



Spezifische Analytik für eine umfassende Qualitätsbeurteilung von Speisefetten und -ölen

Dr. Torben Küchler

19. September 2019

Wozu analytische Prüfungen von Fetten und Ölen?

- Identität
- Reinheit
- Verarbeitung
- Haltbarkeit
(Oxidationszustand)
- Kontaminanten
- Rückstände

Konstante Einflussfaktoren:

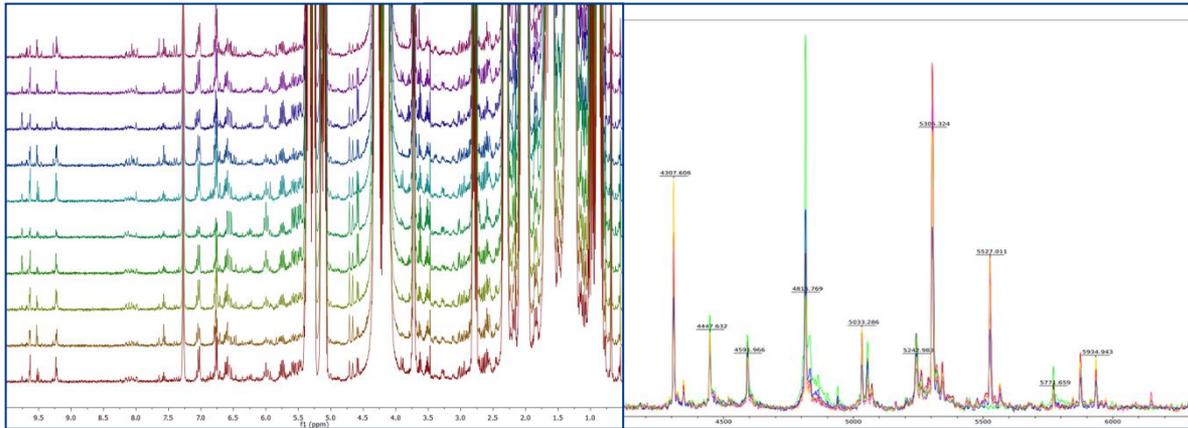
- natürliche Faktoren
- Gesetzgeber

Dynamische Einflussfaktoren:

- Markt / Trends
- Presse / NGO
- unerwartete Skandale



Entwicklung der Verfahren

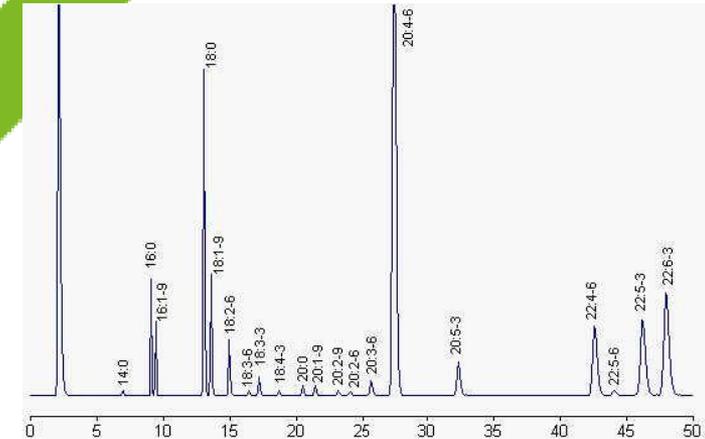


**Hochauflösung, non-targeted Screening
(NMR, MS)**

Fettkennzahlen



**Organoleptik /
Beschreibung**

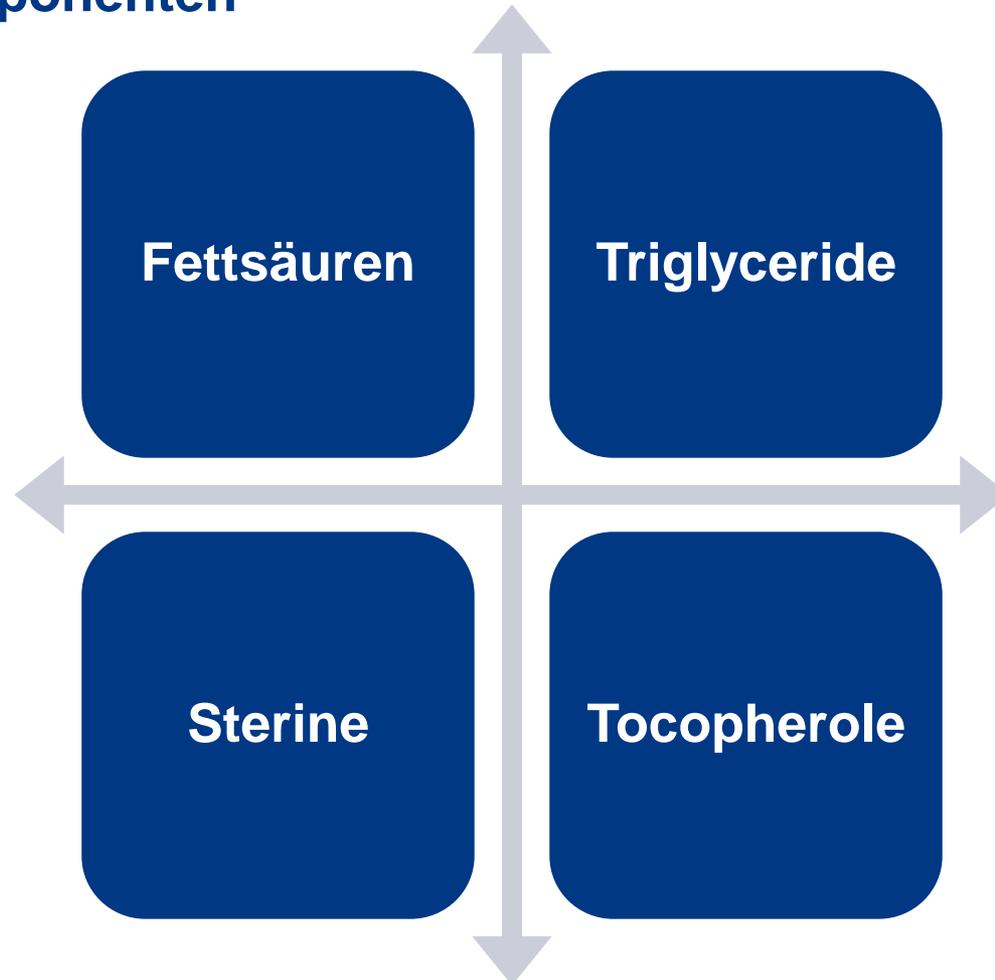


**Klassische Chromatographie
(GC-FID, HPLC-UV)**

**Informations-
gehalt**

Identität

Identität / Authentizität von Fetten und Ölen – Verteilung der Major- und Minorkomponenten



Anwendungsbeispiele allgemein (Majorkomponenten):

- **Qualitativer Nachweis einer Identität über den Datenabgleich**

Anwendungsbeispiele speziell (Minorkomponenten):

- **Nachweis von Rapsöl in anderen Pflanzenölen**
→ Anwesenheit signifikanter Mengen an Brassicasterin
- **Nachweis von Sojaöl in anderen Pflanzenölen**
→ ungewöhnliche Werte für γ -Tocopherol
- **Nachweis von tierischen Fetten in Pflanzenölen**
→ Anwesenheit signifikanter Mengen an Cholesterin

Immer in der Diskussion: Schwankungsbreiten

Fettsäure	Sesamöl*	Sojaöl*	Sonnenblumenöl*	Sonnenblumenöl*, mittlerer Ölsäuregehalt	Sonnenblumenöl*, ölsäurereich	Traubenkernöl*	Walnussöl	Fettsäure
6:0	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	6:0
8:0	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	8:0
10:0	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	10:0
12:0	NN	NN - 0,1	NN - 0,1	NN	NN	NN	NN	12:0
14:0	NN - 0,1	NN - 0,2	NN - 0,2	NN - 1,0	NN - 0,1	NN - 0,3	NN - 0,1	14:0
16:0	7,9 - 12,0	8,0 - 13,5	5,0 - 7,6	4,0 - 5,5	2,6 - 5,0	5,5 - 11,0	6,0 - 8,0	16:0
16:1	NN - 0,2	NN - 0,2	NN - 0,3	NN - 0,05			0,2	16:1
17:0	NN - 0,2	NN - 0,1	NN - 0,2	NN - 0,05			0,1	17:0
17:1	NN	17,0 - 30,0	0,1	NN - 0,06		75,0 - 90,7		17:1
18:0	4,5		6,5	2,1 - 5,0			3,0	18:0
18:1	34,4 - 42,3	17,0 - 30,0	14,0 - 39,4	43,1 - 71,8	75,0 - 90,7	12,0 - 28,0	14,0 - 21,0	18:1
18:2	36,9 - 45,5	48,0 - 59,0	48,3 - 74,0	18,7 - 45,3	2,1 - 17,0	58,0 - 78,0	54,0 - 65,0	18:2
18:3	0,2 - 1,0	4,0		0,5			- 15,0	18:3
20:0	0,3 - 0,7	0,0	48,3 - 74,0	0,4		2,1 - 17,0	- 0,3	20:0
20:1	NN - 0,3	NN	NN	0,3			- 0,3	20:1
20:2	NN	NN - 0,1	NN	NN				20:2
22:0	NN - 1,1	NN - 0,7	0,3 - 1,5	0,6 - 1,1	0,5 - 1,6	NN - 0,5	NN - 0,2	22:0
22:1	NN	NN - 0,3	NN - 0,3	NN	NN - 0,3	NN - 0,3	NN	22:1
22:2	NN	NN	NN - 0,3	NN - 0,09	NN	NN	NN	22:2
24:0	NN - 0,3	NN - 0,5	NN - 0,5	0,3 - 0,4	NN - 0,5	NN - 0,4	NN	24:0
24:1	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	24:1

* Die Werte entsprechen dem Codex Standard for Named Vegetable Oils CODEX-STAN 210 (Amendments 2010)

NN = nicht nachweisbar, definiert als $\leq 0,05\%$

- Abgleich gegen Spezifikation / Leitsätze ist möglich und kann sinnvoll sein, hohe Schwankungsbreiten stehen dagegen.
- Minorkomponenten können geeignet sein, um schon Spuren von Verunreinigungen oder Verfälschungen nachzuweisen. Aber: Hier kommt es auf den Einzelfall an.
- Die Verteilung der Major- und Minorkomponenten ist in der Literatur generell sehr gut beschrieben, damit auch Datenabgleich für exotische Öle möglich.

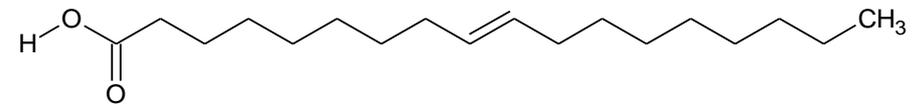
Fettkennzahlen zur Fettoxidation

Oxidation von Fetten und Ölen

Frisch hergestellte Fette und Öle



primäre Fettoxidation

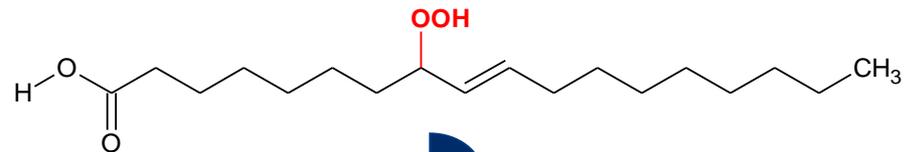


+ Sauerstoff

Peroxidierte Fettsäuren

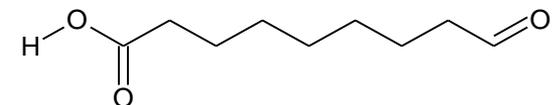


sekundäre Fettoxidation



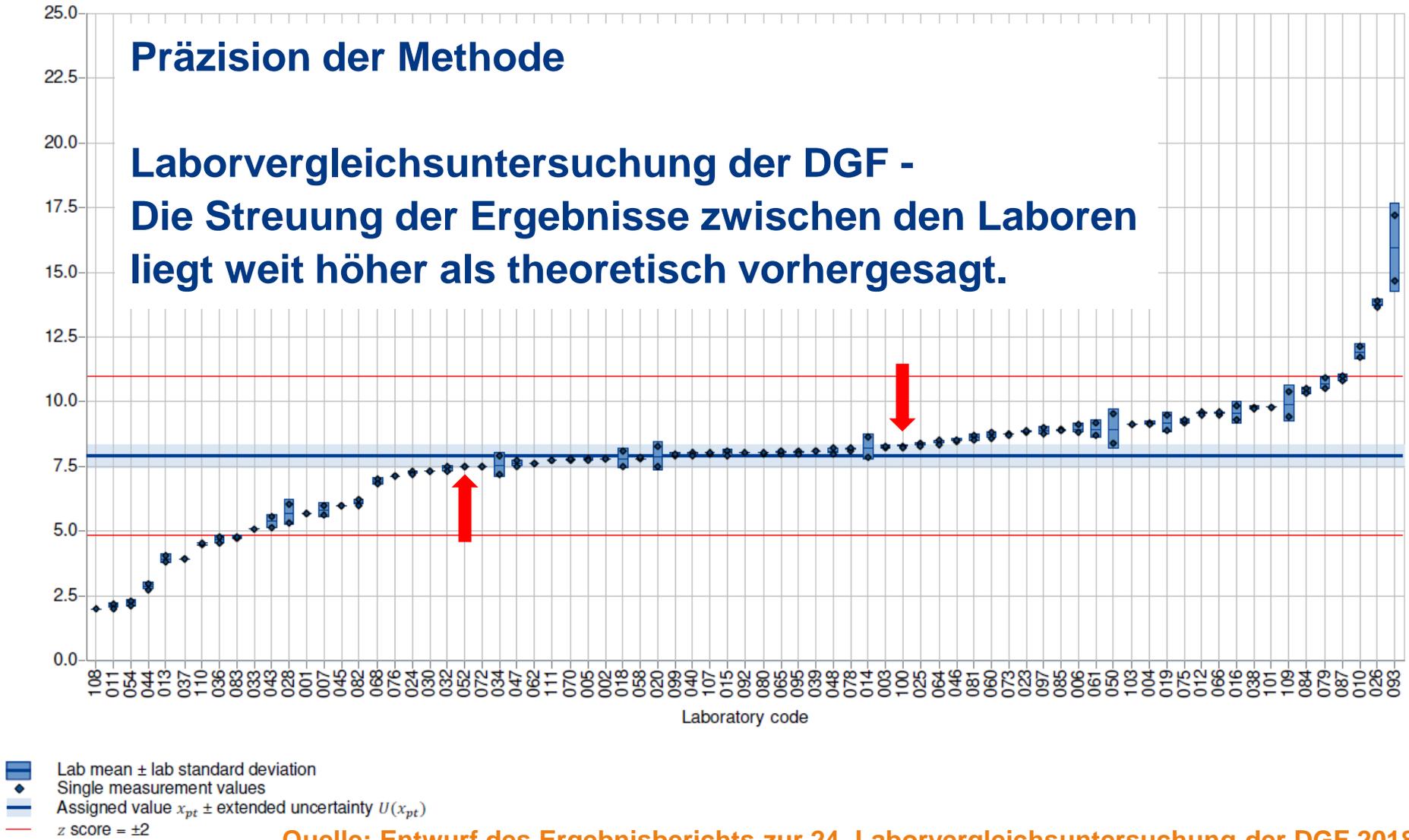
Temperatur, Zeit

Aldehyde, Ketone, etc.



Präzision der Methode

**Laborvergleichsuntersuchung der DGF -
Die Streuung der Ergebnisse zwischen den Laboren
liegt weit höher als theoretisch vorhergesagt.**



Quelle: Entwurf des Ergebnisberichts zur 24. Laborvergleichsuntersuchung der DGF 2018

Leitsätze: Die Totox-Zahl [...] beträgt für kaltgepresste Speisefette und -öle pflanzlicher Herkunft max. 20

Totox-Zahl [dimensionslos] = 2 x Peroxidzahl + Anisidinzahl

Die Anisidinzahl ist ein Maß für die Konzentration an α,β -ungesättigten Aldehyden (vor allem 2-Alkenale und 2,4-Dienale), die in einem Fett enthalten sind.

→ Anisidinzahl ist ein Marker für die sekundäre Fettoxidation.

Die Anisidinzahl wird definiert als der 100fache Betrag der bei 350 nm gemessenen Extinktion einer Lösung von 1 Gramm Fett in 100 Milliliter eines Gemisches aus Lösungsmittel und Anisidinreagenz.

Abbauprodukte von

Ölsäure →

Linolsäure →

Linolensäure →

Extinktionsmaxima und molare Extinktion der Reaktionsprodukte einiger Aldehyde mit Benzidin bzw. p-Anisidin.*

Aldehyd	Max. nm	Reagenz		Benzidin ~ molare Extinktion bei 350 nm
		p-Anisidin ~ molare Extinktion im Max.	bei 350 nm	
n-Hexanal	820—325	1 500	500	800
2-Butenal	(320	5 000	2 000	5 000)
2-Heptenal	332	7 000	6 000	—
2-Nonenal	—	—	—	8 000
2,4-Decadienal	350	20 000	20 000	20 000
Zimtaldehyd	350	25 000	25 000	25 000

Note: Red arrows in the original image point from the 'Benzidin' column to the 'p-Anisidin' column with multipliers x12 and x40.

Quelle: Pardun in Fette, Seifen, Anstrichmittel 76, 521–528 (1974)

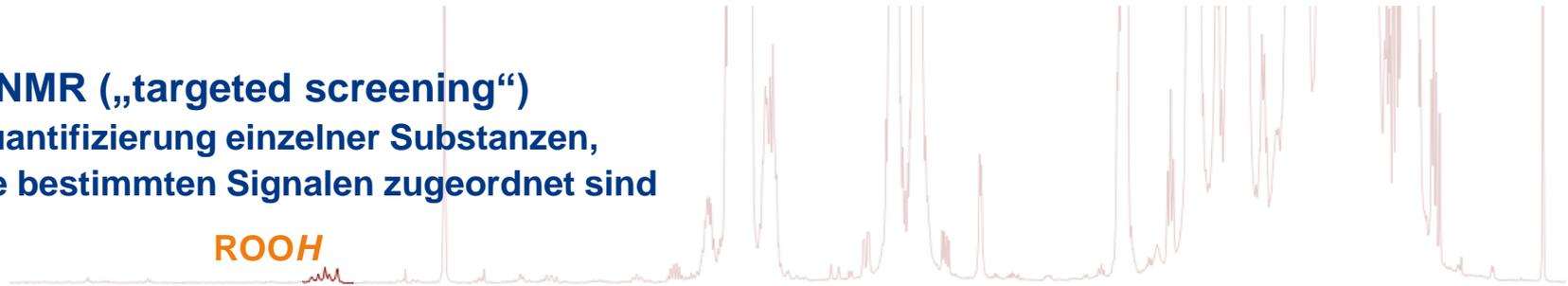
- Peroxidzahl zur Bestimmung der primären Fettoxidation ist unrobust bzw. unterliegt einer großen Messunsicherheit
 - Anisidinzahl „benachteiligt“ Öle mit hohen Gehalten an mehrfach ungesättigten Fettsäuren
- Einwände wurden an die Leitsatzkommission weitergegeben, anscheinend keine Berücksichtigung beim Entwurf der Neufassung.

Vorschläge:

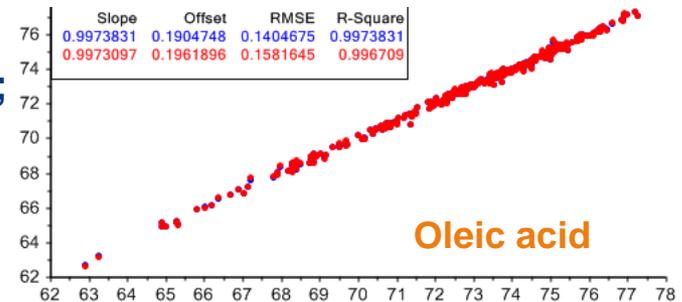
- Alternative Verfahren finden, um den Oxidationszustand zu ermitteln und die Haltbarkeit vorherzusagen
- Abgestufte Grenzwerte für Öle mit hohen Gehalten an mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit den vorhandenen Verfahren

Hochauflösendes ^1H -NMR

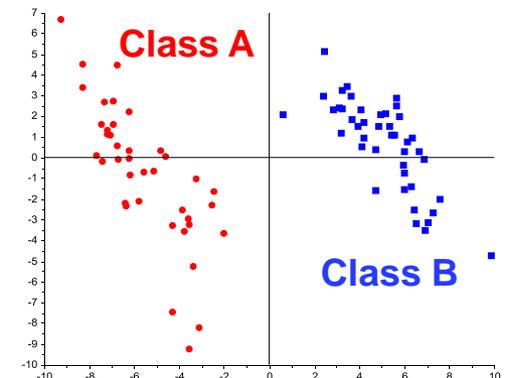
- **q-NMR („targeted screening“)**
Quantifizierung einzelner Substanzen,
die bestimmten Signalen zugeordnet sind



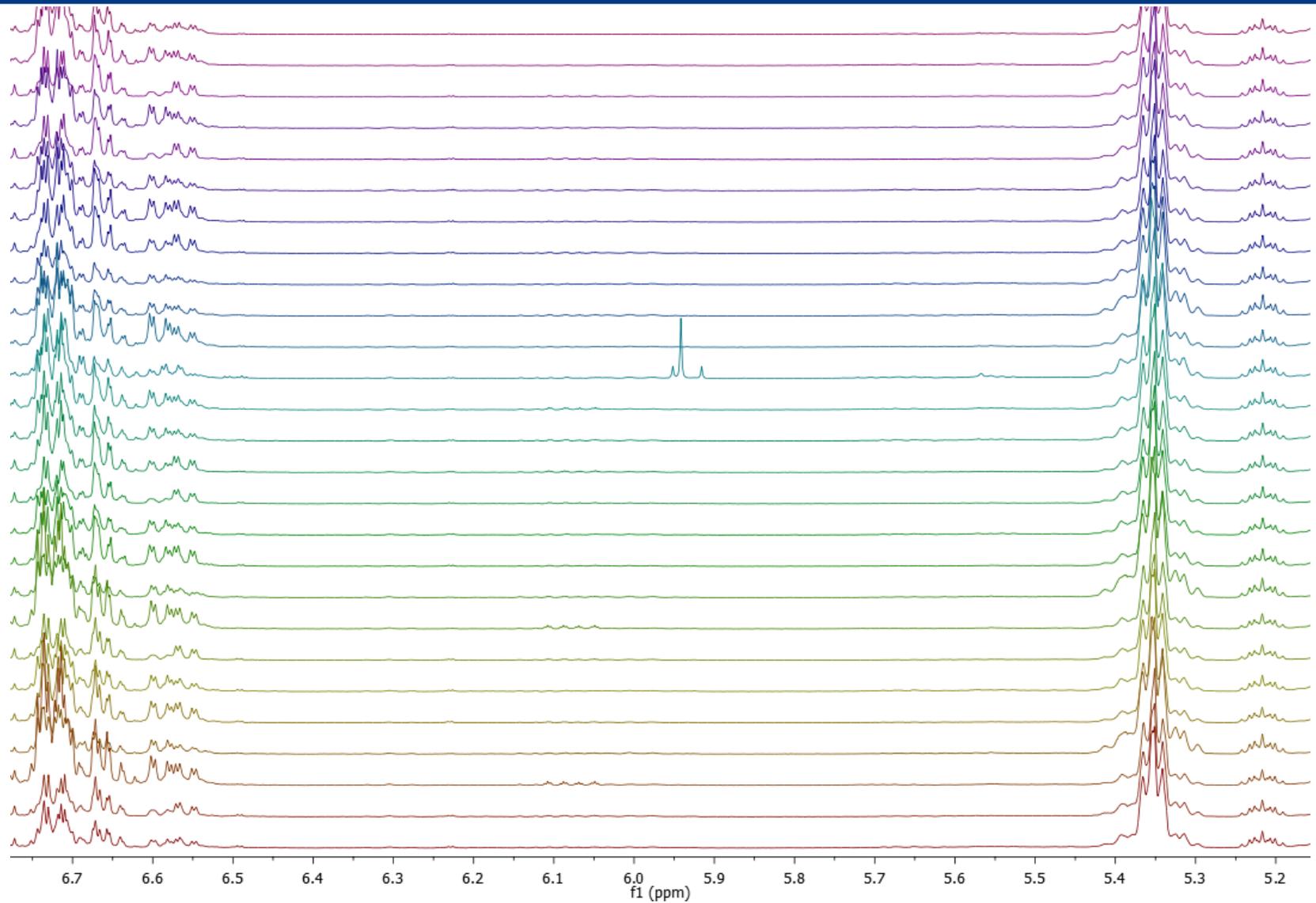
- **Regression („targeted screening“)**
Vorhersage von Ergebnissen aus dem Spektrum;
Kalibrierung gegen Referenzmethode nötig
(z.B. Fettsäureprofil)



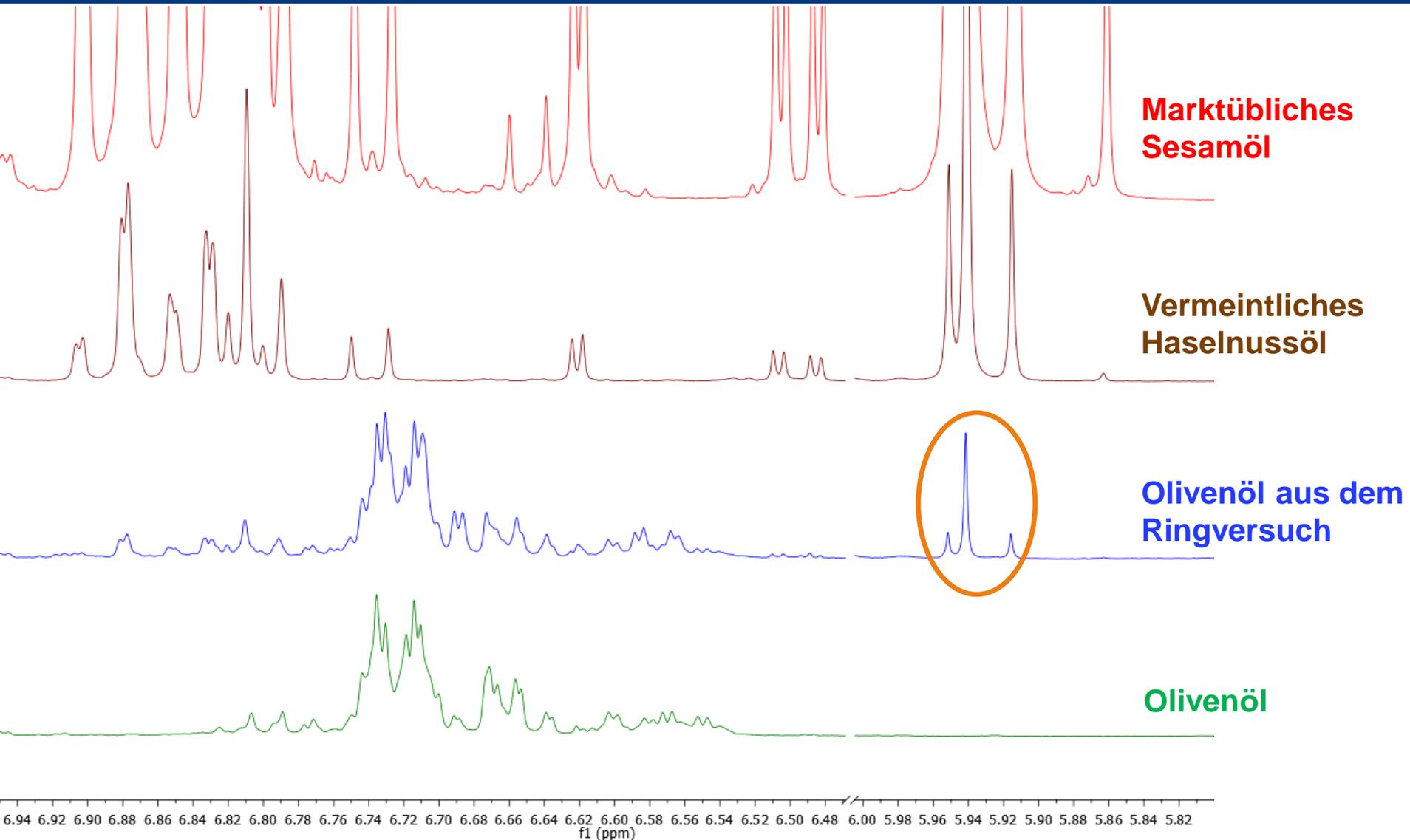
- **Multivariate Analyse („non-targeted screening“)**
 - Klassifizierung
 - Visualisierung von Unterschieden
 - ...



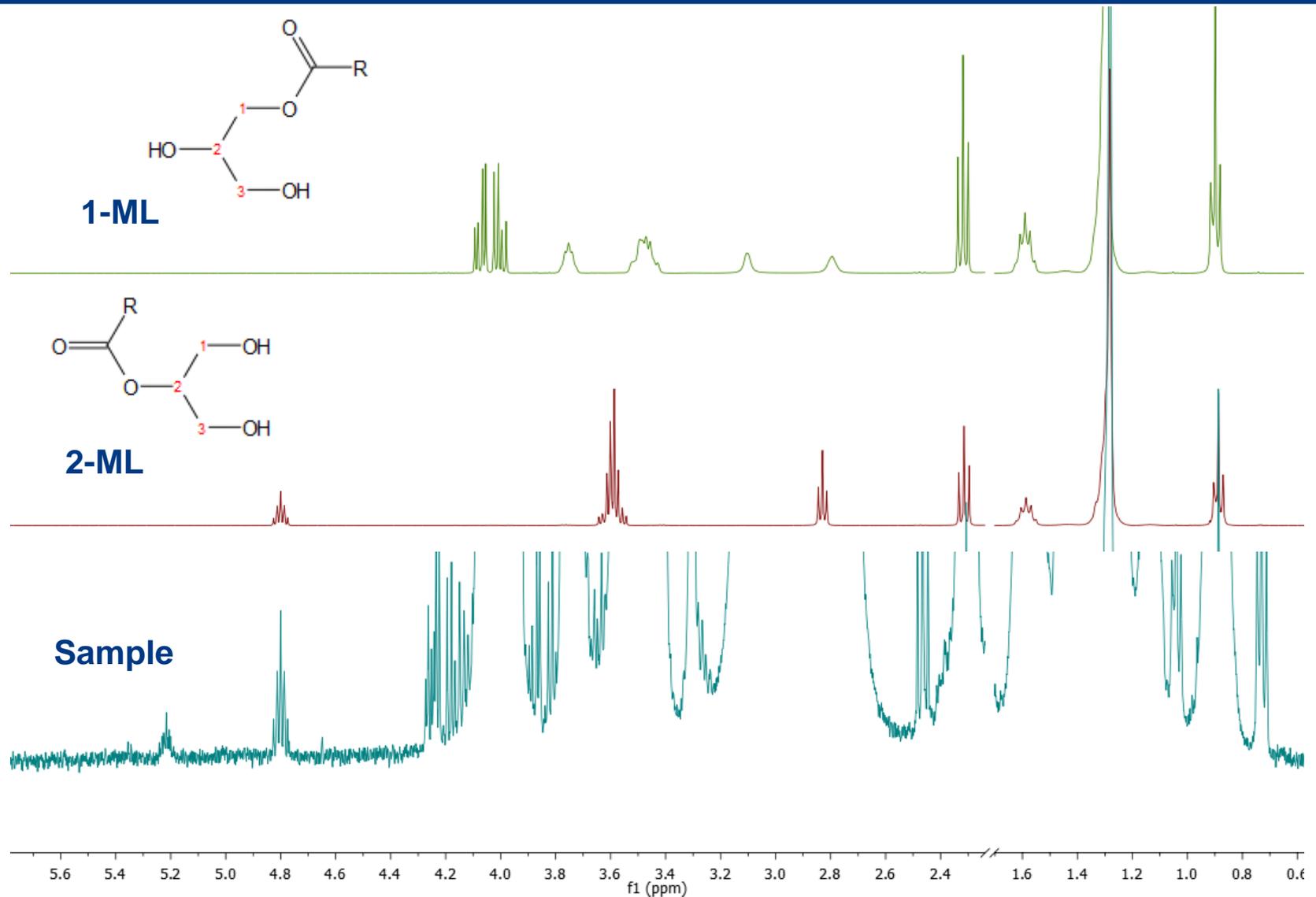
Ringversuch: Welches Öl ist verfälscht?



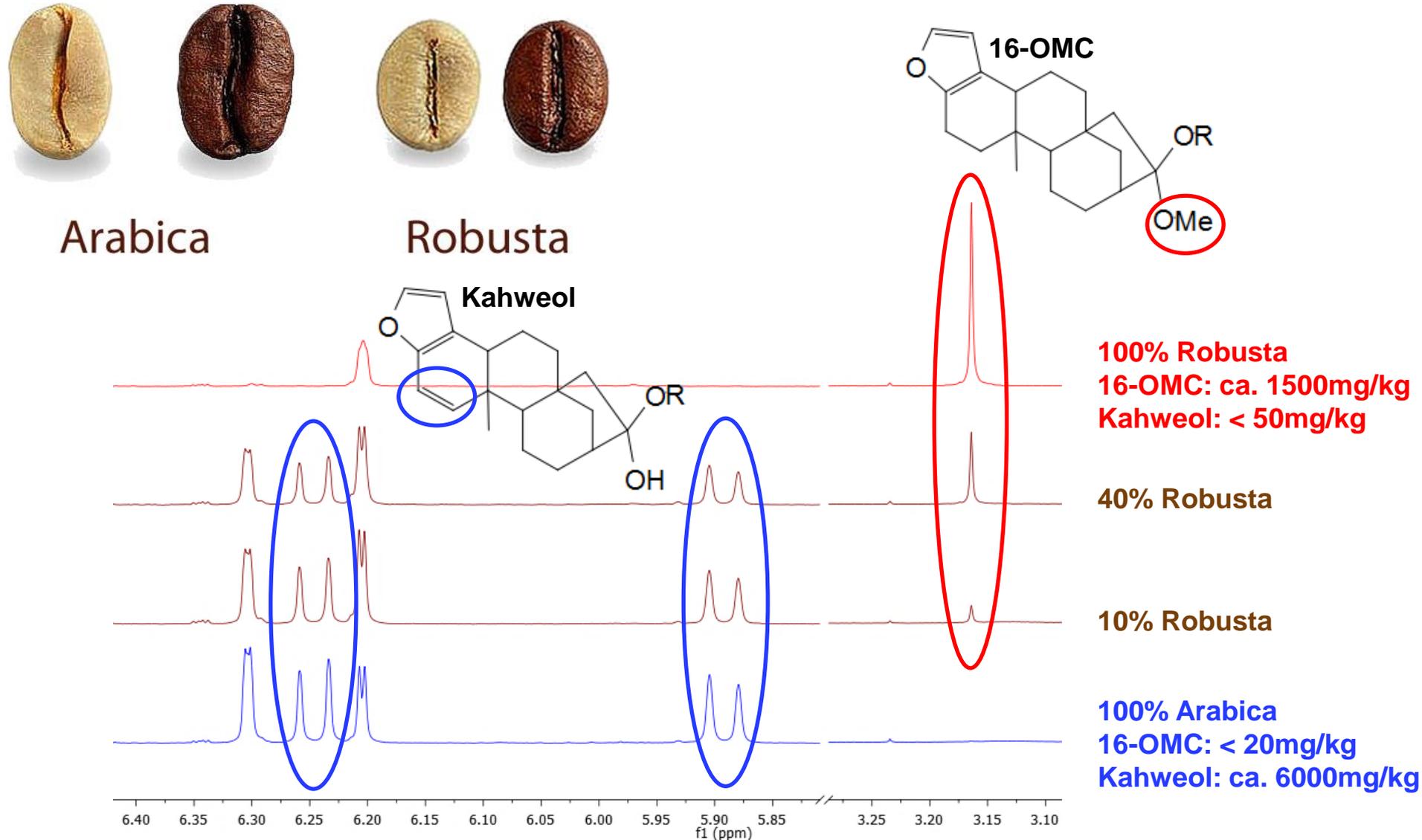
Ringversuch: Welches Öl ist verfälscht?



Beispiel Reinheit: 1- und 2-Monolaurin



Beispiel Food Fraud: Lipide in Kaffee





ISO/TC 34/SC 2 - Oleaginous seeds and fruits and oilseed meals

ISO/TC 34/SC 11 - Animal and vegetable fats and oils



CEN/TC 460 - Food Authenticity



GA Fett (siehe Vortrag von Nadja Liebmann)

- Erweiterung der Anwendungen für NMR-Analytik
- Screening-Verfahren für Fette und Öle mit NIR



Vielen Dank!



Dr. Torben KÜchler

Eurofins Analytik GmbH
Neuländer Kamp 1
D-21079 Hamburg

TorbenKuechler@eurofins.de
www.eurofins.de