

ÜBERSICHT

Die physiologischen Wirkungen erhitzter Fette, insbesondere der Frittierfette

Von K. L a n g, Bad Krozingen

(Em. Direktor des Physiol.-Chem. Instituts der Universität Mainz)

Mit 10 Tabellen

(Eingegangen am 19. Juni 1972)

Ein großer Teil der Nahrungsfette wird nach Hitzebehandlung (Kochen, Backen, Frittieren) verzehrt. Daher hat die Frage, ob die Fette durch diese Behandlung tiefgehend verändert werden oder ob sogar dabei schädliche Produkte entstehen, ein großes Interesse. Der Umfang der Veränderungen durch Erhitzen, insbesondere Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff, hängt von vielerlei Faktoren ab, wie Fettsäurezusammensetzung Erhitzungsdauer, Temperatur, Ausmaß des Kontaktes mit der Luft (also auch von dem Verhältnis Oberfläche zum Volumen), Anwesenheit oder Fehlen anti-oxydativ wirksamer Substanzen. Durch das Erhitzen an der Luft entstehen der Hauptsache nach drei Kategorien von Substanzen: 1. Hydroperoxide, 2. sekundäre Zerfallsprodukte der Hydroperoxide, 3. zyklische und polymerisierte Fettsäuren. Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften oxydierter Fette hängen wesentlich davon ab, ob die Fette bei einer relativ niederen Temperatur in Kontakt mit dem Sauerstoff waren. In diesem Falle steht die Bildung von Hydroperoxiden im Vordergrund. Lipidhydroperoxide sind sehr reaktionsfähige Substanzen, sie reagieren leicht mit Proteinen, Aminosäuren und Vitaminen, wodurch diese inaktiviert bzw. zerstört werden. Eine zweite Gruppe von Veränderungen findet man dann, wenn die Fette bei höheren Temperaturen, etwa über 150°C, dem Sauerstoff ausgesetzt waren. Bei solchen Temperaturen sind die Hydroperoxide instabil und zerfallen. Die Fette haben dann niedere Peroxidzahlen, enthalten aber die sekundär aus den Hydroperoxiden entstehenden Produkte, wie Hydroxysäuren, Ketosäuren, Oxypolymere u. dgl. Begreiflicherweise sind die vielfach ungesättigten Fettsäuren oxydationsempfindlicher als die

weniger stark ungesättigten. Aber auch die gesättigten Fettsäuren erleiden noch Veränderungen.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Fette, die in Gegenwart von Sauerstoff erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren. Auf die Frage der Wirkungen von Fetten und Ölen, die bei tieferen Temperaturen oxydiert wurden und daher hohe Peroxidzahlen aufweisen, soll im Rahmen dieses Übersichtsreferates nicht eingegangen werden.

1. Wirkungen von „overheated“ („abused“) Fetten

Daß Fette, die bei intensiver Durchperlung mit Sauerstoff („blasen“) längere Zeit erhitzt worden waren, toxische Eigenschaften haben, ist in vielen Laboratorien übereinstimmend nachgewiesen worden. Bezüglich älterer Arbeiten sei auf die Zusammenfassungen (6, 10, 28) verwiesen.

Die Angaben der Literatur über das Ergebnis von Fütterungsversuchen mit geblasenen Ölen zeigen große Differenzen. Sie reichen von einer praktisch symptomlosen Verträglichkeit über mehr oder minder schwere Wachstumsverzögerungen bis zu einer erheblichen Toxizität wie hohe Letalitätsrate innerhalb von kurzer Zeit und schweren anatomischen und histologischen Veränderungen. Diese Diskrepanzen sind hauptsächlich dadurch bedingt, daß die meisten Autoren keine systematischen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Wirkung von den Behandlungsbedingungen angestellt haben. Dies veranlaßte uns, diese Lücke auszufüllen und eine Dosiswirkungskurve aufzustellen (23).

Eine eingehende Untersuchung der Wirkung der Verfütterung von Ölen, die bei 180° mit Luft mehr oder minder stark behandelt („geblasen“) worden waren (Tab. 1), ergab, daß solche Öle unter Umständen toxische Eigenschaften annehmen. Und zwar steigt zunächst die Toxizität (gemessen

Tab. 1. Physiologische Wirkungen verschieden stark mit Luft bei 180° C geblasenen Sojaöls bei der Ratte (23).

Die Ratten erhielten jeweils 20% der Sojaöle mit der paired-feed Fütterungstechnik.						
	Kontrolle	Öl 1	Öl 2	Öl 3	Öl 4	Öl 5
Luft m ³ /kg in 3-7 h	0	0,2	0,7	1,1	1,7	5,0
Jodzahl	130	115	110	96	75	70
Säurezahl	0,80	0,55	1,6	2,4	2,8	3,7
Epoxidzahl	2,6	4,4	20,7	27,6	33,0	38,5
Tocopherol mg%	75	8,9	—	—	Spur	Spur
Tierzahl	40	20	40	40	40	40
Gewichtszunahme g/4 Wochen	248	248	229	206	192	213
Protein-Efficiency	2,45	2,36	0,89	0,80	0,72	0,85
Fett-Resorption %	97,7	88,4	—	—	89,7	80,1
Gestorben in 8 Wochen %	0	0	0	10	50	39
Wasseraufnahme g/g KG	5,13	—	8,58	—	9,11	10,11
Leberfunktion (Bromsulphthaleintest) % nach 20 min	0,76	—	2,24	3,48	4,28	4,98
Lebergewicht % des KG	3,16	—	6,16	7,23	7,51	7,33
Herzgewicht % des KG	0,41	—	0,63	0,62	0,65	0,61
Nierengewicht % des KG	0,67	—	1,03	1,16	1,26	1,41

an Wachstumsverzögerungen und Letalität) mit steigender Intensität der Behandlung steil an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Als Ursache für die Wiederabnahme ist anzunehmen, daß die für die Toxizität verantwortlich zu machenden Substanzen mit zunehmender Behandlungsintensität immer schlechter resorbierbar werden. Bei der Verfütterung der am stärksten toxisch wirkenden Sojaöle, die wir durch Blasen bei 180° erhalten hatten, starben nahezu alle eingesetzten Ratten innerhalb von 2 Wochen. Die toxischen Wirkungen werden aber erst bei einer relativ hohen Dosierung deutlich. Die Toleranzgrenze, ab welcher wir keine nachteiligen Wirkungen mehr beobachten konnten, lag bei unseren stark toxischen Präparationen bei etwa 0,5–0,6 g Öl je kg Körpergewicht.

Im Versuch an der Ratte stellten wir folgende Wirkungen fest: Wachstumsverzögerungen, verbunden mit einer starken Abnahme der Futter- bzw. Protein-Efficiency, Vergrößerungen des Wasserkonsums, Störungen der Leberfunktion (Bromsulphthaleintest), mitunter Senkung der Körpertemperatur, erhöhte zentrale Erregbarkeit, vergrößerte spontane Motilität, Hemmung der Motorik des Magen-Darm-Traktes, Verstärkung der Gallensekretion, vergrößerte Diurese (vermutlich bedingt durch eine verminderte Rückresorption im Tubulus) und Vergrößerung der Kapillarpermeabilität (geschlossen aus Verstärkung des Dextranödems). Die Resorption der geblasenen Öle ist verschlechtert, auffallend sind der geringe Abtransport durch die Lymphe und die verminderte Bildung von Chylomikronen.

In vitro ließ sich keine Veränderung des Zellstoffwechsels von Organomogenaten oder isolierten Mitochondrien nachweisen, wenn sie mit Emulsionen solcher Öle inkubiert wurden. Verfolgt wurde die Oxydation von Gliedern des Zitronensäurezyklus, Hexanat und Glutamat.

In vivo fanden wir eine verminderte Fähigkeit zur Oxydation ¹⁴C-markierter Fettsäuren bei der Verfütterung des geblasenen Sojaöls. Zwar war der Umfang der Oxydation innerhalb von 24 Stunden unverändert, nämlich 52–80 % der verabreichten Dosis. Jedoch war t/2 deutlich verzögert: t/2 für ¹⁴C-Palmitinsäure in der Kontrollgruppe 3–5 h, bei Verfütterung des stark geblasenen Sojaöls 8–10 h, t/2 für ¹⁴C-Linolsäure in der Kontrollgruppe 8–10 h, bei Verfütterung des stark geblasenen Sojaöls 10–13 h.

Interessanterweise ergab die anatomische und histologische Untersuchung der nach Verfütterung von „abused fats“ gestorbenen Tiere keine typischen Befunde und keinen Hinweis auf den Wirkungsmechanismus. Kaunitz (20) stellte fest, daß die Myokardschäden, die für einen gewissen Prozentsatz alter Ratten die natürliche Todesursache ist, durch die Verfütterung der „abused fats“ akzentuiert werden. Griem fand in unserem Institut, daß Lipidmaterial in den Nierentubuli abgelagert wird, und Kaunitz diskutiert als mögliche Todesursache eines Teils der Tiere eine interstitielle Nephritis. Manche geblasenen Öle bewirkten eine histologisch festgestellte Aktivierung der Schilddrüse, andere Präparationen bewirkten das Gegenteil, wiederum andere hatten keinen Einfluß auf die Schilddrüse.

Die von uns untersuchten geblasenen Öle bewirkten Veränderungen im Lipidstoffwechsel, wie Senkung des Blutcholesterinspiegels, Triglyzeridspiegels und mitunter auch des Phospholipidspiegels.

Tab. 2. Wirkungen von „abused fats“.

Fett	Temp. ° C	Zeit h	% Fett im Futter (w/w)	Befunde	Autor
Kokosöl	270	8	15 u. 30	Ratten. Wachstumsverzögerung, Abnahme Futter-Efficiency, Zunahme Lebergewicht, Leberverfettung. Bei 30% hohe Mortalität in 1 Woche.	1
Kokosöl	270	8	15	Fütterungsdauer 4 Wochen. Wachstumsverzögerung, Zunahme Lebergewicht, Leberverfettung (Ratten)	2, 3
Kokosöl	180	10	10	Ratten, Wachstumsverzögerung. Fütterungsdauer 4 Wochen.	4
Maisöl	200	24	20	Ratten, Fütterungsperiode 27 Wochen. Wachstumsverzögerungen, Hautveränderungen, Durchfälle.	5
Maisöl	180	24	10 u. 20	Ratten, Fütterungsperiode 4 Wochen, Wachstumsverzögerung.	6
Maisöl	200	24	20	Ratten. Fütterungsperiode 4 Wochen. Wachstumsverzögerung.	7
Maisöl	200	24	20	Ratten. Fütterungsperiode 8 Wochen, geringe Wachstumsverzögerung, keine anderen Symptome.	8
Maisöl	200	48	12	Ratten. Hohe Toxizität (exitus innerhalb 1 Woche der keine Harnstoffaddukte liefernden Fraktion).	9
Erdnußöl	270	8	15	Ratten. Wachstumsverzögerung, Zunahme Lebergewicht. Leberverfettung.	2, 3
Erdnußöl	205	18	10 u. 20	Ratten, Fütterungsperiode 80 Tage. Keine abnormen Befunde.	1
Sesamöl	270	40	15	Ratten, Fütterungsperiode 2 Monate, Wachstumsverzögerung, Zunahme Lebergewicht.	2, 3
Leinöl	220	40	20	Ratten, Fütterungsperiode 2 Monate, Wachstumsverzögerung, Zunahme Lebergewicht.	11, 12
Sojaöl	200	24	20	Ratten, Fütterungsperiode 4 Wochen, starke Wachstumsverzögerung	7
Sonnenblumenöl	200	24	20	Ratten, Fütterungsperiode 4 Wochen, Wachstumsverzögerung.	7
Hydr. Baumwoll-samenöl	182	120	20	Ratten, Fütterungsperiode 45 Tage. Verminderung Futter-Efficiency, Zunahme Lebergewicht.	13

Fortsetzung Tabelle 2

Fett	Temp. °C	Zeit h	%Fett im Futter (w/w)	Befunde	Autor
Butter Speck Saffloweröl	200	20	60 Cal%	Ratten, Fütterungsperiode 43 Tage. Wachstumsverzöge- rung, Zunahme Lebergewicht, beim Saffloweröl hohe Mortalität.	14
Baumwoll- samenöl	225	72 u. 194	10 u. 20	Ratten, Fütterungsperiode 6 Monate. Wachstumsverzöge- rung, Verminderung Futter- Efficiency, Zunahme Leber- gewicht.	15

Literatur zu Tab. 2

1. Keane, K. W., G. A. Jacobson und C. H. Krieger, J. Nutr. 68, 57 (1959).
2. Raju, M. V., M. N. Rao und R. Rajagopalan, J. Amer. Oil Chem. Soc. 42, 774 (1965).
3. Raju, M. V. und R. Rajagopalan, Nature 176, 513 (1955).
4. Esch, G. C., M. L. S. Gupta, S. Bhattacharya und J. M. Som, Ann. Biochem. 20, 41 (1960).
5. Johnson, O. C., T. Sakuragi und F. A. Kummerow, J. Amer. Oil Chem. Soc. 33, 433 (1956).
6. Johnson, O. C., E. Perkins, M. Sugai und F. A. Kummerow, J. Amer. Oil Chem. Soc. 34, 594 (1957).
7. Bhalerao, V. R., O. C. Johnson und F. A. Kummerow, J. Dairy Sci. 42, 1057 (1957).
8. Keane, K. W., G. A. Jacobson, und C. H. Krieger, J. Nutr. 68, 57 (1959).
9. Perkins, E. G. und F. A. Kummerow, J. Nutr. 68, 101 (1959).
10. Bernhard, K. und H. Wagner, Z. Ernährungswiss. 3, 155 (1963).
11. Potteau, B. und R. Cluzan, Ann. Biol. Anim. Biochem. Biophys. 6, 47 (1966).
12. Potteau, B. und J. Leclerc, Ann. Biol. Anim. Biochem. Biophys. 6, 65 (1966).
13. Poling, C. E., W. D. Warner, P. E. Mone und E. E. Rice, J. Nutr. 72, 109 (1960).
14. Kurkela, R., L. Lehtovista und E. Uksila, Suomen. Kemistil. A. 41, 21 (1968); Uksila, E. und R. Kurkela, Nutr. Dieta 10, 45 (1968).
15. Friedman, L., W. Horwitz, G. M. Shue und D. Firestone, J. Nutr. 73, 85 (1961).

Mitunter lassen sich die toxischen Wirkungen geblasener Öle durch reichliche Gaben von Tocopherol mildern, jedoch nie ganz aufheben. Früher war an unserem Institut festgestellt worden, daß Tiere, denen geblasenes Sojaöl verfüttert wurde, nicht mehr in der Lage sind, ihren Bestand an Linolsäure bzw. anderen Polyensäuren aufrechtzuerhalten, und zwar auch bei einer reichlichen alimentären Zufuhr, etwa bis zum 15fachen der für die gesunde Ratte benötigten Dosis. Wir schließen daraus, daß die Verfütterung geblasener Öle den Bedarf des Organismus an Tocopherol und an essentiellen Fettsäuren stark steigert. Und wir glauben auch, daß ein relativer Mangel an Tocopherol und an essentiellen Fettsäuren ätiologisch für die Wirkung der Verfütterung geblasener Öle mit zu berücksichtigen ist. Wir sind aber der Überzeugung, daß dieser relative Mangel an Tocopherol und essentiellen Fettsäuren nur als Faktor zweiten Ranges zu werten ist.

Trotz zahlreicher Fütterungsversuche, biochemischer Untersuchungen, Überprüfung von Organfunktionen und histologischer Untersuchungen der Tiere ist es bisher nicht gelungen, den Wirkungsmechanismus der stark

thermisch behandelten Öle und die Todesursache der mit toxischen Präparationen gefütterten Tiere zu klären. Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen über die Wirkung von „abused fats“ sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zahl der vorliegenden Arbeiten ist zu groß, um alle zu berücksichtigen.

Das toxische Material ist in der Fraktion der nicht mit Harnstoff Addukte liefernden polymeren Fettsäuren enthalten (14, 15). Nach Rock et al. (42) besteht zwischen der Konzentration der nicht mit Harnstoff Addukte liefernden Fraktion und der Viskosität eine hochsignifikante Beziehung.

Die LD₅₀ dieser keine Harnstoffaddukte liefernden Fraktion, die aus Baumwollsaamenöl isoliert wurde, das 190 Stunden in Gegenwart von Luft auf 220°C erhitzt worden war, wurde bei jungen Ratten mit einem Gewicht von 40–50 g bei einer zweitägigen Fütterungsdauer zu 0,6 ml/100 g/Tag und für etwas ältere Tiere mit einem Gewicht bis zu 100 g zu 0,9 ml/100 g/Tag bestimmt (45).

Unter ähnlichen Bedingungen ergab sich eine LD₄₀ der nicht mit Harnstoff Addukte liefernden Fraktion eines 50 h auf 182°C an der Luft erhitzten Olivenöls zu 0,5 ml/Tag für Ratten mit einem Gewicht von etwa 50 g entsprechend 10 ml/kg/Tag bei einer dreitägigen Verabreichung. Die nicht mit Harnstoff Addukte liefernde Fraktion von zum Frittieren verwendeten Sojaöle, die auf Jodzahlen von 108 bzw. 70 hydriert worden waren (Näheres siehe Tab. 7), sowie aus Schmalz zeigten im 3-Tage-Versuch ähnliche Toxizitäten (LD₂₀–LD₄₀ 0,5 ml/Tag/50 g schwere Ratte). Dieselben Fraktionen aus den entsprechenden unerhitzten Fetten waren in derselben Dosierung gänzlich untoxisch (37). Die Konzentration dieser keine Harnstoffaddukte liefernden Fraktion war in dem genannten Versuch rund 2 % und hatte durch das Frittieren nicht zugenommen.

In eigenen Untersuchungen (23) ergaben die beiden am stärksten toxischen geblasenen Sojaöle (Öl 4 der Tab. 1) und ein anderes (Jodzahl 109, Hydroxylzahl 20,5, Viskosität bei 20°C 141 cp) die folgenden Toxizitäten für Männchen (für Weibchen waren sie etwas geringer):

	Sterblichkeit in 6 Wochen	Fettaufnahme
Öl 4	8/20	20 g/kg/Tag
Öl Jodzahl 109	14/20	14,2 g/kg/Tag

Das erwähnte geblasene Sojaöl mit der Jodzahl 107 hatte bei einer Tagesaufnahme von 14,2 g/kg/Tag eine LD₇₀ in 6 Wochen, bei einer Tagesaufnahme von 2,5 g/kg bewirkte es noch eine deutliche Wachstumsverzögerung (21 %), verbunden mit einer um 20 % verminderten Futter-Efficiency. Unter einer Tagesaufnahme von 0,6 g/kg waren Wachstum und Futter-Efficiency normal.

Als eine besonders empfindliche Methode zur Feststellung von Toxizitäten wird häufig der Ei-Injektionsversuch verwendet, bei dem die zu testenden Substanzen in den Dottersack befruchteter Hühnereier injiziert werden und die Absterberate der Keime oder das Auftreten von Miß-

Tab. 3. Einfluß der Erhitzungszeit auf die Toxizität im Ei-Injektionstest (Lang, 27).

Fettart	Jodzahl	% nicht mit Harnstoff Addukte bildendes Material	LD ₅₀ g/kg Ei
Kokosöl, nicht erhitzt	10,5	2,3	4,28
Kokosöl, 5 h/180° C aerob	8,9	4,2	0,03
Kokosöl, 10 h/180° C aerob	7,6	5,8	1,76
Sojaöl, nicht erhitzt	113	3,1	> 20
Sojaöl, 5 h/180° C aerob	109	5,1	6,8
Sojaöl, 10 h/180° C aerob	108	9,7	> 20

bildungen verfolgt wird. Sie wurde in unserem Institut von Griem (16) so modifiziert, daß sie auch für Fette bzw. fettlösliche Substanzen verwendbar wurde. Über den Einfluß der Erhitzungszeit von Ölen auf die Toxizität im Ei-Injektionstest gibt die Tabelle 3 Beispiele. Die Fette wurden an der Luft, jedoch nicht unter Durchleiten von Luft erhitzt. Der schon oben von uns festgestellte Befund, daß die Toxizität der thermisch aerob behandelten Fette zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wegen der zunehmenden Unresorbierbarkeit wieder abnimmt, hat sich auch in dem Ei-Injektionstest ergeben.

Wenn von der hohen Toxizität der „abused fats“ und ihrer Fraktionen die Rede war, so ist dies cum grano salis zu verstehen. In Wirklichkeit ist die Toxizität als schwach zu bezeichnen, wenn man *berücksichtigt*, daß die LD₅₀ der die toxischen Substanzen enthaltenden Fraktion 5–9 ml/kg/Tag beträgt und daß bei Tagesaufnahmen hochgradig veränderter Fette von 1 g/kg überhaupt keine Reaktionen mehr zu beobachten sind, da dann das toxische Material auf eine unerschwellige Konzentration verdünnt ist. Die Bestimmung der akuten LD₅₀ ist nur mit der „force feed“-Technik möglich.

Ob außer den Oxypolymeren auch die in „abused fats“ enthaltenen Hydroxysäuren und Epoxisäuren differente Substanzen sind, wurde ebenfalls schon untersucht.

Nach eigenen Untersuchungen (22) erwies sich die Verfütterung von Fetten mit einer hohen Epoxidzahl als nicht harmlos. Die Toxizität epoxidierter Sojaöle nahm mit steigendem Gehalt an Epoxisauerstoff zu. Noch bei einer Tagesdosis von 5 mg Epoxisauerstoff je Ratte (entsprechend etwa 50 mg Diepoxistearinsäure) ergaben sich Wachstumsverzögerungen. Verfütterung von 45 mg Epoxisauerstoff je Ratte und Tag führte innerhalb von 8 Tagen zu dem Tod von 80 % der eingesetzten 20 Tiere. Folgende Wirkungen der Verfütterung epoxidierter Sojaöle (abgesehen von der Wachstumsverzögerung und hohen Letalität) wurden von uns beobachtet: Verschlechterung der Futter-Efficiency, Erhöhung des Wasserkonsums, Speicherung von Epoxisäuren im Depotfett, Erhöhung des Grundumsatzes, Senkung des Plasmacholesterinspiegels, verbunden mit einer Erhöhung der Triglyzeride und Phospholipide im Blut. Die epoxidierten Fette wurden praktisch quantitativ resorbiert. Die histologische Untersuchung der Organe ergab – abgesehen von einer Testesatrophie – keinen auffallenden Befund.

Im Gegensatz zu den epoxidierten Fetten sind Fette mit hohen Hydroxylzahlen wesentlich besser verträglich. 2-Hydroxysäuren sind regelmäßige Bestandteile von Organen, insbesondere des Nervensystems. Im Gehirn von Ratten sind 5,9 % aller Fettsäuren längerkettige 2-Hydroxysäuren mit dem Schwerpunkt C₂₄ (Cerebronsäure), im peripheren Nerven 1,3 %. Der Abbau von exogen beigebrachten 2-Hydroxysäuren erfolgt rasch durch α -Oxydation und nachfolgender β -Oxydation.

Nach der i.v. Injektion von 9(10)-Monohydroxystearinsäure wird diese Säure von der Ratte rasch abgebaut (12). Die Verfütterung von 5 % 9,10-Dihydroxystearinsäure an Ratten ergab bei einer 305tägigen Fütterungsperiode keine toxischen Symptome (19). In eigenen Versuchen mit stärker hydroxylierten Sojaölen erhielten wir die folgenden Befunde (33): Mit zunehmender Hydroxylzahl eine immer stärker werdende Wachstumsverzögerung, verursacht durch eine zunehmende Abnahme der Futter-Efficiency, Verschlechterung der Leberfunktion (gemessen am Bromsulphthaleintest), Erhöhung des Plasmacholesterinspiegels, bei sehr hoher Hydroxylzahl eine gewisse Mortalität. Die wichtigsten Befunde sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Die in den „abused fats“ nachgewiesene geringfügige cis-trans-Isomerisierung und die trans-trans-Konjugierung sind für die Wirkungen dieser Fette zu vernachlässigende Faktoren. In zahlreichen Fütterungsversuchen, in denen hohe Dosen an trans-Säuren gegeben wurden, ergab sich kein Hinweis auf eine schädliche Wirkung dieser Säuren. Als Beispiel sei eine Untersuchung von *Alfin-Slater* et al. (1) erwähnt, in der 46 Generationen von Ratten in ihrem Futter 9,24 % eines Pflanzenöls mit 35 % trans-Säuren erhielten. In diesem Versuch entsprach die Aufnahme an trans-Säuren rund je 320 mg je Ratte und Tag. Beim Menschen haben trans-Säuren keine den Blutholesterinspiegel erhöhende Wirkung. Die in den „abused fats“ enthaltene Menge an trans-Säuren ist viel zu gering, um die von *Decker* et al. (7) aufgefundene Permeabilitätsänderung von Membranen durch Einbau von trans-Säuren bewirken zu können.

Tab. 4. Wirkungen von Sojaölen mit hohen Hydroxylzahlen (33).
Befunde an je 20 Ratten-Männchen. Die eingesetzten Weibchen (je 20) reagierten analog.

	Kontrollen	OH-Zahl 12,3	OH-Zahl 31,7	OH-Zahl 140
Gewichtszunahme g in 8 Wochen	213	196	136	72
Protein-Efficiency (für 8 Wochen)	1,65	1,59	1,19	0,84
Ausnutzung des Sojaöls in %	97,6	97,2	96,4	90,3
Plasmacholesterin- spiegel mg%	44,8	43,5	59,8	82,9
Bromsulphthalein- Retention %	0,24	0,46	0,30	1,71
Lebergewicht % des Körpergewichts	3,10	3,46	4,58	6,85
Gestorbene Tiere	0	1	0	3

2. Veränderungen und Wirkungen der unter den Bedingungen der Praxis thermisch behandelten Fette

Die beschriebenen Veränderungen und „toxischen“ Wirkungen von in Gegenwart von Sauerstoff erhitzten Fetten wurden in Versuchen festgestellt, in denen die Behandlung (Zeit, Temperatur, Durchmischung mit Luft) unter weit rigoroseren Bedingungen erfolgte („abused fats“, „overheated fats“), als es bei der küchenmäßigen oder industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln der Fall ist. Die Sorge, daß solche „abused fats“ in der Ernährung des Menschen eine Rolle spielen, besteht nicht, und zwar schon allein aus geschmacklichen Gründen, da solche Fette geschmacklich unerträglich sind. Alle Untersuchungen, welche die Wirkungen der in praxi für die Ernährung des Menschen thermisch behandelten Fette zum Gegenstand hatten, haben nie einen Hinweis auf eventuelle schädliche Wirkungen ergeben.

2.1. Die technische Aufarbeitung von Fetten

Die anfallenden Rohfette sind mit wenigen Ausnahmen nicht ohne vorherige Reinigung für die Ernährung des Menschen geeignet. Die Speiseöle und Speisefette werden technisch aus Rohfetten und Rohölen durch „Läuterung“ (Vorreinigung), d. h. Entschleimen und Entwässerung sowie durch anschließende Raffination, gewonnen. Die Raffination umfaßt die Entfernung der freien Fettsäuren durch Neutralisation mit Alkalien und anschließende Waschung bzw. durch Destillation, die Adsorption färbender Bestandteile durch Bleicherden mit anschließender Filtration und die Desodorisierung mit Wasserdampf unter Vakuum bei erhöhten Temperaturen. Die Desodorisierung kann auch diskontinuierlich erfolgen, wobei höhere Temperaturen benötigt werden.

Die Kommission zur Untersuchung des Bleichens von Lebensmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die sich intensiv mit der Frage der physiologischen Wirkungen raffinierter Fette zu beschäftigen hatte, kam zu der Feststellung (8):

„Nach dem derzeitigen Stand der Wissenschaft ist kein Anhalt dafür gegeben, daß Speisefette und Speiseöle durch die Läuterung (Vorreinigung) und Raffination ernährungsphysiologisch bedenkliche Eigenschaften annehmen, wenn bei der Bleichung Temperaturen von 100° C für eine halbe Stunde und bei der diskontinuierlichen Desodorisierung von 210° C bis zu 6 Stunden nicht überschritten werden.“

Die technische Entwicklung der Desodorisierung von Speiseölen und Speisefetten machte eine Ergänzung des zitierten Beschlusses notwendig (8): „Nach dem derzeitigen Wissenschaftsstand nehmen Speisefette und -öle keine gesundheitlich bedenklichen Eigenschaften an, wenn in kontinuierlichen Verfahren zur Desodorisierung eine Temperatur von 240° C und eine Erhitzungsdauer von 2 Stunden nicht überschritten wird.“

Rohes Palmöl zeigt – bedingt durch seinen relativ hohen Gehalt an Carotinoiden – eine dunkle, braunstichig-rote Farbe, die bei der üblichen Raffination nur unvollkommen aufgehellt wird, so daß es für Speisezwecke nicht geeignet ist. Durch eine vor der Raffination vorgeschaltete thermische

Behandlung in inerter Atmosphäre läßt sich jedoch ein farbloses Öl erhalten. Bei dieser Behandlung wird der Gehalt des Palmöls an Linolsäure nicht vermindert, es findet lediglich eine geringfügige Bildung (0,1 %) von thermischen Polymeren statt. Tocopherol bleibt bei dieser Behandlung zu 60–70 % erhalten. Bezüglich weiterer Einzelheiten der sich dabei abspielenden chemischen Veränderungen sei auf Becker et al. (2) verwiesen. Die Verträglichkeit der so behandelten Palmöle wurde von Lang et al. (30) eingehend untersucht. Auf Grund dieser Untersuchungen faßte die Fremdstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft den folgenden Beschluß (9):

„Nach dem derzeitigen Wissensstand nimmt Palmöl bei der Hitzebleichung zur Entfernung lipochromer Inhaltsstoffe keine gesundheitlich bedenklichen Eigenschaften an, wenn bei diskontinuierlicher Behandlung eine Temperatur von 220° C und eine Erhitzungsdauer von 3 Stunden und bei kontinuierlicher Behandlung eine Temperatur von 260° C und eine Erhitzungsdauer von 20 Minuten nicht überschritten wird.

2.2. Frittierfette

Der Verzehr frittierter Speisen hat in der neueren Zeit erheblich zugenommen. Die Frage nach der gesundheitlichen Bedenklichkeit oder Unbedenklichkeit frittierter Speisen ist daher ein wichtiges ernährungsphysiologisches Problem.

2.2.1. Chemische Veränderungen von Bratfetten und Frittierfetten

Die in Bratfetten und Frittierfetten entstehenden Umwandlungsprodukte der Fettsäuren lassen sich in 3 Gruppen teilen:

A. Verbindungen, die durch Autoxydation 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 (40) 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 Hydroperoxide, 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.

Beim Frittieren von Kartoffeln unter gut kontrollierten Laboratoriumsbedingungen entstanden 380–733 μ Mole flüchtige Carbonylverbindungen je kg Fett (Schmalz, hydriertes Pflanzenöl, Maisöl) (46). Die meisten entstehen durch den Zerfall von Linolsäurehydroperoxid. Die Wasserdampfentwicklung während des Frittierens entfernt die flüchtigen Carbonylverbindungen praktisch vollständig. Die weniger flüchtigen Verbindungen sind C_{11} - und C_{12} -Enale und 2,4-Dienale. Das Verteilungsmuster der identifizierten Substanzen entsprach den Vorstellungen über den Autoxydationsmechanismus von Fetten. Krishnamurti et al. (26) wiesen die Bildung von 95 flüchtigen Verbindungen bei der Verwendung von Maisöl zum Frittieren im Laboratoriumsversuch (185° C, 30 Stunden Erhitzungszeit) nach. Es entstanden 30 saure Verbindungen, 7 Alkohole, 2 Ester,

6 Lactone, 21 Aldehyde, 9 Ketone und 9 aromatische Verbindungen. Unter den Lactonen dominieren die γ -Lactone, es wurden jedoch auch δ -Lactone (z. B. 4-Hydroxy-2-heptensäurelacton und 4-Hydroxy-2-nonensäurelacton) nachgewiesen.

B. Verbindungen, die durch eine „thermische Polymerisation“ entstehen

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, 38). Die dimeren, polymeren und zyklischen monomeren Fettsäuren gehören zu den Verbindungen, die mit Harnstoff keine Einschlußverbindungen bilden.

C. Verbindungen, die durch eine „thermische Oxydation“ entstehen

Die durch eine thermische Oxydation entstehenden Verbindungen werden zumeist als „Oxypolymere“ bezeichnet. Firestone (13) stellte fest, daß jedoch bei der thermischen Oxydation keine „Oxypolymere“ im eigentlichen Sinne entstehen. Auch Perkins (39) 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 lag. Aus diesen 20 Komponenten konnte er mit Hilfe von Kernresonanz-, Massen-, Infrarot- und Ultraviolett-Spektroskopie eine Substanz als Phthalsäureester charakterisieren. 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. Seher (44) konnte jedoch nachweisen, daß sich ein Teil der oxydierten Substanzen in Petroläther löst. Der Umfang dieses Anteils ist aber noch unbekannt.

Nähere Angaben über die Bestimmung der Oxypolymeren findet man bei Rost (43). Nach den vorliegenden Erfahrungen wird der Gehalt der Öle und Fette an Polyensäuren durch Braten, Backen oder Frittieren unter den üblichen küchentechnischen und industriellen Bedingungen entsprechend dem Begriff „good manufacturing practice“ nicht wesentlich vermindert. Kilgore et al. (24) erhitzten Schmalz oder Baumwollsaamenöl 5 oder 10 Stunden auf 185°C zum Frittieren von Kartoffeln oder Hühnern. Die Abnahme des Polyensäuregehaltes dieser Fette war nur gering. Nach 7½ Stunden Frittieren von Kartoffeln bei 185°C wurden folgende Linolsäureabnahmen festgestellt: Saffloweröl 2,8%, Maisöl 5,8%, Baumwollsaamenöl 6,5% und „Shortening“ 3,5%. Harmuth et al. (18) stellten praktisch keine Veränderungen der Fettsäurezusammensetzung von Maisöl fest, das zum Frittieren von 25 verschiedenen Speisen während 5 aufeinanderfolgenden Tagen 15–30 Minuten auf 175°C erhitzt worden war. Auch das Fett, das aus frittierten Speisen bei Temperaturen unter 200°C extrahiert worden

war, zeigte praktisch keine Veränderung der Fettsäurezusammensetzung. Erst wenn beim Frittieren Temperaturen von über 200° C verwendet wurden, ergab sich eine deutliche Abnahme des Polyensäuregehaltes. Auch wir (22) fanden praktisch keine Abnahme des Polyensäuregehaltes von Maisöl, das an 5 aufeinanderfolgenden Tagen zum Frittieren von Kartoffeln, Fleisch und Blumenkohl jeweils 30 Minuten auf 175–200° C erhitzt worden war. Lang et al. (32) stellten in ausgedehnten Untersuchungen die in der Tab. 5 wiedergegebenen Veränderungen von 72 Stunden auf 175° C erhitzten Frittierfetten fest.

Eine Untersuchung von den zur Herstellung von Kartoffelchips verwendeten Frittierfetten von 89 verschiedenen Betrieben ergab eine Abnahme der Jodzahl um etwa 1%, eine Zunahme der freien Fettsäuren um selten mehr als auf 0,5% und praktisch keine Zunahme polymerer Fettsäuren (36).

Das Bratfett ist, während es nach dem Abschalten der Heizung abkühlt, durch die Aufnahme von Sauerstoff oxydativen Belastungen ausgesetzt. Wir stellten in unseren Untersuchungen fest, daß die Abkühlung von 175° C auf 70° C verhältnismäßig rasch (1 Stunde) erfolgte, daß aber die Abkühlung auf 20° C etwa 6 Stunden erforderte. Aus diesem Grunde sollten die zwangsläufigen Pausen auch im Restaurantbetrieb oder sonst in der Praxis nicht dazu führen, daß die Heizung der Fritteuse abgestellt wird. Wenn kein Bratgut in der Fritteuse ist, sollte das Bratfett auf einer Temperatur gehalten werden, deren Differenz zur Frittiertemperatur höchstens 30° C beträgt. Eine zu große Bratgutmenge führt zu einem starken Temperaturabfall. Das Frittierfett muß dann wieder auf die ursprüngliche Temperatur aufgeheizt werden. Solche Belastungen verkürzen seine Haltbarkeit erheblich und verschlechtern die Qualität des Bratgutes, vor allem auch infolge einer zu großen Fettaufnahme.

Tab. 5. Chemische Veränderungen von Frittierfetten (31, 32). Teilweise hydriertes Erdnußöl oder Sojaöl wurden in einer ELVA-Fritteuse der Firma „ELVA“-Kuchany u. Co. (Dortmund) 72 Stunden auf 175 ± 5° C erhitzt mit oder ohne Bratgut (Fische).

	Erhitzungszeit				
	partiell hydriertes Erdnußöl unerhitzt	72 h ohne Bratgut 175° C	Sojaöl unerhitzt	72 h auf 175° C ohne Fisch	mit Fisch
Säurezahl	0,30	1,06	0,27	0,55	2,35
Jodzahl	75	69	132	120	116
Alkalifärbung nach Wurziger	0,80	8,50	1,20	9,56	7,43
Oxydierte Fettsäuren %	0,37	1,42	0,34	2,38	1,88
Viskosität cp (40° C)	40,2	73,9	27,4	55,3	44,7
Gesättigte Fettsäuren %	22,9	23,9	15,7	16,8	21,1
Monoensäuren %	67,6	69,0	22,8	24,8	28,9
Diensäuren %	9,5	7,1	53,4	51,6	44,0
Triensäuren %	—	—	8,1	6,8	6,0

Besonders wichtig für die Haltbarkeit des Bratfettes ist die tägliche Entfernung des Bratsatzes. Andere Methoden zur Verlängerung der Haltbarkeit, wie Antioxydantien und Schutzgase, haben sich nicht bewährt.

2.2.2. Die gegenseitige Beeinflussung von Bratgut und Bratfett

Robertson (41) 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 Fritteuse 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 Sonderstellung der frittierten Produkte gegenüber den gekochten beruht auf der Ausbildung einer Kruste. Durch Wasserentzug bis auf 3% und weniger wird eine mehr oder minder dicke Kruste erzeugt, die absorbiertes Bratfett enthält. Die Fettaufnahme ist bei den einzelnen Bratgütern unterschiedlich. Sie beträgt bei Kartoffelchips etwa 40%, *pommes frites* 7–10%, und nach eigenen Untersuchungen in Fischerzeugnissen 5–10% bei Verwendung von Sojaöl und 10–20% bei partiell hydriertem Erdnußöl.

Wird das Bratgut kurze Zeit nach dem Braten bzw. Frittieren verzehrt, so ist das Fett aus dem Bratgut mit dem Fett in der Fritteuse in seiner Zusammensetzung identisch.

Die Einwirkungen des Bratgutes auf das Bratfett sind komplex. Schon das aus dem Bratgut austretende Wasser wirkt einerseits hydrolytisch, andererseits wirkt es durch Ausbildung einer Wasserdampfzone an der Oberfläche dem Zutritt von Luftsauerstoff entgegen. Wegen der Vielzahl der Reaktionspartner und Reaktionsmöglichkeiten sind auf diesem Gebiet gegenwärtig nur wenige Einzelheiten bekannt.

2.2.3. Die sinnesphysiologisch nachweisbaren Veränderungen von Frittierfetten

Die geruchlichen und geschmacklichen Veränderungen eines stark belasteten Bratfettes sind zwar leicht festzustellen, aber die Befunde der einzelnen Testpersonen weichen häufig 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. 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 Ge-

Tab. 6. Wirkungen von Fetten, die in Fritteusen unter allen Kautelen, jedoch ohne Bratgut erhitzt worden waren.

Fett	Temp. ° C	Zeit- dauer	% im Fut- ter	Dauer Fütterung von Ratten	Wirkungen	Autor
Leicht hydriertes Sojaöl	200	48 h	15	42 Tage	Keine nachteilige Wirkung auf Wachstum und Futter-Efficiency.	1
Hydriertes Baumwoll- samenöl	180	24 h	20	45 Tage	Keine nachteiligen Wirkungen auf Wachstum. Ver- besserung des kalorischen Wertes.	2
Maisöl, Traubenkern- öl, Rapsöl, hydr. Palmöl	200	bis 4 d	15	3 Generationen je 12 Monate	Keine nachteiligen Veränderungen von Wachstum, Stoffwechsel, Blut- chemie, Histologie der Organe.	3, 4
Leicht hydriertes Erdnußöl	175	72 h	10	2 Generationen gesamte Lebensdauer	Keine Todesfälle. Keine nachteiligen Wirkungen auf Wachstum, Fort- pflanzung, Gesund- heitszustand, etwas verlängerte Lebens- dauer, Verminder- ung der Tumor- rate. Keine Verän- derung Blutochemie und Leberfunktion.	5

1. Perry, M. N. und A. M. Campbell, J. Amer. dietet. Assoc. **53**, 575 (1968).
2. Keane, K. W., G. A. Jacobson und C. H. Krieger, J. Nutr. **68**, 57 (1959).
3. Ramel, P., M. T. Lanteaume, A. M. LeClerc und J. Rannaud, Rev. franc. Corps Gras **14**, 505 (1967).
4. LeFloch, P. Acker, P. Ramel, M. T. Lanteaume und A. M. LeClerc, Ann Nutr. Aliment. **22**, 249 (1968).
5. Lang, K., E. H. v. Jahn und J. Henschel, Z. Ernährungswiss. **9**, 363 (1969); **10**, 234 (1970), **11** (1972).

schmack 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. Diese seit langem bekannten Merkmale sind:

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 Fritteusenwanne sowie an den Heizstäben,
6. lackartige, schwarzbraune Ablagerungen an den Wänden der Fritteusenwanne 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. Zumeist sind es Ermittlung von Kennzahlen, wie Jodzahl, Säurezahl, Hydroxylzahl, Epoxidzahl und Aldehydzahl. Daneben sind die folgenden physikalisch-chemischen Messungen üblich: Viskosität, Rauchpunkt, Refraktion und Leitfähigkeit.

2.2.4. Die physiologischen Wirkungen von Frittierfetten

Im Gegensatz zu den „abused“ und „overheated“ Fetten hat die Verfütterung von Fetten, die unter haushaltsmäßigen oder industriellen Bedingungen entsprechend „good manufacturing practice“ zum Kochen, Braten oder Frittieren verwendet wurden, selbst bei Verfütterung sehr hoher Dosen keine nachteiligen Wirkungen. Voraussetzungen für solche Ergebnisse sind: Verwendung einwandfreier Fette, Einhalten von Temperaturen unter 200°C, und zwar (beim Frittieren) ohne lokale Überhitzungen infolge einer einwandfreien Temperaturregulierung, Vermeiden zu langer Erhitzungszeiten, so daß keine sinnesphysiologisch auffallenden Veränderungen auftreten.

Eine Übersicht über kurzfristige und sehr langfristige Untersuchungen über die Wirkung von Fetten und Ölen, die unter praxisnahen Bedingungen in Fritteusen, jedoch ohne Bratgut erhitzt worden waren, gibt die Tab. 6.

Irgendwelche nachteiligen Befunde wurden in diesen Untersuchungen nicht erhoben. Die Fütterungsversuche von *LeFloch* et al. an Ratten mit 2 Tage auf 200°C erhitztem Traubenkernöl wurden durch 7 Monate dauernde Fütterungsversuche an Hunden ergänzt. Auch hierbei ergab sich kein nachteiliger Befund bezüglich Wachstum, Blutchemie (Proteine, Lipide, Cholesterin), Gesundheitszustand und Histologie der Organe.

In kurzfristigen Fütterungsversuchen mit Fetten, die zum Frittieren von Kartoffeln, Zwiebelringen und Shrimps verwendet worden waren, ergab sich kein Hinweis auf eine nachteilige Wirkung. Besonders bemerkenswert ist die Untersuchung von *Poling* et al., die Frittierfette aus 34 verschiedene Frittüren herstellenden Betrieben untersuchten, und zwar begreiflicherweise Fette der verschiedensten Art (Tab. 7).

Am beweiskräftigsten sind naturgemäß die langfristigen Fütterungsversuche. Die Ergebnisse der bisher bekanntgewordenen langfristigen Fütterungsversuche sind in der Tab. 8 zusammengestellt. Wie man aus ihr entnehmen kann, sind nachteilige Folgen bezüglich Wachstum, Fortpflanzung, Gesundheitszustand, Blutchemie, Organfunktionen, Absterberate sowie Anatomie und Histologie der Organe in keiner der durchgeführten Untersuchungen beobachtet worden.

In unseren eigenen Untersuchungen, die, was sowohl Tierzahl als auch Dauer des Versuchs betrifft, am umfangreichsten waren, fanden wir als bemerkenswerten Befund einen deutlich günstigen Einfluß der verfütter-

Tab. 7. Kurzfristige Fütterungsversuche mit Frittierfetten (Versuche an Ratten).

Fett	Temp. °C	Erhitzungsart	% Fett im Futter	Fütterungs- dauer	Befunde	Autor
Sojaöl Sojaöl auf Jodzähl 108 hydriert Sojaöl auf Jodzähl 70 hydriert	182	In 5 Tagen 50mal zum Frittieren von Kar- toffeln, Shrimps, Zwiebelringen verwendet	15	4 Wochen	Normale Gewichtszunahme, normale anatomische Befunde	1
Baumwollsaamenöl, Erdnußöl	180	14mal je 15 min zum Frittieren von Kar- toffeln verwendet	10 und 20	80 Tage	Normale Gewichtszunahme, normales Verhalten	2
34 Fettproben aus Frittieren her- stellenden Betrieben			20	45 Tage	Normales Wachstum, keine Lebervergrößerung, normale Futter-Efficiency	3

1. *Alexander, J. C.*, Lipids 1, 254 (1966).2. *Bernhard, K.* und *H. Wagner*, Z. Ernährungswiss. 3, 155 (1962/63).3. *Foling, C. E.*, *D. D. Warner*, *P. E. Mone* und *E. E. Rice*, J. Nutr. 72, 109 (1960).

Tab. 8. Langfristige Fütterungsversuche an Ratten mit Frittierfetten.

Fett	Temp. ° C	Behandlung	Fütterungs- zeit	Fett % im Futter	Wirkungen	Autor
Trauben- kernöl	180 oder 200	10mal oder im Verlaufe von 5 Tagen 60mal zum Frittieren von Kartoffeln verwendet. Kein Wiederauffüllen des verbrauchten Öls	1 Jahr bzw. 18 Monate	15	Kein Einfluß auf Wachstum, Blutchemie und Histologie der Organe	1, 2
Sojaöl auf Jodzahl 108 hydriert	182	Bis zu 216 h zum Frittieren von Kartoffeln, Zwiebeln und Muscheln	2 Jahre	15	Etwas verminderte Ausnutzung, etwas kleinere Gewichtszu- nahme. Keine Veränderungen des Stoffwechsels, keine patho- logischen Organveränderungen. Kein Einfluß auf Lebens- dauer und Tumorate	3
Baumwoll- samenöl	182	49 h Frittieren von Kartoffeln, Zwiebeln und Muscheln				
Schmalz	182	116 h Frittieren von Kartoffeln, Zwiebeln und Muscheln				
Maisöl	175-200	150 min Frittieren von Kartoffeln, Fleisch, Gemüse und Gebäck	Gesamte Lebensdauer	20	Kein Einfluß auf Wachstum, Fortpflanzung, Gesundheitszu- stand, Lebensdauer, Histo- logie der Organe und Tumorate	4
Sojaöl	175	72 h Frittieren von Fisch	2 Generatio- nen gesamte Lebensdauer	10	Kein Einfluß auf Wachstum, Fortpflanzung, Gesundheitszu- stand, Schutz vor vorzeitiger Sterblichkeit. Verminderung der Tumorate. Keine Organverän- derungen, keine Veränderung Leberfunktion und Blutchemie	5

Literatur zu Tab. 8

1. Lanteaume, M. T., P. Ramel, A. M. LeClerc und J. Rannaud, Rev. franç. Corps gras 13, 603 (1966). – 2. LeFloch, E., P. Acker, M. T. Lanteaume und A. M. LeClerc, Ann. Nutr. Alim. 22, 249 (1968). – 3. Nollen, G. A., J. C. Alexander und N. R. Artman, J. Nutr. 93, 337 (1967). – 4. Kieckebusch, W., G. Czok, W. Griem und K. Lang, Z. Ernährungswiss. 9, 49 (1968). – 5. Lang, K., E. H. v. Jahn und J. Henschel, Z. Ernährungswiss. 9, 363 (1969); 10, 234 (1970); 11 (1972).

ten Frittierfette auf die Lebensdauer der Tiere, und zwar im Sinne einer Verminderung der frühen Sterblichkeit. Auf die Dauer der Gesamtlebenszeit war kein sicherer Einfluß zu erkennen. Die zahlenmäßigen Unterlagen sind in der Tabelle 9 enthalten. Auch Nolen et al. (37) hatten in ihren langfristigen Fütterungsversuchen einen günstigen Einfluß der Verfütterung der Frittierfette auf die Absterberate ihrer Ratten beobachtet. Sie nahmen an, daß dies auf den Umstand zurückzuführen sei, daß ihre Kontrolltiere wegen der etwas größeren Futteraufnahme ein schwereres Körpergewicht hatten und fatter geworden waren und dadurch eine gewisse Verkürzung der Lebensdauer aufwiesen. Ein solcher Gewichtsunterschied zwischen den die unerhitzten Fette fressenden Tieren und den mit den Frittierfetten ernährten bestand in unseren Versuchen nicht, da wir – um solche Gewichtsunterschiede aus sekundären Gründen zu vermeiden – mit der „paired feed-Technik“ gearbeitet haben. In unseren Versuchen scheiden also Gewichtsunterschiede als mögliche Erklärung der verlängerten Lebensdauer aus.

Unsere Befunde liegen in derselben Richtung wie Feststellungen von Kaunitz (20), der festgestellt hatte, daß die Art des Nahrungsfettes einen gewissen Einfluß auf die Absterberate von Ratten hat. $t/2$ der Lebensdauer bewegte sich bei seinen Ratten zwischen 689 Tagen für Rinderfett und 606 Tagen für Baumwollsaamenöl. Kaunitz hat weiterhin gezeigt, daß die Todesursache der Tiere in gewissem Umfange durch die Art des Nahrungsfettes beeinflusst wird: Die mit Pflanzenölen gefütterten Tiere zeigten besonders ausgeprägte myokardiale Veränderungen, die mit Schmalz ernährten hatten den höchsten Prozentsatz an Lungenveränderungen, die mit Hühnerfett ernährten eine erhöhte Zahl von myeloischer Leukämie – um einige Beispiele zu nennen. Kaunitz hatte ferner festgestellt, daß eine milde Oxydation der Nahrungsfette bei 60°C die Lebensdauer der mit bestimmten Fetten (Schmalz, Hühnerfett, Olivenöl und Baumwollsaamenöl) gefütterten Tiere signifikant verlängert.

Kaunitz vertritt die Auffassung, daß sich seine erwähnten Befunde nicht durch Unterschiede in der Fettsäurezusammensetzung der verwendeten Fette erklären lassen und vermutlich durch Substanzen aus dem Bereich der Fraktion des Unverseifbaren bedingt sind. Zu demselben Schluß waren wir schon früher auf Grund von Modellversuchen gekommen, in denen wir die Wirkung verschiedener Fette auf Hühnerembryonen untersucht hatten. Auch hier ergaben sich deutliche Unterschiede in der Verträglichkeit: Am verträglichsten waren Olivenöl, Saffloweröl und Leinöl, etwas weniger, aber immer noch gut verträglich waren Sojaöl, Maisöl, Erdnußöl und Kokosöl, während Baumwollsaamenöl und Rapsöl auffallend viel schlechter vertragen wurden (27). Da in allen Gruppen Fette der ver-

Tab. 9. Einfluß von Frittierfetten auf die Lebensdauer von Ratten (*Lang et al.*).

Summierte Ergebnisse von 2 Generationen, Männchen und Weibchen zusammengenommen. Die Fette wurden zu 10% (w/w) verfüttert. Das Erhitzen erfolgte in einer industriell üblichen Fritteuse unter allen Kautelen. Angegeben sind die bis zu dem betr. Stichtage verstorbenen Tiere, die berechneten Prozentzahlen in Klammern.

Fett und Behandlung	Tier- zahl	600 Tage	720 Tage	840 Tage	960 Tage	1080 Tage	1200 Tage
Partiell hydr. Erdnußöl (Jodzahl 75) unbehandelt	85						
72 h 175° C ohne Bratgut	60	11 (12,9%)	22 (25,9%)	39 (45,9%)	71,8 (71,8%)	72 (87,1%)	85 (100%)
98 h 175° C ohne Bratgut	56	7 (11,7%)	13 (21,7%)	25 (41,7%)	38 (63,3%)	56 (93,3%)	58 (97%)
		2 (3,6%)	9 (16,1%)	24 (42,9%)	33 (59,1%)	48 (85,7%)	54 (96%)
Sojaöl unbehandelt	83	10 (12,0%)	25 (30,0%)	38 (45,8%)	57 (69,9%)	75 (90,3%)	82 (98,6%)
72 h 175° C ohne Bratgut	84	5 (6,0%)	12 (14,3%)	38 (45,2%)	55 (65,2%)	78 (92,2%)	83 (98,6%)
96 h 175° C ohne Bratgut	50	4 (8,0%)	8 (16,0%)	17 (34,0%)	34 (68,0%)	44 (88,0%)	48 (96,0%)
56 h 175° C Fisch frittiert	56	4 (7,1%)	13 (23,2%)	18 (32,3%)	36 (64,3%)	49 (87,7%)	55 (98,2%)
72 h 175° C Fisch frittiert	55	5 (9,1%)	6 (10,9%)	17 (30,9%)	30 (54,5%)	52 (94,5%)	55 (100 %)

schiedensten Fettsäurezusammensetzung vorhanden waren (z. B. mit einem niederen oder sehr hohen Gehalt an Polyensäuren bzw. Monoensäuren bzw. gesättigten Fettsäuren) suchten und fanden wir die Ursache der unterschiedlichen Verträglichkeit in Bestandteilen der Fraktion des Unverseifbaren oder bedingt durch die Anwesenheit von unüblichen, schlecht verträglichen Fettsäuren wie Sterculiasäure im Baumwollsaamenöl oder Erucasäure im Rapsöl.

Dies veranlaßte uns, einige Untersuchungen des Unverseifbaren unserer Frittierfette anzustellen. Die Gesamtmenge des Unverseifbaren hatte in unseren Versuchen durch das Frittieren bzw. Erhitzen ohne Bratgut keine Veränderungen erfahren. Der Gehalt des partiell hydrierten Erdnußöls an Unverseifbarem lag bei 0,35–0,40 %, der des Sojaöls bei 0,47 bis 0,49 %. Bei einer Tagesdosis von 2,0–2,5 g/kg für 3 Tage ergab sich bei einer Beobachtungszeit von 2 Monaten keine nachweisbare Toxizität der Fraktion des Unverseifbaren, und zwar sowohl des Unverseifbaren aus dem unbehandelten als auch des Unverseifbaren aus dem erhitzten Sojaöl. Die Analyse ergab jedoch, daß der Gehalt des Unverseifbaren an den polyzyklischen kanzerogenen und nicht kanzerogenen Kohlenwasserstoffen bedeutend abgenommen hatte. Bemerkenswerterweise zeigte die pathologisch-anatomische Untersuchung unserer Tiere, daß die Rate an bösartigen Tumoren bei den mit den erhitzten bzw. zum Frittieren verwendeten Fette gegenüber den Kontrolltieren stark abgenommen hatte (Kracht, J., 25).

Als mögliche Ursache für die Schutzwirkung der Frittierfette gegenüber Schädigungen, die zu einer Frühsterblichkeit der Versuchstiere Anlaß geben, ließ sich an die Induktion von mikrosomalen Enzymen denken, die bei dem Abbau von toxischen Substanzen beteiligt sind. Denn es ist wohl bekannt, daß solche Enzyme durch eine Unzahl der verschiedensten Substanzen induziert werden können. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit benützten wir den vielverwendeten Screening-Test, die Messung der Schlafzeit von Ratten nach Verabfolgung von Hexobarbital, deren Verkürzung auf eine solche Enzyminduktion hinweist. In der Tat stellten wir fest, daß nach einer vierwöchentlichen Verfütterung von 20 % (w/w) unserer Frittierfette eine deutliche Verkürzung der Schlafzeit gegenüber Kontrollen, welche die gleiche Menge des nicht erhitzten Fettes erhalten hatten, zu beobachten war. Wir nehmen auf Grund dieser vorläufigen Ergebnisse an, daß in der Tat die beobachtete Schutzwirkung gegen die Frühsterblichkeit auf einen solchen Mechanismus zurückzuführen ist.

3. Das Vorkommen von polyzyklischen kanzerogenen Kohlenwasserstoffen in Fetten

Tierische Fette sind frei von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen, dagegen werden solche praktisch regelmäßig in pflanzlichen Ölen gefunden. Die mitgeteilten Zahlenwerte streuen außerordentlich. Der Gehalt an den Polyzyklen in rohen, nicht raffinierten Ölen hängt weitgehend von der Vorgeschichte des zum Pressen der Öle verwendeten Materials ab. Einige Zahlenangaben sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Durch die übliche Raffination der Fette und Öle wird der Gehalt an den polyzyklischen Kohlenwasserstoffen stark reduziert, und zwar am

Tab. 10. Gehalt von Fetten und Ölen an polycyclischen Kohlenwasserstoffen.

Kohlenwasserstoff	Angaben in µg/kg		Sojaöl (1, 2)	Rübol (1, 3)	Kokosöl* (3)	Maisöl (1)	Olivenöl (1)
	Erdfußöl (1, 3)	Sonnenblumenöl (1, 3)					
Antanthren	0,5-2,5	0-0,2	0-1	0-1	0,5-2,5	0	0
Anthracen	0-56	3-165	1-22	0,7-70	237-254	2	1
1,2-Benzpyren	0,6-16	3-25	2-4	1,7-5,1	23,5-42	3	5
Coronen	0-0,5	0-2	0-0,3	0-0,8	17-4	0,3	0
Fluoranthren	2,7-47	15-78	3-33	4,4-22	198-552	4	1
Perylen	0-7	2-8	0-3,4	0	2,2-6,1	0	0
Phenanthren	0-76	14-185	2-55	31-45	856-1570	0,2	3
Pyren	0,5-29	24-65	4-30	16-22	231-560	5	5
1,2-Benzanthracen	3-25	0-41	1-8	4-6	52-234	2	2
3,4-Benzpyren	0,7-35	8-36	2-6	1,3-4	23-42	3	5
1,2,5,6-Dibenzanthracen	0-3	0-3	0-2	0-1	1,5-2,6	0	0
1,12-Benzperylen	0-10	6-26	0-5	1-2	9,5-25,3	2	1
Chrysen	0-25	0-48	2-15	8-41	93-172	6	22

* Die hohen Zahlenwerte wurden bei einem aus rauchgetrockneter Kopra hergestellten Kokosfett gefunden.

Literatur zur Tabelle 10.

1. *Biernoth, G. und H. E. Rost, Arch. Hyg. 152, 238 (1968).*
2. *Lang, K. und J. Henschel, Z. Ernährungswiss. 11 (1972).*
3. *Grimmer, K. und A. Hildebrandt, Arch. Hyg. 152, 255 (1968).*

meisten durch die Dämpfung, weniger stark durch die Behandlung mit Bleicherde. Eine Behandlung mit Aktivkohle bewirkt eine fast vollständige Entfernung der Polyzyklen. Nach einer Behandlung der entsäuerten Öle mit Aktivkohle und anschließender Dämpfung wurden aus Erdnußöl 92%, aus Sojaöl 93% und aus Sonnenblumenöl 98% der Polyzyklen entfernt (4). 3,4-Benzpyren ließ sich in den so behandelten Ölen überhaupt nicht mehr, 1,2-Benzanthracen nur noch in Spuren ($0,6 \mu\text{g/kg}$) nachweisen. Die Angaben der Tabelle 10 beziehen sich auf Öle, die einer konventionellen Raffination unterzogen worden waren.

Die vielfach geäußerte Meinung, daß bei dem küchenmäßigen oder industriellen Erhitzen von Fetten zum Braten oder Frittieren kanzerogene Kohlenwasserstoffe entstehen, ist unzutreffend. Hierzu müßten Temperaturen von 500°C und mehr angewendet werden. Die üblichen Temperaturen von höchstens 200°C sind zur Bildung von Polyzyklen nicht ausreichend. Im Gegenteil, der Gehalt der Fette an Polyzyklen wird durch Erhitzen auf solche Temperaturen sogar erheblich vermindert (3, 5).

Auch wir fanden in unseren Untersuchungen über Fisch-Frittierfette eine erhebliche Abnahme der Konzentration der kanzerogenen Kohlenwasserstoffe gegenüber dem unbehandelten Ausgangsöl (29).

In Fleisch, das über offenem Holzkohlenfeuer gegrillt worden war, ließen sich erhebliche Konzentrationen an kanzerogenen Kohlenwasserstoffen nachweisen, z. B. bis zu $8 \mu\text{g/kg}$ 3,4-Benzpyren (11, 17, 34, 35). Ursache ist eine Pyrrolyse des aus dem Fleisch auf die glühende Holzkohle tropfenden Fettes.

Beim Grillieren von 1 kg Speck entstanden innerhalb von 2 Stunden rund $130 \mu\text{g}$ 3,4-Benzpyren.

Nicht über offenem Feuer z. B. in der Pfanne oder im Backofen gebratenes oder von oben her mit Infrarot gegrilltes Fleisch enthält demgegenüber nur geringe Spuren an 3,4-Benzpyren bzw. sonstiger Polyzyklen, die wesentlich kleiner sind als diejenigen, die in frischen Gemüsen, Salaten oder im Getreide gefunden werden. Bei dieser Art des Grillens liegen die erreichten Temperaturen weit unter der zur Bildung der kanzerogenen Kohlenwasserstoffe erforderlichen Temperatur, und eine Pyrrolyse des Fettes ist daher unmöglich.

Zusammenfassung

In dem vorliegenden Übersichtsreferat wurde unter Berücksichtigung der Literatur und eigener Untersuchungen zu dem Problem der physiologischen Wirkungen von Frittierfetten Stellung genommen.

Beim sorgfältigen Einhalten der folgenden Bedingungen:

Temperaturen nicht über 180°C ,

Vermeiden jeder lokalen Erhitzung durch einwandfreie Temperaturregulation,

Verwendung einwandfreier Fette und Öle,

Vermeiden zu langer Erhitzungszeiten,

haben nach den vorliegenden ausgedehnten physiologischen und toxikologischen Untersuchungen Frittierfette keine gesundheitlich nachteiligen Eigenschaften. Der Gehalt an polyzyklischen Kohlenwasserstoffen ist in ihnen kleiner als in den unerhitzten Ausgangsfetten.

Literatur

1. Alfin-Slater, R. B., A. F. Wells, L. Aftergood und H. Deuel jr., J. Nutr. 63, 241 (1958). – 2. Becker, W., I. Mader, H. E. Rost und P. Vogel, Z. Ernährungswiss. 7, 98 (1966). – 3. Berner, G. und G. Biernoth, Z. Lebensmittelunters. 140, 330 (1969). – 4. Biernoth, G. und H. E. Rost, Arch. Hyg. 152, 238 (1968). – 5. Borneff, J. und S. Fabian, Arch. Hyg. 150, 485 (1966). – 6. Custot, F., Ann. Nutr. Aliment 13A, 417 (1969). – 7. Decker, W. J. und W. Mertz, J. Nutr. 91, 324 (1967). – 8. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kommission zur Untersuchung des Bleichens von Lebensmitteln. Mitteilung 4 (Bad Godesberg 1961). – 9. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kommission zur Prüfung fremder Stoffe bei Lebensmitteln („Fremdstoffkommission“). Mitteilung 3 (Bad Godesberg 1967). – 10. Dugan, L. R. jr., World Rev. Nutr. 9, 181 (1968). – 11. Elmenhorst, H. und A. Hildebrandt, Z. Krebsforsch. 70, 157 (1967). – 12. Elovson, J., Biochim. biophys. Acta 84, 725 (1964). – 13. Firestone, D., J. Amer. Oil Chem. Soc. 40, 247 (1963). – 14. Firestone, D., W. Horwitz, L. Friedman und G. M. Shue, J. Amer. Oil Chem. Soc. 38, 253 (1961). – 15. Friedman, L., G. Horwitz, G. M. Shue und D. Firestone, J. Nutr. 73, 85 (1961). – 16. Griem, W., Klin. Wschr. 45, 318 (1967). – 17. Grimmer, K. und A. Hildebrandt, Z. Krebsforsch. 69, 223 (1967). – 18. Harmuth, E. und E. Böhle, Med. Ernährung 5, 145 (1964). – 19. Kahn, S. G., J. Nutr. 83, 262 (1964). – 20. Kaunitz, H., R. E. Johnson und L. Pegus, J. Amer. Oil Chem. Soc. 42, 770 (1965); Z. Ernährungswiss. 10, 61 (1970). – 21. Kieckebusch, W., G. Czok, W. Griem und K. Lang, Z. Ernährungswiss. 9, 49 (1968). – 22. Kieckebusch, W., K. Jahr, G. Czok, E. Degkwitz und K. Lang, Fette, Seifen, Anstrichm. 65, 919 (1963). – 23. Kieckebusch, W., K. Jahr, G. Czok, W. Griem, K. H. Bässler, D. C. Hammar und K. Lang, Fette, Seifen, Anstrichm. 64, 1154 (1962). – 24. Kilgore, L. T. und W. D. Lucker, J. Amer. Oil Chem. Soc. 41, 496 (1964). – 25. Kracht, J., Z. Ernährungswiss. 11 (im Druck). – 26. Krishnamurti, R. G. und S. S. Chang, J. Amer. Oil Chem. Soc. 44, 136 (1967). – 27. Lang, K., Fette in der Medizin 7, 36 (1965). – 28. Lang, K., World Rev. Nutr. 12, 266 (1970). – 29. Lang, K. und J. Henschel, Z. Ernährungswiss. 11 (im Druck). – 30. Lang, K., J. Henschel, W. Kieckebusch und W. Griem, Z. Ernährungswiss. 7, 109 (1966). – 31. Lang, K. und E. H. v. Jahn, Fette, Seifen, Anstrichm. 71, 1027 (1969). – 32. Lang, K., E. H. v. Jahn und J. Henschel, Z. Ernährungswiss. 9, 363 (1969). – 33. Lang, K., W. Kieckebusch, K. Jahr, G. Czok, W. Griem und E. Degkwitz, Helv. Physiol. Acta 21, 354 (1963). – 34. Lijinsky, W. und A. E. Ross, Food Cosm. Toxicol. 5, 343 (1967). – 35. Lijinsky, W. und P. Schubik, Science 145, 53 (1964). – 36. Melnick, D., J. Amer. Oil Chem. Soc. 34, 351 (1957). – 37. Nolen, G. A., J. C. Alexander und N. R. Artman, J. Nutr. 93, 337 (1967). – 38. Paschke, R. F., I. E. Jackson und L. H. Wheeler, Ind. Eng. Chem. 44, 1118 (1952). – 39. Perkins, W. G., Food Technol. 21, 611 (1967). – 40. v. Pezold, H., Fette, Seifen, Anstrichm. 61, 10, 1018 (1959). – 41. Robertson, C. J., Food Technol. 21, 34 (1957). – 42. Rock, S. P. und M. Roth, J. Amer. Oil Chem. Soc. 43, 116 (1966). – 43. Rost, H. E., Fette, Seifen, Anstrichm. 71, 609 (1969). – 44. Seher, A., Nahrung 11, 825 (1967). – 45. Shue, G. M., C. D. Douglas, D. Firestone, L. Friedman und J. C. Sage, J. Nutr. 94, 171 (1968). – 46. Wishner, L. A. und M. Keeny, J. Amer. Oil Chem. Soc. 42, 776 (1965).

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Dr. Konrad Lang, 7812 Bad Krozingen, Schwarzwaldstraße 71