steht krebserregend zu sein. Bei diesen hohen Temperaturen steigt Acrolein dann ebenfalls als flüchtiges Aerosol aus dem Frittieröl auf.

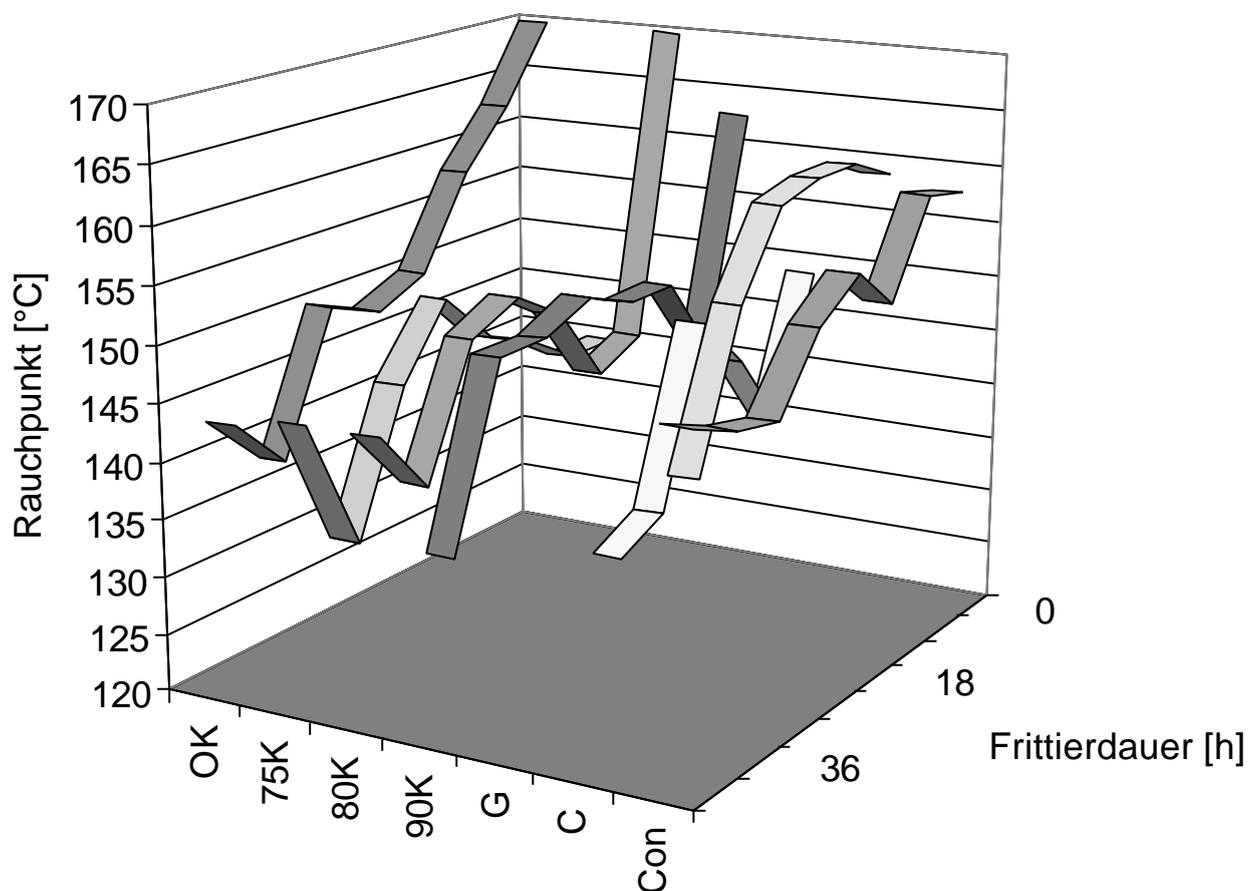


Abb. 16: Abhängigkeit des Rauchpunktes von der Frittierdauer bei Ölen, deren Rauchpunkt zu Beginn des Frittierens unter 170 °C lag

Dependence of the smoke point on the duration of frying for oils, which initial smoke point was lower than 170 °C

Der Rauchpunkt der kaltgepressten Rapsöle B, W, H und L, der beiden raffinierten HO-Sonnenblumenöle sowie des raffinierten Rapsöls, bei denen der Rauchpunkt der frischen Öle über 180 °C lag, nahm während des Frittierens in Abhängigkeit von der Frittierdauer nahezu linear ab (Abb. 15). Nach einer Frittierdauer von 42 Stunden

lagen die Rauchpunkte dieser Öle zwischen 148 und 160 °C. Dabei lag die Rauchpunktdifferenz zwischen dem frischen und dem 42 h verwendeten Öl für die verschiedenen Frittiermedien zwischen 37 °C für das Rapsöl B und 59 °C für HOSO 90R. Eine starke positive Korrelation zwischen dem Rauchpunkt des Ausgangsöles und der Rauchpunktdifferenz war gegeben ($r = 0,9476$), was bedeutet, dass die Rauchpunktdifferenz zwischen dem frischen und gebrauchten Frittieröl nach 42 h Frittieren geringer ausfällt, wenn der Rauchpunkt des Ausgangsöles niedriger lag. Wesentlich geringer fielen die Rauchpunktdifferenzen für die Öle aus, deren Rauchpunkte schon zu Beginn des Frittierens unter 170 °C lagen (Abb. 16). Über die Frittierdauer änderte sich der Rauchpunkt bei diesen Ölen nur noch geringfügig und die gemessenen Rauchpunktdifferenzen lagen zwischen 28 °C für HOSO 90K und 0 °C für HOSO 75K. Sowohl bei HOSO 75K als auch bei dem Rapsöl Con kam es während des Frittierens nicht zu einer signifikanten Änderung des ohnehin schon niedrigen (140 °C bzw. 158 °C) Rauchpunktes ($p < 0,05$). Auch hier zeigte sich eine große positive Korrelation zwischen dem Rauchpunkt des Ausgangsöles und der Rauchpunktdifferenz nach 42 h Frittieren ($r = 0,8680$). Somit ist die Rauchpunktdifferenz als Kriterium zur Beurteilung von Frittierfetten nicht aussagekräftig.

3.2.12. Farbe

In den durchgeführten Untersuchungen wurde die Farbe der Öle als Gardner-Farbzahl bestimmt, die einen Vergleich zwischen Standard-Farbgläsern und der Probe darstellt.

Mit Beginn des Frittierens nahm die Farbzahl der kaltgepressten Rapsöle, die sich zunächst durch eine intensive Färbung auszeichneten, ab (Abb. 17). Farbgebende Inhaltsstoffe wie Carotinoide, phenolische Verbindungen oder Chlorophyll wurden infolge der hohen Temperaturen beim Frittierprozess abgebaut. Anschließend kam es dann zu einem kontinuierlichen Anstieg der Farbzahl, durch die Bildung ungesättigter Carbonylverbindungen oder die Anwesenheit unpolarer Verbindungen aus dem Lebensmittel (Gutiérrez González Quijano and Dobarganes, 1988)]. Auch geringe Mengen an unverseifbaren Verbindungen oder Lecithinen führen zu einer Beschleunigung der Farbvertiefung (Pantzaris, 1999. Nach einer Frittierdauer von 42 h lagen die Farbzahlen der kaltgepressten Rapsöle dann bei 10 bzw. 11, lediglich für das kaltgepresste Rapsöl L wurde ein geringerer Anstieg festgestellt. Auffällig war bei diesem Öl, dass die Entfärbung zu Beginn des Frittierens vollständiger war als für die anderen kaltgepressten Rapsöle, d. h. die Farbzahl war nach einer Frittierdauer von 6 h niedriger.

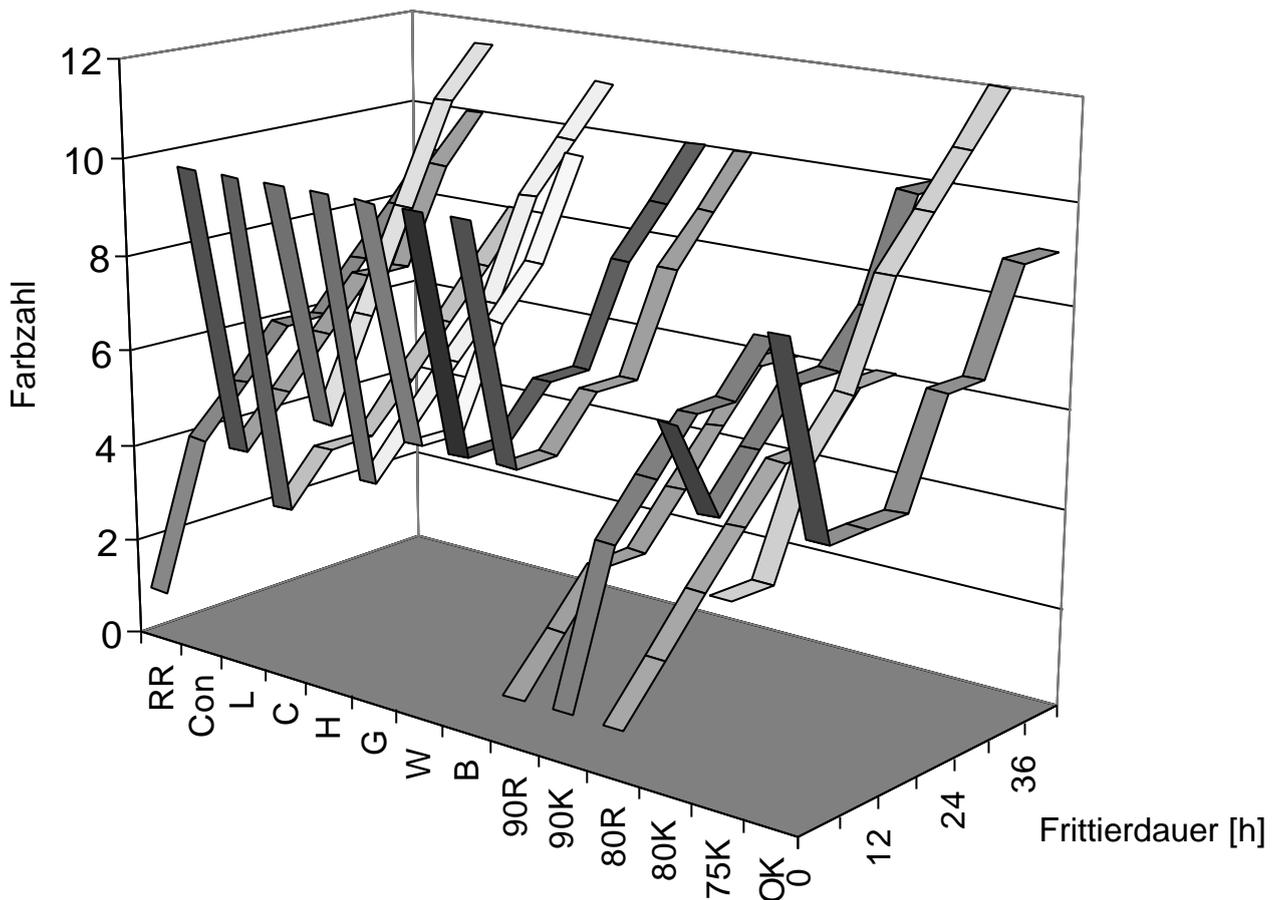


Abb. 17: Abhängigkeit der Farbzahl von der Frittierdauer

Dependence of the colour on the duration of deep-fat frying

Während der Anstieg der Farbzahl der kaltgepressten Rapsöle W, B, L, Con vergleichbar war, kam es bei den Ölen H und G, vor allem aber bei C wesentlich schneller zu einer Farbvertiefung, d. h. die Bildung von farbgebenden Verbindungen während des Frittierens lief bei diesen Ölen schneller ab.

Bei HOSO 75K und HOSO 80K kam es zunächst ebenfalls zu einer Verringerung der Farbtiefe, die dann aber mit fortschreitender Frittierdauer kontinuierlich wieder zunahm und die Öle dunkler wurden. Nach einer Frittierdauer von 42 h lagen die Farbzahlen dieser Öle im gleichen Bereich wie die der kaltgepressten Rapsöle, wobei die Farbzahl von HOSO 75K mit 12 etwas höher lag. Das Olivenöl, nativ extra, wurde zu Beginn des Frittierens ebenfalls zunächst entfärbt, allerdings blieb die Farbzahl danach, im Vergleich zu den anderen kaltgepressten Ölen, über einen längeren Zeitraum auf dem gleichen Niveau. Erst nach einer Frittierdauer von 18 h nahm die Farbzahl dann langsam zu, erreichte aber nach einer Frittierdauer von 42 h nur einen Wert von 9.

Bei den raffinierten Ölen, aber auch bei HOSO 90K, deren Farbzahlen zu Beginn der Untersuchungen 1 betragen, nahm die Farbzahl über den gesamten Frittierzeitraum kontinuierlich zu. Während die Zunahme der Farbzahl für die beiden raffinierten Sonnenblumenöle gleich war, kam es bei dem raffinierten Rapsöl bzw. bei HOSO 90K zu einer etwas schnelleren Entwicklung der Farbvertiefung, wobei die Zunahme für diese beiden Öle wiederum gleich verlief.

Insgesamt ist die Aussagekraft der Methode zur Qualität der verwendeten Öle eher gering.

3.2.13. Foodoil Sensor

Abbildung 18 zeigt, dass die Werte des Foodoil Sensors linear mit der Frittierdauer anstiegen. Dabei war die Zunahme des FOS-Wertes zwischen 6 und 42 Stunden frittieren, ausgedrückt durch die Steigung der Geraden, für die Rapsöle H, L und W am geringsten, während sie für das Olivenöl, nativ extra bzw. das Rapsöl G am größten war.

Hinsichtlich der Werte anderer Parameter zeigten die Foodoil Sensor Werte eine signifikante Korrelation mit Kenngrößen, die den Oxidationszustand der Öle beschrieben ($p < 0,05$). Die größte Korrelation zeigten die Foodoil Sensor Werte dabei mit den polaren Anteilen ($r = 0,9046$, Tab. 10) und den polymeren Triglyceriden ($r = 0,8855$, Tab. 10), aber auch mit der Dienabsorption ($r = 0,8095$, Tab. 10), Viskosität ($r = 0,7491$, Tab. 10), Oxidationsstabilität ($r = -0,7281$; Tab. 10) und dem Tocopherolgehalt ($r = -0,6028$) lag eine signifikante Korrelation vor ($p < 0,05$).

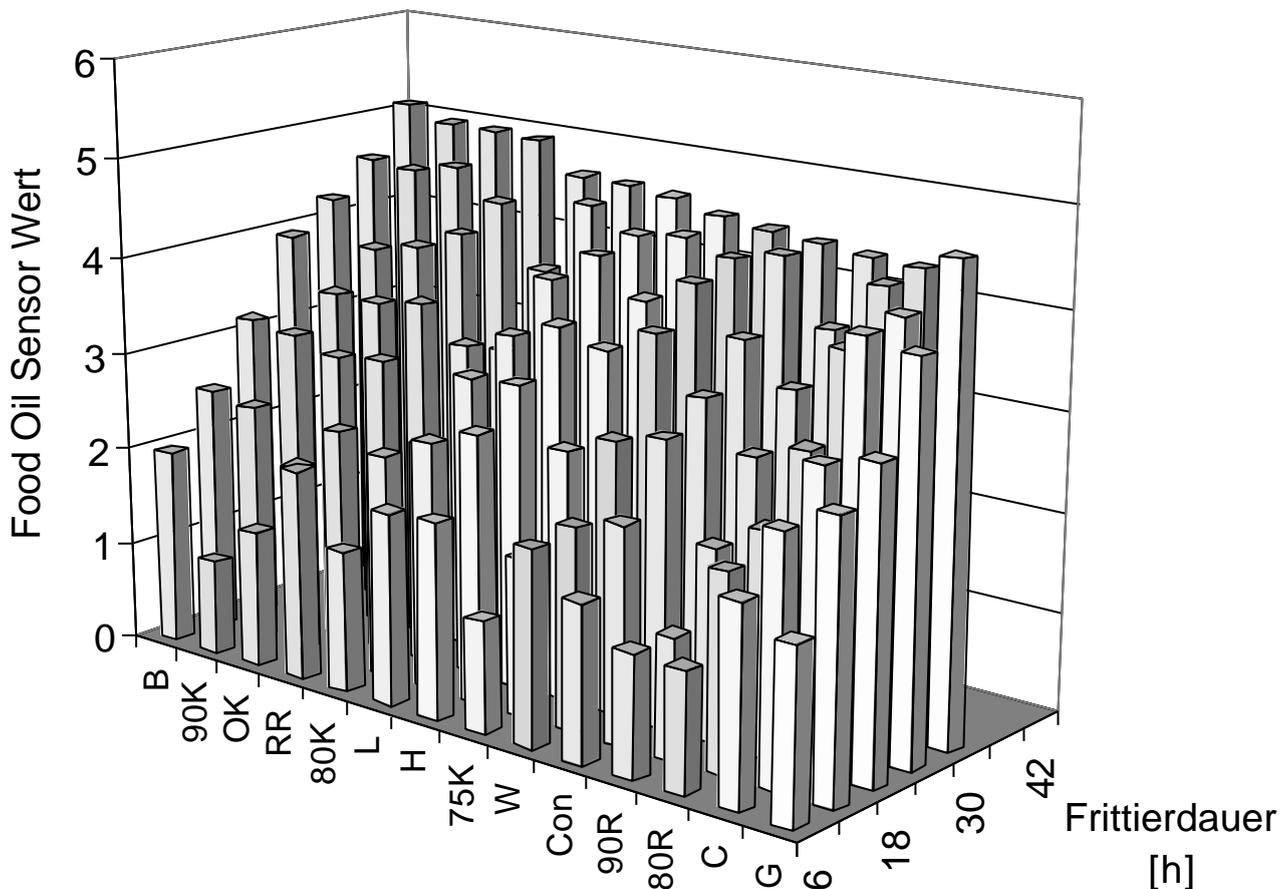


Abb. 18: Zunahme der Foodoil Sensor Werte während des Frittierens
Increase of Foodoil sensor values during deep-fat frying

3.2.14. Sensorische Beurteilung der gebrauchten Frittieröle

Das wichtigste Kriterium zur Beurteilung der Verzehrfähigkeit von Speiseölen, aber auch zur Beurteilung von gebrauchten Frittierfetten und -ölen ist der sensorische Eindruck. Wird ein Frittieröl auf Grund des sensorischen Eindruckes als nicht mehr verzehrfähig beurteilt, so ist eine weitere Verwendung nicht mehr möglich, auch wenn die chemischen und physikalischen Parameter eine Verzehrfähigkeit noch zulassen würden.

Alle kaltgepressten Öle wiesen zu Beginn der Untersuchungen einen arteigenen Geruch und Geschmack auf, der für die entsprechende Ölsorte typisch war, wohingegen die raffinierten Öle einen neutralen Geruch und Geschmack zeigten. Mit fortschreitender Frittierdauer nahm der ursprüngliche sensorische Eindruck der kaltgepressten Öle schnell ab und bereits nach maximal 12 h Frittierdauer waren die sortentypischen Aromakomponenten bei keinem der kaltgepressten Öle mehr wahrnehmbar. Sowohl bei den kaltgepressten als auch bei den raffinierten Ölen traten dann verstärkt Aromakomponenten in den Vordergrund, die auf einen zunehmenden Oxidationsprozess hindeuteten, bis die Öle als nicht mehr verzehrfähig beurteilt werden musste. Dies waren vor allem ein brandiger und ranziger Geruch, sowie ein kratziger und ranziger Geschmack.

Bei den kaltgepressten Rapsölen L und H, aber auch bei dem raffinierten Rapsöl bildete sich direkt zu Beginn des Frittierens ein fischiger Geruch und Geschmack aus. Während dieser sensorische Eindruck bei dem Rapsöl H nach 12 h Frittieren nicht mehr wahrnehmbar war, blieb dieses Aroma bei den beiden anderen Ölen erhalten, so dass diese Öle zum Frittieren von Kartoffeln nicht geeignet waren.

Der Grund für die Entwicklung eines solchen Aromas konnte in der vorliegenden Untersuchung nicht geklärt werden. In der Literatur gibt es aber Hinweise darauf, dass die Verwendung von Ölen mit höheren Gehalten an Linolensäure, wie dies bei Rapsöl der Fall ist, während des Frittierens von Kartoffeln zu einem fischigen Aroma führen kann (Mounts et al., 1994; Mounts et al., 1994). Dies erklärt allerdings nicht, warum das fischige Aroma bei einigen Rapsölen festgestellt wurde, während es bei anderen Ölen nicht nachgewiesen werden konnte. Ein anderer Grund könnten schwefelhaltige Verbindungen sein, die bei der Ölgewinnung in das Öl übergehen und dann während des Frittierens zu fischigen Aromakomponenten umgesetzt werden.

In Tabelle 7 ist zusammengestellt nach welcher Frittierdauer die verschiedenen Öle als nicht mehr verzehrfähig beurteilt wurden. Bei HOSO 75K und HOSO 90R, aber auch bei den Rapsölen C und G war bereits nach einer Frittierdauer von 18 h ein deutliches ranziges Aroma feststellbar. Die anderen Öle mussten dann spätestens nach 36 h (HOSO 80R) auf Grund des sensorischen Eindruckes als nicht mehr verzehrfähig eingestuft werden. Bei den Rapsölen schnitt das Öl B am Besten ab. Auf Grund des sensorischen Eindruckes war es erst nach 30 h nicht mehr einsetzbar. Ebenso lange zu verwenden war das kaltgepresste Olivenöl.

Tab. 7: Frittierdauer nach der die untersuchten Frittieröle auf Grund des sensorischen Eindrucks als nicht mehr verzehrfähig eingestuft werden mussten

Duration of deep-fat frying, until the oils have to be judged as inedible according to the sensory impression

Ölsorte	als nicht verzehrfähig beurteilt nach [h]
OK	30
75K	18
80K	24
80R	36
90K	30
90R	18
B	30
W	24
G	18
H	24
C	18
L	fischig
Con	24
RR	fischig

3.2.15. Sensorische Beurteilung der frittierten Kartoffeln

Neben der sensorischen Beurteilung der verwendeten Speiseöle ist auch die Beurteilung der äußeren Beschaffenheit sowie des sensorischen Eindrucks des gewonnenen Frittiergutes von großer Bedeutung. Sie stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Genusswert des Lebensmittels und sind letztendlich für den Erfolg oder Misserfolg des Produktes ausschlaggebend. Daher sollte das Produkt so hergestellt sein, dass es möglichst viele Käufer anspricht. Der Verbraucher wird ein Lebensmittel unter anderem auf Grund der äußeren Beschaffenheit (Form, Farbe, Konsistenz) bevorzugen, ganz entscheidend ist aber vor allem der sensorische Eindruck von Geruch und Geschmack.

In der vorliegenden Untersuchung erfolgte diese Beurteilung der Kartoffeln nach dem Karlsruher Schema für Kartoffeln. Dabei wurden neben dem Geschmack des Frittiergutes auch die Farbe, die Kruste und das Innere der frittierten Kartoffel beurteilt. Die Ergebnisse dieser Beurteilung sind in den Abbildungen 19 – 22 zusammengefasst.

Betrachtet man zuerst den Geschmack der Pommes frites so deckt sich das Ergebnis mit der sensorischen Beurteilung der gebrauchten Frittieröle (Abb. 19; Tab. 7). Da die Kartoffeln während des Frittierens einen erheblichen Anteil an Öl aufnehmen bzw. bei der vorfrittierten Ware auch Öl zwischen Frittierbad und Kartoffeln ausgetauscht wird (13 – 19 %), übertrug sich der sensorische Eindruck der, mit zunehmender Frittierdauer durch die hohen Temperaturen oxidativ stark geschädigten Öle auf die frittierten Kartoffeln.

Zu Beginn des Frittierens hatte dieses Übergehen des sensorischen Eindrucks der Öle auf die frittierten Kartoffeln den Effekt, dass sich das arteigene, sortentypische Aroma der kaltgepressten Öle in den frittierten Kartoffeln wieder fand. Dies führte dazu, dass die Pommes frites einen angenehmen Geschmack nach Rapsöl, Sonnenblumenöl bzw. Olivenöl aufwies.

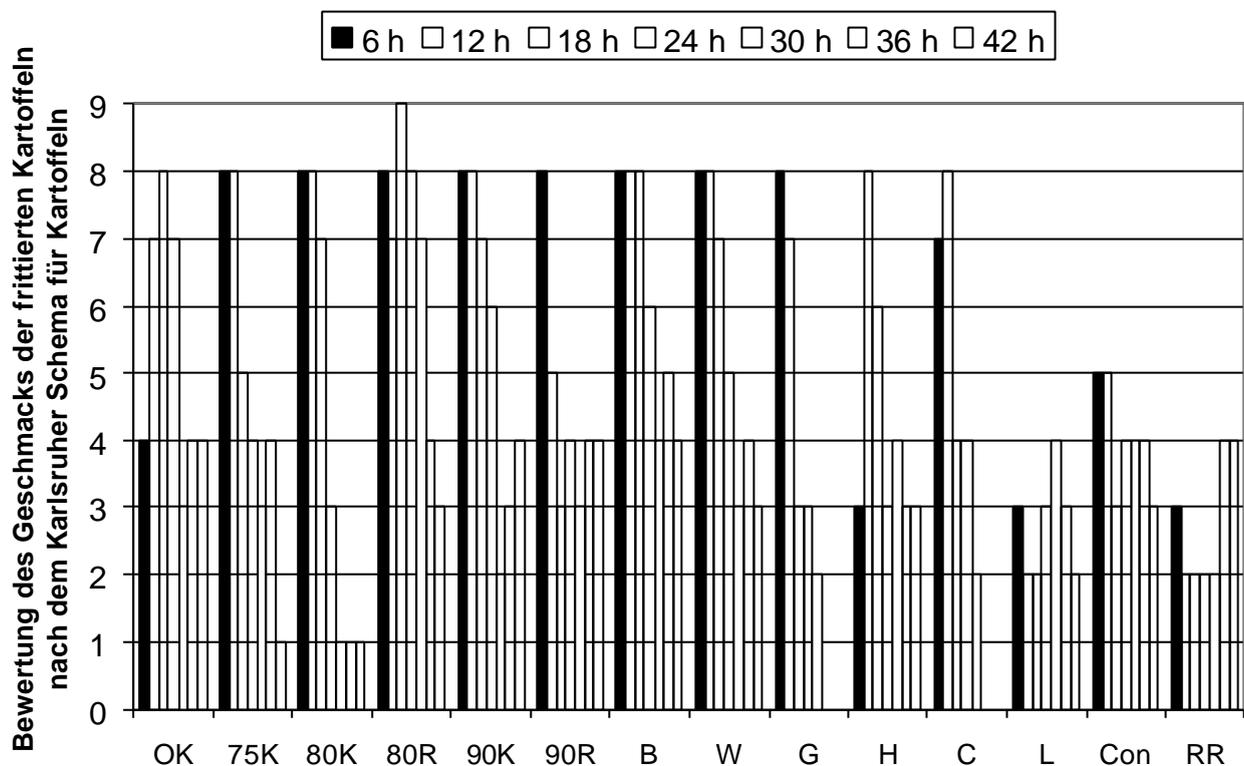


Abb. 19: Sensorische Beurteilung des Geschmacks der frittierten Kartoffeln

Sensory assessment of the taste of deep-fat fried potatoes

Mit fortschreitender Frittierdauer verschwand dieser sensorische Eindruck und es entwickelte sich zunächst ein neutraler Geschmack mit einem angenehmen Röst-Geruch. Der Geruch der Pommes frites nahm dann im weiteren Verlauf des Frittierens ranzige Aromakomponenten an und der Geschmack wurde bitter, brandig und ranzig und, auf Grund der größeren Aufnahme von Öl aus dem Frittierbad, ölig. Die in den kaltgepressten Rapsölen H und L sowie in dem raffinierten Rapsöl frittierten Kartoffeln wiesen direkt nach dem ersten Frittierdurchgang ein fischiges Aroma auf, das bei dem Rapsöl H nach 12 h Frittieren nicht mehr wahrnehmbar war.

Für die beiden anderen Rapsöle bedeutete dies, dass die frittierten Kartoffeln durchgängig mit mangelhaft bewertet werden mussten, da sie einen unangenehm fremdartigen Geschmack aufwiesen.

Insgesamt schlechter als die anderen Öle, ohne Ausbildung eines fischigen Aromas, wurde das kaltgepresste Rapsöl Con beurteilt, dessen Geschmack als beste Note lediglich ein mittelmäßig erhielt. Der Grund dafür lag in einer insgesamt rohen bzw. erdigen Geschmacksnote der frittierten Kartoffeln.

Bei dem Olivenöl, nativ extra fiel auf, dass die frittierten Kartoffeln zu Beginn der Untersuchungen gerade noch als ausreichend eingestuft werden konnten, während sich dann im Weiteren ein angenehmer Geschmack ausbildete, der zu einer deutlich höheren Bewertung führte.

Bei den Untersuchungen konnte kein Zusammenhang zwischen verschiedenen chemischen und physikalischen Merkmalen der untersuchten Öle und dem Geschmack der frittierten Kartoffeln festgestellt werden (Tab. 10). Keiner der untersuchten Parameter zeigte eine ausgeprägte Korrelation mit dem Geschmack.

Die Farbe der frittierten Kartoffeln ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung von der Frittierdauer, aber auch von der Sorte des verwendeten Öles unabhängig (Abb. 20). Auch wenn das Sonnenblumenöl K80 bei der Bewertung etwas höher lag als die anderen Öle, so wurden die frittierten Kartoffeln nahezu durchgängig unabhängig von der Frittierdauer und vom Frittiermedium gleich bewertet.

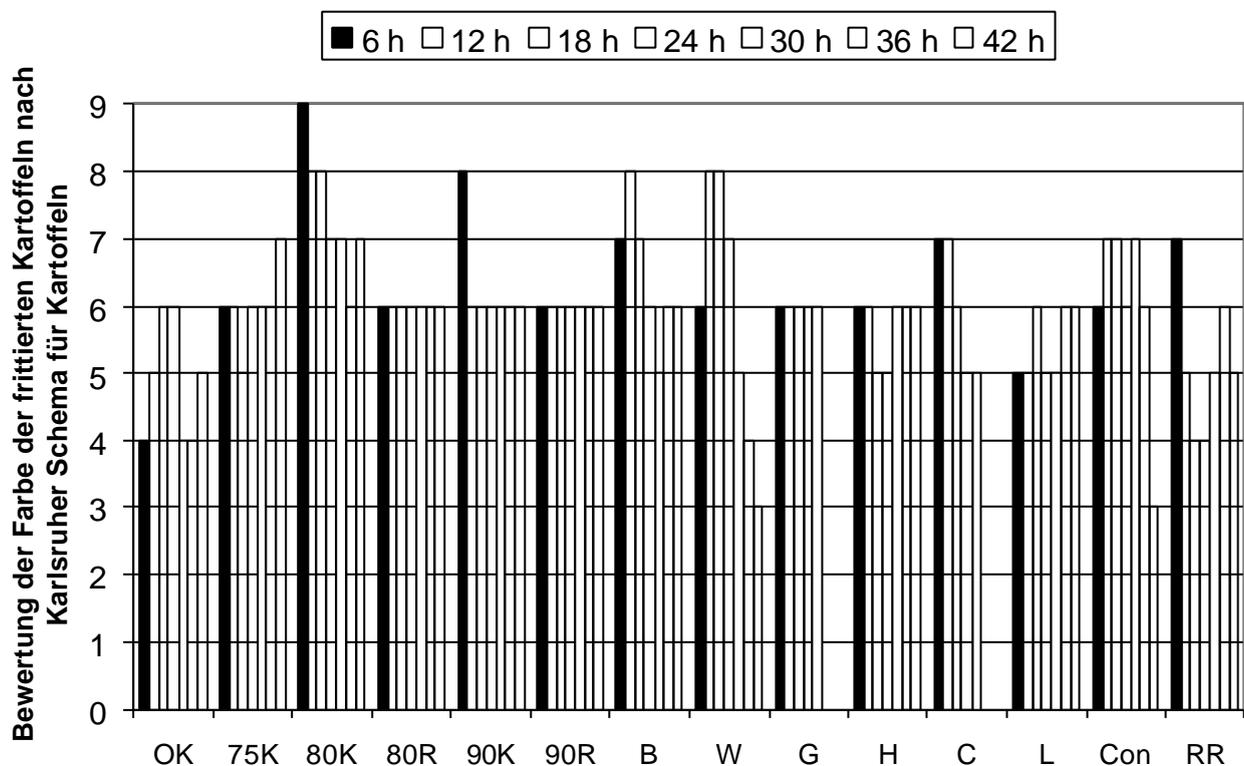


Abb. 20: Bewertung der Farbe der frittierten Kartoffeln

Assessment of the colour of deep-fat fried potatoes

Sowohl bei der Beurteilung der Kruste als auch bei der Beurteilung des Inneren der frittierten Kartoffeln zeigte sich eine negative Korrelation mit dem Gehalt der oligomeren Triglyceride (-0,5952 bzw. -0,5707; Tab. 10) sowie dem Gehalt der polaren Anteile (-0,5776 bzw. -0,551; Tab. 10) der verschiedenen Frittiermedien. D. h. mit fortschreitender Frittierdauer kam es zu einer Verschlechterung der frittierten Kartoffeln, die sich dadurch erklären lässt, dass auf Grund der steigenden Gehalte an Oxidationsprodukten im Öl von den frittierten Kartoffeln mehr Öl aufgenommen wurde. Dadurch kam es mit fortschreitender Frittierdauer zu immer schlechteren Frittierergebnissen.

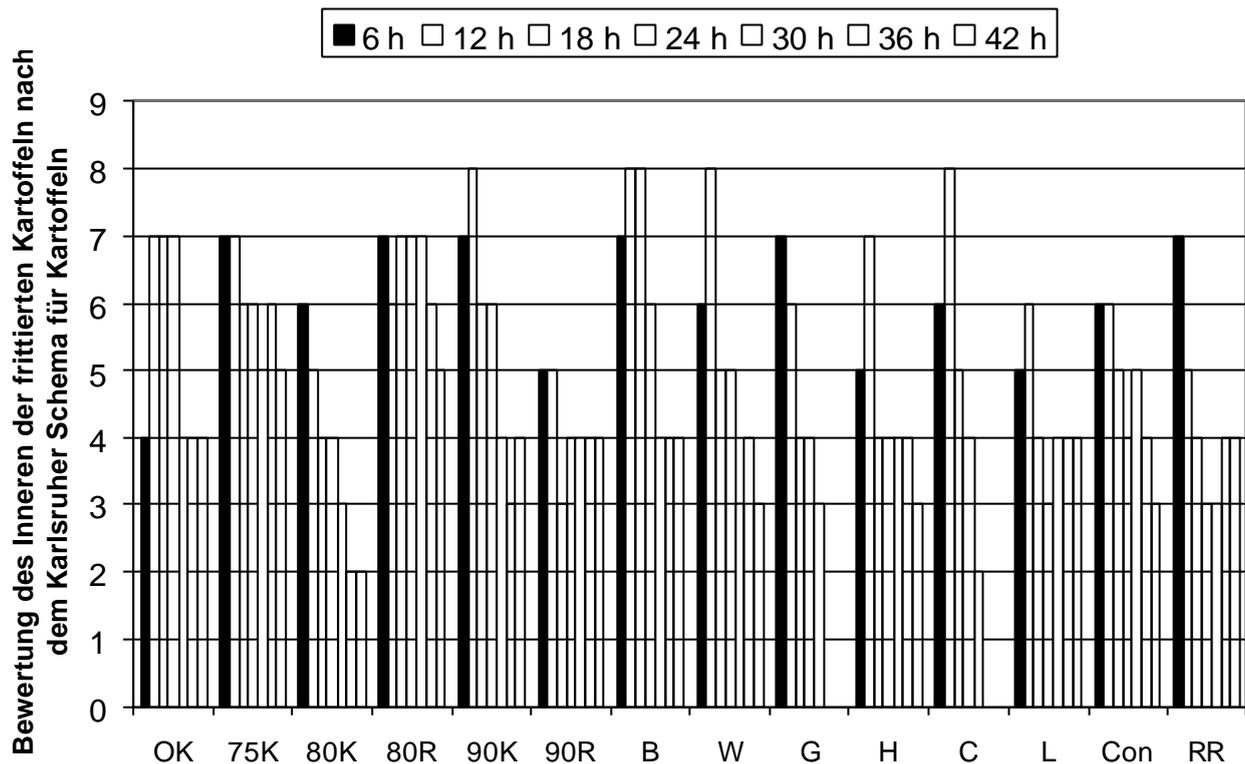


Abb. 21: Bewertung des Inneren der frittierten Kartoffeln
Assessment of the inner part of deep-fat fried potatoes

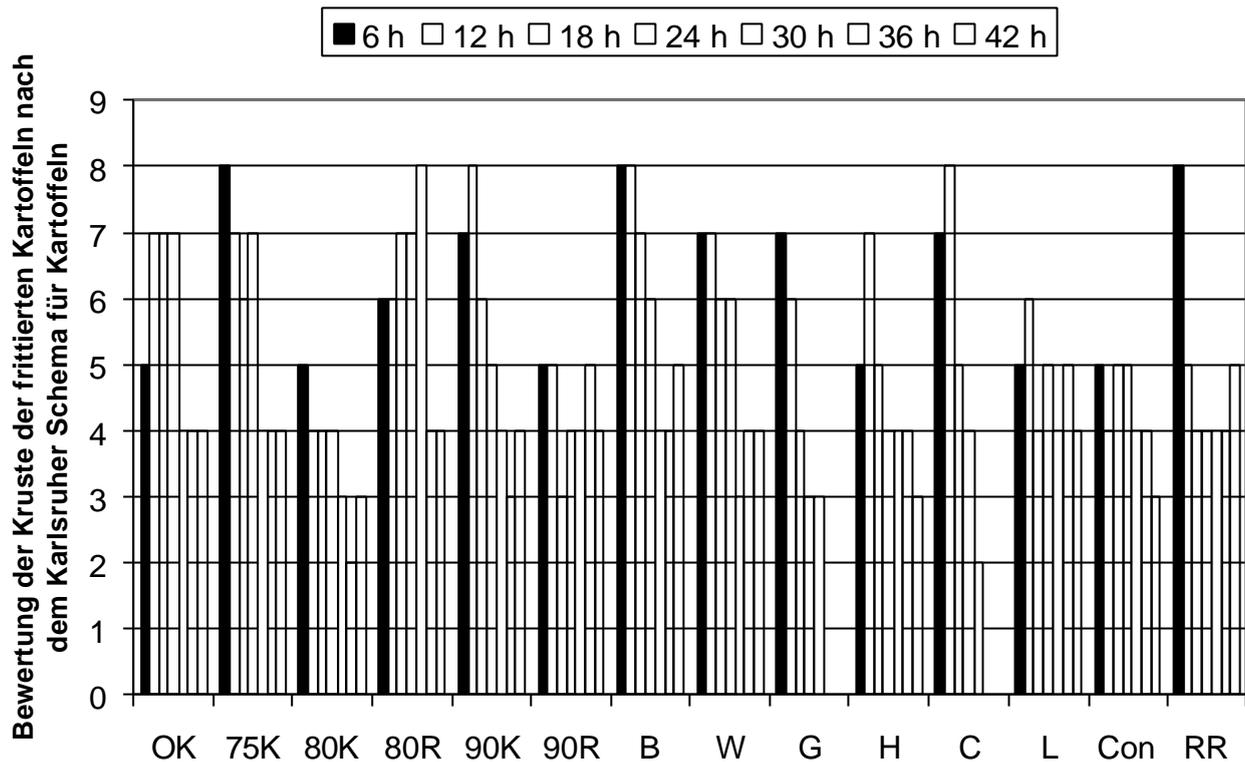


Abb. 22: Bewertung der Kruste der frittierten Kartoffeln

Assessment of the crust of deep-fat fried potatoes

3.2.16. Gesamtbeurteilung der Öle

Für die Gesamtbeurteilung der Öle wurden die in der Stellungnahme des ALS bzw. den Empfehlungen der DGF vorgegebenen Parameter herangezogen. Dazu wurden für die Öle bei den Parametern oligomere Triglyceride, polare Anteile, freie Fettsäuren und Sensorik des Öles Rangzahlen vergeben, entsprechend der Reihenfolge, wie die Öle bei dem jeweiligen Parameter abgeschnitten hatten, beginnend mit 1 für das beste Öl. Aus den vier Werten wurde für jedes Öl der Mittelwert gebildet. In Tabelle 8 ist die Zusammenfassung der entsprechenden Rangzahlen dargestellt.

Dieses Gesamtergebnis berücksichtigt wie schnell die Öle während der Untersuchungen die in der Stellungnahme des ALS bzw. den Empfehlungen der DGF vorgegebenen Grenzwerte für die entsprechenden Parameter überschritten. Mit Hilfe dieses Gesamtergebnisses lässt sich die Dauer der Eignung zum Frittieren der einzelnen Öle vergleichen, ohne eine Aussage treffen zu können, ob sie überhaupt zum Frittieren geeignet sind. Die generelle Eignung der Öle zum Frittieren ergibt sich aus der Betrachtung der Einzelergebnisse.

Tab. 8: Gesamtergebnis berechnet aus den Parametern oligomere Triglyceride, polare Anteile, freie Fettsäuren und Sensorik der Öle

Overall result, calculated from the oligomer triglycerides, polar compounds, free fatty acids and sensory of the oils

Ölsorte	PT	PA	FFS	Sensorik Öl	Gesamtergebnis
80R	6	1	4	1	3,0
W	1	5	8	5	4,8
90R	2	4	5	9	5,0
Con	3	6	6	5	5,0
80K	4	1	13	5	5,8
90K	5	7	11	2	6,3
H	7	12	2	5	6,5
B	9	9	7	2	6,8
RR	9	3	1	14	6,8
L	8	8	3	14	8,3
OK	13	11	9	2	8,8
G	11	14	10	9	11,0
75K	12	10	14	9	11,3
C	14	13	12	9	12,0

Abkürzungen: PT = oligomere Triglyceride; PA = polare Anteile; FFS = Freie Fettsäuren;

Nach der Zusammenfassung der vier wichtigsten Beurteilungskriterien zur Bewertung der Verzehrbarkeit von Frittierfetten und -ölen schnitt das raffinierte HO-Sonnenblumenöl 80 am besten ab, während das Rapsöl C die schlechteste Gesamtbeurteilung erhielt.

Aus dem Ergebnis der Beurteilungen ergibt sich eine mittlere Bewertung von 7,2. Dies bedeutet, dass das raffinierte HO-Sonnenblumenöl 80 hinsichtlich dieser Qualitätsparameter signifikant besser beurteilt wurde, als die anderen Öle, während die Rapsöle C und G, sowie das kaltgepresste Sonnenblumenöl 75 signifikant schlechter bei den Untersuchungen abschnitten ($p < 0,05$). Der Unterschied zwischen den anderen Ölen war nicht signifikant. Die Gesamtbeurteilung fiel für die HO-Sonnenblumenöle etwas besser aus als für die Rapsöle. Die Beurteilung für die kaltgepressten HO-Sonnenblumenöle etwas schlechter als die für die entsprechenden raffinierten Öle.

Die Gesamtbeurteilung der kaltgepressten Rapsöle erstreckte sich über Werte von 4,8 bis 12,0. Aus dieser großen Schwankungsbreite ergibt sich, dass die Dauer, die diese Öle zum Frittieren eingesetzt werden konnten sehr unterschiedlich war. Die große Schwankungsbreite bei den kaltgepressten Rapsölen zeigt aber auch, dass es

hinsichtlich der Ausgangsqualität dieser Öle große Unterschiede gibt, die sich in der Dauer der Verwendbarkeit niederschlägt.

Tab. 9: Standzeiten der untersuchten Öle, die sich aus dem Erreichen der Grenzwerte des jeweiligen Parameters ergeben

Duration of usability of the oils, which results from exceeding the limits of different parameters

	PT	PA	FFS	Sensorik Öl
OK	24	36	36	30
75K	30	36	0*	18
80K	36	>42	12	24
80R	36	>42	>42	36
90K	36	>42	30	30
90R	42	>42	>42	18
B	30	42	>42	30
W	42	>42	>42	24
G	30	30	30	18
H	36	30	>42	24
C	18	30	30	18
L	30	>42	>42	fischig
Con	42	>42	>42	24
RR	30	>42	>42	fischig

* Grenzwert war bereits vom Ausgangsöl überschritten

Betrachtet man die Standzeiten der unterschiedlichen Öle in der Fritteuse, d. h. die Zeiten bis zu denen die Öle als verzehrsfähig eingestuft werden konnten, so fällt auf, dass die Standzeiten sehr stark von dem jeweiligen Parameter abhingen, nach dem beurteilt wurde. Während zwischen dem Gehalt an oligomeren Triglyceriden und dem Anteil polarer Verbindungen eine große Korrelation bestand ($R = 0,9613$; Tab. 10), mussten die Öle nach den oligomeren Triglyceriden früher als nicht mehr verzehrsfähig eingestuft werden als nach den polaren Anteilen. Eine größere Übereinstimmung wurde zwischen den polaren Anteilen und dem Gehalt an freien Fettsäuren gefunden.

Alle Öle wurden bereits sensorisch als nicht mehr verzehrsfähig beurteilt, bevor die anderen Parameter die jeweiligen Grenzwerte erreicht hatten. Lediglich das Olivenöl, nativ extra erreichte den Grenzwert für die oligomeren Triglyceride, bevor es dann sensorisch als nicht mehr verzehrsfähig eingestuft wurde.

Aus der Beurteilung der physikalischen und chemischen Parameter ergibt sich, dass die Öle über einen bestimmten Zeitraum zum Frittieren eingesetzt werden können, bevor sie die in der Stellungnahme des ALS bzw. den Empfehlungen der DGF vorgegebenen Grenzwerte für polare Anteile, oligomere Triglyceride und Säurezahl überschritten haben oder sensorisch als nicht verzehrsfähig beurteilt werden müssen. Hinsichtlich der ernährungsphysiologischen Bewertung der gebrauchten Frittieröle wurden keine Untersuchungen durchgeführt.

Ergebnisse aus der Literatur zeigen aber, dass gebrauchte Frittieröle, mit denen unter normalen Bedingungen frittiert wurde keine negativen Effekte auf Labortier hervorriefen, die mit diesen Ölen gefüttert wurden (Morton, 1977; Varela, 1980). Andere Untersuchungen (Billek, 1992; Billek, 1985) zeigten, dass gebrauchte Frittierfette, die unter haushaltsüblichen Bedingungen nach guter Praxis verwendet wurden, keine bedenklichen Effekte auf die Gesundheit von Versuchstieren erzeugten. Bender (Bender, 1978) zeigte, wie die hier durchgeführte Untersuchung auch, dass der sensorische Eindruck wesentlich eher negativ beeinflusst wurde als andere Parameter zur Beurteilung der Verzehrsfähigkeit von Frittierfetten und -ölen, so dass das frittierte Lebensmittel lange bevor andere Veränderungen auftraten nicht mehr genießbar war.

Tab. 10: Korrelationen zwischen verschiedenen physikalischen, chemischen und sensorischen Merkmalen der untersuchten Öle und frittierten Kartoffeln

Correlation between different physical, chemical and sensory characteristic features of the oils and deep-fat fried potatoes

	Geschmack	Innen	FFS	PT	PA	Foodoil	Dienabs.	Viskosität	Rauchpunkt	POZ	Linolensäure	Ölsäure	Oxidationsstabilität	Tocopherole
Kruste	0,1314	0,3163	-0,2431	⁺ -0,5952	⁺ -0,5776	⁺ -0,6028	⁺ -0,5149	-0,4834	0,2046	-0,2113	0,0331	0,0532	0,3602	0,4464
Geschmack		0,2200	0,0442	0,1200	0,1823	0,2328	0,0703	0,1160	-0,2566	0,2170	-0,0866	0,1340	-0,2942	-0,2210
Innen			-0,1447	⁺ -0,5707	⁺ -0,5510	⁺ -0,5728	⁺ -0,5612	-0,3926	0,1389	-0,2734	-0,0149	0,1518	0,3752	0,4893
FFS				0,3163	0,3606	0,3562	0,0719	⁺ 0,5168	⁺ -0,7105	-0,1634	-0,3873	0,2548	-0,1017	-0,2419
PT					[*] 0,9613	[*] 0,8855	⁺ 0,7082	⁺ 0,7097	-0,3649	0,2704	-0,1131	-0,2475	⁺ -0,6680	⁺ -0,6038
PA						[*] 0,9046	⁺ 0,6948	⁺ 0,7196	-0,4186	0,2905	-0,1499	-0,1996	⁺ -0,6773	⁺ -0,6242
Foodoil							[*] 0,8095	⁺ 0,7491	-0,4695	0,3169	0,0081	-0,2880	⁺ -0,7281	⁺ -0,6616
Die nabs.								0,4567	-0,2518	0,2516	0,3706	⁺ -0,6143	⁺ -0,5669	⁺ -0,5304
Viskosität									-0,4391	0,2860	-0,3847	0,1292	-0,4995	⁺ -0,5723
Rauchpunkt										0,0551	0,0743	0,0493	0,2068	0,2895
POZ											-0,1282	-0,0666	-0,4475	-0,2903
Linolensäure												⁺ -0,7620	-0,1318	0,1894
Ölsäure													0,3470	0,1176
Oxidationsstabilität														⁺ 0,5940

Abkürzungen: Geschmack = Geschmack frittierte Kartoffeln; Innen = innerer Teil der frittierten Kartoffeln; FFS = freie Fettsäuren; PT = oligomere Triglyceride; PA = polare Anteile; Dienabs = Dienabsorption; POZ = Peroxidzahl; Linolensäure = Gehalt an Linolensäure [g/100 g]; Ölsäure = Gehalt an Ölsäure [g/100 g]; Tocopherole = Gehalt an Gesamttocopherolen [mg/100 g]

⁺ signifikant mit $p < 0,05$; ^{*} signifikant mit $p < 0,01$

4. Ausblick

Die vorliegende Untersuchung gibt Hinweise auf die Eignung von kaltgepressten Speiseölen zum Frittieren. Dabei ist ein kritischer Punkt der Untersuchung, dass insbesondere verschiedene Kennzahlen der frischen HO-Sonnenblumenöle darauf hindeuteten, dass es bereits vor Beginn der Frittierdurchgänge bei diesen Ölen zu einer oxidativen Schädigung gekommen war. Dadurch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die HO-Sonnenblumenöle möglicherweise etwas besser abgeschnitten hätten, wenn die Ausgangsöle nicht bereits eine Vorschädigung erfahren hätten. Aufgrund der Vielzahl der verschiedenen Kenngrößen, die während der Untersuchung erfasst wurden, ist aber nicht zu erwarten, dass das Ergebnis grundlegend anders ausfallen würde.

Es wäre aber dennoch zur Absicherung der vorliegenden Ergebnisse nützlich, einen solchen Frittierversuch mit kaltgepressten HO-Sonnenblumenölen und Rapsölen noch einmal durchzuführen, wobei die Pressung der Öle sowie deren Reinigung unter gleichen Bedingungen und möglichst zeitnah mit den Frittierversuchen durchgeführt werden sollte. Dabei sollte von erntefrischer Ware ausgegangen werden, die dann vor Ort im Labormaßstab gepresst und gereinigt wird. So können Unterschiede zwischen den Startbedingungen der Öle, die bei der vorliegenden Untersuchung zu einer leichten Verzerrung des Ergebnisses geführt haben könnten ausgeschlossen werden.

Ein wichtiger Aspekt beim Einsatz von Rapsöl zum Frittieren ist der fischige Geruch, der bei einigen der untersuchten Öle auftrat. Dieser Frage sollte dringend nachgegangen werden, um entsprechende Qualitätsparameter für die verwendeten Saaten festlegen zu können und somit das Auftreten dieses Geruches beim Frittieren zu vermeiden. Entsprechende Untersuchungen müssten in Zusammenarbeit mit Pflanzenzüchtern durchgeführt werden, die verschiedene Sorten zur Verfügung stellen können, um diese dann im Labormaßstab zu pressen und die Öle anschließend zu charakterisieren.

Danksagung

Der Autor dankt der UFOP e.V. für die finanzielle Unterstützung des Projektes (Nr. 528/011, „Verhalten von verschiedenen Speiseölen während des Frittierens“), Herrn Oliver Juchem, der im Rahmen seiner Diplomarbeit einen Teil der beschriebenen Arbeiten durchgeführt hat, sowie Frau Corinna Dahmen und Frau Julia Schröder für die Durchführung von Frittierversuchen und die analytische Bearbeitung des Untersuchungsmaterials.

5. Literaturangaben

- APARICIO, R., L. RODA, M. A. ALBI, F. GUTIÉRREZ, 1999: Effect of Various Compounds on Virgin Olive Oil Stability Measured by Rancimat. *J. Agric. Food Chem.* 47 4150-4155.
- AUGUSTIN, M. A., S. K. BERRY, 1983: Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm olein during heating and frying. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 60 1520-1522.
- ARBEITSKREIS LEBENSMITTELCHEMISCHER SACHVERSTÄNDIGER, 1991: Beurteilung von Frittierfett, *Bundesgesundhbl.* 34 (69).
- BALTES, W., 1989: *Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, S. 63-69, S. 135-140.
- BALZ, M., E. SCHULTE, H.-P. THIER, 1992: Trennung von Tocopherolen und Tocotrienolen durch HPLC. *Fat Sci. Technol.* 94 (6)209-213.
- BELITZ, H.-D., W. GROSCH, 1985: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, S. 169-173.
- BENDER, A., 1978: Lipids, in: *Food Processing and Nutrition*, Academic Press, S. 82-83.
- BILLEK, G., 1985: Heated fats in the diet, in: *The Role of Fats in Human Nutrition*, ed. F. B. Padley, U. Podmore und E. Horwood, Ellis Horwood, S. 163-171.
- BILLEK G., 1992: Die Veränderungen von Nahrungsfetten bei höheren Temperaturen. *Fat Sci. Technol.* 94 (5) 161-172.
- CONTINI, M., M. T. CARDARELLI, D. DE SANTIS, M. T. FRANGIPANE, G. ANELLI, 1997: Proposta di utilizzazione alimentare dell'olio di nocciola di sola pressione. Nota 2 - Valutazione della stabilità alla frittura. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 74 143-148.
- ELMADFA, I., K.-H. WAGNER, 1997: Vitamin E und Haltbarkeit von Pflanzenölen. *Fett/Lipid* 99 (7) 234-238.
- ERNÄHRUNGSBERICHT 2000 - Essen und Trinken 2000, 2000: Druckerei und Verlag Henrich GmbH.
- GERTZ, CH., S. KLOSTERMANN, S. P. KOCHHAR, 2000: Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102 (543-551).
- GROSCH, W., 1975: Ablauf und Analytik des oxydativen Fettverderbs. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 157 70-83.
- GUTIÉRREZ, R., GONZÁLES-QUIJANO, M. C. DOBARGANES, 1988: Analytical Procedures for the evaluation of Used Frying Fats, in: *Frying of Food: Principles changes, new approaches*, ed. G. Varela, A. E. Bender und I. D. Morton, VCH Publishers Ltd., S. 141-154.
- HADORN, H., K. ZÜRCHER, 1966a: Beurteilung von Speiseölen auf Grund des UV-Differenz-Spektrums. *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* 57 189-231.

- HADORN, H., K. ZÜRCHER, 1966b: Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptions-Analyse für die Beurteilung von Speiseölen. Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 57 27-43.
- HOLLÓ, J., J. PERÉDI, M. ERDÉLYI, Z. KOVÁCS, 1999: Comparative Study of the Inner Content and Utilization Parameters of Large-Scale (Refined) and Small-Scale (Cold-Pressed) Sunflower-Oils. Poster-Presentation on the 23rd World Congress and Exhibition of the International Society of Fat Research 3 - 7 Oct. Brighton.
- JUNKER, R., M. KRATZ, M. NEUFELD, M. ERREN, J. R. NOFER, H. SCHULTE, U. NOWAK-GOTTL, G. ASSMANN, U. WAHRBURG, 2001: Effects of diets containing olive oil, sunflower oil, or rapeseed oil on the hemostatic system. *Thrombosis and Haemostasis* 85 (2) 280-286.
- MELTON, S. L., S. JAFAR, D. SYKES, M.K. TRIGIANO, 1994: Review of Stability Measurements for Frying Oils and Fried Food Flavor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (12) 1301-1308.
- MORTON, I. D., 1977: Physical, chemical and biological changes related to different time- temperature combinations, in: *Physical, Chemical and Biological Changes in food Caused by Thermal Processing*, Applied Science Publishers, S. 135ff.
- MORTON, I. D., J. E. CHIDLEY, 1988: Methode and equipment in frying, in: *Frying of Food: Principles Changes, New Approaches*, ed. G. Varela, A. E. Bender und I. D Morton, VCH Publishers Ltd., S. 37-51.
- MOUNTS T. L., K. WARNER, G. R. LIST, 1994a: Performance Evaluation of Hexane-Extracted Oils from Genetically Modified Soybeans . *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 71 (2) 157-161.
- MOUNTS, T. L., K. WARNER, G. R. LIST, W. E. NEFF, R. F. WILSON, 1994b: Low-Linolenic Acid Soybean Oils - Alternatives to Frying Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 71 (5) 495-499.
- OLEJNIK, D., M. GOGOLEWSKI, M. NOGALA-KALUCKA, 1997: Isolation and some properties of plastochromanol-8. *Nahrung* 41 (2) 101-104.
- PANTZARIS, T. P., 1998: Comparison of monounsaturated and polyunsaturated oils in continuous frying. *Grasas y Aceites* 49 319-325.
- PANTZARIS, T. P., 1999: Palm Oil in Frying, in: *Frying of Food*, ed. D. Boskou und I. Elmadfa, Technomic Publishing Co. Inc, S. 223-252.
- PAPADOPOULOS, G., D. BOSKOU, 1991: Antioxidant Effect of Natural Phenols on Olive Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68 669-671.
- PERKINS, E. G., 1967: Formation of Non-Volatile Decomposition Products in Heated Fats and Oils. *Food Technol.* 21 611-616.
- POZO DÍEZ, R.M., T.A. MASOUD MUSA, M.C. PÉREZ CAMINO, M.C. DOBARGANESE, 1995: Intercambio lipídico durante la fritura de patatas prefritas congeladas en aceite de girasol alto oleico. *Grasas y Aceites* 46 (2) 85-91.
- PRECHT, D., J. MOLKENTIN, 1995: Trans fatty acids: Implications for health, analytical methods, incidence in edible fats and intake. *Die Nahrung* 39 (5/6) 343-374.

- PRECHT, D., J. MOLKENTIN, 2000: Recent trends in the fatty acid composition of German sunflower margarines, shortenings and cooking fats with emphasis on individual C16 : 1, C18 : 1, C18 : 2, C18 : 3 and C20 : 1 trans isomers. *Die Nahrung* 44 (4) 222-228.
- ROMERO, A., C. CUESTA, F. J. SÁNCHEZ-MUNIZ, 2000: Trans Fatty Acid -in Deep Fat Frying of Frozen Foods with Different Oils and Frying Modalities. *Nutrition Research* 20 599-608.
- STEVENSON, S. G., M. VAISEY-GENSER, N. A. M. ESKIN, 1984: Quality Control in the Use of Deep Frying Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (6) 1102-1108.
- TRAUTWEIN, E. A., D. RIECKHOFF, A. KUNATH-RAU, H. F. ERBERSDOBLER, 1999: Replacing saturated fat with PUFA-rich (sunflower oil) or MUFA-rich (rapeseed, olive and high-oleic sunflower oil) fats resulted in comparable hypocholesterolemic effects in cholesterol-fed hamsters. *Annals of Nutrition and Metabolism* 43 (3) 159-172.
- TSAKNIS, J., V. SPILIOTIS, ST. LALAS, V. GERGIS, V. DOURTOGLOU, 1999: Quality changes of *Moringa oleifera*, variety Mbololo of Kenya, seed oil during frying. *Grasas y Aceites* 50 37-48.
- TYAGI, V. K., A. K. VASISHTHA, 1996: Changes in the Characteristic and Composition of Oils During Deep-Fat Frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 499-506.
- VARELA G., 1980: Nutritional aspects of olive Oil in the frying process. Proceedings of the IIIrd International Congress on the Biological Value of Olive Oil, September 8-12, Chania, Crete, 385-402.