

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 85 (1994)

Heft: 3

Artikel: Resultate einer Kontrolle von Speiseölen : Fälschungen durch Zumischungen, Verunreinigungen = Results of a control of edible oils : frauds by admixtures, contaminations

Autor: Grob, Konrad / Biedermann, Maurus / Bronz, Marianne

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982764>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.01.2025

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

Resultate einer Kontrolle von Speiseölen: Fälschungen durch Zumischungen, Verunreinigungen*

Results of a Control of Edible Oils: Frauds by Admixtures, Contaminations

Key words: Adulteration of edible oils, Mineral oil, Organophosphorus insecticides, Sterol dehydration products

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

Einleitung

Im Sommer 1993 wurden 272 Proben von Speiseölen überprüft. Sie wurden vor allem im Kanton Zürich erhoben, zu einem kleineren Teil aber auch aus anderen Kantonen zugesandt. 103 Proben (38%) wurden beanstandet (Tabelle 1). Bei 57% der beanstandeten Öle entsprach die Qualität nicht der Angabe (z. B. «kaltgepresst» oder «bio»); 30% waren mit Billigölen gepanscht. 8% enthielten mehr als 100 mg/kg Mineralöl, Alkylbenzole oder unerlaubt hohe Mengen von Pestiziden. Bei 7% entsprach die Beschriftung nicht den Anforderungen.

Tabelle 1. Übersicht über die analysierten Speiseöle (mit zwei aus zwei Gründen beanstandeten Proben)

analysierte Öle	272
davon beanstandet	103
nicht kaltgepresst oder «extra vergine»	53
Zumischung von Fremdölen	32
Beschriftung	7
Bioöle mit Insektiziden	5
Verunreinigung	6
zu hoher Insektizidgehalt	2

* 2. 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.

Die meisten beanstandeten Proben waren relativ teure Öle, wie Oliven-, Nuss-, Weizenkeim- oder generell kaltgepresste Öle. Von den relativ billigen Ölen, wie den normal raffinierten Sonnenblumen-, Raps- oder Erdnussölen, wurden nur ca. 25 Proben analysiert. Keine war zu beanstanden.

Hauptgrund für die ungewöhnlich hohe Zahl von Beanstandungen war die Verwendung neuartiger Nachweismethoden, von denen die Analyse der Sterindehydratationsprodukte die wichtigsten Resultate lieferte. Die Fälscher scheinen ihre Produkte mit den Normmethoden zu überprüfen und sie auf eine Weise anzupassen, dass die Analysenresultate kaum mehr auffällig sind. Ihre Verfälschungen sind deswegen mit den Standardmethoden kaum mehr erkennbar.

Die zur Erkennung von Verfälschungen verwendeten Methoden wurden in (1) zusammengestellt. In dieser Arbeit werden vor allem die mit Fremddöl vermischten Proben beschrieben, aber auch einige verunreinigte Öle, solche mit zu hohen Insektizidgehalten und pestizidhaltige «Bioöle». Die «kaltgepressten» Öle, die dieser Deklaration nicht entsprachen, sind Thema eines dritten Teils (2).

Überblick über die mit Fremddöl gestreckten Proben

Unter den 272 analysierten Proben wurde bei 32 eine Zumischung von Fremddöl nachgewiesen. Wie die Tabelle 2 zeigt, war der Anteil der gepanschten Öle in Fisch- oder Gemüsekonserven am höchsten (28%). Diese Zahlen lassen mindestens ein Dutzend weiterer Proben unberücksichtigt, für die eine Fälschung wahrscheinlich war, aber nicht genügend abgesichert werden konnte.

Tabelle 2. Anzahl durch Zumischung von Fremddöl gefälschter Öle

Öl	analysierte Proben	davon beanstandet (alle Gründe)	davon Zumischungen
Olivenöl extra vergine	89	32	2
Olivenöl rein	19	6	6
Olivenöl aus Konserven	56	19	16
Sesamöle	16	8	6
andere Öle	92	38	2

Ein «Olivenöl» aus einer Konserve als Beispiel eines gestreckten Öls

An dieser Stelle sollen als Beispiel die Analysenresultate eines als «Olivenöl» deklarierten Öls eingehender dargestellt werden, das in einer Konserve von getrockneten Tomaten gefunden worden war. Wie unten gezeigt wird, enthielt es eine grössere Menge Fremddöl (vor allem Rapsöl).

Abbildung 1 zeigt das Chromatogramm seiner Fettsäuremethylester. Die Fälschung war so konstruiert, dass die Fettsäurezusammensetzung weitgehend «stimmte». Dass die Zusammensetzung der Hauptkomponenten gut angepasst

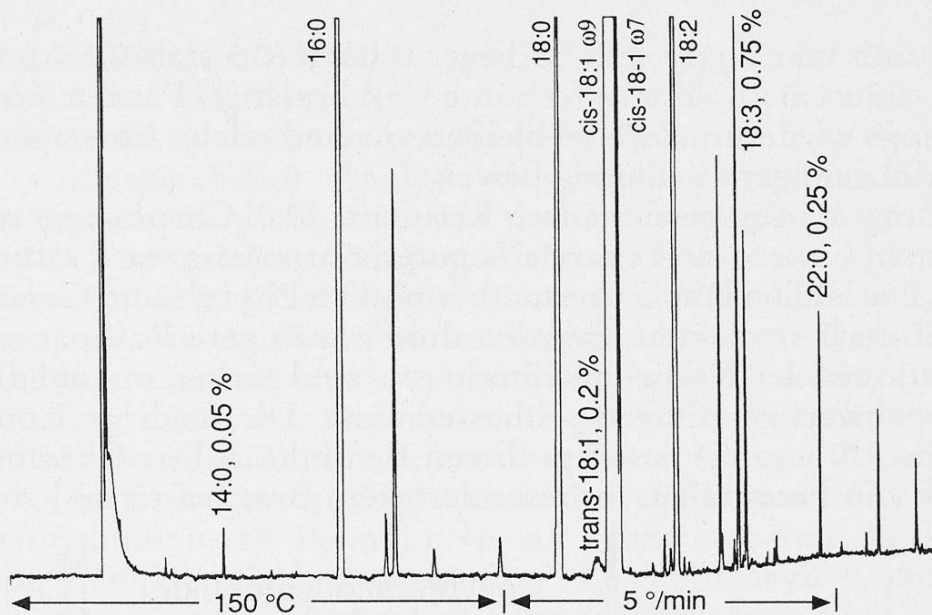


Abb. 1. Analyse der Fettsäuremethylester eines als Olivenöl-deklarierten Öls aus einer Konserve. 70 m x 0,25 mm I.D. Trennkapillare, belegt mit 0,25 µm SP-2340 (Supelco); 1,5 bar Eingangsdruck (Wasserstoff); Spliteinspritzung. Die Komponenten sind durch die Anzahl Kohlenstoffatome der Säure und die Anzahl Doppelbindungen benannt

worden war, ist kaum mehr erwähnenswert. Die Konzentrationen der Myristinsäure und der trans-C_{18:1}-Säuren entsprechen genau den EU-Grenzwerten. Einzig der Gehalt der Behensäure liegt mit 0,25% leicht über dem Grenzwert von 0,2%, würde aber für den Nachweis einer Fälschung kaum ausreichen.

Abbildung 2 zeigt sein Triglyceridchromatogramm. Die Konzentration des Tripalmitins erreichte wiederum genau die für Olivenöl geltende Grenze, doch die

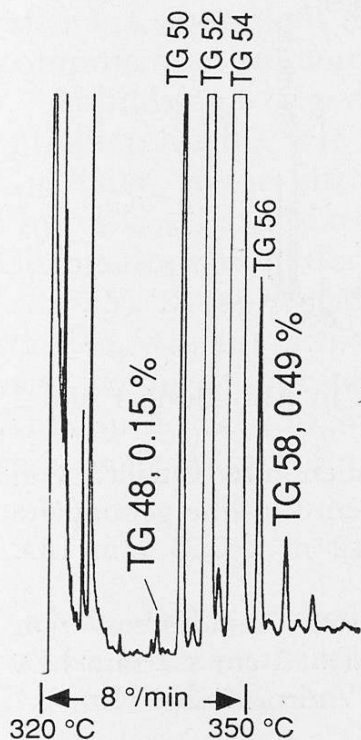


Abb. 2. Triglyceride des gleichen Konservenöls wie in Abbildung 1. 7 m x 0,25 mm I.D. Trennsäule belegt mit 0,08 µm PS-255 (ein Methylsilikon); 0,3 bar Eingangsdruck (H₂); Hochtemperatur on-column Einspritzung (Kühlung eines 18 cm langen Stücks des Säuleneingangs über die verlängerte sekundäre Kühlung des Carlo Erba/Fisons Gerätes (9)). Die Peaks sind mit der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Fettsäuren identifiziert

Konzentration von Triglycerid 58 liegt zu hoch (0,5 statt 0,3%), was den Befund bei den Fettsäuremethylestern (erhöhte C₂₂) bestätigt. Für ein Kontrollabor würden allerdings wiederum Zweifel bleiben, ob eine solche Abweichung eine Zugabe von Fremdöl genügend schlüssig beweist.

Abbildung 3 zeigt zwei weitere Resultate: Das Chromatogramm der Minor-komponenten (unten) lässt ein relativ gutes, nur mässig stark raffiniertes Olivenöl vermuten: Die labilen Diterpenester (vermutlich Phytyl- und Geranylgeranyl-C₁₈-Ester) sind noch vorhanden (werden durch kräftigere Raffination zersetzt). Die Konzentrationen der Wachs- und Sterinester sind gering, was auf die Pressung eher frischer, hochwertiger Oliven schliessen lässt. Die niedrige Konzentration von Stigmasterin (10 mg/kg) bestätigt diesen Befund (3). Das Chromatogramm zeigt keine Spur von Fremdölen, insbesondere kein Brassicasterin, kein γ -Tocopherol,

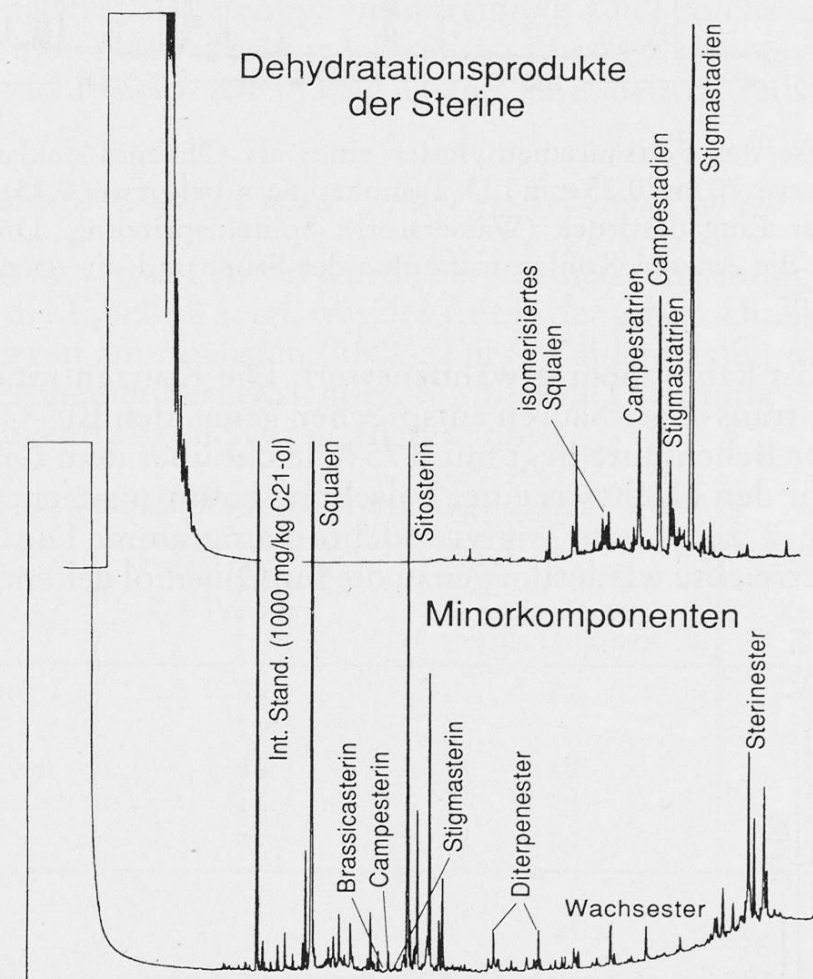


Abb. 3. Minorkomponenten und Sterindehydratationsprodukte des in Abbildung 1 und 2 gezeigten «Olivenöls».

Die Minorkomponenten täuschen ein reines Olivenöl ziemlich guter Qualität vor, weil sie aus den zugemischten Ölen entfernt worden waren. On-line gekoppelte LC-GC (10), 10 cm x 2 mm I.D. Silikagel-LC-Säule, 12 m x 0,25 mm I.D. GC-Trennsäule, 5 °/min 250–355 °C.

Die Sterinabbauprodukte zeigen aber klar den Zusatz mindestens von desterolisiertem Rapsöl an. On-line gekoppelte LC-GC (11), 10 cm x 2 mm I.D. Silikagel-LC-Säule, 25 m x 0,25 mm I.D. GC-Trennsäule, 3 °/min 200–260 °C

keine erhöhte Konzentrationen von Campesterin (32 mg/kg) oder Campesterin-ester und keine atypischen Wachsester.

Wie auch bei den meisten anderen gefälschten Ölen zeigte erst die (von den Fälschern nicht vorausgesehene) Analyse der Sterindehydratationsprodukte (Abb. 3 oben) das Fremdöl schlüssig auf: Das Verhältnis von Stigmastadien (Zeretzungsprodukt von Sitosterin) zu Campestadien (aus Campesterin) beträgt 0,49 (statt 0,042), und ein unübersehbarer Peak von Campestatrien (Abbauprodukt von Brassicasterin) bestätigt die Anwesenheit von deesterolisiertem Rapsöl. Da die Konzentration von Stigmastatrien (aus Stigmasterin) sowohl für Olivenöl wie auch für Rapsöl zu hoch liegt, dürfte noch mindestens ein weiteres Fremdöl zugemischt worden sein. Die Zeretzungsprodukte liefern aber keine weiteren Anhaltspunkte für den aus den hohen Gehalten an Triglycerid 48 und Fettsäure C₁₄ genährten Verdacht auf einen Palmölzusatz: Palmöl hätte vor allem die bereits stark erhöhte Konzentration von Campestadien weiter erhöht. Die gefundenen 40 mg/kg Stigmastadien lassen einen namhaften Zusatz von Fremdöl vermuten, doch die Methode lässt keine genauere Mengenaussage zu. Bei hypothetischen 200 mg/kg Stigmastadien im deesterolisierten Rapsöl wären es etwa 20%.

Gefälschte Öle

Sesamöle

6 von 9 aus Asien stammende Sesamöle waren mit Fremdöl gestreckt, 5 mit Rapsöl, eines mit Sojaöl. Unter den 7 europäischen Sesamölen wurde dagegen keine Verfälschung gefunden. Der Nachweis der Zumischungen war einfach: Die Fremdöle machten in einigen Fällen fast die Hälfte des Produktes aus, und da sie zwar raffiniert, aber nicht deesterolisiert waren, liessen bereits die Analysen der Minor-komponenten eindeutige Aussagen zu.

Abbildung 4 zeigt die Minor-komponenten eines Sesamöls, das etwa 20% Rapsöl enthalten dürfte, wie am freien und veresterten Brassicasterin, am Campesterin-C₁₈-Ester, sowie am Wachsesterpeak zu erkennen ist, der wahrscheinlich den Phytyl-C₁₈-Ester darstellt. Die Zumischung von Rapsöl war aber (wie oft) im Chromatogramm der Sterindehydratationsprodukte noch deutlicher zu sehen (Abb. 5): 18 mg/kg Stigmastadien, 12 mg/kg Campestadien und 4 mg/kg Campestatrien, was auf raffiniertes Rapsöl passt und kaum Sesamöl erkennen lässt (höchstens wenig Stigmastatrien – der vorhandene Peak besteht vorwiegend aus einem Abbauprodukt von Sitosterin). Das Rapsöl muss also viel stärker raffiniert worden sein als das Sesamöl.

Weizenkeimöl, Baumnussöl

Von den 5 analysierten Weizenkeimölen, alle als «kaltgepresst» angepriesen, waren 3 stark raffiniert (2) und ein viertes mit deesterolisiertem Rapsöl gestreckt. Das in (4) gezeigte LC-GC-FID-Chromatogramm der Minor-komponenten aus der

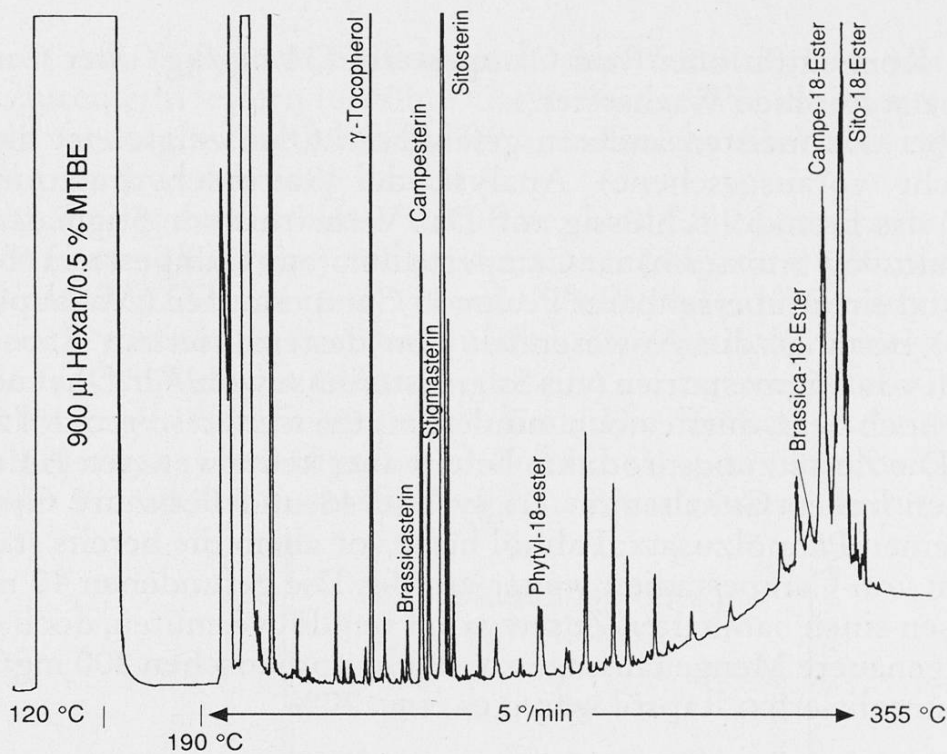


Abb. 4. Minorkomponenten eines mit Raps verfälschten Sesamöls (LC-GC, wie in Abb. 3)

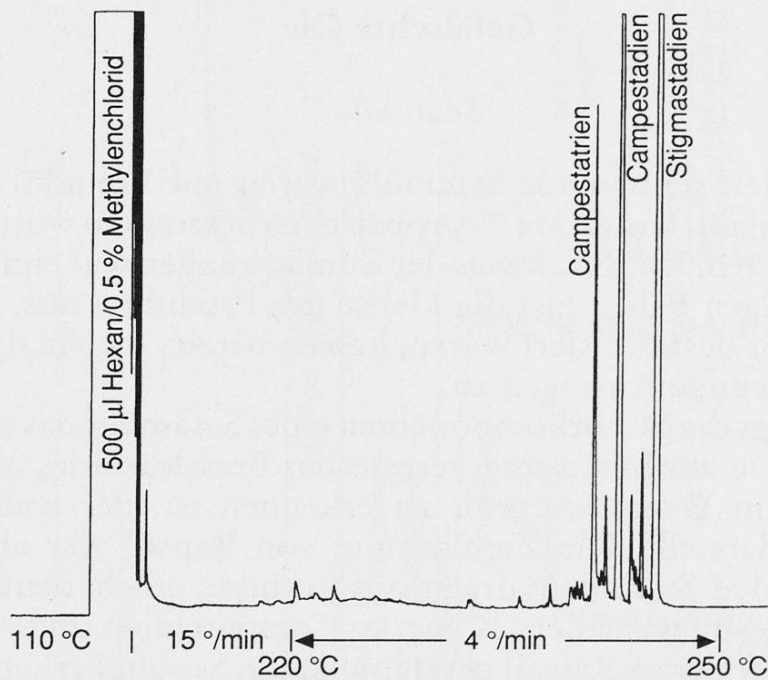


Abb. 5. Sterindehydrationsprodukte des auch in Abbildung 4 gezeigten, als «Sesamöl» verkauften Produktes: Sie widerspiegeln fast nur raffiniertes Rapsöl (LC-GC, wie in Abb. 3)

vierten Probe entsprach in allen Details den übrigen analysierten Weizenkeimölen. Insbesondere wurde kein Brassicasterin festgestellt. Entsprechend überraschte das Bild der Sterindehydrationsprodukte: Nach kräftiger Verdünnung der Probe (die Konzentrationen lagen sehr hoch) entstand ein Chromatogramm ähnlich Abbildung 5, das mit raffiniertem Raps übereinstimmte (4): Stigmastadien/Campesta-

dien: 1,5, keine Stigmastatrien, prominenter Campestatrienpeak. Rapsöl ist mindestens 20mal billiger als Weizenkeimöl.

Ein Baumnussöl aus 5 erhobenen Proben erwies sich ebenfalls als mit Rapsöl vermischt. Das Sterinchromatogramm war unauffällig: Der Gehalt an freiem Campesterin lag tief, und Stigmasterin war kaum vorhanden; freies Brassicasterin wurde nicht festgestellt. Doch das Chromatogramm der Sterinabbauprodukte zeigte Campestatrien, und das Verhältnis von Stigmastadien zu Campestadien betrug 5, statt etwa 14, was durch den hohen Campesteringehalt des Rapsöls erklärt werden kann. Die Konzentration von Campestatrien betrug 0,5 mg/kg, was auf einen eher kleinen Zusatz schließen lässt.

Extra vergine Olivenöle

Unter den 89 analysierten extra vergine Olivenölen wurden nur zwei mit Fremddöl nachgewiesen. Beide stammten aus Konserven und enthielten relativ geringe Zusätze von desterolisiertem Rapsöl.

Über die Sterindehydratationsprodukte ist die umfassende Kontrolle von extra vergine Olivenölen meistens mit einer einzigen Analyse möglich: Da im extra vergine Öl praktisch keine Sterindehydratationsprodukte toleriert werden, fallen Fremddöle sofort an ihren Sterinabbauprodukten auf. Zugemischte Fremddöle müssen raffiniert sein, damit sie das Aroma des Olivenöls nicht verändern. Also müssen auch die Abbauprodukte ihrer Sterine vorhanden sein. Umgekehrt gilt, dass bei fehlenden Abbauprodukten eine Vermischung mit Fremddöl ausgeschlossen werden kann. Auch Vermischungen mit raffiniertem Pressöl oder (zwangsläufig stark raffiniertem) Tresteröl verraten sich sofort an den Sterinabbauprodukten.

«Reine» Olivenöle

«Reine» Olivenöle müssen durch Pressung oder Zentrifugieren (nicht durch Lösungsmittlextraktion) gewonnen werden, dürfen aber zur Verminderung des Säuregehalts und Korrektur von Aromafehlern raffiniert werden. Typischerweise handelt es sich um Mischungen aus viel ziemlich farb- und aromalosem Raffinat und ca. 10–20% unraffiniertem Öl. «Reine» Olivenöle enthalten also stets Sterindehydratationsprodukte. Diese sollten die Zusammensetzung der Olivenölsterine widerspiegeln.

Niedrige Gehalte an Wachsestern zeigten, dass keines der 15 kontrollierten reinen Olivenöle mehr als 5% (Nachweisgrenze) lösungsmittlextrahiertes Tresteröl enthielt. 4 Proben waren dagegen mit desterolisierten Ölen gestreckt, wobei wohl in allen Fällen mehrere Öle (z. B. Raps und ölsäurereiches Sonnenblumenöl) zugesetzt worden waren: Campestatrien zeigte den Zusatz von Rapsöl an. Da aber auch der Gehalt an Stigmastatrien zu hoch lag (das Verhältnis von Stigmastadien/Stigmastatrien sollte über 25 liegen), muss auch ein stigmasterinreiches Öl, wie Sonnenblumen-, Soja- oder Traubenkernöl, zugesetzt worden sein.

Olivenöle in Konserven

Viele Fisch- und Gemüsekonserven, wie z. B. Sardinen, Sardellen, Pilze, Artischocken und getrocknete Tomaten, werden in «reine», d. h. raffinierte Olivenöle eingelegt. Da das Aroma des Öls nur wenig zur Geltung kommt, werden für diese Anwendungen meistens billigste Öle eingesetzt.

Die Kontrolle von Olivenölen aus Konserven ist erschwert, da z. B. eingelegter Fisch Öl abgibt und damit die Zusammensetzung der Ölphase verändert. Bei Fischkonserven bleibt die Sterinzusammensetzung unbeeinflusst (einzig ein prominenter Cholesterinpeak kommt dazu), doch bei Gemüsekonserven muss stets der Einwand abgewehrt werden, dass eine «falsche» Sterinzusammensetzung durch das eingelegte Gut erklärbar sei. Die Analyse der Sterindehydratationsprodukte verhilft auch hier zu einer klaren Aussage: Da das eingelegte Gut auch bei harter Sterilisierung keine derartigen Olefine erzeugt, stammen Sterindehydratationsprodukte nur aus dem Öl und müssen folglich dem Olivenöl entsprechen.

Von den 64 Konserven mit deklariertem Olivenöl wurden 15 wegen Streckung mit Fremdölen beanstandet. Fremdöl wurde jeweils als nachgewiesen erachtet, wenn eine falsche Zusammensetzung der Sterindehydratationsprodukte durch mindestens eine weitere Methode bestätigt werden konnte (Triglyceride oder Fettsäuren). Bei mindestens 10 weiteren Proben zeigten die Sterindehydratationsprodukte eine Fälschung an, doch fehlte die Bestätigung.

Über viele Jahre soll viel lösungsmittel-extrahiertes Olivenöl in die Konservenöle gelangt sein. Unter den kontrollierten Ölen näherte sich aber lediglich ein einziges dem europäisch geltenden Grenzwert von 350 mg/kg C₄₀-C₄₄-Wachsester, was bei typischen Gehalten ein Zusatz von über 15% Tresteröl ausschließt. Das Tresteröl muss also andere Abnehmer gefunden haben.

Verunreinigte Öle

Alle Öle wurden mittels LC-GC auf eine Verunreinigung mit Mineralöl überprüft. Dazu wurde die Alkanfraktion mittels HPLC auf einer Kieselgelsäule isoliert und on-line in die GC transferiert (5). Die Nachweisgrenze betrug 10 mg/kg.

5 Öle waren mit mehr als 100 mg/kg Mineralölmateriale verunreinigt: je ein Kürbiskernöl (250 mg/kg), Leinöl (mindestens 450 mg/kg), Distelöl (500 mg/kg), Nussöl (750 mg/kg) und ein Sojaöl in einer Fischkonserve (1000 mg/kg).

Abbildung 6 zeigt entsprechende LC-GC-FID-Chromatogramme. Die im Baumnussöl festgestellte, relativ eng geschnittene Mineralölfraction, von der wohl mittels Kristallisation die n-Alkane entfernt worden waren, wird häufig in Schmier- oder Hydraulikölen gefunden. Das Mineralöl im Distelöl unterscheidet sich davon durch einen höheren Anteil an n-Alkanen (die scharfen Signale im hinteren Teil des Chromatogramms stammen wohl von natürlichen Paraffinen und weiteren apolaren natürlichen Komponenten). In diesem Fall stellte sich heraus, dass die Verunreinigung aus einer flüssigen Vaseline bestand, welche zur Schmierung der Ölpressen

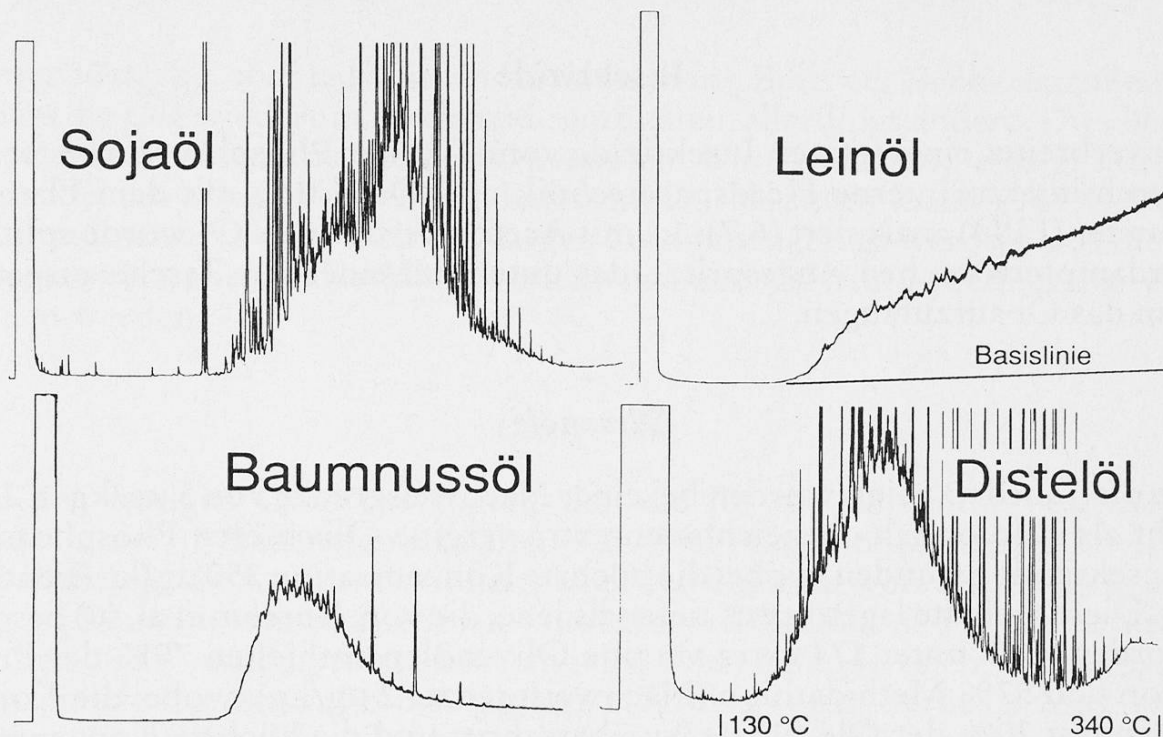


Abb. 6. Verunreinigung von Speiseölen mit Mineralölprodukten. On-line LC-GC, 10 cm x 2 mm I.D. HPLC-Säule, gepackt mit Kieselgel Spherisorb S5W, Hexan; 20 m x 0,32 mm I.D. apolare GC-Trennsäule, 5 °/min 130 bis 340 °C; Übertragung mit der retention gap Technik. Das meiste Mineralölmateriale befindet sich in den unaufgelösten Peakhaufen

eingesetzt worden war. Die Verunreinigung im Sojaöl scheint aus mehreren Produkten zu bestehen.

Das Mineralöl im Leinöl zeigt nochmals ein ganz anderes Bild: ein chromatographisch völlig unaufgelöstes Material, das auch bei einer Säulentemperatur von 340 °C bei weitem nicht vollständig eluiert werden konnte (was jeweils eine Spülung der GC-Säule mit Lösungsmittel erforderte). Die Grenze der Elution lag bei C₄₅-Alkanen, also in einem Bereich, der keine destillative Reinigung mehr erlaubt. Die oben angegebene Konzentration von 450 mg/kg bezieht sich nur auf den beobachteten Teil. Es sind keine eigentlichen Peaks sichtbar, was in diesem Falle vermuten lässt, dass die n-Alkane mikrobiell abgebaut worden sind. Dies würde eine Luftexposition in dünnen Schichten und einen geeigneten Nährboden voraussetzen. Im Gaschromatogramm der nachfolgenden HPLC-Fraktion wurde 160 mg/kg eines Materials beobachtet, dessen Verteilung den Alkanen gleich, wiederum keine Peaks erzeugte und von der LC-Retention her wahrscheinlich aus alkylierten Aromaten bestand. Die Verunreinigung entsprach also wahrscheinlich dem hochsiedenden Teil von stark abgebautem, ziemlich rohem Mineralöl, welches kaum bei der Ölherstellung Verwendung gefunden haben kann. Als Vermutung bleibt, dass die Pflanzung vor der Ernte mit Mineralöl gegen Insekten besprüht worden war.

Ein Olivenöl enthielt ca. 250 mg/kg Alkylbenzole (Bereich Octadecylbenzol) aus einem Dichtungsring des Flaschenverschlusses aus rotem Gummi.

Insektizide

Die verbreitet eingesetzten Insektizide vom Typ der Phosphorsäureester wurden durch injektorinterne Headspacetechnik und Detektion mit dem Flammenphotometer (FPD) analysiert (6,7): 1:1 mit Aceton verdünntes Öl wurde splitlos in ein Verdampferrohrchen eingespritzt, das unten mit einer Art Tasche ausgerüstet war, um das Öl aufzufangen.

Olivenöle

Wie die Tabelle 3 zeigt, wurden bei einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg in 21 von 39 nicht als «biologisch» bezeichneten extra vergine Olivenölen Phosphorsäureester-Insektizide gefunden, wobei die höchste Konzentration 250 µg/kg (Fenthion) betrug. Diese Gehalte lagen etwas tiefer als jene, die von *Morchio* et al. (6) beschrieben worden sind: unter 174 extra vergine Olivenölen enthielten 79% der Proben Fenthion und 57% Methidathion (Nachweisgrenze: 2 µg/kg), wobei die Konzentration in fast 20% der Öle 100 µg/kg überschritt und die höchste Konzentration 634 µg/kg erreichte.

Tabelle 3. Insektizide vom Typ der Phosphorsäureester: Befunde bei einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg

Öl	analysiert	raffiniert		kaltgepresst		kaltgepresst und bio	
		ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
Oliven	70	11	0	18	21	17	4
Sonnenblumen	10	1	0	2	2	5	0
Distel	12	3	1	5	2	2	0
Sesam	11	7	1	3	0		
Weizenkeim	4			0	4		
übrige	20	7	0	6	4	2	1

In den 11 als «rein» bezeichneten (also mehrheitlich aus Raffinat bestehenden) Olivenölen wurden keine Insektizide gefunden. Auch das erstaunt nicht: *Morchio* et al. (6) zeigten, dass Phosphorsäureester durch Raffination weitgehend entfernt werden, so dass sie nur noch durch den relativ bescheidenen Anteil von unraffiniertem Öl in «reine» Olivenöle gelangen können. Raffination schützt vor diesen Insektiziden.

Olivenöle «aus biologischem Anbau»

Unter 21 als «aus biologischem Anbau» deklarierten extra vergine Olivenölen enthielten 4 mehr als 5 µg/kg Insektizide vom Typ der Phosphorsäureester (Fenthion, Dimethoat, Methylparathion, Chlorfenvinphos, Methidathion, Diazinon,

alle unter 30 µg/kg, aber teilweise in Kombination). Bei zwei Nachkontrollen ergab sich, dass die Öle wiederum Insektizide enthielten, allerdings andere. Dies bestätigt eine spezielle Problematik bei den Olivenölen: Die Produktion erfolgt normalerweise in kleinen Mengen (ein Baum liefert im Durchschnitt kaum 10 l Öl). Für den Verkauf müssen also viele kleine Chargen zusammengefügt werden, was die Kontrolle erschwert, aber auch erklärt, weshalb in einem Öl häufig mehrere Insektizide gefunden werden.

Übrige Öle

Bei den übrigen Ölen bestätigten sich die für die Olivenöle beschriebenen Befunde: Unter 19 Raffinaten enthielten nur zwei Phosphorsäureester-Insektizide, wobei allerdings die Konzentrationen gleich den Toleranzwert überstiegen (2,1 und 1,8 mg/kg Malathion in einem Sesam- und einem Distelöl mit 5% Weizenkeimöl). Unter den 28 als «kaltgepresst» bezeichneten Ölen befanden sich 12 mit Insektiziden (maximale Konzentration: 80 µg/kg). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass über die Hälfte dieser Proben mindestens leicht raffiniert war, ursprünglich vorhandene Pesticide also weitgehend entfernt worden wären. Unter den 14 Bioölen befand sich nur eines (ein Kürbiskernöl) mit Phosphorsäureestern (60 mg/kg Dimethoat).

Allgemeine Gedanken zur Kontrolle von Ölen

Enge Grenzwerte?

Vielerorts macht die Kontrolle der Speiseöle (speziell des Olivenöls) den Eindruck, in Verlegenheit zu sein und deswegen enge Grenzwerte hart durchsetzen zu wollen. Dieser Weg ist bestenfalls ein Notbehelf.

Kaum eines der gepanschten Olivenöle hätte aufgrund der Normmethoden mit genügender Sicherheit als Fälschung entlarvt werden können. Die Abweichungen der Fettsäure- oder Triglyceridzusammensetzungen waren gering, und an der Sterinzusammensetzung war nichts auszusetzen (desterolisierte Fremdöle). Einzig die Gehalte einiger kleiner Fettsäuren oder Triglyceride überstiegen die Norm, die für die Fettsäuren in der EU als «Grenzwerte» festgelegt sind. Da die Konzentrationen in echten Olivenölen nicht weit unter diesen Grenzen liegen, bleiben dem Analytiker Zweifel, ob damit der Beweis einer Fälschung erbracht werden kann.

In manchen Ländern ist die offizielle Interpretation von Analysenergebnissen unerbittlich: Eine Überschreitung eines Grenzwertes wird als Gesetzesverstoss gebüßt, auch wenn der «Grenzwert» nur eine vermutete obere Limite eines Gehalts darstellt. Die Produzenten echter, aber leicht abweichender Öle bezahlen den Preis dafür: So gilt in der EU für Linolsäure in Olivenölen eine obere Gehaltsgrenze von 20%, d. h. ein Öl mit über 20% Linolsäure kann kein Olivenöl sein – obwohl Öle

aus tunesischen Oliven diese Grenzwerte häufig überschreiten. Viele tunesische Olivenöle sind deswegen nur als Gemische mit anderen Olivenölen «legal». Die enge Grenze richtet sich natürlich nicht gegen tunesisches Olivenöl, soll aber die Fälschung mit linolsäurereichen Ölen behindern. Bei den heutigen Fälschermethoden ist eine solche Grenze allerdings kaum mehr ernst zu nehmen. Jedenfalls erreichte die Linolsäure in keinem der gepanschten Olivenöle auch nur 15%.

Ein anderes Beispiel: Der über die klassische Sterinmethode (mit Verseifung) gemessene Gehalt an Fettalkoholen wurde für Olivenöl limitiert, um die Zumischung von lösungsmittlextrahiertem Olivenöl zu beschränken. In diesem wird nämlich ein hoher Wert gefunden, da durch die Verseifung aus dem sehr hohen Gehalt an Wachsestern viel Fettalkohol freigesetzt wird. Nun enthielten nach einer langen Trockenperiode extra vergine Olivenöle aus Ligurien mehr Fettalkohole als «zulässig». Obwohl diese Alkohole im Öl als freie Alkohole vorlagen (also mit den eigentlich festzustellenden Wachsestern nichts zu tun hatten), entsprach das Öl den gesetzlichen Anforderungen nicht und durfte so nicht als «Olivenöl» verkauft werden. Auch hier also eine Beschränkung als Konzession an schwache Kontrolllabors, die Fettalkohole und Wachsester noch nicht unterscheiden können.

Natürlich besteht ein Grund für enge Limiten, auch wenn diese immer wieder ungerechtfertigt sind: Bei den wirklichen Fälschungen sind die Überschreitungen bestenfalls gering, weil sie streng kontrolliert werden, bevor sie auf den Markt gelangen. Würden tolerantere Limiten gesetzt, so bliebe mit den angewandten Kontrollmethoden zuviel Raum für Zumischungen.

Legalisierte Fälschungen

In manchen Ländern zwingen enge Grenzwerte die Hersteller, Öle auch dann zu kontrollieren, wenn sie deren Herkunft und Qualität sicher kennen, also eine Fälschung im eigentlichen Sinne ausgeschlossen ist: Die Öle könnten nämlich trotzdem «nicht den gesetzlichen Anforderungen entsprechen». Der Hersteller muss dann abnormale Öle mit soviel anderem Öl vermischen, bis «Grenzwerte» eingehalten werden können.

Der nächste Schritt liegt nahe. Weshalb sollte die nun aufgebaute teure Analytik nicht besser genutzt werden, indem gute Öle soweit mit wirklich falschen gestreckt werden, bis der Grenzwert erreicht wird, also die Toleranz aufgefüllt ist? Wie gewisse Reaktionen auf die Beanstandungen zeigten, ist diese Ansicht verbreitet: Da die Analyse der Sterindehydratationsprodukte nicht «anerkannt» ist, sollen Öle, die lediglich nach diesem Kriterium als Fälschungen erkannt werden können, nicht beanstandet werden dürfen – die Fälschung wäre damit legal. Daraus würde folgen, dass irgendein Öl, das die Grenzwerte für Olivenöl einhält, als Olivenöl verkauft werden dürfte. Einem analytisch gut ausgerüsteten und bezüglich Tricks einfallreichen Hersteller würden sich wahrlich grossartige Möglichkeiten eröffnen.

Härtere Kontrollen mit flexiblerer Analytik

Enge, sture Grenzwerte zur Unterdrückung von Fälschungen stellen eine Notlösung dar. Wünschbar ist eine Kontrolle, die ein Öl auch dann als Olivenöl anerkennen kann, wenn es z. B. mehr als 20% Linolsäure enthält. Dazu ist flexible Analytik nötig, die sich bei einer Beurteilung auf mehrere Kriterien abstützen und jedes Resultat toleranter interpretieren kann. Zudem darf sich kein kleinlicher Grabenkrieg zwischen Fälschern und Kontrolle entwickeln, indem sich beide Seiten mit einer gesetzlich beschränkten Auswahl an analytischen Methoden auf kleine Differenzen einschieszen.

Wirksame Kontrolle muss auch immer wieder neue Kriterien und Methoden anwenden, auf die sich der Fälscher (noch) nicht eingestellt hat. Da gefälschte Produkte nicht daran angepasst sind, ergeben sich normalerweise grosse Abweichungen, die entsprechend überzeugende Aussagen ermöglichen. Innovative überraschende Kontrolle ist zudem die meistversprechende Methode zur grundsätzlichen Unterdrückung von Fälschungen (8).

Gesetzliche und sachliche Legitimierung

Die Kontrolle kann sich durch gesetzliche Grenzen legitimieren/absichern. Ein Hersteller eines zwar von der Norm abweichenden, aber nicht wirklich gefälschten Öles kann sich dann nicht wehren. Auch dies ist ein Notbehelf, um einen Argumentationsnotstand der Kontrolle zu vermeiden und die Unterdrückung wirklicher Fälschungen zu erleichtern.

Eine Beanstandung sollte vielmehr sachlich durch den Nachweis begründet werden, dass ein Analysenresultat mit dem deklarierten Produkt nicht vereinbar ist. Aufwendige Zertifizierung von Methoden kann den wissenschaftlichen Nachweis der Aussagekraft nicht ersetzen. In diesem Bereich gilt wohl, dass die Analytik ihre Ressourcen besser in Phantasie und Innovation steckt als in übertriebenen Aufwand für die Genauigkeit der Resultate.

Das Problem des Einkäufers

Der Einkäufer von Ölen mag zwar den obigen Ansichten zustimmen, sieht sich damit aber vor ein praktisch schwer lösbares Problem gestellt: Er will seiner Sorgfaltspflicht gewissenhaft nachkommen und lässt sein Öl analysieren (die wenigsten sind in der Lage, die Herkunft ihrer Öle lückenlos zu überprüfen und sind deswegen auf Analytik angewiesen). Der Einkäufer beauftragt also ein mit Öluntersuchungen vertrautes Laboratorium mit der Kontrolle. Dieses wird die Normmethoden anwenden und das Analysenresultat wird positiv sein (jedenfalls wenn auch der Fälscher gut analysiert hat). Der Einkäufer bleibt möglicherweise trotzdem wegen Warenfälschung in der offiziellen Kontrolle hängen, wenn diese geschickter analysiert hat. Die von ihm beauftragte, oftmals kostspielige Analyse war also nutzlos. Vielleicht verzichtet er das nächste Mal auf eine solche Kontrolle oder

setzt sich in seinem Ärger sogar dafür ein, dass die staatliche Kontrolle nicht mehr mit solchen «hinterhältigen» Methoden analysieren darf.

Zu einer derartigen Situation, der wir bei dieser Analysenserie mehrmals begegnet sind, ist zweierlei festzustellen:

1. Das Öl ist gefälscht und darf nicht weiter verkauft werden.
2. Dem Einkäufer ist aber keine Schuld zuzuweisen.

Bleibt zu hoffen, dass er sich rechtlich geschützt hat, um möglichst viel vom Schaden dem Fälscher zuschieben zu können.

Zusammenfassung

Von 272 analysierten Speiseölen der höheren Preisklasse waren 32 mit Sicherheit mit Fremdölen verfälscht. Die meisten Fälschungen liessen sich nur über die Analyse der Sterin- dehydratationsprodukte nachweisen, da sich die Fälscher noch nicht auf diese neue Methode eingestellt haben. Fünf weitere Öle enthielten bis zu 0,1% Mineralölprodukte, eines Alkyl- benzole, zwei zuviel Malathion, und fünf «aus biologischem Anbau» stammende Öle waren insektizidhaltig. In einer allgemeinen Diskussion über den Nachweis von Fälschungen wird mehr flexible Analytik anstelle von hart durchgesetzten engen «Grenzwerten» gefordert.

Résumé

Au moins 32 de 272 huiles comestibles à des prix élevés avaient été frelatées par d'autres huiles. La plupart des falsifications ne sont démontrables que par l'analyse des produits de déshydratation des stérols, du fait que ce frelatage n'avait pas encore été adapté à cette nouvelle méthode. Cinq huiles sont contaminées par environ 0,1% de produits d'huile minérale, une huile contient des benzènes alcoylés, deux huiles ont une teneur en malathion dépassant la limite légale et cinq huiles de «production biologique» contiennent des insecticides. Discutant la répression des fraudes en général, une méthode analytique plus flexible est demandée en vue de remplacer les valeurs limites légales trop restrictives.

Summary

At least 32 of 272 commercial edible oils of the higher price class were adulterated with other oils. Most sophistications could only be determined by the analysis of the sterol dehydration products, because the fraud could not adjust to this new method yet. Five other oils were contaminated with up to 0.1% of mineral oil material, one with alkyl benzenes, and two with excessive concentrations of malathion. Five oils «of biological production» contained insecticides. In a general discussion about the control of adulteration it is called for more flexible analysis instead of tough legal limits.

Literatur

1. Grob, K., Biedermann, M. und Bronz, M.: Methoden zur Erkennung von verfälschten Speiseölen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 340–350 (1994).

2. *Grob, K., Bronz, M., Biedermann, M., Etter, R. und Romann, E.*: Kaltgepresste Speiseöle: Fälschungen, Täuschungen und eine ungeklärte Marktordnung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* (im Druck).
3. *Grob, K., Lanfranchi, M. and Mariani, C.*: Evaluation of olive oils through the fatty alcohols, the sterols and their esters by coupled LC-GC. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **67**, 626–634 (1990).
4. *Grob, K., Giuffré, A.M., Biedermann, M. and Bronz, M.*: The detection of adulteration with desterolized oils. *Fat Sci. Technol.* (im Druck).
5. *Grob, K., Artho, A., Biedermann, M., Egli, J., Lanfranchi, M., Caramaschi, A., Etter, R. und Romann, E.*: Wieviel Mineralöl ist in den Lebensmitteln tolerierbar? *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **83**, 40–54 (1992).
6. *Marchio, 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).
7. *Grob, K., Biedermann, M. and Giuffré, A.M.*: Determination of organophosphorus insecticides in edible oils and fats by splitless injection of the oil into GC (injector-internal headspace analysis). *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **198**, 325–328 (1994).
8. *Grob, K. und Romann, E.*: Die Erkennung gefälschter Olivenöle und die Konsequenzen für die Lebensmittelkontrolle. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **84**, 99–111 (1993).
9. *Grob, K.*: On-column injection in capillary GC, p. 183. Hüthig, Heidelberg 1987(1991).
10. *Artho, A., Grob, K. and 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).
11. *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).

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