

# Analytische Verfahren zur Qualitätsbeurteilung von Fetten und Ölen

Dr. Christian Gertz

Chemisches Untersuchungsamt Hagen

# Leitsätze für Speiseöle und –fette

(vom 10.10.1997 i.d.F. vom 24.10.2001(BAnz. Nr.199 S.22325))

- **Begriffsbestimmung für Pflanzliche Fette und Öle:**
  - praktisch wasserfrei = Wassergehalt <0,05 %
  - Keine nennenswerte Gehalte an Cholesterin
    - Cholesterinfrei: (< 5 mg/100 g)
  - **Native Speiseöle (Abs. B1):**
    - Kein thermische Vorbehandlung (Rohware)
    - Pressen ohne Wärmezufuhr, schonende mechanische Verfahren
    - Enthalten keine Zusatzstoffe
  - **Nicht raffinierte (Abs. B2):**
    - Nur Dampfwäsche, keine Raffination
    - Enthalten keine Zusatzstoffe
  - **Raffinierte Speiseöle (Abs. B3):**
    - raffiniert

# Leitsätze für Speisefette und Speiseöle

<b>Verunreinigungen, unlösliche:</b>	<b>&lt;0,05 %</b>
<b>Flüchtige Stoffe bei 105 °C</b>	<b>&lt;0,2 %</b>
<b>Wassergehalt (<i>praktisch wasserfrei</i>)</b>	<b>&lt;0,05 %</b>

## **Sensorik (DGF C-II 1) und**

**Säurezahl** (mg KOH/g, DGF C-V 2)

**Peroxidzahl** (mVal; DGF C-VI 6a)

Native und nichtraffinierte Öle:

– Säurezahl	Max.	4
– Peroxidzahl	Max.	10

Raffinierte Öle:

– Säurezahl	Max.	0,6
– Peroxidzahl	Max.	5

# Allgemeine Qualitätsmerkmale

## Verwendungszweck:

- Farbe
- Sensorik
- Konsistenz (Schmelzpunkt, Viskosität, Brechungsindex)
- Identität - Inhaltsstoffe
- Oxidative Primärbelastung
- Kontaminanten (Pestizide, Schwermetalle)

# Merkmale für Salat- und Bratöle

## Salatöle

- Sensorische Eigenschaften
- Nutritive Eigenschaften
- Fettsäurezusammensetzung
  - Wenn „Transfettsäurefrei“ < 0,5 % Trans
  - Ohne Auslobung < 1,5 % Trans
  - Gehärtete Fette >0,5 % C18:1 trans
- Behandlungsverfahren
  - Dimere Triglyceride
    - » Nativ n.n. (= < 0,07 %)
    - » Nicht raffiniert > (0,07 % + 0,03 % Toleranz)

## Brat- und Frittieröle/fette

- Hitzestabilität
- Spritzverhalten

# Qualitätsmerkmale:

- **Analytik:**
  - Fettsäureverteilung (DGF C-VI 11, alkal.Umesterung)
  - Triglyceridverteilung (DGF C-VI 14, GC)
  - Tocopherolverteilung (DGF F-II 4a)
- **Zusammensetzung des Fettes:**
  - Nutritive Eigenschaften (*w*-3-Fettsäuren, CLA)
  - Transfettsäuregehalt (<1,5 %, besser <1 %)
  - Nachweis gehärteter Fette (C18:1 trans >0,5%)
  - Identität
  - Tokopherolgehalt (Vitamin E)

# Fettsäuremuster verschiedener Pflanzenöle

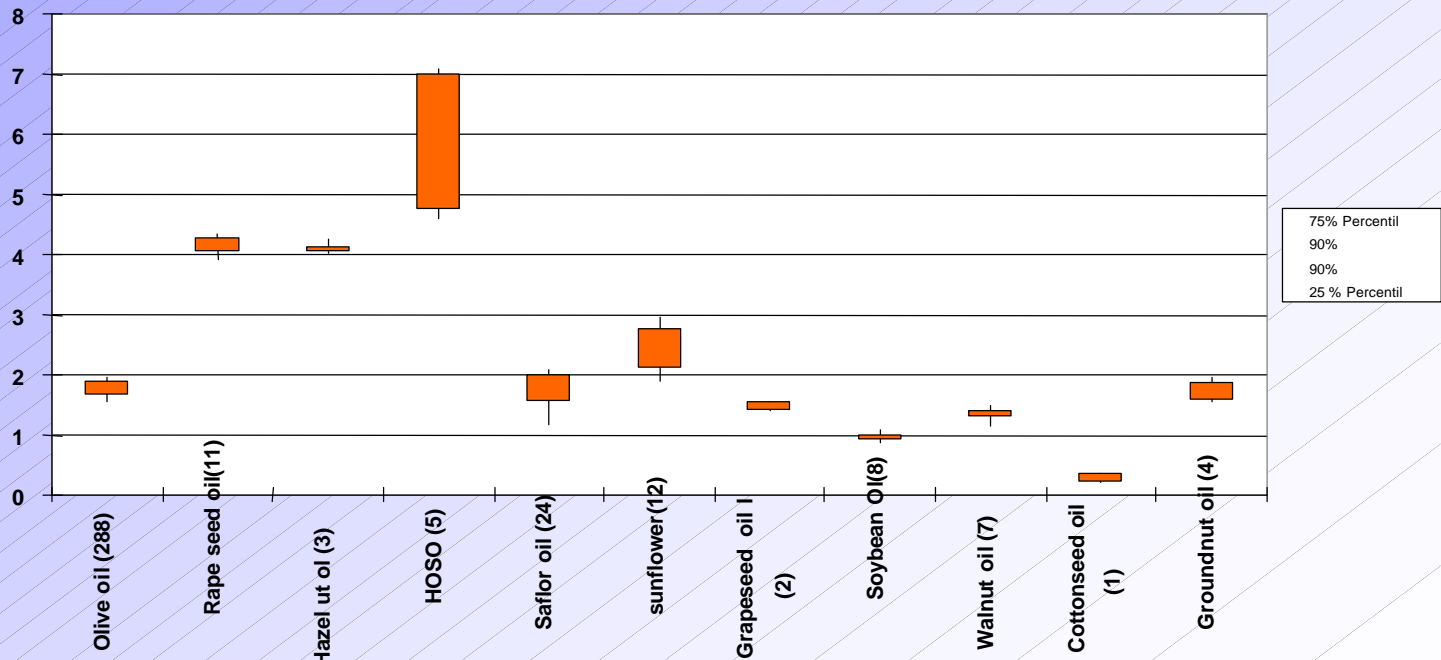
Vegetable Oil	C14:0	C16:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Olive Oil</b>	<b>0,0</b>	<b>10,7</b>	<b>74,1</b>	<b>6,9</b>	<b>0,7</b>
Pomace Oil	0,0	11,1	68,8	11,5	0,6
Hazelnut	0,0	5,1	79,9	10,0	0,2
High Oleic Rapeseed	0,0	3,3	69,4	16,4	2,2
HOSO	0,1	3,4	76,5	12,8	0,1
Almond Oil	0,0	5,8	63,6	23,8	0,4
Rapeseed Oil	0,0	4,4	60,0	18,4	<b>8,0</b>
Palmoil	1,0	<b>42,5</b>	37,9	9,2	0,0
Palmolein	1,0	<b>38,7</b>	41,4	11,3	0,1
Cotton Seed	0,6	21,3	16,8	54,6	0,3
Sesame Oil	0,0	9,0	38,1	43,2	1,1
Soyaoil	0,1	10,5	22,4	52,9	5,8
Rice Bran Oil	0,3	18,2	37,6	31,2	0,4
Corn Oil	0,0	10,3	30,3	53,9	0,7
Sunflower Oil	0,1	5,9	25,3	61,8	0,1
Safflower Oil	0,1	6,7	13,5	73,4	0,2

# Triglycerid-Muster verschiedener Öle

Vegetable Oil	PLP	POO	PLO	OOO	OLO	OLL	LLL	OOO/POO	OLO/PLO	OLL/LLL
<b>Olive Oil</b>	<b>0,9</b>	<b>22,8</b>	<b>5,4</b>	<b>40,6</b>	<b>9</b>	<b>1,3</b>	<b>0,1</b>	<b>1,75</b>	<b>1,58</b>	<b>13,00</b>
Pomace Oil	1,4	20,5	7,7	32,3	12,3	2,8	0,5	1,58	1,60	<b>5,60</b>
Hazelnut	0,1	12,7	3,6	52,5	16,1	3,6	<b>0,5</b>	4,13	4,47	<b>7,20</b>
High Oleic Rapeseed	0,2	6,4	3,6	43,2	23,6	6,2	1,5	6,75	6,56	<b>4,13</b>
HOSO	0,1	8	1,7	55,9	8,1	4,6	3,1	6,99	4,76	<b>1,48</b>
Almond Oil	0,2	8,2	7,5	32,2	23,5	11,3	2,4	3,93	3,13	<b>4,71</b>
Rapeseed Oil	0,3	5,6	4,7	26,55	21,5	9,3	2,6	4,72	4,67	<b>3,58</b>
Palmoil	7,3	18,6	7,3	2,7	1,2	0,5	0,1	<b>0,15</b>	<b>0,16</b>	<b>5,00</b>
Palmolein	9,3	20,9	9,5	3,1	1,5	0,5	<b>0,1</b>	<b>0,15</b>	<b>0,16</b>	<b>5,00</b>
Cotton Seed	12,1	2,7	14	1	3,7	10,4	13,1	0,37	0,26	<b>0,79</b>
Sesame Oil	1,7	5,9	9,6	9,9	15,2	<b>17,3</b>	<b>10</b>	1,68	1,58	<b>1,73</b>
Soyaoil	2,9	3,2	10,4	3,1	8,2	<b>17,5</b>	<b>19,3</b>	0,97	0,79	<b>0,91</b>
Rice Bran Oil	6,4	10,8	16,5	7,5	12,1	<b>9,9</b>	<b>4,1</b>	0,69	0,73	<b>2,41</b>
Corn Oil	2,3	3,7	11,2	4,5	12,7	<b>22,4</b>	<b>17,1</b>	1,22	1,13	<b>1,31</b>
Sunflower Oil	1	1,7	6,45	3,55	10,25	<b>26,4</b>	<b>23,6</b>	2,19	1,65	<b>1,12</b>
Safflower Oil	1	1,1	4,8	1,8	3,65	<b>16,9</b>	<b>43,25</b>	1,64	0,76	<b>0,39</b>

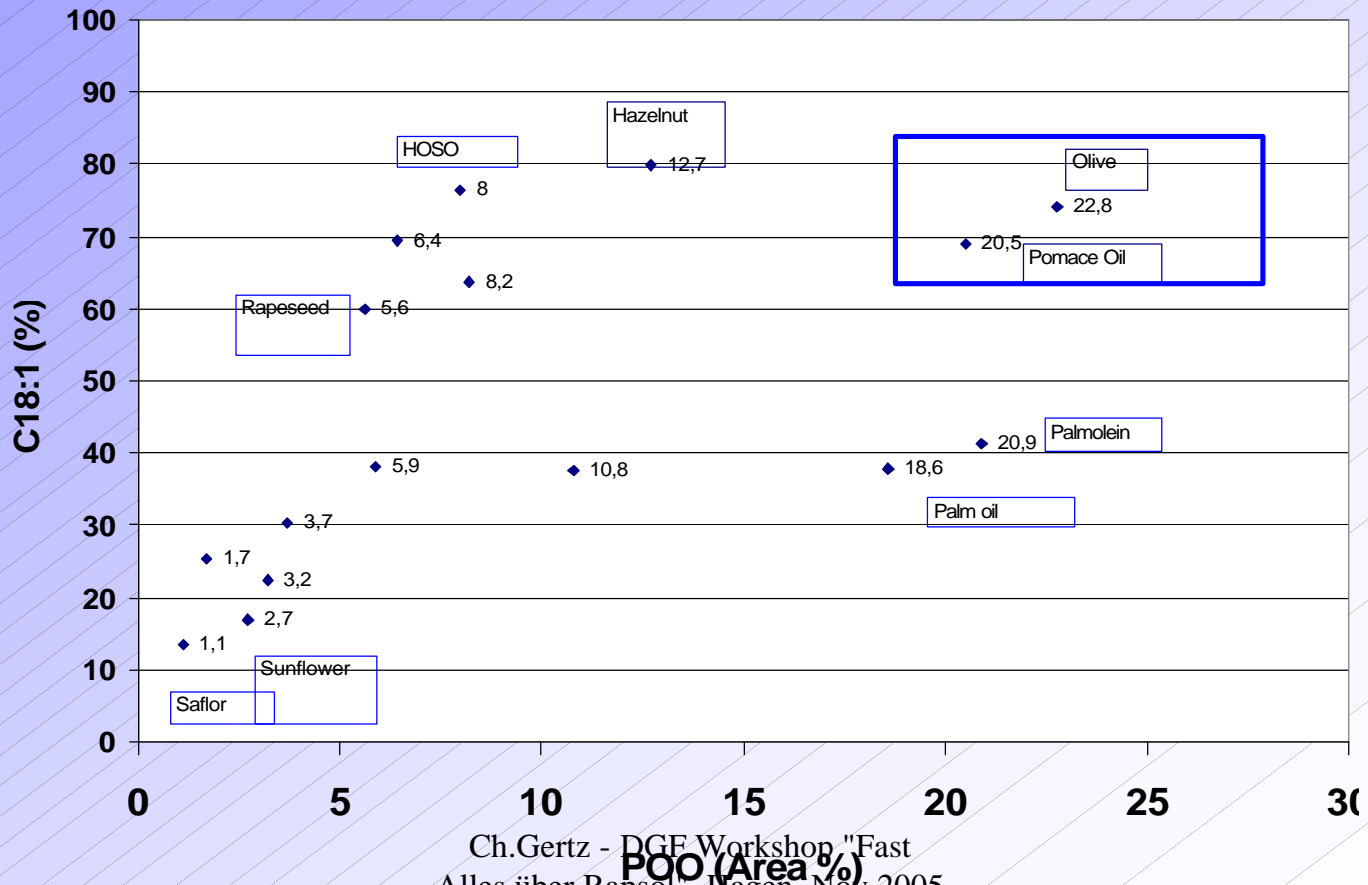


# OOO/P00-Triglycerid-Verhältnis verschiedener pflanzlicher Öle

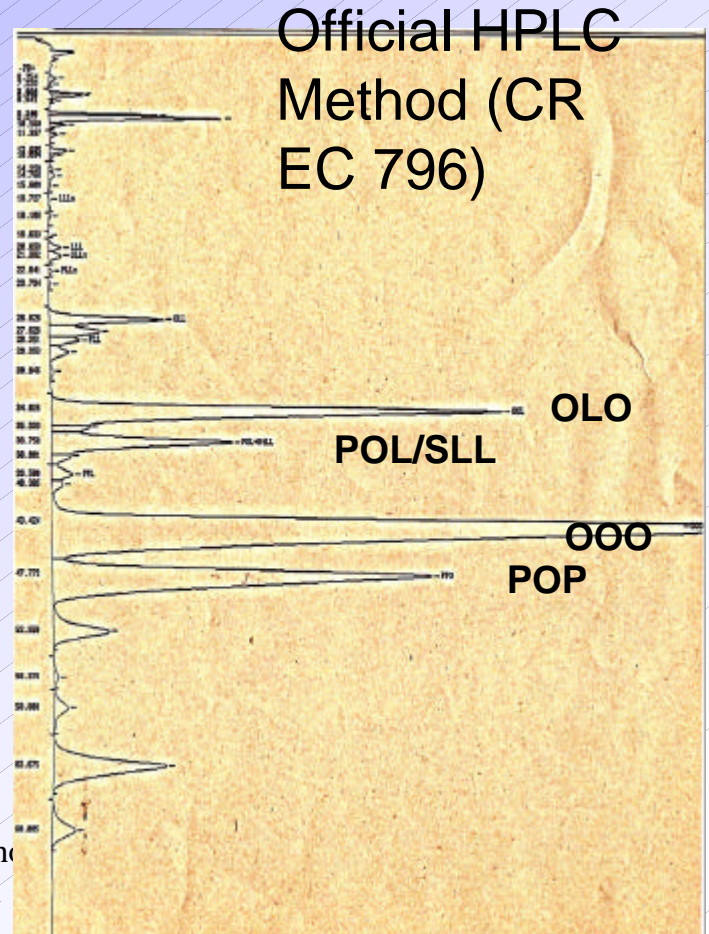
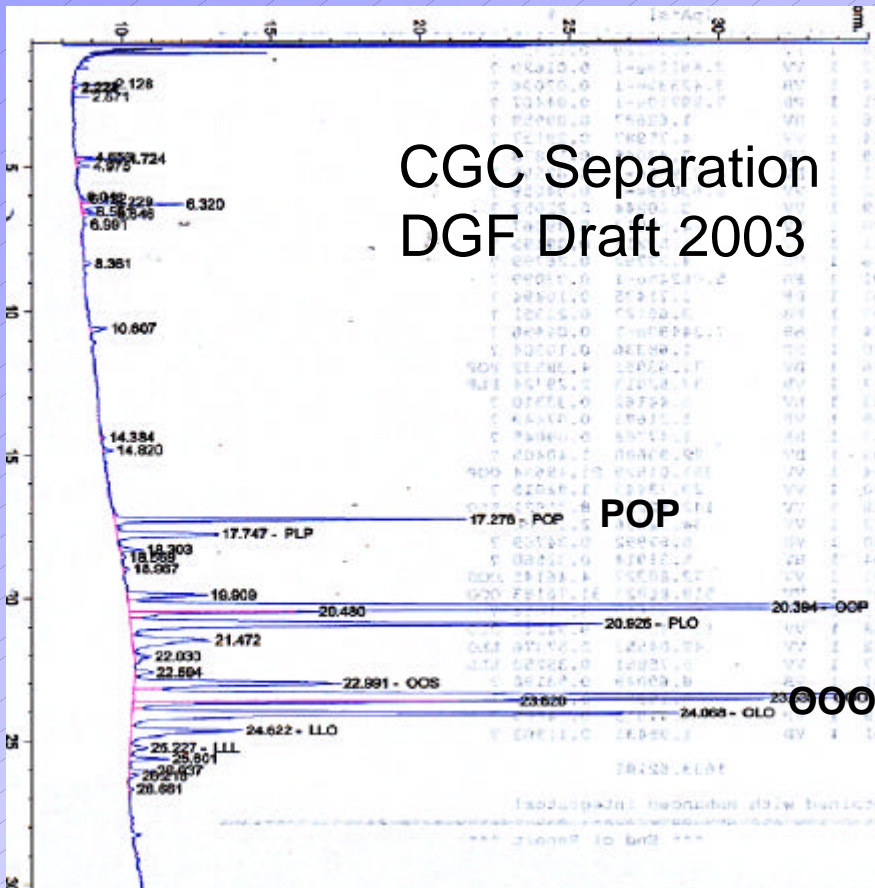


Ch.Gertz - DGF Workshop "Fast  
Alles über Rapsöl", Hagen Nov 2005

# C18:1 und POO –Verhältnis in pflanzlichen Ölen



# HPLC and CGC Trennung der Triglyceride



# Höchstgehalt für bestimmte Kontaminanten (VO(EG) 466)

- **Mycotoxine (Erdnüsse, Mais, Milch, Getreide, Rosinen, u.a.)**
- Nitrat (Spinat, u.a.)
- Blei, Cadmium (Milch, Fleisch, Sojabohnen)
- Quecksilber (Fischerzeugnisse, Fische)
- 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD) (Sojasoße)
- **Dioxine (Fleisch, Milch, Öle und Fette)**
  - **Pflanzliches Öl: 0,75 pg WHO-PCDD**
  - **Fischöl 2 pg WHO-PCDD**
- **Benzo(a)pyren 2,0 µg/kg (Fette und Öle)**

# Schwermetalle (mg/kg)

	Fe	Cu	As	Pb
Raffinat	Codex <2,5 (Deutschl. <1)	0,1 (0)	0,1 (0)	0,1 (0)
Native Öle/ Kaltgepresst	5,0	0,4	0,1	0,1

# Kontaminanten aus vorherigen Ladungen

- Richtlinie 96/3/EG, 2003/121/EG; 2004/4/EG:
  - Annehmbar:
    - Trinkwasser, Öle und Fette, Aceton, Butylacetat, Ethanol, epoxidiertes Sojaöl, verschiedene Fettsäuremethylester, Essigsäureanhydrid, Propyltetramer, Propylalkohol, Natriumsilicat, ....
  - Nicht annehmbar:
    - Cyclohexanol, 2,3-Butandiol, iso-Butanol, Nonan
  - Vorübergehend annehmbar:
    - Iso-Decanol, iso-Nonanol, iso-Octanol, Montanwachs, Paraffinwachs

# Weichmacher

- Orientierende Werte für Phthalate und Adipate des Bundesverbandes für Naturkost Naturwaren:
  - DEHP: 6 mg/kg
  - DIDP/DINP: 10 mg/kg
  - BBP 10 mg/kg
  - Andere (jeweils) 10 mg/kg
- Stellungnahme des BFR v. 23.9.2005:
  - Gefahr der Überschreitung der tolerierbaren Aufnahmemenge bereits bei geringen Verzehrsmengen (TDI (DIDP=Diisodecylphthalat: 0,05-0,15mg/kg )

# Prüfung auf mögliche Additive, die nicht in der EU erlaubt sind

- Codex Stan 210-1999:
  - TBHQ 120 mg/kg
  - Dilaurylthiopropionat 200 mg/kg
  - Isopropylcitrat 100 mg/kg



# Oxidative Belastung von Pflanzenölen/-fette

		Codex	Leitsätze
Säurezahl (mg KOH)/ g) DGF-C-V2	Native Öle	4 (Palmöl: 10)	4
	Raffinat	0,6	0,6
Peroxidzahl (meq O2/kg) DGF-C-VI 6a	Native Öle	15	10
	Raffinat	10	5
Anisidinzahl	Native Öle	<10	
DGF-C-VI 6e	Raffinat	<4	
Totox	Native Öle	<20	
	Raffinat	<10	

# Eignung von Frittierölen

- Oxidations- und Hitzestabilität (Rancimat, OSET)
- Ölverbrauch (Turn-over)
- Frittierbedingungen
- Produktqualität, Haltbarkeit, Aussehen
- Gesundheitliche Aspekte
- Handling
- Kosten

# Spezifikationen für ein optimales Frittieröl /- fett

• Geschmack/Aroma	Neutral
• FFA	<0,1 %
• Monoglyceride	<0,4 %
• Peroxidzahl	<2,0
• Anisidinzahl	<4,0
• Phosphor (mg/kg)	<1,0
• Eisen (mg/kg)	<0,5
• Oxidationsstabilität (Rancimat)	hoch
• Hitzestabilität (OSET)	hoch

# Hitzestabilitätstests

## Sauerstoffverbrauch

Oxygen Bomb  
(Oxipress™)

Oxidograph™

Sylvester Test

## Oxidationsprodukte

Schaal Oven Test

Swift Test

(Active Oxygen Method  
(AOM) )

Rancimat (Conductivity)

Oxidative Stability Index  
(OSI)

# OSET-Test

(Lit.:C.Gertz, EJLST 102 (2000) 545-551; EJLST 106 (2004) 736-746)

**20 g Pflanzenöl** in ein Glasrohr (40 mm Durchmesser, 150 mm hoch)

**1.0 g Kieselgel** (10 % Wasser)

12 h bei RT, gelegentlich  
Schütteln

2 h bei **170 °C**

50 mg in 1 ml THF; GPC (**HPLC**) der  
dimere Triglyceride

**OSET = 100 / PTG (%)**

Ch.Gertz - DGF Workshop "Fast  
Alles über Rapsöl", Hagen Nov 2005

# Oxidationsgrad-Hitzestabilität

<b>Sonnenblumenöl</b>	<b>TOTOX ( AnZ + 2*POZ)</b>	<b>OSET</b>
Sonnenblumenöl. raffiniert	4	29
Sonnenblumenöl. raffiniert	15	22
Sonnenblumenöl. raffiniert	24	15
Sonnenblumenöl. Nicht raffiniert	5	35

# Erfassen des Grades des Fettverderbs im Labor

## Oxidative Veränderungen:

Peroxidzahl, Anisidinzahl, Thiobarbitursäurezahl,  
Carbonylzahl, Swift-Test, UV-Absorption, ffa

## Thermische und thermisch-oxidative Veränderungen (Frittieren):

Universell:                      Polaren Anteile  
   Polymeren Triglyceride

# Auswahl von Prüfverfahren

- **gemäß DIN EN ISO /IEC 17025 (Abs. 5.4.2)**

(Art 3 Abs. 1 Richtlinie 93/99/EWG vom 29.10.2004 über zusätzliche Maßnahmen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung /Abl.EG Nr. L290 S.14) , GMinBl. G3191 A v.20.12.2004)

- Vorzugsweise nationale oder internationale Normen
- Verfahren, die *„entweder in internationalen, regionalen oder nationalen Normen oder technischen Organisationen oder in einschlägigen wissenschaftlichen Texten oder Zeitschriften veröffentlicht wurden „*
- *„Verfahren, die das Laboratorium entwickelt oder übernommen hat, dürfen verwendet werden, wenn sie für die vorgesehene Anwendung geeignet sind und validiert wurden“*



# Analytische Kriterien für Analysenverfahren

- DIN EN ISO/IEC 17025, Abs. 5.4.4 i-k (Angaben zur Gültigkeit des Messergebnisses und zur Messunsicherheit (s.a. Richtlinie (EWG)20.12.1985 (L372/52):
  - **Spezifität**
  - **Genauigkeit, Präzision** (Wiederholgrenze, Vergleichgrenze)
  - **Nachweisgrenze**
  - **Empfindlichkeit**
  - **Ausführbarkeit und Anwendbarkeit**
  - **Andere Kriterien nach Bedarf ...“**

# Zusammenfassung

- **Untersuchungsverfahren:**
  - DGF-Einheitsmethoden
  - AOCS – Methoden
  - Nur standardisierte Verfahren
- **Auswahl der Parameter:**
  - Gesetzlichen Vorgaben
  - Verwendungszweck
  - Vorgeschichte der Rohstoffe