

Methoden zur Erkennung verfälschter Speiseöle = Methods for the recognition of adulterated edible oils

Autor(en): **Grob, Konrad / Biedermann, Maurus / Bronz, Marianne**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **85 (1994)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982763>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Methoden zur Erkennung verfälschter Speiseöle*

Methods for the Recognition of Adulterated Edible Oils

Key words: Adulteration of edible oils, Cold pressed oils, Fatty acid methyl esters, Sterol dehydration products, Deodorization of oils

Konrad Grob, Maurus Biedermann und Marianne Bronz
Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich

Einleitung

Fälscher haben sich stets bemüht, ihre Produkte den Untersuchungsmethoden anzupassen. Diese Erkenntnis ist alt und gilt auch für Olivenöle (1). Wer auch innovative Fälschungen erkennen will, muss also immer wieder neue Untersuchungsmethoden einsetzen. Von 272 im Jahre 1993 untersuchten Speiseölen waren 32 mit Fremddölen gestreckt (2), und 58 als «extra vergine» oder «kaltgepresst» bezeichnete Öle entsprachen dieser Qualität nicht (3). Die Aufdeckung eines derart hohen Anteils von Fälschungen und Täuschungen war weitgehend das Resultat neuerer Analysenmethoden. Über die klassischen Analysen der Fettsäuremethyl-ester und der Sterine hätten lediglich fünf Fälschungen mit Fremddöl und über die UV-Methode nur wenige thermische Behandlungen von «kaltgepressten» Ölen erkannt werden können.

Die meisten Zumischungen von Fremddöl waren offensichtlich so zubereitet, dass die Resultate aus den Normanalysen eben noch innerhalb oder nur knapp ausserhalb der europäisch geltenden Grenzwerte lagen. Die Produkte waren wohl analytisch kontrolliert oder zumindest unter genauer Kenntnis der (klassischen) Prüfmethoden hergestellt worden. Viele Fälscher sind hervorragend mit Analytik ausgerüstet (was sich offensichtlich bezahlt macht). Wer solchen Fälschungen auf die Spur kommen will, braucht eigentlich die klassischen Methoden gar nicht mehr anzuwenden, sondern muss die Öle auf eine neue Art untersuchen, auf die sich der Fälscher (noch) nicht eingestellt hat. Ähnliches gilt für kaltgepresste Öle.

* 1. Teil der erweiterten Fassung des Vortrages gehalten von M. Bronz an der 105. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie vom 17. September 1993 in Lenzburg.

In dieser Arbeit werden die angewandten analytischen Methoden zur Erkennung von Zumischungen und thermischen Behandlungen als «kaltgepresst» oder «unraffiniert» bezeichneter Öle kurz beschrieben. Der Schwerpunkt liegt aber auf der Diskussion der damit gewonnenen Aussagen und in diesem Bereich wiederum auf dem Nachweis von jenen Fälschungen, die auf dem Markt von Bedeutung zu sein scheinen. Resultate werden in (2, 3) wiedergegeben.

Fettsäuremethylester

Fast alle Fälschungen sind heute derart gemacht, dass die Fettsäurezusammensetzung ungefähr «stimmt» bzw. einigermaßen in den oft grossen Streubereich pflanzlicher Öle passt, der durch Neuzüchtungen ständig weiter wächst. So sind seit einigen Jahren ölsäurereiche Varianten verschiedener Speiseöle auf dem Markt, die mit den Zusammensetzungen der ursprünglichen Öle nur noch wenig gemeinsam haben (und sich relativ gut im Olivenöl verstecken lassen). Aussagen über die Autentizität von Ölen lassen sich deswegen kaum mehr aus den Hauptkomponenten der Fettsäuren gewinnen. Kleine NebenkompONENTEN können aber interessant sein, da deren Anpassung offenbar schwieriger ist oder weniger sorgfältig gemacht wird. In Olivenölen sind es folgende Komponenten und in der Europäischen Union (EU) geltende Grenzen:

1. Die Konzentration von Myristinsäure (C₁₄) sollte unter 0,05% liegen. Höhere Gehalte deuten auf einen Zusatz von Palmöl hin.
2. Die Konzentration der Behensäure (C₂₂) sollte unter 0,2% bleiben. Sie überschreitet diesen Wert vor allem bei grösseren Zusätzen von Sonnenblumen- oder Rapsöl (heutiges Rapsöl enthält mehr Behensäure als Erucasäure!).
3. Eine erhöhte Linolensäurekonzentration weist auf Soja- oder Rapszumischungen hin; im Olivenöl soll sie 0,9% nicht überschreiten.

Der Linolensäuregehalt ist bei Olivenölen wenig aussagekräftig, da er stark schwankt (in tunesischen Olivenölen überschreitet er oft 20%).

Trans-Isomere der Öl-, Linol- und Linolensäure werden aus folgendem Grund zum indirekten Nachweis von zugesetztem Fremdöl analysiert: Damit zugesetzte Öle nicht mehr über die Sterinanalytik erkannt werden können, werden diesen oft die Sterine entzogen. Dazu ist aber eine Raffination (vor allem Bleichung) nötig, die weit über die normalen Bedingungen hinausgeht (siehe unten) und deswegen weit mehr trans-Isomere entstehen lässt als eine Raffination, die lediglich der Verbesserung der Ölqualität dient. Über die trans-Isomere wird Fremdöl also indirekt über seine übermässige Raffination nachgewiesen. Gemäss dem International Olive Oil Council (IOOC) darf die Konzentration der trans-Isomeren der Ölsäure (verschiedene Positionsisomere) 0,2% aller Fettsäuren nicht überschreiten; die aufsummierten Konzentrationen der trans-Isomeren der Linol- und Linolensäure müssen unter 0,3% bleiben.

Die Wahl der gaschromatographischen Analysenbedingungen wird durch die Messung der trans-Isomeren (als Methylester) bestimmt. Auf Säulen, die mit

stationären Phasen vom Typ Carbowax belegt sind, chromatographieren die trans-C_{18:1}-Säuren hinter den entsprechenden cis-Verbindungen und werden deswegen im Bereich der cis-Isomere mit der Doppelbindung in Stellung 7 eluiert. Da diese im Olivenöl ca. 1% ausmacht, können keine tiefen Konzentrationen von trans-Isomeren gemessen werden. Von 100% Cyanopropylsilikonen (z. B. SP 2340) werden die trans-Isomere dagegen vor den cis-Säuren eluiert, was eine saubere Abtrennung ermöglicht. Die Elution vor der Ölsäure schafft aber auch ein neues Problem: Da die nachzuweisenden Konzentrationen ca. 0,1% betragen, muss die Säule mit Ölsäure massiv überladen werden. Dadurch entstehen für die trans-Isomeren oft breite Peaks, oder die Peaks werden sogar in den Ölsäurepeak hineingezogen (phase soaking-Effekt). Eine lange Trennsäule schwächt die Wirkung dieses Mechanismus ab.

Triglyceride

Triglyceridanalytik kann für den Nachweis von Palm- und Sonnenblumenöl in Olivenölen genutzt werden. Kleinere Zusätze von Palmöl sind mittels Sterinanalytik schwer nachweisbar, aber an der aussergewöhnlich hohen Konzentration von Tripalmitin zu erkennen. Viel Palmöl wird fraktioniert, wobei ein grösserer Teil des Tripalmitins mit dem Kristallisat abgetrennt wird. Doch im (sehr billigen) Palmolein, dem am niedrigsten schmelzenden Teil des Palmöls, der dem Olivenöl am besten entspricht, sind davon noch immer mindestens 2% zu finden. Als Richtwert gilt, dass die Gehalte in den meisten Olivenölen 0,1% unterschreiten sollten, aber in tunesischen Ölen ausnahmsweise 0,15% erreichen können (4). Damit liegt die Nachweisgrenze für Palmolein im Olivenöl im schlechtesten Fall bei 5–7%. Ein derartiger Zusatz ist allerdings finanziell noch immer interessant, da Palmöl rund 10mal billiger ist als Olivenöl.

Sonnenblumenöl (vor allem die ölsäurereichen Neuzüchtungen, welche dem Olivenöl in der Fettsäurezusammensetzung ähnlich sind) und Rapsöl erhöhen die Konzentration des Triglycerids 58 (18-18-22). Im Olivenöl sollte die Konzentration unter 0,3% bleiben.

Da Triglyceride bei den hohen GC-Analysentemperaturen schnell zerfallen, muss mit einer kurzen (5–10 m) Trennsäule und mit relativ hohen Trägergasgeschwindigkeiten gearbeitet werden. Andernfalls zersetzt sich leicht über die Hälfte des Triglycerids 58, und da von den früher eluierten Triglyceriden weniger verloren geht, entsteht ein verzerrtes Bild der Zusammensetzung. Die Einspritzung muss on-column erfolgen.

Sterine und andere Minorkomponenten

Sterine und andere Minorkomponenten können mit gekoppelter LC-GC und der in (5) beschriebenen direkten Methode analysiert werden: Freie Sterine, Alkohole und Tocopherole werden in der Ölprobe silyliert. Diese Silylether sowie die

Sterin- und Wachsester werden mittels HPLC vom Fett und anderen polareren Komponenten isoliert und on-line in die GC übertragen. Zusammen mit weiteren Proben und Vergleichsproben sowie Proben aus Laborexperimenten und Kontrollen haben wir über 1500 Analysen gefahren, was nur dank weitgehender Automation möglich war (mit der klassischen Methode sind bestenfalls 2–3 Proben pro Tag und Person analysierbar (4)).

Zur Erkennung von Zumischungen haben wir Proben mit normalerweise 10% Fremddöl hergestellt und analysiert. Einige Resultate sind in (6) beschrieben. Bezüglich Olivenöl zeigte sich, dass Zumischungen von 2% Rapsöl vor allem an freiem Brassicasterin, γ -Tocopherol sowie erhöhten Gehalten von freiem Campesterin und Campesterin-C₁₈-Ester erkannt werden können. 5% Zumischungen von Sonnenblumenöl erhöhten die Konzentrationen von freiem Campesterin und Stigmasterin um mindestens einen Faktor 2 und erzeugten einen charakteristischen Peak unter den Wachsestern (Retentionszeit eines linearen C₄₁-Esters). Die Ester von Δ 7-Campestenol und Δ 7-Stigmastenol, die praktisch nur im Sonnenblumenöl auftreten, sind hoch spezifisch, müssen aber mit Sorgfalt in den Estern der übrigen Sterine gesucht werden.

Eine Zugabe von 5% Sojaöl wird am γ -Tocopherol sowie an erhöhten Campesterin- und Stigmasteringehalten erkannt. Wenn das Olivenöl nicht bereits selber viel Wachsester mitbringt, sind auch die Esterpeaks charakteristisch, 5% Traubenkernöl erhöht wiederum die Konzentrationen von Campesterin und Stigmasterin, fügt aber auch ein Peakpaar bei, das von Erythodiol und Uvaol stammt. Zusätze von Palmöl sind schwieriger zu erkennen, da die Konzentrationen von freien oder veresterten Sterinen gering sind und auch andere Merkmale bei einer 10%-Zugabe nur geringe Spuren im Chromatogramm eines Olivenöls hinterlassen. Die Tocotrienole sind charakteristisch und bei 10%-Zusätzen gut sichtbar, können aber wahrscheinlich bei der Vorbehandlung des Öles leicht eliminiert werden.

Mit der direkten Analyse der Minorkomponenten lässt sich auch ein Zusatz von lösungsmittlextrahiertem Olivenöl (Tresteröl, italienisch «sansa») erkennen. Dieses darf nicht unter dem Namen «Olivenöl» verkauft werden, doch rund 25% des Öls wird erst mit Lösungsmittel aus den Oliven extrahiert. Der Nachweis erfolgte über die Wachsester (kürzlich anerkannte europäische Normmethode): Pressöle enthalten normalerweise 10–400 mg/kg C₄₀–C₄₆ Wachsester, Tresteröle jedoch 3000–4000 mg/kg (was durch Winterisierung auf 1500–2000 mg/kg gedrückt werden kann).

Desterolisierung von Ölen

Die Analytik der Minorkomponenten deckte allerdings wiederum nur wenige Verfälschungen auf (2), da den Fälschern die Aussagekraft der Minorkomponentenanalytik bekannt ist. Mindestens in Europa werden fast nur noch Öle zugesetzt, deren Sterine vorgängig weitgehend oder vollständig entfernt worden sind (desterolierte Öle). Die Kontrolle muss einiges über die Desterolisierung wissen, um mithalten zu können.

Die Desterolisierung durch intensive Bleichung wurde in Laborversuchen durch Verkochen von Ölen mit Bleichererde nachgestellt (6, 7). Dabei zeigte sich, dass freie Sterine und Wachsester von Terpenalkoholen bereits bei wesentlich milderem Bleichbedingungen eliminiert werden können als die Sterinester. Mit der Zugabe von 5% einer üblichen Bleichererde wurden bei 160 °C (1 h) über 95% der freien Sterine eliminiert. Praktisch vollständige Entfernung der Sterinester gelang aber erst bei 180 °C und mit 7% Erde. Zum Vergleich: Normale Bleichung wird mit ca. 1% Erde bei 80–100 °C durchgeführt.

Damit ein Rapsöl «unsichtbar» wird, müssen die Sterinester weitgehend entfernt werden, da grosse Anteile von Brassica- und Campesterin verestert vorliegen. Bei Sonnenblumenöl genügt vielleicht eine weniger radikale Behandlung: Die charakteristischen, weitgehend veresterten Δ^7 -Sterine verschwanden bereits bei 160 °C und Zugabe von 5% Erde. Allerdings erschienen neue Peaks mit nur wenig kürzeren Retentionszeiten, die darauf hindeuten, dass bei dieser Behandlung nur die Doppelbindung der Stellung 7 umgelagert wurde.

Die Elimination der Sterine durch harte Bleichung erfolgt offenbar über zwei Mechanismen: In den Laborexperimenten (6) wurde beobachtet, dass rund die Hälfte zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen dehydratisiert wurde, die sich wiederum etwa hälftig im Öl und adsorbiert an der Bleichererde befanden. Die andere Hälfte der Sterine wurde unverändert an die Erde adsorbiert (was erklärt, warum eine grosse Menge Erde zugegeben werden muss). Vor einer Ausdampfung können deswegen Konzentrationen von olefinischen Sterinabbauprodukten erwartet werden, die im Bereich von 200–400 mg/kg liegen. Da diese noch kaum analysiert wurden, bemühten sich die Fälscher bisher wenig darum, diese durch forcierte Ausdampfung zu entfernen. Die Erkennung von desterolisierten Ölen an den Sterinzersetzungsprodukten fällt entsprechend leicht (siehe unten).

Wie oben erwähnt, kann der Zusatz von desterolisiertem Öl über Fettsäuremethylester mit der Doppelbindung in trans-Stellung bestätigt werden. Tabelle 1 zeigt die Konzentrationen der trans-Isomeren der Ölsäure in Raps- und Sonnenblumenölen, die im Laboratorium während einer Stunde mit unterschiedlichen Mengen von Bleichererde verkocht worden waren (Bleichung simulierend). Daraus ist ersicht-

Tabelle 1. Gehalte an trans-Isomeren der Ölsäure in Ölen, die im Laboratorium gebleicht wurden

Erde	Temperatur	trans-Isomere	Desterolisierungsgrad
Rapsöl			
5%	120 °C	0,15%	ca. 60% der freien Sterine
5%	160 °C	1,4%	80% (60% der Ester)
7%	180 °C	4,6%	> 97%
Sonnenblumenöl			
1%	120 °C	0,02%	gering
5%	160 °C	0,6%	ca. 60%, Δ^7 isomerisiert

lich, dass eine normale Behandlung mit ca. 1% Erde bei 80–110 °C nur geringe Konzentrationen von trans-ungesättigten Verbindungen erzeugt, aber auch, dass Gehalte von z. B. 0,2% (EU-Limite für Raffinate) nicht von normaler Bleichung stammen können.

Olefinische Abbauprodukte der Sterine

Thermische Belastung, besonders wenn unterstützt durch die Aktivität saurer Bleichererde, dehydratisiert Sterine. Für jedes Sterin entstehen (neben Disterylethern (8, 9)) mehrere Olefine (10, 11), mit konjugierten Doppelbindungen in Stellungen 3 und 5 als Hauptprodukt (12) (Nomenklatur: Tabelle 2) und mindestens 4 Nebenprodukten. Mindestens qualitativ scheinen die Elimination von Wasser und die Umlagerungen von Doppelbindungen für alle Sterine gleich zu verlaufen, was zu Peakmultiplets führt, die sich im Gaschromatogramm teilweise überlagern.

Tabelle 2. Die wichtigsten olefinischen Dehydratationsprodukte der Sterine

Sterin	Zersetzungsprodukt
Sitosterin	Stigmastadien
Stigmasterin	Stigmastatrien
Campesterin	Campeptadien
Brassicasterin	Campeptatrien
Cholesterin	Cholestadien

Die Analyse der Dehydratationsprodukte der Sterine dient zweierlei Zwecken: dem Nachweis einer thermischen Belastung über die Konzentration der Zersetzungsprodukte und der Erkennung von zugemischtem Fremdölen. Da die Zusammensetzung der olefinischen Zersetzungsprodukte jene der ursprünglichen Sterine widerspiegelt, können so auch desterolisierte Fremdöle nachgewiesen werden.

Nachweis von Fremdölen

In der Fettsäurezusammensetzung gut angepasste desterolisierte Fremdöle können im Moment fast nur anhand der Sterindehydratationsprodukte nachgewiesen werden. Aber auch wenn der Fälscher keine Desterolisierung anstrebt, müssen zugemischte Öle intensiv raffiniert werden, damit sie nicht bereits organoleptisch erkennbar sind. Auch solche normalere Raffinate sind deswegen an den Sterindehydratationsprodukten leicht und oft sicherer erkennbar als an den Minorkomponenten.

Der Zusatz von desterolisiertem Rapsöl verrät sich durch die Anwesenheit von Campeptatrien und ist entsprechend eindeutig nachzuweisen. Die Erkennung von Zumischungen anderer Öle basiert auf dem Vergleich der Zusammensetzungen der

Sterine und der Sterindehydratationsprodukte. Für Raffinate aus dem Handel sowie im Laboratorium gebleichte Öle wurde daher überprüft, wie weit sich die Zusammensetzung der Sterine in den olefinischen Abbauprodukten wiederholt (13). Da die freien Sterine wesentlich schneller dehydratisiert werden als deren Ester, interessierte vor allem der Vergleich mit den freien Sterinen.

Besonderes Gewicht wurde auf die Verhältnisse von Sitosterin/Campesterin und Stigmastadien/Campesterin gelegt. Sitosterin unterscheidet sich von Campesterin durch eine Ethyl- statt einer Methylgruppe in der (gesättigten) Seitenkette, was weder die Dehydratation im weit entfernten Ring A beeinflussen, noch die Adsorptionseigenschaften an Bleicherde namhaft verändern sollte. Bei der Ausdampfung ist der Unterschied in der Flüchtigkeit zu gering, um die höher siedende Komponente signifikant anzureichern. Deswegen ist zu erwarten, dass sich die zwei Verhältnisse entsprechen. Die analytischen Resultate bestätigten diese Hypothese nicht ganz: Meistens wurde etwas zuviel Campesterin gefunden (maximal gefundene Abweichung: 40%). Wir vermuten, dass sich im Peak von Campesterin eine weitere, noch unbekanntere Komponente versteckt.

In der Praxis ist der Vergleich der Verhältnisse von Sitosterin/Campesterin und Stigmastadien/Campesterin vor allem für die Kontrolle von Ölen erfolgreich, die relativ wenig Campesterin enthalten: Beispielsweise beträgt das Verhältnis von Sitosterin/Campesterin in Olivenölen 22–35, in den für Zumischungen interessierenden Ölen jedoch nur ca. 1,5 (Raps), 2 (Soja), 3 (Palm) oder 7 (Sonnenblumenöl). Zusätze derartiger Öle führen zu kräftigen und damit auch signifikanten Abweichungen.

Beim Nachweis von Fremddölen über die Sterinabbauprodukte ist die quantitative Aussage ein Schwachpunkt: Da die Konzentrationen in unterschiedlich behandelten Ölen stark schwanken, lässt sich aus der Menge der gefundenen Olefine keine genauere Aussage über den Anteil der Zumischung ableiten.

Die olefinischen Sterinzersetzungsprodukte können mit der in (14) beschriebenen LC-GC-Methode analysiert werden: Aus einer verdünnten Ölprobe isoliert die HPLC die Olefine und überträgt diese on-line mit vollständig simultaner Abdampfung in die GC. Die transferierte Fraktion grenzt auf der einen Seite die (normalerweise natürlichen) Alkane aus, auf der anderen das Squalen, das bei Olivenölen die GC-Trennsäule massiv überladen würde. Diese ursprüngliche Methode, die mittlerweile auch mit konventioneller LC nachvollzogen worden ist (15), lässt allerdings bei Olivenölen keine genügend genaue Analyse der Sterinabbauprodukte zu, da isomerisiertes oder auf andere Weise verändertes Squalen zu Peaks führt, die insbesondere die Zersetzungsprodukte von Brassica- und Campesterin überlagern. Deswegen wurde das in die GC übertragene LC-Fenster enger gezogen. Mit LC-LC (die erste Säule zur Abtrennung der Triglyceride, die zweite zur Trennung der Olefine) lässt sich die Vortrennung stark verbessern (16), so dass bei der Übertragung in die GC wesentlich sauberere Chromatogramme entstehen.

Thermische Belastung

Der Nachweis der thermischen Belastung von Ölen über die Dehydratationsprodukte der Sterine wurde von *Lanzon et al.* (17) für die Erkennung von Raffination von Olivenölen beschrieben. Er ist nicht nur empfindlicher als die klassische UV-Methode, sondern auch eindeutiger, da Oxidation und andere Veränderungen eines Öles während der Lagerung die Resultate nicht beeinflussen. Schliesslich macht er eine einfach begreifbare Aussage: Er stellt die Zersetzung von Komponenten fest, die relativ stabil sind. Wenn die Erzeugung des Öls vorgibt, die empfindlichen Inhaltsstoffe zu erhalten, dürfen Sterine sicher nicht zersetzt werden. Da β -Sitosterin das wichtigste Sterin in Pflanzenölen ist, dient sein hauptsächlichstes Dehydratationsprodukt, Stigmastadien, als Markerkomponente. Das Abbauprodukt wird als 3,5-Stigmastadien spezifiziert. Allerdings hat hochauflösende LC gezeigt, dass im gleichen GC-Peak ein weiteres Sitosterinabbauprodukt versteckt ist (wahrscheinlich 2,4-Stigmastadien), das normalerweise 2–40% des 3,5-Stigmastadiens ausmacht (18). Der bisher als 3,5-Stigmastadien spezifizierte Peak wird hier als «Stigmastadien» bezeichnet, und Mengenangaben beziehen sich auf die Summe von 3,5 und 2,4-Stigmastadiens.

Für den gleichen Peak wurde im Herbst 1993 vom International Olive Oil Council (IOOC) im extra vergine Olivenöl ein Grenzwert von 0,15 mg/kg festgelegt. Laborversuche zeigten, dass dieser Grenzwert erst bei Bedingungen erreicht wird, die weit über jene hinausgehen, welche für kaltgepresste Öle akzeptabel sind (19). So blieb die Konzentration von Stigmastadien unter der Nachweisgrenze von 0,02 mg/kg, wenn Ölsaaten ausgekocht wurde; der Grenzwert wurde erst bei ca. 180 °C erreicht. Mit dieser Methode ist also auch heisse Pressung nicht erkennbar. Filtration mit Fällungsmitteln wie Celite erzeugte ebenfalls kein Stigmastadien, nicht einmal bei einer Zugabe von 1% (ca. 10mal mehr als üblich) und einer Temperatur von 140 °C. Andererseits führte die Behandlung mit Bleichererde z. T. bereits bei 50 °C zu einem massiven Anstieg der Stigmastadienkonzentration (19). In Laborversuchen und einem Experiment in einer Pilotanlage wurde bei der Desodorierung mit Wasserdampf der Grenzwert erst bei ungefähr 180 °C erreicht. Ausdämpfungen in gewissen industriellen Anlagen ergaben allerdings bereits bei 120 °C über 0,15 mg/kg Stigmastadien. Mit diesen Versuchen wurde deutlich, dass die Prüfmethode erst grobe Verstösse gegen die Regeln der Erzeugung kaltgepresster Öle nachzuweisen vermag.

Wir verwendeten die oben erwähnte automatisierte LC-GC-Methode (14). Bei 20 mg eingespritztem Öl lag die Nachweisgrenze bei 0,01–0,02 mg/kg Stigmastadien.

Direkter Nachweis einer Ausdämpfung

Da Ausdämpfungen bis zu 180 °C (1 h) zu weniger als 0,1 mg/kg Stigmastadien führten, wurde ein spezifischerer Nachweis für eine derartige Behandlung angewandt: die Analyse der ausgetriebenen flüchtigen Ölinhaltsstoffe. In (20) sind zwei

Methoden beschrieben: injektorinterne Headspaceanalyse und on-line LC-GC, wobei die erste Methode einfacher auszuführen ist, die zweite aber bessere Resultate liefert. Bei der injektorinternen Headspaceanalyse (21, 22) wurde 1:1 mit Hexan verdünntes Öl splitlos in einen Verdampfer bei 200 °C eingespritzt. Das Öl wurde dabei auf die Wand des Injektorröhrchens übertragen, wo die flüchtigen Komponenten verdampften und mit dem Trägergas in die Trennsäule gelangten. Das Öl floss langsam nach unten und wurde in einer Art Tasche aufgefangen. Bei der LC-GC-Methode isolierte die LC die Alkane und Olefine und übertrug diese mit der retention gap-Technik in die GC.

Die wichtigsten flüchtigen Komponenten in Sonnenblumen- und Distelöl sind ungesättigte Terpene. Als Marker dienten das Monoterpen α -Pinen, das Sesquiterpen Calaren und das Diterpen Kaur-16-en. Die Mono- und Sesquiterpene wurden durch eine industrielle Ausdampfung bei 120 °C vollständig ausgetrieben, während Kauren im Öl zurückblieb (20). Bei normaler Ausdampfung (über 200 °C) geht auch Kauren teilweise oder vollständig verloren. In anderen kaltgepressten Ölen wurden ebenfalls flüchtige apolare Komponenten gefunden, welche bei einer Ausdampfung verloren gehen, doch deren Identität ist noch unbekannt.

Für Olivenöle gelang dieser Nachweis einer Ausdampfung bisher nicht. Da ausgedämpfte Öle fast immer mit unbehandelten vermischt sind, muss die Analyse quantitativ über Schlüsselkomponenten geführt werden, deren Konzentrationen genügend konstant sind. Solche Inhaltsstoffe wurden aber bisher nicht gefunden.

Zusammenfassung

Methoden werden beschrieben, die der Erkennung der Verfälschung von Speiseölen mit Fremdölen dienen, sowie zum Nachweis einer Raffination von als «kaltgepresst» (oder entsprechend) deklarierten Ölen. Dabei wird die gewonnene Aussage, nicht die technische Ausführung, in den Vordergrund gestellt. Die Analysen von Fettsäuremethylestern, Triglyceriden und Sterinen sind normalerweise von bescheidenem Nutzen, da Fälschungen daran angepasst und bereits von deren Produzenten kontrolliert sind. Fremdöle lassen sich oft besonders gut über ihre Sterindehydratationsprodukte nachweisen. Die gleiche Methode, ergänzt durch einen direkten Nachweis von Ausdampfung, dient der Erkennung einer zumindest leichten Raffination «kaltgepresster» Öle.

Résumé

Des méthodes sont décrites pour reconnaître les huiles comestibles frelatées par d'autres huiles et afin de déterminer un éventuel traitement thermique d'huiles vendues comme «pressées à froid» (ou équivalent). L'information obtenue par ce travail est au centre de l'intérêt plutôt que la méthode d'analyse. Les analyses d'acides gras, de triglycérides et de stérols sont peu significatives parce que les produits falsifiés sont normalement adaptés aux méthodes d'analyse et contrôlés par le falsificateur. L'adjonction d'autres huiles est souvent bien démontrable par la présence de produits de déhydratation des stérols. Cette méthode, complétée par la détermination directe de la désodorisation, permet le cas échéant de fournir la preuve d'une raffination même légère d'huiles déclarées comme «pressées à froid».

Summary

Methods are described which enable the recognition of edible oils adulterated with other oils and of thermal treatments of oils labelled as «cold pressed» (or equivalent). The emphasis is on the information obtained by the methods, rather than the analytical procedures. The analysis of fatty acids, triglycerides, and sterols is of limited usefulness, since products are usually adjusted and well controlled by the fraud. Admixed oils are often most easily recognized by their sterol dehydration products. The same method and a direct determination of deodorization can be used for the detection of at least slight raffination of «cold pressed» oils.

Literatur

1. *Grob, K. und Romann, E.*: Die Erkennung gefälschter Olivenöle und die Konsequenzen für die Lebensmittelkontrolle. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **84**, 99–111 (1993).
2. *Grob, K., Biedermann, M. und Bronz, M.*: Resultate einer Kontrolle von Speiseölen: Fälschungen durch Zumischungen, Verunreinigungen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **85**, 351–365 (1994).
3. *Grob, K., Bronz, M., Biedermann, M., Etter, R. und Romann, E.*: Kaltgepresste Speiseöle – über viele Fälschungen und eine ungeklärte Marktordnung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* (im Druck).
4. *Mariani, C.*: Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi, Milano.
5. *Artho, A., Grob, K. und Mariani, C.*: On-line LC-GC for the analysis of the minor components in edible oils and fats – the direct method involving silylation. *Fat Science Technology* **95**, 176–180 (1993).
6. *Grob, K., Giuffré, A.M., Leuzzi, U. und Mincione, B.*: Recognition of adulterated oils by direct analysis of the minor components. *Fat Sci. Technol.* (im Druck).
7. *Mariani, C., Venturini, S., Bondioli, P., Fedeli, E. e Grob, K.*: Valutazione delle variazioni indotte dalla decolorazione sui principali componenti minori liberi ed esterificati dell'olio di oliva. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **69**, 393–402 (1992).
8. *Schulte, E. und Weber, N.*: Disterylether in gebleichten Fetten und Ölen – Vergleich mit den konjugierten Trienen. *Fat Sci. Technol.* **93**, 517–518 (1991).
9. *Weber, N., Bergenthal, D., Brühl, L. und Schulte, E.*: Disterylether – Artefakte der Fettbleichung. *Fat Sci. Technol.* **94**, 182–185 (1992).
10. *Niewiadomski, H. und Sawicki, J.*: Über die Bildung und Beseitigung verschiedener Steroid-Derivate während der Raffination der Speiseöle. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **66**, 930–935 (1964).
11. *Kaufmann, H.P., Vennekel, E. und Hamza, Y.*: Über die Veränderung der Sterine in Fetten und Ölen bei der industriellen Bearbeitung derselben I. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **72**, 242–245 (1970).
12. *Homberg, E.*: Veränderungen der Sterine durch industrielle Verarbeitungsprozesse von Fetten und Ölen; II: Veränderungsprodukte bei der Behandlung von Cholesterin mit Bleichererden. *Fette Seifen Anstrichm.* **77**, 8–11 (1975).
13. *Grob, K., Giuffré, A.M., Biedermann, M. und Bronz, M.*: The detection of adulteration with desterolized oils. *Fat Sci. Technol.* (im Druck).

14. *Grob, K., Artho, A. and Mariani, C.:* Determination of raffination of edible oils and fats by olefinic degradation products of sterols and squalene, using coupled LC-GC. *Fat Sci. Techn.* **94**, 394–400 (1992).
15. *Mariani, C., Venturini, S. e Fedeli, E.:* Valutazione di idrocarburi di neoformazione e componenti minori liberi ed esterificati nelle varie classi di oli oliva. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **70**, 321–327 (1993).
16. *Grob, K., Biedermann, M., Artho, A. and Schmid, J.P.:* LC, GC, and GC-MS of sterol dehydration products. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* (im Druck).
17. *Lanzon, A., Cert, A. y Albi, T.:* Deteccion de la presencia de aceite de oliva refinado en el aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites* **40**, 385–388 (1989).
18. *Grob, K. and Bronz, M.:* Analytical problems in determining 3,5-stigmastadiene and campestadiene in edible oils. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* (im Druck).
19. *Grob, K. and Bronz, M.:* Tolerable concentrations of olefinic sterol degradation products in edible fats and oils sold as non-refined. *Fat Science Techn.* (in press).
20. *Grob, K., Biedermann, M., Bronz, M. and Schmid, J.P.:* Recognition of mild deodorization of edible oils by the loss of volatile components. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* (im Druck).
21. *Morchio, G., De Andreis, R. e Verga, G.R.:* Indagine sul contenuto di composti fosfororganici presenti negli oli vegetali e in particolare nell'olio di oliva. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **69**, 147–157 (1992).
22. *Grob, K., Biedermann, M. and Giuffré, A.M.:* Determination of organophosphorus insecticides in edible oils and fats by splitless injection of the oil into a gas chromatograph (injector-internal headspace analysis). *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **198**, 325–328 (1994).

Dr. Konrad Grob
Maurus Biedermann
Marianne Bronz
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich