



FORSCHUNGSKREIS DER
ERNÄHRUNGSINDUSTRIE E.V.

F&E

Dokumentation

AiF 14340 N

**„Positive Beeinflussung der Fettsäure-
zusammensetzung im Produkt beim Vor-
frittieren mit Rapsöl“**

- Schlussbericht 2007-

**Projekt der industriellen
Gemeinschaftsforschung**



Forschungsstelle:

Deutsches Institut
für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL)
Prof.-von-Klitzing-Str. 7
49610 Quakenbrück

Tel.: 05431 - 183-228

Fax: 05431 - 183-200

E-Mail: v.heinz@dil-ev.de

Internet: www.dil-ev.de

Projektleiter:

Dr. V. Heinz/Dr. K. Franke

Das Forschungsvorhaben AiF 14340 N wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (via AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert.
(Bewilligungszeitraum: 01.02.2005 - 31.07.2007).



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie



Datum des Berichts: 01.10.2007

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen		
Zusammenfassung und Bewertung		
1	Wissenschaftliche Problemstellung	1
2	Forschungsziel	5
3	Material und Methoden	6
3.1	Versuchsmaterialien	6
3.2	Vorbehandlung und Vorfrittieren der Pommes frites	9
3.3	Analytische Charakterisierung des Fettes und der frittierten Produkte	11
3.3.1	Allgemeine Fettkennzahlen	11
3.3.2	Kennzahlen für Frittierfette und deren Stabilität	14
3.3.3	Gehalte an Minorkomponenten	17
3.3.4	Physikalische Fettkennzahlen	19
3.3.5	Frittierte Produkte	20
3.4	Vergleich des Wärmeübergangs anhand der Kerntemperaturverläufe	21
3.5	Umrechnung der Fettveränderungen auf den Steady-state beim kontinuierlichen Frittieren	22
3.6	Versuchsplanung	24
4	Ergebnisse und Diskussion	26
4.1	Modelluntersuchungen zum Stoffübergang beim Vorfrittieren von Pommes frites	26
4.1.1	Wasserverdampfung und Fettaufnahme	26
4.1.2	Fettsäuremuster in vorfrittierten Kartoffelprodukten	28
4.1.3	Verteilung von Minorkomponenten	31
4.1.4	Einfluss auf den Wärmeübergang	33
4.2	Modelluntersuchungen zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites	37
4.2.1	Veränderungen bei den Vergleichsfetten I und II	37
4.2.2	Veränderungen bei Rapsölen ohne Zusätze	43
4.2.3	Einfluss von Zusätzen auf die Veränderungen der Rapsöle	53
4.3	Extrapolation der Fettveränderungen in der Friteuse auf das kontinuierliche Vorfrittieren	62

5	Zusammenfassung	67
6	Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsvorhabens für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)	70
6.1	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse	70
6.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU	70
7	Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse	71
8	Literaturverzeichnis	72

Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen

Zeichen	Maßeinheit	Erläuterungen
A	m ²	Fläche
A _{iFS}		Fläche im Chromatogramm für eine Fettsäure
ANOVA		Analyse der Varianzen zwischen Gruppen von Daten
c _p	kJ/(kg K)	spezifische Wärmekapazität
DGF		Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
div		mathematische Divergenz
F	mN	Kraft
FFS		Freie Fettsäuren
F _p		Fettgehalt im Fertigprodukt
GC		Gaschromatograph
grad		Gradient
h	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient
HOLi		Hochölsäurehaltiges Rapsöl mit geringen Linolensäuregehalt
i _{FS}	%	Gehalt an einer Fettsäure
LFGB		Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
m _{PM}	g	Einwaage Probenmaterial
m _F	kg	Masse an Fett/Öl in der Friteuse
\dot{m}_{FZ}	kg/h	Massestrom für Erneuerung des Fettes beim kontinuierlichen Frittieren
\dot{m}_p	kg/h	Massestrom an Fertigprodukt beim kontinuierlichen Frittieren
MDA		Malondialdehyd
MG		Monoglycerid
p		Irrtumswahrscheinlichkeit
\dot{Q}	W	Wärmestrom
r	m	radiale Koordinate
S(A _{iFS})		Summe der Flächen im Chromatogramm für alle Fettsäuren
SZ	mg _{KOH} /g _{Fett}	Säurezahl des Fettes
t	h	Zeit
t _A	h	theoretische Austauschzeit
T _{Fett}	°C	Temperatur des Frittierfettes/-öles
T _{Produkt}	°C	Temperatur an der Produktoberfläche
TBA		Thiobarbitursäure
Ti	mg/ml	Titer des Karl Fischer Reagenz
U	m	Plattenumfang (Wilhelmi-Platte)
V	ml	verbrauchtes Volumen an Karl Fischer Reagenz

w_{PM}	%	Wassergehalt Probenmaterial
x_{PTG}	%	Gehalt an Polymeren Triglyceriden im Fett/Öl
$x_{PTG,0}$	%	Anfangsgehalt an Polymeren Triglyceriden im Fett/Öl
\dot{x}_{PTG}	%/h	Bildungsrate an Polymeren Triglyceriden im Fett/Öl
z	m	axiale Koordinate
σ	mN/m	Grenzflächenspannung
λ	W/(m K)	Wärmeleitkoeffizient
ρ	kg/m ³	Dichte

Zusammenfassung und Bewertung

Für die bisher industriell verwendeten Vergleichsfette, Palmolein und teilgehärtetes Fett, sowie für unterschiedliche Rapsöle wurden die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Stoffübergangs beim Vorfrittieren durch ein Coaten der Produktoberfläche mit grenzflächenaktiven Substanzen, durch Zusätze zum Frittierfett und/oder durch eine Vortrocknung vor dem Vorfrittieren untersucht. Als grenzflächenaktive Substanzen wurden Monoglyceride und Lecithin (nur Coating) eingesetzt. Die Vortrocknung führt zu einem veränderten Wasser/Fett-Verhältnis in vorfrittierten Pommes frites gegenüber den nicht vorgetrockneten Stäbchen. Keinen Einfluss auf die Fettaufnahme beim Frittieren hat der Zusatz von 5% Monoglyceriden zum Frittieröl bzw. -fett trotz einer deutlich geringeren Grenzflächenspannung des Öls/Fettes gegenüber Wasser. Die Verteilung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren zwischen Frittieröl/-fett und Produkt lässt sich durch eine Vorbehandlung der Pommes frites (Coating, Vortrocknung) nicht beeinflussen. Bei den Tocopherolen konnte eine leichte Veränderung der Verteilung zwischen Frittieröl und Produkt durch das Coating mit Lecithin nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen zur Fettoxidation beim längeren Gebrauch der Vergleichsfette für das Vorfrittieren ergaben bei relativ guter Stabilität Unterschiede zwischen Palmolein und einem teilgehärteten Fett bezüglich der Veränderungen der Gehalte an Polaren Anteilen und polymeren Triglyceriden. Beim Einsatz des Rapsöls ohne modifizierte Fettsäurezusammensetzung war ein schnellerer Anstieg der Gehalte an polaren Anteilen und Polymeren Triglyceriden aufgrund des höheren Gehalts an mehrfach ungesättigten Fettsäuren zu verzeichnen. Hingegen wies das raffinierte hochölsäurehaltige Rapsöl mit einem verringerten Linolensäuregehalt eine sehr gute Stabilität auf, die bezüglich der Bildung von Polymeren Triglyceriden besser als die des teilgehärteten Fettes war. Das in den Untersuchungen eingesetzte, nicht raffinierte Rapsöl mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung war weniger oxidationsstabil als das entsprechende raffinierte Öl. Der Zusatz des Antioxidant -Oryzanol zum Rapsöl mit dem höheren Gehalten an Linolensäure führte unter den Bedingungen des Vorfrittierens zu einer geringen Verbesserung der Stabilität, wobei aber die des hochölsäurehaltigen Rapsöls nicht erreicht wird.

Betrachtet man die Fettsäurezusammensetzung der mit den unterschiedlichen Ölen/Fetten vorfrittierten Pommes frites ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Wird das stabile hochölsäurehaltige Rapsöl zum Vorfrittieren eingesetzt, haben die Pommes frites einen dem Öl entsprechenden Linolensäuregehalt von ca. 2,5% und einen Gesamtanteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren von ca. 16%. Diese Gehalte waren auch nach 5 Tagen Nutzung des Öls zum Vorfrittieren in den vorfrittierten Pommes frites noch nachweisbar. Der Anteil an gesättigten Fettsäuren hingegen liegt nur bei ca. 8%. Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der von Pommes frites, die in Palmolein (über 40% gesättigte Fettsäuren) vorfrittiert wurden, dann ist aus ernährungsphysiologischer Sicht der Einsatz des hochölsäurehaltigen Rapsöls bei ähnlicher Stabilität zum Vorfrittieren als sehr günstig einzuschätzen.

Basierend auf dem für die ersten 5 Tage bestimmten Verlauf der Bewertungsparameter zur Stabilität wurde eine mathematische Modellierung der Kinetik der Fettveränderungen als Basis für eine Extrapolation über einen längeren Nutzungszeitraum durchgeführt. Grundlage dafür war eine Massenbilanz des Friteuseninhalts unter Berücksichtigung der täglichen Austauschrate an Fett bzw. Öl. Als charakteristischer Kennwert wird eine vom Fettaustausch unabhängige tägliche Neubildungsrate des jeweiligen Öls/Fettes ermittelt. Die gute Übereinstimmung einer derartigen Anpassung an den gemessenen Verlauf in realen Ölen bzw. Fetten bestätigt die Vorgehensweise. Mit diesen friteusenunabhängigen kinetischen Kennwerten kann der Gleichgewichtszustand bezüglich der Fettparameter für die jeweilige Friteuse berechnet werden. Darüber hinaus lassen sich auch geeignete Prozessbedingungen in industriellen Frittieranlagen in Abhängigkeit von der individuellen Bildungskinetik des betreffenden Öles bzw. Fettes ermitteln.

Die Zielstellung des Projektes wurde erreicht.

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die Besonderheit des Frittierens unter den Erhitzungsverfahren für Lebensmittel besteht darin, dass das Frittierfett eine Doppelfunktion ausübt. Es fungiert einerseits als ein sehr effektives Wärmeübertragungsmedium, so dass kurze Zubereitungszeiten möglich sind. Zum anderen wird es durch das Produkt aufgenommen und bestimmt damit dessen Qualität maßgeblich mit. Typischerweise verbleibt das Frittierfett im Gegensatz zum Bratfett für mehrere Tage bis hin zu Wochen in der Friteuse und ist dabei über einen längeren Zeitraum Temperaturen von mehr als 150°C ausgesetzt. Daraus resultieren spezifische Anforderungen an die Frittierfette, um qualitativ hochwertige Produkte mit einem vertretbaren Aufwand (Frittierfettverbrauch) herstellen zu können.

Insgesamt wird die Qualität frittierter Produkte durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- Sensorische Eigenschaften (Farbe, Textur, Geschmack)
- Lagerstabilität
- Ernährungsphysiologische Eigenschaften

Letztere werden wiederum wesentlich definiert durch:

- Fettgehalt der Produkte
- Fettsäurespektrum (Gehalt an ein- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren)
- Tocopherole (Vitamin E), Phytosterine

Beeinflusst werden diese Qualitätsparameter durch den Frittierprozess, wobei folgende Variablen von Bedeutung sind:

- Anlagenkonfiguration
 - kontinuierlich/batchweise
 - Fettaustauschrate
 - Art und Größe der Heizung
- Prozessführung
 - Frittierzeit
 - Frittiertemperatur
 - Verhältnis Frittiergut/Frittierfett
- **Frittierfett**
 - Fettart und -alter
 - Zusammensetzung des Fettes
 - Gehalt an Antioxidantien
 - Zusätze zum Fett

Von besonderer Bedeutung für die einheimischen Ölmühlen ist der Zusammenhang zwischen dem Frittierfett auf der Prozessseite und seiner ernährungsphysiologischen Wirkung im frittierten Produkt. Hier besteht die große Chance, mit einem geeigneten Rapsöl Marktanteile im Bereich des Vorfrittierens zu erschließen.

Während man einerseits bestrebt ist, den Anteil an ungesättigten Fettsäuren (u.a. ω -3 Fettsäuren) in der Ernährung zu erhöhen, führt andererseits ein hoher Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren beim Frittieren zur vermehrten Bildung von Fetterhitzungsprodukten (Fettalterung) (WARNER et al., 1997). Daher wird der industrielle Vorfrittierprozess in der Regel mit einem ernährungsphysiologisch eher unvorteilhaften, aber stabilen Fett (z.B. hoher Anteil gesättigter Fettsäuren) durchgeführt. Alternativen dazu bieten züchterische Weiterentwicklungen der Rapspflanze, die neue, noch relativ teure Rapsöle mit einer technologisch vorteilhafteren Fettsäurezusammensetzung verfügbar machen (z.B. FAN, 2003). Teilweise werden auch Gemische unterschiedlicher Fette/Öle (HOFFMANN et al., 2002) sowie Zusätze mit unterschiedlicher Funktionalität für das batchweise Fertigfrittieren verwendet (GERTZ, 2004).

Auch der Prozessführung (wie z.B. Öltemperatur oder Fettaustragrate mit dem Produkt) kommt beim Frittieren eine wichtige Rolle zu. Sie hat sowohl einen Einfluss auf die Fettalterung als auch auf die sensorische Produktqualität einschließlich der Fettaufnahme.

Für die Ermittlung wirtschaftlich tragfähiger Lösungen sind Kenntnisse über die entsprechenden Zusammenhänge von Frittierprozess, Frittierfett und Produktqualität notwendig. Obwohl bereits erste Vermarktungsansätze von Rapsöl bzw. Rapsölgemischen in diesem Bereich existieren, sind grundlegende und sichere Kenntnisse als Basis für eine umfassende Anwendung nicht vorhanden, so dass hier ein entsprechender Forschungsbedarf gegeben ist.

Eine zentrale Rolle beim Frittieren nehmen die Wärme- und Stoffübergangsprozesse an der Grenzfläche Frittiergut / Frittierfett ein, die in Abb. 1.1 am Beispiel der Pommes frites schematisch dargestellt sind.

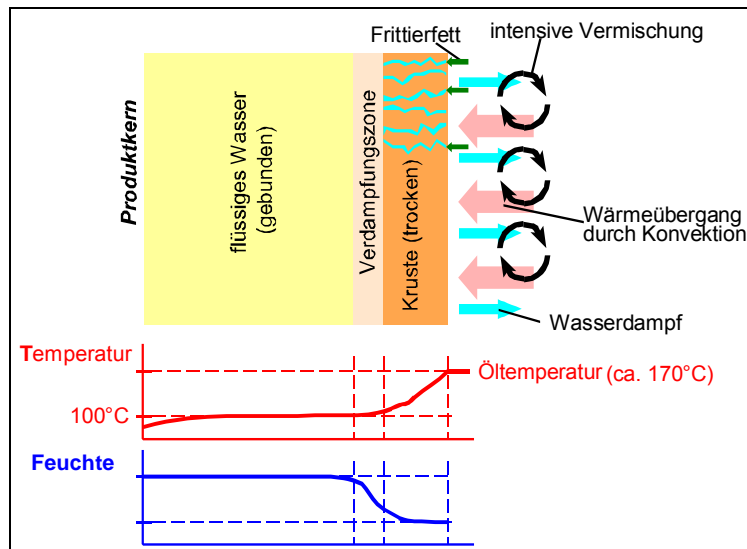


Abb. 1.1: Vorgänge beim Frittieren (schematisch) mit Temperatur- und Feuchteverlauf im Produkt, nach VITRAC et al. (2000)

An der Grenzfläche verdampft beim Kontakt mit dem etwa 170°C heißen Frittierfett zunächst das produkteigene Wasser. Steigt die Temperatur in den Randbereichen der Pommes frites dann über 100°C an, kommt es zur Ausbildung einer relativ trockenen Kruste. Die Verdampfungszone wandert ins Innere, doch im Produktkern steigt die Temperatur beim Vorfrittieren nicht über 100°C an. Hier laufen typische Garprozesse, wie Proteindenaturierung und Stärkeverkleisterung ab. Das Frittierfett einschließlich der in ihm enthaltenen Minorbestandteile dringt nach der Verdampfung des Wassers in die Poren der Außenbereiche der Pommes frites ein (BAUMANN & ESCHER, 1995; KROKIDA et al., 2000) und wird somit wesentlicher Bestandteil der ernährungsphysiologischen Wertigkeit frittierten Produkte. In diesem Zusammenhang spielen auch die sensorischen Eigenschaften des Fettes eine maßgebliche Rolle bei der Qualität des Endproduktes (BILLEK, 1992; BRINKMANN, 1993; SLAGER, 1995; TAKEOKA et al., 1997).

Mit zunehmender Heißhaltezeit kommt es zu zahlreichen chemisch-physikalischen Veränderungen des Frittierfettes, z. B. der Bildung von viskositäts erhöhenden polymeren Triglyceriden, grenzflächenaktiven Verbindungen oder freien Fettsäuren sowie aromarelevanten flüchtigen Substanzen (DIXON & HAMMOND, 1984; HYE & CHI, 1997; WARNER et al., 2001; MARTIN & AMES, 2001). Deren Bildung ist zunächst durchaus erwünscht, denn hiermit geht eine Verbesserung der sensorischen Eigenschaften des frittierten Produktes einher. Steigt aber der Gehalt an polaren und polymeren Verbindungen über ein bestimmtes Maß an, verschlechtert sich die Qualität der frittierten Produkte (STIER, 2000).

Besonderes Augenmerk wird bisher beim industriellen Vorfrittieren auf eine möglichst langsame Veränderung des Frittierfettes gelegt, so dass mit demselben Fett über einen längeren Zeitraum mit akzeptabler Produktqualität frittiert werden kann. Bedingt durch den hohen Produktdurchsatz und der damit ebenfalls hohen Fetterneuerungsrate beim kontinuierlichen

Frittieren wird ein Gleichgewichtszustand in einem Bereich akzeptabler Fett- und Produktqualität erreicht (steady-state). Damit ist es bezüglich der Bildung von Fetterhitzungsprodukten praktisch möglich, über einen sehr langen Zeitraum ohne kompletten Austausch des Frittierfettes zu arbeiten. Zum industriellen Vorfrittieren werden daher überwiegend thermisch stabile, zum Teil auch gehärtete Frittierfette verwendet, die aber ernährungsphysiologisch unerwünschte trans-Fettsäuren enthalten (GERTZ, 1996).

Im Zuge der Diskussion um die trans-Fettsäuren haben sich auch Palmöl bzw. Palmölfractionen zum Vorfrittieren etabliert. Zwar sind diese frei von trans-Fettsäuren, führen aber durch den hohen Gehalt an gesättigten Triglyceriden zu einer ernährungsphysiologisch ungünstigen Fettsäurezusammensetzung im Produkt. Das heißt, bisher steht die technologische Eignung der Fette für das industrielle Vorfrittieren im Vordergrund, während eine ungünstigere Fettsäurezusammensetzung der hiermit frittierten Produkte in Kauf genommen wird. Das ist besonders relevant, wenn z.B. bei der Zubereitung als Backofen-Fritten keine weiteren Fette nach dem industriellen Vorfrittieren in das Produkt übergehen, und damit auch kein Austausch von Triglyceriden beim Fertigfrittieren erfolgen kann.

Rapsöl bietet besondere ernährungsphysiologische Vorteile, denn durch seine günstige Fettsäurezusammensetzung lassen sich die Referenzwerte der D-A-CH-Empfehlungen in idealer Weise erreichen (D-A-CH-REFERENZWERTE, 2000). Demnach sollten täglich mindestens 1,3 g der dreifach ungesättigten α -Linolensäure aufgenommen werden, was bereits mit der Zufuhr von 15 g Rapsöl erreicht wird (UFOP, 2003). In einer typischen Portion von 200 g Pommes frites, die in Rapsöl vorfrittiert und anschließend im Backofen fertig frittiert wurden, ist diese Menge bereits enthalten. Die gesundheitlich positiven Wirkungen des Rapsöls, z.B. hinsichtlich der Blutfettwerte, wurden in diversen Studien nachgewiesen (ARO & VALSTA, 1993; NYDAHL et al., 1995; MCLENNAN & DALLIMORE, 1995). Aufgrund der höheren Oxidationsanfälligkeit von Rapsöl wird es aber bisher eher in der „kalten Küche“ als Salatöl bzw. in der Industrie und im Großverbraucherbereich zum überwiegenden Teil in der Margarineherstellung verwendet.

Alternative trans-fettsäurefreie Öle mit ebenfalls höherer ernährungsphysiologischer Wertigkeit, aber verringerter Oxidationsanfälligkeit, wie z.B. hochölsäurehaltiges Sonnenblumenöl (HOSO) oder auch Neuzüchtungen beim Raps mit verringertem Linolensäuregehalt, versprechen in der Standzeit Vorteile gegenüber dem traditionellen Rapsöl (ESKIN et al., 1994; ROSSELL, 2003). Allerdings konnte eine unabhängige Studie zum Vergleich der Frittierstabilität von unterschiedlichen Pflanzenölen (raffinierte und kaltgepresste Rapsöle, HOSO, hochölsäurehaltige Rapsöle u.a.) keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Stabilität feststellen (MATTHÄUS, 2002).

Eine Schlüsselrolle beim Verständnis des Frittierprozesses spielen, wie bereits eingangs erwähnt, die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen frittiertem Produkt und Frittierfett.

Das betrifft zum einen den Wärmeübergang von dem heißen Frittierfett auf die Produktoberfläche. Er bestimmt die Schnelligkeit des Temperaturanstiegs an der Oberfläche, die Abdampfrate des Wassers in der Kruste sowie die weitere Erwärmung einschließlich der Bräunung durch die Maillard-Reaktion. Von BLUMENTHAL (1991) wurde eine Modellvorstellung entwickelt, nach der der Wärmeübergang von dem unpolaren Fett auf die polare Produktoberfläche durch den zunehmenden Anteil von polaren Bestandteilen im Frittierfett (Fettalterung) verbessert wird. GERTZ (2003) schlägt daher vor, dem Frittierfett bereits zu Beginn entsprechende Komponenten zuzugeben, um auf diese Weise den Wärmeübergang zu forcieren und damit z.B. bei geringerer Fetttemperatur eine vergleichbare Produktqualität (Bräunung, Rösche) zu erreichen. Auf der anderen Seite fanden MILLER et al. (1994) eine Verringerung des Wärmeübergangskoeffizienten mit zunehmender Fettalterung, die sie auf die Viskositätserhöhung des Frittierfettes zurückführten. HUBBARD & FARKAS (2000) begründen die Verbesserung des Wärmeübergangs mit zunehmender Standzeit mit der Verringerung der Blasengrößen des Wasserdampfes aufgrund veränderter Grenzflächeneigenschaften des Fettes. Damit wird klar, dass die Beeinflussung des Wärmeübergangs sowohl durch

die beim Frittieren gebildeten Fetterhitzungsprodukte als auch durch Zusätze noch nicht abschließend geklärt und deshalb in die Untersuchungen mit einbezogen werden muss.

Neben dem Wärmeübergang wird auch der Stoffaustausch durch die Grenzfläche bestimmt. Über diese Grenzfläche gelangen das Frittierfett einschließlich der darin enthaltenen Minorkomponenten (z.B. Tocopherole, Zusätze) und Fetterhitzungsprodukte (z.B. auch aromarelevante Verbindungen) in das Produkt und beeinflussen damit die Qualität. Andererseits werden natürlich auch Verbindungen aus der Produktmatrix in das Fett übergehen. Das sind im Wesentlichen die vor dem Frittieren im Produkt enthaltenen Fette sowie wasserlösliche Verbindungen (Austrag mit Wasserdampf). Die Beeinflussbarkeit der Fettaufnahme durch Frittieretemperatur, Frittierzeit oder Druck ist relativ gut bekannt (u.a. ROSSELL, 2001; GARAYO & MOREIRA, 2003). Daten über die Quantifizierung der Fettaufnahme beim Frittieren finden sich z.B. bei BAUMANN & ESCHER (1995) in Abhängigkeit von der Frittieretemperatur und den Produktabmessungen. Allerdings wird von den Autoren auch angegeben, dass die Werte sehr stark schwanken und z.B. von der Kartoffelsorte abhängen. MOREIRA et al. (1999) diskutieren ein konstantes Verhältnis zwischen verdampfter Menge an Wasser und Fettaufnahme bei vorfrittierten Pommes frites.

Bisher existieren allerdings wenig Aussagen darüber, welche der anderen Verbindungen in welchem Maße an dem Stoffaustausch beteiligt sind, und wie dieser beeinflusst werden kann. Nach DOBARGANES et al. (2000) kommt es zu einem intensiven Triglyceridaustausch zwischen dem Produkt und dem Frittierfett. Bei den von ihnen angewendeten Bedingungen wurde aber keine Anreicherung polarer Komponenten in dem aus den frittierten Produkten extrahierten Fett ermittelt. Andererseits stellten SEBEDIO et al. (1994) sehr hohe Gehalte an polaren Komponenten im Fett von vorfrittierten Pommes frites fest, was auf eine Anreicherung dieser Verbindungen im Produkt schließen lässt.

In diesem Zusammenhang ist auch die Frage der Zusätze zum Frittierfett von Interesse. Werden dem Fett geeignete Antioxidantien zugegeben, kann eine Verzögerung der Oxidation und Polymerisation und damit eine Verlangsamung der Fettalterung erwartet werden (GERTZ et al., 2000). Den Tocopherolen kommt zusätzlich eine Bedeutung für die Stabilisierung der vorfrittierten Produkte während der Lagerung und für die Vitaminversorgung zu (FRANKEL, 1998). Auch hier ist wieder die Frage von Interesse, wie sich diese Zusätze zwischen Produkt und Frittierfett verteilen. Die Wirksamkeit der Antioxidantien im Frittierfett hängt auch ganz entscheidend davon ab, ob diese im Fett verbleiben oder mit dem Produkt ausgetragen werden. Es ist davon auszugehen, dass dabei die Wechselwirkungen mit grenzflächenaktiven Substanzen (z.B. Mono- und Diglyceride) und die Prozessbedingungen eine Rolle spielen. Allerdings ist hierzu bisher sehr wenig bekannt, so dass entsprechender Forschungsbedarf vorhanden ist, um diese Vorgänge beim Frittieren in geeigneter Weise steuern zu können.

2 Forschungsziel

Ziel des Projektes ist die Erarbeitung der Grundlagen für die Herstellung von vorfrittierten Produkten, wie z.B. Pommes frites, mit optimierter Fettsäurezusammensetzung durch eine zielgerichtete Beeinflussung der Austauschprozesse an der Grenzfläche Produkt/Frittierfett. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Untersuchung und Optimierung der Verteilung von Fettsäuren sowie weiteren Komponenten zwischen Produkt und Frittieröl, wobei insbesondere der Übergang von mehrfach ungesättigten Fettsäuren in das Produkt forciert werden soll. Als Frittieröle werden Rapsöl bzw. rapsölbasierte Gemische eingesetzt, da Rapsöl natürlicherweise eine besonders günstige Fettsäureverteilung und einen hohen Gehalt an Tocopherolen aufweist. Das Rapsöl wird verglichen mit bisher eingesetztem teilgehärteten Pflanzenfett und Palmolein (Vergleichsfette).

Zum Erreichen dieses Ziels ist folgende methodische Vorgehensweise geplant:

- Untersuchung der Verteilung von Fettbestandteilen in Modellsystemen, bestehend aus dem Produkt (Pommes frites) und einem frischen Fett/Öl (Vergleichsfette und Rapsöl), dem verschiedene Komponenten zugegeben wurden
- Untersuchung von Vorfrittierprozessen mit Rapsöl bzw. Rapsölgemischen einschließlich Bildung von Fetterhitzungsprodukten im Vergleich zum Vergleichsfett ohne Zusätze, wobei insbesondere die Lage des Gleichgewichtszustandes (steady-state) beim kontinuierlichen Frittieren von Interesse ist
- Optimierung des Vorfrittierprozesses für eine geeignete Rapsölmischung bzw. für reines Rapsöl durch Zusätze (Emulgatoren und Antioxidantien) sowie Anpassung der Frittierbedingungen (z.B. Öltemperatur, Zeit) unter Erhalt der Produktqualität
- Test und Anpassung des Frittierprozesses mit diesem Rapsöl bzw. dem Gemisch für weitere Produkte aus dem Bereich vorfritierter Convenience-Erzeugnisse

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsmaterialien

Frittierfette bzw. -öle

Es wurden folgende Fette bzw. Öle in die Untersuchungen im Rahmen der Projektschritte 1 und 2 einbezogen:

Rapsöl, raffiniert	RÖ	Noury Rapsöl (Fa. Brökelmann+Co, Hamm)
Vergleichsfett I	VF I	Palmolein (Walter Rau AG, Neuss)
Vergleichsfett II (gehärtet)	VF II	Flürin halbflüssiges Frittier- und Bratfett (Walter Rau AG, Neuss)

In Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurden zusätzliche Rapsöle in die Untersuchungen aufgenommen. Das betraf Rapsöle mit einer züchterisch veränderten Fettsäureverteilung, allerdings ohne gentechnische Maßnahmen. Diese Öle enthalten gegenüber den traditionellen Rapsorten einen höheren Anteil an Ölsäure, high oleic (HO), und einen deutlich geringeren Anteil an Linolensäure, low linolenic (Li). Dadurch sollen diese Öle eine höhere thermische Stabilität aufweisen und besser für den Einsatz für das Frittieren geeignet sein.

Die entsprechenden Rapssaaten wurden durch die Fa. DSV, Lippstadt, bereitgestellt und von dem TFZ Bayern in Straubing ausgepresst. Das so gewonnene Öl wird als

HOLi, nicht raffiniert **HOLi NR**

in die Untersuchungen einbezogen. Ein Teil des abgepressten Öls wurde im Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V. (PPM) im Pilotmaßstab einer Raffination unterzogen. Diese raffinierte Charge wurde als

HOLi, raffiniert **HOLi R**

speziell für die Untersuchungen zum Stoffübergang beim Vorfrittieren eingesetzt.

Für die Untersuchungen zur Langzeitstabilität von fettsäuremodifizierten Rapsölen zum Vorfrittieren wurde eine weitere Charge an hochölsäurehaltigem Rapsöl durch die Fa. DSV bereitgestellt und durch PPM abgepresst. Das entsprechende raffinierte Öl wird nachfolgend als

HOLi 1, raffiniert **HOLi R1**

bezeichnet.

Die Zusammensetzung der Fette/Öle bezüglich der Anteile an gesättigten, einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren ist in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.1: Zusammensetzung der Fette/Öle

Öl/Fett	Anteil Fettsäuren / %			
	gesättigt	einfach unges.	mehrfach unges.	Linolensäure
RÖ	7,8	63,6	27,4	7,8
HOLi NR	7,7	78,2	13,1	2,4
HOLi R1	7,5	73,5	17,5	3,9
VF I	46,8	41,8	10,3	0,3
VF II	12,2	75,1	11,2	0,5

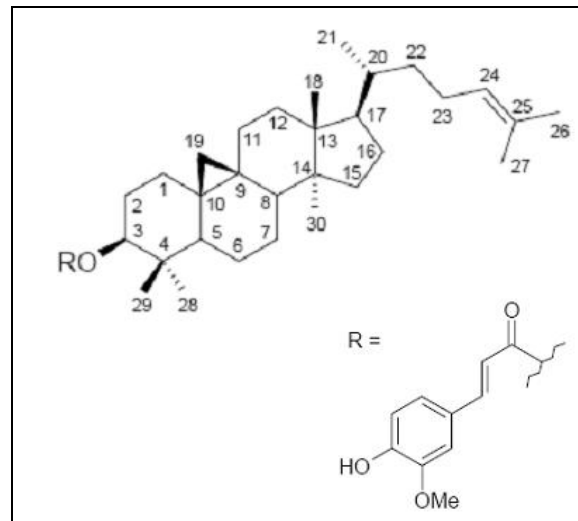
Das Rapsöl (RÖ) weist den für Rapsöl typischen geringen Gehalt an gesättigten Fettsäuren und einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, darunter auch ca. 8% Linolensäure auf. Dieser Gehalt liegt im mittleren Bereich der für Rapsöle angegebenen Anteile an Linolensäure (Leitsätze, 2001). Das durch züchterische Maßnahmen in der Fettsäurezusammensetzung veränderte Rapsöl (HOLi) zeigt einen erheblich höheren Anteil an einfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Ölsäure, sowie einen ebenso deutlich verringerten Anteil an Linolensäure, so dass eine höhere Stabilität erreicht werden kann. Die beiden Chargen an HOLi weisen eine etwas modifizierte Fettsäureverteilung auf. Bei der neuen Charge (HOLi R1) ist der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren und auch an Linolensäure noch etwas größer als beim HOLi NR aus der ersten Charge. Inwieweit das Auswirkungen auf die Oxidationsstabilität der Öle beim längeren Gebrauch zum Vorfrittieren hat, wird in den Ergebnissen gezeigt.

Eine völlig andere Zusammensetzung weist hingegen das Palmolein (VF I) auf. Bei diesem Fett sind fast die Hälfte alle Fettsäuren gesättigt, insbesondere natürlich Palmitinsäure (C16:0). Der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren ist entsprechend sehr gering. Das teilgehärtete Fett (VF II) weist hingegen eine fast vergleichbare Zusammensetzung wie das HOLi nur mit einem etwas höheren Anteil an gesättigten Fettsäuren und einem geringeren Anteil an ungesättigten Fettsäuren auf. Lediglich der Gehalt an Linolensäure ist bei dem teilgehärteten Fett gegenüber den rapsbasierten Ölen deutlich verringert.

Als **Zusätze** zur Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften und zur genaueren Untersuchung des Stoffübergangs wurden den Fetten bzw. Ölen zugesetzt (vergl. Abschn. 3.5):

- Monoglycerid (5%)* Monomuls 90-O 18, Basis ist hochölsäurehaltiges Sonnenblumenöl, Monoglyceridgehalt >90%, (Cognis Deutschland GmbH, Illertissen)
- Die zugesetzte Menge ergab sich aus den Abschätzungen der Entwicklung der polaren Anteile, die beim Frittieren gebildet werden. Dazu gehören u.a. auch Mono- und Diglyceride, die durch Hydrolyse der Triglyceride entstehen. Der Gehalt an polaren Anteilen kann bis zu 20% nach mehrtägigem Gebrauch des Frittierfettes betragen. Durch den Zusatz der Monoglyceride soll die Veränderung der Grenzflächeneigenschaften des Fettes/Öles durch die polaren Anteile nachgestellt werden.
- Tocopherol (0,1%)* Covi-ox T 90 EU, Tocopherolgehalt >90% davon 14% α -Tocopherol, 60% γ -Tocopherol und 24% δ -Tocopherol, (Cognis Deutschland GmbH, Illertissen) für die Untersuchung des Übergangs an Tocopherolen in das vorfrittierte Produkt
- Phytosterine (1%)* General 122N, Phytosteringehalt >90% davon ca. 47% β -Sitosterin, 24% Campesterin, 18% Sigmasterin und 4% Brassicasterin, (Cognis Deutschland GmbH, Illertissen) ebenfalls zur genaueren Untersuchung des Stoffübergangs

Für die **Einstellung der Oxidationsstabilität** der Rapsöle wurde in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss γ -Oryzanol (Jan Dekker Nederland B.V., Wormerveer) eingesetzt. γ -Oryzanol sind Ferulasäureester von Phytosterinen mit dem in Abb. 3.1 dargestellten prinzipiellen Aufbau und werden aus Reiskleieölen gewonnen.

Abb. 3.1: Aufbau von γ -Oryzanol

Die Eignung von γ -Oryzanol als Antioxidants für Öle unter Frittierbedingungen wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die dabei eingesetzten Konzentrationen mit den entsprechenden Referenzen. Weiterhin ist Reiskleieöl selber auch als Komponente in Mischungen zur Standzeitverlängerung von Frittierfetten enthalten (Gertz 2004).

Tab. 3.2: Eingesetzte Mengen an γ -Oryzanol bei Frittierfetten (Literaturwerte)

Nr.	Menge / g/kg	Referenz	Bemerkungen
1	1,4 - 7,2	Tong Wang et al. (2002)	
2	2,5	Gertz et al. (2000)	OSET-Test
3	1,5 - 6,0	Juliano et al. (2005)	Lagertest, kein Frittieren

Für die Untersuchungen im Rahmen des Projektes wurde eine Zusatzmenge an γ -Oryzanol von 3,6 g/kg Frittieröl eingesetzt. Diese Menge wurde entweder komplett vor dem Frittieren mit dem Öl vermischt (einmalige bzw. diskontinuierliche Zugabe) oder aber während des Frittierens kontinuierlich dazu dosiert (kontinuierliche Zugabe). Letztere erfolgte in der Weise, dass das γ -Oryzanol im Verhältnis von ca. 1:20 (w/w) mit dem jeweiligen Frittieröl bei einer Temperatur von ca. 50°C verdünnt wurde. Dieses Öl wurde auf insgesamt 10 Kunststofffläschchen aufgeteilt und nach jeder Stunde der Inhalt eines Fläschchens dem Frittieröl dazugegeben. Die Kunststofffläschchen wurden zwischendurch bei 50°C gelagert, um eine vollständige Lösung des γ -Oryzanol zu erhalten.

Pommes frites (Kartoffelstäbchen)

Es wurden blanchierte und vorgetrocknete Kartoffelstäbchen (Feinschnitt) bei einem lokalen Kartoffelverarbeiter direkt aus der Produktion unmittelbar vor der Vorfriteuse entnommen (blanchierte Stäbchen). Die Stäbchen wurden nach der Entnahme sofort in das Technikum des Instituts transportiert und dort mittels kaltem Wasser schnell abgekühlt, um eine Vergrauung der Kartoffelstäbchen zu verhindern. Nach der Abkühlung und dem Abtropfen

des überschüssigen Wassers wurden jeweils 1 kg Kartoffelstäbchen in Gefrierbeutel eingepackt und bei -20°C eingefroren.

3.2 Vorbehandlung und Vorfrittieren der Pommes frites

Versuche zum Vorfrittieren

Für die Frittierversuche wurde eine Eigenbau-Multifunktionsfriteuse mit einer Füllmenge von 8,5 kg Frittierfett eingesetzt (Abb. 3.2a,b). Diese Friteuse ermöglicht einen sehr definierten Frittierprozess unter kontrollierten Kopfraumbedingungen mit einem Druck von 0,1 bis ca. 7 bar (FRANKE et al., 2005). Die Untersuchungen im Projekt fanden bei Umgebungsdruck statt. Das Vorfrittieren erfolgt bei einer Temperatur von 170°C mit einer Vorfrittierzeit von 90 s.

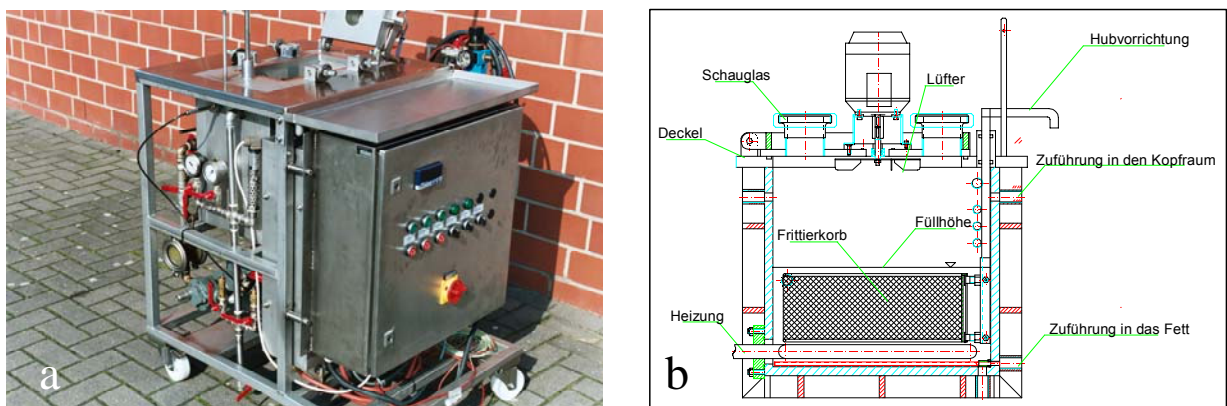


Abb. 3.2: Multifunktionsfriteuse (a ..Foto, b .. Schema)

Für die Untersuchungen zu Veränderungen der Frittierfette bzw. -öle (Projektschritt 2) wurden 200 g Produkt pro Stunde und kg Frittierfett bzw. -öl frittiert. Die Füllmenge der Friteuse betrug für diese Versuche 6 kg. Pro Tag wurden daher 12 kg Pommes frites vorfrittiert. Die Untersuchungen umfassten eine Dauer von jeweils 5 Arbeitstagen zu je 10 Stunden. Von dem Frittierfett bzw. -öl wurde jeden Tag zum Abschluss der Versuche eine Probe für die Analytik entnommen. Zusätzlich wurden von dem Frittiergut jeweils nach dem 1., 3. und 5. Tag eine Probe entnommen. Das über die Pommes frites aufgenommene Öl bzw. Fett wurde täglich vor Beginn des neuen Frittiertages ersetzt.

Das Fertigfrittieren der vorfrittierten Pommes frites für die sensorischen Bewertungen erfolgte ebenfalls in dieser Friteuse bei einer Frittiertemperatur von 168° über 2,5 min, wobei das teilgehärtete Fett eingesetzt wurde.

Vorbehandlung der Pommes frites

Bei einem Teil der blanchierten Pommes frites erfolgte eine **Vortrocknung** zur Konditionierung der Oberfläche. Dazu wurden die Pommes-frites-Stäbchen ca. 1 Stunde lang bei Raumtemperatur aufgetaut. Die aufgetauten Stäbchen wurden anschließend bei 50°C im Umluftwärmeschrank (UT 5060, Hereaus, Hanau) für 20 min vorgetrocknet, so dass die Oberfläche einen geringeren Wassergehalt aufwies. Der Trocknungsverlauf als Massenabnahme ist in Abb. 3.3 als Mittelwert von 10 Einzelverläufen dargestellt. Die Masseabnahme durch die Vortrocknung betrug ca. 16%.

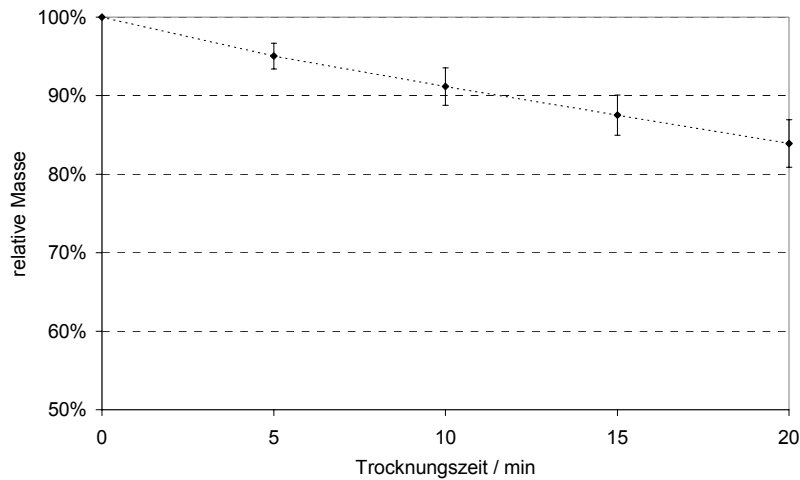


Abb. 3.3: Mittlerer Masseverlauf bei der Vortrocknung von blanchierten Pommes-frites-Stäbchen

Die zweite Möglichkeit der Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften ist das **Coaten** mit grenzflächenaktiven Stoffen. Dadurch verändern sich die Wechselwirkungen mit der umgebenden Ölphase (BLUMENTHAL, 1991). Im Rahmen des Projektes wurde untersucht, inwieweit sich ein Coaten der blanchierten Stäbchen mit **Monoglyceriden** bzw. **Lecithin** als oberflächenaktive Stoffe auf den Wärme- und Stoffaustausch beim Vorfrittieren auswirkt. Dazu wurden entweder das Monoglycerid Monomuls 90-O18 bzw. das Lecithin im Verhältnis 1:1 mit dem jeweiligen Öl bei einer Temperatur von 50°C verdünnt. Ca. 100 ml dieses Gemisches wurden anschließend in den Vorratsbehälter einer Druckluft-Farbsprühpistole (Modell FB 150, Elektra Beckum, Beckum) gefüllt. Das Besprühen der Stäbchen erfolgte mit einer 1,5 mm Düse bei einem Luftdruck von 0,4 bar. Es wurde eine über die Oberfläche gleichmäßig verteilte Schicht so aufgebracht, dass der Gehalt an grenzflächenaktiven Substanzen 1% bezogen auf die Ausgangsmasse der Stäbchen betrug. Die Stäbchen lagen dabei auf einer Drahtunterlage, so dass sie von allen Seiten besprüht werden konnten (Abb. 3.4).

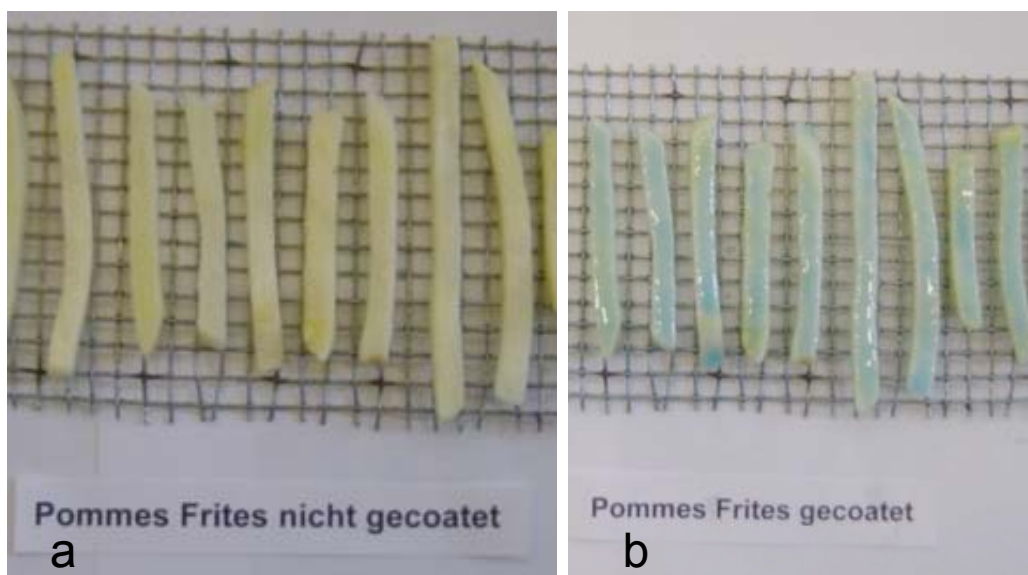


Abb. 3.4: Kartoffelstäbchen vor (a) und nach (b) Coating mit einer angefärbten Coating-Lösung zum Nachweis der gleichmäßigen Verteilung des Coatings an der Oberfläche des Stäbchen

Kartoffelchips

Die Überprüfung der Haltbarkeit von Kartoffelprodukten, die mit den gebrauchten Frittierölen frittiert und anschließend über eine längere Zeit gelagert wurden, erfolgte an einem chips-ähnlichen Modell. Dazu wurden Kartoffeln geschält und in dünne Scheiben (ca. 1,5 mm) geschnitten. Die anhaftende Stärke wurde abgewaschen und die Scheiben nach Abschluss der Frittierversuche jeweils am 3. und 5. Tag im gebrauchten Frittieröl bei 175°C für 75 s auf einen Wassergehalt <3% frittiert. Diese Scheiben wurden anschließend in kaschierten Aluminiumbeuteln verpackt und vakuumverschweißt. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Monaten. Von den gelagerten Kartoffelchips wurde die Säurezahl des Öls aus den Chips als Maß für die Veränderungen bei der Lagerung bestimmt.

3.3 Analytische Charakterisierung des Fettes und der frittierten Produkte

3.3.1 Allgemeine Fettkennzahlen

Fettsäuremuster (GC-FID)

Die Bestimmung des Fettsäuremusters erfolgt über die Fettsäuremethylester in Anlehnung an DGF-Einheitmethode C-VI 11d (DGF EINHEITSMETHODEN, 2000).

Durchführung

Die Pommes frites werden mit Petroleumbenzin entfettet und das extrahierte Fett eingesetzt. Ölproben werden direkt eingesetzt. Zur Herstellung der Fettsäuremethylester werden ca. 30-50 mg reines Fett oder Öl in einem Reagenzglasröhrchen mit Schliff in 10 ml Hexan ggf. unter leichtem Erwärmen gelöst und mit 300 µl methanolischer Kaliumhydroxidlösung (13,2 g KOH mit 100 ml Methanol versetzt) versetzt. Das Reagenzglasröhrchen wird verschlossen und ca. 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach Absetzen des ausgeschiedenen Glycerins wird ein Teil des klaren Überstandes in ein zweites Probenröhrchen überführt und mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzt (ca. 1 g Na₂SO₄ pro 3 ml Hexan), geschüttelt und ca. 20 Minuten stehen gelassen. Die überstehende klare Lösung kann direkt in den Gaschromatographen eingespritzt werden.

Zur Kalibration werden folgende Lipidstandards als Methylester zu jeweils ca. 20 mg eingesetzt: Caprylsäure (C8:0), Caprinsäure (C10:0), Laurinsäure (C12:0), Tridecansäure (C13:0), Myristinsäure (C14:0), Pentadecansäure (C15:0), Palmitinsäure (C16:0), Palmitoleinsäure (C16:1), Margarinsäure (C17:0), Stearinsäure (C18:0), Ölsäure (C18:1), Linolsäure (C18:2), Linolensäure (C18:3), Nonadecansäure (C19:0), Arachinsäure (C20:0), Eicosensäure (C20:1), Eicosadiensäure (C20:2), Eicosatriensäure (C20:3), Arachidonsäure (C20:4), Eicosapentaensäure (C20:5), Heneicosansäure (C21:0), Behensäure (C22:0), Erucasäure (C22:1), Docosahexaensäure (C22:6), Lignocerinsäure (C24:0) und Nervonsäure (C24:1). Margarinsäure (C17:0) dient als interner Standard. Die Ampullen mit den Fettsäuremethylestern werden über Nacht in ein 50 ml Schraubglas, welches ca. 20 ml n-Hexan enthält, eingelegt. Am nächsten Tag wird mit n-Hexan quantitativ in einen 50 ml Messkolben überführt und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt. Dieser Multistandard wird 1:5 verdünnt.

GC-Bedingungen

Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor

Trennsäule:	SP 2340 (Fa. Supelco) 30 m, Filmdicke 0,20 µm, ID 0,32 mm
Trärgas:	1,5 ml/min Stickstoff

GC-Bedingungen

Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor

Trennsäule:	SP 2340 (Fa. Supelco) 30 m, Filmdicke 0,20 µm, ID 0,32 mm
Trägergas:	1,5 ml/min Stickstoff
Säulenvordruck::	15 psi
Luft:	2,9 - 3,0 bar
Wasserstoff:	1,1 bar
Injektortemperatur:	200° C
Detektortemperatur:	250° C
Split:	1/30 (30 ml/min)
Injektionsvolumen:	1µl
Temperaturprogramm:	190°C/20min // 20°C/min // 220°C/18,5min

Kalibration:

Die Kalibration erfolgt durch Injektion des Multistandards. Anhand der Retentionszeiten der Fettsäuremethylester werden die erhaltenen Fettsäuremethylester der zu prüfenden Probe identifiziert.

Auswertung:

Die Auswertung erfolgt nach der Flächenprozentmethode. Dazu werden die Gehalte der einzelnen Fettsäuren pro Gesamtfettsäuren i_{FS} unter der Annahme eines Responsefaktors von 1,00 nach Gleichung 3.1 errechnet:

$$i_{FS} [g/100g] = A_{i_{FS}} \cdot 100 / S(A_{i_{FS}}) \quad (3.1)$$

mit $A_{i_{FS}}$ als Fläche der Fettsäure i und $S(A_{i_{FS}})$ als Summe der Flächen aller Fettsäuren. Die Gehalte der einzelnen Fettsäuren ergeben sich direkt als Triglycerid, da die Kalibration über die Methylester erfolgt.

Anteil an trans-Fettsäuren

Der Anteil an trans-Fettsäuren in den Ausgangsfetten bzw. -ölen sowie nach dem Gebrauch beim längeren Frittieren wurde nach §64 LFGB, Nr. L 13.03/04-02 gemessen (LEBENS-MITTELRECHT 2007, L 13.03/04-02).

Bestimmung der freien Fettsäuren aus der Säurezahl

Die Bestimmung der Säurezahl des Fettes erfolgt nach § 64 LFGB, ASU L 13.00-5. Dazu werden 5-10 g Fett in einen 100 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und in 50 ml Ethanol / Diethylether 1/1 (v/v), der etwas KOH und soviel Phenolphthalein enthält, dass kein weiterer Zusatz mehr erforderlich ist, gelöst. Mit 0,1M ethanolischer KOH-Lösung wird bis zum Farbumschlag von farblos nach rot mit einem Dosimaten Typ 665 (Fa. Metrohm, Darmstadt) titriert. Bei stark gefärbten Lösungen wird zusätzlich Thymolphthalein 0,1%ig in Ethanol/-Wasser 4/1 (v/v) verwendet. Der Farbumschlag ist der Punkt, an dem alle im Fett enthaltenen freien Fettsäuren neutralisiert vorliegen.

Aus dem Verbrauch an KOH-Lösung berechnet sich die Säurezahl SZ nach Gleichung 3.2:

$$SZ [mg KOH / g Fett] = \frac{V \cdot c \cdot 56,1}{m} \quad (3.2)$$

V: titriertes Volumen in ml, m: Einwaage an Fett in g, c: Konzentration in mol/l.

Der Gehalt an freien Fettsäuren FFS im Fett (in $\mu\text{mol/g}$) wird nach Gleichung 3.3 ermittelt.

$$\text{FFS } [\mu\text{mol/g}] = \frac{\text{SZ}}{56,1 \cdot 1000} \quad (3.3)$$

Es wird jeweils eine Doppelbestimmung der Titration durchgeführt.

Zusammensetzung der freien Fettsäuren (FFS) mittels Gaschromatographie

Die Bestimmung der Zusammensetzung der freien Fettsäuren erfolgt in Anlehnung an die Methode von KALUZNY et al. (1985) sowie ASU § 64 LFGB 17.00-12 (1999). Etwa 0,7 g Fett wird mit 10 ml Diethylether/Hexan (1/1, v/v) und mit 1 ml internem Standard (100 mg Tridecansäure in 50 ml Ether/Hexan (1/1)) versetzt, 5 Minuten geschüttelt und anschließend filtriert. Zur Abtrennung der Triglyceride wird eine Amino-SPE-Kartusche (Chromabond NH₂, 3 ml, 500 mg, Macherey & Nagel, Düren) mit 10 ml Chloroform konditioniert. 1,5 ml des Proben-Filtrates werden auf die Säule gegeben und die Triglyceride mit 10 ml Chloroform eluiert. Die freien Fettsäuren werden anschließend mit 7 ml Diethylether / Ameisensäure (49/1, v/v) eluiert. Das Lösungsmittel wird mit Stickstoff abgeblasen. Die Fettsäuren werden in 800 μl t-Butylmethylether aufgenommen und mit 250 μl TMSH-Lösung (0,2 mol/l) versetzt. Die Lösung wird in ein Vial überführt und direkt zur GC-Messung eingesetzt.

Zur Identifizierung werden Lipidstandards analog zur Bestimmung der Fettsäureverteilung eingesetzt, wobei folgende Fettsäuren berücksichtigt werden: Caprylsäure (C8:0), Caprinsäure (C10:0), Laurinsäure (C12:0), Tridecansäure (C13:0), Myristinsäure (C14:0), Pentadecansäure (C15:0), Palmitinsäure (C16:0), Palmitoleinsäure (C16:1), Margarinsäure (C17:0), Stearinsäure (C18:0), Ölsäure (C18:1), Linolsäure (C18:2), Linolensäure (C18:3), Nonadecansäure (C19:0), Arachinsäure (C20:0), Eico-sensäure (C20:1), Eicosadiensäure (C20:2), Eicosatriensäure (C20:3), Arachidonsäure (C20:4), Eicosapentaensäure (C20:5), Heneicosensäure (C21:0), Behensäure (C22:0), Erucasäure (C22:1), Docosahexaensäure (C22:6), Lignocerinsäure (C24:0), Nervensäure (C24:1).

GC-Bedingungen:

Säule:	SP2340 von Supelco, 60m, Filmdicke 0,2 μm , ID 0,32mm
Trärgas:	1,5 ml/min Helium
Säulenvordruck:	15 psi
Luft:	2,9 – 3,0 bar
Wasserstoff:	1,1 bar
Injektortemperatur:	200°C
Detektortemperatur:	250°C
Split:	ca. 1/30 (30ml/min)
Injektionsvolumen:	1 μl
Laufzeit:	40 min
Temperaturprogramm:	190°C/20min // 20°C/min // 220°C/18,5min

Die Auswertung erfolgt mittels Millenium-Software (Waters), wobei die Gehalte an den Fettsäuren unter Berücksichtigung der Responsefaktoren aus dem internen Standard quantifiziert wurden.

Anisidinzahl

Die Anisidinzahl ist ein Maß für die Konzentration der α , β -ungesättigten Aldehyde im Fett. Die Bestimmung erfolgte nach DGF-Einheitmethode C-VI 6c (DGF EINHEITSMETHODEN, 2000).

Durchführung

Es werden 0,5 bis 4,0 g Fett auf 0,001 g genau in einen 25 ml Messkolben eingewogen. Das Fett wird in Isooctan gelöst und mit dem gleichen Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt. Diese Fett-Lösung wird in eine 1 cm Küvette gegeben und die Extinktion bei 350 nm bestimmt. Bezugsflüssigkeit ist das reine Lösungsmittel. Es werden 5 ml der Fettlösung und 5 ml des Lösungsmittels in ein zweites Reagenzglas pipettiert. In jedes Reagenzglas werden 1 ml Anisidinreagenz (p-Anisidin in Essigsäure, 0,25%) gegeben. Die Reagenzgläser werden verschlossen, umgeschüttelt und im Dunkeln stehen gelassen. Nach genau 10 min wird die Extinktion der Fett-Anisidin-Lösung gegen die Lösungsmittel-Anisidin-Lösung unter Verwendung einer 1 cm Küvette bei 350 nm bestimmt.

Berechnung:

Die Berechnung der Anisidinzahl AZ erfolgt nach Gleichung 3.4:

$$AZ = 25 \cdot (1,2 \cdot E_a - E_b) / p \quad (3.4)$$

mit E_a als Extinktion der Fett-Anisidin-Lösung, E_b als Extinktion der Fett-Lösung und p als Fetteinwaage in g.

3.3.2 Spezielle Kennzahlen für Frittierfette und deren Stabilität

Polare Anteile

Für die Bestimmung des Parameters Polare Anteile in den Frittierfetten bzw. -ölen wurde die Mikromethode nach SCHULTE (2004) angewendet.

Chemikalien:

Isohexan (2-Methylpentan)
Diisopropylether
Elutionsmittel: Gemisch aus Isohexan und Diisopropylether 85 + 15
Kieselgel 60, 63-100 μm (konditioniert auf 5% Wassergehalt)
Stickstoff 5.0 zum Abblasen

Geräte:

5ml-Pipettenspitzen
Einmal-Aluschalen
fettfreie Watte
Eppendorf-Pipette 20-200 μl
Analysenwaage (Ablesbarkeit 1 mg)
Heizplatte
Trockenschrank 160°C
Exsikkator mit Trockenmittel

Durchführung:

Das Fett wird bei ca. 50°C im Wasserbad aufgeschmolzen und gut gemischt. Eine lange Pipettenspitze (5ml) wird mit etwas Watte versehen, so dass diese nach leichtem Verdichten mithilfe eines Stabs mit flachem Ende etwa von der Mitte bis zum oberen Ende des konischen Teils (ca. 10 mm hoch) reicht; die Oberfläche sollte möglichst eben sein. Dann wird 1 g konditioniertes Kieselgel eingefüllt und durch leichtes Aufstoßen etwas verdichtet. Obenauf wird nochmals eine etwa 5mm hohe Schicht Watte gepackt (s.o.). Die gefüllte Pi-

pettenspitze wird in einem Abzug senkrecht über einer tarierten Einmal-Schale aus Aluminium so befestigt, dass sie etwa 1 mm über dem Boden endet. Etwa 7 Tropfen Fett werden so auf die waagrecht gehaltene, unten verschlossene Säule gegeben, dass das Fett nicht ins Kieselgel fließt. Die Säule wird in die Senkrechte gebracht und sofort 1 ml Toluol zugegeben, das Fett wird unter Drehen der Säule gelöst. Der Stopfen wird entfernt, die Säule über die gewogene Aluschale gehängt und die unpolaren Anteile nacheinander mit 1 ml, 3,5 ml und 3,5 ml Elutionsmittel eluiert. Das Ende der Pipettenspitze wird mit 500µl Toluol gewaschen. Die Aluschale wird auf eine 50-60°C warme Heizplatte gestellt und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Der Rückstand wird ausgewogen. Zur Kontrolle können die polaren Anteile mit 2 Mal je 3,5ml Diisopropylether eluiert werden, das Eluat wird ebenso in einer ausgewogenen Aluschale aufgefangen, getrocknet und gewogen. Die Berechnung der polaren Anteile c_{Pol} erfolgt nach Gleichung 3.5.

$$c_{Pol} (\%) = \frac{m (\text{Einwaage}) - m (\text{unpolarer Anteil})}{m (\text{Einwaage})} * 100 \quad (3.5)$$

Polymere Triglyceride

Durch die hohe Temperatur beim Frittieren können monomere Triglyceride zu di-, oligo-, und polymeren Triglyceriden verkettet werden (Plessis & Meredith 1999; Gertz & Kochhar 2002; Steel et al. 2006). Sie werden gelpermeationschromatographisch nach Molekülgröße aufgetrennt und refraktometrisch detektiert. Die Bestimmung erfolgt nach DGF-Einheitmethode C-III 3c (02) (DGF EINHEITSMETHODEN, 2000). Zudem können mit dieser Art der Auftrennung auch die Gehalte an Diglyceriden (DG), Monoglyceriden (MG) und freien Fettsäuren (FFS) entsprechend Abb. 3.5 bestimmt werden.

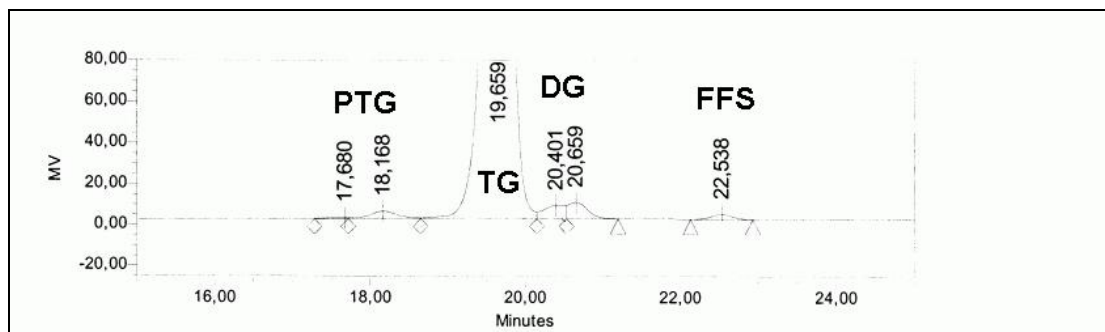


Abb. 3.5: Beispiel-Chromatogramm zur Auftrennung nach der Fettbestandteile nach Molekülgröße (ohne Monoglyceride) PTG .. Polymere Triglyceride, TG .. Triglyceride, DG .. Diglyceride, FFS .. freie Fettsäuren

Probenvorbereitung

Die Frittierfette werden, falls erforderlich, bei 55 °C aufgeschmolzen und anschließend membranfiltriert. Etwa 1 Tropfen des filtrierten Frittierfettes werden in 1 ml Tetrahydrofuran direkt im Vial gelöst. Nach gründlichem Schütteln werden 20 µl dieser Lösung in die HPLC-Anlage injiziert.

HPLC- Bedingungen

Chromatographiesystem	isokratische HPLC-Pumpe; Säulenofen (35°C); Autosampler; Refraktometer
Trennsäulen	2 x (PL-Gel 100 Å, 300x7,6 mm; 5 µm) + Vorsäule
Bedingungen	Eluent: Tetrahydrofuran; Fluss: 0,7 ml/min; Injektionsvolumen 20 µl

Vergleichslösungen

Olivenöllösung	150 mg / 10 ml THF
Margarinsäurelösung	100 mg / 10 ml THF

OSET-Wert

Der OSET-Wert (**O**xidative **S**tability at **E**levated **T**emperatures) wurde von Herrn Dr. Gertz entwickelt (Gertz et al. 2000; Gertz 2004) und soll speziell die Stabilität von Ölen und Fetten beim Frittieren, d.h. bei höheren Temperaturen, charakterisieren. Dazu wird zunächst ca. 100 g Kieselgel 60 über Nacht bei 150°C getrocknet, anschließend im Exsikkator abgekühlt und in eine verschließbare Schott-Flasche (500 ml) umgefüllt. Dazu werden 10% Wasser (MilliQ) gegeben und die Mischung nach Verschließen der Flasche mindestens 24 h stehen gelassen, wobei in dieser Zeit mehrfach geschüttelt wird, um das Wasser gleichmäßig zu verteilen.

10 g Frittierfett/öl werden in ein Reagenzglas eingewogen, 0,5 g konditioniertes Kieselgel zugefügt und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zur besseren Verteilung des Kieselgels im Fett/bzw. Öl wurde die Mischung zu Beginn der Lagerung und in regelmäßigen Abständen (30 min) mittels Spatel umgerührt. Danach wird das Reagenzglas für 2 h bei 170°C in ein Ölbad gestellt. In dem so behandelten Fett/Öl wird der Gehalt an polymeren Triglyceriden c_{PTG} in % gemessen (siehe oben). Der OSET-Wert errechnet sich aus:

$$\text{OSET} = 100 / c_{PTG} [\%] \quad (3.6)$$

Das heißt, je höher der Gehalt an polymeren Triglyceriden durch die Temperaturbehandlung des Fettes/Öles ist, desto geringer ist der OSET-Wert. Damit bedeutet ein hoher OSET-Wert eine gute Stabilität des Fettes/Öles und umgekehrt. Im Rahmen des Projektes wurde auch die Veränderung des OSET-Wertes beim längeren Gebrauch des Frittierfettes/-öles untersucht. Bei diesen Proben war natürlich bereits vor der oben beschriebenen Behandlung (170°C über 2 h) eine Ausgangsmenge an polymeren Triglyceriden vorhanden. Da der OSET-Wert aber gerade den Einfluss der definierten Vorbehandlung auf die Bildung der polymeren Triglyceride erfassen soll, wurde bei diesen Proben nur die Neubildung an polymeren Triglyceriden gemessen. Die entsprechende Gleichung dafür lautet:

$$\text{OSET} = 100 / (c_{PTG} [\%] - c_{PTG,0} [\%]) \quad (3.7)$$

mit $c_{PTG,0}$ als Gehalt an polymeren Triglyceriden vor Beginn der Behandlung. Bei frischen Proben ist dieser Gehalt praktisch vernachlässigbar, so dass Gl. 3.6 angewendet werden kann.

Oxidationsstabilität (Ranzimat)

Die Oxidationsstabilität der Fette bei mittleren Temperaturen spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn frittierte Produkte nach der Herstellung noch über einen längeren Zeitraum

gelagert werden müssen. Eine Möglichkeit, die Stabilität von Ölen und Fetten unter diesen Bedingungen zu messen, bietet der Ranzimat (ROSSELL, 1992). Das Prinzip besteht darin, dass das Fett einem forcierten Test bei höheren Temperaturen und einer kontinuierlichen Beaufschlagung mit zuvor konditionierter Luft unterzogen wird. Die Luft wird nach dem Durchtritt durch das Fett aufgefangen und durch ein Wasserbad geleitet. Beim beginnenden Fettverderb bilden sich flüchtige Verbindungen, die mit dem Luftstrom ausgetragen werden und sich zum Teil im Wasser lösen. Dabei kommt es zu einem Anstieg der Leitfähigkeit des Wassers. Je geringer die mittels Ranzimat gemessene Zeit ist, desto geringer ist auch die Oxidationsstabilität und damit die mögliche Lagerdauer der mit diesem Fett frittierten Produkte.

Durchführung der Messung

Zur Konditionierung der durch das Fett strömenden Luft wird diese zuvor nacheinander durch Waschflaschen mit $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (2%ig), destilliertem Wasser und Trockenperlen geleitet. Für die Messung werden ca. 30 ml Fett auf 100°C temperiert und ein Luftstrom von 20 l/h, der kontinuierlich durch das Fett und die nachfolgende Waschflasche zur Leitfähigkeitsmessung mit destilliertem Wasser strömt, eingestellt. Die Leitfähigkeit in dem Wasserbad wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Das Maß für die Oxidationsstabilität des Fettes ist die Zeit bis zum Beginn des Anstiegs der Leitfähigkeit und damit der chemischen Veränderungen. Die Messung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

3.3.3 Gehalte an Minorkomponenten

Tocopherolgehalt

Der Gehalt an Tocopherolen wird nach Membranfiltration direkt mittels HPLC an Normalphase (Si 60) und Fluoreszenzdetektion über einen äußeren Standard bestimmt (COORS, 1991). Die Arbeitsweise erfolgte nach DGF-Methode F-III 4a (DGF EINHEITSMETHODEN, 2000).

Durchführung

Je nach zu erwartender Konzentration werden 100 - 600 mg Fettprobe in einen 10 ml- oder 50 ml-Messkolben eingewogen, mit dem Eluenten n-Hexan bis zur Sollmarke aufgefüllt und auf dem Magnetrührer gerührt bis eine Lösung oder homogene Emulsion entsteht.

Die Kalibrierstandards werden wie folgt hergestellt:

- Stammlösung 1: Aus dem Tocopherolkit ("Tocopherol-Kit" von Calbiochem Nr:613424) werden je Tocopherolisomeres ca. 40 mg in einen 50 ml Messkolben eingewogen, in n-Hexan gelöst und bis zur Sollmarke aufgefüllt.
- Standardlösung 1: 0,1 ml Stammlösung 1 werden in einen 50 ml Messkolben pipettiert und mit n-Hexan bis zur Sollmarke aufgefüllt (ca. 1,6 µg/ml).
- Standardlösung 2: 0,05 ml Stammlösung 1 werden in einen 50 ml Messkolben pipettiert und mit n-Hexan bis zur Sollmarke aufgefüllt (ca. 0,8 µg/ml).

HPLC-Bedingungen:

HPLC-System: Autosampler, Doppelkolbenpumpe, Fluoreszenzdetektor Waters F460
 Trennsäule: MN CC 250/3 Nucleosil 50-5
 Vorsäule: MN CC 8/3 Nucleosil 50-5
 Eluent: n-Hexan + 6 % 1,4-Dioxan
 Flussrate: 0,6 ml/min
 Injektion: 10 µl
 Fluoreszenzdetektor: Excitation: 295 nm, Emission: 330 nm, Faktor: x100

Kalibration und Auswertung:

Die Kalibration und Auswertung erfolgt mittels Millennium-Datenauswertesystem, wobei ein Wert mit der Einheit µg/ml bestimmt wird. Es wird eine Zweipunkt-Kalibration durchgeführt. Die Umrechnung auf Einwaage erfolgt nach Gleichung 3.8:

$$\text{mg Tocopherol} / 100\text{g} = \frac{\text{ermittelter Wert} [\mu\text{g} / \text{ml}] * 100 * \text{Volumen}}{\text{Einwaage} [\text{mg}]} \quad (3.8)$$

Gehalt an Phytosterinen (GC-FID)

Die Bestimmung der Phytosterine erfolgt in Anlehnung an die Methoden nach § 64 LFGB (LEBENSMITTELRECHT 2007, L 05.00-16, L 18.00-10 und L 22.02.04-1)

Durchführung.

Bei der Anwendung von Pommes frites werden etwa 10 g gut homogenisiertes Probenmaterial mit Petroleumbenzin entfettet. 0,5 g Fett werden in ein 100 ml Glas mit Schraubverschluss und Magnetührstäbchen auf +/- 0,1 mg genau eingewogen. Zur Probe werden 10 ml ethanolische KOH-Lösung gegeben und 1 min auf dem Magnetrührer kräftig gerührt. Das Gemisch wird anschließend 1 h lang in ein auf 70 °C temperiertes Wasserbad gestellt und alle 15 min kurz durchgeschüttelt. Nach dem Abkühlen werden ca. 10 ml Petrolether, 5 ml gesättigte Kochsalzlösung, 5 ml entmineralisiertes Wasser und 1 ml interne Standardlösung (20 mg Dihydrocholesterin werden in einen 10 ml Messkolben eingewogen, in iso-Octan gelöst und bis zur Sollmarke aufgefüllt) zugegeben. Das Gemisch wird ca. 1 min kräftig mit dem Magnetrührer gerührt. Die klare organische Phase wird mittels Pasteurpipette abgehoben und in einen 100 ml Rundkolben überführt. Die Petroletherextraktion wird zweimal mit je 10 ml Petrolether im Schraubglas wiederholt und die organischen Phasen vereinigt. Die Petroletherextrakte werden am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingedampft, mit iso-Octan in einen 10 ml Messkolben überführt und bis zur Sollmarke aufgefüllt.

Derivatisierung:

1 ml der Isooctanlösung wird in ein 10 ml Schraubglas pipettiert und bis zur Trockne eingengt, in 0,5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit 0,5 ml MSTFA (N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid) versetzt. Die Schraubgläser werden sofort dicht verschlossen und 10 s auf dem Vortex geschüttelt. Anschließend erfolgt die Derivatisierung für 90 min im Umluftschrank bei einer Temperatur von 70 °C. In gleicher Weise werden die Kalibrierstandards (Stigmasterin 0,2 mg/ml und 0,4 mg/ml) sowie ein Phytosteringemisch für die Zuordnung der einzelnen Substanzen (Generol 122 N) derivatisiert. Die Lösungen werden direkt zur GC eingesetzt.

GC-Bedingungen:

Trennsäule:	Optima 5 (Macherey & Nagel), (50 m lang, 0,25 µm Filmdicke, 0,32 mm ID)
Trärgas:	ca. 1,5 ml/min Stickstoff
Säulenvordruck:	1 bar
Injektortemperatur:	300 °C
Detektortemperatur:	300 °C (FID)
Split:	1/20 (20 ml/min)
Injektionsvolumen:	2 µl
Temperaturprogramm:	isotherm 285 °C

Kalibration:

Die Kalibration erfolgt mittels Millennium-Datenauswertesystem über die ISTD-Funktion (ISTD-Konzentration wird auf 1 gesetzt). Ermittelt wird ein Wert mit der Einheit mg/ml.

Auswertung:

Die Zuordnung der einzelnen Phytosterine erfolgt über das Phytosteriengemisch General 122 N. Die Auswertung erfolgt mittels Millennium-Datenauswertesystem. Ermittelt wird ein Wert mit der Einheit mg/ml. Sämtliche Phytosterine werden als Stigmasterin ausgewertet. Die Umrechnung auf Einwaage erfolgt nach Gleichung 3.9

$$\text{mg Phytosterin} / 100\text{g Probe} = \frac{\text{ermittelter Wert [mg / ml]} * 1000}{\text{Einwaage [g]}} \quad (3.9)$$

Gehalt an Malondialdehyd

Malondialdehyd entsteht aus dreifach ungesättigten Fettsäuren und gilt als mutagen. Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an DANA et al. (2003).

Durchführung:

500 µl Öl werden in ein Pyrexglas eingewogen und in 5 ml Hexan mit 1% BHT-Zusatz gelöst. Anschließend werden 5 ml 5%ige Trichloressigsäure-Lösung zugegeben und geschüttelt. Die untere Phase wird membranfiltriert und 1 ml Filtrat mit 1 ml TBA-Lösung (2-Thiobarbitursäure (TBA) 288,3 mg in 100 ml 90% Essigsäure lösen (ev. erwärmen)) versetzt. Die Proben werden genau 30 min bei 90°C ins Wasserbad (alle Proben zeitgleich) gestellt und danach im Eisbad abgekühlt. Diese Lösung wird in Vials abgefüllt und direkt über HPLC getrennt. Zu jeder Bestimmung wird eine Standardreihe mit Malondialdehyd (MDA, aus dem t-Butylammoniumsalz) und ein Blindwert in gleicher Weise untersucht. Zusätzlich wird zur Kontrolle eine Probe mit bekanntem MDA-Gehalt untersucht.

HPLC-Bedingungen:

System:	Dionex
Eluent:	A: 5 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7 B: Acetonitril
Trennsäule:	RP-18 Lichrospher 100, Merck
Flow:	0,8 ml/min
Trennprogramm:	isokratisch 85% A, 15% B
Detektion:	Fluoreszenz-Detektor, Em: 543nm Ex: 515nm

Die Quantifizierung erfolgt über die jeweils zur Bestimmung erstellte Kalibriergerade (lineare Regression).

3.3.4 Physikalische Fettkennzahlen

Grenzflächeneigenschaften

Durch die Bildung von polaren Verbindungen im Frittierfett ändern sich auch dessen Grenzflächeneigenschaften. Ein frisches Frittierfett weist eine relativ hohe Grenzflächenspannung gegenüber Wasser auf. Mit zunehmendem Gebrauch sinkt die Grenzflächenspannung, da ein Teil der polaren Komponenten, wie z.B. die Mono- und Diglyceride, auch grenzflächenaktive Wirkung hat (GIL & HANDEL, 1995).

Im Rahmen des Projektes wurde die statische Methode zur Messung der Grenzflächenspannung eingesetzt, da diese Art der Grenzflächenspannung zwischen Frittierfett und entmineralisiertem Wasser im Gleichgewichtszustand von Interesse war. Die Messtemperatur betrug 50°C.

Die dafür verwendete Wilhelmi-Platte besteht aus einer Platin-Iridium-Legierung und hat einen genormten rechteckigen Querschnitt. Die Oberfläche ist aufgeraut, wodurch sich ein Benetzungswinkel von 0° ergibt. Die Wilhelmi-Platte wird senkrecht in die Grenzfläche eingetaucht, so dass die Platte benetzt ist. Die Kraft wird bestimmt, wenn sich die Plattenunterkante auf dem Niveau der Grenzfläche befindet. Die Grenzflächenspannung ergibt sich entsprechend Gleichung 3.10.

$$\sigma = \frac{F}{U} \quad (3.10)$$

mit σ als Grenzflächenspannung, F als Kraft und U als Plattenumfang.

Farbe und Farbänderung

Die Farbe der Pommes frites und auch der Frittierfette bzw. -öle mittels eines Chroma-Meters CR-100 D 65 (Fa. Minolta) jeweils 8-fach gemessen. Die Farbtöne wurden mit dem L^* , a^* , b^* - Farbsystem beschrieben, wobei L^* für die Helligkeit, a^* für die Verteilung rot (+) und grün (-) sowie b^* für die Verteilung gelb (+) und blau (-) steht. Insbesondere die Helligkeit L^* und der Parameter b^* korrelieren sehr gut mit der sensorisch wahrgenommenen Bräune der frittierten Produkte als Qualitätskriterium, wobei hohe Werte b^* bzw. niedrigere Helligkeiten L^* für eine stärkere Bräunung stehen.

Für die Bewertung der Verfärbung des Fettes/Öles durch den längeren Gebrauch beim Frittieren wurde aus den Daten des frischen Fettes (L^*_0, a^*_0, b^*_0) und den jeweiligen Messwerten (L^*, a^*, b^*) die Farbänderung ΔE bestimmt (Gl. 3.11)

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2} \quad (3.11)$$

3.3.5 Frittierte Produkte

Wasser- und Fettgehalt der frittierten Produkte

Der Wasser- und Fettgehalt der frittierten Produkte wurde entsprechend dem §64 LFGB bestimmt (LEBENSMITTELRECHT 2007: ASU Nr. L 06.00-3 und ASU Nr. L 06.00-6).

Farbe und Farbänderung

Die Farbe der frittierten Produkte wurde analog zu der Methode für die Öle/Fette bestimmt. Zusätzlich wurde auch die Farbe der blanchierten, aber noch nicht frittierten Produkte gemessen. Die Farbänderung der Produkte durch das Frittieren wurde dann als Differenz zwischen der Ausgangsfarbe und der Endfarbe entsprechend Gl. 3.11 bestimmt.

3.4 Vergleich des Wärmeübergangs anhand der Kerntemperaturverläufe

Die unterschiedlichen Öle bzw. Fette und deren Veränderungen während des Gebrauchs in der Friteuse haben auch einen Einfluss auf die Wärmeübertragung und damit auf Temperaturanstieg und Wasserverdampfung im Produkt (BLUMENTHAL, 1991). Zudem soll der Einfluss von grenzflächenaktiven Stoffen, z.B. Monoglyceride, auf den Wärmeübergang erfasst werden. Ziel ist insbesondere die Erfassung der Änderung des Wärmeübergangs bezogen auf die frischen, unbehandelten Fette/Öle.

Das Prinzip der Messung des Wärmestroms \dot{Q} , der von dem Frittierfett/-öl auf das frittierte Produkt übergeht, beruht auf der Messung des Temperaturverlaufs im Kern eines Körpers mit definierter Geometrie als Funktion der Zeit. Der Temperaturanstieg ist direkt proportional dem spezifischen Wärmeübergangskoeffizienten h , der den Wärmeübergang entsprechend Gleichung 3.10 charakterisiert.

$$\dot{Q} = h \cdot A \cdot (T_{Fett} - T_{Produkt}) \quad (3.12)$$

mit A als Austauschfläche (Produktoberfläche), T_{Fett} als Temperatur des Fettes und $T_{Produkt}$ als Temperatur an der Produktoberfläche. Die Verbindung von (3.12) mit dem Temperaturverlauf im Inneren erfolgt über die Gleichung zur instationären Wärmeleitung (3.13), dargestellt für den verwendeten Modellzylinder (siehe unten), unter Berücksichtigung des für die Verdampfung des Wassers aus den äußeren Schichten erforderlichen Wärmestroms (\dot{q}_{eva}).

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q}_{eva}(T, r, z) \quad (3.13)$$

Dabei ist ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität, λ der interne Wärmeleitkoeffizient, t die Zeit, r die radiale und z die axiale Koordinate. Diese Gleichung beschreibt den Temperaturverlauf T in Abhängigkeit von der Zeit t und dem Ort im Inneren des Zylinders mit den Koordinaten r und z . Die Verbindung zum Wärmeübergang (3.12) ist über die Randbedingungen der Gleichung (3.13) für die Verhältnisse an der Produktoberfläche gegeben.

Vorgehensweise für die Erfassung des Temperaturverlaufs

Als Prüfkörper für die Erfassung des Temperaturverlaufs wurden Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Länge von 40 mm verwendet. Dazu wurden zunächst diese Zylinder aus frischen Kartoffeln ausgestochen. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der

Messungen wurde zusätzlich ein kartoffelbasiertes Modellsystem mit der in Tab. 3.3 angegebenen Zusammensetzung verwendet.

Tab. 3.3: Zusammensetzung der kartoffelbasierten Prüfkörper für die Messung des Wärmeübergangs

Komponente	Anteile
Kartoffelflocken (Emsland-Food)	20 Teile
Kartoffelgranulat (Emsland-Food)	20 Teile
Stärke (Maisstärke, Ruf)	20 Teile
Wasser	40 Teile
Monoglyceride (Monomuls, Cognis)	0,5 Teile

Alle Komponenten wurden in einen Knetter (LK II 2, Linden, Marienfelde) gegeben und für 15 min bei 15 U/min zu einem Teig verarbeitet. Dieser wurde anschließend im Haushaltsfleischwolf zu einem Zylinder mit der erforderlichen Dicke ausgeformt und auf Länge geschnitten. Zur Einstellung von einheitlichen Ausgangsbedingungen in den Zylindern werden diese bei einer Temperatur von 20°C über mind. 4 h in einer feuchten Atmosphäre gelagert.

Für die eigentliche Erfassung des Wärmeübergangs wurde das entsprechende Frittierfett/-öl in der Multifunktionsfriteuse (vergl. Abschnitt 3.1) auf eine Temperatur von 170°C aufgewärmt. Die Messung der Kerntemperatur in den Kartoffelzylindern beim Vorfrittieren erfolgte mittels PT100-Messfühler, der vor dem Einbau in den Zylinder auf die gleiche Ausgangstemperatur von ca. 20°C gebracht wurde. Der Temperaturverlauf wurde über die ersten 60 s gemessen. Diese Messungen wurden mindestens als Dreifachbestimmung ausgeführt.

Die aufgezeichneten Kerntemperaturverläufe wurden zunächst hinsichtlich des Anstiegs der Kerntemperatur in diesen ersten 60 s ausgewertet. Je größer dieser Anstieg ist, desto besser ist der entsprechende Wärmeübergang. Damit ist ein Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Vorbehandlungen der Zylinder (Coating) und Zusätze zum Frittierfett/-öl möglich.

3.5 Umrechnung der Fettveränderungen auf den Steady-state beim kontinuierlichen Frittieren

Die beim batchweisen Frittieren mit täglicher Erneuerung des ausgetragenen Frittierfettes bzw. -öles messbaren Veränderungen im Fett lassen sich rechnerisch auf die Verhältnisse beim kontinuierlichen Vorfrittieren mit ständigem Produktaustrag und Erneuerung des Fettes übertragen. Die Vorgehensweise dafür wird nachfolgend kurz erläutert.

Geht man zunächst von einer kontinuierlichen Friteuse aus, dann kann die in Abb. 3.6 schematisch dargestellte Bilanz für das Fett in der Friteuse aufgestellt werden.

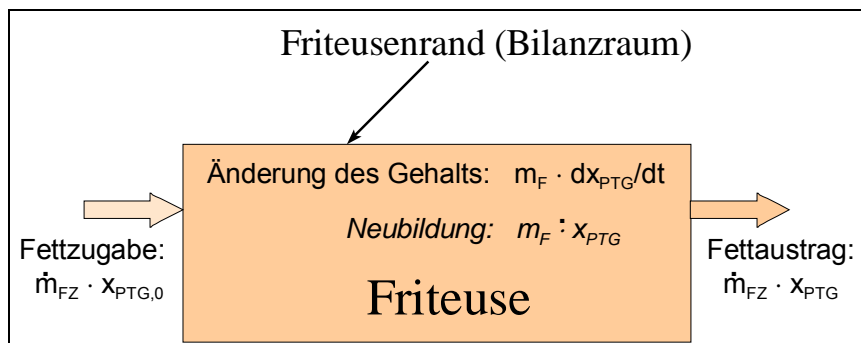


Abb. 3.6: Beispiel für einen Vergleich von gemessenen und berechneten Temperaturen im Inneren eines Kartoffelzylinders beim Vorfrittieren im heißen Fett (Symbole werden im Text erläutert)

Die Menge an Frittierfett in der Friteuse wird mit m_F bezeichnet. Die Menge an zugegebenem Frittierfett als Massestrom (z.B. in kg/h) ist \dot{m}_{FZ} . Dieser Wert ergibt sich aus dem Durchsatz an Fertigprodukt \dot{m}_P und dessen Fettgehalt F_P , der mit dem Produkt ausgetragen wird und daher erneuert werden muss.

$$\dot{m}_{FZ} = \dot{m}_P \cdot F_P \quad (3.14)$$

Aus dem in der Friteuse enthaltenen Frittierfett m_F und dem Zugabestrom \dot{m}_{FZ} lässt sich die theoretische Austauschzeit t_A berechnen:

$$t_A = \frac{m_F}{\dot{m}_{FZ}} = \frac{m_F}{\dot{m}_P \cdot F_P} \quad (3.15)$$

Sie gibt die Zeit (z.B. in Stunden) an, bis zu der das Fett bzw. Öl in einer Friteuse theoretisch komplett ausgetauscht ist bzw. eine leere Friteuse mit dem Massestrom komplett gefüllt wäre.

Der Gehalt x an bestimmten Substanzen, z.B. an Polymeren Triglyceriden x_{PTG} , steigt in der Friteuse in Abhängigkeit von der Zeit beim kontinuierlichen Frittieren zunächst an. Das heißt bei den Frittiertemperaturen findet im Fett bzw. Öl die Bildung dieser Stoffe statt. Ein Maß dafür ist die Bildungsrate im Fett, d.h. der Anstieg z.B. in Prozent pro Tag oder Stunde ohne Verdünnung. Diese Rate wird mit \dot{x}_{PTG} bezeichnet und soll in erster Näherung konstant und unabhängig von den bereits gebildeten Mengen sein. Der Gehalt im frischen Frittierfett wird mit $x_{PTG,0}$ bezeichnet. Ohne Berücksichtigung des Fettaustausches ergibt sich der aktuelle Gehalt $x_{PTG}(t)$ entsprechend (3.16)

$$x_{PTG}(t) = x_{PTG,0} + \dot{x}_{PTG} \cdot t \quad (3.16)$$

Wenn man allerdings die realen Verhältnisse mit teilweiseem Austausch des Fettes berücksichtigt, dann muss der jeweilige Stoff, z.B. die Polymeren Triglyceride, auf Basis der in Abb. 3.6 schematisch dargestellten Verhältnisse bilanziert werden. Dabei wird die Friteuse selber als vollständig durchmischt angesehen, so dass der Gehalt im Fett an jeder Stelle gleich sein soll. Die entsprechende Bilanzgleichung (3.17) ergibt sich zu:

$$m_F \cdot \frac{dx_{PTG}}{dt} = \dot{m}_{FZ} \cdot x_{PTG,0} - \dot{m}_{FZ} \cdot x_{PTG} + m_F \cdot \dot{x}_{PTG} \quad (3.17)$$

Nach Division durch die Masse an Fett m_F und Ersatz des Verhältnisses von $m_F/$ und \dot{m}_{FZ} durch die Austauschzeit t_A (Gleichung 3.15), so erhält man die folgende Gleichung bezüglich des Gehalts x_{PTG} in der Friteuse:

$$\frac{dx_{PTG}}{dt} = -\frac{1}{t_A} \cdot x_{PTG} + \frac{x_{PTG,0}}{t_A} + \dot{x}_{PTG} \quad (3.18)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt den Verlauf des Gehalts an Polymeren Triglyceriden x_{PTG} als Funktion der Frittierzeit t :

$$x_{PTG}(t) = x_{PTG,0} + \dot{x}_{PTG} \cdot t_A \cdot (1 - e^{-t/t_A}) \quad (3.19)$$

Parameter dieser Gleichung sind nur noch der Anfangsgehalt der jeweiligen Substanz $x_{PTG,0}$, deren Bildungsrate im Frittierfett bzw. -öl \dot{x}_{PTG} sowie die theoretische Austauschzeit t_A aus dem Verhältnis zwischen Erneuerungsrate an Frittierfett und Friteuseninhalt.

Mittels der Gleichung (3.19) lässt sich auch die Lage des Steady-state für eine sehr lange Nutzung des Fettes zum Frittieren berechnen. Als Steady-state wird dabei der Zustand angesehen, bei dem sich der Gehalt x_{PTG} über der Zeit praktisch nicht mehr ändert.

Berechnet werden kann dieser Zustand, indem man $t \rightarrow \infty$ annimmt. In diesem Fall geht der Term e^{-t/t_A} gegen 0 und damit ergibt sich der Wert $x_{PTG,SS}$ für den Gleichgewichtszustand:

$$x_{PTG,SS} = x_{PTG,0} + \dot{x}_{PTG} \cdot t_A \quad (3.20)$$

Das heißt, für die Ermittlung des Gehalts der jeweiligen Substanz im steady-state wird die Bildungsrate im unverdünnten Zustand, die Austauschzeit und der Anfangsgehalt benötigt.

3.6 Versuchsplanung

In Tab. 3.4 ist die Variation der Einstellungen für die rapsölbasierten Frittieröle bezüglich der Untersuchungen zur Erfassung der Verteilung von Fettbestandteilen in Modellsystemen beim Vorfrittieren dargestellt. Damit ergeben sich für jedes Fett/Öl 24 Einstellungen.

Tab. 3.4: Einstellungen für die Untersuchungen zur Verteilung von Fettbestandteilen in Modellsystemen beim Vorfrittieren mit rapsölbasierten Frittierölen

Nr.	Fettzusätze	Coaten	Vortrocknung
1	ohne	ohne	ohne
2			mit
3		Monoglycerid	ohne
4			mit
5		Lecithin	ohne
6			mit
7	Monoglycerid	ohne	ohne
8			mit
9		Monoglycerid	ohne
10			mit
11		Lecithin	ohne
12			mit
13	Tocopherole	ohne	ohne
14			mit
15		Monoglycerid	ohne
16			mit
17		Lecithin	ohne
18			mit
19	Phytosterine	ohne	ohne
20			mit
21		Monoglycerid	ohne
22			mit
23		Lecithin	ohne
24			mit

Für die beiden Vergleichsfette I (Palmolein) und II (teilgehärtetes Rapsöl) wurde ein reduzierter Versuchsplan im Rahmen der Untersuchungen im Projektschritt 1 eingesetzt, da bei diesen ohnehin stabilen Fetten keine zusätzlichen Antioxidantien (Tocopherole oder Phytosterine) zugesetzt werden müssen (Tab. 3.5).

Tab. 3.5: Einstellungen für die Untersuchungen zur Verteilung von Fettbestandteilen in Modellsystemen beim Vorfrittieren für die Vergleichsfette

Nr.	Fettzusätze	Coaten	Vortrocknung
1	ohne	ohne	ohne
2			mit
3		Monoglycerid	ohne
4			mit
5		Lecithin	ohne
6			mit
7	Monoglycerid	ohne	ohne
8			mit
9		Monoglycerid	ohne
10			mit
11		Lecithin	ohne
12			mit

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Modelluntersuchungen zum Stoffübergang beim Vorfrittieren von Pommes frites

Die kompletten Ergebnisse der Untersuchungen zum Stoffübergang beim Frittieren mit allen verfügbaren Messwerten sind in den Anlagen A1.1 bis A1.4 zusammengestellt. Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse anhand von Diagrammen bzw. Tabellen anschaulicher dargestellt und diskutiert.

4.1.1 Wasserverdampfung und Fettaufnahme

Der Fettgehalt der Pommes frites nach dem Vorfrittieren in Abhängigkeit vom Wassergehalt mit unterschiedlichen Fetten bzw. Ölen wird in Abb. 4.1 gezeigt.

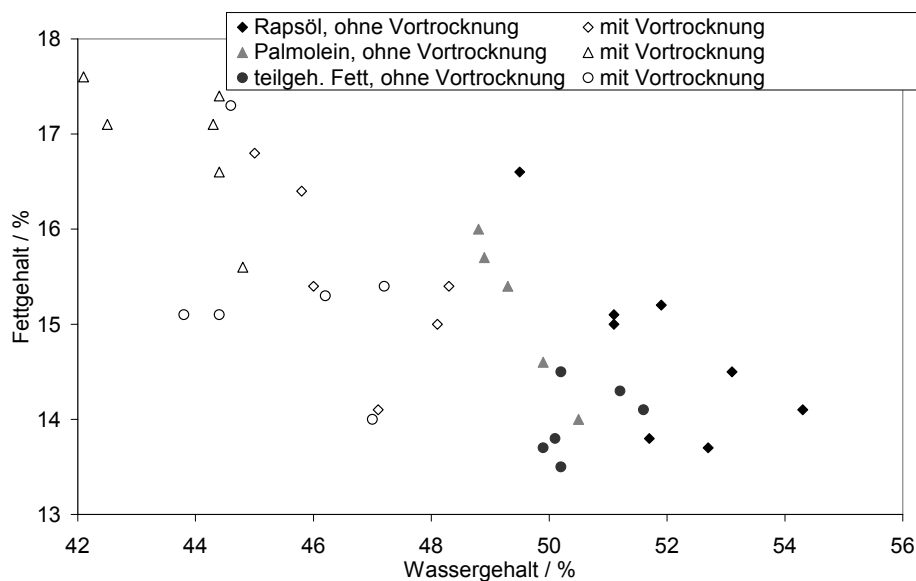


Abb. 4.1: Fett- und Wassergehalte von Pommes frites, die nach unterschiedlicher Vorbehandlung in verschiedenen Frittierfetten/-ölen vorfrittiert wurden

Zunächst einmal ist eine inverse Korrelation zwischen Fett- und Wassergehalt der vorfrittierten Pommes frites zu erkennen. Das entspricht auch den Aussagen von KOZEMPEL et al. (1991), die einen ähnlichen Zusammenhang feststellten. Es zeigt sich aber auch, dass die Vortrocknung der Kartoffelstäbchen vor dem Vorfrittieren einen erheblichen Einfluss auf das Verhältnis von Wasser- zu Fettgehalt in den vorfrittierten Pommes frites hat. Die Vortrocknung führt bei geringeren Wassergehalten zu vergleichbaren bzw. etwas höheren Fettgehalten in den Pommes frites. Somit ist es zu Einstellung von höheren Trockenmassegehalten in den vorfrittierten Pommes frites günstiger, eine stärkere Vortrocknung vor dem Vorfrittieren durchzuführen als den Vorfrittierprozess selber zu verlängern, da letzteres zu höheren Fettgehalten führt.

Wird der Fettgehalt auf die fettfreie Trockensubstanz bezogen, ist kein Unterschied im Fettgehalt durch die Vortrocknung mehr zu erkennen (Abb. 4.2).

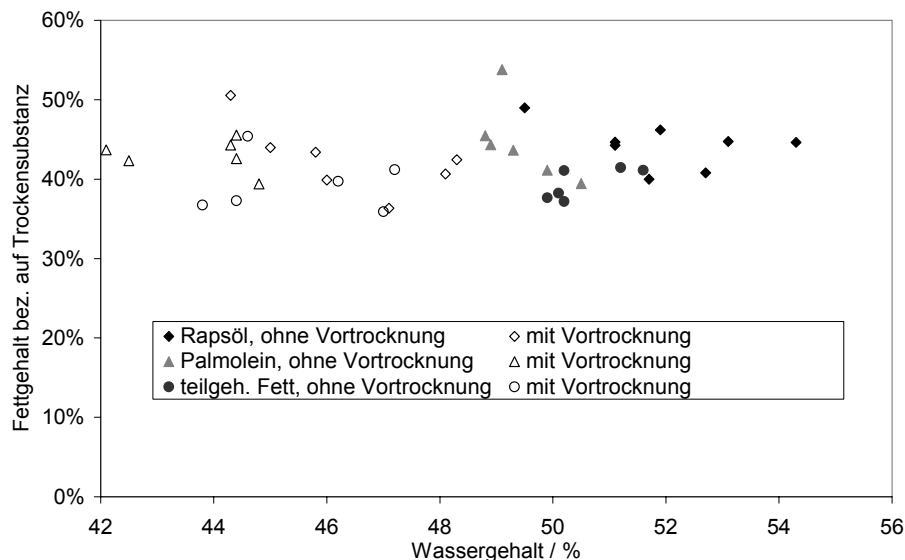


Abb. 4.2: Fettgehalt von Pommes frites bezogen auf die Trockensubstanz von vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Das heißt, die Vortrocknung verändert das Verhältnis zwischen dem Fettgehalt und der fettfreie Trockenmasse beim Vorfrittieren nicht signifikant.

Bezüglich des **Einflusses des Frittieröls** bzw. -fettes ist für die nicht vorgetrockneten Pommes frites ein signifikant geringerer Fettgehalt bezogen auf die fettfreie Trockensubstanz bei der Anwendung des teilgehärteten Fettes (Vergleichsfett II) mittels ANOVA nachweisbar ($p=0,04$). Diese Tendenz, wenn auch nicht signifikant, ist ebenfalls bei den vorgetrockneten Pommes frites zu erkennen. Bezüglich der unterschiedlichen Rapsöle ist kein Einfluss auf die Fettaufnahme beim Vorfrittieren zu erkennen.

Der **Zusatz von Monoglyceriden** (5%) zu den Frittierfetten hat trotz der deutlich veränderten Grenzflächeneigenschaften des Fettes (vergl. Abb. 4.3) keinen Einfluss auf die Fettaufnahme bzw. auf die Wasserverdampfung beim Vorfrittieren von Pommes frites.

Hingegen ist ein signifikanter Einfluss des **Coatings** der Kartoffelstäbchen vor dem Vorfrittieren auf die Fettaufnahme erkennbar. Bei den mit Rapsöl vorfrittierten Proben war bei den zuvor gecoateten Proben (Monoglyceride und Lecithin) ein signifikant höherer Fettgehalt gegenüber dem nicht gecoateten Kartoffelstäbchen nachweisbar ($p<0,025$).

Zur weiteren Bewertung der oben aufgeführten Ergebnisse wird in der Abb. 4.3 die **Grenzflächenspannung** der unterschiedlichen Öle (ohne und mit Zusätze) gegenüber Wasser als ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Vorgänge beim Frittieren dargestellt.

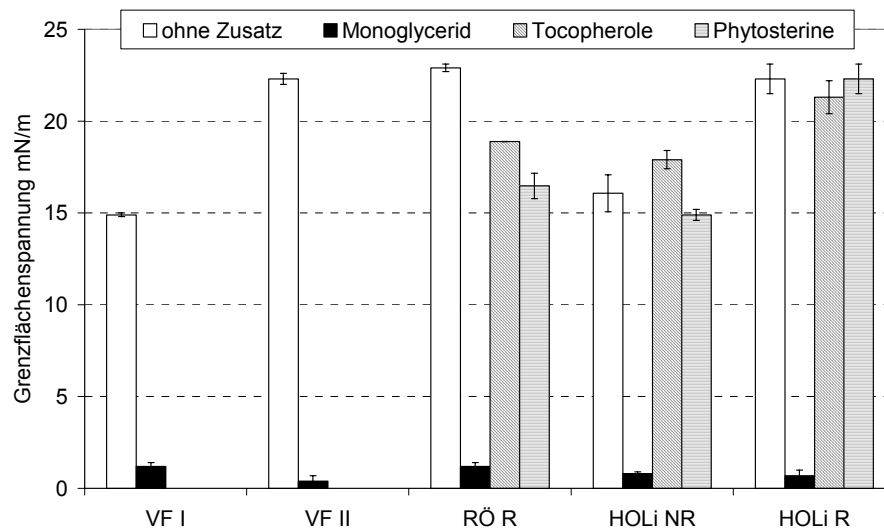


Abb. 4.3: Grenzflächenspannung von unterschiedlichen Ölen/Fetten mit und ohne Zusätze

Die raffinierten Rapsöle und das Vergleichsfett II (teilgehärtetes Rapsöl) weisen die höchsten Grenzflächenspannungen gegenüber Wasser auf, d.h. sie sind sehr unpolar. Das nicht raffinierte Rapsöl (HOLi NR) enthält noch einen höheren Anteil an grenzflächenaktiven Substanzen, so dass sich hier eine geringere Grenzflächenspannung ergibt. Auch das Vergleichsfett I (Palmolein) besitzt eine geringere Grenzflächenspannung, was auf den hohen Anteil an Diglyceriden, die ebenfalls grenzflächenaktiv sind, zurückzuführen ist (vergl. Abschnitt 4.2). Der Zusatz der Monoglyceride (5%) führt zu einer drastischen Reduzierung der Grenzflächenspannung gegenüber Wasser. Das heißt, diese Öle weisen eine stärkere Affinität zu polaren Oberflächen auf. Allerdings hat das scheinbar keinen Einfluss auf die Fettaufnahme bzw. auf die Wasserverdampfung. Insbesondere letzteres sollte durch den besseren Wärmeübergang bei dem Öl mit Zusatz von Monoglyceriden deutlich stärker sein (BLUMENTHAL, 1991). Ein derartiger Effekt konnte aber in den Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

4.1.2 Fettsäuremuster in vorfrittierten Kartoffelprodukten

Die Fettsäuremuster des Frittierfettes/-öles und der Fettphase in den vorfrittierten Pommes frites wurden unter dem Aspekt der Verteilung bestimmter Fettsäuren zwischen dem Frittiermedium und dem Produkt ausgewertet. Dabei wurden die in Tab. 4.1 zusammengestellten, anteilmäßig wichtigsten Fettsäuren berücksichtigt.

Tab. 4.1: Fettsäuren, die bei der Auswertung der Fettsäuremuster berücksichtigt wurden

Abkürzung	Name der Fettsäure
C16:0	Palmitinsäure
C16:1	Palmitoleinsäure
C18:0	Stearinsäure
C18:1	Ölsäure
C18:2	Linolsäure
C18:3	Linolensäure
C20:0	Arachinsäure
C20:1	Gondosäure
C22:0	Behensäure
C22:1	Erucasäure

In der Tabelle 4.2 ist die Zusammensetzung des Fettes in den Pommes frites nach dem Vorfrittieren mit dem **raffinierten Rapsöl** anhand der wichtigsten Fettsäuren angegeben. Zum Vergleich ist ebenfalls die Fettsäurezusammensetzung des Rapsöls (kursiv und fett gedruckt) mit aufgeführt.

Tab. 4.2: Fettsäuremuster der in Rapsöl vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Zusätze	Coaten	Vor-trocknung	Anteil der Fettsäure im Fett der vorfrittierten Pommes frites / %									
			C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
<i>nur Rapsöl</i>			<i>4,9</i>	<i>0,3</i>	<i>1,6</i>	<i>60,4</i>	<i>18,9</i>	<i>10,0</i>	<i>0,7</i>	<i>1,7</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>
ohne	ohne	ohne	5,0	0,3	1,6	60,6	19,0	9,9	0,6	1,6	0,4	0,4
		mit	5,0	0,3	1,6	60,6	19,0	9,9	0,6	1,5	0,4	0,4
	MG	ohne	5,1	0,3	1,7	60,6	19,1	9,7	0,6	1,6	0,4	0,5
		mit	5,0	0,3	1,7	60,6	19,0	9,8	0,6	1,5	0,4	0,5
	Lecithin	ohne	5,1	0,3	1,6	60,6	19,1	9,8	0,6	1,5	0,4	0,4
		mit	5,0	0,3	1,6	60,6	19,0	9,9	0,6	1,5	0,4	0,4
5%	ohne	ohne	5,4	0,3	1,8	60,9	18,7	9,4	0,6	1,5	0,4	0,4
		mit	5,3	0,3	1,7	61,2	18,7	9,3	0,6	1,5	0,4	0,4
Mono-glycerid (MG)	Lecithin	ohne	5,3	0,3	1,7	60,9	18,9	9,6	0,6	1,5	0,4	0,4
		mit	5,2	0,3	1,7	60,8	18,9	9,6	0,6	1,6	0,4	0,4

Die Zusammensetzung der Fettphase in den vorfrittierten Pommes frites entspricht weitgehend der Zusammensetzung des für das Vorfrittieren verwendeten Rapsöls, wenn das Rapsöl ohne Zusätze eingesetzt wird. Ein Coating der Oberfläche mit grenzflächenaktiven Stoffen hat keinen Einfluss auf die Fettsäurezusammensetzung im Produkt. Auch die Vortrocknung der Kartoffelstäbchen beeinflusst nicht die Fettsäurezusammensetzung. Der Zusatz des Monoglycerids (5%) auf Basis des hochölsäurehaltigen Sonnenblumenöls zu dem Frittierfett wirkt sich entsprechend auf die Zusammensetzung der Fettphase aus, da über den Zusatz auch die Fettsäurezusammensetzung des Frittierfettes bzw. -öles geändert wird. Die gemessene Zusammensetzung in den Pommes frites entspricht der des Ausgangsöls mit dem Zusatz.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Vorfrittieren mit den **Vergleichsfetten I** (Palmolein) und II (teilgehärtetes Fett) bezüglich der Verteilung der Fettsäuren sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 zusammengestellt.

Tab. 4.3: Fettsäuremuster der in Vergleichsfett I (Palmolein) vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Zusätze	Coating	Vor-trocknung	Anteil der Fettsäure im Fett der vorfrittierten Pommes frites / %									
			C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
<i>Vergleichsfett I</i>			<i>43,3</i>	<i>0,2</i>	<i>4,0</i>	<i>40</i>	<i>9,7</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,1</i>	<i><0,1</i>	<i><0,1</i>
ohne	ohne	ohne	43,0	0,2	4,0	40,6	9,6	<0,1	0,3	0,1	<0,1	<0,1
		mit	42,9	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
	MG	ohne	43,0	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
		mit	42,7	0,2	4,0	40,9	9,4	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
	Lecithin	ohne	43,0	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
		mit	42,9	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
Mono-glycerid (5%)	ohne	ohne	41,2	0,2	4,1	41,9	10,1	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,1
		mit	41,5	0,2	4,1	41,6	10,0	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,1
	Lecithin	ohne	43,0	0,2	4,3	40,7	9,4	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,1
		mit	41,1	0,2	4,1	41,9	10,1	0,2	0,3	0,2	0,1	<0,1

Tab. 4.4: Fettsäuremuster der in Vergleichsfett II (teilgehärtetes Frittierfett) vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Zusätze	Coating	Vor-trocknung	Anteil der Fettsäure im Fett der vorfrittierten Pommes frites / %									
			C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
Vergleichsfett II			6,3	0,3	5,3	72,8	11,4	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
ohne	ohne	ohne	6,4	0,3	5,5	72,3	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit	6,4	0,3	5,6	72,5	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
	MG	ohne	6,4	0,3	5,5	72,7	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit	6,4	0,3	5,5	72,6	11,1	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
	Lecithin	ohne	6,4	0,3	5,5	72,5	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit	6,3	0,3	5,5	72,5	11,2	0,6	0,7	1,1	0,3	0,2
Mono-glycerid (5%)	ohne	ohne	6,4	0,3	5,4	72,5	11,3	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit	6,5	0,3	5,4	72,8	11,1	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
	Lecithin	ohne	6,4	0,2	5,5	72,4	11,1	0,6	0,8	1,1	0,4	0,2
		mit	6,4	0,3	5,5	72,4	11,2	0,6	0,7	1,1	0,4	0,2

Auch bei den beiden Vergleichsfetten ist kein Einfluss der Vorbehandlung (Vortrocknung und Coating) auf die Verteilung der Fettsäuren zwischen Produkt und Frittierfett zu erkennen.

Die entsprechenden Daten für die **hochölsäurehaltigen Rapsöle (HOLi R und HOLi NR)** sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 zusammengestellt.

Tab. 4.5: Fettsäuremuster der in raffiniertem, hochölsäurehaltigen Rapsöl vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Zusätze	Coating	Vor-trocknung	Anteil der Fettsäure im Fett der vorfrittierten Pommes frites / %									
			C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
nur HOLi, raffiniert			3,8	0,2	2,2	78	11	2,4	0,7	1,1	0,3	<0,1
ohne	ohne	ohne	4	0,3	2,3	77,8	11	2,4	0,7	1,1	0,3	<0,1
		mit	4,1	0,3	2,2	77,9	11	2,3	0,6	1,1	0,3	<0,1
	MG	ohne	4,1	0,3	2,2	78,1	10,9	2,2	0,6	1,1	0,3	<0,1
		mit	4,3	0,3	2,4	77,4	10,3	1,9	0,7	1,1	0,3	<0,1
	Lecithin	ohne	4,2	0,3	2,2	77,8	10,9	2,4	0,7	1,1	0,3	<0,1
		mit	4,2	0,3	2,2	77,9	10,9	2,4	0,6	1,1	0,3	<0,1
Mono-glycerid (5%)	ohne	ohne	4,1	0,2	2,2	78	11	2,3	0,6	1,1	0,3	<0,1
		mit	4,1	0,2	2,2	78,1	10,9	2,3	0,6	1	0,3	<0,1
	Lecithin	ohne	4,1	0,1	2,3	77,8	11,1	2,2	0,6	1	0,3	<0,1
		mit	4,1	0,2	2,3	77,7	11	2,3	0,6	1	0,3	<0,1

Tab. 4.6: Fettsäuremuster der in nicht raffiniertem, hochölsäurehaltigen Rapsöl vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Zusätze	Coating	Vor-trocknung	Anteil der Fettsäure im Fett der vorfrittierten Pommes frites / %									
			C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
nur HOLi, nicht raffiniert			3,7	0,2	2,2	78	11	2,5	0,7	1,1	0,3	<0,1
ohne	ohne	ohne	4,4	0,3	2,4	76,7	10,9	2,5	0,7	<0,1	0,3	<0,1
		mit	4,4	0,3	2,3	76,7	11,1	2,5	0,6	<0,1	0,2	<0,1
	MG	ohne	4,4	0,3	2,3	77	10,8	2,4	0,7	<0,1	0,3	<0,1
		mit	4,4	0,3	2,3	76,9	10,9	2,5	0,7	<0,1	0,3	<0,1
	Lecithin	ohne	4,5	0,3	2,3	76,1	11,5	2,6	0,7	<0,1	0,3	<0,1
		mit	4,4	0,3	2,4	76,5	11,2	2,5	0,7	<0,1	0,2	<0,1
Mono-glycerid (5%)	ohne	ohne	4,6	0,3	2,4	76,5	11,1	2,5	0,6	<0,1	0,3	<0,1
		mit	4,6	0,3	2,4	76,4	11,1	2,5	0,6	<0,1	0,2	<0,1
	Lecithin	ohne	4,6	0,3	2,3	76,3	11,3	2,5	0,6	<0,1	0,3	<0,1
		mit	4,5	0,3	2,4	76,6	11,2	2,5	0,6	<0,1	0,2	<0,1

Vergleicht man zunächst die Fettsäureverteilung dieser Öle mit denen des nicht modifizierten Rapsöls (Tab. 4.2), dann erkennt man die deutliche Zunahme des Ölsäureanteils (C18:1) und eine noch stärkere prozentuale Abnahme des Anteils an der dreifach ungesättigten Linolensäure (C18:3). Allerdings sind auch bei diesen Ölen keine signifikanten Unterschiede in der Verteilung der Fettsäuren zwischen dem Frittieröl und dem darin frittierten Produkt nachweisbar.

4.1.3. Verteilung von Minorkomponenten

Auch hier wurde die Verteilung zwischen dem Frittiermedium und dem frittierten Produkt unter dem Aspekt einer möglichen Anreicherung untersucht.

Die Verteilung des **Tocopherols** bei den Versuchen mit Tocopherolzusatz (0,1%) zu dem raffinierten Rapsöl ist in der Abb. 4.4 dargestellt.

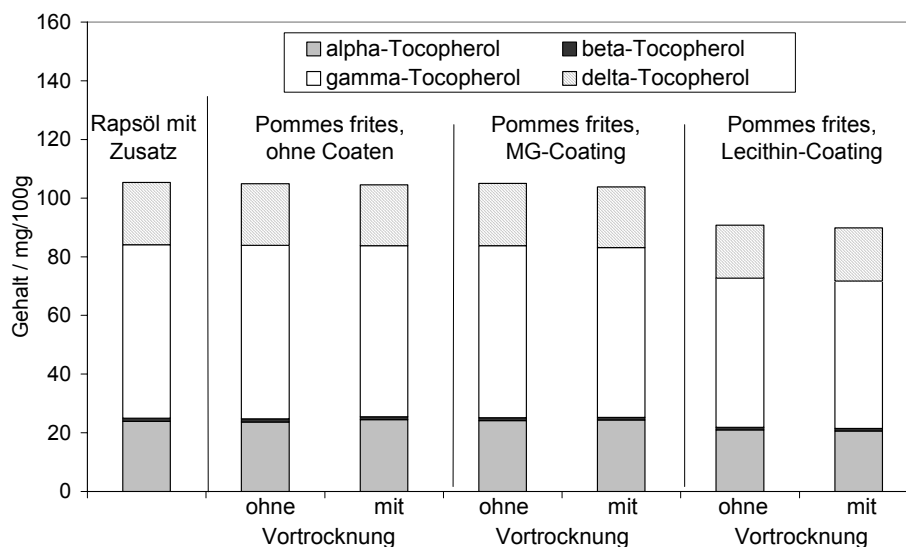


Abb. 4.4: Tocopherolgehalte von Rapsöl mit Zusatz eines Tocopherolgemisches und von vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Auf die Verteilung der Tocopherole zwischen Rapsöl und vorfrittierten Pommes frites scheint die Vortrocknung der Kartoffelstäbchen keinen Einfluss zu haben. Dagegen sind geringere Tocopherolgehalte in vorfrittierten Pommes frites feststellbar, die zuvor mit Lecithin gecoatet wurden. Das heißt, das Coating der Oberfläche der Kartoffelstäbchen mit Lecithin führt zu einer Veränderung der Verteilung des Tocopherols beim Vorfrittieren in raffiniertem Rapsöl.

Ebenfalls einen tendenziellen Einfluss des Coatings der Kartoffelstäbchen mit Lecithin konnte beim Einsatz des nicht raffinierten, hochölsäurehaltigen Rapsöls (HOLi NR) gefunden werden (Abb. 4.5). Allerdings war bei diesem Öl ein höherer Anteil an Tocopherolen im Fettanteil der vorfrittierten Pommes frites gegenüber dem Frittieröl festzustellen. Eine Erklärung dafür könnte in dem Vorhandensein von einer Reihe von Minorkomponenten in dem nicht raffinierten Öl sein, die die Verteilung der Tocopherole zwischen Öl und Produkt beeinflusst. Ein Indiz dafür ist die deutlich geringere Grenzflächenspannung dieses Öls, die ebenfalls einen Einfluss auf die Verteilung von Minorkomponenten haben kann.

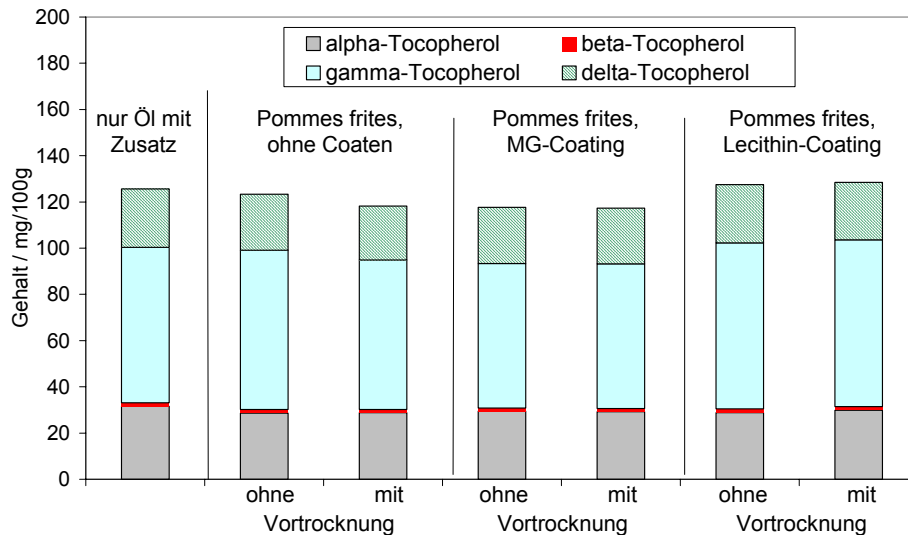


Abb. 4.5: Tocopherolgehalte von hochölsäurehaltigen, nicht raffiniertem Rapsöl mit Zusatz eines Tocopherolgemisches und von vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

In Abb. 4.6 sind die Gehalte an den **Phytosterinen** (β -Sitosterin, Campesterin, Stigmasterin und Brassicasterin) in den vorfrittierten Pommes frites nach Zusatz zum raffinierten Rapsöl dargestellt.

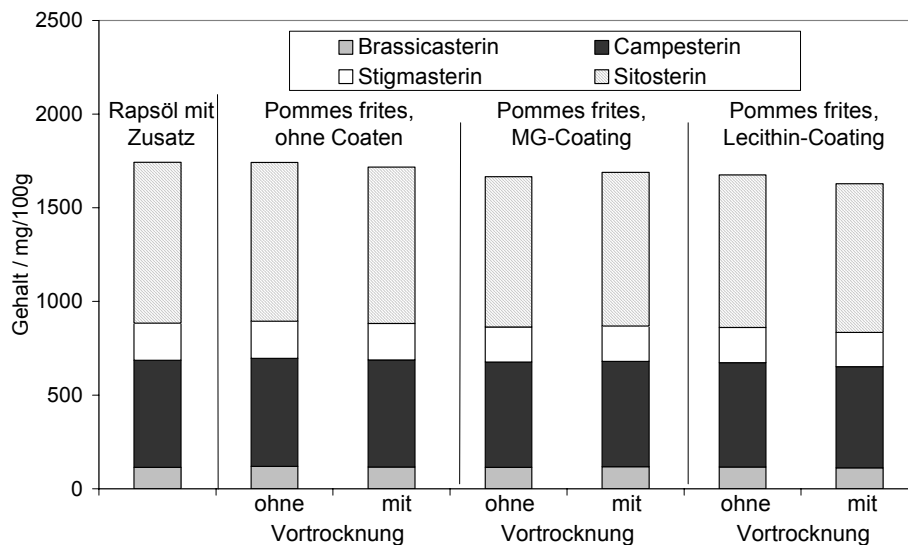


Abb. 4.6: Phytosteringehalte von Rapsöl mit Zusatz eines Phytosteringemisches und von vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Die Verteilung der Phytosterine zwischen dem Rapsöl und den vorfrittierten Pommes frites wird durch die Vortrocknung und das Coating der Kartoffelstäbchen mit Monoglycerid bzw. Lecithin nicht beeinflusst. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich auch bei den Untersuchungen an den hochölsäurehaltigen Rapsölen (vergl. Abb. 4.7).

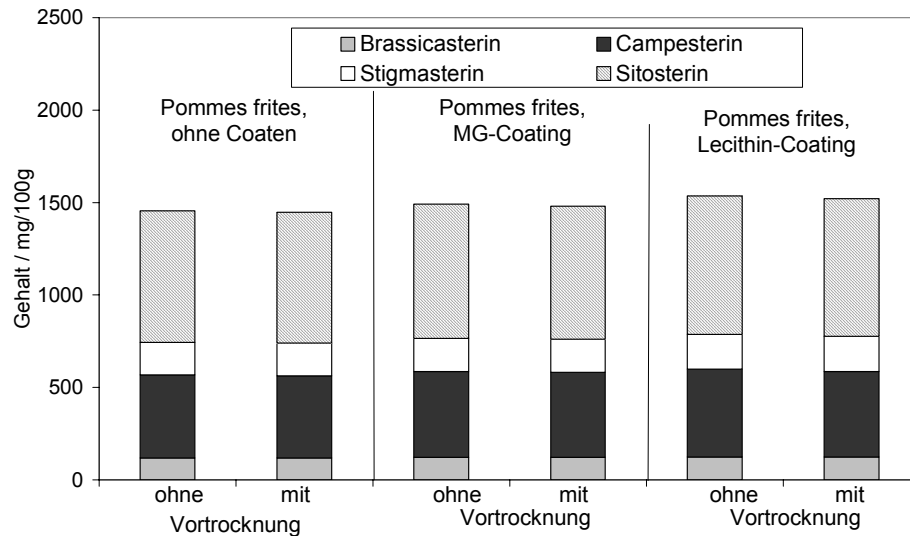


Abb. 4.7: Phytosterolgehalte von nicht raffiniertem hochölsäurehaltigen Rapsöl (HOLI) mit Zusatz eines Phytosteringemisches und von vorfrittierten Pommes frites nach unterschiedlicher Vorbehandlung

4.1.4 Einfluss auf den Wärmeübergang

Der Einfluss der unterschiedlichen Coatings der Kartoffelprodukte mit grenzflächenaktiven Stoffen (Lecithin oder Monoglycerid) und des direkten Zusatzes von Monoglycerid zum Frittierfett/-öl wurde anhand des Verlaufs der Kerntemperatur in Modellzylindern auf der Basis von ausgestochenen Kartoffelstücken verglichen (Abschnitt 3.4). In der Abb. 4.8 ist ein solcher Kerntemperaturverlauf als Mittelwert aus 4 Einzelbestimmungen beispielhaft dargestellt.

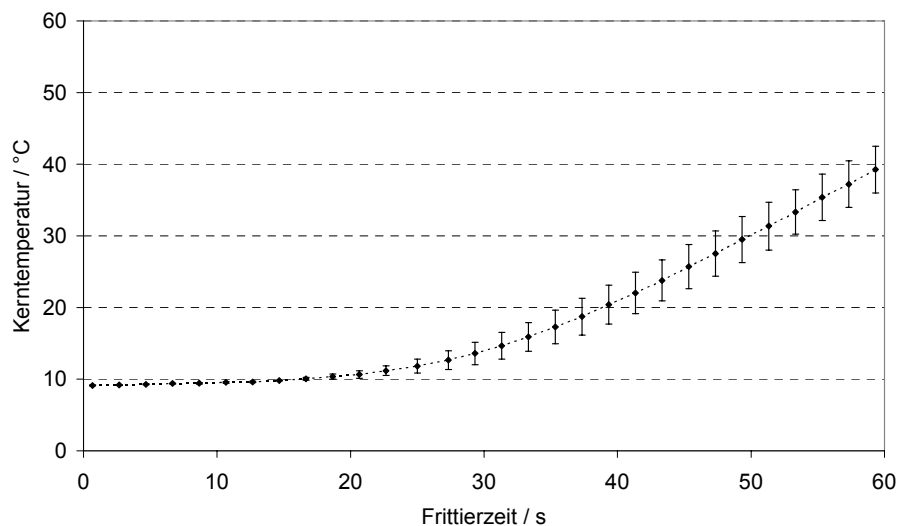


Abb. 4.8: Beispiel für den Kerntemperaturverlauf in ungecoateten Modellzylindern beim Frittieren mit Palmolein ohne Zusätze (Mittelwert aus 4 Einzelmessungen)

Für den Vergleich der Wirkung unterschiedlicher Coatings und Zusätze auf den Wärmeübergang und damit auf den Temperaturverlauf wurde der Temperaturanstieg vom Beginn des

Frittierens bis zum Zeitpunkt nach 60 s ausgewertet. Je größer dieser Anstieg ist, desto besser ist der Wärmeübergang vom Frittierfett auf das frittierte Kartoffelprodukt. Ein solcher Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Zusätze zum Frittierfett auf den Anstieg der Kerntemperatur und damit auf den Wärmeübergang ist in der Abb. 4.9 für das raffinierte Rapsöl dargestellt.

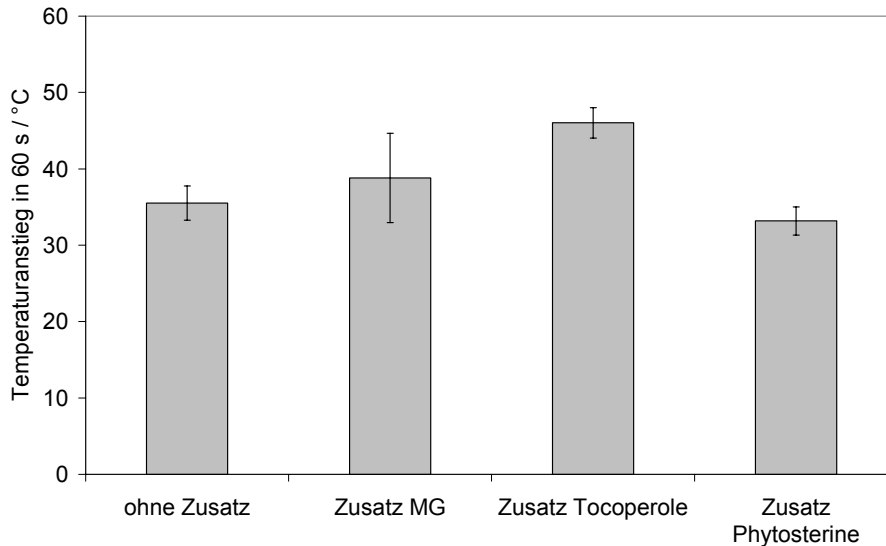


Abb. 4.9: Anstieg der Kerntemperatur in Modellzylindern innerhalb der ersten 60 s beim Frittieren in Rapsöl mit unterschiedlichen Zusätzen

Der Zusatz von 5% Monoglycerid zu dem raffinierten Rapsöl hat keinen signifikanten Einfluss auf den Temperaturanstieg in dem Modellzylinder, obwohl sich die Grenzflächenspannung des Frittieröls durch den Zusatz deutlich verringert (vergl. Abb. 4.3). Diese Ergebnisse zeigen lediglich beim Zusatz von Tocopherolen zum Rapsöl einen etwas größeren Temperaturanstieg, obwohl durch diesen Zusatz die Grenzflächenspannung nur geringfügig geändert wird. Der Zusatz der Phytosterine zu dem Rapsöl trägt ebenfalls zu einer Reduzierung der Grenzflächenspannung bei, allerdings ist kein signifikanter Effekt auf den Temperaturanstieg gegenüber dem nicht veränderten Öl zu erkennen.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die Vergleichsfette mit und ohne Coating der Kartoffelzylinder vor dem Frittieren erhalten (Abb. 4.10).

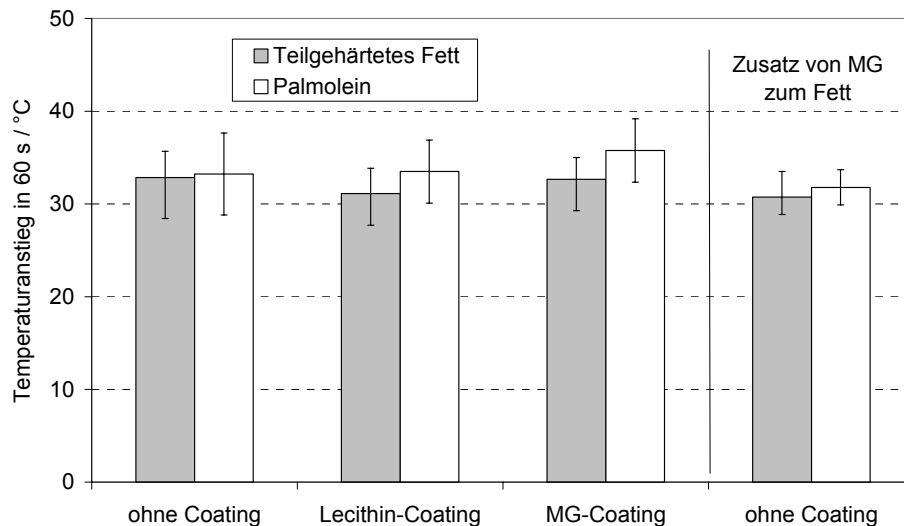


Abb. 4.10: Anstieg der Kerntemperatur in Modellzylindern innerhalb der ersten 60 s beim Frittieren in teilgehärtetem Fett und in Palmolein nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Zylinder (Coating)

Sowohl bei dem teilgehärteten Fett als auch beim Palmolein konnte kein signifikanter Einfluss der Vorbehandlung (Coating) oder des Zusatzes des Monoglycerids zum Fett auf den Verlauf der Kerntemperatur beim Frittieren der Modellzylinder gefunden werden.

Damit scheint zunächst kein Zusammenhang zwischen den Grenzflächeneigenschaften des Frittieröls, den Oberflächeneigenschaften der Modellzylinder und dem Wärmeübergang auf das Kartoffelprodukt zu bestehen.

Eine mögliche Erklärung für die fehlenden Effekte der Grenzflächenspannung des Öls auf den Temperaturanstieg im Kern der Zylinder könnte in dem Vorfrittierprozess liegen. Typisch für das Vorfrittieren gegenüber dem Fertigfrittieren ist die Verfügbarkeit von viel freiem Wasser in den äußeren Zonen des Produktes während der gesamten Frittierzeit. Im Gegensatz dazu geht beim Fertigfrittieren zum Ende des Prozesses die Wasserverdampfung deutlich zurück, weil weniger freies Wasser in den äußeren Schichten verfügbar ist. Dadurch bildet sich beim Vorfrittieren unmittelbar um das Produkt ein weitgehend geschlossener Dampffilm, der einen direkten Kontakt des Frittieröls mit der Produktoberfläche über die gesamte Vorfrittierzeit verhindert. Damit können unterschiedliche Grenzflächeneigenschaften des Öles nicht direkt an der Produktoberfläche wirksam werden.

Auf der anderen Seite wurde im direkten Vergleich von raffiniertem und nicht raffiniertem Rapsöl ein tendenziell stärkerer Temperaturanstieg beim Einsatz des nicht raffinierten Rapsöl gegenüber dem raffinierten Öl gefunden (Abb. 4.11).

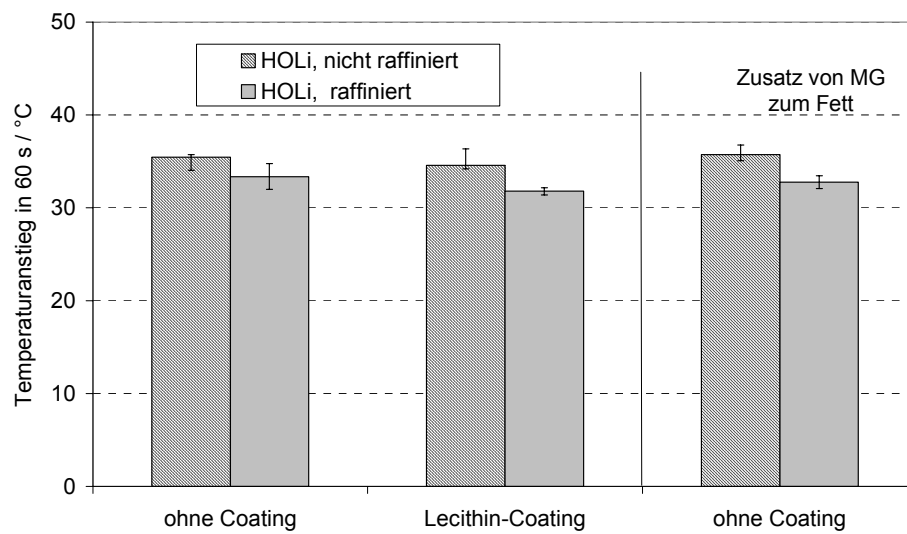


Abb. 4.11: Anstieg der Kerntemperatur in Modellzylindern innerhalb der ersten 60 s beim Frittieren in hochölsäurehaltigem Rapsöl nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Zylinder (Coating)

Im Vergleich dieser beiden Öle scheint doch der höhere Anteil an grenzflächenaktiven Minor-komponenten im nicht raffinierten Rapsöl zu einer besseren Wärmeübertragung und damit zu einem schnelleren Temperaturanstieg beim Frittieren zu führen.

4.2 Modelluntersuchungen zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites

4.2.1 Veränderungen bei den Vergleichsfetten I und II

Zunächst wurden die Veränderungen an den beiden Vergleichsfetten beim Einsatz zum Vorfrittieren über einen längeren Zeitraum untersucht. Diese Ergebnisse sind die Basis für die Bewertung der Stabilität und der Fettveränderungen beim Vorfrittieren mit den Rapsölen (vergl. Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3). Eine Zusammenstellung aller Daten zu den Veränderungen bei den Vergleichsfetten ist in der Anlagen A2.1 enthalten.

Vergleichsfett I (Palmolein)

Die Veränderungen von Palmolein als ein Vergleichsfett für die Untersuchungen zur Stabilität der rapsölbasierten Frittieröle sind über einen Zeitraum von 5 Tagen in den Abbn. 4.12 bis 4.14 dargestellt.

Die wichtigsten Parameter für die Beurteilung der Veränderungen im Fett beim Frittieren (Polare Anteile und Polymere Triglyceride) werden zusammen mit den Daten für die Fetthydrolyseprodukte Mono- und Diglyceride sowie freie Fettsäuren in Abb. 4.12 gezeigt.

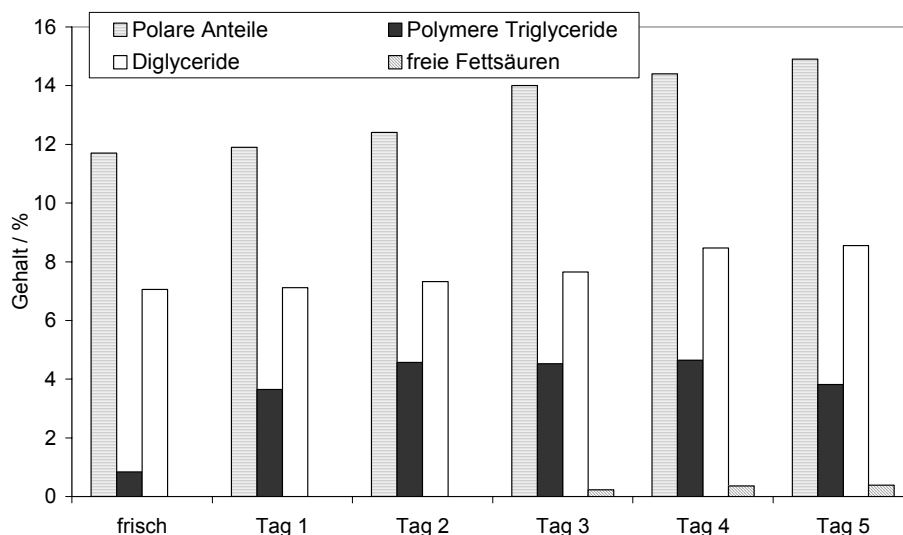


Abb. 4.12: Veränderungen von Fettkennzahlen in Palmolein beim Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen

Erwartungsgemäß nimmt der Parameter Polare Anteile mit zunehmender Zeitdauer der Anwendung des Palmoleins zu, wobei allerdings dieser bereits im frischen Fett mit ca. 12% relativ hoch ist. Von ähnlichen Werten berichten aber auch z.B. CHE-MAN et al. (1999) und XU et al. (1999). Auch GERTZ (1986) nennt Gehalte an Polaren Anteilen von bis 10% in frischem Palmöl. Diese hohen Gehalte werden auf eine stärkere Hydrolyse der Triglyceride beim Herstellungsprozesses zurückgeführt. Das wird auch dadurch bestätigt, dass ein Großteil dieser Polaren Anteile durch die bereits im frischen Öl vorhandenen erheblichen Gehalte an Diglyceriden mit ca. 7% gebildet wird. Die bei einer Hydrolyse im Rahmen des Herstellungsprozesses ebenfalls anfallenden freien Fettsäuren werden durch nachfolgende Raffinationsschritte (Desodorierung) wieder abgetrennt, so dass dieser Parameter im frischen Palmolein praktisch nicht nachweisbar ist (vergl. Abb. 4.13).

Die stärkste Zunahme gerade in der ersten Tagen des Frittierens zeigen die Polymeren Triglyceride. Im weiteren Verlauf wird die Zunahme deutlich geringer, was u.a. auf den

täglichen Zusatz von frischem Öl zurückzuführen ist (vergl. Abschnitt 4.3). Die mit dieser Methode (Gelchromatographie) bestimmbaren freien Fettsäuren im Frittierfett sind erst ab dem dritten Frittierstag nachweisbar und nehmen im weiteren Verlauf stetig zu.

Auch die Diglyceride nehmen im Verlauf des Frittierens weiter zu, was für eine weitere Hydrolyse der Triglyceride des Palmoleins durch die hohen Temperaturen spricht. Das wird ebenfalls deutlich, wenn man sich die Gehalte an freien Fettsäuren, bestimmt mittels Gaschromatographie, ansieht (Abb. 4.13).

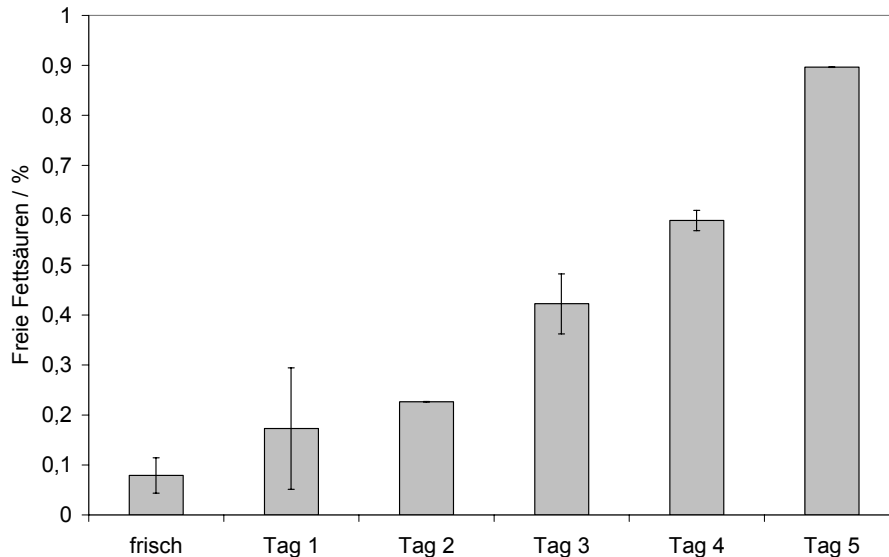


Abb. 4.13: Veränderungen des Anteils an freien Fettsäuren in Palmolein beim Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen

Die Gehalte der mit dieser Methode bestimmten freien Fettsäuren steigen über die gesamte Zeitdauer der Vorfrittierversuche kontinuierlich an. CUESTA et al. (1993) sowie CUESTA & SANCHEZ-MUNIZ (1998) beobachteten hingegen beim Frittieren mit Sonnenblumenöl keine Zunahme der freien Fettsäuren, was sie mit dem größeren Anteil an oxidativen Veränderungen gegenüber der Hydrolyse der Triglyceride unter den Bedingungen des Frittierens begründeten. Andere Autoren beschreiben allerdings auch einen Anstieg der freien Fettsäuren beim längeren Einsatz von Frittierfetten in Friteusen (ANDRIKOPOULOS et al. 2002).

In den Versuchen mit Palmolein lässt sich die Hydrolyse der Triglyceride während des Frittierens auch anhand der Zusammensetzung der **freien Fettsäuren** im Fett nach 5 Tagen Anwendung für das Vorfrittieren nachweisen (Tab. 4.7).

Tab. 4.7: Fettsäuremuster von Vergleichsfett I (Palmolein) und den freien Fettsäuren (FFS) aus diesem Fett nach 5 Tagen Frittieren

	Anteil der Fettsäure / %										
	C8:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
Fett	0,1	43,3	0,2	4	40	9,7	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
FFS	0,1	39,1	0,5	10,2	39,7	9,7	0,3	0,3	<0,1	<0,1	<0,1

Das Fettsäuremuster in den freien Fettsäuren entspricht weitgehend dem Fettsäuremuster des Triglyceride des Palmoleins in frischen Fett. Auch eine verstärkte Bildung von Caprylsäure (C8:0) durch Spaltung der langkettigen, ungesättigten Fettsäuren beim

Frittieren, wie von MARQUEZ-RUIZ & DOBARGANES (1996) konstatiert wurde, konnte für das verwendete Palmolein nicht nachgewiesen werden.

Die Veränderungen in der Fettsäurezusammensetzung des Frittierfettes anhand der Fettsäureverteilung in den frittierten Produkten nach dem 1., 3. und 5. Frittierstag ist in Tabelle 4.8 dargestellt.

Tab. 4.8: Fettsäuremuster von Palmolein nach unterschiedlich langer Nutzungsdauer zum Vorfrittieren

nach	Fettsäurezusammensetzung / %							
Tag	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
1	0,4	1,3	40,6	4,4	41,6	10	0,3	0,4
3	0,4	1,3	41,1	4,4	41,3	9,8	0,3	0,4
5	0,4	1,3	41,3	4,4	41,2	9,7	0,3	0,4

Wie aus der Tabelle 4.8 hervorgeht, sind für das Palmolein keine signifikanten Veränderungen in der Fettsäureverteilung über 5 Tage Nutzung zum Vorfrittieren erkennbar. Es lässt sich lediglich eine tendenzielle Abnahme der Linolsäure (C18:2) und der Ölsäure (C18:1) und eine leichte Zunahme des Gehalts an der gesättigten Palmitinsäure (C16:0) feststellen. Eine signifikante Veränderung des Anteils an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, ist aufgrund der hohen Stabilität des Palmöls erst nach einem deutlich längeren Gebrauch des Fettes sichtbar.

Ein völlig unerwartetes Verhalten hingegen zeigt die Oxidationsstabilität des Palmoleins, die mittels Ranzimat-Test bei 100°C gemessen wurde (Abb. 4.14).

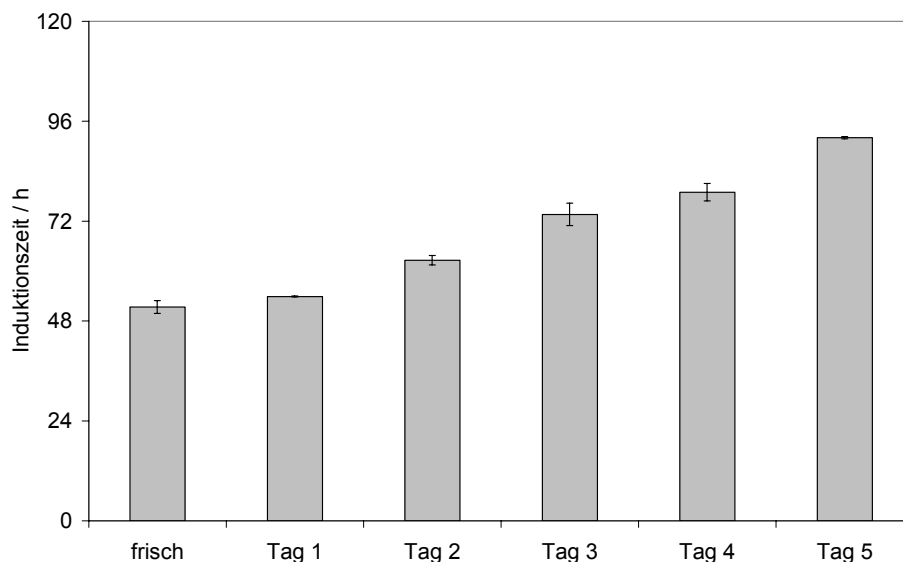


Abb. 4.14: Stabilität von Palmolein, das zum Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen genutzt wurde, als Induktionszeit im Ranzimat

Mit zunehmender Nutzungsdauer des Frittierfettes (von frisch bis Tag 5) steigt die Dauer der Induktionsphase als Maß für die Stabilität an. Das heißt, das Palmolein wird stabiler, je länger es für das Vorfrittieren der Pommes frites eingesetzt wurde. Das ist insofern interessant, da in der Literatur eine deutlich pro-oxidative Wirkung der freien Fettsäuren beschrieben wird (FREGA et al., 1999). ANDRIKOPOULOS et al. (2002) fanden bei nativem Olivenöl und einem Gemisch aus Sonnenblumen-, Baumwoll- und Palmöl eine deutliche

Verkürzung der Induktionsphase im Ranzimat nach längerem Gebrauch des Öls für das Frittieren.

Vergleichsfett II (Teilgehärtetes Fett)

Die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Veränderungen von Frittierfetten sind für das Vergleichsfett II, ein teilgehärtetes Pflanzenfett, in der Abb. 4.15 zusammengestellt.

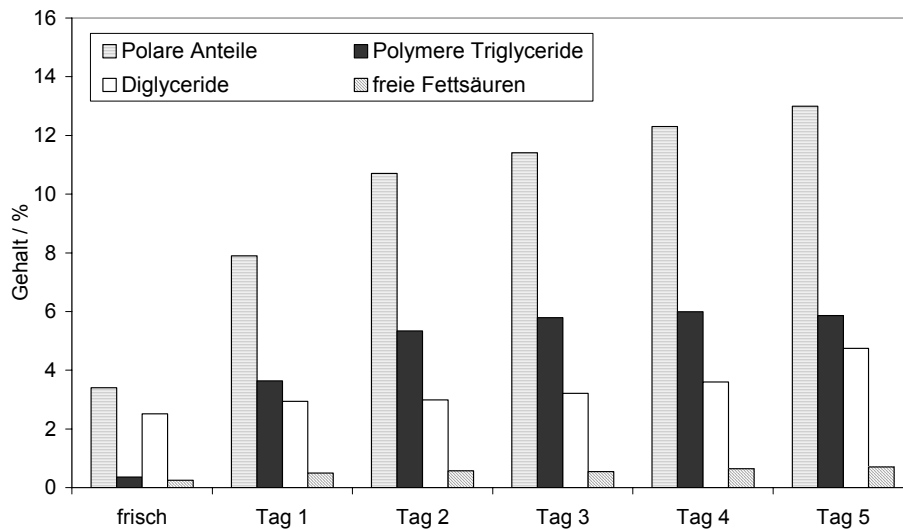


Abb. 4.15: Veränderungen von Fettkennzahlen des Vergleichsfettes II (teilgehärtetes Fett) beim Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen

Erwartungsgemäß nehmen auch bei diesem Fett die entsprechenden Parameter mit zunehmender Zeitdauer der Anwendung des Frittierfettes zu. Allerdings ist der Startwert der Polaren Anteile mit ca. 3,5% wesentlich niedriger als beim Vergleichsfett I (Palmolein) und der Verlauf der Veränderungen anders ausgeprägt. Das wird besonders deutlich beim direktem Vergleich beider Fette bezüglich der **Zunahme der Polaren Anteile** (Abb. 4.16).

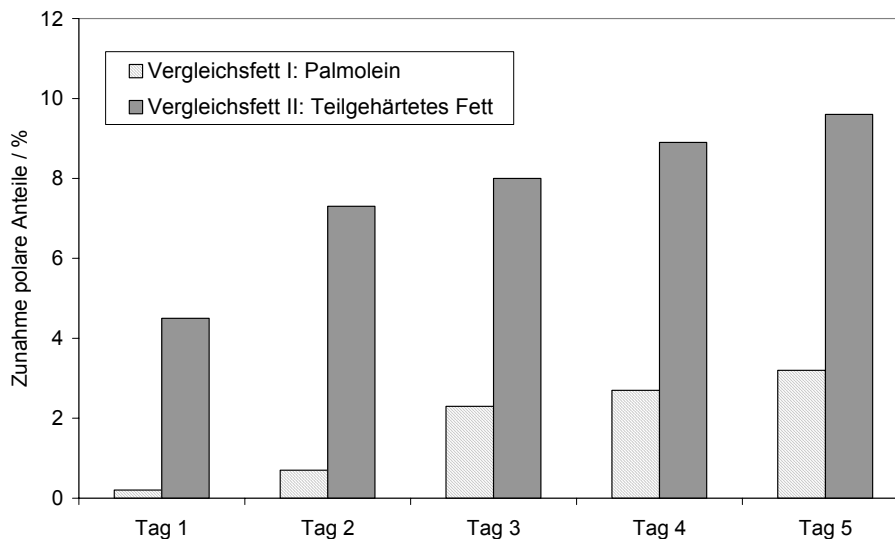


Abb. 4.16: Zunahme der Polaren Anteile bezogen auf das jeweils frische Fett beim Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen

Palmolein, das bereits als frisches Fett einen relativ hohen Anteil an polaren Komponenten hat, weist einen nicht so stark ausgeprägten Anstieg während des Frittieren auf. Beim teilgehärteten Fett ist insbesondere nach dem ersten Tag und, wenn auch etwas geringer, am zweiten Tag eine erhebliche Zunahme dieses Parameters zu verzeichnen. Diese Ergebnisse fließen zusammen mit den Daten über den Fettaustausch (tägliche Zugabe von frischem Fett) in die Modellierung der Kinetik der Fettveränderungen (Abschnitt 4.2.2) ein.

In Abb. 4.17 sind ebenfalls als Vergleich beider Fette die Veränderungen der Gehalte an freien Fettsäuren, die mittels der Gaschromatographie-Methode bestimmt wurden, während des längeren Gebrauchs der Fette beim Vorfrittieren dargestellt.

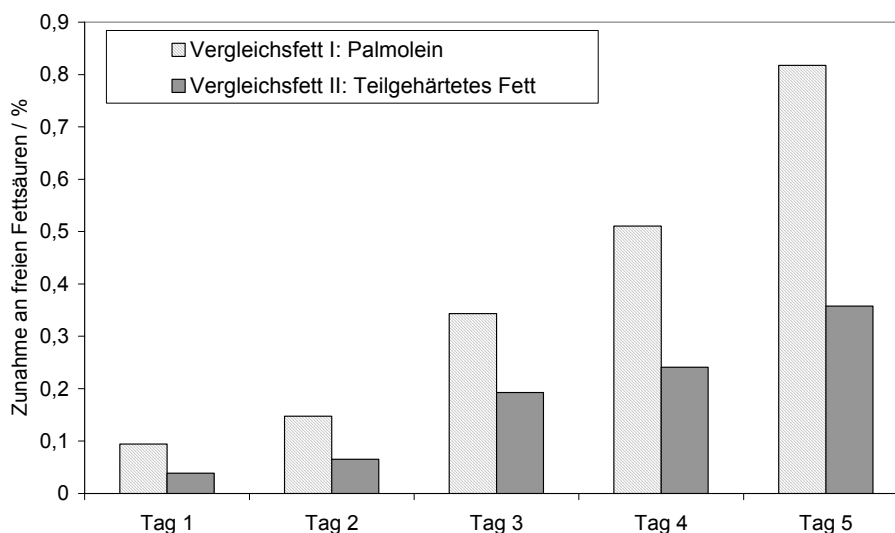


Abb. 4.17: Zunahme des Anteils an freien Fettsäuren in den Vergleichsfetten beim Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen

Bei beiden Fetten ist eine kontinuierliche Zunahme der freien Fettsäuren erkennbar. Allerdings sind die Gehalte in dem teilgehärteten Fett deutlich niedriger als beim Palmolein, das nach 5 Tagen bereits einen Gehalt von 0,9% an freien Fettsäuren aufweist. Das heißt, Palmolein weist zwar eine geringere Zunahme der Polare Anteil auf, hingegen werden die freien Fettsäuren deutlich schneller als beim teilgehärtetem Fett gebildet.

Die Fettsäurezusammensetzung der freien Fettsäuren im Vergleichsfett II entspricht ebenfalls weitgehend der des frischen Fettes, wie aus Tab. 4.6 hervorgeht.

Tab. 4.9: Fettsäuremuster von Vergleichsfett II (teilgehärtetes Fett) und den freien Fettsäuren (FFS) aus diesem Fett nach 5 Tagen Frittieren

	Anteil der Fettsäure / %							
	C8:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
Fett	<0,1	6,3	0,3	5,3	72,8	11,4	0,6	0,7
FFS	0,2	9,8	0,4	15,1	66,5	7,2	0,3	<0,1

Der höhere Anteil an gesättigten Fettsäuren in den freien Fettsäuren ist auf die bevorzugte Stellung dieser Fettsäuren an der sn-1 bzw. sn-3 Position in der Triglyceriden, die zuerst abgespalten werden, zurückzuführen.

Ebenfalls sehr interessant ist der Vergleich der Stabilität der Frittierfette nach unterschiedlicher Nutzungsdauer für das Vorfrittieren anhand der Induktionszeit im Ranzimatttest (Abb. 4.18).

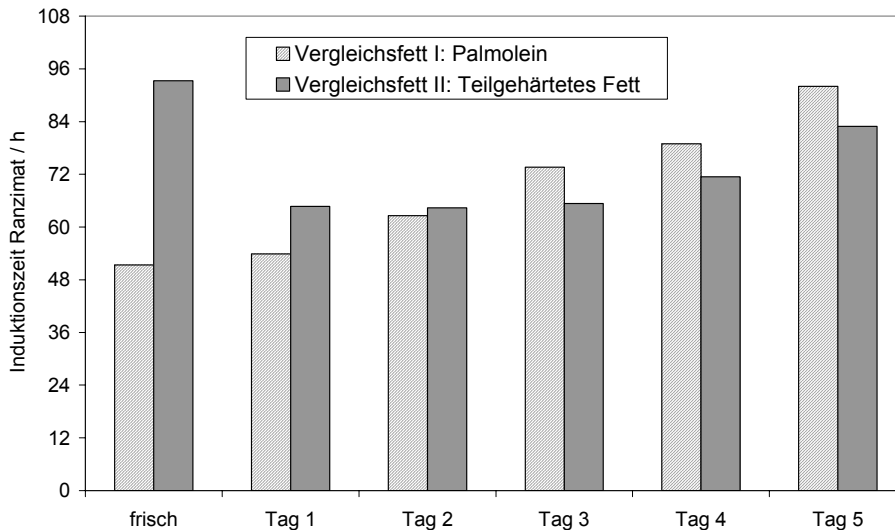


Abb. 4.18: Stabilität der Vergleichsfette, die zum Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen genutzt wurden, als Induktionszeit im Ranzimat.

Während, wie bereits diskutiert, beim Vergleichsfett I die Induktionszeit und damit die Stabilität mit zunehmender Nutzungsdauer des Fettes zunimmt, zeigt das Vergleichsfett II einen völlig anderen Verlauf. Die Stabilität des frischen Fettes ist relativ hoch und nimmt zu Beginn des Gebrauchs für das Frittieren erwartungsgemäß ab. Allerdings wird bereits nach ca. 2 Tagen Gebrauch ein Minimum erreicht und die Stabilität nimmt mit längerem Gebrauch des Fettes analog zum Vergleichsfett I wieder zu. Eine Erklärung für diesen Verlauf konnte bisher noch nicht gefunden werden.

In Abb. 4.19 ist für beide Frittierfette der Gehalt an Malondialdehyd als eine möglicherweise gesundheitsrelevante Substanz, die sich in den Fetten beim längeren Erhitzen bilden kann, dargestellt.

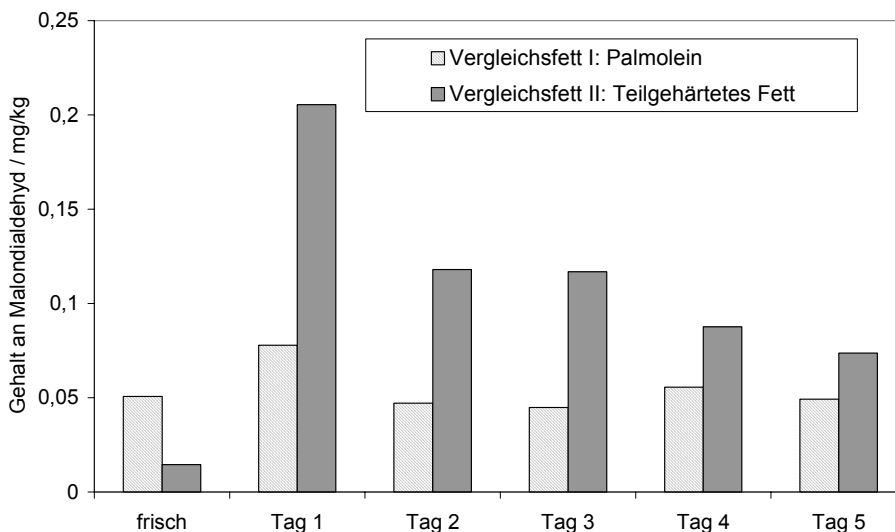


Abb. 4.19: Gehalt an Malondialdehyd in den Vergleichsfetten, die zum Vorfrittieren von Pommes frites über einen Zeitraum von 5 Tagen genutzt wurden

Bei beiden Fetten ist eine Zunahme des Gehalts nach dem ersten Frittierstag zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Nutzung ist eine deutliche (Palmolein) bzw. leichte Abnahme (teilgehärtetes Fett) zu erkennen. Allerdings sind die gemessenen absoluten Gehalte mit

<0,2 ppm als sehr niedrig zu bewerten. DANA et al. (2003) berichten von ca. 0,5 ppm für frisches Maisöl bzw. 2 ppm für frisches Rapsöl.

4.2.2 Veränderungen bei Rapsölen ohne Zusätze

In diesem Abschnitt werden zunächst die Veränderungen bei den Rapsölen mit und ohne züchterisch modifizierter Fettsäurezusammensetzung diskutiert. Das betrifft das raffinierte Rapsöl (RÖ) sowie das hochölsäurehaltige Rapsöl ohne und mit Raffination (HOLi NR, HOLi R1) (vergl. Abschnitt 3.1). Eine Zusammenstellung aller Daten befindet sich in den Anlagen A2.2 bis A2.4.

Nachfolgend werden wieder ausgewählte Daten anhand von Diagrammen genauer diskutiert.

Die Veränderung des wichtigsten Parameters zur Bewertung der Veränderungen an Frittierfetten, **Polare Anteile**, ist für alle drei Rapsöle in Abb. 4.20 dargestellt.

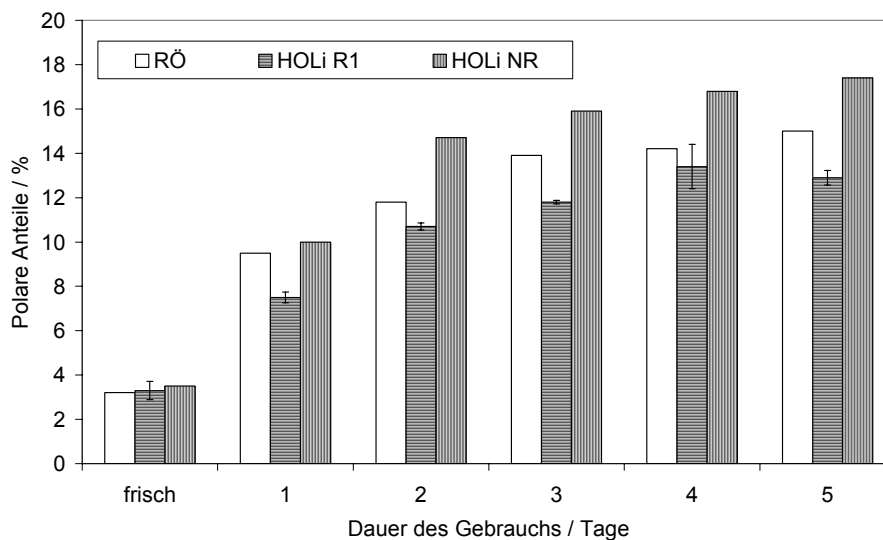


Abb. 4.20: Polare Anteile in Rapsölen in Abhängigkeit von der Frittierdauer

Erwartungsgemäß nimmt bei allen Ölen der Gehalt an Polaren Anteilen mit längerem Gebrauch zum Frittieren zu. Dabei ist die Zunahme bei dem raffinierten, hochölsäurehaltigen Rapsöl (HOLi R) erwartungsgemäß geringer als beim „normalen“ Rapsöl (RÖ). Das ist auf den verringerten Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren in diesem Rapsöl (vergl. Tab. 3.1) zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse fanden auch Xu et al. (1999) beim Vergleich von Ölen mit unterschiedlichem Gehalt an Linolensäure. Völlig anders hingegen verhielt sich das nicht raffinierte HOLi. Bei diesem Öl zeigten sich sehr ausgeprägte Veränderungen, die bezüglich der Bildung von Polaren Anteilen noch höher lagen als das nicht modifizierte Rapsöl mit dem hohen Anteil an Linolensäure. Matthäus (2002) dagegen fand bei Frittieruntersuchungen in Haushaltsfriteusen mit unterschiedlichen, zum Teil auch kaltgepressten Rapsölen keine Unterschiede in der Stabilität bei den nicht raffinierten Rapsölen.

Eine Ursache für den schnelleren Verderb des nicht raffinierten HOLi könnte ein höherer Gehalt an Chlorophyll sein. Es wird in der Literatur aufgeführt, dass Chlorophyll auch als Prooxidant in Ölen insbesondere unter Lichteinfluss wirken kann (u.a. Taurus & Low 1994). Daher wurde in den Rapsölen der Chlorophyllgehalt in einem externen Labor (Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Lipidforschung, Münster) bestimmt (Tab. 4.10).

Tab. 4.10: Chlorophyllgehalte der Rapsöle (n.n. unterhalb der Nachweisgrenze)

Rapsöl	Gehalt in mg Pheophytin A/kg Öl
RÖ	n.n.
HOLi NR	15
HOLi R1	n.n.

Die Ergebnisse zeigen einen deutlich höheren Chlorophyllgehalt in dem nicht raffinierten HOLi verglichen mit den anderen Rapsölen. Das kann eine Erklärung für den schnelleren Anstieg der Polaren Anteile in diesem Öl während des längeren Gebrauchs beim Frittieren sein.

Den Vergleich des bei den Rapsölen ohne Zusätze gemessenen Verlaufs der Polaren Anteile mit den Vergleichsfetten (Palmolein und teilgehärtetes Fett) als Basis für die Bewertung der Frittierstabilität zeigt Abb. 4.21.

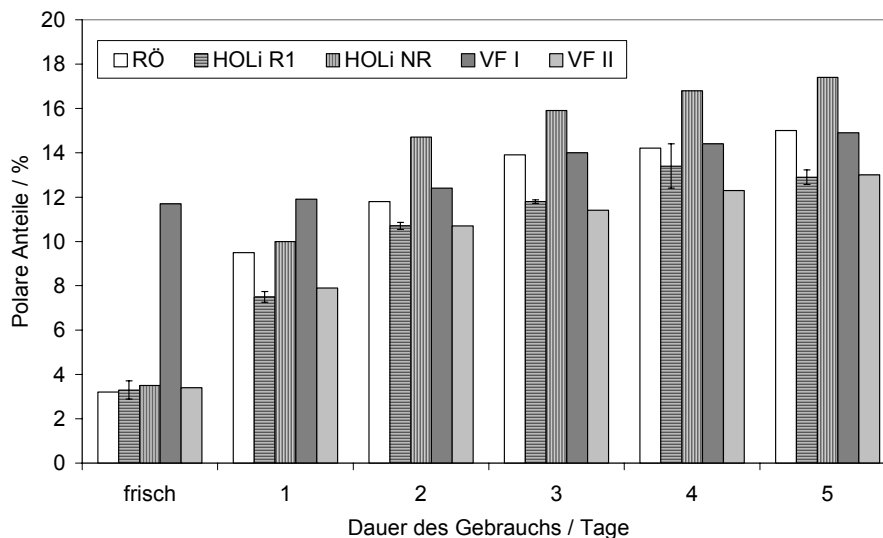


Abb. 4.21: Polare Anteile in Rapsölen und Vergleichsfetten in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Nach 5 Tagen Gebrauch der Rapsöle für das Vorfrittieren ist der Gehalt an Polaren Anteilen im Bereich dessen, was sich auch bei den Vergleichsfetten bildet. Lediglich das nicht-raffinierte Rapsöl (HOLi NR) liegt deutlich darüber. Das heißt, bezüglich des Parameters Polare Anteile weisen die raffinierten Rapsöle keine schlechtere Stabilität auf als die Vergleichsfette, die bisher bereits zum Frittieren eingesetzt werden.

Die Abbn. 4.22 bis 4.24 zeigen den Verlauf der Veränderungen beim Frittieren in den Rapsölen anhand eines weiteren wichtigen Parameters zur Stabilitätsbewertung, dem Gehalt an **Polymeren Triglyceriden**. Darüber hinaus werden die Veränderungen bezüglich Diglyceriden und den mit dieser Methode bestimmten Gehalte an freien Fettsäuren (vergl. Abb. 3.5) angegeben.

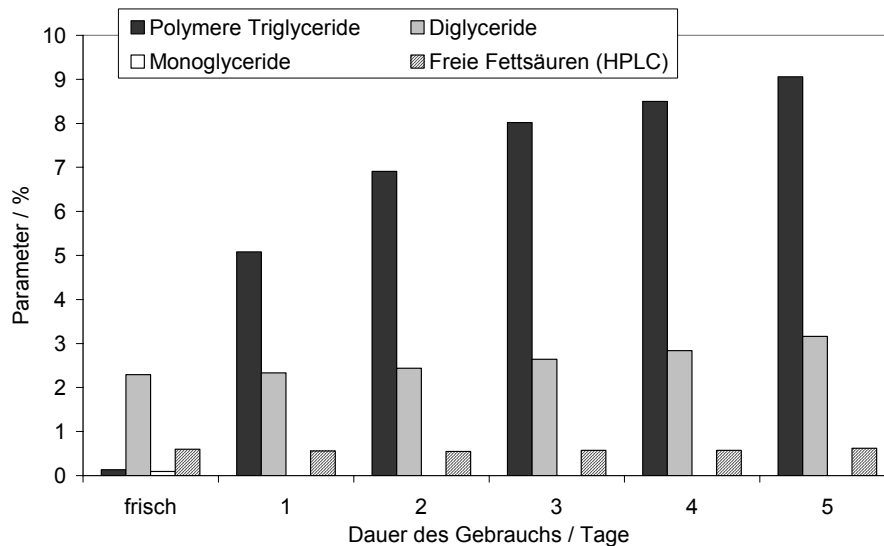


Abb. 4.22: Veränderungen wesentlicher Fettparameter bei raffiniertem Rapsöl (**RÖ**) in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Beim Rapsöl mit der traditionellen Fettsäurezusammensetzung (**RÖ**) ist ein sehr deutlicher Anstieg der Polymeren Triglyceride insbesondere am ersten Tag des Gebrauchs zu verzeichnen, was auf den hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren zurückgeführt werden kann. Die bei diesen Fettsäuren verstärkt einsetzende Oxidation führt zu einer Bildung von Radikalen, die zur Polymerisation der Triglyceride beitragen (Belitz et al. (2001)). Hingegen ist praktisch kaum eine Änderung des Anteils an Diglyceriden und an mit dieser Methode bestimmten freien Fettsäuren erkennbar. Das deutet darauf hin, dass speziell bei diesem Typ von Ölen, die Hydrolyse der Triglyceride für den Fettverderb eine weniger wichtige Rolle spielt.

Die Veränderungen beim raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl (**HOLi R1**) zeigt Abb. 4.23.

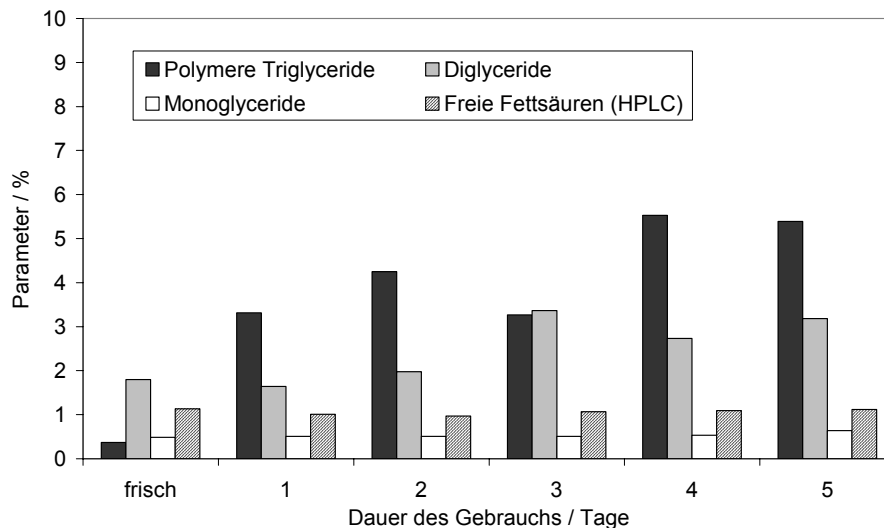


Abb. 4.23: Veränderungen wesentlicher Fettparameter bei raffiniertem hochölsäurehaltigen Rapsöl (**HOLi R1**) in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Der Anstieg der Polymeren Triglyceride ist bei diesem Öl wesentlich geringer, wie aus dem Vergleich mit Abb. 4.22 hervorgeht. Das ist natürlich eine Folge der veränderten Fettsäurezusammensetzung mit einem reduzierten Gehalt an Linolensäure. Somit wird auch sichtbar, dass der Einfluss der veränderten Fettsäurezusammensetzung für die Bildung von Polymeren Triglyceriden wesentlich größer ist als für die Entwicklung des Summenparameters

Polare Anteile (vergl. 4.2.1), in dem eine Vielzahl von Verbindungen erfasst werden. Ebenfalls erkennbar ist eine tendenzielle Zunahme der Diglyceride, die auf eine Hydrolyse dieses Öls während des Gebrauchs zum Frittieren hinweist. Allerdings ist keine Zunahme der Gehalte an freien Fettsäuren mit dieser Methode messbar. Der Gehalt selber ist mit ca. 1% sehr hoch. Das deutet darauf hin, dass bei der gelchromatographischen Trennung dieses Öles (vergl. Abschnitt 3.3.2) eventuell andere Substanzen bei dieser Retentionszeit mit erfasst werden.

Eine wesentlich schnellere Zunahme der Polymeren Triglyceride, insbesondere zu Beginn des Frittierens, zeigt das Öl aus der gleichen Charge, aber nicht raffiniert (**HOLi NR**), wie aus Abb. 4.24 ersichtlich ist.

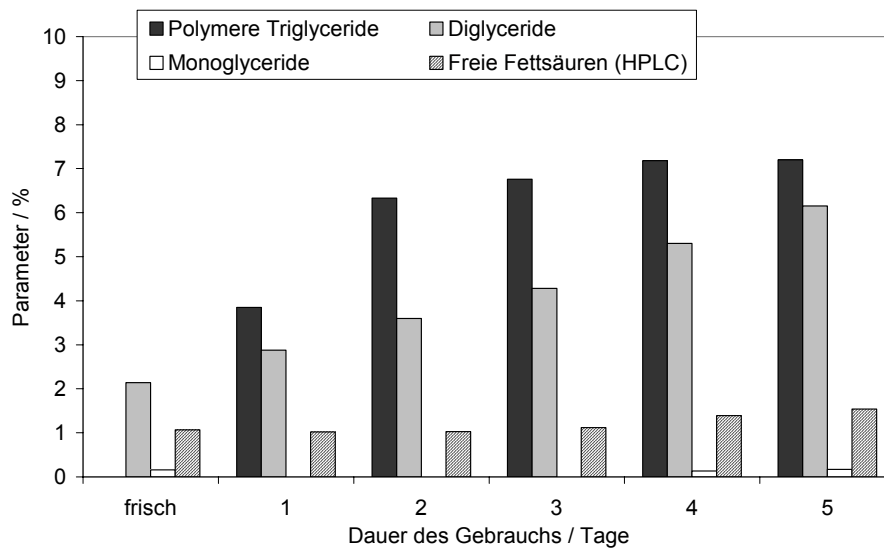


Abb. 4.24: Veränderungen wesentlicher Fettparameter bei raffiniertem hochölsäurehaltigen Rapsöl (HOLi NR) in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Bei diesem Öl ist auch eine stetige Zunahme der Gehalte an Diglyceriden mit zunehmender Verwendungsdauer für das Vorfrittieren zu erkennen. Der Gehalt hat sich nach 5 Tagen gegenüber dem frischen Öl fast verdreifacht. Allerdings ist auch hier keine so deutliche Änderung bei den mit der HPLC-Methode gemessenen Gehalten an freien Fettsäuren zu erkennen. Demnach ist ebenfalls davon auszugehen, dass unter dem Peak für die freien Fettsäuren noch andere Substanzen liegen können.

In der Abb. 4.25 ist noch einmal der direkte Vergleich des Verlaufs des Parameters **Polymere Triglyceride** für die Rapsöle und Vergleichsfette aufgetragen.

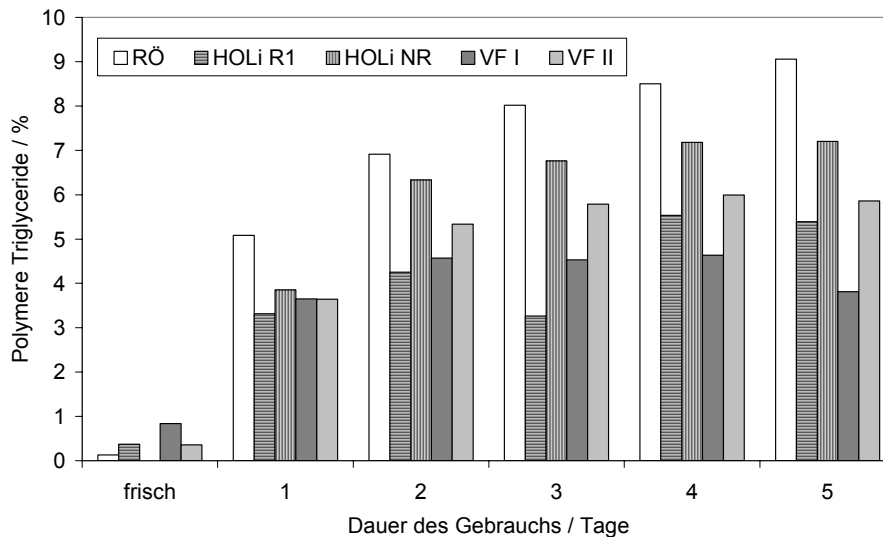


Abb. 4.25: Veränderungen des Parameters Polymere Triglyceride bei Rapsölen und Vergleichsfetten in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Besonders deutlich wird in dieser Darstellung die relativ schnelle Zunahme der Polymeren Triglyceride bei dem Rapsöl ohne veränderte Fettsäurezusammensetzung (RÖ). Das Rapsöl mit dem höheren Gehalt an Ölsäure (HOLi R) zeigt eine gute Stabilität bezüglich der Bildung der Polymeren Triglyceride, die vergleichbar bzw. besser als die des teilgehärteten Fettes (VF II) ist und nur geringfügig von der des Palmoleins (VF I) als das mit Abstand stabilste Frittierfett abweicht. Damit ist ein raffiniertes hochölsäurehaltiges Rapsöl mit verringertem Gehalt an Linolensäure unter dem Aspekt der Bildung von Polymeren Triglyceriden mit den bisher eingesetzten Fetten in der Stabilität vergleichbar.

Weiteren Aufschluss über die Vorgänge beim Frittieren mit den Rapsölen liefert die Analyse der Veränderungen zusätzlicher Fettparameter. Abb. 4.26 zeigt die Gehalte an **freien Fettsäuren**, wie sie aus der titrimetrisch bestimmten **Säurezahl** des Fettes/Öles auf Basis Ölsäure berechnet werden.

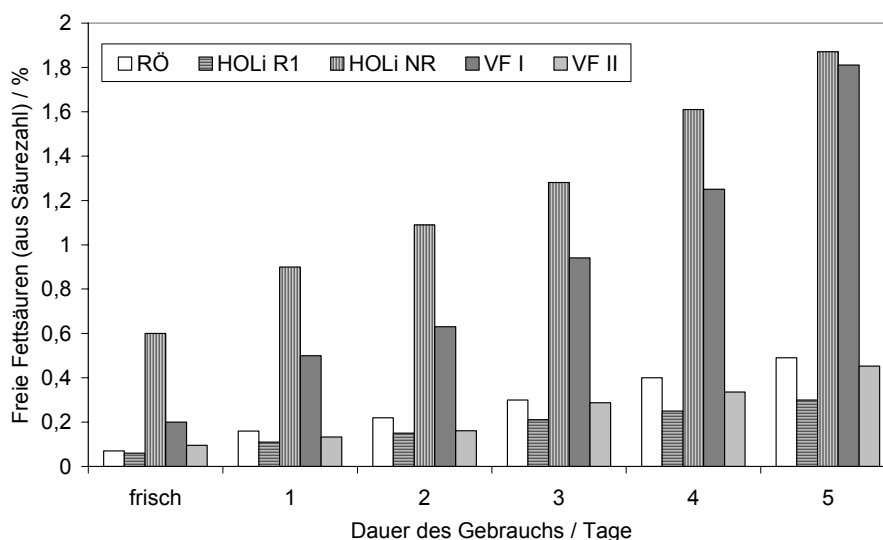


Abb. 4.26: Veränderungen der aus der Säurezahl berechneten freien Fettsäuren bei Rapsölen und Vergleichsfetten in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Zunächst ist bei allen Fetten bzw. Ölen ein Anstieg des Gehaltes an freien Fettsäuren mit dieser Methode nachweisbar. Dieser fällt allerdings sehr unterschiedlich aus. Die höchsten

Gehalte werden bei dem nicht raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl nachgewiesen. Hier werden nach 5 Tagen Gebrauch fast 2% erreicht, die ein Kriterium für den Austausch des Öls darstellen. Allerdings werden auch, wie bereits im Abschnitt 4.2.1 diskutiert, bei dem Vergleichsfett I (Palmolein) ähnlich hohe Gehalte nach 5 Tagen erreicht. Bei diesem Fett ist sogar der Anstieg noch stärker, da der Ausgangsgehalt im frischen Fett mit ca. 0,2% wesentlich geringer ist als beim HOLi NR mit 0,6%. Auf der anderen Seite zeigen sowohl das Rapsöl als auch das raffinierte HOLi einen sehr moderaten Anstieg der freien Fettsäuren, der im gleichen Bereich wie der beim Vergleichsfett II (teilgehärtetes Fett) liegt. Das heißt auch unter dem Aspekt der Zunahme von freien Fettsäuren beim längeren Gebrauch ist das raffinierte HOLi als ausreichend stabil einzuschätzen.

Für die Bewertung der Frittierstabilität wurden außerdem für einige Öle, sowohl frisch als auch nach längerem Gebrauch, der **OSET-Wert** (vergl. Abschnitt 3.3.2) bestimmt. Diese Messmethode wurde in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss anstelle der Ranzimat-Messung zur Stabilitätsbewertung eingeführt, da diese Methode nach Aussage von Dr. Gertz (Gertz et al., 2000) besser an die Bedingungen beim Frittieren (hohe Temperatur) angepasst ist. In Abb. 4.27 sind die Ergebnisse für die Gehalte an Polymeren Triglyceriden, die sich durch die Behandlung entsprechend Methodenvorschrift (170°C 2 h, Zusatz Kieselgel) gebildet haben, bei 2 Rapsölen dargestellt. Das heißt, bei diesen „Netto“-Werten sind die vor der Behandlung durch den Gebrauch beim Vorfrittieren gebildeten Polymeren Triglyceride, wie in Gleichung 3.6 im Methodenteil beschrieben, abgezogen worden.

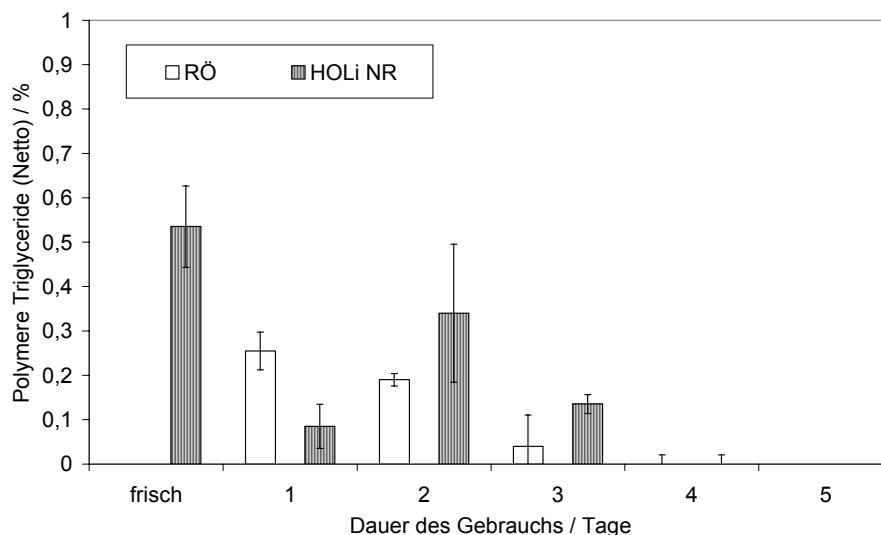


Abb. 4.27: Gehalte an Polymeren Triglyceriden, die während einer Behandlung des Öls bei 170°C über 2 h neugebildet werden, in Ölen, die vorher unterschiedlich lange zum Vorfrittieren eingesetzt wurden

Für den OSET-Wert, der entsprechend Gleichung 3.5 bzw. 3.6 als Quotient von 100 durch den Gehalt an Polymeren Triglyceriden in Prozent definiert ist, ergäben sich mit diesen Gehalten Werte von 200 bis über 1000, wenn die Neubildung kleiner als 0,1% ist. Von Gertz (2000) werden aber z.B. für Rapsöl ohne Zusätze Werte von 31 bis 109 angegeben. Letzterer wurde für ein nicht raffiniertes Rapsöl bestimmt. Diese Werte, denen eine Neubildung von Polymeren Triglyceriden von ca. 3,3 % bis 0,9% durch die Behandlung bei 170°C über 2 h entspricht, wurden bei den vorliegenden Untersuchungen nicht erreicht. Für die eingesetzten Öle war die Neubildung der Polymeren Triglyceride sowohl im frischen als auch im gebrauchten Zustand deutlich geringer, so dass sich entsprechend wesentlich höhere OSET-Werte ergeben würden. Zudem liegen die gemessenen Gehalte bezüglich Neubildung an der unteren Grenze des Messbereichs, so dass die Fehler entsprechend

groß werden. Für die Tage, bei denen in der Abb. 4.27 keine Säule erscheint, war nach der Behandlung der gemessene Gehalt an Polymeren Triglyceriden entweder gleich oder sogar etwas geringer als der Gehalt vor der Behandlung. Damit ist für diese Öle eine Berechnung der OSET-Werte gar nicht erst möglich. Somit bleibt festzustellen, dass diese Methode für die eingesetzten Öle nicht zur Stabilitätsbewertung bezüglich Frittieren geeignet zu sein scheint.

Eine weitere Frage, die im Rahmen des Projektes beantwortet werden sollte, war die Möglichkeit der verstärkten Bildung von **Malondialdehyd** beim Frittieren mit Rapsöl. In oxidierten Fetten bzw. Ölen gebildetes Malondialdehyd wird als möglicherweise gesundheitsgefährdend aufgrund der in Studien gefundenen Mutagenität (Esterbauer 1993) angesehen. Von Dana et al. (2003) werden bis zu 6 ppm im gebrauchten Rapsöl gefunden. In Abb. 4.28 sind die gemessenen Gehalte in den Rapsölen und Vergleichsfetten aufgetragen.

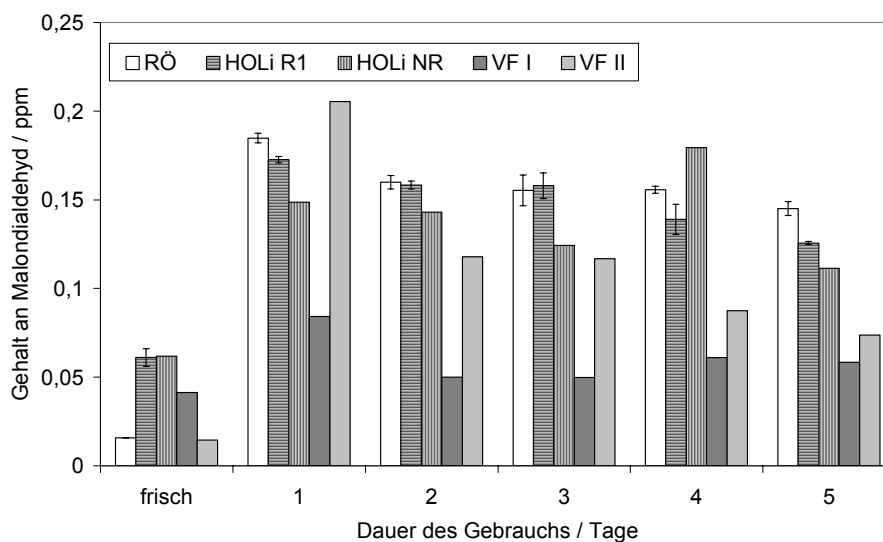


Abb. 4.28: Gehalte an Malondialdehyd bei Rapsölen und Vergleichsfetten in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Wie man aus der vorstehenden Abbildung erkennt, liegen die in den Rapsölen gemessenen Gehalte an Malondialdehyd im gleichen Bereich wie bei den Vergleichsfetten. Das heißt, eine verstärkte Bildung von Malondialdehyd aufgrund der hohen Linolensäuregehalte konnte im Rapsöl nicht nachgewiesen werden.

Ebenfalls ist keine Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren erkennbar. Die maximalen absoluten Gehalte sind aber, wie bereits im Abschnitt 4.2.1 diskutiert, mit ca. 0,2 ppm immer noch deutlich geringer als die Literaturwerte.

Neben den chemischen Veränderungen der Öle bzw. Fette beim längeren Gebrauch zum Vorfrittieren wurden auch **physikalische Parameter** für eine weitergehende Charakterisierung und Bewertung der Rapsöle bestimmt. In der Abb. 4.29 ist die **Farbänderung** der Öle gegenüber der frischen Probe dargestellt. Auf diese Weise können Unterschiede in der Ausgangsfarbe der Öle ausgeglichen werden.

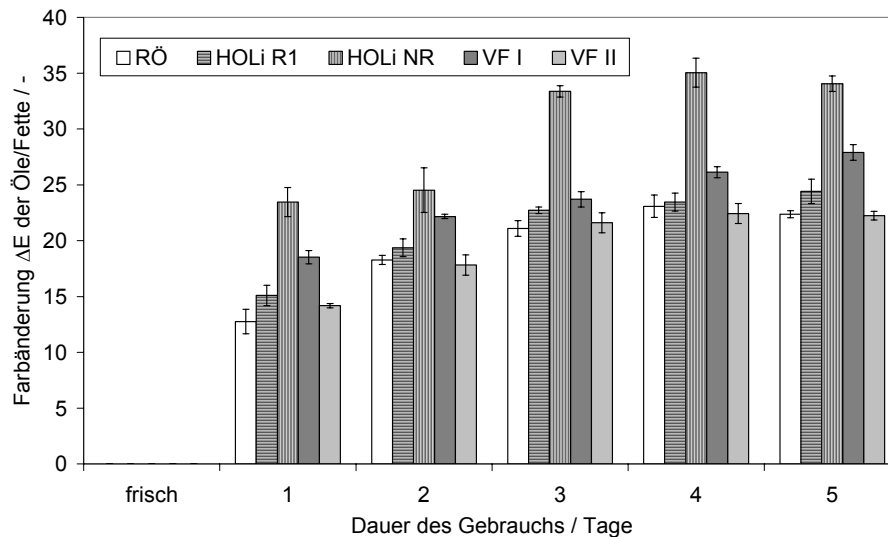


Abb. 4.29: Farbänderung von Rapsölen und Vergleichsfetten gegenüber dem frischen Produkt in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Auch hier zeigt sich beim nicht raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl (HOLi NR) die stärkste Änderung, hingegen liegen sowohl das nicht modifizierte Rapsöl als auch das raffinierte HOLi bezüglich der Farbänderung im Bereich der Vergleichsfette. Das heißt, die Eignung der rapsölbasierten Frittieröle zum Vorfrittieren wird auch durch Farbänderungen beim längeren Gebrauch nicht eingeschränkt.

Die Veränderung der **Grenzflächenspannungen** der Rapsöle und Vergleichsfette ist in der Abb. 4.30 dargestellt.

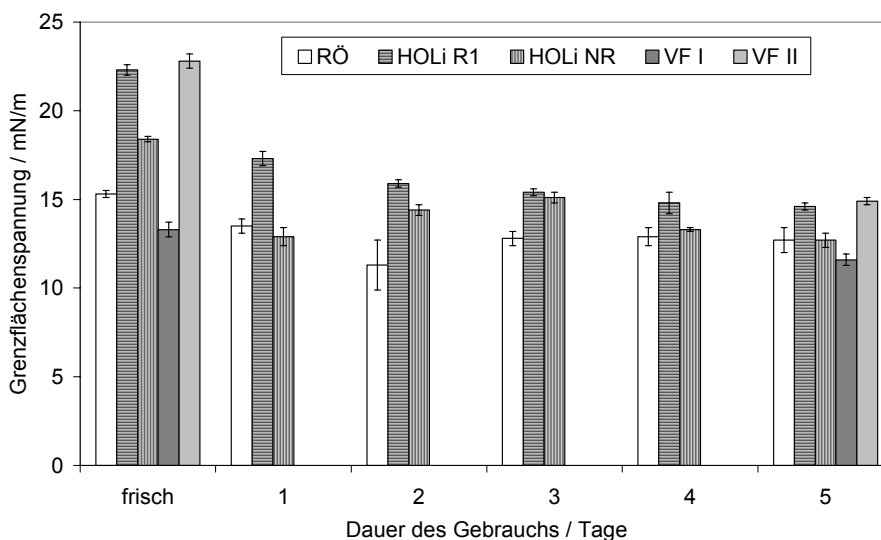


Abb. 4.30: Grenzflächenspannung von Rapsölen und Vergleichsfetten in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Auch hier zeigt sich, dass die Rapsöle in Bezug auf die Veränderungen der Grenzflächeneigenschaften im gleichen Bereich wie die Vergleichsfette liegen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei Ersatz eines bisher angewendeten Palmoleins (VF I), z.B. durch raffiniertes HOLi keine Änderungen in der Prozessführung des Vorfrittierens, wie z.B. Verlängerung der Frittierzeit, erforderlich sind. Beide Öle/Fette weisen einen ähnlichen Verlauf bezüglich der Grenzflächenspannung auf.

Diese Aussage wird auch durch die Ergebnisse der Messungen an den vorfrittierten **Pommes frites** am 1., 3. und 5. Tag des Gebrauchs des jeweiligen Fettes/Öles untermauert. In der Abb. 4.31 ist der Wassergehalt der frittierten Produkte dargestellt. Es wird deutlich, dass praktisch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Fetten/Ölen bezüglich der Wassergehalte und somit der Wasserverdampfung der mit den unterschiedlichen Ölen/Fetten frittierten Produkte existieren, so dass sich auch aus dieser Sicht keine Einschränkungen in der Anwendung für das Vorfrittieren ergeben. Eine Abhängigkeit der Wassergehalte von der Dauer des Gebrauchs des Öles/Fettes ist nicht erkennbar. Das gleiche gilt auch für den Fettgehalt, der hier nicht explizit dargestellt ist.

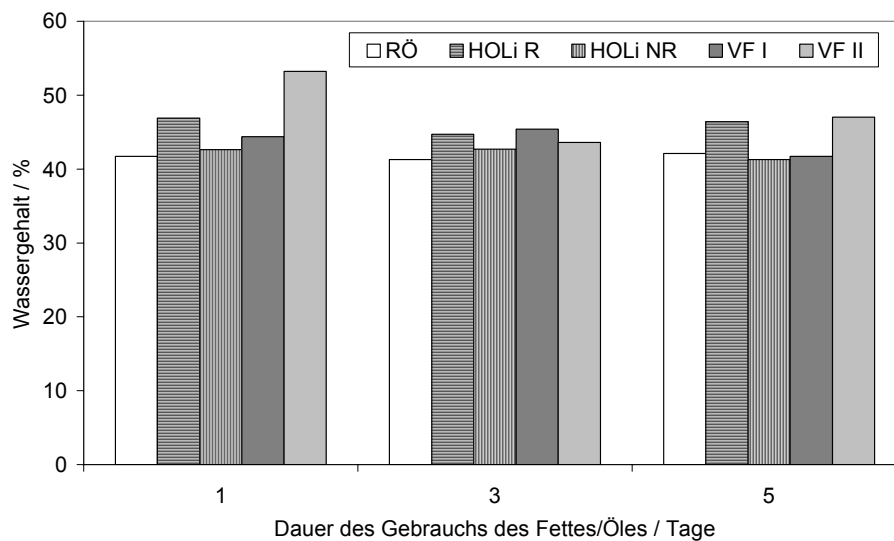


Abb. 4.31: Wassergehalt von Pommes frites, vorfrittiert in Rapsölen und Vergleichsfetten mit unterschiedlicher Dauer des Gebrauchs

Im Unterschied dazu lässt sich bei den mit Rapsöl vorfrittierten Pommes frites eine deutliche Abhängigkeit der **Bräunung** von der Dauer des Gebrauchs des Frittierfettes erkennen (Abb. 4.32). Die Farbänderung als Maß für die Bräunung wurde aus der Differenz der Farben der Pommes frites vor und nach dem Vorfrittieren bestimmt, so dass unterschiedliche Anfangsfarben der Kartoffelstäbchen, die z.B. sortenbedingt sind, nicht das Ergebnis beeinflussen.

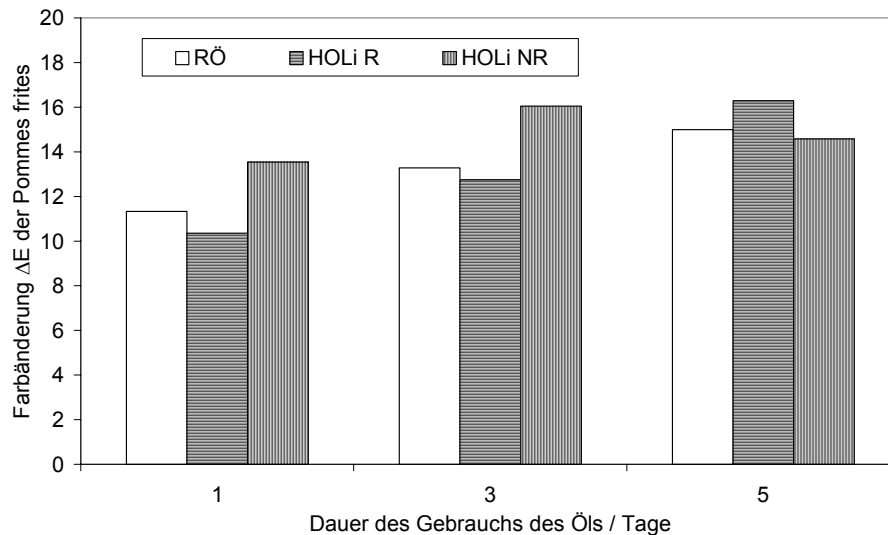


Abb. 4.32: Farbänderung von Pommes frites durch das Vorfrittieren (Bräunung), vorfrittiert in Rapsölen und Vergleichsfetten mit unterschiedlicher Dauer des Gebrauchs

Bei allen drei eingesetzten Rapsölen nimmt die Bräunung beim Vorfrittieren mit längerem Gebrauch des Frittieröls zu. Das scheint darauf hinzudeuten, dass der Wärmeübergang direkt an der Produktoberfläche mit zunehmendem Alter des Öles und damit verringerten Grenzflächenspannungen (vergl. Abb.4.30) doch verbessert wird und so an der Oberfläche höhere Temperaturen auftreten, die zu einer stärkeren Bräunung führen. Auf der anderen Seite scheint sich die Wärmeleitung im Produkt selber durch die Krustenbildung zu verschlechtern, so dass nicht notwendigerweise mehr Wärmeenergie in das Produktinnere gelangt und mehr Wasser wird (vergl. Abb. 4.31).

4.2.3 Einfluss von Zusätzen auf die Veränderungen der Rapsöle

Im Rahmen dieser Versuchsserie wurde untersucht, inwieweit die Veränderungen bei den Rapsölen während des längeren Gebrauchs zum Vorfrittieren durch Zusätze zum Rapsöl beeinflusst werden kann.

Teil I: Zusatz Monoglyceride und γ -Oryzanol (diskontinuierlich)

Dazu wurden im **Teil I** ein Monoglycerid-Gemisch mit einem Anteil von 0,5% (**RÖ MG**) sowie γ -Oryzanol (**RÖ GO**) mit einem Anteil von 3,6 g/kg (vergl. Abschnitt 3.1) zum nicht modifizierten Rapsöl (**RÖ**) gegeben. Der Zusatz wurde jeweils einmalig zu dem Rapsöl dazugegeben und mit diesem gemischt (vergl. Abschnitt 3.1). Aus diesem Vorrat wurde sowohl die jeweilige Erstfüllung der Friteuse als auch das Öl für das tägliche Auffüllen des verbrauchten Öles entnommen.

Alle Ergebnisse dieser Untersuchungen sind wiederum in den Anlagen A2.5 und A2.6 zusammengefasst. Nachfolgend werden wieder nur ausgewählte Ergebnisse im Vergleich mit dem Rapsöl ohne Zusätze (**RÖ**) sowie dem raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl (**HOLi R1**) in Diagrammen dargestellt und diskutiert.

In der Abb. 4.33 sind die Daten für die Polaren Anteile als eine der wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Veränderungen in Fetten/Ölen beim längeren Gebrauch zum Frittieren aufgezeigt.

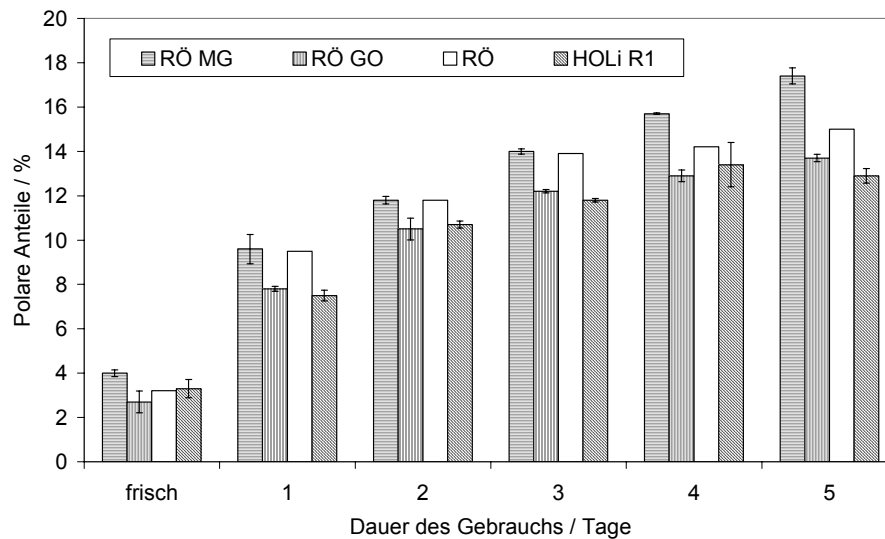


Abb. 4.33: Veränderungen des Parameters Polare Anteile bei Rapsölen mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Der Zusatz von 0,5% Monoglyceride für die gezielte Veränderung der Grenzflächeneigenschaften führt zu einem schnelleren Anstieg der **Polaren Anteile** verglichen mit dem Rapsöl ohne Zusätze (RÖ). Beim frischen Öl erkennt man bereits einen etwas größeren Wert durch den Zusatz, da natürlich die Monoglyceride auch zu den Polaren Anteilen eines Öles gehören. Das heißt, dieser Wert müsste gegenüber dem frischen Rapsöl ohne Zusatz um 0,5% erhöht sein. Diese Erhöhung ist in Abb. 4.33 ganz links gut zu erkennen. Vergleicht man aber den weiteren Verlauf des Gebrauchs des Rapsöls mit Zusatz der Monoglyceride, dann wird ersichtlich, dass die Unterschiede gegenüber dem Rapsöl ohne Zusätze deutlich größer werden (ca. 2%). Das heißt, dieser Zusatz führt zur forcierten Bildung von Polaren Anteilen im Rapsöl beim Frittieren. Erwartungsgemäß ergibt der Zusatz des Antioxidants γ -Oryzanol zum Rapsöl einen verzögerten Anstieg der Polaren Anteile. Diese Verringerung gegenüber dem Rapsöl ohne Zusätze liegt im Bereich von 1 bis 1,5%. Das heißt, bezogen auf die Gesamtmenge an Polaren Anteilen beträgt die Reduzierung zum Ende der Nutzung durch die Zugabe des Antioxidants nur 10%. Der Vergleich mit dem raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl, dass sich als sehr gut geeignet für das Vorfrittieren herausgestellt hat, zeigt einen ähnlichen Verlauf bezüglich der polaren Anteile. Allerdings waren beim Parameter Polare Anteile die Unterschiede zwischen den Ölen auch ohne Zusätze nicht so stark ausgeprägt wie bei anderen Parametern (vergl. Abb. 4.20 bzw. 4.21).

Die Auswirkungen der Zusätze auf den zweiten wichtigen Parameter zur Beschreibung der Veränderungen beim Frittieren, den Gehalt an **polymeren Triglyceriden**, sind in Abb. 4.43 zusammengefasst.

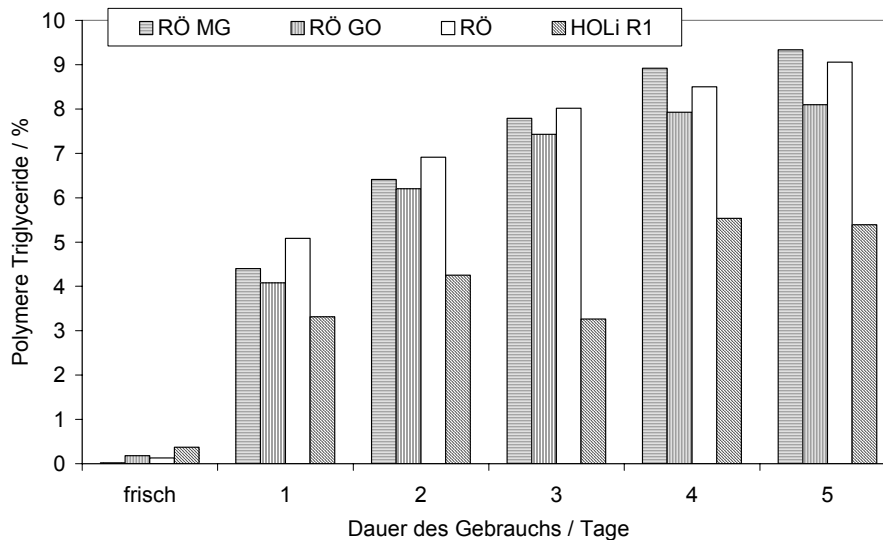


Abb. 4.34: Veränderungen des Gehalts an polymeren Triglyceriden bei Rapsölen mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Auch bezüglich des Gehalts an polymeren Triglyceriden scheint der Zusatz von Monoglyceriden zum Rapsöl (RÖ MG) gerade nach längeren Gebrauch eher ungünstig zu sein. Dieses Öl zeigt eine schnellere Zunahme der polymeren Triglyceride verglichen mit dem Rapsöl ohne Zusätze (RÖ). Allerdings sind die Unterschiede deutlich geringer als beim Parameter Polare Anteile. Der Zusatz von γ -Oryzanol hat ebenfalls wieder einen positiven Effekt, da sich die Zunahme der polymeren Triglyceride verringerte. Allerdings zeigt der Vergleich mit dem Rapsöl mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (HOLi), dass die protektive Wirkung des Zusatzes nicht die Stabilität ergibt, die mit dem veränderten Rapsöl erreichbar ist. Die Gehalte an polymeren Triglyceriden liegen nach 5 Tagen immer weit oberhalb der Werte für HOLi. Das heißt, nur der Zusatz von Antioxidantien zu einem Rapsöl ohne modifizierte Zusammensetzung reicht nicht aus, um eine für das Vorfrittieren erforderliche Langzeitstabilität bezüglich der Bildung von polymeren Triglyceriden zu erreichen, wenn man die bisher eingesetzten Fette als Maßstab nimmt (vergl. Abb. 4.25).

Den Einfluss der Zusätze zum Rapsöl auf den Parameter **Freie Fettsäuren**, bestimmt über die Säurezahl, der ebenfalls noch zur Bewertung der Frittierstabilität von Ölen herangezogen wird, zeigt Abb. 4.35.

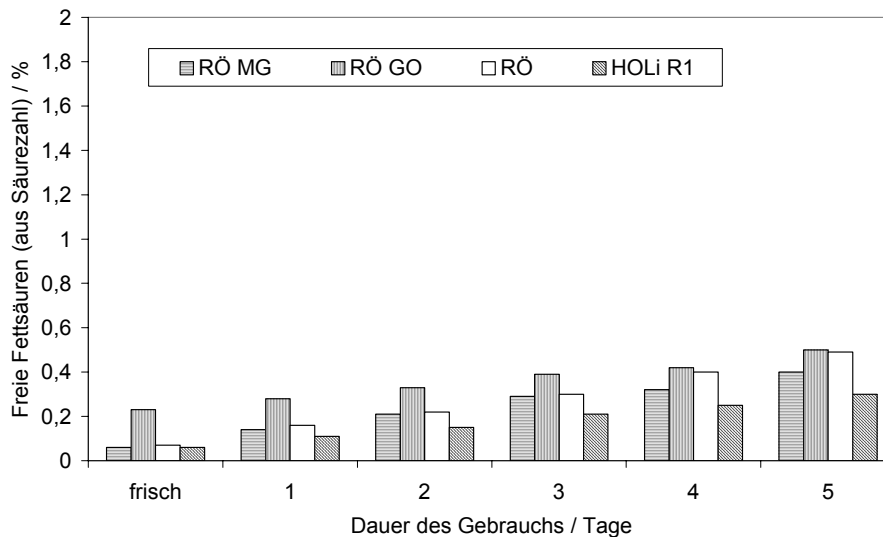


Abb. 4.35: Veränderungen des Gehalts an freien Fettsäuren (berechnet aus Säurezahl) bei Rapsölen mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Bei diesem Parameter ist nur ein geringer Einfluss der Zusätze zu erkennen. Auffällig ist, dass beim Zusatz von γ -Oryzanol die Säurezahl höher ist als beim Rapsöl ohne Zusätze, gerade auch beim frischen Öl. Der Anstieg der freien Fettsäuren ist dann aber etwas geringer. Trotzdem liegt der Wert nach 5 Tagen immer noch höher als das reine Rapsöl.

Der Zusatz der Monoglyceride hat für diesen Fettparameter keine negativen Auswirkungen verglichen mit dem Rapsöl ohne Zusätze. Allerdings ist auch hier das modifizierte Rapsöl (HOLi R1) deutlich besser, da es den geringsten Anstieg über die 5 Tage aufweist.

Ebenfalls nur geringe Auswirkungen haben die Zusätze auf die Bildung von **Malondialdehyd** im Rapsöl beim längeren Gebrauch zum Frittieren, wie Abb. 4.36 zeigt.

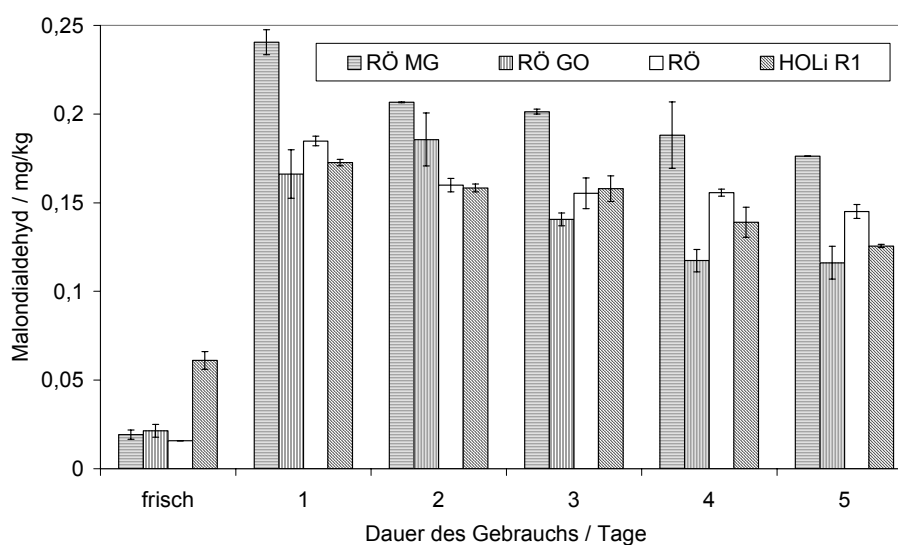


Abb. 4.36: Veränderungen des Gehalts an Malondialdehyd bei Rapsölen mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Der Zusatz von Monoglyceriden führt zu leicht erhöhten Malondialdehydgehalt, während der Zusatz des Antioxidants γ -Oryzanol nach 5 Tagen etwas geringere Gehalte verglichen mit dem Rapsöl ohne Zusätze ergibt. Insgesamt aber liegen die Werte im gleichen Bereich wie die in den vorherigen Abschnitten diskutierten Daten (Vergl. Abb. 4.28).

Den Einfluss der Zusätze auf weitere Parameter für die Bewertung der Fettqualität zeigt Abb. 4.37 bezüglich der **Grenzflächenspannungen**, die, wie bereits diskutiert, den Wärme- und Stoffübergang beim Frittieren beeinflussen (vergl. Abb. 4.30).

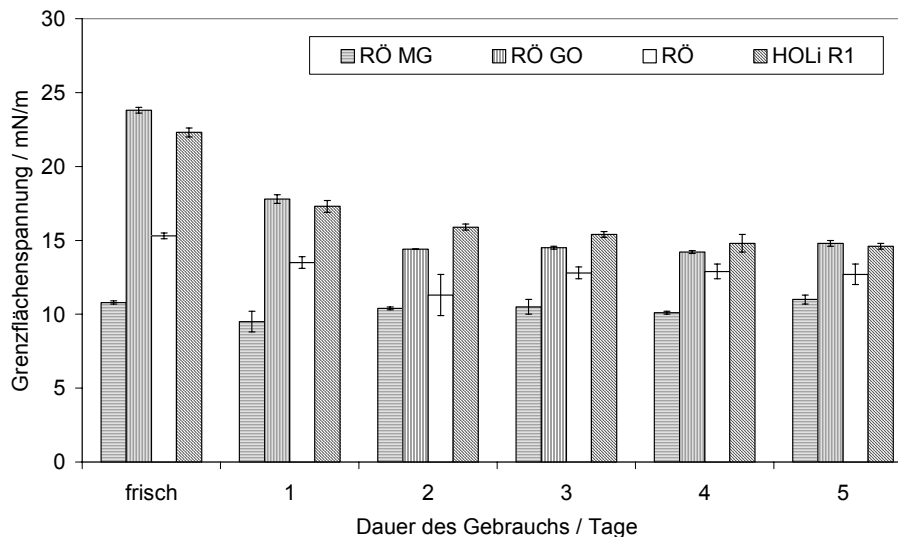


Abb. 4.37: Veränderungen der Grenzflächenspannungen bei Rapsölen mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Hier wird nun ein deutlicher Einfluss des Zusatzes von 0,5% Monoglyceriden (RÖ MG) auf die Eigenschaften des Öles deutlich. Dieses Öl weist bereits zu Beginn der Nutzung eine niedrige Grenzflächenspannung auf, da die Monoglyceride aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften diese deutlich senken. Interessanterweise wird die Grenzflächenspannung dieses Öls durch die im weiteren Verlauf gebildeten polaren Komponenten, deren Gehalt gegenüber dem frischen Öl um den Faktor 4 ansteigt (vergl. Abb. 4.33), praktisch nicht mehr beeinflusst, während alle anderen Öle eine Reduzierung der Grenzflächenspannung im Verlauf des längeren Gebrauchs zum Frittieren aufweisen. Das heißt, unter dem Aspekt der Wärme- und Stoffübergangsbedingungen beim Frittieren kann man bereits durch den Zusatz von 0,5% Monoglyceriden zum frischen Fett eine deutliche Vergleichmäßigung erreichen, da sich die Grenzflächeneigenschaften des Öls in diesem Falle während des Gebrauchs nicht praktisch mehr ändern.

Ebenfalls nur einen geringen Einfluss haben die Zusätze auf die **Farbänderung** des Rapsöls beim längeren Gebrauch zum Frittieren (Abb. 4.38). Im Prinzip liegen die Farbänderungen der Öle mit und ohne Zusätze im gleichen Bereich. Lediglich der Zusatz von γ -Oryzanol ergibt einen Verlauf, bei dem die Verfärbung des Öls etwas geringer ist als beim Rapsöl ohne Zusätze.

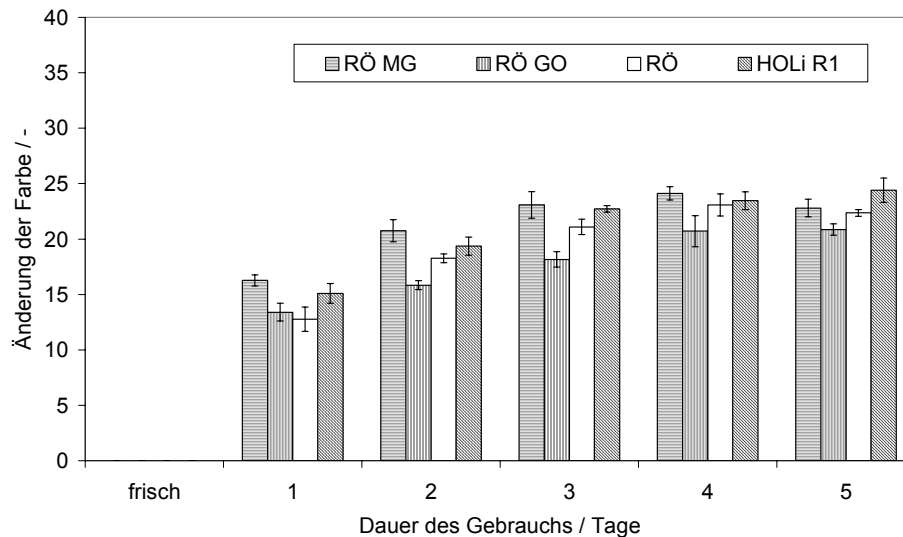


Abb. 4.38: Veränderungen der Farbe von Rapsölen mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Dauer des Gebrauchs zum Vorfrittieren

Teil II: Kontinuierlicher Zusatz von γ -Oryzanol

Wie aus den Ergebnissen der Untersuchungen zum einmaligen bzw. diskontinuierlichen Zusatz des Antioxidants γ -Oryzanol im Vergleich mit dem reinen Rapsöl (Teil I) hervorgeht, waren die Effekte dieser Zugabe, insbesondere hinsichtlich der wichtigen Parameter polare Anteile und Polymere Triglyceride, zwar erkennbar aber eher gering. Daher wurde nachfolgend untersucht, welchen Effekt eine kontinuierliche bzw. quasikontinuierliche Zugabe des Antioxidants auf die Veränderungen beim Frittieren hat. Eine solche Vorgehensweise entspricht eher den Bedingungen der Zugabe von Antioxidantien beim industriellen Frittieren. Da sich eine vollständig kontinuierliche Zugabe unter den Bedingungen des batchweisen Vorfrittierens im kleinen Maßstab nicht nachstellen ließ, wurde die Menge an γ -Oryzanol, wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, aufgeteilt und jeweils eine Teilmenge, verdünnt mit Rapsöl zur besseren Dosierbarkeit, stündlich dem Frittierbecken zugegeben. Auf diese Weise ließ sich eine quasikontinuierliche Dosierung realisieren. Diese Art der Dosierung wurde für die Rapsöle ohne (**RÖ GO K**) und mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (**HOLI R1 GO K**) untersucht.

Der Effekt dieser unterschiedlichen Dosierung auf die Eigenschaften der Frittieröle und insbesondere deren Änderung beim längeren Gebrauch zum Vorfrittieren wird nachfolgend anhand der wichtigsten Parameter diskutiert. Die Ergebnisübersicht befindet sich in den Anlagen 2.7 und 2.8.

Die Abb. 4.39 zeigt den Verlauf der Änderung der Polymeren Triglyceride und weiterer Parameter für das Rapsöl bei quasikontinuierlicher Zugabe von γ -Oryzanol.

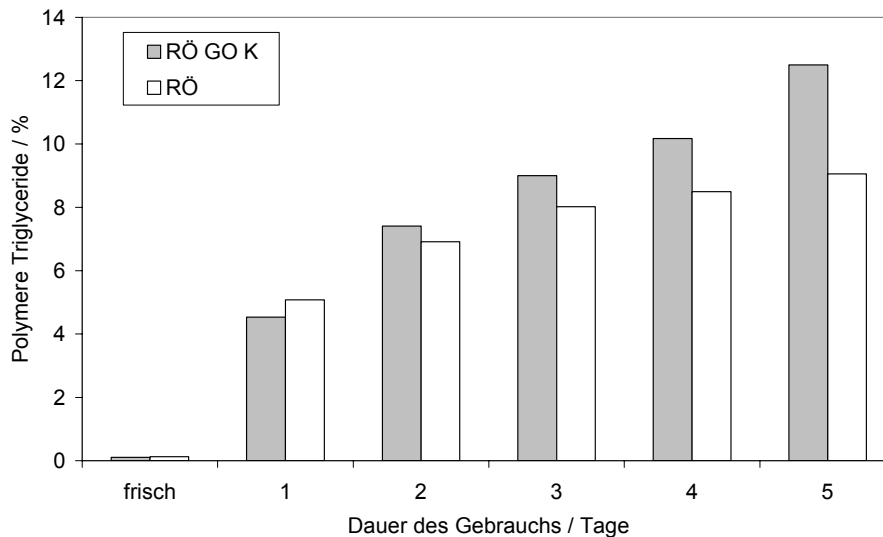


Abb. 4.39: Gehalt an Polymeren Triglyceriden in Rapsölen ohne (RÖ) und mit kontinuierlichem Zusatz von γ -Oryzanol bei längerem Gebrauch zum Vorfrittieren

Wie man aus der Abb. 4.39 entnehmen kann, ergibt die für die in den Versuchen eingesetzte Methode der quasikontinuierlichen Zugabe des γ -Oryzanol über die stündliche Zudosierung, verdünnt in dem Öl, keine Verbesserung der Stabilität des Rapsöls. Die Gehalte an Polymeren Triglyceriden steigen sogar noch etwas schneller an als im Rapsöl ohne Zusätze. Das gilt auch für den Parameter Polare Anteile, der in der Abb. 4.40 wieder im Vergleich zum Rapsöl ohne Zusätze gezeigt wird. Auch hier ist der Anstieg im Rapsöl mit quasikontinuierlicher Zugabe des γ -Oryzanol größer als im Öl ohne Zugabe.

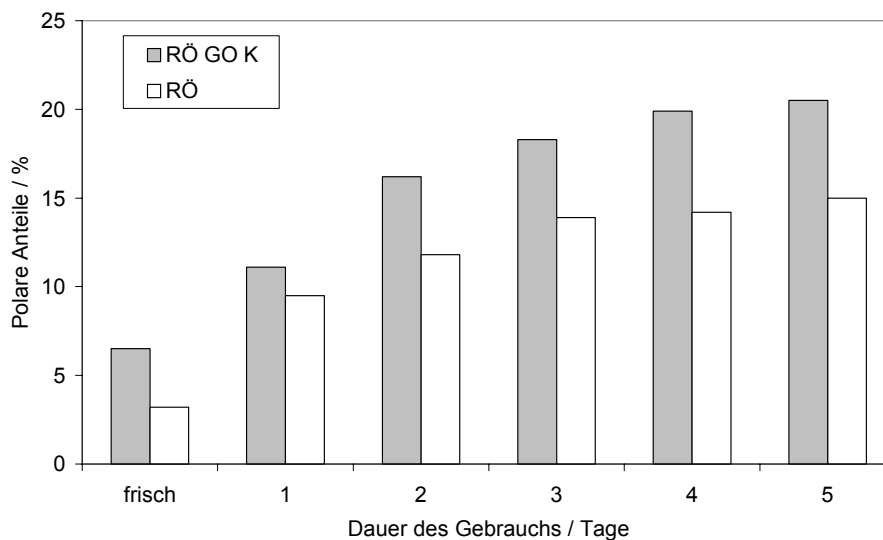


Abb. 4.40: Gehalt an polaren Anteilen in Rapsölen ohne (RÖ) und mit kontinuierlichem Zusatz von γ -Oryzanol bei längerem Gebrauch zum Vorfrittieren

Das heißt, die quasikontinuierliche Zudosierung des Antioxidants γ -Oryzanol zum Rapsöl beim batchweisen Vorfrittieren ergibt keine Verbesserung der Oxidationsstabilität des Öls bezüglich der wichtigsten Beurteilungsparameter, Polare Anteile und Polymere Triglyceride.

Auch für das hochsäurehaltige, raffinierte Rapsöl (HOLi R1) war bei dieser Art der Zudosierung des Antioxidants eine Verschlechterung der Stabilität gegenüber dem gleichen

Öl ohne Zusätze bezüglich der Parameter polymere Triglyceride (Abb. 4.41) sowie bezüglich der polaren Anteile (nicht dargestellt) zu erkennen.

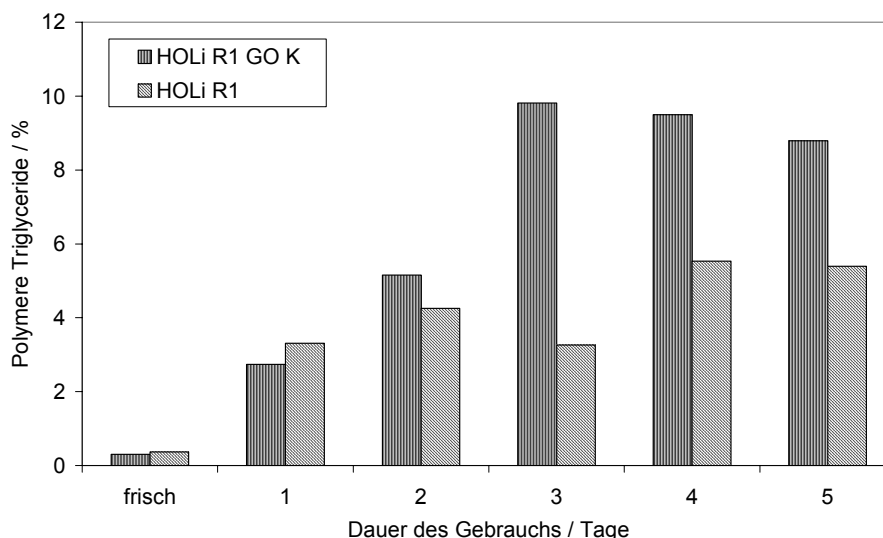


Abb. 4.41: Gehalt an Polymeren Triglyceriden in hochölsäurehaltigem, raffinierten Rapsöl ohne und mit kontinuierlichem Zusatz von γ -Oryzanol bei längerem Gebrauch zum Vorfrittieren

Es bleibt zusammenfassend festzustellen, dass die für die Versuche angewendete Methode der quasikontinuierlichen Zudosierung des γ -Oryzanol keine Verbesserung der Stabilität des Öls ergab. Eine Ursache dafür könnte in der Zugabeprozedur liegen. Die Lagerung der vorbereiteten Kunststofffläschchen mit der in Rapsöl gelösten stündlichen Zugabemenge im Wärmeschrank bei 50°C (vergl. Abschnitt 3.1) scheint zu einem schnelleren Verderb des Rapsöls beizutragen.

Zusätzlich zu den bisher im Abschnitt 4.2 diskutierten Fettkennzahlen, die allgemein für die Beschreibung der Veränderungen der Frittieröle bzw. -fette während der Nutzung zum Frittieren über einen längeren Zeitraum herangezogen werden, wurde auf Anregung des Projektbegleitenden Ausschusses auch der Gehalt an **trans-Fettsäuren** in den Fetten/Ölen gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die entsprechenden Messdaten für die frischen bzw. gebrauchten Fette/Öle zusammengestellt.

Tab. 4.10: Gehalte an trans-Fettsäuren in frischen und über einen längeren Zeitraum (5 Tage) für das Frittieren gebrauchten Fetten/Ölen (n.b. nicht bestimmt)

Öl/Fett	trans-Fettsäuren / %	
	frisch	gebraucht
Rapsöl	0,19	0,3
Rapsöl, Zusatz MG	0,34	0,3
HOLi NR	<0,05	0,2
HOLi R	<0,05	0,1
VF I (Palmolein)	1,15	n.b.
VF II (teilgehärtetes Fett)	n.b.	15,4

In den Rapsölen befinden sich erwartungsgemäß praktisch keine trans-Fettsäuren. Eine Zunahme der Gehalte nach 5 Tagen liegt im Bereich der Messgenauigkeit und kann daher vernachlässigt werden. Hingegen finden sich im Vergleichsfett II, dem teilgehärteten Fett, erhebliche Mengen an trans-Fettsäuren. Das heißt, die höhere Stabilität des Vergleichsfettes II im Vergleich zum Rapsöl wurde auf Kosten eines erheblichen Anstiegs des Gehaltes an

trans-Fettsäuren erkaufte. Auf der anderen Seite weisen die hochölsäurehaltigen Rapsöle (HOLi) bei vergleichbarer Stabilität, wie sie in diesem Abschnitt bereits nachgewiesen wurde, vernachlässigbare Gehalte an den unerwünschten trans-Fettsäuren und eine günstigere **Fettsäurezusammensetzung** auf. Diese ist abschließend noch einmal für das Fett aus den vorfrittierten **Pommes frites** nach 5 Tagen Nutzung des jeweiligen Frittiermediums in der Abb. 4.42 zusammengefasst.

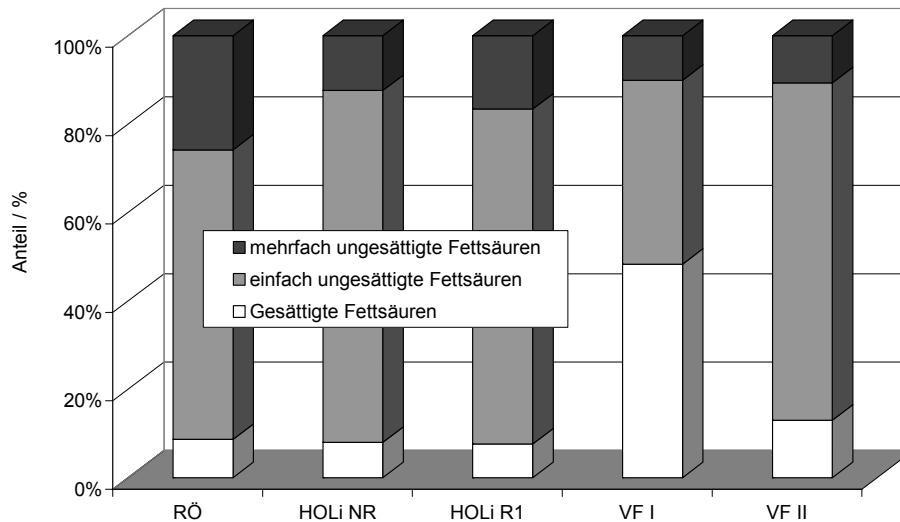


Abb. 4.42: Fettsäurezusammensetzung des Fettes aus vorfrittierten Pommes frites, wobei das Fett/Öl bereits 5 Tage für das Vorfrittieren genutzt wurde

Insbesondere ein Vergleich der Fettsäuremuster der Vergleichsfette, Palmolein (VF I) und teilgehärtetes Fett (VF II) mit dem als geeignet einzuschätzenden Rapsöl (HOLi R1) zeigt die ernährungsphysiologischen Vorteile der mit Rapsöl vorfrittierten Pommes frites. Dieses Fett weist den kleinsten Anteil an gesättigten Fettsäuren und den höchsten Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren auf. Werden die mit diesem Fett vorfrittierten Pommes frites anschließend nur noch im Backofen verzehrsfertig zubereitet, dann bleibt diese vorteilhafte Fettzusammensetzung bis zum Verzehr erhalten.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Veränderungen der Öle beim Vorfrittieren selber wurde auch die Lagerstabilität von mit diesen Ölen hergestellten Produkte getestet. Dazu wurden, wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, am Ende des 3. und des 5. Tages der Nutzung in dem Öl dünne Kartoffelscheiben zu Chips frittiert. Diese wurden nach dem Abkühlen in kaschierte Aluminiumbeutel mit Vakuum verschweißt und bei Raumtemperatur über 3 Monate gelagert. Die nach dieser Lagerung im Öl der Chips gemessenen Säurezahlen sind in der Abb. 4.43 für die unterschiedlichen Rapsöle dargestellt.

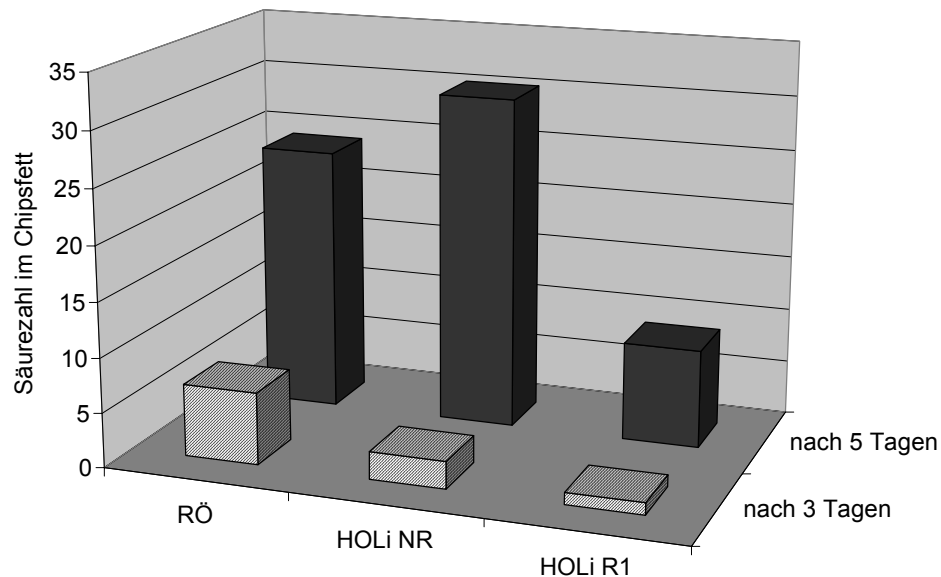


Abb. 4.43: Säurezahlen in Kartoffelchips, die in Rapsöl nach unterschiedlich langem Gebrauch zum Vorfrittieren (3 und 5 Tage) hergestellt und anschließend 3 Monate bei Raumtemperatur gelagert wurden

Bei allen 3 Ölen ist erwartungsgemäß eine deutliche Zunahme der Säurezahl zu erkennen, wenn das Öl zuvor länger im Gebrauch war. Diese fällt aber für die Öle sehr unterschiedlich aus. Die höchste Säurezahl wiesen die Chips auf, die über 5 Tage mit dem nicht raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl frittiert wurden. Dagegen ist bei dem raffinierten hochölsäurehaltigen Rapsöl (HOLI R1) die kleinste Säurezahl sowohl nach dem Gebrauch über 3 Tage als auch über 5 Tage zu erkennen. Insbesondere nach dem kürzeren Gebrauch ist bei diesem Öl praktisch kein Anstieg der Säurezahl während der dreimonatigen Lagerung zu erkennen, was ebenfalls für eine gute Eignung des Öls zum Vorfrittieren spricht.

4.3 Extrapolation der Fettveränderungen in der Batch-Friteuse auf das kontinuierliche Vorfrittieren

Beispiel Vergleichsfette

Entsprechend Abschnitt 3.5 wurde untersucht, wie sich die bei den Vorfrittierversuchen in der Batchfriteuse gefundenen Fettveränderungen (z.B. Bildung von polaren Komponenten im Fett) auf die Verhältnisse beim kontinuierlichen Vorfrittieren auswirken können. Das soll nachfolgend zunächst beispielhaft für den Parameter Polare Anteile bei den Vergleichsfetten erläutert werden.

In der Tab. 4.11 sind dazu die täglichen Nachfüllmengen an frischem Fett und die gemessenen Gehalte an Polaren Anteilen im Fett der Friteuse zum Abschluss des jeweiligen Tages zusammengefasst. Bei diesen Nachfüllmengen ist nicht nur der Austrag mit dem Produkt sondern auch die Probenahme aus dem Frittierfett für die Analytik enthalten.

Tab. 4.11: Tägliche Nachfüllmengen und Polare Anteile bei den Vergleichsfetten für die Untersuchungen zu den Fettveränderungen beim längeren Gebrauch für das Vorfrittieren

	VF I (Palmolein)		VF II (teilgehärtetes Fett)	
	Zugabe Fett / kg	Pol. Anteile / %	Zugabe Fett / kg	Pol. Anteile / %
<i>frisches Fett</i>		11,7%		3,4%
nach Tag 1	1,445	11,9%	1,598	7,9%
nach Tag 2	1,215	12,4%	1,330	10,7%
nach Tag 3	1,189	14,0%	1,275	11,4%
nach Tag 4	1,198	14,4%	1,370	12,3%
nach Tag 5		14,9%		13,0%

Basierend auf diesen Daten ist es unter Nutzung der Gleichung 3.19 in Abschnitt 3.5 möglich, die reale Bildungsrate der Polaren Anteile \dot{x}_{PA} in Prozent pro Tag unter Berücksichtigung des teilweisen Fettaustausches durch das tägliche Nachfüllen zu ermitteln. Dazu wurde, wie in Abb. 4.44 dargestellt, der gemessene Verlauf des Parameters Polare Anteile durch Anpassung der Bildungsrate und auch der Ausgangsgehalte im Fett optimal angenähert.

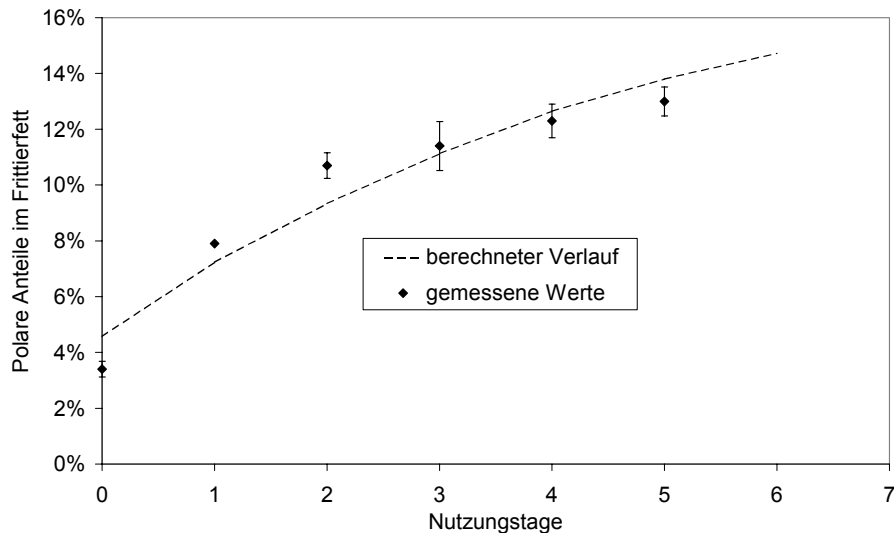


Abb. 4.44: Gemessener und berechneter Verlauf des Parameters Polare Anteile im VF II (teilgehärtetes Fett) beim längeren Gebrauch des Fettes zum Vorfrittieren

Man erkennt sehr gut die abnehmende Steigung der Veränderungen mit längerer Nutzungsdauer, obwohl die tägliche Bildungsrate \dot{x}_{PA} als konstant vorausgesetzt wurde (vergl. Abschnitt 3.5). Das ist auf den Einfluss der Fetterneuerung durch die tägliche Zugabe von Frischfett zurückzuführen. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je höher der Gehalt an den Polaren Anteilen im gebrauchten Fett und damit die Differenz zum Frischfett wird. Bei entsprechend langer Frittierdauer stellt sich ein Gleichgewichtszustand (steady-state) ein (Abb. 4.45), in dem die durch die Fettauffrischung hervorgerufene Reduzierung die Neubildung kompensiert. Der Gehalt an Polaren Anteilen in diesem Zustand lässt sich entsprechend Gleichung 3.20 ermitteln.

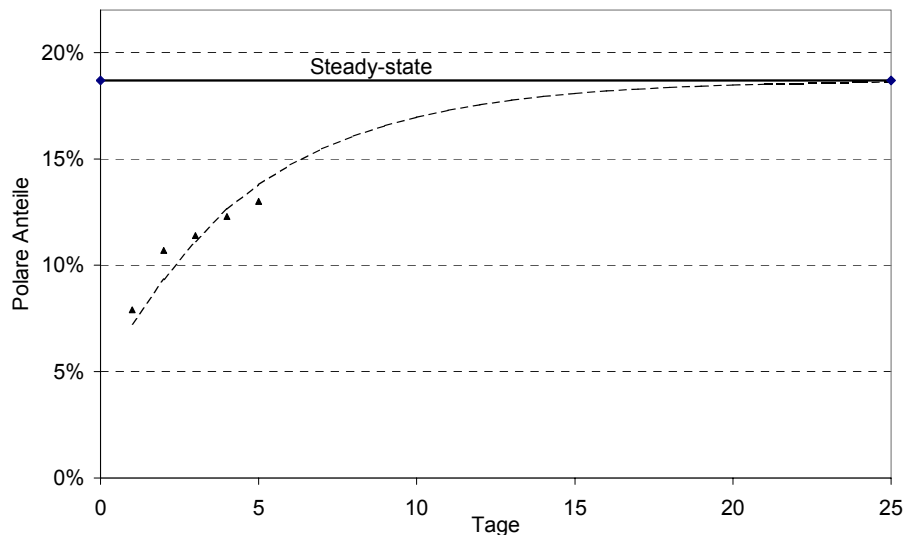


Abb. 4.45: Berechneter Verlauf des Parameters Polare Anteile im VF II (teilgehärtetes Fett) bei sehr langem Gebrauch des Fettes zum Vorfrittieren (Punkte geben gemessene Daten für die ersten 5 Tage an)

Analog zu den Verhältnissen in dem teilgehärteten Fett lassen sich auch die entsprechenden Daten für das Palmolein ermitteln. Die Ergebnisse für beide Vergleichsfette sind in der Tab. 4.12 aufgelistet.

Tab. 4.12: Kinetische Daten zur Beschreibung der Fettveränderungen bezüglich der Polaren Anteile in den Vergleichsfetten beim batchweisen Frittieren

Parameter	VF I (Palmolein)	VF II (teilgeh. Fett)
Bildungsrate im Fett / %/Tag	0,99	2,66
berechneter Anfangsgehalt / %	11,25	4,57
mittlere Austauschzeit / Tage	4,76	4,31
steady-state (zum Tagesende) / %	16,93	18,68

Die ermittelten Daten unterscheiden sich für beide Fette sehr stark. Das Palmolein hat eine deutlich geringere Bildungsrate im Fett, allerdings auch einen relativ hohen Anfangsgehalt an Polaren Anteilen, so dass mit dem Frischfett bereits ein hohes Niveau ständig zugegeben wird. Das teilgehärtete Fett hingegen hat einen geringeren Anfangsgehalt aber eine wesentlich höhere Neubildungsrate der Polaren Anteile. Bezogen auf den Steady-state (Gleichgewichtszustand) beim Frittieren in der Batch-Friteuse liegen daher die berechneten Gehalte bei beiden Fetten nicht sehr weit auseinander, obwohl sich die Bildungsraten selber erheblich unterscheiden.

In Abb. 4.46 sind für alle eingesetzten Fette bzw. Öle die entsprechenden Daten bezüglich Bildungsrate im Öl/Fett, berechneter Anfangsgehalt und extrapoliertes Steady-state für den Parameter Polare Anteile zusammengefasst.

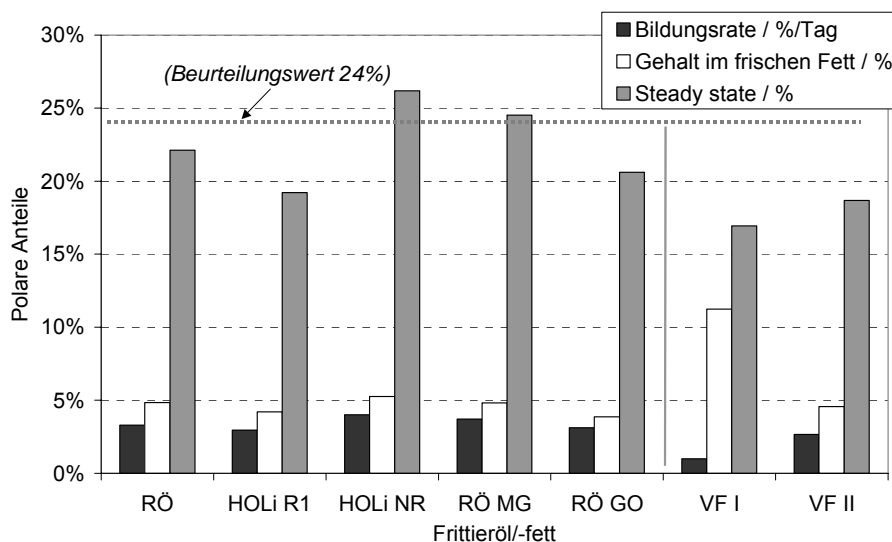


Abb. 4.46: Parameter zur verfahrenstechnischen Beschreibung des kontinuierlichen Frittierprozesses für die unterschiedlichen Rapsöle sowie die Vergleichsfette unter Berücksichtigung der Nachfüllmengen an frischem Öl/Fett für den Parameter Polare Anteile

Die täglichen Bildungsraten für Polare Anteile unter Berücksichtigung der Nachfüllmengen an frischem Öl/Fett sind bei den Rapsölen etwas größer als bei den Vergleichsfetten (VF). Das ist durch den größeren Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren in diesen Ölen bedingt. Allerdings ist auch zu erkennen, dass mit dem Einsatz eines in der Fettsäure-

zusammensetzung modifizierten Rapsöls (HOLi R1) niedrigere Bildungsraten erreichbar sind, die mit denen des teilgehärteten Fettes vergleichbar sind. Allerdings wird auch deutlich, dass das Palmolein (VF I) mit dem sehr hohen Anteil an gesättigten Fettsäuren (vergl. Tab. 3.1 im Abschnitt 3.1) die geringste tägliche Neubildungsrate an Polaren Anteilen aufweist. Auf der anderen Seite hat dieses Fett, wie bereits diskutiert, einen sehr hohen Anfangsgehalt, so dass der Gehalt an Polaren Anteilen im Steady-state bei diesem Fett noch relativ hoch ist. Das beste Rapsöl (HOLi R1) besitzt einen berechneten Steady-state der vergleichbar mit dem des teilgehärteten Fettes ist. Damit wird die Eignung dieses Öls nochmals unterstrichen. Zudem ist anzumerken, dass der Gehalt an polaren Anteilen im Steady-state bei den meisten Ölen unterhalb des Beurteilungswertes von 24% liegt. Das gilt natürlich insbesondere für das HOLi R1 mit ca. 19%. Der Einsatz von nichtraffiniertem HOLi bzw. der Zusatz von Monoglyceriden zu dem Rapsöl führt hingegen zu einem sehr hohen Steady-state, der sogar oberhalb des Beurteilungswertes von 24% liegen würde. Das heißt, ein solches Öl ist nicht für das kontinuierliche Vorfrittieren geeignet.

Die Verhältnisse bezüglich des anderen Parameters, für den ein Beurteilungswert vorliegt, dem Gehalt an polymeren Triglyceriden, zeigt die Abb. 4.47.

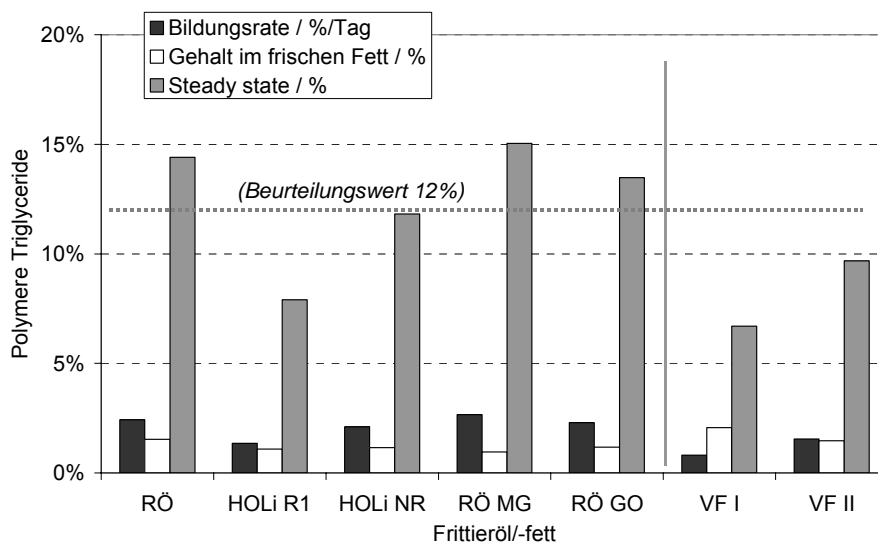


Abb. 4.47: Parameter zur verfahrenstechnischen Beschreibung des kontinuierlichen Frittierprozesses für die unterschiedlichen Rapsöle sowie die Vergleichsfette unter Berücksichtigung der Nachfüllmengen an frischem Öl/Fett für den Parameter Polymere Triglyceride

Bei diesem Parameter erkennt man sofort, dass das raffinierte HOLi voll in dem Bereich der Daten der Vergleichsfette bezüglich Bildungsrate und Gehalt an Polymeren Triglyceriden im Steady-state liegt, was dessen Eignung für das Vorfrittieren nochmals veranschaulicht. Auf der anderen Seite führen alle Rapsöle ohne modifizierte Fettsäurezusammensetzung zu einem sehr hohen Gehalt im Steady-state, der den Beurteilungswert für diesen Parameter zum Teil deutlich überschreitet.

Basierend auf den für die **Polaren Anteile** berechneten Daten bezüglich Bildungsrate und Anfangsgehalt wurde für die Vergleichsfette und das beste Rapsöl (HOLi R1) die Lage des **Steady-state für unterschiedliche Austauschzeiten** des Friteuseninhaltes theoretisch entsprechend Gleichung 3.20 berechnet (Abb. 4.48).

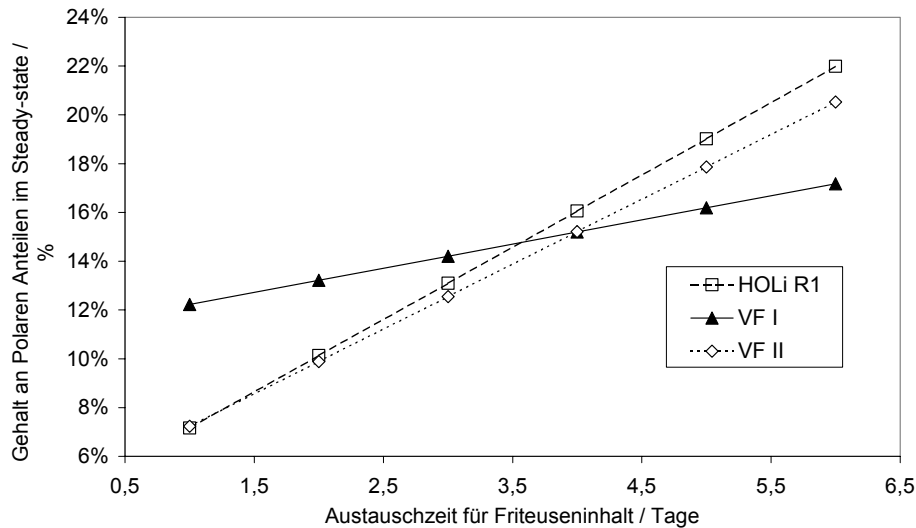


Abb. 4.48: Berechnete Lage des Steady-state für den Gehalt an polaren Anteilen für unterschiedliche Austauschzeiten des Friteuseninhaltes bei verschiedenen Ölen/Fetten

Es zeigt sich eine sehr unterschiedliche Abhängigkeit des Gehaltes an Polaren Anteilen im Steady-state von der Austauschzeit. Mit längerer Austauschzeit verschiebt sich die Lage des Steady-state hin zu höheren Gehalten, da bei diesen längeren Austauschzeiten entsprechend prozentual weniger frisches Fett/Öl nachgefüllt wird. Es wird aber auch ersichtlich, dass sich die Fette/Öle sehr verschieden verhalten. Das Vergleichsfett I (Palmolein) hat, wie bereits diskutiert, einen höheren Gehalt an Polaren Anteilen im frischen Fett und einen geringeren Anstieg (Bildungsrate). Somit ist dieses Fett besonders dann geeignet, wenn die Austauschrate sehr gering ist. Das trifft insbesondere für das Frittieren von Produkten mit einer sehr geringen Fettaufnahme zu. Auf der anderen Seite ist gerade bei sehr geringen Austauschraten, d.h. großer Produktdurchsatz mit hoher Fettaufnahme, das raffinierte, hochölsäurehaltige Rapsöl sehr gut geeignet, da dessen berechneter Gehalt im Steady-state unter diesen Bedingungen deutlich geringer ist, als der des Palmoleins.

Damit wird auch klar, dass die geeignete Auswahl eines Öles zum Vorfrittieren neben dessen Stabilitätsparametern, die über die oben genannten Kennwerte friteusenunabhängig verallgemeinert werden können, auch die konkreten Prozessbedingungen berücksichtigt werden müssen.

5 Zusammenfassung

Dem Frittierfett bzw. -öl kommt sowohl hinsichtlich der Qualität frittierte Produkte als auch in Bezug auf den Frittierprozess selber eine große Bedeutung zu. Aus technologischen Gründen werden für das Frittieren thermisch stabile Fette (z.B. Palmolein) mit verlangsamter Fettoxidation, die einen hohen Anteil gesättigter bzw. nur einfach ungesättigter Fettsäuren enthalten, bevorzugt. Auf der anderen Seite ist es aus ernährungsphysiologischer Sicht günstiger, in dem mit frittierten Produkten aufgenommenen Fett den Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren, z.B. durch den Einsatz von Rapsöl, zu erhöhen. Die Adaption von Rapsöl an den Vorfrittierprozess bzw. auch dessen Anpassung an das Rapsöl erfordern allerdings genaue Kenntnisse zur gezielten Veränderung der Grenzflächeneigenschaften des Fettes/Öles und der Produktoberfläche, so dass Stoffaustausch (gesteuerter Übergang einzelner Komponenten in das Produkt) und der Wärmeübergang optimiert werden können. Bisher allerdings ist die Frage der Verteilung von einzelnen Fettkomponenten bis hin zu den Fettsäuren zwischen Produkt und Frittierfett/-öl sowie den Möglichkeiten zur Beeinflussung der Verteilung noch weitgehend ungeklärt.

Ziel des Projektes war es daher, die Grundlagen für die Herstellung von vorfrittierten Produkten, wie z.B. Pommes frites, mit ernährungsphysiologisch günstigerer Fettsäurezusammensetzung durch eine zielgerichtete Beeinflussung der Austauschprozesse an der Grenzfläche zwischen Produkt und Frittierfett bzw. -öl zu erarbeiten. Als Frittieröle werden Rapsöle eingesetzt, da Rapsöl natürlicherweise eine besonders günstige Fettsäurezusammensetzung aufweist. Diese Öle werden mit bisher eingesetzten teilgehärtetem Pflanzenfett und Palmolein (Vergleichsfette) verglichen. In Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde die Auswahl der Rapsöle für das Vorfrittieren der aktuellen Entwicklung im Bereich Rapsöle angepasst und eine Raps-Neuzüchtung mit einem höheren Anteil an Ölsäure und geringerem Anteil an Linolensäure (HOLI) in die Untersuchungen einbezogen. Derartige Rapsöle, die inzwischen auch kommerziell verfügbar sind, sollen günstigere technologische Eigenschaften bezüglich Frittierstabilität besitzen und werden auch für die Anwendung beim Frittieren empfohlen. Allerdings existieren bisher noch keine Daten zur Stabilität bei der Nutzung dieser Öle zum Vorfrittieren von Pommes frites über einen längeren Zeitraum unter industriellen Bedingungen, z.B. hinsichtlich Produkt/Öl-Verhältnis. Daher wurden hochölsäurehaltige Rapsöle als Raffinat und in nicht raffinierte Form eingesetzt. Darüber hinaus wurden auch Zusätze zum Rapsöl unter dem Aspekt der Verbesserung der Stabilität bzw. zur Steuerung der Grenzflächeneigenschaften des Öls beim längeren Gebrauch zum Vorfrittieren in die Arbeiten berücksichtigt.

Zunächst wurden für die Vergleichsfette und die unterschiedlichen Rapsöle die Möglichkeiten zur **Beeinflussung des Stoffübergangs** beim Vorfrittieren durch ein Coaten der Produktoberfläche mit grenzflächenaktiven Substanzen, durch Zusätze zum Frittierfett und /oder durch eine Vortrocknung vor dem Vorfrittieren untersucht. Als grenzflächenaktive Substanzen wurden Monoglyceride und Lecithin (nur Coating) eingesetzt. Die Vortrocknung führt zu einem veränderten Wasser/Fett-Verhältnis in vorfrittierten Pommes frites gegenüber den nicht vorgetrockneten Stäbchen, wobei aber die Fettaufnahme bezogen auf fettfreie Trockensubstanz ähnlich ist. Keinen Einfluss auf die Fettaufnahme beim Frittieren hat der Zusatz von 5% Monoglyceriden zum Frittieröl bzw. -fett trotz einer deutlich geringeren Grenzflächenspannung des Öles(/Fettes gegenüber Wasser. Das Coating mit Lecithin bzw. auch mit Monoglyceriden zur Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften der Kartoffelstäbchen vor dem Vorfrittieren ergibt eine etwas höhere Fettaufnahme verglichen mit den nicht gecoateten Stäbchen beim Frittieren mit Rapsöl. Bezüglich der Verteilung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren ist kein Einfluss der Vorbehandlung (Coating, Vortrocknung) nachweisbar. Bei den Tocopherolen konnte eine leichte Veränderung der Verteilung zwischen Frittieröl und Produkt durch das Coating mit Lecithin nachgewiesen werden.

Es konnte keine signifikante Beeinflussung des **Temperaturverlaufs** im Inneren des Stäbchens beim Vorfrittieren durch veränderte Grenzflächeneigenschaften des Frittiermediums

aufgrund des Zusatzes von Monoglyceriden nachgewiesen werden. Eine Erklärung dafür könnten die besonderen Bedingungen beim Vorfrittieren sein. Da bei diesem Prozess die Kartoffelstäbchen sehr viel Wasser gerade auch aus den äußeren Schichten abgeben, kann davon ausgegangen werden, dass während dieser Zeit der überwiegende Anteil der übertragenen Wärme für die Verdampfung genutzt wird und der Temperaturanstieg im Inneren durch die Wärmeleitung nur in geringem Maße von den Öleigenschaften beeinflusst wird.

Die **Untersuchungen zur Fettoxidation** beim längeren Gebrauch der **Vergleichsfette** für das Vorfrittieren als Maßstab für die nachfolgende Bewertung der Eignung der Rapsöle zeigten signifikante Unterschiede zwischen den beiden Fetten (Palmolein und teilgehärtetes Fett). Unter den Bedingungen des Vorfrittierens kommt es bei beiden Fetten zu einer Hydrolyse der Triglyceride, wobei der Anstieg der freien Fettsäuren beim Palmolein deutlich größer war als bei teilgehärtetem Fett. Die Zusammensetzung der entstehenden freien Fettsäuren entspricht weitgehend dem Muster, wie es für die an den Triglyceriden gebundenen Fettsäuren gemessen wurde. Bezüglich der beiden wichtigsten Parameter zur Bewertung der Veränderungen bei Frittierfetten, den Gehalten an Polaren Anteilen und polymeren Triglyceriden, war bei beiden Fetten erwartungsgemäß ein Anstieg zu erkennen. Das Palmolein hatte allerdings durch den hohen Diglycerid-Gehalt einen höheren Anfangswert für den Parameter Polare Anteile, dafür war die tägliche Neubildung bei diesem Fett geringer.

Basierend auf den für die ersten 5 Tage ermittelten Verlauf der Bewertungsparameter wurde eine **mathematische Modellierung** der Parameterveränderungen als Basis für eine Extrapolation über einen längeren Nutzungszeitraum auf der Grundlage einer Massenbilanz des Friteuseninhalts unter Berücksichtigung der täglichen Austauschrate an Fett bzw. Öl durchgeführt. Die gute Übereinstimmung der Anpassung der auf diese Weise berechneten Werte mit dem gemessenen Verlauf bestätigte diese Vorgehensweise. Es lässt sich nachweisen, dass nach längerem Gebrauch des Fettes/Öles ein Gleichgewichtszustand (Steady-state), z.B. bezüglich des Gehalts an Polymeren Triglyceriden, in der Friteuse erreicht wird. Die Anwendung einer solchen Extrapolation auf die an den Vergleichsfetten gemessenen Daten zeigte, dass bei diesen Fetten die amtlichen Beurteilungswerte für die jeweiligen Gehalte, 24% polare Anteile bzw. 12% Polymere Triglyceride, nicht erreicht werden.

Beim Einsatz des **Rapsöls** ohne modifizierte Fettsäurezusammensetzung war erwartungsgemäß ein schnellerer Anstieg dieser Parameter aufgrund des höheren Gehalts an mehrfach ungesättigten Fettsäuren zu verzeichnen. Im extrapolierten Gleichgewichtszustand nach sehr langem Gebrauch würde dieses Öl über den Beurteilungswerten liegen. Hingegen wies das raffinierte hochölsäurehaltige Rapsöl mit einem geringeren Linolensäuregehalt eine sehr gute Stabilität auf, die bezüglich der Bildung von Polymeren Triglyceriden besser als die des teilgehärteten Fettes war. Auch die Extrapolation der Parameter für den Gleichgewichtszustand bewies die gute Eignung, da bei diesem Öl die kritischen Werte nicht erreicht werden. Hingegen war das in den Untersuchungen eingesetzte nicht raffinierte Rapsöl mit vergleichbarer Fettsäurezusammensetzung weniger oxidationsstabil. Das heißt, bei diesem Öl stiegen die entsprechenden Gehalte schneller an. Andere Untersuchungen hingegen fanden für kaltgepresste nicht raffinierte Rapsöle sogar bessere Oxidationsstabilitäten als für die entsprechenden raffinierten Öle. Eine Ursache für den schnelleren Anstieg in dem für die Untersuchungen verwendeten Öl könnte der höhere Gehalt an Chlorophyll gewesen sein. Eine pro-oxidative Wirkung von Chlorophyll ist in der Literatur beschrieben

Der Zusatz des Antioxidant γ -Oryzanol zum Rapsöl mit dem höheren Gehalten an Linolensäure vor dem Frittieren führte unter den Bedingungen des Vorfrittierens nur zu einer geringen Verbesserung der Stabilität bezüglich der beiden wesentlichen Parameter. Es wird aber nicht die gleiche Verzögerung der Bildung von polaren Komponenten und polymeren Triglyceriden wie beim hochölsäurehaltigen Rapsöl erreicht. Die Zugabe einer geringen Menge an Monoglyceriden zum nicht modifizierten Rapsöl (0,5%) ergibt gleich zu Beginn der Nutzung eine geringere Grenzflächenspannung des Öls, die sich während des Gebrauchs nicht mehr ändert. Damit unterscheidet sich ein solches Öl von anderen zum Frittieren

genutzten Ölen/Fetten, deren Grenzflächenspannung mit zunehmendem Gebrauch immer niedriger wird. Allerdings sind die Auswirkungen der Zugabe auf die Produktqualität praktisch vernachlässigbar und die Stabilität des Öls wird durch den Zusatz eher negativ beeinflusst.

Die ebenfalls erprobte quasikontinuierliche Zudosierung von γ -Oryzanol beim batchweisen Vorfrittieren anstelle der einmaligen Zugabe vor dem Frittieren soll eine bessere Verfügbarkeit des Antioxidants über die Frittierdauer realisieren. Die gemessenen Daten bezüglich der Parameter, Polare Anteile und Polymere Triglyceride, zeigten keine weitere Verbesserung der Oxidationsstabilität der entsprechenden Rapsöle beim längeren Gebrauch zum Vorfrittieren.

Wie oben beschrieben, wurden im Rahmen des Projektes friteusenunabhängige kinetische Kennwerte für die mathematische Beschreibung der Fettveränderungen unter Berücksichtigung der jeweiligen Nachfüllrate herausgearbeitet und getestet. Auf der Basis dieser Kennwerte kann der Gleichgewichtszustand bezüglich der Fettparameter für die jeweilige Friteuse berechnet werden. Darüber hinaus wird anhand von Beispielrechnungen im Bericht auch gezeigt, wie geeignete Prozessbedingungen für den Einsatz in industriellen Frittieranlagen in Abhängigkeit von der individuellen Bildungskinetik des betreffenden Öles bzw. Fettes bestimmbar sind.

Betrachtet man die Fettsäurezusammensetzung der mit den unterschiedlichen Ölen/Fetten vorfrittierten Pommes frites ist ein deutlicher Einfluss zu erkennen. Wird das stabile hochölsäurehaltige Rapsöl zum Vorfrittieren eingesetzt, haben die Pommes frites einen dem Öl entsprechenden Linolensäuregehalt (C18:3) von ca. 2,5% und einen Gesamtanteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren von ca. 16%. Diese Gehalte waren in den vorfrittierten Pommes frites auch nach 5 Tagen Nutzung des Öls zum Vorfrittieren noch nachweisbar. Der Anteil an gesättigten Fettsäuren hingegen liegt nur bei ca. 8%. Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der Zusammensetzung von in Palmolein vorfrittierten Pommes frites mit einem Anteil an gesättigten Fettsäuren von mehr als 40% und vernachlässigbaren Anteilen an Linolensäure, dann ist aus ernährungsphysiologischer Sicht der Einsatz des hochölsäurehaltigen Rapsöls bei ähnlicher Stabilität zum Vorfrittieren als sehr sinnvoll einzuschätzen. Noch gravierender aus ernährungsphysiologischer Sicht ist der Vergleich mit dem teilgehärteten Fett, dessen Anteile an gesättigten und mehrfach ungesättigten Fettsäuren dem hochölsäurehaltigen Rapsöl relativ nahe kommen und dessen Stabilität beim Frittieren nicht besser als die des hochölsäurehaltigen Rapsöls war. In den mit diesem Fett vorfrittierten Pommes frites wurde ein trans-Fettsäuregehalt von fast 15% bezogen auf das Gesamtfett gefunden, was ernährungsphysiologisch noch ungünstiger ist.

Diese diskutierten ernährungsphysiologischen Vorteile von in modifiziertem Rapsöl vorfrittierten Pommes frites hinsichtlich der Fettsäurezusammensetzung kommen insbesondere dann zum Tragen, wenn die verzehrfertige Zubereitung im Backofen anstelle der Friteuse erfolgt. Bei dieser Art der Zubereitung, deren Bedeutung gerade im Haushaltsbereich immer mehr zunimmt, wird die günstige Fettsäurezusammensetzung bis zum Verzehr durch den Verbraucher erhalten. Zudem haben die im Backofen fertig zubereiteten Produkte sogar noch einen etwas geringeren Endfettgehalt verglichen mit der Zubereitung in der Friteuse.

6 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsvorhabens für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

6.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens angestrebten Ergebnisse sind den Fachgebieten 5 (Lebensmittel-, Bio-, Gentechnik) sowie 9 (Produktion) zuzuordnen. Bezüglich der Einordnung in Wirtschaftszweige ist das Ernährungsgewerbe relevant.

6.2. Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

In Deutschland werden pro Jahr ca. 150.000 t gehärtete Fette bzw. ungehärtete Fette ausländischer Produktion für das industrielle Frittieren eingesetzt. Gelingt es, die technologische Eignung eines Rapsöls beim Vorfrittieren vergleichbar mit der herkömmlicher Fette/Öle zu gestalten, liegen bei der Verwendung von Rapsöl und Rapsölmischungen große ernährungsphysiologische Vorteile hinsichtlich der Fettsäurezusammensetzung im vorfrittierten Produkt vor, die entsprechend kommuniziert werden können. Der verstärkte Verzehr von Produkten mit dieser optimierten Fettsäurezusammensetzung trägt auch zur Senkung der volkswirtschaftlichen Gesundheitskosten durch ernährungsbedingte Herz-Kreislauf-Krankheiten bei. Durch das Projekt werden neue Anwendungsmöglichkeiten für Rapsöle aufgezeigt, die zu einer entsprechenden Absatzsteigerung für die einheimischen Ölmühlen führen dürften.

Allein in Deutschland wurden im Jahre 2002 ca. 360.000 t tiefgekühlte Kartoffelerzeugnisse, davon 260.000 t vorfrittierte Pommes frites, hergestellt. Bei einem Abgabepreis von ca. 0,60 €/kg für vorfrittierte Pommes frites resultiert daraus ein Umsatz von ca. 160 Mill. €. Setzt man den mittleren Fettanteil vorfritrierter Pommes frites mit ca. 5% an, so ergibt das einen Umfang von ca. 14 Mill. Liter Fett/Öl, die nur mit den Pommes frites verkauft werden. Bei einem Preis von ca. 0,55 €/kg für Palmfett und ca. 0,60 €/kg für Rapsöl und einem sehr hoch angesetzten Mehrverbrauch von ca. 30% durch die geringere Stabilität von Rapsöl wären das weniger als 0,02 €/kg an Mehrkosten, denen aber ein erheblicher gesundheitlicher Mehrwert der Produkte gegenübersteht.

Mit ca. 66% des in Deutschland produzierten Speiseöls ist Rapsöl ein wesentlicher Wirtschaftsfaktor, der sowohl den Anbau (ca. 10% der gesamten Ackerfläche in Deutschland) als auch die einheimische Ölmühlenindustrie betrifft. Mit der Erweiterung des Einsatzes von Rapsöl auf das industrielle Vorfrittieren wird damit ein Beitrag zur Stärkung der einheimischen Wirtschaft geleistet, wobei der Ersatz des importierten Palmöls durch angepasste Rapsölgemische ein wesentlicher Gesichtspunkt ist. Die Verringerung des Verbrauchs an Palmfett hat zudem positive globale Effekte, da die in den letzten Jahrzehnten sprunghaft gestiegene Nachfrage zu einer Abholzung des Regenwaldes in den Anbaugebieten führt.

Da außerdem ein erheblicher Anteil des in Deutschland hergestellten Rapsöls exportiert wird, kann durch das im Vorhaben generierte know how die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Ölindustrie im internationalen Maßstab verbessert werden.

Davon profitieren in erster Linie die klein- und mittelständischen Unternehmen der Speiseölindustrie, da diese vor allem durch neue und innovative Produkte ihre Marktposition behaupten können.

7 Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem Projekt haben unmittelbare Auswirkungen auf die Unternehmen des beteiligten Industrieverbandes (Verband Deutscher Ölmühlen). Wie im Antrag dargestellt, werden durch das Vorhaben die Grundlagen für die Erschließung neuer Märkte für den Absatz einheimischer Rapsöle erarbeitet. Es ist daher zu erwarten, dass die Ergebnisse sehr kurzfristig in neue bzw. verbesserte Produkte zum Frittieren mit entsprechenden Spezifikationen, z.B. hinsichtlich Frittieretemperatur, umgesetzt werden können.

Für eine zeitnahe Information der Interessenten werden die aktuellen Ergebnisse auf den regelmäßig einberufenen Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses vorgestellt und diskutiert. Die Projektergebnisse werden ebenfalls in einschlägigen deutschsprachigen und internationalen Fachzeitschriften publiziert sowie auf Tagungen (z.B. Frittier-Symposien) vorgestellt. Darüber hinaus wird eine enge Zusammenarbeit mit der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft angestrebt, so dass auch über diese Organisation die Forschungsergebnisse verbreitet werden.

Seitens der Forschungsstelle wird die Umsetzung durch Beratung und Mitwirkung bei der Überführung unterstützt.

8 Literatur

1. Andrikopoulos, N.K.; Kalogeropoulos, N.; Falirea, A.; Barbagianni, M.N. (2002) Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes, *International Journal of Food Science & Technology* 37, 177-190
2. Aro, A.; Valsta, L. M. (1993) Effects of rapeseed oil and sunflower oil on serum lipoproteins in healthy subjects, *First international symposium on rapeseed oil in human nutrition*, Stockholm, 1992, Vortrag
3. Autorenkollektiv (2000) DGF Einheitsmethoden, Abteilung C, Fette, Stuttgart: Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.
4. Badertscher, E. (1996) Preparation of potato crisps and chips, Vevey: Nestec S.A., Patent US 5891494
5. Baumann, B.; Escher, F. (1995) Mass and heat transfer during deep-fat frying of potato slices. I. Rate of drying and oil uptake, *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 28 (4) 395-403
6. Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P. (2001) *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag
7. Billek, G. (1992) Die Veränderungen von Nahrungsfetten bei höheren Temperaturen, *Fat Science Technology* 94 (5) 161-172
8. Blumenthal, M.M. (1991): A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying, *Food Technology* 45 (2) 68-71
9. Brinkmann, B. (1993) Raffiniertes zum Fritieren, *Süßwaren* 37 (3) 10-12
10. Che-Man, Y.B.; Liu, J.L.; Jamilah, B.; Abdul-Rahman, R. (1999) Quality changes of refined-bleached-deodorized palm olein, soybean oil and their blends during deep-fat frying, *Journal of Food Lipids* 6 (3) 181-193
11. Coors, U. (1991) Anwendung des Tocopherolmusters zur Erkennung von Fett- und Ölvermischungen, *Fett: Wissenschaft und Technologie* 93 (13) 519-526
12. Cuesta, C.; Sanchez-Muniz, F.J. (1998) Quality control during repeated fryings, *Grasas y Aceites* 49 (3/4) 310-318
13. Cuesta, C.; Sanchez-Muniz, F.J.; Garrido-Polonio, C.; Lopez-Varela, S.; Arroyo, R. (1993) Thermoxidative and hydrolytic changes in sunflower oil used in fryings with a fast turnover of fresh oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70 (11) 1069-1073
14. D-A-CH-Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr (2000) Umschau/Braus-Verlag
15. Dana, D.; Blumenthal, M.M.; Saguy, I.S. (2003) The protective role of water injection on oil quality in deep fat frying conditions, *European Food Research and Technology* 217 (2) 104-109
16. Dixon, M.D.; Hammond, E.G. (1984) The Flavor Intensity of Some Carbonyl Compounds Important in Oxidized Fats, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (9) 1452-1456
17. Dobarganes, C.; Marquez-Ruiz, G.; Velasco, J. (2000) Interactions between fat and food during deep-frying, *European Journal of Lipid Science and Technology* 102 (8-9)
18. Eskin, N.A.M.; McDonald, B.E.; Przybylski, R.; Malcolmson, L.J.; Scarth, R.; Mag, T.; Ward, K.; Adolph, D. (1994) Canola Oil, In: Hui, Y.H. (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 2, 1-96, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
19. Esterbauer, H. (1993) Cytotoxicity and genotoxicity of lipid-oxidation products, *American Journal of Clinical Nutrition* 57 (5 Supp.) 779S-786S
20. Fan, Z. (2003) Non-hydrogenated canola oil for food applications, Cargill, DE: Cargill Inc., Patent US 2003/0140373
21. Franke, K. (2002) A modified fictitious heat flow method for numerical calculation of food freezing processes, *Chemical Engineering and Technology* 25 (9) 279-283
22. Franke, K.; Kießling, M.; Reimerdes, E.H.; Sell, M. (2005) Importance of frying fat and frying equipment conception on the acrylamide contents in fried products, In: BLL, FEI (Ed.), *Development of New Technologies to Minimize Acrylamide in Food*, pp 35-44, Bonn
23. Frankel, E.N. (1998) *Lipid Oxidation*, Dundee, Oily Press
24. Frega, N.; Mozzon, M.; Lercker, G. (1999) Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (76) 325-329
25. Garayo, J.; Moreira, R. (2003) Vacuum frying of potato chips, *Journal of Food Engineering* 55 (2) 181-191
26. Gere, A. (1982) Studies of the changes in edible fats during heating and frying, *Die Nahrung* 26 (10) 923-932
27. Gertz, Ch. (1986) Chromatographische Methoden bei der Untersuchung von Frittierfetten, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 88 (12) 475-480

28. Gertz, C. (1996) trans-Fettsäuren in Lebensmitteln, Lebensmittelchemie und Gerichtliche Chemie 50 50-52
29. Gertz, C. (2002) Was passiert in der Pfanne und in der Friteuse - Chemie und Physik des Frittierens, Hagen, Workshop „Frittieren-Backen-Braten“
30. Gertz, C. (2003) Verwendung von Wasser-in-Öl-Emulsion zur Stabilisierung von Brat- und Siedefett unter Frittierbedingungen, Hagen: Barbara Gertz und Andrea Mertens, Patent DE 10134881
31. Gertz, C. (2004) Optimising the Frying and Baking Process Using Oil Improving Agents, Hagen: 4th International Symposium Deep-Frying, Vortrag
32. Gertz, C. (2004) Optimising the baking and frying process using oil-improving agents, European Journal of Lipid Science and Technology 106 (11) 736-745
33. Gertz, C.; Klostermann, S.; Kochhar, S. P. (2000) Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature, European Journal of Lipid Science and Technology 102 543-551
34. Gertz, C.; Kochhar, S.P. (2002) New practical aspects about deep frying process, INFORM 13 (5) 386-389
35. Gil, B.; Handel, A.P. (1995) The effect of surfactants on the interfacial tension of frying fat, Journal of the American Oil Chemists' Society 72 (8) 951-955
36. Hoffmann, M.; Swiderski, F.; Zalewski, S.; Berger, S. (2002) Frying performance of rapeseed-palm oil blends, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences 1 65-71
37. Hubbard, L.J.; Farkas, B.E. (2000) Influence of oil temperature on convective heat transfer during immersion frying, Journal of Food Processing and Preservation 24 (2) 143-162
38. Hye, K.C.; Chi, T.H. (1997) Volatile nitrogen-containing compounds generated from Maillard reactions under simulated deep-fat frying conditions, Journal of Food Lipids 4 (4) 239-244
39. Jong, C. de; Badings, H.T. (1990) Determination of free fatty acids in milk and cheese. Procedures for extraction, clean up, and capillary gas chromatographic analysis, Journal of High Resolution Chromatography 13 (2) 94-98
40. Juliano, C.; Cossu, M.; Alamanni, M.C.; Piu, L. (2005) Antioxidant activity of gamma-oryzanol: Mechanism of action and its effect on oxidative stability of pharmaceutical oils, International Journal of Pharmaceutics 299 (1-2) 146-154
41. Kaluzny, M.A.; Duncan, L.A.; Merritt, M.V.; Epps, D.E. (1985) Rapid separation of lipid classes in high yield and purity using bonded phase columns, Journal of Lipid Research 26, 135-140
42. Kozempel, M.F.; Tomasula, P.M.; Craig, J.C. Jr (1991) Correlation of moisture and oil concentration in French fries, Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie 24 (5) 445-448
43. Krokida, M.K.; Oreopolou, V.; Maroulis, Z.B. (2000) Water loss and oil uptake as a function of frying time, Journal of Food Engineering 44 (1) 39-46
44. Lebensmittelrecht (Stand April 2007) Beuth Verlag, Berlin, Wien, Zürich
 - ASU, Nr. L 00.90-8 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Sensorische Prüfverfahren, Paarweise Vergleichsprüfung
 - ASU, Nr. L 05.00-16 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung des Cholesteringehaltes in Eiern und Eiprodukten; Gaschromatographische Verfahren
 - ASU, Nr. L 06.00-3 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung der Trockenmasse in Fleisch und Fleischerzeugnissen
 - ASU, Nr. L 06.00-6 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Fleisch und Fleischerzeugnissen
 - ASU, Nr. L 13.03/04-02 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung des Gehaltes an trans-Fettsäure-Isomeren in pflanzlichen Fetten und Ölen
 - ASU, Nr. L13.07-12-1 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung des Gehaltes an polaren Bestandteilen (nach DIN EN ISO 8420)
 - ASU, Nr. L 18.00-10 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung des Cholesteringehaltes in stärkehaltigen Lebensmitteln; GC Verfahren nach saurem und alkalischem Aufschluss
 - ASU, Nr. L 22.02-04-1 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, Bestimmung des Cholesteringehaltes in Teigwaren; GC Verfahren nach enzymatischem Aufschluss
45. Leitsätze für Speisefette und Speiseöle des Deutschen Lebensmittelbuches, 2001, Neufassung vom 10.10.1997, München: Verlag CH Beck
46. Marquez-Ruiz, G.; Dobarganes, C. (1996) Short-chain fatty acid formation during thermoxidation and frying, Journal of the Science of Food and Agriculture 76, 120-126

47. Martin, F.L.; Ames, J.M. (2001) Formation of Strecker Aldehydes and Pyrazines in a Fried Potato Model System, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 3885-3892
48. Matthäus, B. (2002) Verhalten von verschiedenen Speiseölen während des Frittierens, Münster: Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Forschungsbericht
49. McLennan, P. L., Dallimore, J.A. (1995) Dietary canola oil modifies myocardial fatty acids and inhibits cardiac arrhythmias in rats, *Journal of Nutrition* 125 1003-1009
50. Miller, K.S.; Singh, R.P.; Farkas, B.E. (1994) Viscosity and heat transfer coefficients for canola, corn, palm, and soybean oil, *Journal of Food Processing and Preservation* 18 (6) 461-472
51. Moreira, R.G.; Castell-Perez, M.E.; Barrufet, M.A. (1999) *Deep Fat Frying: Fundamentals and Applications*, Gaithersburg: Aspen Publishers
52. Nydahl, M.; Gustafsson, I. B.; Ohrvall, M.; Vessby, B. (1995) Similar effects of rapeseed oil (canola oil) and olive oil in a lipid-lowering diet for patients with hyperlipoproteinemia, *Journal of the American College of Nutrition* 14 (6) 643-651
53. Plessis, L.M. du; Meredith, A.J. (1999) Palm olein quality parameter during industrial production of potato chips, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (6) 731-738
54. Rossell, J.B. (1992) Measuring resistance to oxidative rancidity, *Lipid Technology* 3 (2) 39-44
55. Rossell, J.B. (Ed.) (2001) *Frying - Improving Quality*, Abington: Woodhead Publishing
56. Rossell, J.B. (2003) Developments in oils for commercial frying, *Lipid Technology* 15 (1) 5-8
57. Scavone, T.A.; Siu, S.W.; Volker, D.A.; Kester, J.J.; Collinge, S.F. (2001) Oven-baked French fries having extended hold time, Cincinnati, Oh: The Procter & Gamble Company, Patent US 2001/0055637
58. Schulte, E. (2004) Economical micromethod for determination of polar components in frying fats, *European Journal of Lipid Science and Technology* 106 (106) 772-776
59. Sebedio, J.L.; Bonpunt, A.; Prevost, J.; Grandgirard, A. (1994) Lipid composition of some commercial frozen prefried French fries, *Fat Science Technology* 96 (6) 235-239
60. Sell, M.; Franke, K.; Kießling, M.; Richter, H.; Reimerdes, E.H. (2004) Weniger Acrylamid - Wasserabdampfung als Schlüsselvorgang für Acrylamidbildung beim Frittieren, *Lebensmitteltechnik* 36 (5) 52-53
61. Slager, H. (1995) Stabilität von Fritierfetten, *Süßwaren* 39 (3) 28-30
62. Steel, C.J.; Dobarganes, M.C.; Barrera Arellano, D. (2006) Formation of polymerization compounds during thermal oxidation of cottonseed oil, partially hydrogenated cottonseed oil and their blends, *Grasas y Aceites* 57 (3) 284-291
63. Stier, R. F. (2000) Chemistry of frying and optimization of deep-fat fried food flavour - An introductory review, *European Journal of Lipid Science and Technology* 102 507-514
64. Takeoka, G.R.; Full, G.H.; Dao, L.T. (1997) Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (8) 3244-3249
65. Tautorus, C.L.; Low, N.H. (1994) Possible causes for decreased stability of canola oil processed from green seed, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71 (10) 1123-1128
66. Taylor, K.M.; Kester, J.J.; Elsen, J.J.; Corrigan, P.J.; Biedermann, D.T.; Papa, A.J. (1997) A process for preparing improved oven-finished French fries, Cincinnati, Oh: The Procter & Gamble Company, Patent WO 97/40709
67. Tong Wang; Hicks, K.B.; Moreau, R. (2002) Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (12) 1201-1206
68. UFOP.. -(2003) Alpha-Linolensäure - wichtig wie nie, Bonn: UFOP-Schriftenreihe, Internet: www.ufop.de/1895.htm
69. Vitrac, O.; Trystram, G.; Raoult-Wack, A.-L. (2000) Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material, *European Journal of Lipid Science and Technology* 102 529-538
70. Warner, K.; Neff, W.E.; Byrdwell, W.C.; Gardner, H.W. (2001) Effect of oleic and linoleic acids on the production of deep-fried odor in heated triolein and trilinolein, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2) 899-905
71. Warner, K.; Orr, P.; Glynn, M. (1997) Effect of fatty acid composition of oils on flavor and stability of fried foods, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74 (4) 347-356
72. Williams, R.; Mittal, G.S. (1999) Low-fat fried foods with edible coatings: modeling and simulation, *Journal of Food Science* 64 (2) 317-322
73. Xu, X-Q.; Tran, V.H.; Palmer, m.; White, K.; Salisbury, P. (1999) Chemical and physical analyses and sensory evaluation of six deep-frying oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (9) 1091-1099

Anlage A1.1: Daten Stoffübergang bei den Vergleichsfetten

Vergleichsfett I: Palmolein

Fett- Zusätze	Coaten	Vortrocknung	σ mN/m	Gehalte		Fettsäuremuster									
				Fett g/100g	Wasser g/100g	Anteile in %									
						C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
frisches Fett				14,9		43,3	0,2	4,0	40,0	9,7	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
ohne	ohne	ohne		14,6	49,9	43,0	0,2	4,0	40,6	9,6	<0,1	0,3	0,1	<0,1	<0,1
		mit		15,6	44,8	42,9	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
	MG	ohne		15,4	49,3	43,0	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
		mit		17,4	44,4	42,7	0,2	4,0	40,9	9,4	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
	Lecithin	ohne		14,0	50,5	43,0	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
		mit		17,6	42,1	42,9	0,2	4,0	40,6	9,5	0,2	0,3	0,1	<0,1	<0,1
Mono-glycerid	ohne	ohne	1,2	16,0	48,8	41,2	0,2	4,1	41,9	10,1	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,1
		mit		16,6	44,4	41,5	0,2	4,1	41,6	10,0	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,1
	MG	ohne		15,7	48,9										
		mit		17,1	44,3										
	Lecithin	ohne		17,8	49,1	43,0	0,2	4,3	40,7	9,4	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,1
		mit		17,1	42,5	41,1	0,2	4,1	41,9	10,1	0,2	0,3	0,2	0,1	<0,1

Vergleichsfett II: Teilgehärtetes Fett

Fett- Zusätze	Coaten	Votr.	σ mN/m	Gehalte		Fettsäuremuster									
				Fett g/100g	Wasser g/100g	Anteile in %									
						C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
frisches Fett				22,3		6,3	0,3	5,3	72,8	11,4	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
ohne	ohne	ohne		13,7	49,9	6,4	0,3	5,5	72,3	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit		14,0	47,0	6,4	0,3	5,6	72,5	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
	MG	ohne		13,5	50,2	6,4	0,3	5,5	72,7	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit		15,3	46,2	6,4	0,3	5,5	72,6	11,1	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
	Lecithin	ohne		13,8	50,1	6,4	0,3	5,5	72,5	11,2	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit		15,1	43,8	6,3	0,3	5,5	72,5	11,2	0,6	0,7	1,1	0,3	0,2
Mono-glycerid	ohne	ohne	0,4	14,3	51,2	6,4	0,3	5,4	72,5	11,3	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
		mit		15,4	47,2	6,5	0,3	5,4	72,8	11,1	0,6	0,7	1,0	0,3	0,2
	MG	ohne		14,1	51,6										
		mit		17,3	44,6										
	Lecithin	ohne		14,5	50,2	6,4	0,2	5,5	72,4	11,1	0,6	0,8	1,1	0,4	0,2
		mit		15,1	44,4	6,4	0,3	5,5	72,4	11,2	0,6	0,7	1,1	0,4	0,2

Anlage 1.2: Daten zum Stoffübergang beim Vorfrittieren, Rapsöl (RÖ)

Einstellungen		Ergebnisse		Fettsäuremuster (Anteil in %)										Tocopherole mg/100 g Fett			Phytosterine mg / 100g Fett				
Zusätze zum Öl	Coating/Vortr	Gehalte Fett	Wasser	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	α	β	γ	δ	Brassicasterin	Campesterin	Stigmasterin	Sitosterin
frisches Öl ohne	ohne	14,1	0,05	4,9	0,3	1,6	60,4	18,9	10	0,7	1,7	0,4	0,5	18,6	<0,5	21,1	0,54	83	304	< 10	386
	mit	16,8	45,0	5,0	0,3	1,6	60,6	19,0	9,9	0,6	1,6	0,4	0,4	13,3	< 0,5	16,1	0,56	66,8	246	< 10	317
MG	ohne	16,6	49,5	5,1	0,3	1,7	60,6	19,1	9,7	0,6	1,6	0,4	0,5								
	mit	18,7	44,3	5,0	0,3	1,7	60,6	19,0	9,8	0,6	1,5	0,4	0,5								
Lecithin	ohne	15,0	51,1	5,1	0,3	1,6	60,6	19,1	9,8	0,6	1,5	0,4	0,4								
	mit	16,9	40,4	5,0	0,3	1,6	60,6	19,0	9,9	0,6	1,5	0,4	0,4								
MG	ohne	13,8	51,7	5,4	0,3	1,8	60,9	18,7	9,4	0,6	1,5	0,4	0,4								
	mit	15,0	48,1	5,3	0,3	1,7	61,2	18,7	9,3	0,6	1,5	0,4	0,4								
MG	ohne	14,5	53,1																		
	mit	15,4	48,3																		
Lecithin	ohne	15,1	51,1	5,3	0,3	1,7	60,9	18,9	9,6	0,6	1,5	0,4	0,4								
	mit	14,1	47,1	5,2	0,3	1,7	60,8	18,9	9,6	0,6	1,6	0,4	0,4								
Tocopherole	ohne	13,7	52,7											23,7	1,06	59,2	21				
	mit	15,4	46,0											24,5	0,96	58,4	20,7				
MG	ohne	16,0												24,2	0,99	58,6	21,2				
	mit	17,5												24,4	0,9	57,8	20,7				
Lecithin	ohne	16,0												21	0,88	50,8	18,1				
	mit	16,0												20,6	0,91	50,2	18,1				
Phytosterine	ohne	15,2	51,9											119				119	578	198	846
	mit	16,4	45,8											116				116	572	194	834
MG	ohne	15,5																114	563	187	802
	mit	16,3																117	562	190	820
Lecithin	ohne	14,2																116	557	188	814
	mit	13,9																112	539	183	795

Anlage 2.1a: Daten zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites im Vergleichsfett I (Palmolein)

Vergleichsfett I: Palmolein																																	
Frittierfett																																	
Tag	Nachfüllmenge	Farbe	L*	Stabw	a*	Stabw	b*	Stabw	D E	GFS	Stabw	PA	AZ	SZ	FFA	a. SZ	PTG-Messung	TG	DG	MG	FFA	Rancimat	MW	min	M2	min	FFS (GC)	M1	M2	%	%	MDA	mg/kg
frisch			66,4	0,4	-3,8	0,5	19,0	1,4		13,3	0,2	11,7	16,4	0,40	0,20	0	0,84	0,84	92,09	7,06	0	0	3017	3147	3082	0,05	0,10	0,08	0,041				
Tag 1			53,0	0,6	4,3	0,8	9,1	1,3	18,5			11,9		0,99	0,50	0	3,13	3,65	89,23	7,12	0	0	3228	3237	3233	0,26	0,09	0,17	0,084				
Tag 2	1,455		51,4	0,2	6,2	0,0	6,1	0,8	22,2			12,4		1,25	0,63	0	3,63	4,57	88,11	7,32	0	0	3708	3804	3756	0,23	0,23	0,23	0,050				
Tag 3	1,215		50,0	0,7	5,6	0,8	4,7	0,9	23,7			14	36,7	1,87	0,94	0	3,74	4,53	87,41	7,65	0,18	0,23	4302	4530	4416	0,47	0,38	0,42	0,050				
Tag 4	1,189		48,2	0,5	4,3	0,2	2,1	0,8	26,1			14,4		2,48	1,25	0,92	3,72	4,64	86,4	8,47	0,13	0,36	4650	4827	4739	0,60	0,58	0,59	0,061				
Tag 5	1,198		47,3	0,7	2,0	0,9	-0,5	0,4	27,9	11,6	0,2	14,9	31,4	3,59	1,81	0,59	3,22	3,81	87,0	8,55	0,21	0,39	5511	5535	5523	0,90	0,90	0,90	0,058				
Pommes Frites																																	
Tag	Wasser	Fett	Fettsäurezusammensetzung / %																														
	%		C8:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0																				
Tag 1	44,4	14,7	0,1	0,4	1,3	40,6	4,4	41,6	10	0,3	0,4	0,2	0,1																				
Tag 3	45,4	14,4	0,1	0,4	1,3	41,1	4,4	41,3	9,8	0,3	0,4	0,2	0,1																				
Tag 5	41,7	15,4	0,1	0,4	1,3	41,3	4,4	41,2	9,7	0,3	0,4	0,2	0,1																				

Anlage 2.1b: Daten zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites im Vergleichsfett II (teilhärtetes Fett)

Vergleichsfett II: Teilgehärtetes Fett																																
Frittierfett																																
Tag	Nachfülmenge	L*	Farbe	Stabw	a*	Stabw	b*	Stabw	D	E	GFS	PA	AZ	PTG	DTG	Beide	TG	DG	MG	FFA	M1	M2	MW	MDA								
									mN/m	Stabw	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	min	min	min	mg/kg								
	frisch	68,9	0,4	-2,1	0,4	7,6	0,2	22,8	0,4	16,4	0	3,4	0,36	0,36	96,88	2,51	0	0,25	5592	5604	5598	0,11	0,09	0,10	0,014							
	Tag 1	56,3	0,2	4,1	0,8	9,5	0,8	14,2	7,9	10,7	0	3,64	3,64	92,73	2,94	0	0,49	3915	3846	3881	0,13	0,14	0,13	0,205								
	Tag 2	1,598	53,3	0,9	6,5	0,6	7,4	0,6	17,8	11,4	1,11	4,23	5,34	90,79	2,98	0	0,57	3897	3825	3861	0,16	0,16	0,16	0,118								
	Tag 3	1,33	49,5	0,9	6,8	0,8	4,3	0,7	21,6	11,4	1,31	4,48	5,79	90,28	3,21	0	0,54	3807	4032	3920	0,28	0,30	0,29	0,117								
	Tag 4	1,275	48,9	0,9	5,6	0,9	1,0	0,3	22,4	12,3	1,44	4,55	5,99	89,52	3,60	0	0,64	4257	4311	4284	0,33	0,34	0,34	0,087								
	Tag 5	1,37	49,1	0,4	4,8	0,2	0,2	0,4	22,2	14,9	1,48	4,38	5,86	88,5	4,74	0	0,7	5061	4890	4976	0,45	0,46	0,45	0,074								
Pommes Frites																																
Tag	Wassel	Fett	Fettsäurezusammensetzung / %																													
	%	%	C8:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0																			
	Tag 1	53,2	13,4	0,2	0,3	0,2	6,2	4,9	74,2	10,7	0,5	0,6	0,9	0,3																		
	Tag 3	43,6	16,1	0,2	0,3	0,2	6,3	4,9	74,3	10,5	0,4	0,6	0,9	0,3																		
	Tag 3	47,0	15,2	0,3	0,3	0,2	6,2	5,0	74,8	10,2	0,4	0,6	0,9	0,3																		

Anlage 2.2: Daten zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites im Rapsöl ohne Zusätze (RÖ)

Rapsöl		Nachfüllmenge		Farbe		L*		a*		b*		D _E		GFS		PA		AZ		PZ		SZ		FFA		PTG		DTG		Beide		TG		DG		MG		FFA		OSET/PTG		FFS (GC)		MW		MDA													
Tag	frisch	1428	1460	1360	1410	59,0	53,5	51,5	49,2	50,0	1,7	0,6	0,4	9,0	12,8	18,3	21,1	23,1	22,4	3,2	1,9	1,1	0,14	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	96,89	2,29	0,09	0,6	0,56	0,55	0,57	0,57	0,62	1,20	0,62	1,20	0,62	0,91	0,02															
Tag 1						69,8	63,0	59,0	53,5	51,5	1,7	0,6	0,4	9,0	12,8	18,3	21,1	23,1	22,4	3,2	1,9	1,1	0,14	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13	96,89	2,29	0,09	0,6	0,56	0,55	0,57	0,57	0,62	1,20	0,62	1,20	0,62	0,91	0,02																
Tag 2						59,0	53,5	51,5	49,2	50,0	1,7	0,6	0,4	9,0	12,8	18,3	21,1	23,1	22,4	3,2	1,9	1,1	0,14	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13	96,89	2,29	0,09	0,6	0,56	0,55	0,57	0,57	0,62	1,20	0,62	1,20	0,62	0,91	0,02																
Tag 3						59,0	53,5	51,5	49,2	50,0	1,7	0,6	0,4	9,0	12,8	18,3	21,1	23,1	22,4	3,2	1,9	1,1	0,14	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13	96,89	2,29	0,09	0,6	0,56	0,55	0,57	0,57	0,62	1,20	0,62	1,20	0,62	0,91	0,02																
Tag 4						59,0	53,5	51,5	49,2	50,0	1,7	0,6	0,4	9,0	12,8	18,3	21,1	23,1	22,4	3,2	1,9	1,1	0,14	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13	96,89	2,29	0,09	0,6	0,56	0,55	0,57	0,57	0,62	1,20	0,62	1,20	0,62	0,91	0,02																
Tag 5						59,0	53,5	51,5	49,2	50,0	1,7	0,6	0,4	9,0	12,8	18,3	21,1	23,1	22,4	3,2	1,9	1,1	0,14	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13	96,89	2,29	0,09	0,6	0,56	0,55	0,57	0,57	0,62	1,20	0,62	1,20	0,62	0,91	0,02																
Pommes Frites		Wasser		Fett		Farbe		L*		a*		b*		D _E		GFS		PA		AZ		PZ		SZ		FFA		PTG		DTG		Beide		TG		DG		MG		FFA		OSET/PTG		FFS (GC)		MW		MDA											
Tag	41,7	15,4	0,1	<0,1	0,1	5,2	1,8	61,7	19,9	7,1	0,6	1,7	0,3	blan.	fritt.	70,6	0,3	-4,1	0,4	10,8	0,7	65,9	1,6	-0,9	0,3	20,6	1,2	11,3	71,1	1,3	-4	0,4	11	1,2	62,3	1,3	0	0,5	20,1	1,2	13,3	70,2	0,7	-4,3	0,4	9,1	0,8	62,6	1,2	-0,3	0,6	21,4	2,1	15,0					
Tag 1						41,7	15,4	0,1	<0,1	0,1	5,2	1,8	61,7	19,9	7,1	0,6	1,7	0,3	blan.	fritt.	70,6	0,3	-4,1	0,4	10,8	0,7	65,9	1,6	-0,9	0,3	20,6	1,2	11,3	71,1	1,3	-4	0,4	11	1,2	62,3	1,3	0	0,5	20,1	1,2	13,3	70,2	0,7	-4,3	0,4	9,1	0,8	62,6	1,2	-0,3	0,6	21,4	2,1	15,0
Tag 3						41,7	15,4	0,1	<0,1	0,1	5,2	1,8	61,7	19,9	7,1	0,6	1,7	0,3	blan.	fritt.	70,6	0,3	-4,1	0,4	10,8	0,7	65,9	1,6	-0,9	0,3	20,6	1,2	11,3	71,1	1,3	-4	0,4	11	1,2	62,3	1,3	0	0,5	20,1	1,2	13,3	70,2	0,7	-4,3	0,4	9,1	0,8	62,6	1,2	-0,3	0,6	21,4	2,1	15,0
Tag 5						41,7	15,4	0,1	<0,1	0,1	5,2	1,8	61,7	19,9	7,1	0,6	1,7	0,3	blan.	fritt.	70,6	0,3	-4,1	0,4	10,8	0,7	65,9	1,6	-0,9	0,3	20,6	1,2	11,3	71,1	1,3	-4	0,4	11	1,2	62,3	1,3	0	0,5	20,1	1,2	13,3	70,2	0,7	-4,3	0,4	9,1	0,8	62,6	1,2	-0,3	0,6	21,4	2,1	15,0

Anlage 2.5: Daten zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites im Rapsöl mit Zusatz von γ -Oryzanol (RÖ GO)

Rapsöl, Zusatz γ -Oryzanol																												
Frittieröl																												
Tag	Nachfüll- menge /	L*	Stabw	a*	Stabw	b*	Stabw	D E	GFS	PA	AZ	SZ	FFA	PTG-Messung			OSET / PTG			FFS (GC)			MDA					
									mN/m	%	%	%	%	DTG	Beide	TG	DG	MG	FFA	M1	M2	MW	%	M1	M2	MW	%	mg/kg
frisch		70,0	0,6	-3,1	0,3	8,8	0,3		23,8	2,7	16	0,45	0,23	0	0,18	0,18	96	2,32	0,91	0,59	0,65	0,69	0,67	3,15	2,28	2,72	0,021	
Tag 1		59,1	0,8	1,5	0,8	15,1	1,4	13,4	17,8	7,8	89	0,56	0,28	0,58	3,5	4,08	92,25	2,36	0,77	0,56	4,4	4,37	4,39	2,13	2,54	2,34	0,166	
Tag 2	1320	56,0	0,4	4,3	0,5	8,9	0,5	15,8	14,4	10,5	109	0,66	0,33	1,21	4,99	6,2	90	2,48	0,73	0,59	6,38	6,49	6,44	2,09	2,25	2,17	0,186	
Tag 3	1380	54,4	0,7	5,4	0,5	5,0	0,2	18,2	14,5	12,2	114	0,77	0,39	1,81	5,62	7,43	88,66	2,63	0,68	0,6	7,61	7,62	7,62	2,47	0,49	1,48	0,141	
Tag 4	1420	51,8	1,4	5,7	0,5	4,3	0,4	20,7	14,2	12,9	110	0,83	0,42	2,04	5,89	7,93	88,31	2,65	0,52	0,59	8,19	8,09	8,14	2,25	1,16	1,70	0,117	
Tag 5	1360	52,0	0,5	5,5	0,6	2,7	0,5	20,9	14,8	13,7	106	1	0,50	2,24	5,86	8,1	87,9	2,88	0,5	0,58	8,19	8,51	8,35	2,37	2,17	2,27	0,116	
Pommes Frites																												
Tag	Wasser / %	Fettsäurezusammensetzung / %																										
		C8:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	L*		Stabw		a*		Stabw		b*		Stabw		D E			
1	45,1	<0,1	<0,1	0,1	5,2	1,8	61,2	20,2	7,3	0,6	1,7	0,3	70,7	1,4	-4,1	0,3	7,9	0,9	64,4	1,9	-0,6	0,6	19,2	1,6	13,4			
3	49,6	0,1	<0,1	0,1	5,2	1,9	62,3	19,5	6,6	0,6	1,7	0,3	68,6	1,8	-3,7	0,8	8,3	2	63,1	1,3	-0,4	0,7	18,7	2,1	12,2			
5	47,3	0,1	<0,1	0,1	5,2	1,9	62,4	19,4	6,6	0,7	1,7	0,3	69,4	1,2	-4,2	0,8	9,4	1,8	61,3	1,4	-0,7	0,8	21,4	1,9	14,9			

Anlage 2.8: Daten zu den Fettveränderungen beim Vorfrittieren von Pommes frites im hochsäurehaltigem Rapsöl mit quasikontinuierlicher Zugabe von γ -Oryzanol (**HOLI GO K**)

HOLI, Zusatz Oryzanol, quasikontinuierliche Zugabe																									
Frittieröl																									
Tag	Nachfüllmenge /	Farbe	L*	Stabw	a*	Stabw	b*	Stabw	D _E	GFS	Stabw	PA	AZ	SZ	SZ	FFA	PTG	DTG	Beide	TG	DG	MG	FFA	MDA	Stabw.
										mN/m		%			%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	
frisch			68,4	0,4	-2,5	0,5	9,4	0,8		21,6	0,4	3,9	7,23	0,14	0,07	0	0,31	0,31	0,31	97,23	1,9	0	0,56		
Tag 1			55,8	1,2	3,7	0,9	12,7	0,8	14,4			9,5	7,2	0,44	0,22	0,35	2,39	2,74	2,74	94,76	1,98	0,18	0,52	0,38	0,033
Tag 2	1102		53,5	1,0	5,6	0,9	7,5	1,0	17,1			12,3	9,7	0,67	0,34	1,17	3,99	5,16	92,19	2,1	0,27	0,55	0,30	0,001	
Tag 3	1150		50,0	1,2	5,9	1,2	2,2	0,8	21,5			19,6	115	0,94	0,47	3,29	6,52	9,81	87,38	2,31	0,25	0,51	0,28	0,003	
Tag 4	1170		50,0	1,5	5,2	1,1	0,8	0,4	21,7			19,5	99	1,26	0,63	3,45	6,05	9,5	87,29	2,66	0,32	0,55	0,24	0,013	
Tag 5	1090		48,8	0,8	4,6	0,7	0,3	0,4	22,7	15,3	0,2	19,4	95	1,36	0,68	3,3	5,49	8,79	87,9	2,76	0,46	0,59	0,23	0,022	
Pommes Frites																									
Tag	Wasser	Fett	Fettsäurezusammensetzung / %												Farbe										
	%		C8:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	Probe										
Tag 1	41,5	17,2	<0,1	<0,1	0,1	4,4	2,1	71	13,6	4,1	0,7	1,6	0,4	70,2	L*										
														blan.	Stabw										
														fritt.	0,5										
Tag 3	42,9	15,6	0,1	<0,1	0,1	4,7	2,2	72,6	12,3	3,3	0,7	1,6	0,4	70,2	b*										
														blan.	10,0										
														fritt.	18,2										
Tag 5	45,8	12,8	0,1	<0,1	0,1	4,6	2,1	71,9	12,9	3,6	0,7	1,6	0,4	62,1	Stabw										
														blan.	0,5										
														fritt.	11,3										
														blan.	18,5										
														fritt.	0,8										
														blan.	21,1										
														fritt.	14,7										