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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 89 (1998)

Heft: 3

Artikel: Die Qualität von Fritierölen dielektrisch erfassen : Kalibration und Anwendungsbereich von Food-Oil-Sensoren = Frying fats : data of food oil sensors vs. polar components : calibration curve and its application range

Autor: Wegmüller, Fritz

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983145

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: 11.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **89**, 301–307 (1998)
Eingegangen 30. Juni 1997. Angenommen 26. März 1998

Die Qualität von Fritierölen dielektrisch erfassen

Kalibration und Anwendungsbereich von Food-Oil-Sensoren

Frying Fats: Data of Food Oil Sensors vs. Polar Components; Calibration Curve and its Application Range

Key words: Frying fat quality, Polar components, Food-oil-sensor, Calibration

Fritz Wegmüller
Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich

Einleitung

Die Verdorbenheit von Fritierölen wird über die chromatographisch bestimmbaren polaren Anteile (PA) erfasst (1). Seit geraumer Zeit findet auch die dielektrische Messmethode (Food-Oil-Sensor [FOS]) Eingang in die Qualitätskontrolle von Fritierölen. Die Ergebnisse zahlreicher Publikationen (2) zeigen auf, dass die Messdaten von FOS-Bestimmungen linear mit den PA-Gehalten in Fritierölen ändern. Die Relation zwischen FOS- und PA-Messwerten ist zwar statistisch indiziert, aber lediglich in einem Fall durch Verdünnen einer einzelnen Fritierölprobe, ohne Abtrennen der PA, überprüft worden (2).

Kalibrationsmessungen von PA-Referenzlösungen fehlen. Analytisch ist deshalb die lineare Relation zwischen FOS- und PA-Daten unzureichend abgesichert. Eingehendere statistische Tests zeigten in der Folge, dass die Steigung der Geraden PA(FOS) bei PA ≥ 35 g/100 g abflacht (3). Zwei Fragestellungen lassen sich daraus ableiten:

a) In welchem FOS-Messbereich gilt der lineare PA/FOS-Kurvenverlauf tatsächlich?
b) Erfüllen PA- und FOS-Daten von Fritierölmessungen die Kriterien der Kalibrationsgeraden ebenfalls, oder ist bei Rohdaten der Gültigkeitsbereich des linearen Kurvenverlaufes weiter einzuschränken?

In dieser Arbeit wurden diese Fragen durch Messen von PA-Kalibrationslösungen und entsprechenden Datenvergleichen angegangen. Die PA wurden vorgängig chromatographisch aus belasteten Fritierölen abgetrennt und anschliessend in einem unbelasteten Fritieröl zur FOS-Bestimmung rückverdünnt.

Der Gültigkeitsbereich der linearen Verknüpfung von direkt bestimmten PA-Gehalten und FOS-Messwerten von Fritierölen wurde durch Parametervergleiche zwischen den berechneten Geraden und der Kalibrationsgerade ermittelt.

Methoden, Geräte und Reagenzien

Polare Anteile (PA)

Die polaren Anteile wurden einzeln nach der AOAC-Methode (1) aus den Fritierölen abgetrennt. Danach wurden die Kieselgelfraktionen vereinigt, die polaren Fritierölanteile mittels Diethylether (2 × 500 ml/250 g Kieselgel, Austauschzeit: 10 h) ausgewaschen, das Lösungsmittel bei 30 °C/> 25 mbar verdampft und den PA-Rückstand bei 103 °C während 1 h unter Stickstoff getrocknet (Ausbeute: 95 g/100 g). Für die FOS-Messungen wurden die PA gravimetrisch mit unverdorbenem Fritieröl verdünnt. Die PA der Messreihe A (Tabelle 1) wurden aus 20 Fritierölproben isoliert, bei denen die Friteusen mit unterschiedlichen Fritierölen betrieben wurden. Neben kleineren Anteilen von Rapsöl und Gastrofrit bildeten Erdnussöl und Sais 100 zu je 40% das Gros der Proben. Die PA der Messreihe B (Tabelle 1) entstammten aus Friteusen von 10 Restaurationsbetrieben, die ausschliesslich mit Sais-100 betrieben wurden. Sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten Angaben sind in % (PA g/100 g Öl) wiedergegeben.

Food-Oil-Sensor-Messungen

Der eingesetzte FOS-Sensor (Modell NI-21 A, scantecno trading, CH-8803 Rüschlikon) und die angewandte Messtechnik entsprechen den Angaben der Publikation (2). Die FOS-Messwerte sind willkürliche Einheiten. Eine FOS-Einheit entspricht in etwa 0,1 Dielektrizitätseinheiten (2). Kalibriert wurde das FOS-Gerät mit den unten aufgeführten Referenzgemischen M I und M II. Dielektrisch entsprechen diese Gemische den Referenzöltypen 0,0 und 4,0 des Geräteherstellers. M I und M II wiesen folgende Zusammensetzung auf:

M I: 13,52 ± 0,01% Heptadecan, Art. 51580, Fluka, CH-Buchs.
86,48 ± 0,05% Myristinisopropylester, M-8136, Sigma, CH-Buchs.

M II: 100% Myristinisopropylester, M-8136, Sigma, CH-Buchs.

Resultate

FOS-Kalibrationsgerade und deren Gültigkeitsbereich für rückverdünnte polare Anteile

In der Tabelle 1 sind die FOS-Messwerte, die entsprechenden PA-Gehalte und die Parameter der Regressionsrechnungen PA(FOS) aufgeführt.

Die Ausgleichsrechnungen (Tabelle 1) ergaben, dass bei beiden Datensätzen die dielektrisch bestimmten Messwerte im PA-Bereich von 5–50% linear mit den gravimetrisch bestimmten PA änderten. Die Parameter der Geraden stimmten im 2-Sigma-Fehlerintervall überein. Beide Datensätze lassen sich für FOS-Werte $1 \geq FOS < 8$ durch die Gleichung 1 beschreiben.

$$PA\ (FOS) = f(x) = (6{,}90 \pm 0{,}32)\ x - (2{,}3 \pm 1{,}5),\ FOS < 8 \qquad \text{Gl. 1}$$

Wurden FOS-Daten von Proben mit PA-Gehalte > 50% (FOS > 8) in die Berechnungen miteinbezogen (Tabelle 2), resultierten Geraden mit signifikant kleineren Steigungen und grösseren Achsenabschnitten.

Tabelle 1. Die PA-Gehalte und die FOS-Messwerte der Messserien A und B sind in dieser Zusammenstellung aufgeführt. Die PA der Messreihe A entstammten verschiedenen Fritieröltypen, jene der Messreihe B ausschliesslich verdorbenen Sais-100-Aliquoten (vgl. Abschnitt «Methoden, Geräte und Reagenzien»). Die Werte a und b entsprechen den Parametern der Geraden: PA = PA(FOS) = $f(x) = ax + b$, PA: %, FOS: 0,1 DE, vgl. Lit. (2).
Angabe der Fehler: 2-Sigma-Intervalle

Messreihe A PA (%)	Messreihe A FOS (0,1 DE)	Messreihe B PA (%)	Messreihe B FOS (0,1 DE)
7,8	1,45	7,5	1,38
12,9	2,33	15,0	2,48
17,5	2,76	39,0	5,96
27,0	4,05	45,0	6,89
39,5	5,88	–	–
51,3	7,65	–	–

Regression	r^2	a	b
Messreihe			
A	0,99	7,10 ± 0,30	–2,55 ± 1,4
B	0,99	6,83 ± 0,10	–1,92 ± 0,38

Tabelle 2. Parametervergleich von PA/FOS-Regressionen unter Einbezug des Messbereiches von FOS 8–10.
Die Symbole sind identisch zu jenen der Überschrift der Tabelle 1

FOS	Datenpaare	r^2	a	b
$1 \leq x < 8$	5	0,99	6,8 ± 0,1	–1,9 ± 0,4
$5 \leq x \leq 10$	3	0,99	5,1 ± 0,3	9 ± 2

Regressionsdaten berechnet aus FOS-/PA-Analysenergebnissen von belasteten Fritierölen

In der Tabelle 3 sind die Resultate der FOS/PA-Regressionsanalyse aufgeführt, die aus den Fritieröldatensätzen der kantonalen Laboratorien Genf (4) und Zürich (5) berechnet wurden. Die Datensätze wurden vereinigt in die Berechnungen miteinbezogen, nachdem Einzelauswertungen ergeben hatten, dass sie sich statistisch nicht signifikant voneinander unterscheiden. Der Datenvergleich ist in dieser Arbeit nicht aufgeführt. Beide Datensätze (je 45 Datenpaare) repräsentieren das Gros der analysierten Fritieröle in den Zeitabschnitten: ZH 1. Halbjahr 1993, GE 1995. Daten mit FOS < 3 wurden dabei nicht berücksichtigt, da tiefere Messwerte durch Spuren von Wasser, Antioxidantien und weiteren Zusatzstoffen verfälscht sein können.

Die Parameter der Regressionsanalyse in Tabelle 3 zeigen, dass die Wertepaare lediglich für FOS-Werte 3 – < 6 mit jenen der Kalibrationsgeraden der Gleichung 1 übereinstimmen. Wurden FOS-Werte ≥ 6 in die Regressionsrechnungen miteinbezogen, resultierten Geraden mit signifikant kleineren Steigungen und grösseren Achsenabschnitten.

Tabelle 3. FOS/PA-Regressionsdaten berechnet aus Fritieröl-Analysenwerten der Kant. Labors GE (4) und ZH (5). Die PA-Gehalte wurden nach der AOAC-Methode (1) bestimmt. Fehler: 2 Sigma-Fehlergrenzen

FOS	Datenpaare	r^2	a	b
3–5	32	0,88	7,4 ± 0,9	–5,0 ± 1,6
3–5,5	43	0,9	6,5 ± 0,66	–1,75 ± 1,5
3–6	61	0,94	6,1 ± 0,59	–0,19 ± 1,4
3–7	75	0,93	6,05 ± 0,38	0,08 ± 1,5
3–8	90	0,94	5,66 ± 0,32	1,88 ± 1,6

Diskussion

FOS-Referenzgemische

Da der Gerätelieferant FOS-Standards ohne Zertifikate abgibt, ergo Qualitätsveränderungen der Fritieröle ohne vergleichbaren Standard schwierig zu erfassen

sind, wurde versucht, eigene Standardgemische aus zertifizierten Chemikalien herzustellen. Die GC-MS-Untersuchungen bestätigten in der Folge die Aussagen des FOS-Gerätelieferanten, dass die Referenzöle aus Myristinisopropylester und Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind. Als Kohlenwasserstoff mit definierter Zusammensetzung und deklarierter Reinheit wählten wir Heptadekan. Die Zusammensetzung der FOS-Standardgemische M I und M II resultierte aus Messwertvergleichen zwischen Lösungen einer Mischungsreihe und den Referenzölen des Gerätelieferanten.

Die Standards liessen sich in geschlossenen Glasgefässen bei 4 °C und unter Lichtabschluss während mindestens 1 Jahr ohne Qualitätseinbusse lagern. Dies ergaben Vergleichsmessungen zwischen den oben genannten Standards, Referenzölen des Gerätelieferanten und FOS-Bestimmungen von unverdorbenen Aliquoten von Sais-100.

Kalibrationsgerade PA(FOS)

Die FOS-Messwerte änderten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeit (2), proportional zu den gravimetrisch bestimmten PA-Gehalten im Bereich PA < 50% entsprechend FOS < 8 (Tabelle 1). Bei FOS-Messergebnissen FOS ≥ 8 wichen die Datenpaare signifikant von der Geraden der Gleichung 1 ab. PA-Gehalte von Fritierölen mit FOS ≥ 8 lassen sich nicht mit Hilfe der Kalibrationsgeraden (Gl. 1) aus FOS-Messwerten herleiten. Derartige Proben sind vor FOS-Bestimmungen durch unverdorbene, teilweise gehärtete (analog Sais-100) Fritieröle zu verdünnen. Die Herkunft der PA beeinflusste die FOS-Ergebnisse nicht messbar, obwohl die PA verschiedenen Fritierölprovenienzen entstammten (Messreihe A: PA extrahiert aus Proben der Provenienz Erdnuss- und Sais-100-Ölen und kleineren Anteilen von Rapsöl und Gastro-Frit; Serie B: PA ausschliesslich aus verdorbenen Sais-100-Aliquoten). Die Daten beider Messserien liessen sich durch die Gleichung 1 beschreiben. Das Nichtbeeinflussen der PA(FOS)-Kalibrationsgeraden durch unterschiedliche Fritierölprovenienzen steht im Einklang mit den Ergebnissen der Publikationen (2, 3), wonach FOS/PA-Datenpaare von gealterten unterschiedlichsten Fritierölen denselben Kurvenverlauf zeigen.

Kurvenverlauf von chromatographisch und dielektrisch erfassten PA- bzw. FOS-Daten von qualitätsverminderten Fritierölen

Die Parameter der Tabelle 3 zeigen, dass FOS- und chromatographisch bestimmte PA-Werte im FOS-Bereich 3 – < 6 mit jenen der Kalibrationsgeraden übereinstimmen. Lineare Regressionsansätze zwischen FOS- und chromatographisch bestimmten PA-Daten von Fritierölen sind somit lediglich für FOS-Werte von 3 – < 6 zulässig. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen aus Regressionsanalysen von chromatographisch bestimmten PA-Gehalten und dielektrischen Messwerten von Fritierölen (3): bei FOS > 6–8 flachte die PA(FOS)-Kurve gegenüber dem linearen Verlauf im tieferen Messwertbereich deutlich ab. Das nichtlinea-

re Verhalten bei FOS-Werten von 6–8 ist Mängeln der chromatographischen Methode anzulasten (siehe auch (2)), da in dieser Arbeit gezeigt wird, dass bei gravimetrisch erfassten PA-Gehalten die Geradenform bis zu FOS ≤ 8 (Gl. 1) statistisch gesichert ist. Polymere mit grösseren Molekularmassen, die in stärker belasteten Fritierölen in höheren Anteilen erwartet werden, könnten bedingt durch kürzere Retentionszeiten vermehrt in den apolaren Fraktionen angereichert werden und so tiefere PA-Gehalte vortäuschen.

Die Qualität von Fritierölen durch FOS-Messungen erfassen

Mit Hilfe der Gleichung 1 lassen sich im PA-Bereich ≥ 25–50% die PA-Gehalte mit 2 Sigmafehlern von 8% aus FOS-Messungen herleiten. Diese Präzision entspricht jener der chromatographischen PA-Bestimmungsmethode im Bereich PA > 30 g/100 g Öl (6)). Da die FOS-Technik nebst dem erweiterten Anwendungsbereich (vgl. oben) im Vergleich zur Säulenchromatographie (LC) einen ungleich kleineren Arbeits- und Zeitaufwand erfordert, ist die dielektrische Messung zur Erfassung der Qualität von Fritierölen der LC-Technik vorzuziehen. Ein Umschreiben der PA-Qualitätskriterien auf eine entsprechende FOS-Skala schliesslich, würde selbst das Transformieren der FOS-Werte in PA-Gehalte erübrigen. Die Voraussetzungen für das landesweite Anwenden von identischen Messgrenzen wären durch die Anwendung der Standards M I und M II als Bezugssubstanzen erfüllt.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die lineare Beziehung zwischen den polaren Anteilen (PA) und den Food-Oil-Sensor-Messwerten (FOS) von Fritierölen durch PA-Kalibriergemische überprüft. Die FOS-Geräte wurden durch Eichlösungen von bekannter Zusammensetzung kalibriert. Folgende Gerade resultierte dabei (2-Sigma-Fehlerintervall):

$$PA(FOS) = f(x) = (6{,}90 \pm 0{,}32)\, x - (2{,}3 \pm 1{,}5),\ FOS < 8$$

Die FOS-Messwerte änderten im Bereich 3 ≤ FOS < 8 linear mit den PA-Gehalten der Fritieröle. PA/FOS-Datenpaare aus Direktbestimmungen erfüllten aufgrund methodischer Mängel der PA-Chromatographie die Gleichung lediglich im FOS-Bereich von 3 bis < 6. Die Bestimmung der Qualität von Fritierölen mittels FOS wird aufgrund der Vorteile gegenüber der chromatographischen Methode vorgeschlagen.

Résumé

Dans cette étude, la relation linéaire entre les composants polaires (CP) et les mesures «Food-Oil-Sensor» (FOS) a été statistiquement comparée aux données de calibrage des mélanges d'huiles de friture. A cet effet, les appareils FOS ont été calibrés à l'aide de solutions d'étalonnage. L'équation est la suivante:

$$CP(FOS) = f(x) = (6{,}90 \pm 0{,}32)\, x - (2{,}3 \pm 1{,}5),\ FOS < 8$$

Cette équation montre que les données FOS des échantillons de calibrage varient de façon linéaire avec la quantité CP. Cette variation est de l'ordre de $3 \leq FOS < 8$. Les données FOS et CP des huiles de friture, directement déterminées, ne sont satisfaisantes dans l'équation que pour des valeurs FOS de l'ordre de 3 à < 6. Ceci est dû à une déficience analytique de la méthode LC. Etant donné leurs avantages, les mésures FOS doivent être préférées aux méthodes chromatographiques pour déterminer la qualité des huiles de friture.

Summary

In this work the linear relation between polar components (PC) and Food-Oil-Sensor measurements (FOS) was statistically derived from corresponding data of PC-calibration mixtures of frying fats. The FOS units were setted by calibration mixtures of known composition. The equation is as follows:

$$PC(FOS) = f(x) = (6.90 \pm 0.32)\ x - (2.3 \pm 1.5),\ FOS < 8$$

The equation shows that FOS data of the calibration samples varied linearly with PC amounts in the range of $3 \leq FOS < 8$. FOS and PC data of frying fats, which were directly determined, fulfilled the equation only in the range of FOS values of 3 to < 6 due to an analytical weakness of the LC method. FOS measurements are recommended to determine the quality of frying fats.

Literatur

1. AOAC: Polar components in frying fats. Off. Methods of Analysis of AOAC Internat. 16nd ed., Vol. 2, Register 41, p. 24–25. Gaithersburg, Maryland 1996.
2. *Wegmüller, F.:* Polar components of frying fats derived from data of dielectric measurements. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. **199,** 51–54 (1994).
3. *Walser, P.:* Vergleich der Kalibrationen für den Food Oil Sensor. Mitteilung des Kant. Laboratoriums für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz Graubünden vom 22. Sept. 1996.
4. *Corvi, C.:* Rapport d'activité du chimiste cantonal de Genève, chapitre Huiles et graisses comestibles, 26–27 (1995).
5. *Wegmüller, F.:* 3M-Test für Fritieröle. Interner Bericht vom Mai 1993, Kant. Laboratorium Zürich, Zürich (1993).
6. *Guhr, G., Gertz, CH., Waibel, J.* und *Arens, M.:* Bestimmung der polaren Anteile in Fritierfetten. Fette, Seifen, Anstrichmittel **83,** 373–376 (1981).

Fritz Wegmüller
Kant. Laboratorium Zürich
Fehrenstrasse 15
Postfach
CH-8030 Zürich