

vest. **38**, 443 (1959). — 12. JAMES, A. T., J. Chromatog. **2**, 552 (1959). — 13. KLEINE, U., Clin. Chim. Acta **17**, 479 (1967). — 14. KRAMER, M., K. SZÖKE, K. LINDNER, and R. TARJAN, Nutr. Dieta **7**, 71 (1965). — 15. MENDY, F., J. HIRTZ, R. BERRET, B. RIO, and A. ROSSIER, Ann. Nutr. Alim. **22**, 267 (1968). — 16. MONTEIL, H., F. KLEIN, R. RUFF, J. KREMBEL et J.-M. LEVY, Ann. de Pédiatrie **43**, 23 (1967). — 17. O'BRIEN, J. S. and E. L. SAMPSON, J. Lipid Res. **6**, 545 (1965). — 18. PIKAAR, N. A. and M. D. FERNANDES, Amer. J. Clin. Nutr. **19**, 194 (1966). — 19. ROBERTSON, A., H. SPRECHER, and J. WILCOX, Nature **217**, 378 (1968). — 20. SINCLAIR, H. M., Lancet **1956/I**, 381. — 21. SPIEGEL, M. R., Theory and Problems of Statistics (New York 1961). — 22. SPRECHER, H. and A. ROBERTSON, J. Lab. Clin. Med. **70**, 489 (1967). — 23. SWANK, R. L., A Biochemical Approach to Multiple Sclerosis (Springfield, U.S.A. 1961). — 24. WALKER, B. L., Lipids **2**, 497 (1967). — 25. WOODRUFF, C. W., M. C. BAILEY, J. T. DAVIS, N. ROGERS, and J. G. CONIGLIO, Amer. J. Clin. Nutr. **14**, 83 (1964). — 26. ZÖLLNER, N., G. WOLFRAM, W. LONDON und K. KIRSCH, Klin. Wschr. **44**, 380 (1966).

Author's address:

Dr. INGE BERG HANSEN et al., 58, Rådmannsgade, DK-2200 Copenhagen (Denmark)

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, dem Zentrallaboratorium der „Nordsee“ Deutsche Hochseefischerei GmbH, Bremerhaven, und der Tierversuchsstation der Margarine-Union GmbH, Hamburg-Bergstedt

Über die ernährungsphysiologischen Eigenschaften von Fisch-Frittierfetten

1. Mitteilung: Einfluß des Frittierens auf chemische Zusammensetzung und Futter-Efficiency

Von K. LANG, E. H. von JAN und J. HENSCHEL

Mit 3 Abbildungen und 10 Tabellen

(Eingegangen am 6. Juni 1969)

Die Frage nach den ernährungsphysiologischen Eigenschaften von den an der Luft erhitzen Fetten hat in der neuen Zeit eine zunehmende Beachtung gefunden. Zahlreiche Untersucher haben sich schon mit diesen Fragen experimentell beschäftigt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man durch eine starke thermische Behandlung, d. h. beim Erhitzen für längere Zeit auf hohe Temperaturen, in Fetten erhebliche chemische Veränderungen erzeugen kann, die zu einer Abnahme der Nährwerte, ja zum Auftreten mehr oder minder stark toxischer Substanzen führen kann, so daß man im Tierversuch bei der Verfütterung solcher Fette nachteilige Folgen, angefangen von Wachstumsverzögerungen bis zu einer hohen Letalitätsrate der Tiere, zu sehen bekommt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Durchmischung der heißen Fette mit dem Luftsauerstoff intensiv ist, etwa beim Durchspülen mit Luft („geblasene“ Fette), und wenn Fette mit einem hohen Gehalt an Polyensäuren gewählt werden. Von LANG und Mitarb. wurden erstmalig systematische

Versuche über den Einfluß der Erhitzungsschwere (Temperatur und Zeit) auf die Bildung unerwünschter und toxischer Substanzen in aerob erhitzten Fetten durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß solche Substanzen erst ab einer gewissen thermischen Belastung entstehen, daß dann mit zunehmender thermischer Belastung die Toxizität zunimmt, ein Maximum erreicht und dann bei starker Belastung wieder absinkt. Das Absinken der Toxizität ist durch die immer stärker werdende Polymerisierung bedingt, wodurch die Resorption laufend verringert wird. Daß durch starkes Erhitzen von Fetten gesundheitsschädliche Substanzen entstehen, wurde von zahlreichen Untersuchern festgestellt.

Es besteht Einigkeit darüber, daß die toxischen Eigenschaften der "overheated fats" in erster Linie durch die Bildung von „Oxypolymeren“ bedingt sind und daß die toxischen Substanzen daher ausschließlich in der Fraktion der nicht mit Harnstoff Addukte liefernden Fettsäuren vorhanden sind. Die LD₅₀ dieser Fraktion ist in der Größenordnung von 0,5–1,0 ml/100 g Körpergewicht gelegen. In dieser Fraktion wurden auch zyklische und aromatische Reaktionsprodukte von Polyensäure nachgewiesen. In diesem Zusammenhange ist auch die folgende Beobachtung interessant. MICHEL und Mitarb. erhitzten ein Gemisch von gleichen Teilen Linolsäuremethylester und Laurinsäuremethylester 200 Std. auf 200 °C ohne Ausschluß von Luft. Der Laurinsäureester blieb unverändert, jedoch entstanden aus dem Linolsäureester monomere zyklische und aromatische Substanzen sowie polare und nicht-polare Dimere in der Fraktion der nicht mit Harnstoff Addukte bildenden Verbindungen. Sie erwiesen sich im Fütterungsversuch an der Ratte in Dosen von 25 g/kg Körpergewicht als toxisch. Ihre Konzentration in dem erhitzten Linoleat war aber so gering, daß dieses als solches sich als untoxisch erwies.

Eine andere Frage ist es, ob diesem Befund an ungewöhnlich stark thermisch belasteten Fetten und Ölen ("superheated fats") eine praktische Bedeutung zukommt, da die Fette unter küchentechnischen Bedingungen sowohl im Haushalt als auch in der Ernährungsindustrie oder in Gaststätten nur wesentlich milderden Erhitzungsbedingungen bzgl. Temperatur, Zeit und Durchmischung mit Luft unterworfen werden. Ein besonderes Interesse verdienen hier die Untersuchungen an Frittiefetten, die in gängigen Frittierapparaten unter den in praxi üblichen Bedingungen erhitzt wurden. Die vorliegende Literatur zeigt, daß unter solchen Bedingungen, bei denen Temperaturen unter 200 °C eingehalten werden und die Durchmischung mit Luft aus verschiedenen Gründen, insbesondere auch durch Ausbildung einer Schutzschicht von Wasserdampf über dem Öl, gering ist, die Fette und Öle praktisch keine nachweisbaren chemischen Veränderungen erfahren. Lediglich geringfügige Abnahme der Jodzahl und unbedeutende Erhöhung des Gehaltes an freien Fettsäuren und der Viskosität wurden beobachtet, während die Fettsäurezusammensetzung praktisch konstant blieb. Die Fraktion des nicht mit Harnstoff Addukte bildenden Materials nahm nur sehr gering zu.

Kurzfristige Tierversuche mit Frittiefetten ergaben keinen Unterschied gegenüber den nicht zum Frittieren verwendeten Kontrollfetten. Da der Aussagewert kurzfristiger Versuche naturgemäß beschränkt ist, wurden auch einige langfristige Versuche durchgeführt, und zwar von NOLEN und Mitarb., sowie LANG und Mitarb. NOLEN und Mitarb. verfütterten 2 Jahre hindurch an Ratten 15% Frittiefette, und zwar Schmalz, das insgesamt 116 Std. bei

182 °C zum Frittieren von Kartoffeln, Zwiebeln und Fleisch, Baumwollsamenöl, das 49 Std. bei 182 °C ebenfalls zum Frittieren von Kartoffeln, Zwiebeln und Fleisch, sowie ein partiell hydriertes Sojaöl, das bis zu 216 Std. bei 182 °C zum Frittieren derselben Lebensmittel verwendet worden war. Nachteilige Wirkungen wurden nicht beobachtet, insbesondere keine Veränderungen von Organfunktionen und des histologischen Bildes der Organe, sowie keine Vergrößerung der Tumorraten. In früheren Untersuchungen des einen von uns (LANG) erhielten große Kollektive (je 40 und 80 Tiere) 20% Maisöl, das insgesamt 150 min zum Frittieren von Kartoffeln, Fleisch, Blumenkohl und Teig bei 175 – 200 °C verwendet worden war. Unter Berücksichtigung der Parameter Wachstum, Futteraufnahme, Futter-Efficiency, Blutcholesterinspiegel, Leberfunktion, Lebensdauer und histologisches Bild der Organe ergab sich kein Unterschied gegenüber den Kontrolltieren, die das unerhitzte Maisöl erhalten hatten. Insbesondere nahm die Tumorraten nicht zu, und in Versuchen, in denen die Tiere zusätzlich eine unterschwellige Dosis (0,005%) des Carcinogens Acetaminofluoren zeitlebens erhalten hatten, war auch keine cocarcinogene Wirkung nachweisbar.

Zur Erweiterung der vorliegenden Befunde erschien es uns wünschenswert zu sein, noch Versuche an Fisch-Frittierfetten durchzuführen, und zwar unter den praktischen Bedingungen, wie sie bei der einschlägigen Großindustrie bei der Herstellung von frittierten Fischerzeugnissen eingehalten werden und unter Verwendung der dort üblichen Apparate.

I. Problemstellung

Der Verzehr von Fischen und Fischwaren, die in erhitztem Fett schwimmend, zum Garen gebracht werden, hat in den letzten Jahren stark zugenommen und scheint auch noch weiter anzusteigen. Insbesondere im Restaurant- und Imbißstubenbereich sowie in der Großküche werden in Friteusen und Bratpfannen aller Art neben anderen Bratgütern, wie z. B. Kartoffeln – meist als pommes frites, Fleischwaren oder Erzeugnissen des Bäckerei- und Konditoreigewerbes – Fischwaren zum Verzehr in warmem oder kaltem Zustand zubereitet. Da es schon aus geschmacklichen Gründen notwendig ist, Fische und Fischwaren bei dieser Art der Zubereitung von anderen Back- und Bratgütern getrennt zu halten, haben wir in den vergangenen Jahren Untersuchungen durchgeführt, um die chemischen Veränderungen zu erfassen, die an Bratfetten (auch Back- und Siedefette genannt) bzw. Bratölen auftreten, die ausschließlich bei Fischwaren eingesetzt wurden. Dabei wurden sowohl Bratgeräte verschiedener Firmen als auch eine Reihe der gebräuchlichsten Bratfette bzw. -öle unter verschiedenen Bedingungen getestet.

Vor und nach dem Frittieren wurden die Bratfette einmal chemisch analysiert, zum anderen an Ratten verfüttert. In dieser 1. Mitteilung wird über den technologischen und chemischen Teil, sowie über den ersten Abschnitt der physiologischen Untersuchungen, nämlich die Ermittlung der Protein-Efficiency, und das Verhalten der Tiere bis zum 510. Versuchstage berichtet.

II. Derzeitiger Stand der Bratfettforschung

1. Chemismus

Nach SCHULZ und Mitarb., LEA und PERKINS kann man die in Bratfett entstehenden, nicht flüchtigen Abbauprodukte in drei Gruppen einordnen:

1. Verbindungen, die durch Autoxydation entstehen,
2. Komplexverbindungen, die durch sog. „Thermische Polymerisation“ entstehen,
3. Komplexverbindungen, die durch „Thermische Oxydation“ entstehen.

Öle, die Fettsäuren mit mehr als zwei Doppelbindungen enthalten, wie z. B. Sojaöl, neigen dazu, sich auch unter kühlen Lagerungsbedingungen durch *Autoxydation* zu verändern. Nach von PEZOLD ist dies auf die Autoxydation der Linolsäure zurückzuführen. Wird nun ein solches Öl unter Zutritt von Luftsauerstoff erhitzt, so entstehen durch autoxydative Kettenreaktionen Peroxide und Hydroperoxyde, die sich zu Ringen oder Ketten zusammenlagern können und dabei polymere Peroxide bilden. Bei dem weiteren Erhitzen zersetzen sich diese Produkte jedoch unter der Bildung von flüchtigen Aldehyden, Ketonen, Säuren, Alkoholen und anderen Verbindungen. Diese Vorgänge sind von mehreren Forschern in Laborversuchen und von KRISHNANMURTHY und Mitarb. (1965) bei Bratversuchen eingehend studiert worden.

Beim Erhitzen von Fetten mit ungesättigten Fettsäuren unter Ausschluß von Sauerstoff entstehen bei Temperaturen von 250 °C und mehr hauptsächlich dimere und in geringer Menge höher polymerisierte Fettsäuren (*thermische Polymerisation*). Daneben können auch zyklische monomere Fettsäuren auftreten (PASCHKE 1952).

Die dimeren, polymeren und zyklischen monomeren Fettsäuren gehören zu den Verbindungen, die mit Harnstoff keine Einschlußverbindungen bilden. Mehrere Forscher haben sich diese Tatsache zunutze gemacht, um die thermischen Veränderungen eines Bratfettes mit Hilfe von Harnstofftrennung aufzuklären.

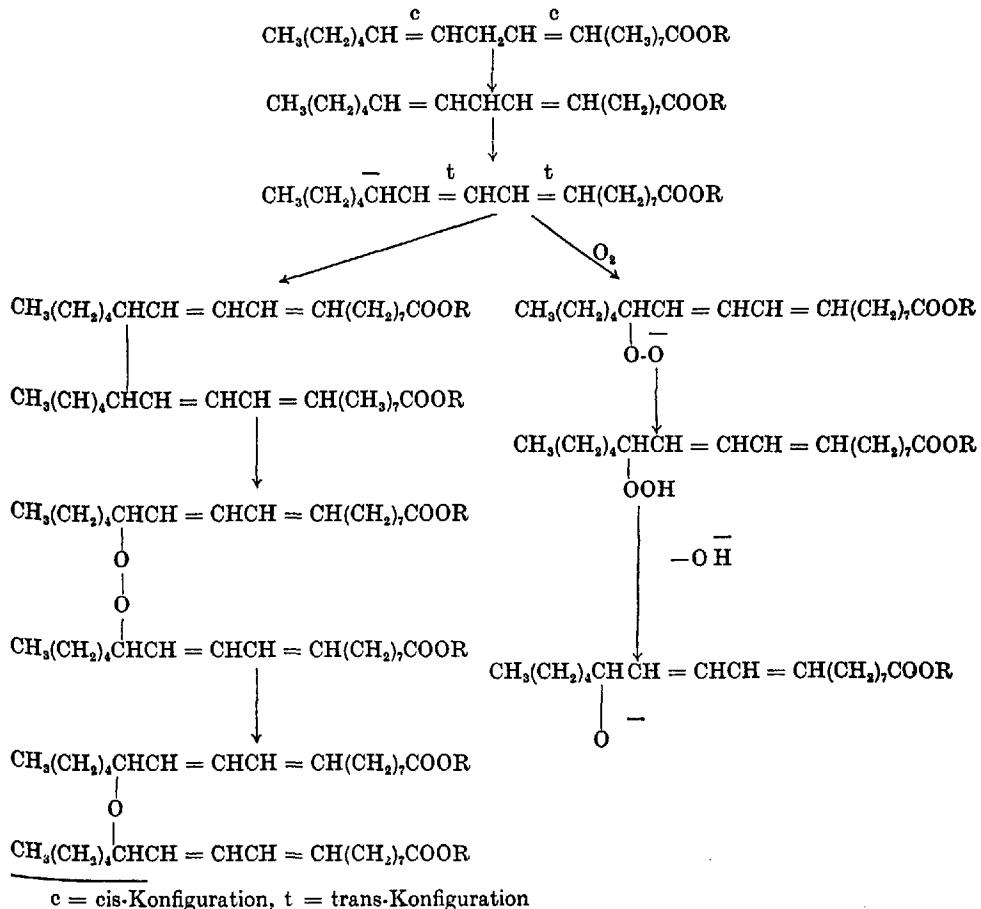
Nach ROST werden aus den zu untersuchenden Fetten die Gesamtfettsäuren durch Verseifung isoliert. Nach erschöpfender Behandlung mit Harnstoff können die polymeren Anteile im Nichtaddukt angereichert werden. Durch anschließende papier- oder dünnsschichtchromatographische Trennung ist es möglich, die dimeren Fettsäuren mit C-C-Verknüpfung zu isolieren und quantitativ zu bestimmen.

Mit der Aufklärung der Struktur dieser dimeren Fettsäuren haben sich BARRETT und HENRY, SEN GUPTA u. a. beschäftigt. Wie sich BARRETT und HENRY die Bildung der sog. „Dehydro-Dimeren“ aus Linolsäure vorstellen (C-C-Verknüpfung), geht aus Abb. 1 hervor.

ARTMAN und ALEXANDER erhielten teilweise hydriertes Sojaöl (Jodzahl 78) 10 Tage jeweils 8,5 Std. auf 182 °C an der Luft. Dieses Sojaöl wurde verseift, die Fettsäuren in ihre Äthylester übergeführt. Die Ester wurden abdestilliert und die Harnstoffbehandlung vorgenommen. In dem destillierbaren Harnstoff-Nichtaddukt, das 0,6% der eingesetzten Fettmenge betrug, konnten mit Hilfe chromatographischer und spektroskopischer Methoden einige Verbindungen identifiziert werden. Alle diese Verbindungen besaßen eine Fettsäurekette mit 18 C-Atomen. Daraus geht hervor, daß es sich auch lohnt, das Harnstoff-Nichtaddukt bei küchentechnisch eingesetzten Bratfetten zu untersuchen.

Die durch *thermische Oxydation* entstandenen Verbindungen, die im allgemeinen als Oxypolymere bezeichnet werden, lassen sich mit diesem Verfahren nicht erfassen. FIRESTONE stellte 1963 fest, daß bei der thermischen Oxydation keine Polymeren im eigentlichen Sinne entstehen. Auch PERKINS

Abb. 1. Dimerisierung von Linolsäureester durch einen Radikalketten-Mechanismus.



läßt keinen Zweifel daran, daß echte Polymere, wenn überhaupt, nur in untergeordneten Mengen vorhanden sind. Die entstandenen Makromoleküle sind in ihrer Struktur nur zu einem geringen Teil erforscht. PERKINS konnte jedoch aus thermisch oxydiertem Maisöl 20 Komponenten isolieren, deren Molekulargewicht zwischen 390 und 970 liegt. Aus diesen 20 Komponenten konnte er mit Hilfe von Kernresonanz-, Massen-, Infrarot- und Ultraviolettspektroskopie eine Substanz als Phthalsäureester charakterisieren. Da diese Bestimmungen äußerst schwierig sind, empfiehlt er Modellversuche mit synthetischen Triglyceriden.

Um die bei der thermischen Oxydation entstandenen Verbindungen in der Praxis zu erfassen, wird die Bestimmung der sog. „oxydierten Fettsäuren“ durchgeführt. Diese Bestimmung wurde in den letzten Jahren weiter ausgearbeitet, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, die hier bestimmten Oxydationsprodukte auch zu identifizieren. Die Methode beruht darauf, daß die

durch Oxydation entstandenen Fettsäurederivate in Petroläther unlöslich sind. COCKS und SEHER konnten jedoch nachweisen, daß sich ein Teil der oxydierten Substanzen in Petroläther löst. Der Umfang dieses Anteils ist aber noch unbekannt.

Berücksichtigt man, wieviel verschiedene Bratfette unter den verschiedensten Bedingungen kühentechnisch behandelt werden, so ist festzustellen, daß nur ein sehr geringer Teil der chemischen Vorgänge, die hierbei auftreten, bis heute von der Forschung geklärt worden ist. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß durch die Aufarbeitungsverfahren, die der jeweiligen chemischen Analyse vorangehen, u. U. Veränderungen vorgenommen werden, die nicht unerhebliche Abweichungen der neuen Verbindungen von denen, die ursprünglich im Bratfett vorhanden sind, hervorrufen können. Dies gilt für die chemische Zusammensetzung wie auch für das Verhalten im Tierversuch.

Aus diesem kurzen Überblick über die Bratfettforschung wird ebenfalls ersichtlich, wie groß die Schwierigkeiten sind, zuverlässige Schnellmethoden zur Untersuchung und Beurteilung von Bratfetten zu entwickeln.

2. Die gegenseitige Beeinflussung von Bratgut und Bratfett

ROBERTSON stellt die Veränderung des Bratgutes in Bratfett nach einem einfachen Schema dar, das auf alle Produkte, also auch auf Fischwaren, anwendbar ist. Danach haben alle Lebensmittel, die in einer Friteuse gebraten werden, folgende Grundstruktur:

1. äußere Zone an der Oberfläche,
2. äußere Zone zwischen Kern und Oberfläche, auch Kruste genannt,
3. innere Zone oder Kern.

Die innere Zone ist bei Fischwaren eine feuchte Zone, die praktisch kein Bratfett enthält und weitgehend einem gekochten Produkt entspricht. Für sie ist das Bratfett nur indirekter Wärmeüberträger.

Die Farbe der Oberfläche nach dem Braten hängt ausschließlich vom Bratgut, der Brattemperatur und der Bratzeit ab. Sie ist unabhängig vom Bratfett. Sie beruht auf MAILLARD-Reaktionen und ähnlichen Umsetzungen, die HEYNs näher untersucht hat.

Die Sonderstellung der in Friteusen gebratenen Produkte gegenüber gekochten beruht auf der Ausbildung einer Kruste. Durch Wasserentzug bis auf 3% und weniger wird je nach Produkt eine Haut oder dicke Kruste erzeugt. Sie enthält das absorbierte Bratfett. Die Fettaufnahme der einzelnen Bratgüter ist nach ROBERTSON sehr verschieden. Er gibt folgende Richtwerte an: Kartoffelchips 40%, pommes frites 7–10%, "fish sticks" 10–12%.

Die Fettaufnahme lag bei unseren Versuchen mit Sojaöl für Fische und Fischerzeugnisse zwischen 5 und 10%. Vergleichsversuche mit Erdnußweichfett ergaben 10–20%.

Wird das Bratgut sofort oder kurze Zeit nach dem Braten verzehrt, so ist nach Untersuchungen von BECKER und ROST und nach unseren eigenen Prüfungen das Fett aus dem Bratgut mit dem Bratfett der Friteuse in seiner Zusammensetzung identisch.

Die Einwirkungen des Bratgutes auf das Bratfett sind außerordentlich komplex. Schon das aus dem Bratgut austretende Wasser wirkt einerseits

hydrolytisch und pro-oxydativ, andererseits durch die Bildung einer Wasserdampfzone an der Oberfläche des Fettes dem Zutritt von Luftsauerstoff entgegen.

Die Wirkung von Kohlenhydraten aus der Panade muß im Hinblick auf Verkohlung des Bratsatzes als indirekt stark oxydationsfördernd betrachtet werden. Bei umfangreichen Versuchen hat MARION BENNION festgestellt, daß z. B. Phospholipide aus Eizusätzen eine Dunkelfärbung des Bratfettes hervorufen. Bei anderen Komponenten der Panade (z. B. Backpulver) ist das Gegen teil der Fall.

In eigenen Bratversuchen stellten wir fest, daß bei Fettfischen durch das Austreten der Fischöle (die hochungesättigte Fettsäuren enthalten) und ihre Vermischung mit dem Bratfett der Fettabbau stark beschleunigt wurde. Heringe mit besonders hohem Fettgehalt (über 20%) sind hierfür das geeignete Versuchsmaterial.

Wegen der Vielzahl der Reaktionspartner und -möglichkeiten sind auf diesem Gebiet bis jetzt nur wenige Einzelheiten bekannt, und es müssen weitere Forschungsergebnisse abgewartet werden, ehe für die Praxis allgemeingültige Folgerungen gezogen werden können.

3. Einflüsse der Friteuse auf die Stabilität des Bratfettes

PANNHORST, BÄR und in der Einleitung zitierte Autoren empfehlen aus ernährungsphysiologischen Gründen, das Fett in der Friteuse nicht über 200 °C zu erhitzen. Nach unseren Erfahrungen kann sogar schon in einem Bereich zwischen 170° und 180° ohne Schwierigkeiten gearbeitet werden. Es ist nicht richtig, wie häufig behauptet wird, daß heute bei der Temperaturregelung der Friteuse durch gute Thermostate Abweichungen von ± 10 °C oder mehr in Kauf genommen werden müssen. Eine moderne Friteuse, die auf 175 °C eingestellt ist, darf keine Temperaturen über 180° aufweisen.

Aus den Abb. 2 und 3 geht hervor, wie verschieden stark die Belastung für das Bratfett unter gleichen Arbeitsbedingungen (Temperatur, Bratgut usw.) in zwei verschiedenen, elektrisch beheizten Friteusen sein kann. Wie auch KARLAU feststellte, ist hier die Art der Übertragung der zum Braten erforderlichen Wärmemenge von entscheidender Bedeutung. Je kleiner die Heizflächenbelastung (gemessen in Watt/cm²), d. h. die vom cm² der Heizstabfläche auf das Fett übertragene Wärmemenge, ist, desto mehr wird das Bratfett geschont.

Diese Wärmeübertragung ist bei gasbeheizten Friteusen häufig bedeutend schlechter (Bodenheizung). In einer elektrisch beheizten Friteuse konnte von ZEDDELMANN z. B. ein Fett bei sonst gleichen Bedingungen die dreifache Zeit benutzt werden als in einem gasbeheizten Gerät.

Die elektrische Leistung der Friteuse und die Art des Bratgutes bestimmen ihre Bratleistung (kg Bratgut/h Bratzeit). KARLAU hat an mehreren Bratgütern Messungen mit Friteusen verschiedener elektrischer Leistung durchgeführt.

Eine zu große Bratgutmenge führt zu einem starken Temperaturabfall. Das Bratfett muß dann wieder auf die ursprüngliche Temperatur aufgeheizt werden. Solche Belastungen verkürzen seine Haltbarkeit erheblich und verschlechtern die Qualität des Bratgutes (zu große Fettaufnahme). Wird z. B.

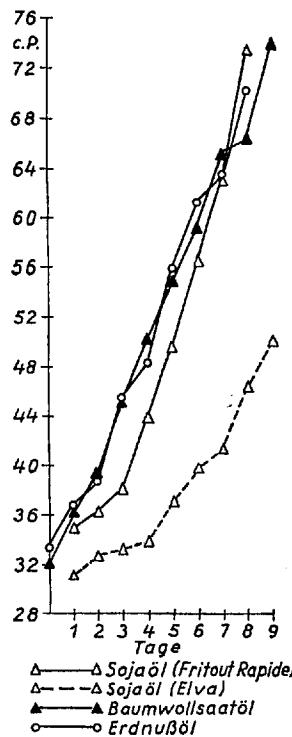


Abb. 2.

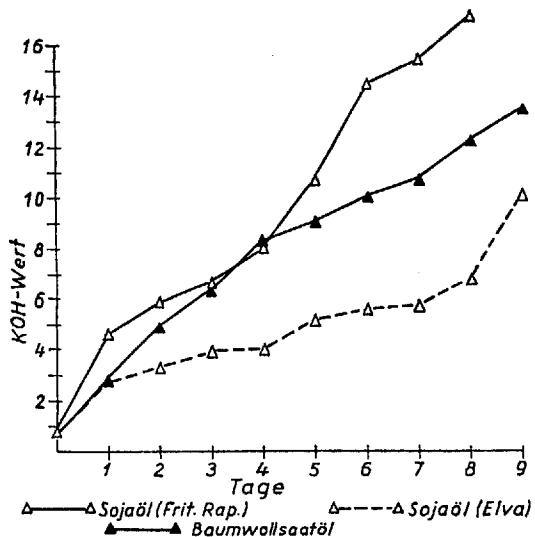


Abb. 3.

tiefgefrorenes Fischfilet gebraten, so sollte die Bratgutmenge nach unseren Erfahrungen auf etwa 50% der maximalen Menge reduziert werden.

Auch die chemische Zusammensetzung der Metallteile der Friteuse, die mit dem Bratfett in Berührung kommen (Wanne, Heizstäbe und Bratkörbe), spielt eine große Rolle. Ungeschützte Buntmetalle und auch andere Legierungen, die geringe Mengen Kupfer enthalten, sind nicht geeignet, ebenso wenig wie Ferritstähle. Dagegen haben sich Chromnickelstäbe und Legierungen, die durch Nickel- oder Chromüberzüge geschützt sind, gut bewährt. Für Heizschlangen und -stäbe wird z. B. Silkorrit 4U und für Wannen Silkorrit 2 empfohlen (DIN-Bezeichnung: X 5 Cr Ni 18 9 bzw. X 10 Cr Ni Nb 18 9).

Untersuchungen von PERKINS, BECKER und ROST u. a. sowie eigene Messungen ergaben, daß das Bratfett, während es nach dem Abschalten der Elektroheizung abkühlt, durch die Aufnahme von Luftsauerstoff starker oxydativer Belastung ausgesetzt ist. Durch Temperaturmessung stellten wir fest, daß bei unseren Versuchen die Abkühlung von 175 °C auf 70 °C verhältnismäßig schnell erfolgte (in etwa 1 Std.), während die weitere Abkühlung auf 20 °C etwa 6 Std. erforderte. In dieser langen Abkühlungsphase bis zum Temperaturausgleich mit der Umgebung geht die Luftsauerstoffaufnahme weiter.

Aus diesem Grunde sollten auch die zwangsläufigen Pausen im Restaurantbetrieb nicht dazu führen, daß die Heizung der Friteuse abgeschaltet wird. Wenn kein Bratgut in der Friteuse ist, sollte das Bratfett auf einer Temperatur gehalten werden, deren Differenz zur Brattemperatur nicht mehr als 30 °C beträgt.

Von mehreren Autoren wird davor gewarnt, die von dem Bratgut verbrauchte Fettmenge durch Zugabe von frischem Fett zu ersetzen, da der Abbau des frischen Bratfettes durch die bereits vorhandenen Oxydationsprodukte erheblich beschleunigt wird. Sie schlagen stattdessen vor, die Bratgutmenge proportional zur Bratfettmenge zu reduzieren. Dies ist in der Praxis jedoch meist nicht möglich. Im übrigen haben wir in dem vorherstehenden Absatz gezeigt, daß man die oxydative Belastung der Frittiefette durch sachgemäßes Vorgehen bedeutend vermindern kann.

Besonders wichtig für die Haltbarkeit des Bratfettes ist die tägliche Entfernung des Bratsatzes. Hierzu wird das Fett aus der Friteuse abgezogen. Durch Dekantieren oder Filtern wird das klare Öl abgetrennt und allein weiter verwendet. Alle Metallteile der Friteuse, die mit dem Fett in Berührung kommen, müssen sorgfältig von Ablagerungen gesäubert werden.

Andere Methoden zur Verlängerung der Haltbarkeit wie Antioxydantien und Schutzgase haben sich beim Braten mit Friteusen bis jetzt nicht durchgesetzt. Wie BECKER und ROST berichten, sind in den ersten Stunden des Bratens Antioxydantien bei Sojaöl wirksam. Sie verwendeten α -Tocopherol, Butylhydroxyanisol und Dodecylgallat in Konzentrationen von 0,01–0,05%. Die Veränderung des Sojaöls wurde auf diese Weise um 20% vermindert; das macht bei einer Bratzeit von 10 Std. etwa 2 Std. aus. Bei längeren Bratzeiten werden solche Verbindungen jedoch schnell zerstört und stellen keinen ausreichenden Schutz dar. Der Zusatz von Siliconölen soll für das Verhindern des Schäumens durch die Verminderung der Oberflächenspannung bedeutsam sein, aber die antioxydative Wirkung ist noch umstritten. In der Bundesrepublik sind Siliconöle verboten.

Schutzgase wie CO₂ und N₂ werden, wenn überhaupt, nur bei größeren Bratapparaten der Lebensmittelindustrie eingesetzt.

III. Chemische und physikalische Untersuchungsmethoden zur Qualitätskontrolle und Lebensmittelüberwachung

Die organoleptische Prüfung von Bratfetten spielt auch heute in der Praxis noch eine große Rolle. Die geruchlichen und geschmacklichen Veränderungen eines stark belasteten Bratfettes sind zwar leicht festzustellen, aber die Befunde der einzelnen Testpersonen weichen häufig weit voneinander ab. Völlig unmöglich ist es jedoch, auf diese Weise mehrere Bratfettproben hintereinander zu prüfen und mit organoleptischer Untersuchung dann Differenzierungen vorzunehmen. Werden Fette bei Zimmertemperatur ranzig, so sind der ranzige Geruch und Geschmack auf leicht flüchtige Oxydationsprodukte zurückzuführen, wie z. B. bei der Geschmacksreversion von Sojaöl nach von PEZOLD, die beim Erhitzen gemäß WERNER und WURZIGER weitgehend aus den Fetten entwichen. Dieser Vorgang wird durch den meist aus dem Bratgut kommenden Wasserdampf begünstigt. Die zurückbleibenden Oxydations- und Polymerisationsprodukte geben dem Bratfett, wenn sie einen bestimmten Schwellenwert überschreiten, einen bitteren bis säuerlichen Geschmack und bei Erhitzung einen brenzlich stechenden Geruch. Häufig wird dann nach der Geschmacksprobe ein Kratzen im Gaumen festgestellt.

Auch auf andere Weise macht sich die Unbrauchbarkeit eines Bratfettes bemerkbar und diese seit langem bekannten, aber für die Bratküche ausschlaggebenden Merkmale sollen hier nochmals erwähnt werden:

1. starke Rauchbildung („qualmen“),
2. verstärkte Dunkelfärbung (die auch andere Ursachen haben kann),
3. übermäßiges Schäumen,
4. Zunahme der Viskosität,
5. Absetzen gummiähnlicher, dunkler „Polymerisationsprodukte“ am Boden und in den Ecken der Friteusenwanne sowie an den Heizstäben,
6. lackartige, schwarzbraune Ablagerungen an den Wänden der Friteusenwanne oberhalb des Fettspiegels.

Die Organoleptik und die Prüfung auf diese Merkmale lassen nur eine grobe, qualitative Beurteilung des Bratfettes zu. Zur objektiven Messung des Verderbnisgrades und zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Abbauprodukten müssen chemische und physikalisch-chemische Methoden herangezogen werden.

Für die Laboratorien der Qualitätskontrolle und der Lebensmittelüberwachung können nur solche Methoden allgemein zur Anwendung kommen, die keinen zu großen Aufwand an Zeit und keine zu hohen Kosten verursachen. Aus der umfangreichen Literatur sollen hier nur die gebräuchlichsten Methoden erneut zur Diskussion gestellt werden.

Die Kennzahlen wie Jodzahl, Säurezahl, Hydroxylzahl, Epoxidzahl, Aldehydzahl bzw. Benzidinzahl usw. werden in den meisten Laboratorien zu Bratfettuntersuchungen herangezogen. Daneben sind folgende physikalisch-chemische Messungen üblich: Viskositäts-, Rauchpunkts-, Refraktions (n_D^{40}) und neuerdings Leitfähigkeitsmessungen.

Die Farbe des Bratfettes wird nach dem Verfahren von LOVIBOND und GARDNER bzw. über die Jodfarbzahl und die Verseifungsfarbzahl gemessen.

Die Bestimmung der beim Erhitzen der Bratfette mit Alkali auftretenden sog. Alkalifärbung nach WURZINGER oder PALLAUF ist eine beliebte Standardmethode geworden.

Die Ermittlung der UV-Absorption bei verschiedenen Wellenlängen, im allgemeinen zwischen 230 und 290 nm, wurde von PARDUN vorgeschlagen und von HADORN und ZÜRCHER zu einer Bestimmungsmethode für UV-Differentialspektren ausgearbeitet, die auch zur Messung der oxydatischen Veränderungen von Bratfetten geeignet sein soll.

Die Bestimmung der sog. „Oxysäuren“, auch als „oxydierte Fettsäuren“ bezeichnet, wurde mehrfach umgearbeitet und kann als besonders wichtig für die Beurteilung des Oxydationsgrades der Bratfette hervorgehoben werden.

Hingegen ist die Ermittlung der Peroxidzahl nicht geeignet, da die Peroxide beim Erhitzen sowohl entstehen als auch zerstört werden. Vgl. SEHER und KAUFMANN.

Die chromatographischen Methoden der Forschung (Säulen-, Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie), die zur Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung, der dimeren Fettsäuren, der polaren Fraktion oxydierter Fettsäuren nach Seher usw. dienen, scheiden wegen zu großen Zeitaufwands aus. Entsprechende Schnellmethoden sind noch nicht ausgearbeitet. Dies gilt ebenfalls für alle Methoden, die mit Hilfe der Aufnahme von Infrarot-, Massen- und Kernresonanzspektren durchgeführt werden.

IV. Versuchs-Methoden

Die analytisch-chemischen und physiologischen Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, beschränken sich auf zwei Bratfette und eine Friteuse. Eines der beiden Fette wurde sogar unter den praktischen Bedingungen eines Fischrestaurants geprüft. Zum Vergleich wurden beide Bratfette in einer Friteuse desselben Typs ohne Bratgut erhitzt. Es wurde hier besonders darauf geachtet, daß in allen Versuchen die Belastungen der Bratfette, soweit dies möglich war, unter den in der Praxis vorherrschenden Bedingungen erfolgte. Im Gegensatz hierzu sind in der Literatur häufig Berichte über Laborversuche zu finden, in denen z. B. bei 300 °C und höheren Temperaturen Luftsauerstoff in erhitzte Öle eingeblasen wurde. Wenn auch im Vergleich hierzu unsere Versuche größeren Unregelmäßigkeiten unterworfen waren, die die Auswertung der analytischen Ergebnisse und der übrigen Meßdaten erheblich erschwerten, muß auf die Bedeutung mehrerer Untersuchungen von Bratfett hingewiesen werden, das sich genau in dem Zustand befindet, in dem es über das Bratgut zum Verbraucher gelangt. In erster Linie dienen unsere analytischen Prüfungen zur Ergänzung und Kontrolle von gleichzeitig durchgeführten Fütterungsversuchen, die weiter unten eingehend beschrieben sind.

Wegen der beschränkten Lagerfähigkeit des aus dem Versuchsmaterial hergestellten Tierfutters mußten die Versuche im Abstand von 4 Monaten (ein Fütterungsabschnitt) wiederholt werden. Eine analytisch-chemische Kontrolle war jeweils notwendig, um insbesondere die unvermeidbaren Störungen bei der Bratfettgewinnung im Restaurant in erträglichen Grenzen zu halten. Hierdurch war es auch möglich, die analytischen Bestimmungen mehrfach zu wiederholen, und die so gewonnenen Analysendaten können daher als gesichert angesehen werden.

1. Technische Durchführung

a) Bratfette

Sojaöl, handelsübliche Ware (Jodzahl 132),
partiell gehärtetes Erdnußöl (Jodzahl 75).

b) Temperaturbelastung

Es wurden folgende acht Versuchsreihen durchgeführt, die sowohl das Material für die Fütterungsversuche als auch für die chemisch-analytischen Bestimmungen lieferten:

- BR 1 Erdnußweichfett, nicht küchentechnisch eingesetzt;
- BR 2 Erdnußweichfett, stark belastet, 72 Std. bei etwa 175 °C, ohne Bratgut;
- BR 3 Erdnußweichfett, extrem stark belastet, 96 Std. bei etwa 175 °C, ohne Bratgut;
- BR 4 Sojaöl, nicht küchentechnisch eingesetzt;
- BR 5 Sojaöl, stark belastet, 72 Std. bei etwa 175 °C, ohne Bratgut;
- BR 6 Sojaöl, extrem stark belastet, 96 Std. bei etwa 175 °C, ohne Bratgut;
- BR 7 Sojaöl, mittelstark belastet, etwa 56 Std. bei etwa 175 °C, mit Bratgut;
- BR 8 Sojaöl, stark belastet, etwa 72 Std. bei etwa 175 °C, mit Bratgut.

Um die Aufheiz- und Abkühlungsperioden des Betriebes unter praktischen Bedingungen zu erfassen, wurden die Fette jeweils 8 Std. pro Tag erhitzt und die entsprechenden Pausen wie Nachtstunden und Wochenenden eingehalten.

c) Friteuse

Es wurde die ELVA-Friteuse der Firma "ELVA" Kuchanny & Co, Dortmund-Schanze, Type S1/2/1/2 als Versuchsgerät verwendet. Ihre technischen Daten sind:

Fabrik-Nr.:	3939;
Wanneninhalt:	2 × 25 l;
elektrische Leistung:	r.W. 1 × 2,2 – 1 × 4,4 kW, l.W. 2 × 3,3 kW;
Heizfläche je Heizstab:	r.W. 1722 cm ² , l.W. 1386 cm ² ;
Heizflächenbelastung:	r.W. 1,27/2,55/3,83 Watt/cm ² , l.W. 2,38/4,76 Watt/cm ² ;
Gerätermaterial:	Gerät ganz aus Niro-Stahl, Bratkörbe Stahl verzinnt;
Stromverbrauch:	42 Watt/h und 1 bei 175 °C Warmhaltetemperatur;
Temperaturschwankungen bei Sollwert 185 °C:	oberer Grenzwert 180 °C; unterer Grenzwert 170 °C.

Erklärung: r.W. = rechte Wanne; l.W. = linke Wanne.

Die Zufuhr der elektrischen Energie wird durch zwei Thermostate je Wanne geregelt. Gegenüber einer Regelung durch nur einen Thermostat bietet dieses Prinzip folgenden Vorteil:

Da jeder Thermostat ein gewisses Schaltspiel hat (oberer Grenzwert/unterer Grenzwert), werden nach Einstellung der Thermostate auf den gewählten Sollwert der Temperatur zunächst beide Heizspiralen erhitzt. Der Thermostat mit dem niedrigeren, oberen Grenzwert schaltet beim Erreichen des Sollwertes zuerst aus. Der zweite Thermostat, dessen oberer Grenzwert etwas höher liegt, heizt noch nach und schaltet dann erst ab.

Wird kein Bratgut zugegeben, so sinkt die Temperatur des Bratfettes langsam ab. Der untere Grenzwert des zweiten Thermostaten wird dann zuerst erreicht und damit neue Elektroenergie zugeschaltet. Der erste Thermostat bleibt ausgeschaltet. Dies bedeutet, daß sich nur die Hälfte der Elektroenergie im Einsatz befindet.

Sobald man jedoch Bratgut in das Bratfett gibt, wird letzteres so stark abgekühlt, daß beide untere Grenzwerte der Thermostate unterschritten werden. Hierauf schalten beide Thermostate die Energiezufuhr ein, und die volle Heizleistung steht zur Verfügung.

Auf diese Weise werden die Temperaturschwankungen im Bratfett auf ein Minimum reduziert, wodurch das Fett besonders schonend behandelt wird.

Die Heizstäbe sind in einem Abstand von etwa 5 cm vom Boden der Wanne angeordnet. Dadurch wird erreicht, daß sich unter den Heizstäben noch eine Zone mit kühlerem Bratfett befindet, in der sich die Rückstände, der sog. Bratsatz, sammeln können. Diese Rückstände nehmen dann an der Wärmeleitung nicht mehr teil. KARLAU hat dieses Prinzip im Vergleich zur Bodenbeheizung, wie sie häufig noch bei gasbeheizten Friteusen üblich ist, 1967 näher beschrieben. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß durch die Mög-

lichkeit, die Heizstäbe hochzuklappen, die Reinigung der Wanne erleichtert wird. Über die Ergebnisse eines Vorversuchs, bei dem Sojaöl bei einer Heizflächenbelastung von 4 Watt/cm² bis zu 125 Std. auf 175 °C gehalten wurde, gibt Tab. 1 Aufschluß.

*Tabelle 1. Erhitzen von Sojaöl in einer Friteuse
(mit Wanne und Heizstäben aus Chrom-Nickelstahl)
Heizflächenbelastung 4,0 Watt/cm²; Temperatur 175 ± 5 °C*

	Jodzahl	Säurezahl	KOH-Wert	Oxysäuren %	Viskosität 40 °C cP
Probe 1					
0 Stunden	133	0,22	1,20	0,20	27,4
Probe 2					
25 Stunden	132	0,24	3,63	0,30	28,2
Probe 3					
50 Stunden	131	0,39	4,12	0,49	29,6
Probe 4					
100 Stunden	128	0,44	4,27	0,58	35,2
Probe 5					
125 Stunden	126	0,61	5,62	0,97	40,8

d) Bratgut

Filets von Kabeljau, Rotbarsch und Edelfischen wurden in frischem und tiefgefrorenem Zustand, paniert und unpaniert, in der jeweils angeforderten Menge gebraten. Hinzu kamen Heringe und Fischwaren wie Frikadellen u. ä.

Bei den hier beschriebenen Versuchen mit Bratgut lag die Menge des Bratgutes pro Versuchsabschnitt zwischen 300 und 420 kg (7–9 Tage), wofür 60–85 l Sojaöl eingesetzt wurden.

2. Chemische Analytik

Zur Untersuchung der Fette haben wir folgende Methoden angewandt:

1. Säurezahl;
2. Alkalifärbung nach WURZIGER und LINDEMANN;
3. Viskosität mit dem Rotationsviskosimeter „Rotovisko“ der Firma Haake bei 40 °C;
4. Jodzahl nach WRS;
5. Gehalt an oxydierten Fettsäuren;
6. Gehalt an dimeren Fettsäuren nach Rost.

Diese Bestimmung wurde nur bei den am stärksten belasteten Proben und zur Kontrolle bei den nicht küchentechnisch belasteten Proben durchgeführt.

3. Physiologische Prüfung

a) Versuchstiere und Versuchsserien

Als Versuchstiere wurden weiße Ratten eingesetzt. In einer 1. Serie verwendeten wir Tiere eines undefinierten Stammes eines Hamburger Tierhändlers.

250 60–90 g schwere Jungtiere wurden nach Ankauf sofort in die Efficiency-Versuche überführt. Diese Untersuchungen führten wir wie geplant 8 Wochen durch.

Es stellte sich aber heraus, daß diese Tiere nicht die genügende Widerstandsfähigkeit besaßen, wie sie für einen Langfütterungsversuch wünschenswert war. Wir haben sie daher wieder ausgeschaltet und uns von einer Kölner Firma 120 Ratten vom Wistarstamm gekauft. Der Gesundheitszustand dieser Tiere war zufriedenstellend. Das Anfangsgewicht

betrug 120 g. Die Tiere wurden, als 0-Generation geführt, 1 Monat mit den betreffenden Versuchsfuttermischungen vorgefüttert und dann gepaart. Aus dieser Paarung ging die als Wistar I bezeichnete I-Tochtergeneration hervor. 60–90 g schwer wurde diese von der Muttermilch abgesetzt und in die Efficiency-Versuche überführt. Während die 0-Generation nach geglückter Jungenaufzucht ausgeschaltet wurde, sind die Wistar-I-Tiere nach Abschluß des Efficiency-Versuchs in den Langfütterungsversuch überführt worden.

Eine nach 7 Monaten Lebensalter mit ihnen durchgeföhrte Paarung ergab die Wistar-II-Generation, die wir ebenfalls zunächst in die Efficiency-Versuche einsetzen und später in den Langfütterungsversuch überführten.

Insgesamt haben wir zu dem Efficiency-Versuch 772 Tiere (338 ♂♂ und 434 ♀♀) benutzt. Die Verteilung auf die einzelnen Untersuchungsserien ist den Tab. 7 und 8 zu entnehmen.

b) Diät und Fütterungsmethodik

Die Futtermischungen wurden in üblicher Weise von der Firma Altromin in Lage/Lippe hergestellt.

In der Zusammensetzung der Diät richteten wir uns nach LANGE und Mitarb. 14 Tage vor der Paarung bis zum Absetzen von der Muttermilch der Jungtiere wurde hier wie dort mit einem Zuchtfutter gefüttert, dessen Kaseinanteil 10% und dessen Mondaminanteil 10% niedriger lag als beim „Normalfutter“.

Der Anteil der Versuchsfette betrug wieder wie in der früheren Arbeit in allen Serien 10%. Die Fütterung erfolgte auch hier mit der „paired feed“-Technik; Raumtemperatur $23 \pm 2^\circ\text{C}$, relative Feuchtigkeit 50–60%.

c) Beobachtete Kriterien

1. Protein-Efficiency (Gewichtszunahme, dividiert durch Proteinaufnahme; Proteingehalt des Normalfutters 23,3%). Diese Versuche sind abgeschlossen.
2. Früh- und Spätpaarungen, Wurfzahl und Aufzucht der Jungen. Versuche noch nicht abgeschlossen.
3. Lebensalter (nach 510 Tagen Wistar I 5,8% Tote etwa gleichmäßig über alle Untersuchungsgruppen verteilt. Wistar II nach 270 Tagen < 1%; Analyse in einer späteren Mitteilung).
4. Histologische Untersuchung der Bauchorgane aller getöteten bzw. gestorbenen Tiere. Analyse ebenfalls erst nach dem Gesamtabschluß¹⁾.

V. Ergebnisse und Diskussion

Die in den Tabellen 2–6 zusammengefaßten Analysenwerte zeigen, daß bei allen hier angewandten Untersuchungsmethoden die Veränderungen des Bratfettes der Zunahme der Bratzeit direkt proportional sind. Der Anstieg der Säurezahlen ist beim „Sojaöl ohne Bratgut“ deutlich geringer als beim entsprechend belasteten Erdnußfett. Hingegen sind beim „Sojaöl mit Bratgut“ erheblich höhere Werte gefunden worden (Tab. 2). Die Extinktionskoeffizienten der Alkalifärbung nach WURZIGER (Tab. 3) weisen eine große Streubreite auf. Sie sind bei der Versuchsreihe „Sojaöl mit Bratgut“ auffallend niedrig. Die Abnahme der Jodzahlen (Tab. 4) ist bei allen 3 Versuchsreihen ähnlich. Der Anstieg des Gehaltes an oxydierten Fettsäuren (Tab. 5) läßt die oxydativen Veränderungen – auch beim Vergleich der 3 Versuchsreihen – gut erkennen. Die Zunahme der Viskosität (Tab. 6) ist beim „Sojaöl ohne Bratgut“ viel stärker als bei der Versuchsreihe mit Bratgut. Ein Vergleich mit Erdnußfett ist hier nicht zulässig; die Schmelzpunkte beider Bratfette sind zu verschieden.

¹⁾ Für die histologischen Untersuchungen sei schon an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. KRACHT Dank gesagt.

Tabelle 2. Untersuchungsergebnisse der Säurezahl vom II.-VI. Fütterungsabschnitt

Bezeichnung der Fütterungsabschnitte	Erdnußfett ohne Bratgut				Sojaöl ohne Bratgut				Sojaöl mit Bratgut			
	BR1	BR3	BR3	BR3	BR4	BR6	BR6	BR6	BR4	BR8	BR8	BR8
	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3,5 Tage	7 Tage	9 Tage
II	0,35	0,57	0,85	1,26	0,30	0,37	0,64	0,82	0,30	0,83	1,29	1,63
III	0,29	1,50	1,30	1,65	0,26	0,42	0,28	0,44	0,26	0,55	1,18	2,05
IV	0,36	0,75	1,00	1,30	0,40	0,59	0,54	0,64	0,40	1,15	1,50	2,71
V	0,22	0,50	1,06	1,13	0,14	0,21	0,43	0,68	0,14	0,81	1,36	2,24
VI	0,30	0,81	1,11	1,18	0,24	0,49	0,88	0,98	0,24	0,98	2,93	3,11
Summe	1,52	4,13	5,32	6,52	1,34	2,08	2,77	3,56	1,34	4,32	8,26	11,74
Mittelwert	0,30	0,83	1,06	1,30	0,27	0,42	0,55	0,71	0,27	0,86	1,65	2,35
Streubreite	0,22 bis 0,36	0,50 bis 1,50	0,85 bis 1,30	1,13 bis 1,65	0,14 bis 0,40	0,21 bis 0,59	0,28 bis 0,88	0,44 bis 0,98	0,14 bis 0,40	0,55 bis 1,15	1,18 bis 2,93	1,63 bis 3,11

Tabelle 3. Extinktionskoeffizienten der KOH-Braunfärbung vom II.-VI. Fütterungsabschnitt

Bezeichnung der Fütterungsabschnitte	Erdnußfett ohne Bratgut						Sojaöl ohne Bratgut						Sojaöl mit Bratgut					
	BR1	BR3	BR3	BR3	BR4	BR6	BR6	BR6	BR4	BR8	BR8	BR8	BR4	BR8	BR8	BR8	BR8	
	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3,5 Tage	7 Tage	9 Tage	0 Tage	3,5 Tage	7 Tage	9 Tage		
II	0,35	4,95	9,35	8,84	0,88	4,56	9,05	15,90	0,88	5,65	7,19	7,99						
III	0,53	4,86	9,50	7,88	0,66	5,96	13,60	18,50	0,66	4,26	4,25	5,75						
IV	2,50	4,60	11,10	17,60	2,40	3,14	4,56	7,93	2,40	7,21	9,11	10,10						
V	0,41	2,81	7,80	10,00	1,20	4,67	11,20	12,10	1,20	3,70	5,55	6,35						
VI	0,23	2,32	4,74	5,81	0,84	4,88	9,38	9,81	0,84	5,60	6,93	6,98						
Summe	4,02	19,54	42,49	50,13	5,98	23,21	47,79	64,24	5,98	26,42	33,03	37,17						
Mittelwert	0,80	3,91	8,50	10,03	1,20	4,64	9,56	12,85	1,20	5,28	6,61	7,43						
Streubreite	0,23 bis	2,32 bis	4,74 bis	5,81 bis	0,66 bis	3,14 bis	4,56 bis	7,93 bis	0,66 bis	3,70 bis	4,25 bis	5,75 bis						
	2,50	4,95	11,10	17,60	2,40	5,96	13,60	18,50	2,40	7,21	9,11	10,10						

Tabelle 4. Untersuchungsergebnisse der Jodzahl vom II.-VI. Fütterungsschnitt

Bezeichnung der Fütterungsschnitte	Erdnussfett ohne Bratgut				Sojaöl ohne Bratgut				Sojaöl mit Bratgut			
	BR1	BR3	BR3	BR3	BR4	BR6	BR6	BR6	BR4	BR8	BR8	BR8
	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3,5 Tage	7 Tage	9 Tage
II	76	72	68	66	134	125	115	109	134	125	123	113
III	74	66	66	63	135	129	119	116	135	132	125	123
IV	75	72	70	70	126	129	124	123	126	129	124	121
V	74	74	70	69	128	127	115	109	128	120	118	116
VI	76	73	70	67	135	132	125	125	135	125	108	107
Summe	375	357	344	335	658	642	598	582	658	631	598	580
Mittelwert	75	71	69	67	132	128	120	116	132	126	120	116
Streubreite	74 bis 76	66 bis 74	66 bis 70	63 bis 70	126 bis 135	125 bis 132	115 bis 125	109 bis 125	126 bis 135	120 bis 132	108 bis 125	107 bis 123

Tabelle 5. Untersuchungsergebnisse der oxydierten Fettsäuren vom II.-VI. Fütterungsabschnitt

Bezeichnung der Fütterungsabschnitte	Erdnußfett ohne Bratgut						Sojaöl ohne Bratgut						Sojaöl mit Bratgut					
	BR1	BR3	BR3	BR3	BR4	BR6	BR6	BR6	BR4	BR8	BR8	BR8	BR8	BR8	BR8	BR8	BR8	
	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3 Tage	9 Tage	12 Tage	0 Tage	3,5 Tage	7 Tage	9 Tage						
II	0,26	—	1,52	3,02	0,48	—	3,41	5,38	0,48	—	—	—	1,66					
III	0,66	0,43	1,95	2,32	0,70	1,28	4,30	6,40	0,70	0,73	1,52	2,74						
IV	0,46	0,30	1,45	1,48	0,29	0,64	0,46	0,99	0,29	1,16	1,53	1,98						
V	0,21	0,42	1,36	1,98	0,16	0,35	3,44	4,92	0,16	0,74	1,10	1,70						
VI	0,27	0,35	0,83	1,44	0,09	0,24	0,27	2,15	0,09	0,54	1,64	1,34						
Summe	1,86	1,50	7,11	10,24	1,72	2,51	11,88	19,84	1,72	3,17	5,79	9,42						
Mittelwert	0,37	0,38	1,42	2,05	0,34	0,63	2,38	3,97	0,34	0,79	1,45	1,88						
Streubreite	0,21 bis 0,66	0,30 bis 0,43	0,83 bis 1,95	1,44 bis 3,02	0,09 bis 0,70	0,24 bis 1,28	0,27 bis 4,30	0,99 bis 6,40	0,09 bis 0,70	0,54 bis 1,16	1,10 bis 1,64	1,34 bis 2,74						

Tabelle 6. Untersuchungsergebnisse der Viskosität vom II.-VI. Fütterungsabschnitt

Bezeichnung der Fütterungsabschnitte	Erdnußfett ohne Bratgut						Sojaöl ohne Bratgut						Sojaöl mit Bratgut					
	BR1	BR3	BR3	BR3	BR4	BR6	BR6	BR6	BR4	BR8	BR8	BR8	BR4	BR8	BR8	BR8	BR8	
II	45,1	52,1	66,4	81,7	29,6	31,2	57,8	98,6	29,6	39,2	41,2	41,8						
III	45,2	80,2	86,0	98,7	26,8	37,2	69,1	94,5	26,8	33,2	40,1	48,6						
IV	31,0	52,2	74,8	81,7	28,2	29,6	37,5	44,6	28,2	34,4	40,8	43,7						
V	38,3	49,0	70,8	85,3	25,6	32,6	66,8	87,8	25,6	34,1	38,5	44,9						
VI	41,3	50,7	71,3	78,9	26,8	32,4	45,2	53,2	26,8	37,8	48,0	44,7						
Summe	200,9	284,2	369,3	426,3	137,0	163,0	276,4	378,7	137,0	178,7	208,6	223,7						
Mittelwert	40,2	56,8	73,9	85,3	27,4	32,6	55,3	75,7	27,4	35,7	41,7	44,7						
Strenbreite	31,0 bis 45,2	49,0 bis 80,2	66,4 bis 86,0	78,9 bis 98,7	25,6 bis 29,6	29,6 bis 37,2	37,5 bis 69,1	44,6 bis 98,6	25,6 bis 29,6	33,2 bis 39,7	38,5 bis 48,0	41,8 bis 48,6						

Die Fettsäurezusammensetzung der verwendeten Fette ist in der Tab. 7 wiedergegeben.

Tabelle 7. Prozentuale Fettsäurezusammensetzung von Frittierzetteln unterschiedlicher Belastung

Probe	BR 1	BR 2	BR 3	BR 4	BR 5	BR 6	BR 7	BR 8
Fettsäuren:								
Gesättigte	22,9	23,9	25,3	15,7	16,8	19,9	17,4	21,1
Einfach ungesättigte	67,6	69,0	68,1	22,8	24,8	24,7	24,4	28,9
Zweifach ungesättigte	9,5	7,1	6,6	53,4	51,6	49,8	51,3	44,0
Dreifach ungesättigte	—	—	—	8,1	6,8	5,6	6,9	6,0

Der Gehalt an dimeren Fettsäuren nach Rost wurde nur bei den am stärksten belasteten Bratfettproben bestimmt. Als Kontrollen dienten die entsprechenden, nicht küchentechnisch behandelten Ausgangsfette. In den Kontrollpunkten konnten keine dimeren Fettsäuren nachgewiesen werden. Als Mittelwerte von je einer Doppelbestimmung pro Versuchsabschnitt ergaben sich für die am stärksten belasteten Bratfettproben folgende Gehalte an dimeren Fettsäuren:

$$\begin{aligned} \text{BR 3/12 Tage} & 1,20\%, \\ \text{BR 6/12 Tage} & 2,06\%, \\ \text{BR 8/ 9 Tage} & 0,86\%. \end{aligned}$$

Für den Fachmann ist es an sich sehr überraschend, daß das hochungesättigte Sojaöl sich so gut für das industrielle Braten von Fisch eignet. Dieses Resultat deckt sich gut mit früheren nicht publizierten Untersuchungen, aus denen hervorging, daß Qualität des gebratenen Produkts und Stabilität des Bratfettes weit mehr vom Typ der Friteuse als von der Art des Fettes, insbesondere dessen Sättigungsgrad abhängen.

Von einer anderen Seite zu einem ähnlichen Ergebnis kommt KARSTENS, der in jüngster Zeit drei Fettmischungen untersucht hat, die in 140 Haushalten zum Frittieren verwendet worden waren. Eine eindeutige Beziehung zwischen chemischen Kennzahlen und Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren trat nicht zutage, wohl aber konnte aus der Häufigkeitsverteilung der Analysendaten der Schluß gezogen werden, daß die Veränderung der Fette sehr gering war. Das bedeutet, daß beim Frittieren im Haushalt auch Fette mit einem höheren Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren verwendet werden können, da offensichtlich im Haushalt die Fette nicht bis an die Grenze ihrer Belastbarkeit ausgenutzt werden.

Das bisher vorliegende Ergebnis der Fütterungsversuche, nämlich die Protein-Efficiency, ergibt folgendes Bild:

Die 3 Seriengruppen (Hamburger Tiere, Wistar I und II) sind zusammengefaßt und gemeinsam ausgewertet worden. Die statistische Berechnung der Efficiency-Werte erfolgte bei der hohen Zahl der Einzelbeobachtungen aus der Häufigkeitsverteilung, den Mittelwerten und den mittleren Abweichungen durch die Errechnung der mittleren Fehler nach WEBER.

Tabelle 8. Efficiency-Werte 1.-4. Woche¹⁾

Serie	Geschlecht	n	Gewichtszunahme in g	Futterverzehr in g	Efficiency-Wert <i>M</i>	<i>m</i>
BR1	♂	62	73	270	1,17	± 0,029
BR1	♀	70	60	292	0,90	± 0,026
BR2	♂	34	69	275	1,08	± 0,042
BR2	♀	50	60	286	0,90	± 0,035
BR3	♂	33	68	272	1,07	± 0,040
BR3	♀	50	54	286	0,81	± 0,040
BR4	♂	51	56	254	0,93	± 0,042
BR4	♀	80	54	280	0,82	± 0,020
BR5	♂	48	42	235	0,70	± 0,076!
BR5	♀	53	40	243	0,68	± 0,055
BR6	♂	34	59	265	0,92	± 0,056
BR6	♀	43	48	279	0,71	± 0,048
BR7	♂	38	62	275	0,97	± 0,041
BR7	♀	44	53	281	0,81	± 0,032
BR8	♂	38	64	265	1,02	± 0,051
BR8	♀	44	54	272	0,85	± 0,035

Erläuterung:

Zusammengefaßte Werte der Serien: Hamburger Tiere, Wistar I und II.

1) 1.-4. Woche bzw. 5.-8. Woche zusammengesetzt aus je 4 wöchentlichen Einzelwägungen (Gewichtszunahme und Rückwaage des wöchentlich gesammelten Restfutters je Tier).

! Werte signifikant niedriger als entsprechende Kontrollwerte.

Die Tab. 8 und 9 zeigen die Ergebnisse.

Die erhitzten Erdnußfette BR2 und BR3 haben gegenüber dem nicht erhitzten Kontrollöl BR1 keine signifikanten Unterschiede in der Protein-Efficiency bei den heranwachsenden Tieren hervorgerufen. Bei den Sojaölen stellten sich dagegen gewisse Unterschiede nach der statistischen Berechnung als signifikant heraus. Gegenüber dem nicht erhitzten Sojaöl BR4 zeigte das stark belastete Öl BR5 in 3 Fällen, nämlich bei den ♂♂ in der 1.-4. Woche, sowie bei den ♂♂ und den ♀♀ in der 5.-8. Woche signifikant geringere Protein-ausnutzungswerte, wogegen das extrem stark belastete Sojaöl BR6 nur in einem Fall, bei den ♂♂ der 5.-8. Woche einen signifikant geringeren Wert aufwies. Die mit Bratgut stark strapazierten Öle BR7 und BR8 riefen dagegen keine Unterschiede in der Proteinausnutzung hervor.

Diese Ergebnisse waren so auffällig, daß wir uns Gedanken darüber machten, ob hier wirklich ein Einfluß der Erhitzung des zum Versuch gelangten Sojaöls BR4 oder ob ein Versuchsfehler vorlag.

Es war uns aufgefallen, daß besonders BR5 in der Futtermischung weniger haltbar blieb, nach dem Geruch zu urteilen, ranzig wurde und verklumpte.

Tabelle 9. Efficiency-Werte 5.-8. Woche¹⁾

Serie	Geschlecht	n	Gewichtszunahme in g	Futterverzehr in g	Efficiency-Wert <i>M</i>	Efficiency-Wert <i>m</i>
BR 1	♂	62	76	384	0,84	± 0,082
BR 1	♀	70	51	362	0,60	± 0,019
BR 2	♂	33	79	383	0,88	± 0,026
BR 2	♀	49	51	355	0,61	± 0,022
BR 3	♂	32	77	386	0,86	± 0,032
BR 3	♀	49	52	364	0,61	± 0,025
BR 4	♂	51	78	370	0,90	± 0,031
BR 4	♀	80	50	349	0,62	± 0,019
BR 5	♂	44	44	309	0,57	± 0,048!
BR 5	♀	53	34	297	0,50	± 0,031!
BR 6	♂	31	61	338	0,77	± 0,030!
BR 6	♀	43	44	337	0,58	± 0,028
BR 7	♂	38	70	360	0,85	± 0,029
BR 7	♀	44	50	345	0,62	± 0,028
BR 8	♂	37	77	362	0,92	± 0,037
BR 8	♀	42	48	328	0,65	± 0,028

Erläuterung:

¹⁾ Die etwas geringeren Tierzahlen der 5.-8. Woche erklären sich aus den Verlusten der Hamburger Tiere während der Efficiency-Versuche.

! Werte signifikant niedriger als die entsprechenden Kontrollwerte.

In schwächerem Maße war dies auch bei dem noch stärker erhitzten Öl BR 6 der Fall. Es wurde daher eine Serie angesetzt, bei der das Öl BR 5, unter 0 °C gelagert, nicht sofort dem Diätfutter, sondern diesem erst unmittelbar vor jeder Fütterung beigemengt wurde. Tab. 10 zeigt, daß unter diesen Bedingungen der negative Effekt des Öles BR 5 ausblieb. Die Protein-Efficiency-Werte von BR 5 und einer parallel geschalteten BR 4-Serie zeigten keine signifikanten Unterschiede mehr.

Das bloße Erhitzen des Fettes BR 5 hatte also nicht zur Verschlechterung der Futterzumischung geführt. Nach Ausschalten der Fehlerquelle (Ranzigwerden) blieben die Efficiency-Werte normal.

Eine unmittelbare Korrelation zwischen den Daten der chemischen Analysen und den Resultaten der Fütterungsversuche liegt – zumindest beim jetzigen Stand der letzteren – nicht vor.

Für die Industrie am bedeutungsvollsten ist wohl die Feststellung, daß selbst eine extreme Belastung wie sie in der Praxis bei weitem nicht erreicht wird, nämlich die Verwendung von Sojaöl für das Braten von Fisch während eines Zeitraums von insgesamt über 70 Std., zu keiner physiologischen Beeinträchtigung des Substrats führte.

Tabelle 10. Efficiency-Werte BR 4 und BR 5 Sonderserie
(BR 5 besonders behandelt, s. Text)

Serie	Geschlecht	n	Gewichtszunahme in g	Futterverzehr in g	Efficiency-Wert <i>M</i>	<i>m</i>
<i>1.-4. Woche</i>						
BR 4	♂♂	10	105	309	1,47	± 0,082
BR 4	♀♀	10	76	314	1,05	± 0,059
BR 5	♂♂	30	93	309	1,29	± 0,040
BR 5	♀♀	29	84	308	1,18	± 0,032
<i>5.-8. Woche</i>						
BR 4	♂♂	10	67	393	0,73	± 0,056
BR 4	♀♀	10	42	374	0,49	± 0,043
BR 5	♂♂	30	74	407	0,78	± 0,024
BR 5	♀♀	29	53	392	0,59	± 0,027

Über die Resultate der Langzeitversuche, insbesondere über die Befunde der histologischen Untersuchungen wird, wie bereits eingangs erwähnt, in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse der Fütterungsversuche und in Übereinstimmung mit einem Merkblatt der Hamburger Gesundheitsbehörde vom Dezember 1968 empfehlen wir, beim Braten von Fischen und Fischwaren in Friteusen (Maximaltemperatur 180 °C) das Bratfett pro Woche einmal vollständig zu erneuern.

Alle Forderungen, das Bratfett schon nach einem Einsatz von 10–20 Std. zu verwerfen, müssen – zumindest bei Verwendung zweckentsprechend konstruierter Friteusen, einwandfreier Bratfette und sorgfältigem Arbeiten – als überspitzt zurückgewiesen werden.

Für die sorgfältige chemisch-technische Mitarbeit danken wir Frau M. GÜRKE, Herrn F. POHL und Herrn H.-G. GREULICH und für die gewissenhafte Durchführung der Tierversuche Frau CH. ERDMENGER.

Zusammenfassung

Sojaöl und partiell gehärtetes Erdnußöl, die von Zusammensetzung und Eigenschaften her als extrem verschieden anzusehen sind, wurden in einer handelsüblichen Friteuse, teils mit Bratgut, teils ohne solches erhitzt und dann sowohl chemisch als auch physiologisch untersucht.

Im chemischen Teil der Arbeit wird der Versuch unternommen, mit den Mitteln, die einem Kontrolllaboratorium der Lebensmittelindustrie oder einem Laboratorium der amtlichen Lebensmittelüberwachung zur Verfügung stehen, und den dort anwendbaren Methoden einigermaßen sichere Aussagen über den Zustand eines Bratfettes zu machen.

Der physiologische Teil befaßt sich mit Verfütterung der Bratfette an weiße Ratten, wobei speziell über die Protein-Efficiency berichtet wird. Die Ergebnisse der über mehrere Generationen laufenden Langzeitversuche, insbesondere die histologischen Befunde, werden Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Eine Korrelation zwischen den Daten der chemischen Analysen und den Resultaten der Tierversuche konnte nicht festgestellt werden. So zeigten selbst Bratfette, die weit über das in der industriellen Praxis übliche Maß hinaus verwendet worden waren, keinen abträglichen Einfluß auf Wachstum und Protein-Efficiency der Versuchstiere, obwohl die chemischen Kennzahlen der Fette zum Teil bereits erheblich von denjenigen der Ausgangsprodukte abwichen. Unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse der Fütterungsversuche und in Übereinstimmung mit einem Merkblatt der Hamburger Gesundheitsbehörde wird empfohlen, beim Braten von Fischen und Fischprodukten in Friteusen bei einer Maximaltemperatur von 180 °C das Bratfett einmal pro Woche vollständig zu erneuern.

Summary

Soya bean oil and partially hardened groundnut oil, which can be regarded as completely different with respect to fatty acid composition and properties, were heated in a normal commercial fryer both with and without food and then subjected to chemical and physiological tests.

In the chemical part of the work the attempt was made to make reasonably reliable statements as to the condition of the cooking fat using the equipment and methods available to a works laboratory in the food industry or a laboratory of the official food inspection authorities.

The physiological part consisted of feeding the cooking fats to white rats; the report pays particular attention to protein efficiency. The results of the long-term tests over several generations, especially the histological findings, will be dealt with in a later communication. No correlation was established between the chemical analysis data and the results of the feeding trials. Even cooking fats which had been used for a much longer period than is normal practice in the industry showed no adverse effect on the growth and protein efficiency of the laboratory rats, although in some cases the fats' chemical analysis data already deviated markedly from those of the original product. In view of the results obtained so far in the animal tests and in conformity with guidelines issued by the Hamburg health authorities it is recommended that the fat be changed completely once a week when frying fish products, using a maximum temperature of 180 °C.

Literatur

- ALEXANDER, J. C., Lipids **1**, 254 (1966). — ANDREWS, J. S., W. H. GRIFFITH, J. F. MEAL, and R. A. STEIN, J. Nutr. **70**, 199 (1960). — ARTMAN, NEIL R. and J. C. ALEXANDER, J. Amer. Oil Chem. Soc. **45**, 643 (1968). — BÄR, F., Bundesgesundheitsblatt **15/16**, 228 (1966). — BARRETT, C. B. and C. M. HENRY, Proc. Nutr. Soc. **25**, 4 (1966). — BECKER, E. und H. E. ROST, Fette, Seifen, Anstrichm. **66**, 123 (1964). — BENNION, MARION, Food Technology **21**, 94 (1967). — BERNHARD, K. und H. WAGNER, Z. Ernährungswiss. **3**, 155 (1963). — BEYTHIEN-DIEMAIR, Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, 8. Aufl., S. 42 (Dresden und Leipzig 1963). — BHALLARAO, V. R., M. INOUE, and F. A. KUMMEROW, J. Dairy Sci. **46**, 176 (1963). — BINET, N. V. et G. WELLER, Ann. Nutr. **20**, 25 (1966). — BOHEK, P. and E. GINTER, Nutr. Dieta **5**, 30 (1963). — BOTTINO, N. R., J. Amer. Oil Chem. Soc. **39**, 25 (1962). — COCKS, L. V. und C. VAN REDE, Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts, S. 126 (London-New York 1966). — DEGWITZ, E., K. LANG und M. LEPS, Klin. Wschr. **40**, 515, 542 (1962). — DGF-Einheitsmethoden, C-III 3 (1968). — DGF-Einheitsmethoden, C-V, 11d (1953). — DGF-Einheitsmethoden, C-V, 17a (1953). — ESH, G. C., M. L. S. GUPTA, S. BHATTACHARGA, and J. M. SOM, Ann. Biochem. **20**, 41 (1960). — FIRESTONE, D., W. HORWITZ, G. M. SHUE, and L. FRIEDMAN, J. Amer. Oil Chem. Soc. **38**, 253 (1961). — FIRESTONE, D., J. Amer. Oil Chem. Soc. **40**, 247 (1963). — FRIEDMAN, L., W. HORWITZ, G. M. SHUE, and D. FIRESTONE, J. Nutr. **73**, 85 (1961). — HADORN, H. und K. ZÜRCHER, Travaux de Chimie alimentaire et D'Hygiène **57**,

189 (1966). — J. SCHORMÜLLER, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 57 (Berlin-Heidelberg-New York 1965). — HARMUTH, E. und E. BÖHLE, Med. Ernährg. 3, 145 (1964). — HEYNS, K. und H. NOAK, Chem. Ber. 97, 415 (1964). — HOLM, U., K. EBOM, and G. WODE, J. Amer. Oil Chem. Soc. 34, 606 (1957). — JOHNSON, W. C., T. SAKURAGI, and F. A. KUMMEROW, J. Amer. Oil Chem. Soc. 33, 433 (1956). — KARLAU, E., Die Friteuse in Theorie und Praxis, AFZ 50/51, S. 8 (1967). — KARSTENS, H., Fette, Seifen, Anstrichm. (Im Druck). — KAUFMANN, H. P. und M. VOGELMANN, Fette, Seifen, Anstrichm. 61, 561 (1959). — KAUNITZ, H., C. A. SLANETZ, R. E. JOHNSON, H. B. KNIGHT, R. E. KLOOS, and D. SWERA, J. Amer. Oil Chem. Soc. 36, 611 (1959); Metabolism 9, 59 (1960). — KEANE, K. W., G. A. JACOBSON, and C. A. KRIEGER, J. Nutr. 68, 57 (1959). — KIECKEBUSCH, W., K. JAHR, G. CZOK, W. GRIEM, K.-H. BÄSSLER, C. H. HAMMAR und K. LANG, Fette, Seifen, Anstrichm. 64, 1154 (1962). — KIECKEBUSCH, W., G. CZOK, W. GRIEM und K. LANG, Z. Ernährungswiss. 9, 49 (1968). — KRISHNAMURTHY, B. G., T. KAWADA, and S. S. CHANG, J. Amer. Oil Chem. Soc. 42, 878 (1965). — KRULL, L., Fette, Seifen, Anstrichm. 61, 223 (1959). — KURKELA, R., LEKTOVISTA, and E. UKSILA, Suomen Kem. B. 41, 21 (1968). — LANG, K., J. HENSCHEL, W. KIECKEBUSCH und W. GRIEM, Z. Ernährungswiss. 7, 109 (1967). — LEA, C. H., Chem. and Ind., 1965, 224. — LE FLOCHE, E., P. ACKER, P. RAMEL, M. T. LAUTEAUME et A. M. LE CLERK, Ann. Nutr. Aliment. 22, 249 (1968). — MATSUO, N., Bull. Chem. Soc. Japan 35, 105 (1962). — MELNICK, D., J. Amer. Oil Chem. Soc. 34, 351 (1957). — Merkblatt der Hamburger Gesundheitsbehörde vom Dez. 1968. — MICHEL, W. R., J. C. ALEXANDER, and N. R. ARTMAN, Lipids 1, 353 (1966). — NOLEN, A. G., J. C. ALEXANDER, and N. R. ARTMAN, J. Nutr. 93, 337 (1967). — PALLAUF, J., Seifen, Oele, Fette, Wachse 75, 51 (1949); Fette, Seifen, Anstrichm. 52, 370, 434 (1950). — PANNHORST, R., Zahnräztl. Fortbildg. 54 (1965). — PAPENHULZEN, J. M. P. and G. VAN DOMMELE, nicht veröffentlicht (1967). — PARDUN, H., Dtsch. Lebensmittel-Rundschau 62, 6 (1966). — PASCHKE, R. F., I. E. JACKSON, and D. H. WHEELER, Ind. Eng. Chem. 44, 1118 (1952). — PERKINS, E. G., Food Technology 21, 611 (1967). — PERKINS, E. G. and F. A. KUMMEROW, J. Nutr. 68, 101 (1959); J. Amer. Oil Chem. Soc. 36, 371 (1959). — v. PEZOLD, H., Fette, Seifen, Anstrichm. 61, 10, 1018 (1959). — POLING, C. E., W. D. WARNER, P. E. MONE, and E. E. RICE, J. Amer. Oil Chem. Soc. 39, 315 (1962); J. Nutr. 72, 109 (1960). — POTTEAU, B. et R. CLUZAN, Ann. Biol. anim. Biochem. Biophys. 6, 47 (1966). — RAJU, N. V., M. N. RAO, and R. RAJAGOPALAN, J. Amer. Oil Chem. Soc. 42, 774 (1965). — ROBERTSON, C. J., Food Technology 21, 34 (1967). — ROCK, S. P. and M. ROTH, J. Amer. Oil Chem. Soc. 43, 116 (1966). — ROST, H. E., Fette, Seifen, Anstrichm. 64, 427 (1962). — SALLEE, E. M. D., Official and Tentative Methods of the Amer. Oil Chem. Soc. Chicago (1966). — SCHULTZ, H. W., E. A. DAY, and R. O. SINNHUBER, Symposium on Foods: lipids and their oxidation (Westport, Conn. 1962). — SEHER, A., Nahrung II, 825 (1967). — SEN GUPTA, A. K., Fette, Seifen, Anstrichm. 69, 907 (1967). — SHUE, G. M., C. D. DOUGLAS, D. FIRESTONE, L. FRIEDMAN, and J. C. SAGE, J. Nutr. 94, 171 (1968). — THOMSON, J. A. et al., Food Technology 21, 405 (1967). — UKSILA, E. and R. KURKELA, Nutr. Dieta 10, 45 (1968). — WEBER, E., Grundriß der biologischen Statistik, 4. Aufl. (Jena 1961). — WERNER, H. und J. WURZIGER, Fette, Seifen, Anstrichm. 68, 441 (1966). — WITTING, L. A., T. NISHIDA, O. C. JOHNSON, and F. A. KUMMEROW, J. Amer. Oil Chem. Soc. 34, 421 (1957). — WURZIGER, J. und M. JUNKER, DLR 59, 133 (1963). — WURZIGER, J. und E. LINDEMANN, Fette, Seifen, Anstrichm. 60, 99 (1958). — v. ZEDDELMANN, H., Brot und Gebäck 11, 216 (1965).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. K. LANG und Mitarb.,
7812 Bad Krozingen