Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 66 (1975)

Heft: 2

Artikel: Qualitätsbeurteilung von Haselnusskernen

Autor: Zürcher, K. / Hadorn, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982674

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **66**, 191—224 (1975)
Eingegangen 26. Februar 1975. Angenommen 27. März 1975

Qualitätsbeurteilung von Haselnußkernen

K. Zürcher und *H. Hadorn*
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

In den letzten Jahren sind wiederholt große Schäden dadurch entstanden, daß sich Haselnußkerne während der Lagerung oder bei der technischen Verarbeitung nachteilig verändert haben. Dabei war die Art der Verderbnis keineswegs einheitlich. Gewisse Partien wurden nach dem Vermahlen stark bitter, in anderen wiederum machte sich ein unangenehmer Geruch und Geschmack bemerkbar. Auch ranzige Haselnüsse wurden angetroffen, was eindeutig auf eine Verderbnis des Fettes zurückzuführen ist. Haselnüsse werden in den Produktionsländern Italien, Spanien und der Türkei teils im Familienbetrieb, teils in größeren oder kleineren Plantagen angebaut, im Herbst geerntet und meistens in der Steinschale während einiger Zeit getrocknet. Vor dem Export werden die Schalen aufgeschlagen, die Haselnußkerne sortiert, eventuell weitergetrocknet und dann versandt. Nach den bisherigen Erfahrungen sind die Haselnüsse zur Zeit des Exportes noch nicht nachweisbar verdorben oder nachteilig verändert. Während der Lagerung in den Verbraucherländern erfolgt die Verderbnis oft schon nach relativ kurzer Zeit.

Das Ziel dieser Arbeit war es, analytische Methoden zu entwickeln, die es erlauben, die Qualität der Haselnüsse festzustellen und wenn möglich etwas über die Haltbarkeit vorauszusagen.

Literaturübersicht

Ueber die Lagerung von Haselnüssen und deren nachteilige Veränderungen haben wir nur wenige Arbeiten gefunden. Die Ursachen der Verderbnis und der Reaktionsablauf sind noch keineswegs völlig geklärt. Am Verpackungsinstitut in München sind praxisnahe Lagerungsversuche mit Haselnußkernen durchgeführt worden. *Rosemarie Radtke* (1) berichtet bereits 1965 über die Langzeitlagerung ungerösteter Haselnüsse bei + 1°, + 10°, + 20°C und relativen Feuchtigkeiten von 45% und 65%. Zur Qualitätsbeurteilung bestimmte sie den Wassergehalt sowie die Peroxidzahl und den Säuregrad des isolierten Fettes. Wichtigstes Kriterium war jedoch die Sinnenprüfung. Je nach Sorte und Lagerungsbedingungen erfolgte der Verderb unterschiedlich. Als lagerbeständigste Sorte erwies sich die italienische (echte runde Römer). Spanische Haselnüsse (Tarragoner) sind anfälliger auf Verderbnis.

1971 veröffentlichten *Radtke* und *Heiss* (2) eine weitere Arbeit über das Lagerverhalten von Haselnüssen türkischer Provenienz. Es wurden wiederum Lagerungsversuche unter verschiedenen Lagerbedingungen durchgeführt (10°C, 65% relative Feuchtigkeit und 10°C, 35% relative Feuchtigkeit in Luft). Zur Kontrolle wurde eine sogenannte Nullprobe bei — 20°C unter Stickstoff-Atmosphäre gelagert. Zur Bestimmung des Wassergehaltes und zur sensorischen Prüfung wurden durchgemahlene Nüsse verwendet. Die übrigen Kennzahlen wurden im «Oberflächenfett» der halbierten Kerne bestimmt. Die Gewinnung des Oeles geschah durch Schüttelextraktion (30 Min. in Dichlormethan). Diese Arbeitsweise erwies sich als vorteilhaft, weil sowohl der Luftsauerstoff als auch die Lipasen, welche nach obigen Autoren unterhalb der Samenschale angereichtert sind, hauptsächlich das Oberflächenfett angreifen. Im isolierten Oel wurden Peroxidzahl und Säurezahl bestimmt. Die Peroxidzahl stieg während der Lagerung nur unbedeutend an. Die Säurezahl war in einigen Fällen nach 7 Monate langer Lagerung deutlich erhöht.

Nach *Radtke* und *Heiss* bleibt die Keimfähigkeit von Haselnüssen, die in der Steinschale gelagert werden, bis zu 5 Jahren und länger erhalten. Das Zellgewebe ist mit Schutzmechanismen ausgerüstet, so daß ungeregelte enzymatische Reaktionen nicht ablaufen können. Enzyme und Substrat (z. B. Fett) kommen in der intakten Zelle nicht miteinander in Berührung. Erst unter den Bedingungen der Keimung (hoher Wassergehalt, Wärme) werden Lipasen aktiv, der Gehalt an freien Fettsäuren im extrahierten Oel steigt über 10% an.

Beim Aufschlagen der Haselnüsse und beim Entfernen der Steinschalen können die Haselnußkerne verletzt werden. An den beschädigten Stellen tritt Oel aus, dieses kommt mit Luftsauerstoff, Enzymen und Feuchtigkeit in Berührung, so daß nun unerwünschte chemische Reaktionen ablaufen können, die schließlich zur Verderbnis führen.

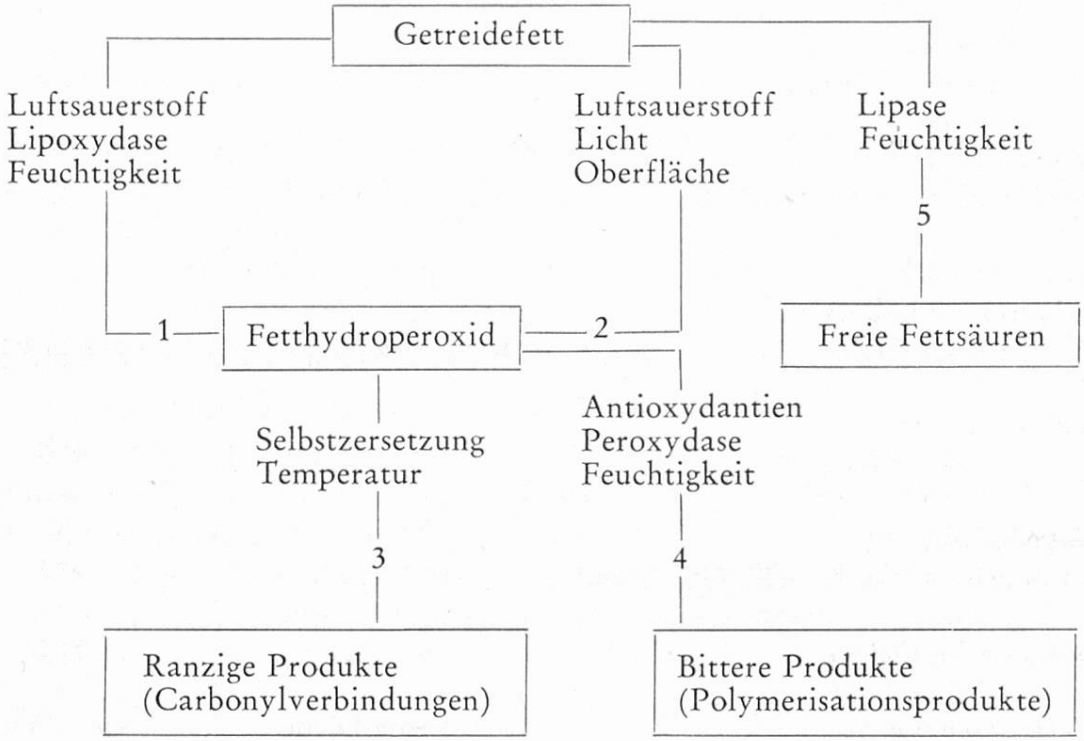
Barthel, Laskawy und *Grosch* (3) haben kürzlich Untersuchungen über den oxydativen Fettverderb von Haselnußkernen veröffentlicht. Einleitend erwähnen sie die Tatsache, daß Haselnußkerne ohne Fruchtschale (Steinschale) nur eine begrenzte Lagerstabilität aufweisen. Aus wirtschaftlichen Gründen werden die Fruchtschalen der Nüsse jedoch im Erzeugerland entfernt. Durch eine mechanische Schädigung des Kotyledonargewebes beim Transport z. B. durch Quetschung wird der Austritt des Nußöles und seine Verteilung auf der Oberfläche der Haselnußkerne gefördert; ein beschleunigter oxydativer Fettverderb ist die Folge. Durch Schüttelversuche wurden die Haselnußkerne einer künstlichen mechanischen Belastung ausgesetzt und nach bestimmten Zeiten das oberflächlich ausgetretene Oel mit Hexan eluiert und gravimetrisch bestimmt. Die türkischen Haselnüsse erwiesen sich als besonders empfindlich auf mechanische Beanspruchung.

Obige Autoren haben die bei der Fettverderbnis der Haselnüsse entstandenen flüchtigen Stoffe durch Entgasung bei 35°C im Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ Torr) und Kondensieren in einer Kühlfalle isoliert und chemisch identifiziert. Es handelte sich um gesättigte und ungesättigte Aldehyde mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Am geruchsintensivsten ist Octanal. Die Aromaschwelle liegt bei 0,04 ppm.

Ueber verschiedene Arten der Verderbnis

Wie aus den Untersuchungen anderer Autoren hervorgeht, ist das Verderben der Haselnüsse kein einfacher chemischer Vorgang. Es laufen verschiedenartige Reaktionen nebeneinander ab, und die Art der Verderbnis kann recht unterschiedlich sein.

Rothe und Mitarbeiter (4) geben ein anschauliches Schema der Fettveränderungen in Getreideprodukten. Neben autoxydativen Vorgängen spielen bei der Verderbnis der Getreideprodukte zweifellos auch enzymatische Vorgänge eine wichtige Rolle. Das Schema von *Rothe* und Mitarbeitern sieht wie folgt aus:



Es war naheliegend, dieses Reaktionsschema auch auf die Verderbnis der Haselnüsse zu übertragen. Wir haben zunächst geprüft, ob sich mittels dieser Hypothese, welche 5 verschiedene, teils ineinandergreifende Reaktionsabläufe vorsieht, alle an Haselnüssen beobachteten Veränderungen erklären lassen.

Als Untersuchungsmaterial standen uns neben frischen unverdorbenen Haselnüssen eine Anzahl ungefähr ein Jahr alte Beutel mit geraspelten, verdorbenen, muffigen und bitteren Haselnüssen zur Verfügung. Die farblosen, durchsichtigen Kunststoffbeutel waren für Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff durchlässig. Sie waren ca. 1 Jahr lang kühl gelagert worden.

In der Tabelle 1 haben wir die Eigenschaften und die chemischen Gehaltszahlen der verdorbenen, gemahlenen Haselnüsse angegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte (Schwankungsbreite) für unverdorbene Haselnüsse angegeben. Das aus den verdorbenen Haselnüssen isolierte Oel fällt vor allem durch seinen hohen Gehalt an freien Fettsäuren, eine stark verkürzte Induktionszeit und die positive Kreisreaktion auf.

Tabelle 1
Eigenschaften und chemische Gehaltszahlen von normalen und verdorbenen Haselnüssen

	Unverdorbene Handelsware (ganze Haselnußkerne)	Verdorbene, geraspelte Haselnüsse (ca. 1 Jahr alt)
Sinnenprüfung	normal, aromatisch	stark bitter, muffig, ungenießbar
Feuchtigkeitsgehalt		
in der Haselnußmasse %	3,2—8,1	4,1
in der fettfreien Substanz %	9—23	11,7
Fetthydroperoxide		
Peroxidzahl des isolierten Oeles	0—1,4	0,1
Ranzige Produkte (Carbonylverbindungen)		
Reaktion nach Kreis	negativ	stark positiv
Freie Fettsäuren		
(ffa)* ber. als Oelsäure %	0,1—0,3	9,9
Induktionszeit		
des isolierten Oeles bei 110°C in Stunden	10—29¼	4¾
Linolsäure im Oel %	6,2—20,5	21,0
UV-Differenzkurve	wenig Diene	viel Diene
Enzymaktivitäten		
Peroxydase	positiv	Spur
Lipase	positiv	schwach positiv
Lipoxydase	negativ	negativ
Urease	negativ	negativ
Phenolase	schwach positiv	Spur
Esterase	positiv	positiv
Reduktase	negativ	negativ

* ffa = free fatty acids

Es soll nun untersucht werden, ob in den verdorbenen Haselnüssen alle im Schema von *Rothe* und Mitarbeitern angegebenen Endprodukte und wenn möglich auch die Zwischenprodukte nachweisbar sind.

Enzymatische Oxydation des Fettes (Reaktionsablauf 1)

Unter dem Einfluß von Luftsauerstoff, Lipoxydase und Feuchtigkeit werden ungesättigte Fettsäuren in Hydroperoxide übergeführt. Hydroperoxide sind die ersten faßbaren Zwischenprodukte der Fettautoxydation. Da in Haselnüssen verschiedene Enzyme, unter anderem auch Oxydasen nachweisbar sind, liegt die enzymatische Autoxydation bei Gegenwart von Feuchtigkeit durchaus im Bereich des Möglichen. Die primär gebildeten Peroxide sind sehr reaktionsfreudig und führen zu weiteren Produkten des Fettverderbs. *Heimann* und *Schreier* (5, 6) haben in ihren Arbeiten über das «Lipoperoxidase»-System in Cerealien festgestellt, daß der Lipohydroperoxidabbau rascher erfolgt, als die Hydroperoxidbildung. Daher findet man nie stark erhöhte Peroxidzahlen.

Autoxydation des Fettes (Reaktionsablauf 2)

Durch Luftsauerstoff und Lichteinwirkung werden durch Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren ebenfalls Hydroperoxide gebildet. Diese Art der Fettverderbnis ist besonders bei raffinierten Fetten und Speiseölen gut bekannt und führt schließlich zu ranzigen Geschmacksstoffen.

Entstehung ranziger Produkte (Reaktionsablauf 3)

Durch Selbstzersetzung, welche durch Wärme beschleunigt wird, entstehen aus Hydroperoxiden ranzige Produkte. Dabei handelt es sich um geruchs- und geschmacktsintensive Carbonylverbindungen, wie beispielsweise Nonylaldehyd. Bei Haselnüssen wird dieser ranzige Geschmack gelegentlich beobachtet, wenn die Haselnußkerne äußerlich beschädigt sind und Oel austritt. Das in dünner Schicht dem Luftsauerstoff ausgesetzte Haselnußöl neigt zur Autoxydation und wird ranzig.

Bildung von Bitterstoffen (Reaktionsablauf 4)

Nach *Rothe* und Mitarbeiter sollen aus Hydroperoxiden durch Reaktion mit Antioxydantien unter Wirkung von Peroxydase und Feuchtigkeit bittere Polymerisationsprodukte entstehen. Diese Bitterstoffe konnten wir in zahlreichen verdorbenen Haselnüssen geschmacklich wahrnehmen. Ihre Entstehung nach obigem Schema ist in Haselnüssen durchaus möglich. Antioxydantien sind in Haselnüssen stets vorhanden, auch Peroxydase haben wir nachgewiesen. Feuchtigkeit ist in Haselnüssen oft in unzulässig hoher Menge vorhanden.

Entstehung freier Fettsäuren (Reaktionsablauf 5)

Durch Lipasen werden unter dem Einfluß von Feuchtigkeit aus Triglyceriden freie Fettsäuren abgespalten. Diese Veränderung ist analytisch leicht nachzuweisen, weil der Säuregrad des Oeles rasch ansteigt. Frische Haselnüsse enthalten nur Spuren von freien Fettsäuren. Bei normaler Handelsware schwankt der freie Fettsäuregehalt (ffa, berechnet in % Oelsäure) zwischen 0,1 und 1,4%. Bei verdorbener Ware haben wir im isolierten Haselnußöl bis zu 10% freie Fettsäuren

gefunden. In den gemahlenen Haselnüssen konnten regelmäßig die für diese Reaktion erforderlichen Enzyme wie Lipase und Esterase nachgewiesen werden.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß das von *Rothe* und Mitarbeitern aufgestellte Schema für das Verderben von Getreidefett auch auf Haselnüsse übertragen werden kann.

Methoden zur Qualitätskontrolle von Haselnüssen

Wir haben über 90 Proben von Haselnüssen aus Italien, Spanien und der Türkei nach den am Schluß dieser Arbeit mitgeteilten Methoden untersucht. Verschiedene Proben wurden selber in den Produktionsländern geerntet und wenige Tage später untersucht. Die meisten Proben sind uns von Exporteuren zur Verfügung gestellt worden. In der Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt. Wo Angaben über das Alter (Erntejahr) gemacht wurden, haben wir dieselben angegeben. Alle in der Tabelle 2 aufgeführten Analysen haben wir in unserem Laboratorium im Herbst 1974 möglichst bald nach dem Eintreffen der Muster durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten nach bereits bekannten Methoden. Zur Qualitätskontrolle der Haselnüsse haben wir neben den üblichen Bestimmungen wie Wassergehalt, Säuregrad und Peroxidzahl noch andere Methoden herangezogen, die sich in unserem Labor zur Beurteilung von Speiseölen bewährt haben. Es sind dies die gaschromatographische Fettsäurenverteilung, die Bestimmung der Induktionszeit (7, 8) und die Messung der UV-Absorption (9, 10), welche den Nachweis von konjugierten Dienen erlaubt (11). Um die beiden letzteren Werte zuverlässig bestimmen zu können, muß das Haselnußöl auf möglichst schonende Weise aus den Haselnußkernen gewonnen werden. Zur Isolierung des Oeles sind daher verschiedene Methoden überprüft worden. Wir haben die Haselnußkerne auch auf Rückstände von Insektiziden sowie auf ihren bakteriologisch hygienischen Zustand geprüft. Schließlich wurden die Haselnußkerne noch auf die Aktivität verschiedener Enzyme untersucht.

Im folgenden sollen die Methoden kurz beschrieben, einige Modellversuche besprochen und schließlich die Analysenresultate von 90 Haselnußmustern des Handels diskutiert werden.

Sinnenprüfung

Die Sinnenprüfung ist eines der wichtigsten Kriterien zur Qualitätsbeurteilung der Haselnüsse. Es ist jedoch schwierig, die Ergebnisse zahlenmäßig festzuhalten. *Radtke* und *Heiss* geben eine Notenskala von 1—5, wobei Haselnüsse mit Note 1 als sehr gut, solche mit Note 5 als verdorben gelten. Haselnüsse mit Note 3 liegen an der Grenze der Verkäuflichkeit.

Eine umfassende Beurteilung nach Aussehen und Geschmack ist recht umständlich. Es müssen aus einer guten Durchschnittsprobe mindestens 100 Haselnüsse einzeln beurteilt werden. Dabei wird zunächst die ganze Haselnuß beobachtet, ob sie Fehler oder Beschädigungen aufweist. Anschließend werden die

100 Haselnüsse halbiert und das Schnittbild beobachtet. Man unterscheidet einwandfreie Haselnüsse, marmorierte, solche mit braunen Herzen, sonstwie verfärbte oder schimmlige Haselnüsse. Eigentlich sollten die 100 Haselnüsse einzeln degustiert werden, was sehr zeitraubend ist. Einfacher ist es, die 100 halbierten Nüsse, nachdem ihr Aussehen beurteilt und notiert ist, durchzumahlen und die gemahlene Durchschnittsprobe zu kosten. Man unterscheidet gute aromatische Ware, geschmacklich neutrale, schimmlig-muffige, ranzige und bittere Ware.

Die von uns untersuchten frischen Haselnüsse erwiesen sich geschmacklich durchwegs als gut. Einige alte Proben wurden als mehr oder weniger verändert beurteilt. Auf Einzelheiten der Sinnenprüfung soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Im Rahmen einer Gemeinschaftsarbeit mit den Schokoladefabriken Lindt und Sprüngli und Chocolat Frey sind langfristige Lagerungsversuche geplant. Haselnüsse werden bei verschiedenen Temperaturen und relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und in gewissen Zeitabständen untersucht. Die Ergebnisse der Sinnenprüfung sollen erst in diesem Zusammenhang diskutiert werden.

Wassergehalt

Dieser schwankt bei der Handelsware innerhalb weiter Grenzen (3,0 bis 8,1%), was auf die Lagerbedingungen im Produktionsland zurückzuführen ist. Einzelne kleinere Proben sind möglicherweise auch auf dem Transport etwas ausgetrocknet. Nach Handelsusanz darf der Wassergehalt von Haselnußkernen 6% nicht übersteigen. Dieser Wert erscheint uns recht hoch, weil für den Ablauf enzymatischer Reaktionen, die zur Verderbnis führen können, der Wassergehalt in der fettfreien Masse berücksichtigt werden muß. Eine Haselnuß mit 65% Fett und 6% Wasser enthält in der fettfreien Substanz 17,1% Wasser. Aus der Getreidechemie ist bekannt, daß Mehle mit über 14% Wasser schlecht lagerfähig sind, weil die enzymatische Verderbnis rasch fortschreitet. Das dürfte vor allem für gemahlene Haselnüsse und zum Teil auch für Haselnußkerne gelten, da diese sehr oft leicht verletzt sind und das Oel mit den Enzymen in Berührung kommt. Vermutlich gibt es auch für Haselnüsse eine kritische Grenze für den Wassergehalt (bezogen auf fettfreie Masse), oberhalb welcher die enzymatische Verderbnis rasch verläuft und die Ware nicht mehr lagerfähig ist. Dies gilt für beschädigte Haselnußkerne und ganz besonders für geraspelte oder gemahlene Ware.

Isolierung des Haselnußöles

Zur Bestimmung der Induktionszeit und der UV-Absorption muß das Oel unter möglichst schonenden Bedingungen aus den Haselnüssen isoliert werden, damit es nicht schon während diesen Manipulationen geschädigt wird. Wir haben verschiedene Methoden wie Abpressen in der Kälte oder in der Wärme sowie einige Extraktionsmethoden, zum Teil auch unter Lichtausschluß, ausprobiert. An den aus einer guten Durchschnittsprobe von Haselnüssen auf verschiedene Arten gewonnenen Oelen wurde die Induktionszeit bestimmt. Die Resultate sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2 Untersuchung von Haselnüssen

Lauf.-Nr.	Herkunftsland Bezeichnung	Wasser %	ffa %	Untersuchung				
				Induktionszeit 110°C Std.	Diene E 1% 1 cm	Fettsäuren-		
						C_{16}	$C_{16:1}$	C_{18}
	Spanische selbst geerntet 1974							
1	Negrettas von Rindoms 1974		0,09	12½		5,3	0,3	1,8
2	Vilaplana 1974		0,11	10		5,2	0,2	1,2
3	Typ Ronde v. Rourel 1974		0,08	16¾		5,2	0,2	1,5
4	Negrettas v. Castelve 1974		0,11	14½		5,4	0,3	1,5
5	Negrettas v. Falset 1974		0,12	16½				
6	Typ Ronde von Falset 1974		0,12	22½		5,8	0,2	1,5
	Spanische Handelsware							
7	Montana ungeschlagen Ernte 1974	4,4	0,28	20¾	0,12	5,8	0,2	1,9
8	Montana ungeschlagen Ernte 1974	5,6	0,14	20¾	0,14	5,8	0,2	2,5
9	Montana ungeschlagen Ernte 1974	3,8	0,28	18	0,14	5,8	0,2	1,8
10	Montana geschlagen Ernte 1974	4,2	0,14	21¾	0,14	5,8	0,2	2,2
11	Montana geschlagen Ernte 1974	3,2	0,28	18¾	0,19	5,8	0,2	2,1
12	Montana geschlagen Ernte 1974	4,4	0,14	21¾	0,14	5,7	0,2	2,3
13	Montana ungeschlagen Ernte 1973			15¾	0,28	5,6	0,3	1,9
14	Montana geschlagen Ernte 1973			18¼	0,26	5,8	0,3	2,0
15	Negrettas ungeschlagen 1974	6,4	0,07	13	0,20	5,1	0,2	1,3
16	Negrettas ungeschlagen 1974	4,2	0,14	13¼	0,20	5,0	0,2	1,4
17	Negrettas ungeschlagen 1974	4,3	0,14	14	0,16	5,0	0,2	1,3
18	Negrettas geschlagen 1974	3,0	0,07	16¼	0,16	5,2	0,2	1,5
19	Negrettas geschlagen 1974	3,4	0,14	14	0,18	5,2	0,2	1,5
20	Negrettas geschlagen 1974	3,5	0,07	15½	0,18	5,0	0,2	1,5
	Italienische selbst geerntet 1974							
21	Neapler		0,28	24¾	0,12	6,2	0,2	2,1
22	Römer 1974		0,07	25¼	0,10	6,2	0,4	3,4
23	Piemonteser ungeschlagen 1974		0,14	20¼	0,10	5,2	0,4	2,7
	Italienische Handelsware							
	Neapler							
24	ungeschlagen 1974		0,07	20¾	0,14	6,0	0,3	2,3
25	ungeschlagen 1974		0,14	22¼	0,16	5,6	0,5	2,2
26	ungeschlagen 1974	3,9	0,20	21¼	0,16	5,9	0,2	2,5
27	ungeschlagen 1974	3,8	0,18	20½	0,14	5,5	0,3	2,4
28	ungeschlagen 1974	5,2	0,18	19¾	0,16	5,7	0,2	2,5
29	ungeschlagen 1974	3,6	0,21	19	0,11	6,1	0,2	2,5
30	geschlagen 1974		0,14	24½	0,12	6,1	0,2	2,0
31	Giffoni geschlagen 1974		0,14	23½	0,14	6,0	0,3	2,8

verschiedener Provenienz

des isolierten Oeles								Enzymaktivitäten					
Verteilung in %			Insektizide in ppb										
$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$ $C_{20:1}$	HCB	HCH	H + HE	A+D+E	DDT	Peroxydase	Lipase	Phenolase	Esterase	Urease	Lauf.-Nr.
76,1	16,8	Spur	Spur	3	Spur	4	4	+++	++	++	++	(—)	1
72,9	20,5	Spur	Spur	10	0	3	52	+++	+	+	++	(—)	2
80,0	13,1	Spur	Spur	3	Spur	1	Spur	+	++	(—)	++	(—)	3
74,5	18,2	Spur	Spur	Spur	Spur	7	Spur	++	++	+++	++	(—)	4
		Spur	Spur	Spur	Spur	4	Spur	+	+	+++	++	(—)	5
79,5	13,0	Spur	0	1	Spur	2	6	++	+	(—)	++	(—)	6
82,1	9,9	Spur	Spur	Spur	Spur	6	6	++	+	++	++	(—)	7
85,3	6,2	Spur	Spur	1	Spur	1	5	++	++	++	++	(—)	8
82,3	9,9	Spur	—	—	—	—	—	+++	++	+++	++	(—)	9
83,3	8,5	Spur	Spur	Spur	Spur	1	8	+++	++	+++	++	(—)	10
83,0	8,8	Spur	—	—	—	—	—	+++	+	+++	++	(—)	11
83,0	8,9	Spur	Spur	2	Spur	1	22	+++	++	+	++	(—)	12
77,6	14,6	Spur	Spur	9	0	27	Spur	++	+++	++	++	(—)	13
81,7	10,4	Spur	5	19	0	15	Spur	(+)	++	(+)	++	(—)	14
73,1	20,2	Spur	Spur	Spur	Spur	4	17	+++	++	++	++	(—)	15
75,1	18,4	Spur	—	—	—	—	—	++	++	++	++	(—)	16
74,7	18,8	Spur	Spur	Spur	Spur	4	27	++	++	+	++	(—)	17
78,6	14,4	Spur	Spur	Spur	Spur	3	13	++	++	+	++	(—)	18
78,5	14,6	Spur	—	—	—	—	—	++	++	++	++	(—)	19
77,2	16,1	Spur	1	Spur	0	5	19	+++	++	++	++	(—)	20
84,4	7,1	Spur	Spur	1	Spur	3	26	+++	++	++	++	(—)	21
82,1	7,9	Spur	Spur	Spur	2	Spur	45	+	+	++	++	(—)	22
80,0	11,7	Spur	Spur	Spur	Spur	2	40	++	++	(+)	++	(—)	23
81,1	10,3	Spur	Spur	Spur	Spur	1	22	++	+	(+)	++	(—)	24
81,4	9,9	Spur	Spur	3	Spur	Spur	42	++	+	+	++	(—)	25
81,3	10,1	Spur	1	Spur	Spur	1	20	++	++	+++	+	(—)	26
81,7	10,1	Spur	Spur	2	Spur	5	19	+++	++	+++	+	(—)	27
82,3	9,4	Spur	—	—	—	—	—	+++	+	(—)	+	(—)	28
81,6	9,6	Spur	—	—	—	—	—	++	+	+	++	(—)	29
84,1	7,6	Spur	0	Spur	Spur	0	32	++	++	(+)	++	(—)	30
82,6	8,4	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	34	+	+	++	++	(—)	31

Lauf.-Nr.	Herkunftsland Bezeichnung	Wasser %	ffa %	Untersuchung				
				Induktionszeit 110°C Std.	Diene E 1% 1 cm	Fettsäuren-		
						C_{16}	$C_{16:1}$	C_{18}
32	geschlagen 1974	4,6	0,27	17¾	0,24	5,8	0,2	2,7
33	geschlagen 1974	5,0	0,28	19¾	0,12	5,6	0,2	2,6
34	geschlagen 1974	4,8	0,28	20¾	0,20	5,6	0,2	2,3
35	geschlagen 1974	3,5	0,42	16¼	0,15	5,7	0,2	2,4
36	geschlagen 1973		0,28	17½	0,28	5,9	0,2	2,0
	Römer							
37	ungeschlagen Ernte 1974	4,7	0,34	17	0,14	5,8	0,1	2,1
38	geschlagen Ernte 1974	5,6	0,23	18½	0,24	5,5	0,2	2,1
39	geschlagen 11/13 mm 1974		0,06	18¾	0,16	5,9	0,3	2,1
40	geschlagen 13/15 mm 1974		0,07	21¼	0,16	5,8	0,2	2,2
41	geschlagen 11/13 mm 1973		0,07	19¾	0,22	5,9	0,1	2,6
42	geschlagen 13/15 mm 1973		0,21	23	0,28	5,8	0,1	2,3
	Piemonteser							
43	ungeschlagen Ernte 1974	6,1	0,18	24¼	0,08	5,7	0,1	2,4
44	ungeschlagen Ernte 1974	5,0	0,20	24¾	0,10	6,1	0,2	2,5
45	ungeschlagen Ernte 1974	4,2	0,14	21¼	0,16	5,8	0,2	2,5
46	ungeschlagen Ernte 1974	4,0	0,14	26½	0,14	4,9	0,1	2,1
47	geschlagen Ernte 1974	5,0	0,20	25¼	0,12	5,9	0,2	2,4
48	geschlagen Ernte 1974	3,5	0,14	22½	0,15	5,7	0,2	2,5
49	geschlagen Ernte 1973		0,28	23¼	0,12	5,0	0,3	2,5
50	geschlagen Ernte 1969		0,71	15½	1,20	5,9	0,2	2,6
	Ligurische							
51	geschlagen	4,9	0,28	23½	0,18	5,3	0,2	2,2
52	geschlagen	5,2	0,71	21½	0,19	5,3	0,2	2,2
53	geschlagen	5,2	0,28	23	0,26	5,3	0,2	2,2
	Türkische Handelsware *Giresun*							
54	ungeschlagen Ernte 1974	5,3	0,28	22¾	0,16	4,9	0,1	1,8
55	geschlagen Ernte 1974	5,4	0,35	21¼	0,14	5,1	0,1	2,0
56	geschlagen Ernte 1974	3,9	0,42	19¾	0,16	4,8	0,1	1,9
57	ungeschlagen Ernte 1973		0,71	17½	0,18	4,7	0,1	2,1
58	geschlagen Ernte 1973		1,64	21	0,28	5,1	0,1	2,1
	Ordu							
59	ungeschlagen Ernte 1974	5,5	0,14	22½	0,14	4,8	0,1	2,0
60	ungeschlagen Ernte 1974	4,0	0,14	23	0,18	4,9	0,1	2,1

des isolierten Oeles								Enzymaktivitäten					
Verteilung in %			Insektizide in ppb										
$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$ $C_{20:1}$	HCB	HCH	H + HE	A + D + E	DDT	Peroxydase	Lipase	Phenolase	Esterase	Urease	Lauf.-Nr.
82,3	9,1	Spur	Spur	Spur	Spur	2	22	++	++	(—)	+	(—)	32
81,2	10,5	Spur	Spur	Spur	Spur	3	16	+++	++	(—)	+	(—)	33
82,8	9,1	Spur	Spur	1	Spur	3	14	++	++	(—)	+	(—)	34
81,4	10,2	Spur	—	—	—	—	—	++	+	+	+	(—)	35
79,3	12,4	Spur	Spur	Spur	46		275	++	(+)	+	++	(—)	36
79,4	12,5	Spur	6	16	Spur	15	5	+++	++	(—)	++	(—)	37
82,1	10,1	Spur	35	45	Spur	18	7	+++	++	(+)	++	(—)	38
78,6	13,1	Spur	0	1	96	2	28	++	++	+++	++	(—)	39
81,5	10,3	Spur	1	Spur	51	Spur	Spur	+	+	+	++	(—)	40
81,5	9,8	Spur	Spur	Spur	144	Spur	Spur	+	+	(+)	++	(—)	41
84,7	7,1	Spur	Spur	5	695	Spur	41	+++	++	+	++	(—)	42
84,2	7,5	Spur	Spur	1	Spur	3	9	++	++	(—)	++	(—)	43
83,8	7,4	Spur	Spur	Spur	5	4	9	+++	++	(—)	++	(—)	44
85,2	6,3	Spur	—	—	—	—	—	++	+	+	++	(—)	45
84,9	7,9	Spur	—	—	—	—	—	+	+	(+)	++	(—)	46
84,2	7,2	Spur	0	8	Spur	3	13	++	+	(—)	++	(—)	47
84,8	6,8	Spur	—	—	—	—	—	+	+	(—)	++	(—)	48
80,6	11,5	Spur	Spur	Spur	13	1	38	+	(+)	++	++	(—)	49
82,6	8,8	Spur	0	Spur	2	Spur	28	+	+	+	++	(—)	50
85,5	6,9	Spur	—	—	—	—	—	(+)	++	++	++	(—)	51
84,9	7,4	Spur	—	—	—	—	—	(+)	+++	++	++	(—)	52
85,1	6,9	Spur	—	—	—	—	—	(+)	+++	++	++	(—)	53
82,3	10,8	Spur	Spur	11	Spur	6	Spur	++	+	++	++	(—)	54
83,4	9,4	Spur	Spur	1	Spur	3	63	++	+	++	++	(—)	55
83,7	9,5	Spur	—	—	—	—	—	+++	+++	+++	++	(—)	56
81,4	11,7	Spur	Spur	1	Spur	1	12	+++	+	+++	++	(—)	57
81,3	11,3	Spur	Spur	84	4	2	33	++	++	+	++	(—)	58
82,8	10,2	Spur	1	Spur	Spur	14	3	++	+	++	++	(—)	59
83,8	9,0	Spur	—	—	—	—	—	+	+	+++	++	(—)	60

Lauf.-Nr.	Herkunftsland Bezeichnung	Wasser %	ffa %	Untersuchung				
				Induktionszeit 110°C Std.	Diene E 1% 1 cm	Fettsäuren-		
						C_{16}	$C_{16:1}$	C_{18}
61	geschlagen Ernte 1974	5,5	0,28	22¼	0,10	4,7	0,2	2,1
62	geschlagen Ernte 1974	4,0	0,14	22¾	0,14	4,6	0,1	2,1
63	ungeschlagen Ernte 1973		0,54	22¼	0,22	4,4	0,2	2,3
64	geschlagen Ernte 1973		0,76	20	0,28	5,0	0,2	2,3
	Trabzon							
65	ungeschlagen Ernte 1974	5,0	0,14	22½	0,20	5,4	0,3	2,2
66	ungeschlagen Ernte 1974	3,6	0,14	23½	0,14	5,9	0,2	2,6
67	geschlagen Ernte 1974	4,9	0,28	22¼	0,14	5,4	Spur	2,2
68	geschlagen Ernte 1974	3,8	0,28	20¾	0,16	5,5	0,1	2,0
69	ungeschlagen Ernte 1973		1,06	16½	0,30	4,8	0,1	1,9
70	geschlagen Ernte 1973		0,71	20¼	0,22	5,2	0,2	2,4
	Akcakoca							
71	ungeschlagen Ernte 1974	4,9	0,25	25¼	0,14	5,5	0,5	2,8
72	ungeschlagen Ernte 1974	3,9	0,14	24¾	0,12	5,8	0,5	3,2
73	geschlagen Ernte 1974	4,4	0,21	25½	0,12	5,1	0,1	2,2
74	geschlagen Ernte 1974	3,7	0,14	26¼	0,14	5,1	0,1	2,0
75	ungeschlagen Ernte 1973		0,34	28½	0,22	4,0	0,2	2,3
76	geschlagen Ernte 1973		0,45	29¼	0,20	5,1	0,2	2,5
	Diverse Muster des Handels Ernte 1973 oder älter							
77	Tarragona Prima (Span.)	3,4	0,28	15¾	—	5,8	0,2	1,9
78	Tarragona Prima (Span.)	5,2	0,39	15½	—	5,8	0,2	1,9
79	Tarragona Negrettas (Span.)	6,5	0,31	16	—	5,8	0,2	1,7
80	Negrettas Spanisch	3,2	0,23	16½	—	6,0	0,2	2,0
81	Facon Piemont (Spanisch)	3,8	0,25	19¾	—	6,1	0,2	2,1
82	Lange Neapler (I) Ernte 1973	4,5	0,17	20¾	—	5,5	0,2	2,4
83	Lange Neapler (I)	8,1	0,36	18¾	—	5,5	0,2	2,0
84	Tonde Tempestive (I) Ernte 1973	4,7	0,39	19¾	—	6,1	0,2	2,2
85	Tonde Tempestive (I)	5,4	0,84	21½	—	5,7	0,3	2,7
86	runde Giffoni (I) Ernte 1973	4,7	0,18	22¾	—	5,8	0,1	2,9
87	Giffoni	5,5	0,31	22¼	—	5,8	0,1	2,7
88	Asturiennes Spanien	5,6	0,48	13¼	—	4,7	0,1	2,0
89	Facon Romaines Ernte 1973	4,0	0,84	20½	—	5,9	0,2	2,5
90	Abgang von italien. Haselnüssen aussortierte schlechte Ware	4,4	7,9	3½	0,60	5,9	0,3	1,9

des isolierten Oeles								Enzymaktivitäten					
Verteilung in %			Insektizide in ppb										
$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$ $C_{20:1}$	HCB	HCH	H + HE	A + D + E	DDT	Peroxydase	Lipase	Phenolase	Esterase	Urease	Lauf.-Nr.
83,6	9,4	Spur	Spur	1	1	2	3	++	++	++	++	(—)	61
84,1	9,2	Spur	—	—	—	—	—	+	+	+++	++	(—)	62
81,8	10,7	Spur	7	Spur	1	1	41	++	++	+	++	(—)	63
81,6	10,9	Spur	6	0	0	0	474	++	++	+	++	(—)	64
84,4	7,8	Spur	1	1	0	5	Spur	++	++	++	++	(—)	65
84,2	7,2	Spur	—	—	—	—	—	+++	++	+	++	(—)	66
83,2	9,3	—	1	23	0	12	13	++	+	++	++	(—)	67
82,9	9,5	Spur	—	—	—	—	—	+++	++	+	++	(—)	68
81,0	12,2	Spur	1	11	0	Spur	35	+++	++	++	++	(—)	69
83,1	9,1	Spur	Spur	29	Spur	1	30	+++	++	++	++	(—)	70
80,9	10,2	Spur	Spur	5	Spur	6	4	++	+	++	++	(—)	71
79,9	10,6	0	—	—	—	—	—	+++	++	++	++	(—)	72
84,4	8,2	Spur	Spur	8	Spur	6	7	++	+	++	++	(—)	73
84,6	8,2	Spur	—	—	—	—	—	+++	++	++	++	(—)	74
83,6	8,6	Spur	2	2	Spur	1	29	+	+	(—)	++	(—)	75
84,2	8,1	Spur	Spur	11	Spur	1	49	+	+	(+)	++	(—)	76
81,1	11,1		—	—	—	—	—	++	++	(+)	++	(—)	77
78,8	13,4	Spur	—	—	—	—	—	++	++	(+)	++	(—)	78
80,2	12,2	Spur	—	—	—	—	—	++	++	(—)	++	(—)	79
79,8	12,0	Spur	—	—	—	—	—	++	+	++	++	(—)	80
82,5	9,1	0	—	—	—	—	—	++	++	(+)	++	(—)	81
82,7	9,2	Spur	—	—	—	—	—	++	++	(—)	++	(—)	82
81,7	10,6	Spur	—	—	—	—	—	+	+	(—)	++	(—)	83
82,7	9,8	0	—	—	—	—	—	++	++	(—)	++	(—)	84
82,0	9,3	0	—	—	—	—	—	++	++	+	++	(—)	85
83,3	7,4	0	—	—	—	—	—	++	++	+++	++	(—)	86
83,1	8,3	Spur	—	—	—	—	—	++	++	++	++	(—)	87
75,2	18,1	Spur	—	—	—	—	—	++	++	+++	++	(—)	88
84,0	7,5	Spur	—	—	—	—	—	++	(—)	++	++	(—)	89
		Spur											90
76,4	15,4		—	—	—	—	—	++	+++	+++	++	(—)	

Der Art der Zerkleinerung des Materials kommt bereits eine gewisse Bedeutung zu. Gut bewährt hat sich ein Mixer (Sunbeam) mit Messern aus rostfreiem Stahl. Wurden die Haselnüsse mit einer Haushaltmandelmühle geraspelt, so fanden wir im isolierten Oel etwas verkürzte Induktionszeiten (siehe Tabelle 3, Versuche 5 und 6). Möglicherweise wurden von dieser älteren Mühle Metallspuren an das Untersuchungsmaterial abgegeben, welche die Autoxydation des Oeles beschleunigen. Mit einer neueren Mühle der gleichen Marke wurde keine Verkürzung der Induktionszeit gegenüber dem im Mixer zerkleinerten Material beobachtet (siehe Tabelle 4, Versuche 1—6). Nicht bewährt hat sich das Abpressen des Oeles. Die Ausbeute ist schlecht und die Induktionszeit des Preßöles ist stark verkürzt (siehe Tabelle 3, Versuche 7 und 8). Vermutlich sind die abgepreßten Oele durch Metallspuren aus der Presse verunreinigt, wodurch die oxydative Verderbnis beschleunigt wird.

Tabelle 3

*Gewinnung von Haselnußöl zur Bestimmung der Induktionszeit und Reproduzierbarkeit in 3 Laboratorien**

alle Operationen im Dunkeln durchgeführt

Versuch Nr.	Isolierung	Zerkleinerung	Oel Ausbeute %	Induktionszeit in Std.		
				Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3
	Extraktion, kalt					
1	mit Hexan übergießen	M	24	16½	16	16¼
2	mit Hexan und Ultraschall	M	23	17	16½	15¾
	Extraktion, heiß					
3	mit Hexan	M	46	21¾	20	20½
4	mit Petroläther 40/60°C	M	47	21	22	19¾
5	mit Hexan	Z	46	17½	17	15¾
6	mit Petroläther 40/60°C	Z	42	17	17	17¼
7	*Pressen, kalt*	M	16	8¾	8	8¾
8	*Pressen, heiß* 100°C	M	34	7¼	7	7¾
9	*Zentrifugieren*	M	5	16	14½	15

* An diesen Versuchen haben sich die Laboratorien der Schokoladefabriken Lindt und Sprüngli sowie Chocolat Frey beteiligt.

M = Mixer Sunbeam, Stufe Hi
Z = Zylis Haushaltraspel

Tabelle 4

Wiederholbarkeit der Oelextraktion und der Induktionszeit

Heiße Extraktion von italienischen Haselnüssen mit Petroläther 40/60°C in Extraktionshülse 33/118 mm Schleicher und Schüll, (20 g geraspelte Haselnüsse während 1 Std. extrahiert)

Versuch Nr.	Versuchsanordnung	Zerkleinerung	Oel Ausbeute %	Std. Indukt.-zeit 110°C	ffa berechnet als Oelsäure %
	Haselnüsse Muster I				
	Zerkleinerung u. Extraktion bei Tageslicht				
1	Extraktion a	Z	56,5	16¼	0,21
2	Extraktion b	Z	54,7	16¾	0,21
3	Extraktion c	Z	57,5	17	0,21
4	Extraktion d	M	57,6	16	0,28
5	Extraktion e	M	55,4	16¼	0,28
6	Extraktion f	M	58,6	16	0,28
	Haselnüsse Muster II				
	Zerkleinerung im Dunkeln				
7	Extraktion a) im diffusen Tageslicht	M	49,6	16	0,39
8	Extraktion b) im diffusen Tageslicht	M	49,1	16	0,39
9	Extraktion a) im Dunkeln	M	49,3	15½	0,35
10	Extraktion b) im Dunkeln	M	49,7	16½	0,35

Z = Zylis Haushaltraspel
M = Mixer Marke Primax

Während einiger Zeit war es in unserem Labor üblich, die Oele durch kalte Extraktion (Schütteln des gemahlenen Materials mit Petroläther) aus den zerkleinerten Haselnüssen zu isolieren. Die Lösungen waren stets trüb und mußten durch wasserfreies Natriumsulfat filtriert werden. Diese Operation erwies sich bereits als schädlich, weil die Induktionszeit oft verkürzt wurde (Tabelle 3, Versuche 1 und 2). Am besten bewährt hat sich schließlich die heiße Extraktion. Das geschrotete Material wurde in eine Soxhlet-Hülse eingefüllt und in einer Vollglas-Extraktionsapparatur extrahiert (siehe Methodik). Das Arbeiten in völliger Dunkelheit ist nicht erforderlich. Aus den Versuchen 7—10 in Tabelle 4 geht hervor, daß man die gleiche Induktionszeit erhält, wenn man im diffusen Tageslicht arbeitet.

Peroxidzahl

In der Analytik der Speisefette und Speiseöle hat die Peroxidzahl seit Jahrzehnten gute Dienste geleistet, um den Zustand der Oele zu charakterisieren. Sie

erlaubt in vielen Fällen auch Schlüsse über die mutmaßliche Haltbarkeit. Bei Haselnüssen versagt nach unseren Erfahrungen die Peroxidzahl als Qualitätskriterium. Das aus Haselnüssen durch schonende Extraktion in der Kälte gewonnene Oel zeigte in allen Fällen, auch bei verdorbener Ware, niedrige Peroxidzahlen. Werte über 3 haben wir nur ausnahmsweise beobachtet. *Rothe* (4) hat bei Versuchen über die Bitterstoffe bei Hafer ähnliche Beobachtungen gemacht und kommt zum Schluß, daß der Linolsäurehydroperoxidabbau rascher erfolgt als die Hydroperoxidbildung. Wir haben daher auf eine Wiedergabe der Werte und die Bestimmung der Peroxidzahl in sämtlichen Haselnußproben verzichtet.

Verdorbenheitsreaktion nach Kreis

Wir haben diese Farbreaktion herangezogen, um zu beweisen, daß in verdorbenen Haselnüssen Aldehyde vorkommen, wie dies im Reaktionsschema von *Rothe* und Mitarbeitern vorgesehen ist. Bei Oel aus verdorbenem Haselnußmehl fiel diese Reaktion stark positiv aus. Das Oel aus frischen Haselnüssen gab keine Reaktion. In unsere Tabelle 2 ist die Kreis-Reaktion nicht aufgenommen worden, weil sie in den Haselnüssen frischer Ernte stets negativ ist.

Fettsäurenverteilung

Wichtig zur Qualitätsbeurteilung von Speiseölen ist die sogenannte Fettsäurenverteilung. Vom ernährungsphysiologischen Standpunkt aus sind Oele mit hohem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren erwünscht. Andererseits ist bekannt, daß Oele mit hohem Linol- und Linolensäuregehalt besonders leicht autoxydieren und daher weniger haltbar sind als Oele mit wenig mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Um diesen Zusammenhang zu studieren, haben wir bei den meisten Haselnußölen die Fettsäurenverteilung gaschromatographisch bestimmt (12, 13, 14). Haselnußöl enthält 4,4—6% Palmitinsäure, 1,2—2,8% Stearinsäure. Die Gehalte an Oelsäure und Linolsäure schwanken innerhalb recht weiter Grenzen (Linolsäure 6,2—20,5%, jedoch ist die Summe dieser beiden Fettsäuren in allen Haselnußölen ziemlich konstant (90—93%). Linolensäure und Fettsäuren mit 20 und mehr Kohlenstoffatomen findet man in Haselnüssen höchstens in Spuren. Durch hohe Linolsäuregehalte fallen gewisse spanische Haselnüsse auf. Ein hoher Linolsäuregehalt bedingt in der Regel eine Verminderung der Haltbarkeit. Auf den Zusammenhang zwischen Linolsäuregehalt und Induktionszeit kommen wir im nächsten Abschnitt zu sprechen.

Induktionszeit

Bei unserer kürzlich neu entwickelten Methode zur Bestimmung der Induktionszeit von Oelen (7, 8) handelt es sich um einen modifizierten Swift-Test, bei dem die während der Autoxydation (110°C) entstehenden Abbauprodukte wie Ameisensäure konduktometrisch gemessen und automatisch registriert werden. Unsere Versuche haben gezeigt, daß sich die Methode gut eignet, um die Lager-

fähigkeit und die Haltbarkeit von Speiseölen zu beurteilen. Vorversuche ergaben, daß die aus Haselnüssen verschiedener Qualität und Herkunft isolierten Oele ganz unterschiedliche Induktionszeiten aufweisen. Die Methode dürfte sich daher auch für die Qualitätsbeurteilung von Haselnüssen eignen.

Zunächst haben wir einige Versuche zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten und zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit durchgeführt.

Temperaturabhängigkeit der Induktionszeit

Wir haben bereits früher (7) gezeigt, daß die Induktionszeit der Speiseöle stark von der Temperatur abhängig ist. Der Temperaturkoeffizient schwankte bei 6 verschiedenen Pflanzenölen zwischen 2,0 und 2,9. Für ein Haselnußöl, das wir aus spanischen Haselnüssen isoliert hatten, wurden die Induktionszeiten bei Temperaturen von 100—140°C mit Intervallen von je 10°C bestimmt. Die einzelnen Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Der Temperaturkoeffizient für je 10°C berechnet sich im Mittel zu 2,05.

Trägt man in einem Diagramm die Temperaturen gegen die Logarithmen der gefundenen Induktionszeiten auf, so erhält man eine Gerade (siehe Abb. 1).

Mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten können Induktionszeiten, die man bei einer anderen Temperatur ermittelt hat (z. B. 100°C oder 120°C), auf die Temperatur von 110°C umgerechnet werden. Bei der Bestimmung der Induktionszeit ist es jedoch wichtig, die vorgeschriebene Arbeitstemperatur genau einzuhalten. Bei Parallelversuchen in 3 Laboratorien ergab sich, daß in unserem Laboratorium die Induktionszeit sämtlicher Oele systematisch zu lang war. Dieser Fehler konnte auf eine unrichtige Temperaturangabe unseres Thermometers zurückgeführt wer-

Tabelle 5 *Temperaturabhängigkeit der Induktionszeit von Haselnußöl*
(Oel aus spanischen Haselnüssen selber isoliert)

Temperatur	Induktionszeit	Mittel in Stunden	Temperaturkoeffizient (für Δ 10°C)
100°C	24 Std. 25 Min.		
	24 Std. 45 Min.	24,5	2,00
110°C	12 Std. 15 Min.	12,25	
			2,09
120°C	5 Std. 48 Min.		
	5 Std. 53 Min.	5,85	
			2,02
130°C	2 Std. 54 Min.		
	2 Std. 54 Min.	2,9	
			2,07
140°C	1 Std. 24 Min.	1,4	

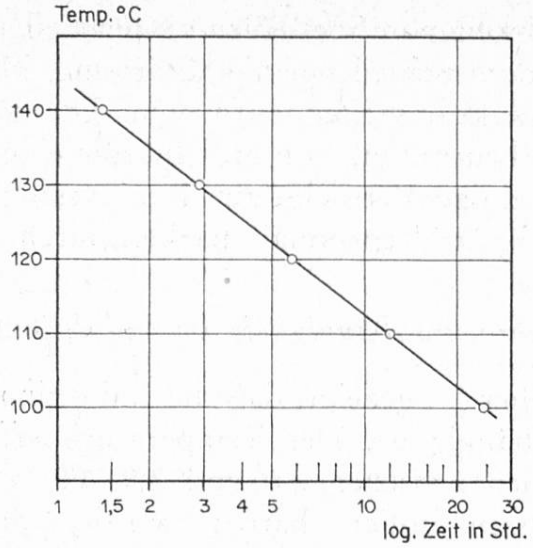


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Induktionszeit.

den. Die Eichung ergab einen Fehler von + 0,6°C. Unsere Arbeitstemperatur betrug 109,4°C statt 110,0°C. Nach einer entsprechenden Korrektur der Induktionszeit stimmten unsere Werte gut mit denen der beiden anderen Laboratorien überein.

Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Induktionszeit

Zur Kontrolle der Wiederholbarkeit wurde aus einer größeren gut durchgemischten Probe von gemahlenen Haselnüssen in 6 unabhängigen Versuchen das Oel heiß extrahiert und von jeder Oelprobe die Induktionszeit bestimmt (siehe Tabelle 4). Die Werte schwankten zwischen 16 und 17 Stunden. Der Mittelwert betrug 16,4 Stunden, die Standardabweichung ± 0,4 Stunden. Die Streuungen dürften hauptsächlich auf die Isolierung des Oeles zurückzuführen sein. Die Induktionszeit einer einheitlichen Oelprobe ist in der Regel auf wenige Minuten genau reproduzierbar.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurde von 9 Oelproben die Induktionszeit in 3 Laboratorien bestimmt. Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, wurden recht gut übereinstimmende Werte erhalten.

Beziehung zwischen Linolsäuregehalt und Induktionszeit

Wie erwähnt neigen vor allem Oele mit hohem Linolsäuregehalt zur Autoxydation. Wir haben bei den aus Haselnußkernen isolierten Oelen die Fettsäurenverteilung gaschromatographisch ermittelt und die Induktionszeit bestimmt. In der Abbildung 2 sind die Linolsäuregehalte gegen die entsprechende Induktionszeit aufgetragen. Es ergibt sich eine deutlich ausgeprägte negative Korrelation. Einem hohen Linolsäuregehalt entspricht in der Regel eine verkürzte Induktionszeit des Oeles. Haselnußkerne mit hohem Linolsäuregehalt neigen daher rascher zur Verderbnis.

Bei alter und vor allem bei verdorbener Ware ist die Induktionszeit meistens stark verkürzt.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß gerade jene Partie Haselnüsse (Unfallware), die Anlaß zu diesen Versuchen gegeben hatte, einen auffallend hohen Linolsäuregehalt von 21% aufwies. Diese Ware zeigte bei der Lagerung eine entsprechend schlechte Haltbarkeit.

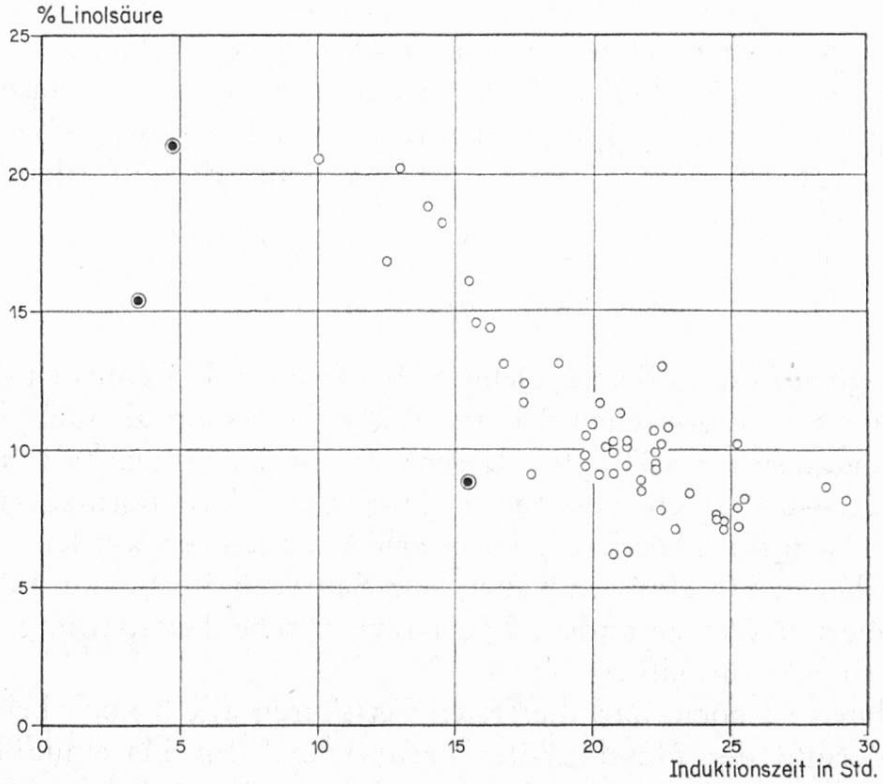


Abb. 2. Beziehung zwischen Linolsäuregehalt und Induktionszeit.

In Abbildung 2 sind die Werte der frischen oder höchstens 1 Jahr alten Haselnüsse eingezeichnet. Diese bilden einen Punkteschwarm. Die Werte von verdorbener Ware (als schwarze Kreise angegeben) liegen außerhalb dieses Punkteschwarmes. Die Werte von Haselnüssen des Handels, deren Alter nicht bekannt war (in Tabelle 2, Proben Nr. 60—72), haben wir in Abbildung 2 nicht eingezeichnet.

Induktionszeit von frischen Haselnüssen

Wie aus Tabelle 2 und der Abbildung 2 hervorgeht, variiert die Induktionszeit des aus frischen Haselnüssen isolierten Oeles innerhalb recht weiter Grenzen (Induktionszeit bei 110°C 10 bis 29 Stunden).

Kurze Induktionszeiten (10—15 Std.) finden wir vor allem unter gewissen spanischen Haselnüssen. Dies ist im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß spanische Haselnüsse zum Teil nur kurze Zeit lagerfähig sind. Wie wir gezeigt haben, ist dies auf den hohen Linolsäuregehalt dieser Haselnüsse zurückzuführen. Unter den italienischen und türkischen Haselnüssen fanden wir keine Proben aus frischer Ernte mit stark verkürzter Induktionszeit. Die Werte lagen

bei italienischen Haselnüssen zwischen $17^3/_4$ und $25^1/_4$ Stunden, bei den türkischen Haselnüssen zwischen $21^1/_4$ und $25^1/_2$ Stunden. Der Linolsäuregehalt war durchwegs niedrig.

Bei älteren Haselnüssen ist die Induktionszeit oft verkürzt. Werden geschlagene Haselnüsse oder geraspelte Haselnüsse gelagert, geht die Induktionszeit zurück. In einer 1 Jahr alten Probe (verdorbene Ware) von gemahlenen Haselnüssen betrug die Induktionszeit nur noch $4^3/_4$ Stunden. Bei einwandfreier trokkener Lagerung der Haselnüsse in der Steinschale wird das Haselnußöl jedoch nur sehr langsam verändert. Ein Muster türkischer Haselnüsse (Nr. 76 Akcakoca Ernte 1973) zeigte etwa 15 Monate nach der Ernte die auffallend hohe Induktionszeit von $29^1/_4$ Stunden.

Freie Fettsäuren (ffa)

Der *Säuregehalt* des isolierten Oeles ist bei frischen Haselnüssen durchwegs niedrig. Er liegt meistens zwischen 0,1 und 0,2%, berechnet als Oelsäure, und übersteigt nur ausnahmsweise 0,3%. Bei älterer Ware ist der Säuregehalt meistens erhöht. Werte von 0,3—0,8% scheinen für 1 Jahr alte Ware normal zu sein. Säuregehalte über 1% dürften bereits als leicht erhöht angesehen werden.

In verdorbenen Haselnüssen haben wir Säuregehalte bis zu 10% freier Fettsäure im isolierten Oel gefunden. Die enzymatische Fettspaltung kann also ein ganz beträchtliches Ausmaß erreichen.

Zu erwähnen ist noch, daß die freien Fettsäuren allein noch keine geschmackliche Veränderung des Haselnußöles verursachen. Im Haselnußöl fehlen Fettsäuren mittlerer Kettenlänge (Laurin- und Myristinsäure), welche sehr geschmacksintensiv sind und bereits in Spuren einen seifigen Geschmack verursachen. Auch Olivenöle können beträchtliche Mengen freier Fettsäuren enthalten, ohne daß sie geschmacklich nachteilig verändert sind.

Da es sich bei der Entstehung von freien Fettsäuren in den Haselnüssen um einen enzymatischen Vorgang handelt, verlaufen unter den gegebenen Bedingungen mit großer Wahrscheinlichkeit gleichzeitig auch andere enzymatische Reaktionen, die zu geschmacklich unangenehmen Produkten wie Bitterstoffen führen. Ein erhöhter Säuregehalt deutet stets auf eine unerwünschte enzymatische Veränderung hin, auch wenn die Haselnüsse organoleptisch noch durchaus in Ordnung sind. Nach unseren Erfahrungen treten in Proben mit erhöhtem Säuregehalt meist schon nach wenigen Wochen geschmackliche Veränderungen auf. Der Säuregehalt des isolierten Oeles (ffa) ist daher ein empfindliches Indiz auf beginnende nachteilige Veränderungen der Haselnüsse.

Untersuchung der freien Fettsäuren

Es war nun interessant zu untersuchen, ob die durch Lipasen oder Esterasen aus dem Haselnußöl hydrolytisch abgespaltenen freien Fettsäuren eine andere Zusammensetzung aufweisen als das neutrale Haselnußöl. Zu diesem Zweck wurde das aus dem verdorbenen Material mit Petroläther extrahierte Oel im Scheidetrichter mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Das von den freien Fett-

säuren befreite Neutralöl wurde mit Natriummethylat und Methanol umgeestert und die Methylester gaschromatographisch getrennt (13, 14).

Der wässerige Natriumcarbonatauszug wurde zunächst mit Petroläther ausgeschüttelt, dann mit Salzsäure angesäuert und die freien Fettsäuren isoliert. Diese haben wir mit Bortrifluorid und Methanol verestert (12) und gaschromatographisch getrennt.

Tabelle 6
Fettsäurenverteilung im Neutralfett und in den freien Fettsäuren von verdorbenen Haselnüssen

	Neutralfett		freie Fettsäuren	
Palmitinsäure %	5,6	5,7	7,4	7,4
Stearinsäure %	1,8	1,9	1,4	1,4
Oelsäure %	71,3	71,9	69,7	69,9
Linolsäure %	21,0	20,4	21,5	21,3

Aus den Resultaten in der Tabelle 6 geht hervor, daß sich die Verteilung der freien Fettsäuren nicht nennenswert von derjenigen des Neutralfettes unterscheidet. Die Abspaltung der freien Fettsäuren aus den Triglyceriden erfolgt anscheinend rein statistisch. Demnach dürfte die Spaltung auf eine unspezifische Esterase zurückzuführen sein und nicht auf eine spezifische Lipase, die nur die Fettsäuren der beiden endständigen Estergruppen in 1- und 3-Stellung abspalten würde.

UV-Differenz-Spektrum (Dien-Extinktion)

Bei der Autoxydation von Oelen entstehen durch Verschiebung von Doppelbindungen im Fettsäuremolekül konjugierte Diene, worauf schon *Wolff* (11) hingewiesen hat. Diese zeigen im UV eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 232 nm. Durch sogenannte UV-Differenz-Spektren (Messung gegen Stearinsäuremethylester) können die Diene gemessen werden (9). Die Absorption im UV-Differenz-Spektrum gibt somit ein Maß für die Autoxydation (10). Wir geben in der Tabelle 2 den $E_{1\,cm}^{1\%}$-Wert an. Dies entspricht der Extinktion im Dien-Maximum einer 1%igen Lösung und 1 cm Schichtdicke. Frische, nicht autoxydierte Haselnußöle besitzen sehr wenig Diene (siehe Abb. 3). Die Dien-Extinktion $E_{1\,cm}^{1\%}$ bewegte sich bei 37 Oelen aus frischen Haselnüssen der Ernte 1974 zwischen 0,08 und 0,24. Bei Oelen aus älteren Haselnüssen ist die Dien-Bande als Folge der Autoxydation leicht erhöht (siehe Abb. 4). In 13 Proben Haselnüssen, die 1 Jahr alt waren (Ernte 1973), bewegte sich die Dien-Extinktion zwischen 0,22 und 0,30. Diese Erhöhung ist nur minim, sie zeigt jedoch an, daß chemische Umwandlungen im Fettsäuremolekül stattgefunden haben. Im isolier-

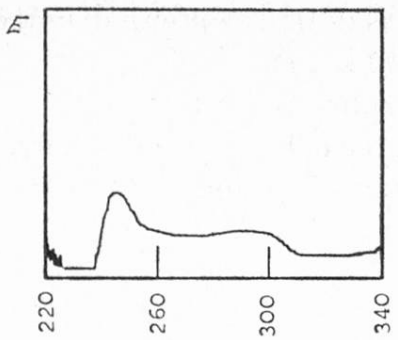


Abb. 3. UV-Diff.-Kurve Piemonteser Ernte 1974 Haselnüsse selber aufgeschlagen.

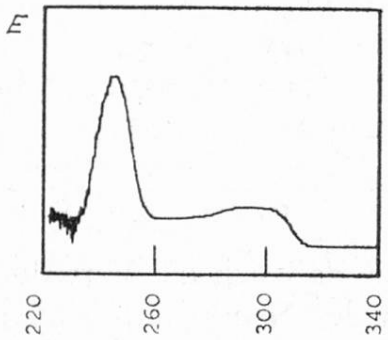


Abb. 4. UV-Diff.-Kurve türkische Haselnüsse des Handels.

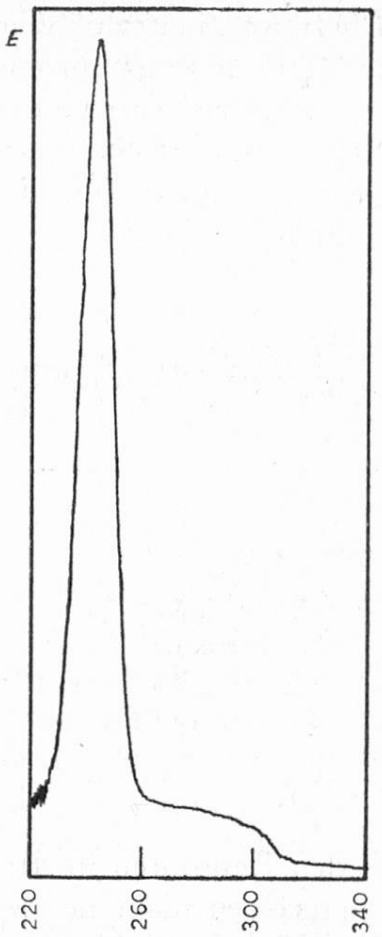


Abb. 5. UV-Diff.-Kurve Piemonteser Ernte 1969

ten Oel aus Haselnüssen, welche 5 Jahre alt waren, zeigte sich eine stark erhöhte Dien-Bande (siehe Abb. 5). Die Dien-Extinktion war auf 1,2 angestiegen. Diese Haselnüsse waren jedoch geschmacklich noch durchaus normal. Der Gehalt an freien Fettsäuren war auf 0,7% ffa angestiegen, die Induktionszeit mit 15½ Stunden etwas verkürzt.

Mit Hilfe des UV-Differenz-Spektrum sollte es demnach möglich sein, ältere Haselnüsse mit leicht autoxydiertem Oel zu erkennen.

Insektizidgehalt

Nach bereits früher von uns ausgearbeiteten Methoden (15, 16, 17) haben wir in verschiedenen Haselnußproben die Gehalte folgender Insektizide bestimmt: Heptachlorepoxid (HE), Aldrin (A), Dieldrin (D), Endrin (E) sowie DDT inklusiv der verschiedenen Derivate wie o,p-DDE und p,p-DDE. In Haselnüssen, die wir in der Steinschale erhielten und im Labor selber aufbrachen, fanden sich nur geringe Mengen einzelner Insektizide, vorwiegend DDE. Diese Spuren gelangten vermutlich aus dem Boden in die Haselnüsse. In Bodenproben der betreffenden Felder fanden wir geringe Mengen der gleichen Insektizide. In ein-

zelnen Proben aufgeschlagener Haselnüsse fanden wir deutlich erhöhte Mengen DDT, z. B. Haselnüsse aus Neapel, Ernte 1973 (275 ppb DDT) oder in türkischen Haselnüssen Ordu (474 ppb DDT). Diese Haselnüsse sind zweifellos nach dem Aufschlagen mit Insektiziden kontaminiert worden.

Enzymaktivitäten

Wie mehrfach erwähnt, spielen beim Verderben von Haselnüssen die Feuchtigkeit und verschiedene Enzyme eine wichtige Rolle. Wir haben die Haselnüsse zunächst fein geraspelt, und das in Wasser aufgeschlämmte Material auf verschiedene Enzyme geprüft. Die Methoden wurden der Literatur entnommen und zum Teil für unseren Zweck modifiziert (siehe Abschnitt Methodik). Peroxydase und eine unspezifische Esterase fanden wir ausnahmslos in allen Proben. Damit ist die Möglichkeit der enzymatischen Oxydation der ungesättigten Fettsäuren zu Hydroperoxiden und anschließend zu anderen Oxydationsprodukten grundsätzlich gegeben. Auch die enzymatische Spaltung von Triglyceriden ist theoretisch in allen Haselnüssen möglich. Erforderlich ist nur ein genügend hoher Wassergehalt, um die Enzyme zu aktivieren.

Lipase fanden wir in den meisten Haselnüssen, jedoch in stark wechselnden Mengen. Die Phenolaseaktivität war unterschiedlich. In einzelnen Proben war Phenolase nicht nachweisbar, in anderen dagegen fanden wir hohe Phenolaseaktivitäten.

Ein Enzym, die Urease, fehlte in allen Haselnußproben. Dies ist recht bemerkenswert, da sie im Gegensatz dazu in Mandeln regelmäßig vorkommt.

Versuche zur Inaktivierung der Enzyme

Da beim Verderben der Haselnüsse die Enzyme maßgeblich mitbeteiligt sind, sollte versucht werden, ob es gelingt, durch eine Wärmebehandlung die Enzyme zu inaktivieren und dadurch die Haltbarkeit der Haselnüsse zu verbessern.

Erhitzen gemahlener Haselnüsse im Trockenschrank

Geraspelte Haselnüsse (3 kg) wurden in einem Labortrockenschrank (Ofentemperatur 130°C) in einer 3 cm dicken Schicht gelagert. Die Temperatur im Innern der Haselnußschicht wurde gemessen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen.

Die Erhitzungszeiten, die im Innern erreichte Temperatur, der Wassergehalt und die Enzymaktivitäten sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Bei der Erwärmung im Ofen wurde der Wassergehalt erheblich vermindert, was bereits zur Verbesserung der Haltbarkeit beitragen könnte. Die Induktionszeit des isolierten Oeles wurde beim offenen Erhitzen der gemahlenen Haselnüsse an der Luft allerdings stark vermindert. Der Luftsauerstoff oxydiert anscheinend die Fettsäuren teilweise, was die Haltbarkeit verschlechtert. Die Enzyme erwiesen sich zum Teil als außerordentlich wärmeresistent. Selbst nach 2stündigem Erhitzen, wobei im Innern eine Temperatur von 117°C erreicht wurde, waren Peroxydase, Lipase

Tabelle 7
Erhitzen der gemahlenen Haselnüsse im Trockenschrank

Untersuchungen	Erhitzungszeit und erreichte Temperatur			
	Kontrolle	Probe 1 ½ Std. 63°C	Probe 2 1 Std. 80°C	Probe 3 2 Std. 117°C
Wassergehalt	6,6%	3,5%	2,1%	0,7%
Prüfung des isolierten Oeles				
freie Fettsäuren (ffa)	0,51	0,62	0,56	0,55
Induktionszeit des Oeles in Std.	23¼	12¾	11¾	12
Enzymaktivitäten				
Peroxydase	++	++	+	(+)
Lipase	++	++	+	(+)
Esterase	++	++	++	++
Phenolase	++	++	++	(+)
Sinnenprüfung	normal	trocken normal	leichter Röst-geschmack	starker Röst-geschmack (bitter)

und Phenolase noch nicht vollständig inaktiviert. Als besonders beständig erwies sich die Esterase. Sie wurde bei obiger Wärmebehandlung überhaupt nicht nennenswert geschädigt.

Röstversuche mit ganzen Haselnüssen in einem Durchlaufröster

Im technischen Betrieb wurden einige Versuche mit ganzen Haselnüssen in einem Konfektionsdurchlaufröster (STR 1 der Firma Bühler, Uzwil) durchgeführt. Die Rösttemperaturen, Röstzeiten sowie die Untersuchungsergebnisse an den nach dem Rösten gemahlenen Haselnüssen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Auch im Durchlaufröster wird der Wassergehalt von ursprünglich 5,1% ganz erheblich (bis auf 1,7%) vermindert. Der Gehalt an freien Fettsäuren ändert sich nicht. Auch die Induktionszeit des Oeles wird durch das Rösten nur unwesentlich verkürzt, weil bei ganzen Haselnüssen das Oel in den Pflanzenzellen eingeschlossen und vor dem Luftsauerstoff weitgehend geschützt ist. Die Enzyme erwiesen sich auch bei diesen Versuchen als recht beständig. Rösttemperaturen von 95—100°C während 35 Min. genügen nicht, um die Enzyme zu inaktivieren. Vor allem die Esterase wurde kaum geschädigt. Erst höhere Temperaturen von

Tabelle 8
Röstversuche mit ganzen Haselnüssen im Durchlaufröster

Prüfungen	Rösttemperatur und Röstzeit			
	Kontrolle — —	Nr. 1 95—100°C 35 Min.	Nr. 2 125—128°C 35 Min.	Nr. 3 125—128°C 45 Min.
Wassergehalt	5,1%	2,6%	1,7%	1,7%
Prüfung des isolierten Oeles				
freie Fettsäuren (ffa)	0,45%	0,39%	0,52%	0,52%
Induktionszeit in Std.	23	21½	23¼	22½
Prüfung auf Enzymaktivität				
Lipase	++	(+)	—	—
Peroxydase	++	(+)	(+)	—
Esterase	++	++	—	—
Phenolase	++	++	—	—
Sinnenprüfung	normal	normal leichter Röstgeruch und Röstgeschmack	Röstgeruch und -geschmack	Röstgeruch und -geschmack

125—128°C während 35 bis 45 Minuten inaktivieren die Enzyme. Bei derart gerösteten Haselnüssen machte sich jedoch ein deutlicher Röstgeruch und Röstgeschmack bemerkbar.

Mikrowellenerhitzung

In weiteren Versuchen haben wir ganze und gemahlene Haselnüsse mittels Mikrowellen bestrahlt. Diese Methode hat den Vorteil, daß sich das bestrahlte Gut von innen her gleichmäßig erwärmt. Die Leistung des Miniwell-Gerätes betrug 1400 Watt, der Bestrahlungsabstand 23 cm. Die Bestrahlungszeiten sowie die Enzymaktivitäten in den verschieden bestrahlten Proben sind in der Tabelle 9 angegeben.

Nach 3—4 Minuten Bestrahlung der ganzen Haselnüsse sind die Enzyme praktisch vollständig inaktiviert. Nur die Lipase und Esterase sind noch schwach aktiv. Gemahlene Haselnüsse erfordern eine etwas längere Bestrahlung zur vollständigen Inaktivierung der Enzyme. Durch Mikrowellenbestrahlung gelingt es

Tabelle 9
Bestrahlungsversuche mit Mikrowellen

Enzymaktivität	Bestrahlungszeit				
	0 Min.	1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.
Ganze Haselnüsse					
Peroxydase	++	++	+	—	—
Lipase	++	++	++	+	—
Esterase	++	++	++	+	—
Phenolase	++	++	—	—	—
Gemahlene Haselnüsse					
Peroxydase	++	++	++	++	—
Lipase	++	++	++	++	+
Esterase	++	++	++	++	—
Phenolase	++	++	++	++	—

Nach 3 Min. Bestrahlung war bereits ein deutlicher Röstgeschmack wahrnehmbar.

somit auf einfache Weise, die Enzyme zu inaktivieren. Diese Behandlung ist jedoch mit einem deutlichen Röstgeschmack verbunden. Dieser war bereits nach zweiminutenlanger Bestrahlung wahrnehmbar.

Bakteriologische Untersuchungen

Erfahrungsgemäß sind Haselnußkerne des Handels oberflächlich ziemlich stark mit Bakterien und Schimmel verunreinigt. Frische Haselnüsse in der Steinschale sind sehr keimarm. Beim Aufschlagen, beim Sortieren und auf dem Transport werden die Kerne mehr oder weniger stark mit verschiedenartigen Keimen kontaminiert.

Besonders hohe Keimzahlen findet man vor allem in gemahlenen Haselnüssen. Beim Mahlen wird die Oberfläche stark vergrößert und die Keime werden über das ganze Material verteilt. Oft erfolgt eine massive Kontamination durch ungenügend gereinigte Mahlvorrichtungen. Durch eine Wärmebehandlung der Haselnüsse lassen sich die Keimzahlen stark vermindern. Von den im Labortrockenschrank (130°C) erhitzten Haselnüssen (vergleiche Versuche in Tabelle 7) haben wir die Keimzahlen ermittelt. Die Resultate unserer bakteriologischen Untersuchungen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Man erkennt, daß es erst durch längeres Erhitzen auf Temperaturen von 80—117°C gelingt, die Keime zum größten Teil abzutöten. Diese Wärmebehandlung entspricht einem eigentlichen Röstvorgang der Haselnüsse.

Tabelle 10
Bakteriologische Untersuchungen an Haselnüssen (Keimzahlen pro g)

Muster	Gesamtkeimzahl	Coliforme	E Coli	Schimmelpilze	Hefen/Oidien
Ganze Haselnußkerne	3 100	0	0	600	0
Nach dem Vermahlen im technischen Betrieb	720 000	4 300	0	4 500	0
Vermahlene Ware auf 63°C erhitzt (½ Std.)	9 600	460	0	1 300	0
Vermahlene Ware auf 80°C erhitzt (1 Std.)	6 200	80	0	70	0
Vermahlene Ware auf 117°C erhitzt (2 Std.)	300	0	0	0	0

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Die Ergebnisse aus dem recht umfangreichen Untersuchungsmaterial und den zahlreichen Prüfungen sollen kurz zusammengefaßt werden. Die nachteiligen Veränderungen der Haselnüsse sind auf verschiedene chemische und enzymatische Vorgänge, die zum Teil ineinander greifen, zurückzuführen. Diese Veränderungen lassen sich mit verschiedenen Methoden bereits im Anfangsstadium, bevor sie organoleptisch wahrnehmbar sind, nachweisen. Als geeignete Methoden erwiesen sich die Bestimmung der abgespaltenen freien Fettsäuren (ffa) und die UV-Differenz-Absorption (konjugierte Diene). Zur Beurteilung der Haltbarkeit von Haselnüssen kann die Induktionszeit des isolierten Oeles herangezogen werden. Ein weiteres brauchbares Qualitätsmerkmal ist die Fettsäurenverteilung. Haselnüsse mit *hohem Gehalt* an Linolsäure zeigen fast ausnahmslos eine *verkürzte Induktionszeit* und sind weniger gut lagerfähig als Haselnüsse, die nur wenig Linolsäure enthalten. Die Zusammensetzung der Haselnüsse, vor allem der Linolsäuregehalt ist sortenbedingt.

Damit die Haltbarkeit der Haselnüsse möglichst verlängert wird, soll der Wassergehalt niedrig sein. Auf fettfreie Masse berechnet, sollte er 14% nicht überschreiten, weil durch höhere Wassergehalte unerwünsche enzymatische Vorgänge ermöglicht werden, analog wie in Getreideprodukten.

In den Haselnüssen haben wir die folgenden Enzyme nachgewiesen: Peroxydase, Lipase, Esterase, Phenolase. Urease ist in Haselnüssen nicht vorhanden. Die Aktivität der einzelnen Enzyme war in Haselnüssen verschiedener Herkunft stark wechselnd. Ob diese unterschiedlichen Enzymaktivitäten einen Einfluß auf die verschiedenen Arten der Verderbnis ausüben, ist noch nicht abgeklärt.

Tabelle 11

Wichtigste Gehaltszahlen (Schwankungsbreite) von frischen Haselnüssen verschiedener Provenienz (Ernte 1974)

	Spanische (18 Proben)	Neapler (14 Proben)	Römer (5 Proben)	Piemonteser (7 Proben)	Türkische (15 Proben)
Induktionszeit in Std. bei 110°C	10 —22½	16¼ —24¾	17 —25¼	21¼ —26½	19¾ —26¼
Freie Fettsäuren (ffa) % Oelsäure	0,07— 0,28	0,07— 0,42	0,06— 0,34	0,14— 0,20	0,14— 0,42
Konjugierte Diene $E^{1\%}_{1\,cm}$	0,12— 0,20	0,11— 0,24	0,10— 0,24	0,08— 0,16	0,10— 0,20
Fettsäuren-Verteilung					
Palmitinsäure %	5,0 — 5,8	5,5 — 6,2	5,5 — 6,2	4,9 — 6,1	4,6 — 5,9
Palmitoleinsäure %	0,2 — 0,3	0,2 — 0,5	0,1 — 0,4	0,1 — 0,2	0,1 — 0,5
Stearinsäure %	1,2 — 2,5	2,0 — 2,7	2,1 — 3,4	2,1 — 2,7	1,8 — 3,2
Oelsäure %	72,9 —85,3	81,1 —84,4	78,6 —82,1	80,0 —85,2	79,9 —84,6
Linolsäure %	6,2 —20,5	7,1 —10,5	7,9 —13,1	6,3 —11,7	7,2 —10,8
Summe Oelsäure + Linolsäure %	91,5 —93,4	90,0 —91,9	91,3 —91,8	91,2 —92,1	91,1 —93,2
Enzyme (Symbole siehe S. 220)					
Peroxydase	+ bis +++	+ bis +++	+ bis +++	+ bis +++	+ bis +++
Lipase	+ bis +++	— bis ++	+ bis ++	+ bis ++	+ bis ++
Phenoloxydase	— bis +++	— bis +++	— bis +++	— bis +	+ bis +++
Esterase	++	+ bis ++	++	++	++
Urease	—	—	—	—	—

Als wenig geeignet zur Qualitätsbeurteilung oder zum Nachweis einer beginnenden Verderbnis erwies sich die Peroxidzahl, da sie stets auffallend niedrig ist. Der Peroxidabbau erfolgt anscheinend rascher als die Peroxidbildung.

In der Tabelle 11 sind die für die Beurteilung wichtigsten Zahlen für frische Haselnüsse verschiedener Provenienzen zusammengestellt.

Untersuchungsmethoden

1. Vorbereitung des Untersuchungsmaterials

Zum Zerkleinern der Haselnüsse benutzt man eine Maschine möglichst aus rostfreiem Stahl, welche keine Metallspuren an das Oel abgibt. Gut bewährt hat sich die Haushaltmaschine Zylis oder ein Mixer, z. B. Marke Primax.

2. Wassergehalt

Ca. 10 g des Untersuchungsmaterials werden in einer Metallschale eingewogen und während zwei Stunden bei 130°C getrocknet. Der Gewichtsverlust wird als Wasser berechnet. Die Werte stimmen gut mit den nach der Methode von Karl Fischer überein.

3. Isolieren des Oeles

20 g des zerkleinerten Materials werden in einer Soxhlet-Hülse SS 33/118 während einer Stunde mit Petroläther 40—60°C heiß extrahiert. Die Soxhlet-Hülse schiebt man zu diesem Zweck in ein Extraktionsrohr mit aufgesetztem Kühler. Direktes Sonnenlicht ist während der ganzen Extraktion zu vermeiden. Das Lösungsmittel destilliert man am Rotationsverdampfer aus einem 50°C warmen Wasserbad unter Vakuum ab.

4. Freie Fettsäuren (ffa)

Man verfährt nach Schweiz. Lebensmittelbuch (18) 2. Band, Methode 7, A/32.

5. Induktionszeit bei 110°C

2,5 g des isolierten Haselnußöles werden in ein speziell gereinigtes Reaktionsgefäß eingewogen und weiterverfahren wie in der Originalmethode beschrieben (7).

6. Fettsäuren-Verteilung

Man arbeitet nach der Universal-Methode (13, 14).

7. UV-Differenz-Absorptionskurve

250 mg Oel lösen in Isooctan und im Meßkolben auf 50 ml verdünnen. Mit dieser Lösung wird im UV-Spektralphotometer die UV-Differenzkurve registriert nach Vorschrift (9, 10).

8. Enzymaktivitäten

Zum qualitativen Nachweis verschiedener Enzyme haben wir das fein geschrotete Material verwendet. Die Nachweisreaktionen haben wir aus der Li-

teratur (19, 20, 21) entnommen und die Methoden für unsere Zwecke angepaßt und zum Teil leicht modifiziert.

Blindversuch

Bei jedem Enzymnachweis muß gleichzeitig ein Blindversuch angesetzt werden.

Blindversuch

— 2 g geraspelte Haselnußkerne
— 20 ml Wasser in 50-ml-Becherglas geben
— 5 Min. leicht kochen
— abkühlen
— verdampftes Wasser ersetzen
— je nach Enzymnachweis werden im Blindversuch alle Reagenzien zugesetzt genau wie im Hauptversuch.

Angabe der Resultate

Die Resultate werden mit Symbolen angegeben. Es bedeuten:

(—) keine Enzymreaktion
(+) Spur
+ positiv
++ stark positiv
+++ sehr stark positiv.

a) Urease nach Handbuch II/2, S. 250 (19)

Prinzip: Urease spaltet aus Harnstoff Ammoniak ab. Dieser färbt Bromthymolblau-Indikatorlösung blau.

Nachweis

— 2 g geraspeltes Material in 50-ml-Erlenmeyerkölbchen
— 20 ml Wasser
— 5 ml Harnstofflösung (2% in Wasser)
— 10 Tropfen Bromthymolblau (gesättigt ca. 0,5%ig in Wasser)
— verschlossenes Kölbchen 3 Stunden bei 40°C inkubieren.

Bemerkung

Man kann auch ein Bromthymolblaupapier in den gut verschlossenen Erlenmeyer-Kolben einhängen.

Beurteilung

Positiv: Blaufärbung
Blindversuch: Gelbfärbung

b) Esterase nach *Purr* (20)

Prinzip: Unspezifische Esterasen spalten Esterbindungen. Das Enzym spaltet Indoxylacetat in freies Indoxyl, welches durch Luftsauerstoff rasch zu Indigoblau oxydiert wird.

Nachweis

— 2 g geraspelte Haselnüsse in 50-ml-Becherglas
— 20 ml Wasser
— 5 ml Pufferlösung pH = 7,2 (Phosphatpuffer nach Soerensen: 16,72 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ und 2,72 g KH_2PO_4 pro Liter)
— 0,1 ml Indoxylacetat (0,4% in Aceton)
— Reaktionsgemisch während 2 Stunden im Dunkeln stehen lassen.

Beurteilung

Positiv: Blaufärbung
Blindversuch: Farbe des gemahlenen Materials

c) Lipase nach *Kazi* und *Cahill* (21)

Prinzip: Lipase spaltet wasserunlösliche Triglyceride (langkettige Fettsäuren). Die entstehenden freien Fettsäuren bewirken einen Farbumschlag der Indikatorlösung.

Nachweis

— 2 g geraspelte Ware in 50-ml-Becherglas
— 20 ml Wasser
— 0,1 g Calciumacetat
— 1 ml Bromthymolblau (gesättigt in Wasser, ca. 0,5%)
— mit 5%iger Natriumcarbonatlösung tropfenweise versetzen, bis Lösung blaugefärbt
— während 30 Min. bei 44°C inkubieren (Magnetrührwerk)
— 1 ml Bromthymolblaulösung zusetzen.

Beurteilung

Positiv: Gelbfärbung
Blindversuch: Blau- bis Grünfärbung

d) Phenolase (Polyphenoloxydase) nach *Jankov* (22) Handbuch II/2, S. 282.

Prinzip: Das Enzym katalysiert die Oxydation von Brenzcatechin durch Luft-Sauerstoff. Das entstandene Chinon gibt mit p-Phenylendiamin eine Blauviolettfärbung.

Nachweis

— 2 g geraspeltes Material in 50-ml-Becherglas
— 20 ml Wasser

— 2 ml 1-m Acetatpuffer pH 5,6 (Na-Acetat + Essigsäure)
— 2 ml p-Phenylendiamin (10 mg in 100 ml 0,01-n Oxalsäure)
— 2 ml Brenzcatechin (1% in 0,01-n Oxalsäure)
— während 10 Min. rühren (Magnetrührwerk).

Beurteilung

Positiv: Blauviolettfärbung
Blindversuch: Farbe der gemahlenen Haselnuß-Suspension

e) Peroxydase nach Handbuch II/2, S. 272 (19)

Prinzip: Peroxydase katalysiert die Oxydation geeigneter Substrate durch Wasserstoffperoxid. Guajakharzlösung wird durch Wasserstoffperoxid und Peroxydase zu einer blauen Verbindung oxydiert. Die Reaktion wird durch Zusatz von Formaldehyd empfindlicher.

Nachweis

— 2 g geraspeltes Material in 50-ml-Bechergias
— 20 ml Wasser
— 1 ml Formaldehydlösung 35%ig
— 0,5 ml Guajakharzlösung (5% in Aceton)
— 2 ml Wasserstoffperoxid (1% H_2O_2 in Aceton)
— 10 Min. bei Zimmertemperatur stehen lassen und beobachten.

Beurteilung

Positiv: Blaufärbung
Blindversuch: schmutzig-gelb

9. Bakteriologische Untersuchungen

Es wurde nach der Vorschrift des Schweiz. Lebensmittelbuches (18), Kapitel 56 «Mikrobiologie und Hygiene» gearbeitet.

Dank

An den umfangreichen analytischen Arbeiten haben sich beteiligt:
Fräulein *Odette Rychen,* Frau *Gertrud Stoerr,* Frau *Doris Färber, Charles Strack* und *Alfred Kummer.*

Wir möchten an dieser Stelle unseren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die sorgfältig durchgeführten Untersuchungen bestens danken.

Zusammenfassung

1. Die Verderbnis von Haselnüssen ist ein komplizierter Vorgang, bei dem verschiedene enzymatische und chemische Reaktionen ineinander greifen. Es wurde gezeigt, daß das von Rothe und Mitarbeitern aufgestellte Schema für die Fettveränderungen in Getreideprodukten auch auf Haselnüsse übertragen werden kann.

2. Neunzig Haselnußproben aus verschiedenen Produktionsgebieten wurden untersucht, wobei folgende Methoden angewandt wurden: Fettsäurenverteilung (gaschromatographisch), Bestimmung der Induktionszeit des isolierten Oeles, UV-spektrophotometrische Messung der konjugierten Diene, Bestimmung der freien Säure, Insektizidrückstände und einige Enzymaktivitäten.
3. Zwischen Linolsäuregehalt und der Induktionszeit des aus frischen Haselnüssen isolierten Oeles besteht eine negative Korrelation.
4. Alterung und beginnende Verderbnis der Haselnüsse erkennt man frühzeitig am Anstieg des Gehaltes an freien Fettsäuren und der konjugierten Diene sowie an einer verkürzten Induktionszeit.

Résumé

1. L'altération des noisettes est un phénomène compliqué pendant lequel se passent diverses réactions enzymatiques et chimiques. On a montré que le schéma de Rothe d'altération de la graisse dans les produits de céréales s'applique aussi aux noisettes.
2. On a analysé 90 échantillons de noisettes de diverses provenances. Les méthodes suivantes ont été appliquées: répartition des acides gras (chromatographie en phase gazeuse), détermination du temps d'induction de l'huile, dosage des diènes conjugées par spectrophotométrie UV, dosage des acides gras libres, des résidus d'insecticides et détermination de l'activité de quelques enzymes.
3. Une corrélation négative existe entre la teneur en acide linoléique et le temps d'induction de l'huile de noisettes fraîches.
4. On décèle très tôt le vieillissement ou un début d'altération des noisettes, à l'augmentation de la teneur en acides gras libres et des diènes conjugées ainsi qu'à la diminution du temps d'induction.

Literatur

1. *Radtke, Rosemarie:* Orientierende Untersuchungen über die Langzeitlagerung ungerösteter Haselnüsse. Süßwaren **9**, 1106—1110 (1965).
2. *Radtke, R.* und *Heiß, R.:* Ueber das Lagerungsverhalten von Haselnüssen türkischer Provenienz. Süßwaren **15**, 103—106 und 137—142 (1971).
3. *Barthel, G., Laskawy, G.* und *Grosch, W.:* Untersuchungen über den oxydativen Fettverderb von Haselnußkernen. Deut. Lebensm. Rundschau **70**, 201—204 (1974).
4. *Rothe, M., Wölm, G.* und *Voigt, I.:* Nahrung **11**, 149 (1967); zitiert nach Fricker A.: Stabilität der Fettfraktion in Lebensmitteln; chemische Reaktionen in: Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln, S. 27, Herausgeber J. Solms. Forster Verlag, Zürich 1973.
5. *Heimann, H.* und *Schreier, P.:* Ueber das Lipoxygenase-«Lipoperoxidase»-System in Cerealien: I. Untersuchung der Reaktionsprodukte. Helv. Chim. Acta **54**, 2794—2803 (1971).
6. *Schreier, P.* und *Heimann, W.:* Ueber das Lipoxygenase-«Lipoperoxidase»-System in Cerealien: II. Charakterisierung des Hydroperoxyde-abbauenden Enzyms. Helv. Chim. Acta **54**, 2803—2809 (1971).
7. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Zur Bestimmung der Oxydationsstabilität von Oelen und Fetten. Deut. Lebensm. Rundschau **72**, 57—65 (1974).

8. *Zürcher, K.:* Anwendung einer automatischen Methode zur Bestimmung der Oxydationsstabilität von Oelen und Fetten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 90—95 (1974).
9. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptions-Analyse für die Beurteilung von Speiseölen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **57**, 27—42 (1966).
10. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Beurteilung von Speiseölen auf Grund des UV-Differenz-Spektrums. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **57**, 189—231 (1966).
11. *Wolff, J. P.:* Application de la spectrophotométrie U. V. à l'examen de la qualité des corps gras alimentaires. Ann. fals. et fraudes **50**, 149—162 (1957).
12. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Erfahrungen mit Bortrifluorid zur Herstellung der Methylester für gaschromatographische Analysen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **60**, 109—114 (1969).
13. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Universal-Methode zur gaschromatographischen Untersuchung von Speisefetten und Oelen. Deut. Lebensm. Rundschau **66**, 77—87 (1970).
14. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Fettsäuren-Verteilung sowie Milchfett- und Kokosfettbestimmung in Fetten, Oelen und fetthaltigen Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **62**, 123—151 (1971).
15. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Säulenchromatographische Aufarbeitung chlorhaltiger Insektizide aus Käsefett und quantitative GC-Analyse. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **61**, 141—169 (1970).
16. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Bestimmung von chlorhaltigen Insektizidrückständen in Kakao und Schokolade. Intern. Fachschr. Schokolade-Ind. **26**, 9—19 (1971).
17. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Isolierung der Rohextrakte für Rückstandsbestimmungen von Insektiziden in verschiedenen Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **64**, 266—274 (1973).
18. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 2. Band. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
19. *Sommer, H.:* Enzyme: In Handbuch der Lebensmittelchemie II/2, S. 250 und 272. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967.
20. *Purr, A.:* Testpapier zum Nachweis von Esterasen. Rev. intern. chocolat. **17**, 557—561 (1962).
21. *Katzi, T.* und *Cahill, T. J.:* Schnelle Methode zur Bestimmung von Rest-Lipaseaktivität in Haferprodukten. Z. analyt. Chem. **253**, 167 (1971). Originalarb. Analyst **94**, 417 (1969).
22. *Jankov, S.:* Hitzeinaktivierung der Polyphenoloxydasen in einigen Fruchtsäften. Fruchtsaft-Ind. **7**, 13—32 1962; zitiert nach Handbuch der Lebensmittelchemie II/2, S. 278.

K. Zürcher
Dr. H. Hadorn
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz
Thiersteinerallee 14
CH - 4002 Basel