

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Biologisch-Pharmazeutische Fakultät

Institut für Ernährungswissenschaften

Lehrstuhl für Ernährungsphysiologie

„Analytische Beurteilung des Erhitzungseinflusses auf die oxidative Stabilität von neuartigen Speiseölen“

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

vorgelegt dem Rat der Biologisch-Pharmazeutischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Katharina Domitila Petersen geb. Placke

geboren am 01.11.1980 in Kiel

Jena, 2013

Gutachter:

Prof. Dr. med. Tilman Grune

*Friedrich-Schiller Universität Jena, Institut für Ernährungswissenschaften,
Biologisch-Pharmazeutische Fakultät, Dornburger Straße 24, 07743 Jena*

Prof. Dr. Jan Fritsche

*Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Fakultät Life Sciences,
Department Ökotoxikologie, Ulmenliet 20, 21033 Hamburg*

Prof. Dr. Sascha Rohn

*Universität Hamburg, Institut für Lebensmittelchemie, Grindelallee 117, 20146
Hamburg*

Datum der Disputation: 07.04.2014

Meiner Familie

Inhalt

1. Einleitung	8
1.1 Neuartige Pflanzenöle.....	8
1.2 Lipidoxidation.....	12
1.3 Aromaanalytik	18
1.4 Methodenoptimierung	28
1.5 Sensorik.....	31
2. Zielsetzung der Arbeit	34
3. Publikationen und weiterführende Ergebnisse.....	36
3.1 Paper I: Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography	36
3.2 Paper II: Comparison of analytical and sensory lipid oxidation parameters in conventional and high-oleic rapeseed oil.	47
3.3 Paper III: Chemical and sensory assessment of deep-frying media alternatives for the processing of French fries.....	59
3.4 Weiterführende Ergebnisse.....	79
4. Zusammenfassende Diskussion.....	87
5. Zusammenfassung & Ausblick	94
6. Summary.....	96
7. Literaturverzeichnis	97
8. Anhang.....	108
8.1 Erklärung	109
8.2 Danksagung	110
8.3 Publikationen und Kongressbeiträge.....	112
8.4 Lebenslauf	114

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Autoxidation von ungesättigten Lipiden als Funktion der Zeit (aus [51])	13
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Reaktionswege der homolytischen Spaltung von Monohydroperoxiden; R ¹ und R ² : organische Molekülreste (nach [55])	15
Abbildung 3: Aromaextraktverdünnungsanalyse; FD: Flavor Dilution, (nach [28]).....	21
Abbildung 4: Combined Hedonic Aroma Response Measurement (Charm)-Analyse; dv: dilution value, F: Verdünnungsfaktor, n: Anzahl der übereinstimmenden Geruchswahrnehmungen, di: Retentionsindex (nach [28] und [8]).....	22
Abbildung 5: Beispiel für ein detection frequency Aromagram (DF: detection frequency, LRI: linearer Retentionsindex; nach [24]).....	23
Abbildung 6: Beispiel für ein OSMEgram (Imax: maximale Intensität; nach [95]).....	24
Abbildung 7: Beispiel für einen Oberflächenplot der Zielgröße "Peakfläche von E-2-Heptenal" bezüglich der Parameter "Extraktionszeit" und "Extraktionstemperatur" (aus [92])	29
Abbildung 8: Graphische Darstellung eines Box-Behnken-Designs für drei Parameter (x ₁ , x ₂ , x ₃) mit den drei Einstellungsmöglichkeiten (-1, 0, 1) (nach [89])	30
Abbildung 9: Total Ion Chromatogramm der HS-SPME-GC/MS-Analyse der flüchtigen Komponenten in konventionellem Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C; A: Hexanal, B: E-2-hexenal, C: E-2-heptenal, D: 1-octen-3-ol, E: 2-pentyl-furan, F: Octanal, G: Nonanal, H: Unbekannt-A, I: Unbekannt-B, J: Decanal, K: E-2-decenal, L: Undecanal, M: E,E-2,4-decadienal, N: 2-Undecenal, O: Unbekannt-C [93].....	81
Abbildung 10: detection frequency der flüchtigen Komponenten in konventionellem Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C; Codierungsschlüssel: siehe Abbildung 9 [93].....	81
Abbildung 11: Mittlere Geruchsintensität (GC-O) ausgewählter aromaaktiver flüchtiger Komponenten in Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C [93]	82
Abbildung 12: Flavor scores ausgewählter aromaaktiver flüchtiger Komponenten in Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C [93]	83
Abbildung 13: Sensorisches Geruchsprofil von Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C [93].....	83
Abbildung 14: Korrelation der Attributbewertungen aus der sensorischen Profilierung und der statistischen PLSR-Modellierung [93].....	85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hauptfettsäuren (% Fettsäuremethylester) in den in dieser Arbeit untersuchten Speiseölen; SF: Sonnenblumenöl, HOSF: high-oleic Sonnenblumenöl, RO: Rapsöl, HORO: high-oleic Rapsöl, PO: Palmolein	12
Tabelle 2: Bei der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren entstehende flüchtige Verbindungen (nach [8]) und deren Geruchsschwelle in µg/L Öl (nach [102]).....	16
Tabelle 3: Versuchsplan für ein Box-Behnken-Design mit drei Parametern.....	31
Tabelle 4: BIB Design mit fünf Proben und zehn Blöcken/Panelisten. Jede Probe wird sechsmal bewertet und jedes Probenpaar erscheint dreimal innerhalb des Designs [60].	32
Tabelle 5: Mittels GC-O analysierte aromaaktive Verbindungen aus konventionellem und high-oleic Sonnenblumenöl nach 30 h Erhitzungsdauer bei 175°C	84
Tabelle 6: Korrelationskoeffizienten einer linearen Regression zwischen Peroxidzahl (PV) und den ausgewählten Indikatorverbindungen zur Einschätzung des oxidativen Status von konventionellem und high-oleic Rapsöl (paper II)	89

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	analysis of variance
AnZ	Anisidinzahl
AOCS	American Oil Chemists' Society
BIB design	balanced incomplete block design
Charm	combined hedonic aroma response measurement
DGE	Deutsche Gesellschaft für Ernährung
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung
DoE	Design of Experiments
FI	flavor intensity
FID	Flammenionisationsdetektor
FS	flavor score
GPA	generalized procrustes analysis
HOLLi Raps	High-Oleic Low-Linolenic Raps
HOSF	high-oleic Sonnenblumenöl
HS-SPME	headspace-solid phase microextraction
ISO	Internationale Organisation für Normung
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
LSD	least significant difference
MSD	Massenselektiver Detektor
PCA	principal component analysis
PLS-DA	partial least squares-discriminant analysis
PLSR	partially least squares regression
POZ	Peroxidzahl
ppb	parts per billion
ppt	parts per trillion
PTG	polymerized triglycerides
QDA	quantitative deskriptive Analyse
R	Regressionskoeffizient
SAFE	solvent assisted flavor evaporation
SDE	simultaneous distillation-extraction
SF	Sonnenblumenöl
TPM	total polar material

1. Einleitung

1.1 Neuartige Pflanzenöle

Öle und Fette sind seit jeher ein wichtiger Teil der menschlichen Ernährung. Im Mittelmeergebiet wurde schon zu Zeiten des römischen Reiches (etwa 1000 v. Chr. – 476 n. Chr.) in großem Umfang Olivenöl gewonnen und damit gehandelt. Durch die römischen Truppen wurde die Nutzung von Öl auch nördlich der Alpen verbreitet [17]. Die technische Weiterentwicklung im Ackerbau und Kenntnisse der Saatgutauswahl ermöglichten es, etwa seit dem Mittelalter gezielt Ölsaaten anzubauen und als Lebensmittel sowie für verschiedene technische Zwecke (Lampenöl, Schmieröl) zu gewinnen [17].

Raps (*Brassica napus*) wird schon seit dem Mittelalter als Ölfrucht angebaut. Er ist wahrscheinlich aus einer spontanen interspezifischen Kreuzung aus Rübsen (*Brassica rapa*) aus Asien und Kohl (*Brassica oleracea*) aus dem Mittelmeerraum entstanden; diese beiden Pflanzen wurden erstmals im Mittelalter gemeinsam kultiviert [110]. In Europa wurde Raps ab dem 13. Jahrhundert großflächig zur Gewinnung des „Rüböls“ als Brennstoff für Öllampen angebaut [98, 97, 34]. Die genutzten Rapssorten enthielten hohe Gehalte an Erucasäure im Öl sowie hohe Gehalte an Glucosinolaten im Schrot. Diese Inhaltsstoffe wurden jedoch mit gesundheitlichen Risiken in Verbindung gebracht. So führt die erhöhte Aufnahme von Erucasäure im Tierversuch zu pathologischen Veränderungen in Herzmuskel, Leber, Niere und Skelettmuskel [1, 10, 39, 121] und ist daher ernährungsphysiologisch unerwünscht [70]. Des Weiteren ist die in fast allen Kreuzblütlerarten vorkommende Erucasäure für einen unangenehmen Geschmack des Öls verantwortlich und daher in einem Speiseöl nachteilig [10]. Durch in Kanada initiierte Zuchtprogramme konnte 1959 eine Rapssaatlinie (Liho) mit einem geringen Gehalt an Erucasäure selektiert werden. Aus dieser Linie wurde durch Rückkreuzung und gezielte Saatgutauswahl 1968 eine auch aus agronomischer Sicht gut kultivierbare Linie aus *B. napus* (Oro) sowie 1971 aus *B. rapa* (Span) gezüchtet [98]. Diese Züchtungen werden als „Null“-Linien bezeichnet. Ein hoher Anteil an Glucosinolaten im Rapsschrot verringert dessen Qualität als Tierfutter. Durch ihren senftypischen Geschmack können sie in Tierfuttermischungen eine geringe Futterakzeptanz hervorrufen. Des Weiteren beeinträchtigen

Abbauprodukte wie Isothiocyanate und schwefelhaltige Verbindungen die Aufnahme von Jod, verursachen Leberschäden und verringern Wachstum und Gewichtszunahme der Tiere [98, 110]. Um das Rapsschrot als Tierfutter verwenden zu können, wurden aus einer polnischen Saatgutlinie (Bronowski), welche einen geringen Glucosinolatgehalt aufwies, in den späten 1950er Jahren an der Universität von Manitoba erstmals eine *B. napus*-Linie mit geringem Erucasäure- und geringem Glucosinolatgehalt gezüchtet [98]. Diese Züchtung wird auch als „Doppelnull“-Raps bezeichnet. Der Name „Canola“ wurde 1978 von der Firma Western Canadian Oilseed Crushers angemeldet und bezeichnete Rapslinien mit weniger als 5% Erucasäure im Öl und weniger als 3 mg/g aliphatische Glucosinolate im Rapsschrot. 1986 wurde die Definition für Canola so geändert, dass sie sich auf Saatlinien der Arten *B. napus* und *B. rapa* bezieht mit einem Erucasäuregehalt im Öl von unter 2% sowie weniger als 30µmol/g Glucosinolate im getrockneten, ölfreien Schrot. Canolaöl wurde gleichzeitig als GRAS (generally recognized as safe) eingestuft [98]. Vor etwa zwei Jahrzehnten wurde damit begonnen, die Fettsäurezusammensetzung von pflanzlichen Speiseölen sowohl hinsichtlich ernährungsphysiologischer als auch technologischer Anforderungen in bestimmter Weise zu verändern [108]. Diese Veränderungen wurden auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht, zum einen durch klassische Züchtungsmethoden, zum anderen durch gentechnische Methoden.

Ein Beispiel für die Verwendung von klassischen Züchtungsmethoden ist die Entwicklung von high-oleic Sonnenblumenöl mit einem erhöhten Anteil an Ölsäure (engl. *oleic acid*). Diese Züchtungen beruhen auf Arbeiten von Soldatov (1976), welcher mittels chemischer Mutagenese die Pervenet Sonnenblumenpopulation mit einem Ölsäuregehalt von mehr als 65% erhielt [111]. Diese Pervenet-Population bildete die Grundlage für weitere high-oleic Sonnenblumen-Züchtungen [71].

HOLLi-Raps, also *High Oleic-Low Linolenic*-Raps, ist eine Varietät, welche durch gezielte Züchtungsmaßnahmen neben einem erhöhten Gehalt an Ölsäure einen verringerten Gehalt (etwa 3%) an α -Linolensäure aufweist [7, 27, 75]. Das aus dieser Rapsvarietät gewonnene Speiseöl besitzt eine höhere oxidative Stabilität und ist besonders als Frittieröl geeignet [7, 27, 75, 98]. In verschiedenen Studien wurden eine hohe Temperatur- und Oxidationsstabilität

sowie positive sensorische Eigenschaften der frischen und gelagerten Produkte festgestellt, die in HOLLi-Rapsöl frittiert wurden [79, 94, 126]. Der verminderte Anteil an Linolensäure bewirkt eine Verbesserung hinsichtlich der Geruchsqualität bei Frittierapplikationen dieser Öle [79]. Bestimmte α -Linolensäureabbauprodukte wie 1-Penten-3-on, (Z)-4-Heptenal oder (E,Z)-2,4-Nonadienal können ein fischiges Fehl aroma in erhitzten Rapsölen und den darin hergestellten Produkten hervorrufen [62,126].

Ein fischiges Fehl aroma wurde auch in Eiern von Hühnern festgestellt, welche mit Rapsschrot gefüttert wurden [9, 87, 91]. Dieses Fehl aroma beruht auf dem im Rapsschrot enthaltenen Sinapin (3,5-dimethoxy-4-hydrocinnamoylcholin). Sinapin kann von bestimmten Hühnern, welche nicht das Enzym Trimethylaminoxidase in der Leber produzieren, nicht verstoffwechselt werden, weshalb es im Verdauungstrakt hydrolysiert und das dabei gebildete Trimethylamin in das sich einwickelnde Ei gelangt [9].

Warner und Mounts (1993) konnten feststellen, dass für ein positives charakteristisches Frittieraroma von Pommes frites ein Anteil von bis zu 2% an α -Linolensäure im Öl notwendig ist [126]. Barth (2009) merkt jedoch an, dass aufgrund des verringerten Gehalts an α -Linolensäure bei HOLLi-Rapsöl das n-6/n-3-Verhältnis im Vergleich zu konventionellem Rapsöl vergrößert ist [7]. Die positiven ernährungsphysiologischen Eigenschaften des Rapsöls mit einem α -Linolensäuregehalt von etwa 9% und dem damit als gesundheitlich empfehlenswerten niedrigen n-6/n-3-Verhältnis von 2,0:1 ist im HOLLi-Rapsöl nicht mehr gegeben [7]. Barth (2009) schlägt daher vor, für HOLLi-Raps, welches aus technologischen Gründen (z.B. zum Frittieren) eingesetzt wird, eine neue Produktbezeichnung zu finden, um eine Verwirrung des Verbrauchers zu vermeiden [7]. Beispiele für die Entwicklung von neuartigen Speiseölen durch gentechnische Methoden wie beispielsweise dem *post-transcriptional gene silencing* oder der Haploidtechnik sind die Entwicklung von high-oleic Sojaöl [20] oder Rapsöl mit 40% Stearinsäure und 40% Laurinsäure [3]. Durch die Nutzung gentechnischer Methoden war es möglich, Öle mit einer Vielzahl an Fettsäureprofilen zu entwickeln, welche präzise an die jeweiligen ernährungsphysiologischen oder technologischen Anwendungen angepasst sind. Nachteilig für Verwendung und Vermarktung dieser auf gentechnischen

Züchtungsmethoden basierten Speiseöle in Europa ist jedoch die Anwendung einer von vielen Konsumenten nicht erwünschten Züchtungsform [43].

Besonders die neuartigen high-oleic Öle weisen ein ernährungsphysiologisch vorteilhaftes Fettsäurespektrum mit einem hohen bis sehr hohen Anteil an einfach ungesättigter Ölsäure sowie einem geringen Anteil an gesättigten Fettsäuren auf (Tabelle 1). Die Deutsche Gesellschaft für Ernährung stellt in ihrem Positionspaper aus 2011 fest, dass verschiedene Fettsäuren unterschiedliche Auswirkungen auf die Entstehung ernährungsmitbedingter Krankheiten (z.B. Adipositas, Diabetes mellitus Typ 2, koronare Herzerkrankungen oder bestimmte Krebsarten) haben und diese qualitativen Aspekte in zukünftigen DGE-Ernährungsempfehlungen und –Beratungsstandards noch stärker berücksichtigt werden sollen [30]. Unter anderem wird besonders darauf hingewiesen, dass der Ersatz von gesättigten Fettsäuren durch mehrfach ungesättigte n-6 und n-3 Fettsäuren das Risiko für koronare Herzerkrankungen senkt [30]. Als Richtwerte für die Fettzufuhr werden 30-35 EN% empfohlen, wobei das Verhältnis von ungesättigten zu gesättigten Fettsäuren mindestens 2:1 betragen sollte [30]. Bei den im Rahmen der Studien untersuchten Speiseölen sind diesbezüglich besonders die high-oleic Öle sowie das konventionelle Rapsöl hervorzuheben, bei denen das Verhältnis ungesättigte zu gesättigte Fettsäuren größer 10 liegt (Tabelle 1). Auch bezüglich der DGE-Ernährungsempfehlung, ein Verhältnis von n-6:n-3-Fettsäuren von 5:1 anzustreben [29, 30], sind die beiden Rapsölvarianten, insbesondere das high-oleic Rapsöl mit einem Verhältnis von 3,8:1 empfehlenswert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Hauptfettsäuren (% Fettsäuremethylester) in den in dieser Arbeit untersuchten Speiseölen; SF: Sonnenblumenöl, HOSF: high-oleic Sonnenblumenöl, RO: Rapsöl, HORO: high-oleic Rapsöl, PO: Palmolein

	SF	HOSF	RO	HORO	PO
C 14:0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3 ± 0,1
C 16:0	7,1 ± 0,2	4,5 ± 0,3	5,0 ± 0,2	4,3 ± 0,2	43,0 ± 0,8
C 18:0	3,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	3,7 ± 0,2
C 18:1 c 9	31,5 ± 0,6	83,9 ± 0,7	62,9 ± 0,1	75,4 ± 0,2	40,3 ± 0,4
C 18:2 c 9, t 12	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1
C 18:2 t 9, c 12	0,2 ± 0,3	n.d.	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1
C 18:2 c 9, c 12	56,0 ± 0,9	7,5 ± 0,6	19,4 ± 0,1	12,3 ± 0,1	9,7 ± 0,3
C 18:3 c 9, c 12, c 15	n.d.	n.d.	7,6 ± 0,1	3,3 ± 0,1	n.d.
C 20:1	n.d.	n.d.	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	n.d.
Σ SAFA	10,4	7,2	6,6	5,9	47,9
Σ MUFA	31,5	83,9	64,3	76,7	40,3
Σ PUFA	56,5	7,6	27,2	15,7	10,3
Ratio (MUFA+PUFA)/SAFA	8,5	12,7	13,9	15,7	1,1
Ratio n-6/n-3	--	--	2,6	3,8	--

n.d. nicht detektierbar (<0,05%)

Für die vorliegende Arbeit wurden high-oleic Speiseöle (high-oleic Rapsöl und high-oleic Sonnenblumenöl) herangezogen, da diese durch den hohen Anteil an Ölsäure besondere oxidative Stabilität gegenüber thermischen Belastungen aufweisen.

1.2 Lipidoxidation

Während der Lipidoxidation entstehen aus den durch den Einfluss von Wärme, Licht und anderen Oxidantien gebildeten Lipidhydroperoxiden sowohl nicht-flüchtige als auch flüchtige Reaktionsprodukte (Abbildung 1).

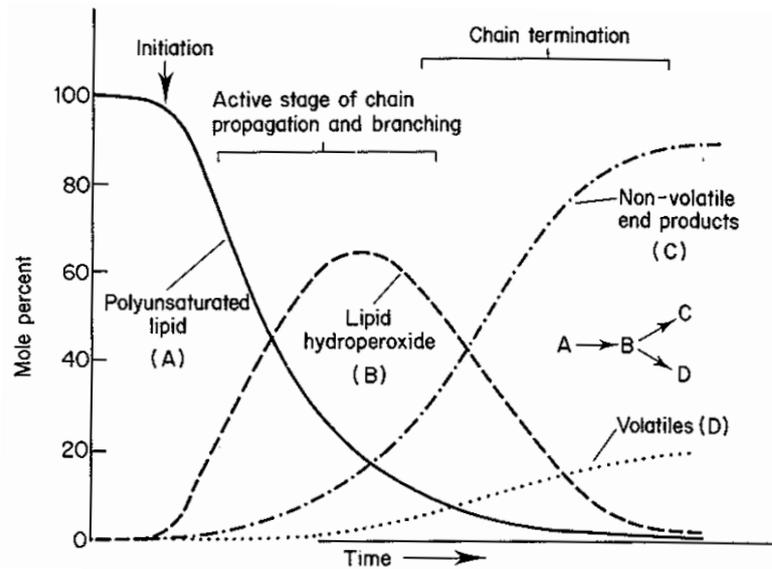


Abbildung 1: Autoxidation von ungesättigten Lipiden als Funktion der Zeit (aus [51])

Zu den nicht-flüchtigen Oxidationsprodukten zählen beispielsweise die schon erwähnten primär gebildeten Hydroperoxide, freie Fettsäuren oder auch besonders durch Wärmeeinwirkung gebildete Polymere und Kondensationsprodukte. Für diese Reaktionsprodukte wurden verschiedene Messparameter (z.B. Peroxidzahl, TOTOX-Zahl oder der Gehalt an polymerisierten Triglyceriden) entwickelt und entsprechende Richtwerte empfohlen, anhand derer die Qualität und der oxidative Status eines Speiseöls beurteilt werden kann [31].

Die Peroxidzahl (POZ) gibt den Gehalt an Hydroperoxiden in Fetten und Ölen, ausgedrückt in Milli-äquivalent Sauerstoff, an [80]. Methoden zur Bestimmung der POZ sind beispielsweise in der DGF-Einheitmethode C-VI 6a oder in der AOCS-Methode Cd 8b-90 beschrieben. Als Qualitätsbewertungskriterium wird für die POZ in den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle für kaltgepresste Speiseöle ein Wert von $< 10 \text{ meq O}_2/\text{kg}$, für raffinierte Speiseöle von $< 5 \text{ meq O}_2/\text{kg}$ als akzeptabel angegeben [16]. Die photometrische Ermittlung der Anisidinzahl (AnZ) gibt den Gehalt an Aldehyden in einer Ölprobe an [80]. Die Intensität des Reaktionsproduktes aus Aldehyden mit para-Anisidin ist abhängig von der Struktur der vorliegenden Aldehyde. Einfach ungesättigte Aldehyde erhöhen die AnZ stärker als gesättigte [80]. Methoden zur Bestimmung der AnZ sind beispielsweise in der DGF-Einheitmethode C-VI 6e oder in der AOCS-Methode Cd 18-90 beschrieben. Als Zusammenfassung der

Kennzahlen für primäre (POZ) und sekundäre (AnZ) Oxidationsprodukte wurde die TOTOX-Zahl entwickelt (Formel 1) [32]:

$$(1) \quad \text{TOTOX} = 2 \cdot \text{POZ} + \text{AnZ}$$

Empfohlene Grenzwerte für die Totoxzahl liegen für kaltgepresste Speiseöle bei 20 bzw. für raffinierte Speiseöle bei 10 [80].

Ein Nachteil der analytischen Parameter ist, dass sie nur unzureichend die sensorischen Eigenschaften eines Speiseöls widerspiegeln [80]. Die sensorische Qualität ist jedoch für den Konsumenten von entscheidender Bedeutung und wird auch in der amtlichen Lebensmittelüberwachung als ausschlaggebendes Kriterium für die Verzehrbarkeit einer Probe behandelt [12, 16]. Schon geringste Konzentrationen an flüchtigen aromaaktiven Verbindungen können bei einer niedrigen Geruchsschwelle einen großen Einfluss auf den sensorischen Eindruck einer Speiseölprobe haben [54]. Die sensorische Begutachtung ist für die Qualitätsbeurteilung von Speiseölen von großer Bedeutung. In den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle [16] stehen die sensorischen Parameter zur Beurteilung der Qualität einer Probe an erster Stelle. In den amtlichen Mitteilungen des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) wird bei der Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierfetten der sensorische Befund (also die sachkundige Beurteilung des Aussehens, des Geruchs und des Geschmacks) in den Vordergrund gestellt [12]. Weitere chemische Parameter (z.B. Säurezahl, Peroxidzahl, Totox-Zahl, polymere Triglyceride, etc.) dienen anschließend zur Objektivierung eines negativen Befundes [12]. Auch in der wissenschaftlichen Fachliteratur wurde beschrieben, dass zur Beurteilung der Qualität von Speiseölen, besonders Frittierölen, neben den analytischen Parametern die Beurteilung von Geruch und Geschmack sowohl des Öls als auch der darin hergestellten Produkte ausschlaggebend ist [77, 80, 81, 123, 124, 125]. Traditionelle analytische Strategien zur Qualitätsuntersuchung verwenden naßchemische Methoden, um bestimmte Qualitätsparameter zu überprüfen. Relativ neu ist das Konzept der Öl- und Fettklassifizierung anhand des Profils der flüchtigen Komponenten. Diese haben einen entscheidenden Einfluss auf

die sensorischen Eigenschaften von Fetten und Ölen, weshalb die Untersuchung der flüchtigen Komponenten ein nützliches Hilfsmittel zur Differenzierung von Speiseölen unterschiedlicher Qualität darstellt [119]. Da die neuen Untersuchungsmethoden eine Vielzahl an Daten einschließt, werden zur Bewertung multivariate statistische Methoden benötigt [119]. Das Profil der flüchtigen Komponenten wurde schon erfolgreich zur Differenzierung von verschiedenen Ölsorten angewendet. [35, 119].

Die Reaktionswege der gebildeten Hydroperoxide zu den charakteristischen sekundären flüchtigen Oxidationsprodukten wurden u.a. von Grosch (1987) dargestellt (Abbildung 2) [55]. Typische Oxidationsprodukte sind besonders durch niedrige Geruchsschwellen gekennzeichnet (Tabelle 2). Für flüchtige Lipidoxidationsprodukte gibt es jedoch keine Empfehlung, welche Substanzen als Indikatorverbindungen mit besonderer sensorischer Relevanz für die Bewertung des oxidativen Status einer Speiseölprobe herangezogen werden könnten.

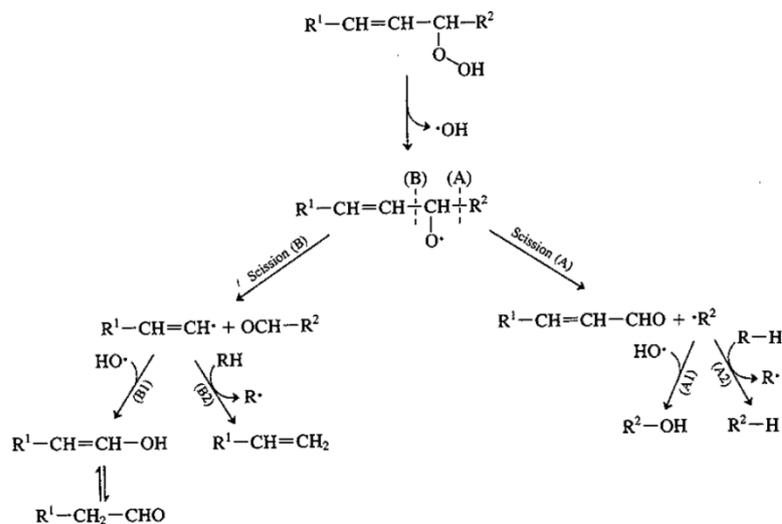


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Reaktionswege der homolytischen Spaltung von Monohydroperoxiden; R¹ und R²: organische Molekülreste (nach [55])

Tabelle 2: Bei der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren entstehende flüchtige Verbindungen (nach [8]) und deren Geruchsschwelle in µg/L Öl (nach [102])

Ölsäure			Linolsäure			Linolensäure		
Substanz	Geruchseindruck	Geruchsschwelle [µg/L Öl]	Substanz	Geruchseindruck	Geruchsschwelle [µg/L Öl]	Substanz	Geruchseindruck	Geruchsschwelle [µg/L Öl]
Heptanal	fettig	50-3200	Pentanal	stechend, mandelartig	150-240	Propanal	lösemittelartig	9,4-68
Octanal	fettig	56-900	Hexanal	talig, blattartig	73-300	1-Penten-3-on	süßlich, grün, metallisch	
Nonanal	talig, fruchtig	206-13400	Heptanal	fettig	50-3200	E-2-Butenal	stechend	
Decanal	Orangenschalen- artig, blumig	850-6700	E-2-Heptenal	fettig, mandelartig	750-3750	E-2-Pentenal	stechend, apfelartig	600-2300
(E)-2-Decenal	talig, orangen- artig	150-33800	Octanal	fettig	56-900	Z-2-Pentenal	grün	
(E)-2-Undecenal	süßlich		1-Octen-3-on	pilzartig, metallisch	0,3-10	E-3-Hexenal	grün, blumig	
			Z-2-Octenal	walnussartig	50	Z-3-Hexenal	blattartig	1,2-1,7
			E-2-Octenal	fettig, nussig	125-7000	E-2-Heptenal	fettig, mandelartig	750-3750
			Z-3-Nonenal	gurkenartig	35-250	E,Z-2,4-Heptadienal	frittiert	50-4000
			E-3-Nonenal	fettig		E,E-2,4-Heptadienal	fettig	30-10000
			Z-2-Nonenal	fettig, blattartig	0,6-4,5	Z,Z-2,5-Octadienal	süßlich, melonenartig	
			E-2-Nonenal	talig, gurkenartig	66-900	3,5-Octadien-2-on	fettig, fruchtig	200-300
			Z-2-Decenal	talig		Z-1,5-Octadien3-on	geranienartig, metallisch	0,03-0,45
			E,E-2,4-Nonadienal	fettig	460-2500	E,Z-2,6-Nonadienal	gurkenartig	1,4-3,8
			E,Z-2,4-Decadienal	frittiert	41-180	2,4,7-Decatrienal	fettig, stechend	
			E,E-2,4-Decadienal	frittiert	4			
			trans-4,5-Epoxy-E-2-decenal	metallisch, grün	1,3-3			

Die Profile der flüchtigen Komponenten aus oxidierten Speiseölen ist umfassend publiziert, beispielsweise für Sonnenblumenöl [59, 68, 88, 113], Rapsöl [63, 64], Palmöl [37] oder Olivenöl [6, 67, 69, 120]. Im Gegensatz dazu wurde die qualitative und quantitative Zusammensetzung der flüchtigen Oxidationsprodukte aus neuartigen high-oleic Speiseölen erst in geringem Umfang untersucht. Smith et al. (2007) untersuchten den Gehalt an flüchtigen Komponenten in verschiedenen Speiseölen, darunter aus high-oleic Sonnenblumenöl [109]. Die höhere thermische Stabilität des high-oleic Sonnenblumenöls gegenüber konventionellem Sonnenblumenöl wurde anhand des wesentlich geringeren Gehalts an flüchtigen organischen Komponenten im high-oleic Sonnenblumenöl gezeigt [109]. Romano et al. (2013) differenzierten mithilfe einer Hauptkomponentenanalyse der summierten Gehalte an flüchtigen organischen Verbindungen konventionelle und high-oleic Sonnenblumenöle eines Frittierversuches [100]. Diese Summenparameter korrelierten nicht mit dem Gehalt an polaren Komponenten [100]. Lee und Pangloli (2013) untersuchten die Gehalte an flüchtigen Komponenten aus Kartoffelchips, welche in mid-oleic Sonnenblumenöl frittiert wurden [73]. Es konnten 16 Substanzen des Profils der flüchtigen Komponenten identifiziert werden, aus denen geschlussfolgert wurde, dass die so hergestellten Kartoffelchips auch nach sechs Wochen Lagerung noch das gewünschte Frittieraroma aufweisen [73]. Es wurden jedoch keine sensorischen oder olfaktometrischen Untersuchungen der Kartoffelchips durchgeführt, weshalb es sich bei den Schlussfolgerungen nur um Vermutungen anhand der identifizierten flüchtigen Komponenten handelt. Matthäus (2009) untersuchte im Rahmen eines Frittierversuches auch die flüchtigen Komponenten aus high-oleic Rapsöl [78]. Als Markersubstanz für den oxidativen Verderb der untersuchten Speiseöle wurde jedoch nur Hexanal herangezogen, das Profil der flüchtigen Komponenten aus high-oleic Rapsöl wurde nicht publiziert [78]. Wie zuvor dargestellt, besteht noch weiterer Informationsbedarf bezüglich der Profile der flüchtigen Komponenten aus neuartigen Speiseölen im Vergleich zu den gut untersuchten konventionellen Varietäten. Ferner ist zu untersuchen, welche Substanzen dieser Profile von besonderer Relevanz für das Aroma und somit für die Qualitätsbewertung der neuartigen Speiseöle bedeutend sind.

1.3 Aromaanalytik

Die Aromaanalyse kann in zwei Teilschritte eingeteilt werden. Die erste Phase beinhaltet die Auswahl einer geeigneten Methode zur Isolation der flüchtigen Komponenten. Die Extraktionsmethode hat einen entscheidenden Einfluss auf das Aromakomponentenprofil [96]. Als gebräuchliche Extraktionsmethoden sind neben Destillationsmethoden, der Flüssig-flüssig-Extraktion oder der simultanen Destillation-Extraktion (simultaneous distillation-extraction (SDE)) auch die statischen und dynamischen Headspace-Analyseverfahren sowie die HS-SPME-Methode zu nennen [63]. Ein Vorteil der Headspace-Methoden gegenüber den Destillationsverfahren ist die geringere thermische Belastung der Probe [96]. Hierdurch wird die Gefahr von unerwünschten Reaktionen, welche die Aromazusammensetzung der Probe verändern, verringert. Auch sind sehr leichtflüchtige Aromastoffe mittels Headspace-Verfahren besser erfassbar [96]. Als Einschränkung der Headspace-Verfahren ist beispielsweise bei der statischen Headspace-Analyse die relativ geringe Empfindlichkeit zu nennen, weshalb mit dieser Methode nur Verbindungen mit höherer Konzentration extrahierbar sind. Besser geeignet sind dynamische Headspace-Verfahren, bei denen durch die Aufkonzentrierung des Analyten z.B. auf Tenax TA, Porapak Q oder Lichrolut EN die Empfindlichkeit erhöht werden kann [96]. Problematisch ist jedoch, dass durch diese Aufkonzentrierung die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse der flüchtigen Verbindungen verändert werden können [96]. Idealerweise sollte die Extraktionsmethode ein repräsentatives Profil der relevanten Aromaverbindungen ergeben [118]. In den letzten Jahren wurde zur Extraktion von aroma-aktiven flüchtigen Verbindungen vermehrt die Headspace-Festfasenmikroextraktion (headspace-solid phase microextraction, HS-SPME) eingesetzt [63]. Hierbei ist besonders die Optimierung der Extraktionsbedingungen (Fasermaterialien, Extraktionstemperatur, Extraktionszeit) wichtig, um die Aromaverbindungen reproduzierbar mit einer hohen Empfindlichkeit bei niedrigen Temperaturen zu extrahieren [96].

Die *Solvent Assisted Flavor Evaporation* (SAFE) ist eine Methode zur Anreicherung flüchtiger Verbindungen. Dabei wird die Lebensmittelprobe mit einem Lösungsmittel versetzt und in einen Scheidetrichter gegeben. Die Lösung

wird tropfenweise in einen Vakuumkolben überführt, wobei das Lösungsmittel mit den flüchtigen Verbindungen verdampft und anschließend in einer Kühlfalle ausgefroren wird [18]. Die so entstandene Lösung wird bei moderaten Temperaturen abdestilliert und kann anschließend gaschromatographisch analysiert werden. Nachteilig an der SAFE-Methode ist der enorme Zeitaufwand, der bis zu mehreren Tagen in Anspruch nehmen kann. Vorteilhaft ist jedoch, dass auf diese Weise auch sehr große Probenvolumina angereichert werden können und die Nutzung von leichtsiedenden Lösungsmitteln eine schonende Extraktion der sehr reaktiven flüchtigen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen ermöglicht [18].

Die zweite Phase der Aromaanalyse beinhaltet die Auswahl der für das Aroma der Probe relevanten flüchtigen Komponenten aus der Gesamtheit der extrahierten flüchtigen Verbindungen. Die Auswahl kann basierend auf chemisch-analytischen Untersuchungen auf der Verwendung des odor index beruhen. Der odor index dient zur Bestimmung derjenigen Hauptgeruchsstoffe aus der Gesamtheit der in einer Probe vorhandenen flüchtigen Substanzen, welche den größten Einfluss auf die Geruchswirkung der Proben haben [48, 106]. Zur Berechnung des odor index werden die Peakflächen einer mittels GC/MS untersuchten Substanz aus einer Probe mit der entsprechenden bekannten Geruchsschwelle dieses Stoffes ins Verhältnis gesetzt. Über den Anteil eines odor index an der Summe aller odor indices der Probe kann dessen prozentualer Anteil, ausgedrückt als relativer odor index, abgeschätzt werden [106]. Entsprechend des Anteils können so die für den Geruch relevanten Substanzen ausgewählt werden (vgl. Formel 2 und Formel 3) [106].

$$(2) \quad OI_i = \frac{a_i}{OT_i}$$

$$(3) \quad OI_{Ri} = \frac{OI_i}{\sum_{i=1}^n OI_i}$$

mit	OI_i	Odor-Index des Stoffes i
	OI_{Ri}	relative Odour-Index des Stoffes I [%] (Anteil am Gesamtgeruch)
	a_i	Peakfläche des Stoffes i
	OT_i	Geruchsschwelle des Stoffes i
	n	Anzahl der in der Probe identifizierten Geruchsstoffe

Eine weitere Möglichkeit zur Bewertung der Relevanz einer Komponente für das Gesamtaroma besteht in der Nutzung der GC-Olfaktometrie [26, 116, 118]. Dabei wird durch Splitting des Trägergasstromes nach der GC-Säule die Probe gleichzeitig an einem Detektor (z.B. Flammenionisationsdetektor (FID), massenselektiver Detektor (MSD), etc.) und an einem sniffing port detektiert. Neben der Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen ist so auch eine Beurteilung des Geruchseindrucks der Substanz erfassbar.

Um die Relevanz einer Einzelkomponente auf das Aroma einer Probe abzuschätzen, entwickelten Rothe und Thomas (1963) das Aromawertkonzept [101]. Je höher der Aromawert (A_x), welcher sich als Quotient der Konzentration der Aromakomponente (c_x) und des Geruchsschwellenwertes der Aromakomponente (a_x) errechnet, desto größer ist nach diesem Konzept die Bedeutung des entsprechenden Stoffes für das Aroma des Lebensmittels (Formel 4, nach [8]).

$$(4) \quad A_x = \frac{c_x}{a_x}$$

Laut Definition trägt eine Substanz erst zum Gesamtaroma bei, wenn deren Aromawert größer eins ist. Die Begriffe „odour unit“ [57], „odor value“ [86] oder „odour activity value“ [2] sind synonym zum Begriff „Aromawert“ zu verwenden. Das Aromawertkonzept ermöglicht eine grobe Abschätzung der Aromarelevanz [8]. Zur Fokussierung auf relativ wenige Verbindungen, die einen wesentlichen Beitrag zum Aroma eines Lebensmittels haben, können beispielsweise Verdünnungsanalysen herangezogen werden.

Zur Quantifizierung von flüchtigen Verbindungen wird häufig die Isotopenverdünnungsanalyse genutzt [47, 103, 104]. Bei dieser Methode erfolgt die Quantifizierung über die massenspektrometrische Messung von stabilisotopenmarkierten, internen Standards. Der Vorteil dieser Methode liegt in den identischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Analyten und des Standards [53]. Des Weiteren werden Standardadditionsverfahren oder externe Kalibrationen angewendet [22].

Verdünnungsanalysen / dilution-to-threshold methods

Zu den Verdünnungsanalysen (engl. *dilution-to-threshold methods*) zählen die von Grosch und Mitarbeitern vorgestellte Methode der Aromaextraktverdünnungsanalyse (engl. *aroma extract dilution analysis, AEDA*) [105, 107, 116]. Bei dieser Methode wird sukzessive der Aromaextrakt 1+1 (v/v) mit Lösungsmittel verdünnt und jede Verdünnungsstufe mittels GC-O solange untersucht, bis kein Aroma mehr wahrgenommen werden kann (d.h. die Wahrnehmungsschwelle der Substanz in Luft erreicht worden ist). Die letzte Verdünnungsstufe, in der noch ein Geruchseindruck wahrgenommen werden kann, wird als Verdünnungsfaktor oder Flavor Dilution (FD) Faktor bezeichnet (Abbildung 3).

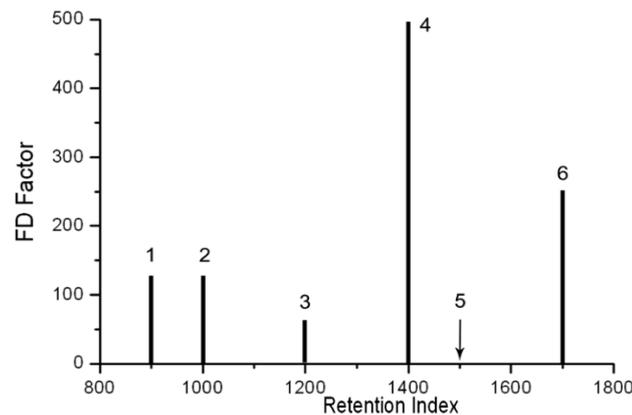


Abbildung 3: Aromaextraktverdünnungsanalyse; FD: Flavor Dilution, (nach [28])

Eine aufwändigere Variante der Verdünnungsanalyse ist die Charm-Analyse (Charm: Combined Hedonic Aroma Response Measurement) nach Acree et al. (1984) [2]. Hierbei wird zusätzlich zur Retentionszeit, zu der ein Geruch wahrgenommen wird, noch die zeitliche Dauer des Geruchseindrucks mit berücksichtigt. Die durch Integration der Peakfläche erhaltenen Charm-Werte sind ebenso wie die FD-Faktoren proportional zu den Aromawerten der Substanz (Abbildung 4).

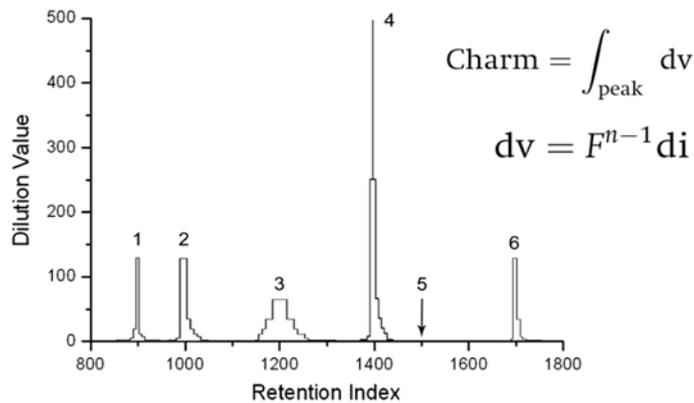


Abbildung 4: Combined Hedonic Aroma Response Measurement (Charm)- Analyse; dv: dilution value, F: Verdünnungsfaktor, n: Anzahl der übereinstimmenden Geruchswahrnehmungen, di: Retentionsindex (nach [28] und [8])

Aromawerte, FD-Faktoren und Charm-Werte sind alle von der Konzentration der Substanz abhängige Parameter, sie sind jedoch kein Maßstab für eine sensorisch empfundene Geruchsintensität oder geben Informationen über den Geruchseindruck [56].

Detektionshäufigkeit / Detection frequency method

Um die Relevanz einer Substanz für den Geruchseindruck einer Probe einschätzen zu können, entwickelten Linsen et al. (1993) die detection frequency method zur olfaktometrischen Detektion von Lösungsmittelrückständen in Trinkwasser [74]. Bei diesem Ansatz wird die Anzahl der Panelisten, die zu einer bestimmten Retentionszeit gleichzeitig einen Geruchseindruck wahrnehmen, als Maß für die Relevanz einer Substanz angesehen (Abbildung 5). Je mehr Panelisten gleichzeitig einen Geruchseindruck detektieren, desto größer wird die sensorische Relevanz dieser Substanz eingeschätzt.

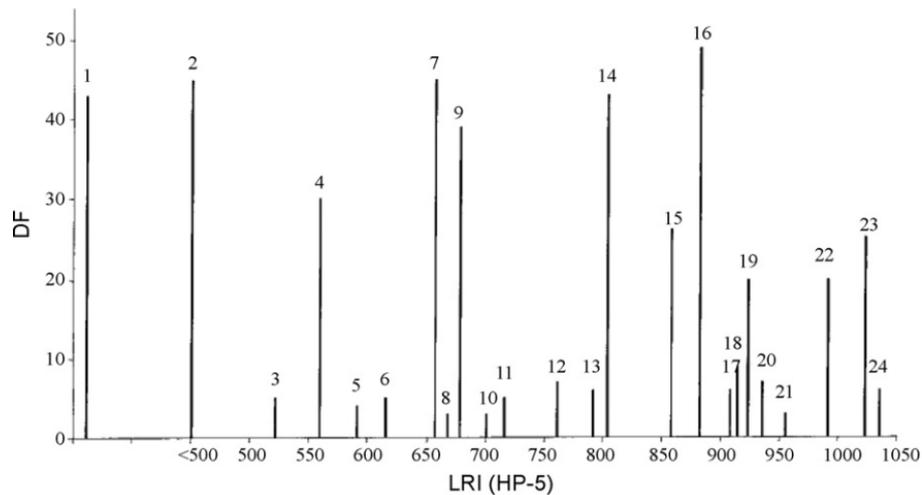


Abbildung 5: Beispiel für ein detection frequency Aromagramm (DF: detection frequency, LRI: linearer Retentionsindex; nach [24])

Die Methode ist jedoch nur bedingt zur Bewertung der Geruchsintensität geeignet. Wenn alle Panelisten eine bestimmte Aromakomponente wahrnehmen (d.h. 100% der Panelisten einen Geruchseindruck detektieren), bewirkt eine weitere Konzentrationssteigerung, welche eventuell auch mit einer Steigerung der Geruchsintensität verbunden ist, keinen Anstieg der detection frequency [28].

Intensitätsmethoden / Intensity methods

McDaniel et al. (1993) stellte mit der OSME-Methode (OSME: griechisch für "Geruch"; Abbildung 6) eine Möglichkeit der kontinuierlichen Beurteilung der Geruchsintensität (*time intensity method*) vor [25, 82, 85]. Mit einem trainierten, mehrköpfigen Panel wurde mittels eines elektrischen Signalgebers während einer GC-O-Analyse die empfundene Geruchsdauer und -intensität aufgenommen, um diese anschließend mit der Konzentration der aromaaktiven Verbindung zu korrelieren. Ein so aufgezeichnetes OSMEgramm ist vergleichbar mit einem GC-Chromatogramm und wird über die Integration der Peakflächen ausgewertet (Abbildung 6). Die OSME-Analyse unterscheidet sich vor allem von AEDA und Charm-Analyse dadurch, dass sie nicht auf den Geruchsschwellenwerten, sondern auf der wahrgenommenen Geruchsintensität basiert [85, 95].

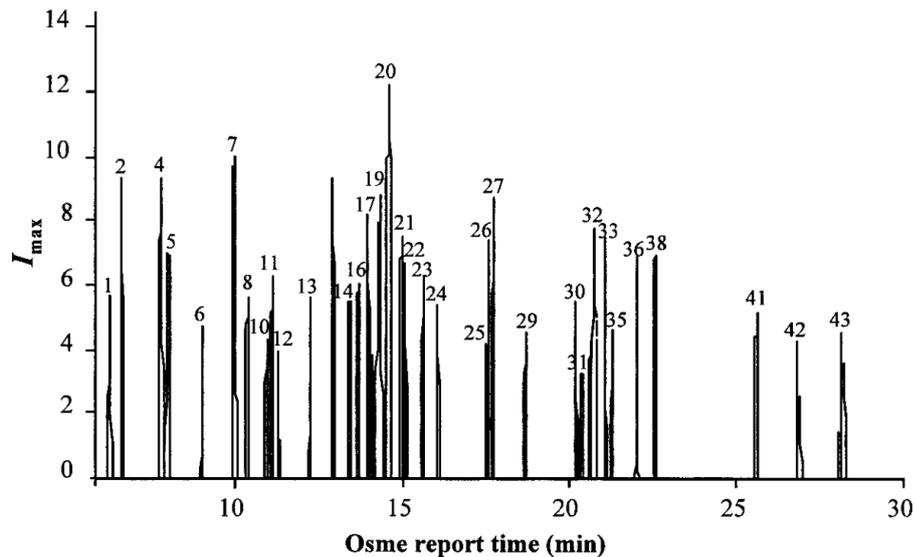


Abbildung 6: Beispiel für ein OSMEgram (I_{max}: maximale Intensität; nach [95])

Ähnliche Methoden wurden von Guichard et al. (1995) und Etiévant et al. (1999) entwickelt [42, 58]. Guichard et al. (1995) untersuchten zwei Methoden zur Bestimmung der Geruchsintensität von olfaktometrischen Signalen aus einer Modelllösung (sechs Aromakomponenten in Dichlormethan) [58]. Bei der ersten Methode wurde die Intensität anhand einer PC-Maus, welche entlang einer 60 cm-Skala bewegt werden konnte, abgebildet, bei der zweiten Methode wurde die Spannweite zwischen Daumen und Zeigefinger mithilfe eines an ein Computersystem angeschlossenen Rheostat zur Darstellung der empfundenen Geruchsintensität verwendet [58]. Es zeigt sich, dass sich die Empfindlichkeit der beiden Intensitätsbewertungsmethoden nicht signifikant unterschieden hat. Es wurde jedoch deutlich, dass die Varianz sowohl zwischen den Panelisten als auch bei Wiederholungsmessungen einer Probe durch eine Person sehr groß war [58]. Die Ergebnisse der Intensitätsbewertungen wurden mit den Ergebnissen einer Charm-Analyse verglichen. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse der Intensitätsbewertung mit denen der Charm-Analyse bezüglich der Relevanz der untersuchten Aromastoffe in der Modelllösung vergleichbar waren, bei der Intensitätsbewertungsmethode die Daten jedoch wesentlich schneller vorlagen [58].

Etiévant et al. (1999) stellen ebenfalls eine Methode zur Beurteilung der Geruchsintensität mithilfe des „cross-modal matching“ vor und nutzen dazu

auch die Fingerspannweite als Maß für die wahrgenommene Geruchsintensität [42]. Ziel der Untersuchung war es, die Fähigkeit des Panels, unterschiedliche Proben anhand einer direkten Intensitätsbewertung zu differenzieren, zu bestimmen [42]. Als Proben wurden unterschiedliche Konzentrationen einer Modelllösung aus elf Aromasubstanzen in Dichlormethan genutzt. Zur „Selbstkalibrierung“ wurden die Panelisten angewiesen, den ersten wahrgenommenen Geruch mit der maximal möglichen Spannweite zu bewerten, da es sich immer um die höchste Konzentration an geruchsaktiver Substanz handelte [42]. Zur Auswertung wurde pro angezeigtem Geruchseindruck nur das höchste Signal, d.h. die Peakhöhe, herangezogen, da dieses eine bessere Differenzierung der Proben ermöglichte [42]. Bei allen Intensitätsbewertungsmethoden konnte jedoch festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit der Einzelpersonen relativ schlecht beurteilt wurde, was die Wichtigkeit der Nutzung eines mehrköpfigen, geschulten Panels zur Verringerung der Varianz bei dieser Art von GC-O-Untersuchungen deutlich macht [42, 58, 117].

Bei der sogenannten *posterior intensity method* wird die empfundene Geruchsintensität durch den Panelisten anhand einer vorgegebenen Skala bewertet, nachdem die Substanz am sniffing port des GCs detektiert worden ist [24]. Diese Methoden sind als eine Art Hybridmethoden anzusehen, die sowohl Aspekte der time intensity als auch der detection frequency Methoden mit beinhalten [76].

Aromarekonstitution & Weglassversuche

Eine weitere Möglichkeit, die Relevanz einer Substanz für das Aroma einer Probe zu überprüfen, stellen Rekonstitutions- und Weglass-Versuche dar [65]. Dabei werden die identifizierten flüchtigen Substanzen entsprechend ihrem Anteil am Gesamtaroma miteinander gemischt und sensorisch mit einer Mischung verglichen, bei der eine der identifizierten Substanzen nicht in der Vergleichsmischung enthalten ist. Wird ein sensorisch wahrnehmbarer Unterschied zwischen den beiden Mischungen festgestellt, so wird die

entsprechende Substanz als für das Aroma der Probe relevant angesehen [65]. Auf diese Weise können auch in der Mischung auftretende synergistische [83, 131] und suppressive [14, 15] Effekte untersucht werden.

Der Aufbau und Unterhalt eines gut geschulten sensorischen Panels kann zeit- und kostenaufwändig sein, weshalb es für die Lebensmittelindustrie attraktiv sein kann, neue Methodiken und Analysensysteme zu entwickeln, welche verlässliche und kosten-effektive Ergebnisse liefern [52]. Hier bieten sich biomimetische Systeme an wie beispielsweise die elektronischen Nasen für die Aromaanalytik [52]. Elektronische Nasen (engl. electronic nose, e-nose) sind vergleichbar aufgebaut wie das olfaktorische System des Menschen [5, 52]. Bei diesem gelangen die flüchtigen Substanzen durch die Nase sowie während des Kauens auf retronasalem Weg zum Riechepithel, einem etwa 5 cm² großen Bereich in der oberen Nasenmuschel [5]. Hier reagieren die flüchtigen Substanzen mit chemosensorischen Rezeptoren, wodurch ein elektrisches Signal an das Gehirn geleitet wird. Das durch einen Geruch entstehende Signalmuster wird vom Gehirn mit den schon bekannten Geruchsmustern verglichen, um den Geruch zu identifizieren und zuzuordnen. Vergleichbar hierzu ist das Konzept der elektronischen Nase aufgebaut. Dabei wird eine Gasprobe über eine Sensorfläche geleitet, wobei auch hier bestimmte flüchtige Komponenten mit den Sensoren reagieren und ein Signalmuster erzeugen. Diese werden dann mittels geeigneter statistischer Software mit bereits gespeicherten Geruchsmustern (sog. fingerprints) verglichen [5, 18]. Ebenso wie das humane olfaktometrische System können elektronische Nasen durch Training und Speicherfunktionen der Software neue Muster erlernen. Es ist jedoch notwendig, dieses Training mit den Bewertungen eines klassischen Sensorikpanels zu verknüpfen, um für den Geruch relevante Muster zu identifizieren [5]. Für viele Substanzen ist die Empfindlichkeit einer elektronischen Nase vergleichbar mit der Empfindlichkeit der menschlichen Nase. Die menschliche Nase ist jedoch für bestimmte Substanzen, beispielsweise Thiole, Pyrazine oder bestimmte Aldehyde [38] besonders empfindlich (ppt-Bereich mit Ansprechzeiten in Millisekunden) im Vergleich zu elektronischen Nasen (ppb-Bereich mit Ansprechzeiten in Sekunden) [5]. Es ist

bei der Verwendung von elektronischen Nasen von größter Wichtigkeit, dass eine Kalibrierung mit einem umfassenden und repräsentativen Probensatz erfolgt, um zu differenzierende unbekannte Proben mit ausreichender Sicherheit untersuchen zu können [18].

Eingesetzt werden elektronische Nasen beispielsweise im Bereich der Qualitätskontrolle. Falasconi et al. (2012) betrachten die Einsatzmöglichkeiten von elektronischen Nasen in der mikrobiologischen Qualitätskontrolle [44]. Die Autoren sehen die Empfindlichkeit sowie die Korrelation mit Ergebnissen aus klassischen mikrobiologischen Analysen als Stärke der elektronischen Nasen. Positiv werden auch die schnelle Analysezeit, der Preis sowie die einfache Handhabung bewertet. Als nachteilig werden die teilweise geringe Selektivität der Sensorsysteme gesehen sowie die fehlender Quantifizierungsmöglichkeiten. Die elektronischen Nasen werden aktuell dahingehend weiterentwickelt, sind jedoch immer auf die der genutzten Software zugrunde liegenden Vergleichsdaten und ein ausgiebiges Training angewiesen [44].

Zur Verknüpfung und Korrelation von instrumentell-analytischen Aromadaten (GC-O) und sensorischen Bewertungen, beispielsweise aus Profilprüfungen nach DIN 10967-1 [36] oder QDA [112], werden statistische Verfahren herangezogen. Die meisten Korrelationsmethoden gehen von einer linearen Beziehung zwischen den zu untersuchenden Variablen aus [21]. Der am häufigsten angewendete Korrelationskoeffizient ist der nach Pearson [21]. Des Weiteren können auch verschiedene multivariate statistische Methoden eingesetzt werden, z.B. die Faktoranalyse [13, 90], die Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis*, PCA) [21, 72, 115] oder die Clusteranalyse [21]. Problematisch bei diesen Methoden ist, dass es nur selten eine lineare Beziehung zwischen dem sensorischen Eindruck und der chemischen Zusammensetzung einer Probe gibt [21]. Es wurde auch berichtet, dass sich bei bestimmten flüchtigen Komponenten (z.B. Pentan) der Geruchseindruck mit steigender Konzentration verändert [21].

Wenn unabhängige und abhängige Variablen zu untersuchen sind, werden Regressionsanalysen genutzt, um die Entwicklung einer Variablen basierend

auf den Messwerten mehrerer weiterer Parameter zu beschreiben [21]. Beispiele hierfür sind die *partial least square regression* (PLSR) [115, 119] oder die *generalized procrustes analysis* (GPA) [21]. Bei der Nutzung der statistischen Methoden sollte bedacht werden, dass verschiedene Methoden auch unterschiedliche Verknüpfungen zwischen den Parametern ermitteln können. Eine weitere Analyse und entsprechende Fachkenntnis der untersuchten Lebensmittel ist daher zumeist notwendig zur sinnvollen Nutzung der statistischen Daten [21].

1.4 Methodenoptimierung

Wenn für die Aromaanalyse einer Probe die SPME als Extraktionsmethode gewählt wird, ist es notwendig, die Extraktionsparameter wie Fasermaterial, Extraktionszeit, Extraktionstemperatur etc. zu optimieren (vgl. Kap 1.3). Zur Optimierung bieten sich die Anwendung statistisch-mathematischer Verfahren zur Planung von Experimenten (engl. *Design of Experiments*, DoE). Bei der statistischen Versuchsplanung werden, im Gegensatz zur traditionell herangezogenen *One-Variable-at-A-Time*-Methode, auf systematische Weise mehrere Variablen nach dem Konzept des faktoriellen Designs gleichzeitig variiert [40]. Bei einem faktoriellen Design wird in einem genau definierten Bereich untersucht, ob die Veränderung eines Untersuchungsparameters einen Effekt bezüglich der Untersuchungsgröße bewirkt [40].

Die Vorteile des DoE liegen darin, dass durch den systematischen Aufbau des Versuchsplans im Vorwege eines Versuch genau bekannt ist, wie viele Experimente durchgeführt werden müssen, um die optimierten Extraktionsbedingungen ableiten zu können. Es können zudem sowohl die Effekte einzelner Parameter als auch wichtige Interaktionen zwischen den Parametern analysiert werden. Durch die Nutzung statistisch-mathematischer Methoden ist es außerdem möglich, signifikante Effekte von zufällig auftretenden Einflüssen zu unterscheiden [40].

Um für chemisch-analytische Methoden die optimalen Parameterbedingungen zu ermitteln, werden sogenannte *response surface* Methoden genutzt. Ziel ist

es, durch geeignete Parametereinstellungen ein Minimum oder Maximum der Zielgröße zu erreichen. Dazu werden die Ergebnisse als Oberflächenplots dargestellt, auf denen jede Kombination von Parametereinstellungen abgelesen werden kann, um die optimalen Bedingungen zu ermitteln (Abbildung 7).

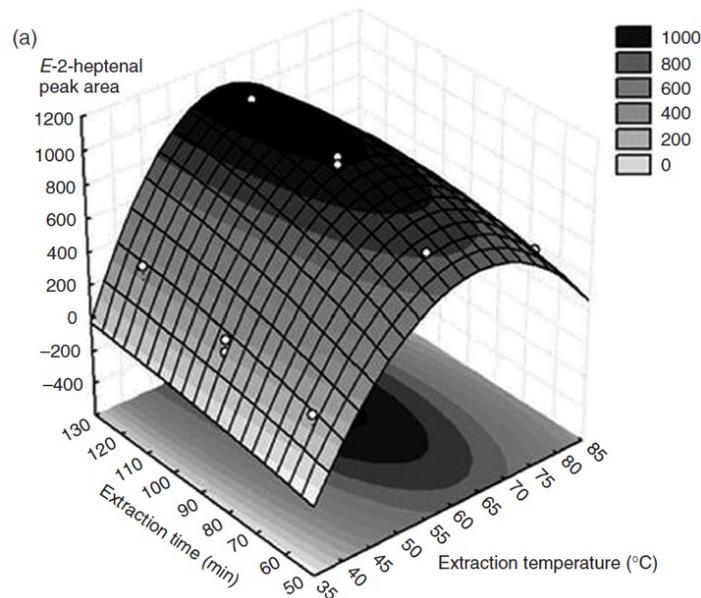


Abbildung 7: Beispiel für einen Oberflächenplot der Zielgröße "Peakfläche von E-2-Heptenal" bezüglich der Parameter "Extraktionszeit" und "Extraktionstemperatur" (aus [92])

Wenn es bei einer Versuchsoptimierung wichtig ist, extreme Parametereinstellungen möglichst zu vermeiden, wird häufig das dreistufige *Box-Behnken-Design* eingesetzt [89]. Bei der Untersuchung von beispielsweise drei Parametern kann der Versuchsplan in Form eines Würfels (Abbildung 8) dargestellt werden, wobei jeder Punkt dieses Würfels ein durchzuführendes Experiment darstellt. Die Würfelkanten symbolisieren die zu untersuchenden Parameter. Die Codierung der Eck- und Mittelpunkte mit -1, 0, 1 spiegeln die Einstellungen des jeweiligen Parameters (niedrig, mittel, hoch) wieder, welche im Versuchsplan aufgelistet sind (Tabelle 3) [89]. Am Zentralpunkt ($x_1=0$, $x_2=0$, $x_3=0$) wird zur Bestimmung der Varianz eine Dreifachmessung durchgeführt. Aus der Varianz wird anschließend die Signifikanz des Einflusses eines Parameters abgeschätzt [89].

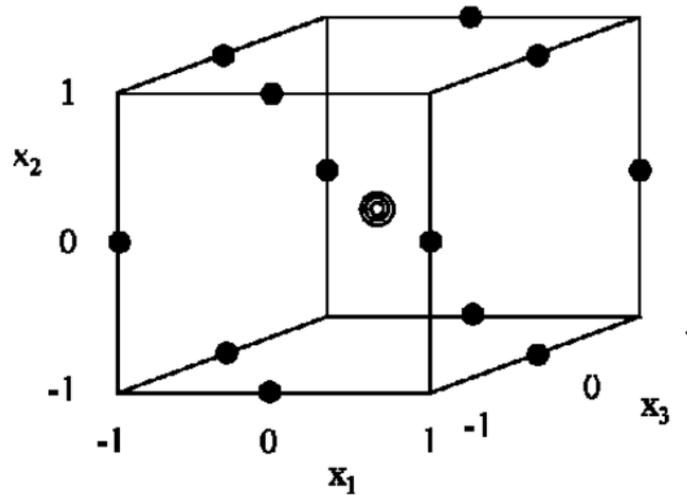


Abbildung 8: Graphische Darstellung eines Box-Behnken-Designs für drei Parameter (x_1, x_2, x_3) mit den drei Einstellungsmöglichkeiten (-1, 0, 1) (nach [89])

Die Auswertung des Box-Behnken-Designs erfolgt durch einen dreidimensionalen Flächenplot, für dessen Berechnung als empirisches Modell ein Polynom zweiten Grades herangezogen wird (Formel 5) [89]:

$$(5) \quad y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2$$

mit k : Anzahl der Faktoren

b_0 : Ordinatenabschnitt

b_i, b_{ij}, b_{ii} : Regressionsparameter für die linearen, Wechselwirkungs- und quadratischen Effekte

Tabelle 3: Versuchsplan für ein Box-Behnken-Design mit drei Parametern

Versuchsnummer	Parameter			Zielgröße
	x1	x2	x3	
1	1	1	0	y1
2	1	-1	0	y2
3	-1	1	0	y3
4	-1	-1	0	y4
5	1	0	1	y5
6	1	0	-1	y6
7	-1	0	1	y7
8	-1	0	-1	y8
9	0	1	1	y9
10	0	1	-1	y10
11	0	-1	1	y11
12	0	-1	-1	y12
13, 14, 15	0	0	0	y13, y14, y15

Für die erfolgreiche Anwendung und Interpretation des Box-Behnken-Designs ist es jedoch notwendig, über ausreichend Erfahrungswerte bezüglich der Parameterskalierung und der chemischen Hintergründe der untersuchten Reaktionen zu verfügen.

1.5 Sensorik

Die Sensorik ist einer relative junge Wissenschaft, welche sich in den 1940er Jahren zuerst in Skandinavien entwickelte [46]. Sie hat in den letzten 20 Jahren stark an Bedeutung in verschiedensten Bereichen der Lebensmittelindustrie, der Lebensmittelwissenschaft sowie der Verbraucherforschung gewonnen [19, 61]. Im Gegensatz zur Organoleptik, also der eher gefühlsmäßigen, subjektiven Geruchs- und Geschmacksbewertung von Lebensmitteln arbeitet die Sensorik mit geschulten Prüfergruppen, bedient sich exakter Prüfverfahren und wertet die Prüfungsergebnisse mit statistischen Verfahren aus, wodurch die Objektivierung der Prüfergebnisse angestrebt wird [46]. Mithilfe der aufwendigen Methoden und deren statistischer Auswertung macht die moderne Sensorik eine Argumentation mit statistisch abgesicherten Ergebnissen möglich [19].

Die sensorischen Methoden sowie deren statistische Auswertung sind in nationalen und internationalen Normen (DIN, ISO, etc.) beschrieben [19]. Der Stellenwert der modernen Sensorik zeigt sich auch an der Verankerung von sensorischen Anforderungen in gesetzlichen Bestimmungen, beispielsweise den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle oder in der amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB [11, 16].

Ein Problem bei sensorischen Untersuchungen kann sein, dass die Panelisten durch eine zu große Anzahl an Proben ermüden und so keine verlässlichen und repräsentativen Bewertungen der Proben vornehmen können [60, 84]. Ein Lösungsansatz für diese Problematik ist die Probendarreichung als *balanced incomplete block* (BIB) [60, 84]. Bei dieser Methode erhält jeder Panelist nur eine Teilmenge der Gesamtheit der Proben zur Beurteilung vorgelegt (Tabelle 4).

Tabelle 4: BIB Design mit fünf Proben und zehn Blöcken/Panelisten. Jede Probe wird sechsmal bewertet und jedes Probenpaar erscheint dreimal innerhalb des Designs [60].

Block	Probe				
	1	2	3	4	5
1	x	x	x		
2	x	x		x	
3	x	x			x
4	x		x	x	
5	x		x		x
6	x			x	x
7		x	x	x	
8		x	x		x
9		x		x	x
10			x	x	x

In einem BIB Design wird jede Probe gleich häufig beurteilt, wodurch sichergestellt ist, dass alle Proben mit der gleichen Präzision und Empfindlichkeit bewertet werden [60]. Je nach Schulungsstand des Panels und Fragestellung ist ein BIB Design sowohl zur Beurteilung von sensorischen Attributen anhand einer Skala (bei gut geschulten Panelisten) als auch zur Erstellung einer Rangfolge (bei weniger geschulten Panelisten) geeignet [60, 84]. Die Auswertung erfolgt dann durch eine Varianzanalyse bzw. durch eine Rangsummenanalyse nach Friedman [60]. An beide statistische Methoden

schließt sich im Fall, dass signifikante Unterschiede festgestellt werden, als Post-hoc-Test die Berechnung des kleinsten Unterschieds (engl. *Least Significant Difference*, LSD) nach Fisher an [60].

2. Zielsetzung der Arbeit

Die Qualität von Speisefetten und Speiseölen wird zu einem großen Teil durch die sensorischen Eigenschaften bestimmt. Die sensorischen Anforderungen an ein Speiseöl können sich je nach Öllart unterscheiden, beispielsweise sollen Olivenöle ein fruchtiges Aroma und einen leicht bitteren Geschmack aufweisen [80], bei kaltgepressten Rapsölen zeugt ein saattiger Geruch und Geschmack von hoher Qualität [78, 80], raffiniertes Soja- oder Sonnenblumenöl hingegen soll neutral im Geruch und Geschmack sein [80]. Allen gemeinsam ist jedoch die Forderung, dass keine Ranzigkeit in Geruch und Geschmack festgestellt werden darf [80]. Im Bereich der Speisefette und -öle sind hierfür seit langem Analysemethoden etabliert, die den oxidativen Status einer Probe erfassen und so Aufschluss über die Qualität dieser Probe geben. Zusätzlich zur analytischen Beurteilung ist in einigen Bereichen, beispielsweise der Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierölen oder der Differenzierung von nativen Olivenölen, die sensorische Beurteilung ausschlaggebend bei der Qualitätsbewertung. Die sensorischen Methoden sind jedoch aufgrund des notwendigen Aufwands für Panelschulung und –training relativ zeit- und kostenintensiv.

Es besteht also ein Bedarf an schnellen, spezifischen und sensitiven Analysemethoden, welche eine Differenzierung der Proben sowohl hinsichtlich Öllart als auch hinsichtlich oxidativer und somit auch möglicher sensorischer Veränderungen ermöglicht. Deren Ergebnisse sollen mit denen einer sensorischen Beurteilung korrelieren. Im Bereich der Olivenöle wurde hierzu der Einsatz von Aromaprofilen von Dierkes et al. (2012) vorgeschlagen [35]. Anhand 12 selektierter Markerkomponenten konnten mithilfe einer partial least square discriminant analysis (PLS-DA) 88% der untersuchten Olivenölproben den entsprechenden sensorischen Qualitätsklassen zugeordnet werden. Flüchtige Komponentenprofile konnten auch schon zur Authentizitätsüberprüfung genutzt werden. So konnten van Ruth et al. (2010) über eine PLS-DA der Daten aus der Analyse flüchtiger Komponenten 89% der untersuchten Fette und Öle korrekt zuordnen [119]. Die schnelle Analysenzeit zeigte das hohe Potenzial als Screeningmethode bei möglichen

Produktverfälschungen [119]. Reboledo-Rodriguez et al. (2012) konnten durch die Analyse der flüchtigen Aromakomponenten aus extra virgin Olivenöl zum einen Öle unterschiedlicher Olivenvarietäten unterscheiden [99]. Zum anderen war es ihnen auch möglich, durch diese Art der Analyse verschiedene Handelsmarken, welche aus der gleichen Olivenvarietät hergestellt wurden, zu differenzieren [99].

In der vorliegenden Arbeit sollten mithilfe die Analyse flüchtiger aromaaktiver Substanzen ölspezifische aromarelevante Indikatoren identifiziert werden, welche es ermöglichen, verschiedene Speiseöle unterschiedlicher Qualität nach ihrem oxidativen Status zu differenzieren.

Die Unterscheidung von Speiseölen mit unterschiedlichem oxidativen Status und mit unterschiedlichem sensorischen Eindruck ist in der Qualitätsbewertung von großer Bedeutung. Bei der Beurteilung der Verzehrbarkeit von Frittierölen ist die sensorische Differenzierung der Proben entscheidend [12]. In der vorliegenden Arbeit sollte die Differenzierung von gebrauchten Frittierölen durch die Analyse der flüchtigen Komponenten im Vergleich zum sensorischen Eindruck der Frittierölproben betrachtet werden. Des Weiteren sollen auch die in den Frittierölen hergestellten Produkte sensorisch untersucht werden, um neben den gebräuchlichen Qualitätsparametern auch auf diesem Weg die Frittierbarkeit der Öle zu untersuchen.

Durch die Korrelation der Ergebnisse der identifizierten ölspezifischen Indikatoren mit den Ergebnissen etablierter nicht-flüchtiger Qualitätsparameter und Ergebnissen sensorischer Untersuchungen wird eine umfassende Beschreibung des oxidativen Status der Speiseöle ermöglicht. Die vorliegenden Untersuchungen sollen dabei sowohl die bekannten Speiseöle (Sonnenblumenöl, Rapsöl, Palmolein) als auch neuartige Speiseöle (high-oleic Sonnenblumenöl, high-oleic Rapsöl) mit einbeziehen, um die Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten der neuartigen Öle beispielsweise als trans-fettsäurefreies Frittiermedium zu beurteilen.

3. Publikationen und weiterführende Ergebnisse

3.1 Paper I: Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography. Katharina Domitila

Petersen, Kim Karen Kleeberg, Gerhard Jahreis, Jan Fritsche. *Int. J. Food Sci.* 2012; 63(2): 160–169.

Die Headspace-Festphasenmikroextraktion wurde zur Identifizierung von insgesamt 74 flüchtigen Lipidoxidationsprodukten aus thermisch belasteten konventionellen und high-oleic Sonnenblumenölen (beschleunigte Lagerungsbedingungen für 14 Tage bei 80°C) verwendet. Aus diesen flüchtigen Komponenten wurden sechs Markerkomponenten aufgrund ihrer geringen Geruchsschwellenwerte und ihres fettig-ranzigen Geruchseindrucks ausgewählt. Zusätzlich wurden weitere Oxidationsparameter wie die Fettsäurezusammensetzung, die Peroxidzahl, die Anisidinzahl sowie das Tocopherol- und Tocotrienolprofil ermittelt. Zur Identifizierung empfindlicher Oxidationsmarker wurden multivariate statistische Methode (Hauptkomponentenanalyse und agglomerative hierarchische Clusteranalyse) eingesetzt. Erste Ergebnisse zeigen, dass Hexanal, E-2-Heptenal, E-2-Decenal und E,E-2,4-Nonadienal die geeignetsten Komponenten sind, um sowohl konventionelles von high-oleic Sonnenblumenöl als auch Öle von unterschiedlichem oxidativen Status voneinander zu differenzieren. Die Differenzierung der Sonnenblumenölproben entsprach der Einschätzung anhand der Ergebnisse der bekannten Ölqualitätsparameter (z.B. Peroxidzahl oder Fettsäurezusammensetzung). Zusammenfassen kann gesagt werden, dass die Kombination der Analyse flüchtiger Komponenten mittels HS-SPME-GC mit multivariaten statistischen Methoden ein empfindliches Werkzeug zur Differenzierung von konventionellem Sonnenblumenöl und high-oleic Sonnenblumenöl anhand flüchtiger Lipidoxidationsmarker darstellt.

Eigenanteil am Manuskript:

- | | |
|--|------|
| - Experimenteller Versuchsaufbau | 80% |
| - Durchführung der Lagerungsversuche und der Methodenoptimierung | 100% |
| - Durchführung und Auswertung der chemischen Analysen | 90% |
| - Verfassen des Manuskriptes | 80% |

Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography

KATHARINA DOMITILA PETERSEN¹, KIM KAREN KLEEBERG², GERHARD JAHREIS³, & JAN FRITSCHÉ¹

¹Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Lohbrügger Kirchstraße 65, D-21033 Hamburg, Germany, ²ODOCON GbR, Amtsstrasse 7, D-22143 Hamburg, Germany, and ³Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dornburger Straße 24-29, D-07743 Jena, Germany

Abstract

Headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography (HS-SPME-GC) was used to identify in total 74 volatile lipid oxidation compounds altogether in thermally stressed conventional and high-oleic sunflower (HOSF) oil samples (in accelerated storage conditions for 14 days at 80°C). Out of the volatile compounds identified, six volatile compounds were selected as marker compounds for the assessment of lipid oxidation of sunflower (SF) and HOSF oils due to their low odour threshold values and fatty-rancid odour impression. Additionally, other oxidation parameters such as fatty acid composition, peroxide value (PV), anisidine value and tocopherol and tocotrienol composition were determined. Multivariate statistical methods (principal component analysis and agglomerative hierarchical cluster analysis) were applied to identify sensitive oxidation marker compounds. Preliminary results revealed that hexanal, *E*-2-heptenal, *E*-2-decenal and *E,E*-2,4-nonadienal were the most suitable in differentiating HOSF and SF oil varieties from each other and SF samples with differing oxidative properties. Differentiation of SF samples according to their volatile compound composition was done in accordance with the results from the well-known oil quality parameters (e.g. PV or fatty acid composition). In conclusion, the combination of volatile compound analysis with HS-SPME-GC and multivariate statistical methods provides a sensitive tool in differentiating conventional SF and HOSF oils by means of volatile lipid oxidation marker compounds.

Keywords: Solid-phase microextraction, sunflower oil, high-oleic sunflower oil, volatile compounds, lipid oxidation

Introduction

Lipid oxidation is one of the main causes of food deterioration. Among others, volatile compounds are formed during oxidation and are characterized by low odour threshold values. These volatile compounds contribute to the diminution of the product quality even at very low concentrations (Grosch 1982). Alcohols, aldehydes, ketones, short-chain hydrocarbons, carbonic acids, furanones and lactones are major compounds formed during lipid oxidation (Grosch 1982; Mildner-Szkudlarz et al. 2003). Volatile lipid oxidation products of edible oils and fats are considered as markers of freshness and extent of oxidation as well as indicators for the detection of

adulteration in these oils (Jeleń et al. 2007). In particular, the aldehydes are known to contribute a significant portion of odour to oxidized cooking oils (Katsuka et al. 2008). Among the group of aldehydes, 2-alkenals, alkanals and *E,E*-2,4-dienals have high impacts on the flavour of food due to their low odour threshold values (Frankel 1985).

For some years, there have been vegetable oils available, which have possessed modified fatty acid compositions in comparison with their conventional varieties. The new breeds of sunflower oil (SF), rapeseed oil or soybean oil may contain not only significantly reduced amounts of polyunsaturated fatty

Correspondence: J. Fritsche, Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Lohbrügger Kirchstraße 65, D-21033 Hamburg, Germany.
Tel: + 49 40 428756163. Fax: + 49 40 42875 6139. E-mail: jan.fritsche@haw-hamburg.de

acids but also increased amounts of monounsaturated fatty acids. As a result, these high-oleic edible oils may possess improved technological applications (e.g. longer oxidative stability during deep frying applications) while maintaining nutritional benefits due to their comparably low saturated fatty acid content (Wardlaw and Snook 1990).

Several methods in the analysis of volatile compounds derived from vegetable oils have been reported, namely direct injection (Grob et al. 1994), static headspace (Snyder and Mounts 1990) and dynamic headspace (Hartvigsen et al. 2000). In addition, solid-phase microextraction (SPME) was applied for the analysis of volatile compounds from different foods including edible oils. For example, headspace-SPME (HS-SPME) was used in the analysis of volatile flavour compounds in extra virgin olive oils (Contini and Esti 2006), in monitoring the oxidation process occurring in refined rapeseed oil (Jeleń et al. 2007) and in the differentiation of various vegetable oils (rapeseed oil, soybean oil, peanut oil, SF and extra virgin olive oil) by their volatile compound profiles (Mildner-Szkudlarz et al. 2003).

The aim of the study was (1) to identify suitable volatile marker compounds in order to detect flavour changes of SF oils due to lipid oxidation and (2) to differentiate SF and high-oleic sunflower (HOSF) oils with different oxidative properties by their volatile compound composition using multivariate statistical methods. For this purpose, a HS-SPME-gas chromatography (HS-SPME-GC) method was implemented. The profiles of volatile compounds were compared with other oil stability parameters like peroxide value (PV) and anisidine value (AV) as well as the fatty acid composition and the content of tocopherols and tocotrienols present in order to assess the overall oxidative oil stability of SF oils.

Materials and methods

Conventional SF and HOSF oils were provided by Cargill (Cargill GmbH, Hamburg, Germany).

All standard compounds were of the highest purity available (usually >97%); hexanal, *E*-2-heptenal, octanal, nonanal, *E,E*-2,4-nonadienal were purchased from Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany, and *E*-2-decenal from ABCR, Karlsruhe, Germany.

Tocopherol and tocotrienol mixtures were purchased from Calbiochem® (Merck, Darmstadt, Germany).

Fatty acid methyl ester (FAME) standard mixture Supelco 37 Component FAME Mix was purchased from Supelco (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany).

Volatile analyses

Screening experiment. A screening experiment was carried out to acquire knowledge about the type and amount of occurring volatile compounds present

which were derived from the oxidation of SF and HOSF oils during the accelerated storage conditions.

Oil amounts (100 ml) of both SF and HOSF oils were placed in brown 100 ml glass flasks and kept at 80°C in a drying cabinet for 9 days.

For the screening experiments, a manual SPME holder with divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) fibre (50/30 µm coating, 1 cm length) from Supelco (Sigma-Aldrich) was used. The fibre was conditioned in the gas chromatograph injection port as recommended by the manufacturers' instructions (60 min at 270°C).

From the oil sample, 5 g of the oil sample was weighed and put into a 20 ml glass headspace vial, equipped with a 5 mm magnetic stirring bar and sealed with a polytetrafluoroethylen/silicone septum from Supelco (Sigma-Aldrich).

After an equilibration at an ambient temperature for 30 min, the extraction was carried out in the headspace above the stirred oil for 90 min at the ambient temperature. The analytes were thermally desorbed in the GC injection port by exposing the fibre to the carrier gas stream for 5 min. For the analysis, a Hewlett-Packard (HP) 6890 gas chromatograph equipped with a HP 5973 mass selective detector was used. Helium served as a carrier gas at a flow rate of 0.6 ml min⁻¹. Compounds were separated with a HP-5 MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm; Agilent, Waldbronn, Germany) under the following conditions: split/splitless injection port, injector temperature 270°C, split ratio 5:1, oven temperature programme 40°C (6 min) then 5°C min⁻¹ to 100°C and 30°C min⁻¹ to 300°C (2 min).

Mass spectra detection was accomplished in electron impact mode at 70 eV ionization energy with a full scan (35–350 mass to charge ratio, *m/z*) and an acquisition threshold of 14.0. The ion source temperature was 230°C.

Signals were collected and recorded using HP ChemStation software, version A.03.00. Compound identity was verified by comparing the experimental mass spectra with a mass spectra library (McLafferty 2000) and retention indices (RIs; Stein 2010).

For further analysis, compounds with an odour threshold below 100 ng/l were chosen as target compounds (Devos et al. 1996; van Gemert and Nettenbreijer 1977; Amore and Hautala 1983; Rychlik et al. 1998).

Method optimization

Due to very low concentrations of some of the target compounds, the aim of the optimization of the SPME method is to extract maximum amounts of volatile target compounds from the headspace of the sample.

For the optimization of the method, a mixture of 59.0 mg/l hexanal, 183.0 mg/l *E*-2-heptenal, 118.0 mg/l octanal, 295.0 mg/l nonanal, 290.0 mg/l *E,E*-2,4-nonadienal and 298.0 mg/l *E*-2-decenal in SF was prepared.

The optimization of the method was carried out using a Box–Behnken experimental design (Box and Behnken 1960). Three experimental parameters were evaluated at three levels: extraction time (min), extraction temperature (°C) and sample amount (g). These parameters were chosen because they were considered to have the most significant effect on the efficiency of the HS-SPME method. The levels of each parameter were selected based on the knowledge from previous experimental trials. The inclusion of centre points provided a more precise estimate of the experimental error. It also enables the determination of the significance of the main, interaction and quadratic effects.

As response factors, the peak areas of the six target compounds were applied for the determination of the optimum method conditions. Both method parameters as well as response factors are shown in Table I.

The indicated amounts of oil in the design plan were weighed in 10 ml glass headspace vials and sealed with rubber/PTFE septums (Macherey-Nagel, Düren, Germany).

For the quantitative analysis of these volatile compounds, a HP 6890N gas chromatograph with a flame ionization detector was used. The GC was equipped with a CONCEPT autosampler (PAS Technology, Magdala, Germany) with SPME configuration. A CAR/DVB/PDMS fibre for autosampler injection from Supelco (Sigma-Aldrich, Bellfonte, PA, USA) was used and conditioned prior to the first use according to manufacturers' instruction. Extraction time and temperature were varied as indicated in the design plan (Table I). Desorption time was 5 min.

Compound separation was carried out on a HP-5 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm; Agilent). Chromatographic conditions were listed as the following: split/splitless injection port, injector temperature 270°C, split ratio 5:1; carrier gas hydrogen, flow rate 1.5 ml min⁻¹; the oven temperature programme was the same as that for the HS-SPME screening experiments. Signals were collected and recorded with HP ChemStation software, version B.02.01. One single measurement was performed per sample.

Results were evaluated by the use of STATISTICA software, version 7.1 (StatSoft, Tulsa, OK, USA).

The optimized HS-SPME method was validated by determination of limit of detection (LOD) and limit of

quantification (LOQ), working range and coefficient of determination (r^2) values. Calibration curves were prepared in the range of 0.4–65.0 mg/l and were carried out in triplicate.

The LOD ranged from 0.4 mg/l in hexanal to 4.3 mg/l in *E,E*-2,4-nonadienal. Linearity of these curves was characterized with r^2 values of 0.990 (*E*-2-decenal) to 0.998 (hexanal). For more method validation details see Table III.

Accelerated storage conditions

To obtain conventional and HOSF oil samples with different oxidative properties, an accelerated storage test was applied.

Conventional and HOSF oils (8 × 100 ml each) were placed in closed 100 ml brown glass flasks and kept at 80°C in a drying cabinet. Every sampling day (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14) one flask of each oil was taken from the cabinet and stored at 4°C until analysed.

Composition of the volatile compounds was determined using the optimized HS-SPME method described above.

Non-volatile analyses

For the analysis of non-volatile compounds and changes during accelerated storage, the fatty acid composition, PV, AV as well as the tocopherol and tocotrienol content were measured.

Fatty acid compositions of the oils were analysed by GC of FAME according to DGF standard methods C-VI 11 d (98) and C-VI 10 a (00) (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft 1998). Samples of 60 mg were accurately weighed into screw-capped centrifuge tubes and 4 ml of hexane (Merck) was added. Then, 1 ml of 25% potassium methoxide solution in methanol (Sigma-Aldrich) was added and the vial was then closed. The vial was shaken for 1 min and then left at rest for 15 min at 60°C. For neutralization purposes, 0.5 ml of 25% H₂SO₄ solution (Merck) was added to the mixture, and then was shaken for a few seconds and centrifuged for 5 min at 1500 rpm. The organic layer was separated, filtrated with sodium hydrogen sulphate (Merck) and filled up to 10 ml with hexane. This solution was used directly for GC analysis.

A HP 6890N gas chromatograph with a flame ionization detector (GC-FID; Agilent) was used, equipped with a CONCEPT autosampler (PAS Technology) with liquid configuration. The injection volume was 2 µl. FAMES were separated on a CP-Sil 88 column (100 m × 0.25 mm × 0.2 µm; Varian Inc., Lake Forest, CA, USA) under the following conditions: split/splitless injection port, injector temperature 240°C, split ratio 10:1; hydrogen carrier gas, flow rate 1.3 ml min⁻¹; oven temperature programme 140°C (5 min) then 4°C min⁻¹ to 240°C (15 min).

Table I. Experimental factors and responses in the Box–Behnken design for the optimization of the HS-SPME method.

Variables	Levels		
	Low	Medium	High
(A) Extraction time (min)	60	90	120
(B) Extraction temperature (°C)	40	60	80
(C) Sample amount (g)	2.5	5	7.5
Response	Peak area of target compounds		

Signals were collected and recorded by HP Chem-Station software, version B.02.01. Measurements were performed in triplicate.

PV and AV were comprised with the FOODLAB fat device (CDR, Florence, Italy; Aprea et al. 2006). No pretreatment of the oil samples was required. A prefilled cuvette was placed in an incubation cell at 37°C for at least 15 min before a measurement was taken. For the PV measurement, 2.5 µl of the oil sample was added, mixed well, and was then further incubated for 3 min. Absorbance was measured at 505 nm. For the AV measurement, 20 µl of the oil sample was added, mixed well, and absorbance was measured immediately at 366 nm. Measurements were performed in triplicate.

Tocopherol and tocotrienol content were measured according to DGF standard method F-II 4a (00) (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft 1998). For the sample, 1 g of oil was accurately weighed and dissolved in 25 ml of hexane (Merck). Analysis was carried out using a HPLC system with a LiChrospher® 100 DIOL column (5 µm, 250 × 4 mm I.D.), isooctane with 6% tert-butylmethylether (Merck) as a mobile phase and fluorescence detector. Peak identification was carried out using standard solutions of α -, β -, γ - and δ -tocopherols and α -, β -, γ - and δ -tocotrienols (purity 95%; CalBiochem®, Merck). Measurements were performed in triplicate.

Statistical analyses

Data reported was obtained from triplicate measurements of each sample and expressed through a mean and standard deviation. Significant differences were determined using ANOVA in combination with a Bonferroni test with a significance level of $\alpha = 0.05$. The data were subjected to an agglomerative hierarchical cluster (AHC) analysis for non-supervised clustering of the data. Subsequently, they were explored using principal component analysis (PCA) combined with VARIMAX rotation. For ANOVA, AHC analysis and PCA, the XLSTAT software (version 2010.2.01, Addinsoft Deutschland, Andernach, Germany) was used.

Results and discussion

Screening experiments

The aim of the present study was to identify volatile compounds that were suitable as marker substances, which indicated flavour changes of SF oils caused by lipid oxidation processes. As a result, a screening experiment was set up to identify volatile oxidation products from conventional and HOSF oils, which have an impact on the oil aroma.

GC-mass spectrometry data of major volatile compounds isolated from conventional and HOSF oils using SPME are summarized in Table II.

In total, 74 compounds were identified on the basis of mass spectra (McLafferty 2000) and RIs (Stein 2010). The majority of the identified volatiles were aldehydes: 6 alkanals, 11 alkenals and 6 dienals. Furthermore, 9 carboxylic acids, 8 alcohols, 6 alkanes, 9 alkenes, 9 ketones and 10 other compounds (consisting of lactones, esters, furanones or nitriles) were detected. These compounds represent groups of secondary oxidation products resulting mainly from the autoxidation of oleic and linoleic acid.

The criteria for the compound selections to be further studied with accelerated storage conditions included a low odour threshold value (<15 ng/l), detectable peak areas in both oil varieties as well as a fatty, rancid odour impression (Table II). The most aroma-active volatile compounds meeting all the mentioned criteria were octanal, nonanal, *E,E*-2,4-nonadienal and *E*-2-decenal (Table II). Hexanal and *E*-2-heptenal were also chosen as target substances due to a high peak area although their odour thresholds were higher (51 and 88 ng/l; Amoore and Hautala 1983; Devos et al. 1996; Rychlik et al. 1998; van Gemert and Nettenbreijer 1977).

Swoboda and Lea (1965) identified 22 volatile components in autoxidized SF. These reported components were found in this study as well (Swoboda and Lea 1965). Guillén and Goicoechea (2008) evaluated SF oils that were stored for several months at room temperature. They found a substantial diversity within the volatile groups (e.g. hydrocarbons, aldehydes, ketones, acids, furans and lactones) including the volatile compounds reported in our study. Mildner-Szkudlarz et al. (2003) stored different vegetable oils (rapeseed oil, soybean oil, peanut oil, SF, extra virgin olive oil) at 60°C for 5 days and measured the volatile compounds in the stored and non-stored oils. They found comparable volatile compounds as in this study in the SF oils (Mildner-Szkudlarz et al. 2003). In addition, we identified *E,E*-2,4-nonadienal as a compound of importance for the flavour of stored SF oil as well as stored HOSF oil due to its low odour threshold. Jelen et al. (2000) also described the occurrence of hexanal, *E*-2-heptenal, octanal and nonanal in fresh SF as well as other compounds.

Method optimization

To optimize the extraction parameters (extraction time, extraction temperature and sample amount) with the HS-SPME method, a multivariate chemometric method was used (the Box-Behnken design). The selected experimental factors and levels were chosen based on previous laboratory studies and in accordance with Doleschall and Kemeny 2004; Contini and Esti 2006.

The fibre material was not included as a factor because a great variety of volatile compounds with

Table II. Major volatile compounds isolated from non-stored and stored SF and HOSF oils using HS-SPME-GC/MS with corresponding odour impression, odour threshold and detected peak area.

RI	Substance name	Odour impression	Odour threshold (ng/l)	Peak area $\times 10^3$			
				SF day 0	SF day 9	HOSF day 0	HOSF day 9
450	Ethanol	Sweet, alcohol	159,867	259	176	n.d.	56
486	2-Propenal	Pungent	387	n.d.	107	n.d.	768
500	Acetone	Organic solvent, pungent, aromatic	32,590	2347	608	296	258
500	Propanal	–	–	n.d.	n.d.	n.d.	130
500	Pentane	Bland	637,561	n.d.	465	n.d.	2834
502	Formic acid	Pungent	100,213	60	2740	n.d.	3777
596	1-Hexene	Sweet, petroleum-like	–	139	78	n.d.	n.d.
537	Carbon disulfide	Rotten radish, unpleasant, sweet	375	n.d.	51	n.d.	278
600	Hexane	Bland	363,287	5947	3971	6629	10
602	Acetic acid	Vinegar, acidic, pungent	1384	110	2146	1216	3986
607	(Z)-2-hexene	–	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
614	Acetic acid ethyl ester	Organic solvent, pineapple, brandy	92,511	15	132	88	n.d.
622	(E)-2-hexene	–	–	n.d.	21	n.d.	77
646	(E)-2-butenal	Pungent	399	n.d.	53	n.d.	341
654	3-Butenenitrile	–	–	243	209	n.d.	n.d.
657	1-Butanol	Medicinal, fruity	2014	n.d.	169	n.d.	220
678	1-Pentene-3-ol	Butter, pungent	2890	n.d.	23	n.d.	95
686	2-Pentanone	Ether, fruity	18,787	n.d.	145	n.d.	161
690	1-Heptene	Bland	–	n.d.	55	n.d.	194
691	Propanoic acid	Pungent, soya, fruity	289	n.d.	n.d.	n.d.	113
698	Pentanal	Pungent, almond, malt	38	n.d.	1603	n.d.	1987
700	Heptane	Bland	378,156	57,217	1234	10,397	2939
702	2-Ethylfuran	Sweet, burnt, coffee	–	n.d.	10	n.d.	32
706	(E)-2-heptene	–	–	n.d.	36	n.d.	n.d.
711	(E)-3-Heptene	–	–	n.d.	18	n.d.	n.d.
747	(E)-2-pentenal	Strawberry, tomato, pungent, apple	–	n.d.	115	n.d.	444
758	Toluene	Paint, organic solvent	9481	15,081	3169	26,072	460
759	1-Pentanol	Balsamic	3590	n.d.	1589	n.d.	2522
784	Butanoic acid	Sweaty, cheese	20	n.d.	60	n.d.	58
789	1-Octene	Petrol	1859	n.d.	269	n.d.	337
800	Octane	Bland	232,732	n.d.	698	103	7869
800	Hexanal	Grass, green, rancid, tallow, fat	51	227	9189	50	9361
807	(Z)-2-octene	–	1903	n.d.	1577	n.d.	178
815	(E)-2-octene	–	1903	n.d.	278	n.d.	31
854	(E)-2-hexenal	Tallow, green	173	n.d.	1876	n.d.	1786
871	1-Hexanol	Green, floral	360	n.d.	236	n.d.	359
892	2-Heptanone	Soapy, fruity, musty, bitter	1060	n.d.	871	n.d.	991
895	Pentanoic acid	Sweaty, musty, sweet	99	n.d.	277	n.d.	247
900	Nonane	Bland	126,579	n.d.	118	n.d.	78
902	Heptanal	Rancid, fatty, citrus	46	n.d.	111	n.d.	142
955	γ -Pentalactone	Herbal, sweet, cocoa, wood	–	n.d.	39	n.d.	27
957	(E)-2-heptenal	Fatty, soap, almond, oily	88	n.d.	14,456	n.d.	8262
972	1-Heptanol	Chemical, green	503	n.d.	64	n.d.	813
980	1-Octen-3-one	Mushroom, metallic	1	n.d.	305	n.d.	253
981	1-Octene-3-ol	Mushroom	32	n.d.	2864	n.d.	1088
988	3-Octanone	Herbs, butter, resin	163	n.d.	136	n.d.	212
992	2-Pentylfuran	Butter, green beans	181	n.d.	595	n.d.	882
997	(Z,E)-2,4-Heptadienal	Fried	–	n.d.	205	n.d.	118
1000	Decane	Bland	7833	n.d.	n.d.	112	n.d.
1002	Hexanoic acid	Goat, sweaty, pungent, musty	142	n.d.	1809	n.d.	876
1003	Octanal	Fatty, soap, lemon, oily, fresh	9	n.d.	36	n.d.	756
1011	(E,E)-2,4-Heptadienal	Fatty	38	n.d.	119	n.d.	131
1029	Limonene	Lemon, orange	718	49	45	n.d.	n.d.
1041	(E)-3-octene-2-one	Nutty, bug	–	n.d.	128	n.d.	171
1049	(Z)-2-octenal	Walnut	2	n.d.	86	n.d.	52
1055	γ -Hexalactone	Coumarin, sweet	–	n.d.	165	n.d.	98
1060	(E)-2-octenal	Green, nutty, fatty, oily	20	n.d.	1363	n.d.	1196
1073	1-Octanol	Chemical, metallic, burnt	73	n.d.	n.d.	n.d.	249
1081	Heptanoic acid	Cheese	178	n.d.	n.d.	n.d.	46
1094	2-Nonanone	Hot milk, soap, green, fruity, earthy	462	n.d.	n.d.	n.d.	54
1109	Nonanal	Lemon, green, oily, soap, tallow	12	n.d.	102	n.d.	1059
1117	(E,E)-2,4-Octadienal	Green, seaweed, cucumber	4	n.d.	11	n.d.	17
1156	(E)-3-nonen-2-one	Fruity	–	n.d.	30	n.d.	39

TABLE II – continued

RI	Substance name	Odour impression	Odour threshold (ng/l)	Peak area $\times 10^3$			
				SF day 0	SF day 9	HOSF day 0	HOSF day 9
1171	γ -Heptalactone	Nutty, fatty, fruity	–	n.d.	12	n.d.	24
1177	(<i>E</i>)-2-nonenal	Cucumber, green, tallow, oily	1	n.d.	59	n.d.	199
1188	Octanoic acid	Sweaty	24	n.d.	n.d.	n.d.	48
1207	2-Decanone	Floral	55	n.d.	n.d.	n.d.	23
1230	(<i>E,E</i>)-2,4-Nonadienal	Green, soap, fried, wax, fatty, oily	0,3	n.d.	27	n.d.	19
1262	(<i>Z</i>)-2-decenal	Tallow	–	n.d.	n.d.	n.d.	13
1273	(<i>E</i>)-2-decenal	Tallow, orange	3	n.d.	n.d.	n.d.	502
1277	Nonanoic acid	Green, fatty	12	n.d.	n.d.	n.d.	39
1298	(<i>E,Z</i>)-2,4-Decadienal	Green, fried, fatty, oily, tallow	–	n.d.	104	n.d.	78
1324	(<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal	Fried, wax	0,2	n.d.	288	n.d.	178
1372	(<i>E</i>)-2-undecenal	Sweet	–	n.d.	n.d.	n.d.	156

Note: Mean values of odour thresholds in air [13–16]; n.d., not detectable; RI, retention index.

different polarities were expected to be in the headspace of the oil samples. Therefore, a fibre material with a mixture of different adsorption materials, different polarities and different pore size distributions was chosen in order to extract a representative mixture of the oil volatiles. This selected fibre material was also in accordance with the previous literature (Jeleń et al. 2000; Cavalli et al. 2004).

The results of the Box–Behnken design showed a statistically significant effect in the extraction temperature and time, and a positive effect on the response variables.

The sample amount was statistically significant only in some response variables and a few samples slightly missed the level of significance of $\alpha = 0.05$. Therefore, the sample amount in general was considered less important and the experimental design plot was set at a fixed parameter on a centre level at 5 g.

A great variety of response maxima were detected for the six target compounds regarding extraction time and extraction temperature, respectively. The response surface plots of *E*-2-heptenal and *E*-2-decenal are given as examples in Figure 1. An extraction time of 90 min and an extraction temperature of 80°C were chosen as a compromise between the maximal response for compounds with small peak areas and the acceptable response values for compounds with high peak areas.

The optimal HS-SPME conditions for the extraction of maximum amounts of the target compounds were comparable with experimental settings from other research groups. The sample amounts from the literature ranged between 3 and 10 g in 20 ml headspace vials (Jeleń et al. 2000; Doleschall and Kemeny 2004; Contini and Esti 2006). Extraction temperature ranged between 20°C and 80°C, and extraction time ranged between 30 and 90 min

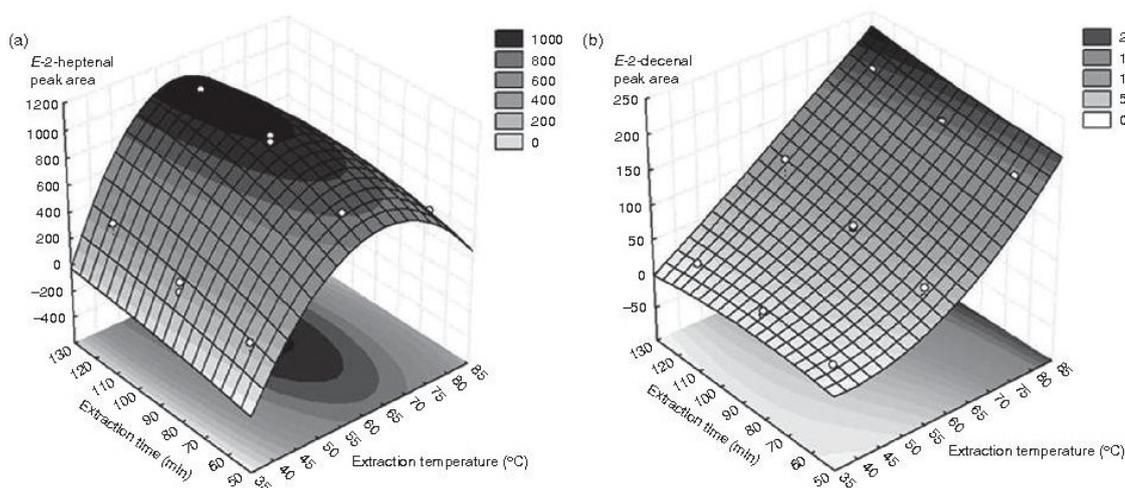


Figure 1. Response surface plots for extraction time and extraction temperature with a constant sample amount of 5 g: (a) *E*-2-heptenal and (b) *E*-2-decenal.

(Jelen et al. 2000; Doleschall and Kemeny 2004; Contini and Esti 2006).

Accelerated storage conditions

The aim of the present study was to differentiate conventional and HOSF oils with different oxidative properties due to their volatile compound composition. Therefore, a model study of accelerated storage conditions with an elevated temperature of 80°C for 14 days was carried out. Volatile compound compositions of the samples were analysed using the optimized HS-SPME method. The results of the quantification for the selected volatile target compounds were shown in Table III.

Hexanal was the major volatile oxidation product in both SF varieties, and was previously reported by other studies that investigated volatile compounds of oxidized SF oils (Swoboda and Lea 1965; Mildner-Szkudlarz et al. 2003; Guillén and Goicoechea 2008). *E*-2-heptenal, *E*-2-decenal and nonanal amounts increased with prolonged storage time. Amounts of these volatile compounds rose earlier in SF and reached higher levels compared to those of HOSF oils, indicating the higher oxidative stability of the high-oleic variety. Similar results were described by others who analysed SF samples with different oxidative properties (Mildner-Szkudlarz et al. 2003; Guillén and Goicoechea 2008). Although octanal is mainly derived from oleic acid (Selke et al. 1977), the reported results in the present study revealed that octanal was only detected in stored SF samples. It was not detected in the HOSF oil samples in the present study, even

though HOSF oil has a higher amount of oleic acid compared with SF (83% in HOSF oil versus 27% in SF, see Table IV). Hence, it might be concluded that octanal did not derive from the degradation of oleic acid under the present experimental conditions, but might derive from other precursor substances like linoleic acid (Daley et al. 2010; 60% in SF oil versus 8% in HOSF oil, see Table IV). In HOSF oil, *E,E*-2,4-nonadienal amounts increased until day 8 and remained constant at a level at about 5.4 mg/l. In SF samples, *E,E*-2,4-nonadienal was only observed from day 6 to day 8. After day 8, *E,E*-2,4-nonadienal decomposed and decreased below the LOD.

To obtain detailed knowledge about which compounds were the most suitable indicators in differentiating SF oils with different oxidative properties, a PCA with subsequent VARIMAX rotation was performed. In PCA analysis, two dimensions were extracted and accounted together for about 66% of the variability from the original data. In Figure 2 the results of the PCA were displayed.

Dimension 1 was characterized by hexanal, *E*-2-heptenal and *E*-2-decenal. In this dimension 1, SF samples were displayed in an ascending order by their storage times (Figure 2). Therefore, the mentioned three characterizing compounds of dimension 1 were able to differentiate these SF samples with different oxidative properties. Dimension 2 was characterized by *E,E*-2,4-nonadienal. HOSF oil samples of different oxidative properties were arranged in an ascending order (Figure 2). *E,E*-2,4-nonadienal was able to differentiate the HOSF oil samples with different oxidative properties, but was not suitable to

Table III. Amount of volatile compounds of SF and HOSF oils after 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14 days of storage at 80°C as mean \pm standard deviation (mg/l).

		Mean amount \pm standard deviation (mg/l)					
		Hexanal	<i>E</i> -2-heptenal	Octanal	Nonanal	<i>E,E</i> -2,4-Nonadienal	<i>E</i> -2-decenal
SF	Day 0	2.8 \pm 0.1 ^a	2.2 \pm 0.1 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Day 2	49.7 \pm 0.7 ^b	6.5 \pm 0.5 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Day 4	40.5 \pm 0.2 ^b	11.3 \pm 0.6 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	15.6 \pm 0.4 ^a
	Day 6	50.9 \pm 3.2 ^b	16.1 \pm 1.0 ^c	1.5 \pm 0.3 ^a	1.8 \pm 0.5 ^a	5.6 \pm 1.1 ^b	16.7 \pm 2.4 ^a
	Day 8	59.6 \pm 2.1 ^b	29.4 \pm 1.3 ^d	2.4 \pm 0.1 ^b	3.4 \pm 0.4 ^b	4.9 \pm 0.2 ^a	26.0 \pm 2.9 ^b
	Day 12	47.5 \pm 0.6 ^b	35.3 \pm 3.4 ^d	3.4 \pm 0.1 ^c	1.6 \pm 0.1 ^a	n.d.	36.2 \pm 0.3 ^b
	Day 14	44.9 \pm 3.9 ^b	35.2 \pm 2.2 ^d	3.9 \pm 0.6 ^c	1.7 \pm 0.1 ^a	n.d.	40.0 \pm 7.5 ^c
HOSF	Day 0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Day 2	0.5 \pm 0.1 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	4.9 \pm 0.1 ^a	n.d.
	Day 4	1.3 \pm 0.3 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	5.1 \pm 0.1 ^a	n.d.
	Day 6	2.6 \pm 0.6 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	5.1 \pm 0.1 ^a	n.d.
	Day 8	4.9 \pm 0.5 ^c	4.0 \pm 0.1 ^a	n.d.	1.5 \pm 0.1 ^a	5.4 \pm 0.1 ^a	n.d.
	Day 10	4.9 \pm 0.4 ^c	2.6 \pm 0.3 ^a	n.d.	1.8 \pm 0.1 ^a	5.3 \pm 0.1 ^a	n.d.
	Day 12	4.7 \pm 0.8 ^c	3.8 \pm 1.1 ^a	n.d.	1.5 \pm 0.1 ^a	5.5 \pm 0.1 ^a	4.8 \pm 0.1 ^a
Day 14	5.1 \pm 0.5 ^c	3.3 \pm 0.1 ^a	n.d.	n.d.	5.4 \pm 0.3 ^a	5.6 \pm 0.1 ^a	
Validation parameter	LOD (mg/l)	0.4	1.9	1.5	1.5	4.3	4.2
	LOQ (mg/l)	0.8	5.6	4.4	3.6	10.3	5.9
	Linearity range (mg/l)	0.4–65.0	1.5–55.0	1.4–35.0	1.4–10.5	4.0–18.0	4.0–60.0
	r^2	0.998	0.997	0.994	0.991	0.992	0.990

Note: n.d. not detectable using GC-FID; peak area < LOD; numbers with different superscript letters in each column are significantly different (ANOVA, $\alpha = 0.05$).

Table IV. Fatty acid composition (% FAMES), PV, AV and pattern of tocopherols and tocotrienols (mean \pm standard deviation) in conventional and HOSF oils after 0, 8 and 14 days of storage at 80°C.

	SF			HOSF		
	Day 0	Day 8	Day 14	Day 0	Day 8	Day 14
Fatty acid composition (% total FAME)						
C16:0	10 \pm 0.1 ^a	11 \pm 0.1 ^a	11 \pm 0.1 ^a	6 \pm 0.1 ^a	6 \pm 0.1 ^a	6 \pm 0.1 ^a
C18:0	4 \pm 0.1 ^a	4 \pm 0.1 ^a	4 \pm 0.1 ^a	3 \pm 0.1 ^a	3 \pm 0.1 ^a	3 \pm 0.1 ^a
C18:1	26 \pm 0.5 ^a	26 \pm 0.1 ^a	26 \pm 0.1 ^a	83 \pm 0.2 ^a	83 \pm 0.2 ^a	84 \pm 0.2 ^a
C18:2	60 \pm 0.1 ^a	59 \pm 0.1 ^a	60 \pm 0.2 ^a	8 \pm 0.2 ^a	8 \pm 0.1 ^a	7 \pm 0.1 ^a
PV (mE O ₂)	1 \pm 0.1 ^a	13 \pm 0.5 ^b	4 \pm 0.5 ^c	1 \pm 0.2 ^a	9 \pm 0.2 ^b	4 \pm 0.2 ^c
AV	3 \pm 0.1 ^a	5 \pm 0.4 ^b	4 \pm 0.1 ^b	1 \pm 0.1 ^a	1 \pm 0.1 ^a	1 \pm 0.1 ^a
α -Tocopherol (mg/kg)	738 \pm 2.6 ^a	710 \pm 0.4 ^b	714 \pm 1.2 ^b	699 \pm 1.4 ^a	669 \pm 1.4 ^b	678 \pm 2.3 ^c
β -Tocopherol (mg/kg)	27 \pm 0.6 ^a	24 \pm 0.4 ^b	23 \pm 0.1 ^b	24 \pm 0.1 ^a	24 \pm 0.3 ^a	24 \pm 0.1 ^a
γ -Tocopherol (mg/kg)	6 \pm 0.2 ^a	4 \pm 0.2 ^b	3 \pm 0.1 ^c	14 \pm 0.4 ^a	13 \pm 0.1 ^a	13 \pm 0.3 ^a
γ -Tocotrienol (mg/kg)	7 \pm 0.1 ^a	4 \pm 0.1 ^b	4 \pm 0.1 ^b	3 \pm 0.1 ^a	2 \pm 0.1 ^b	2 \pm 0.1 ^b

Note: Numbers with different superscript letters in each row are significantly different (ANOVA, $\alpha = 0.05$).

differentiate SF. Hexanal, *E*-2-heptenal and *E*-2-decenal were not able to differentiate HOSF oil samples with different oxidative properties. From these results, it could be concluded that it was necessary to quantify not only a single marker compound but also the target compound pattern to differentiate both SF and HOSF oil samples with different oxidative properties. This is in accordance with Ulrich and Grosch (1987) who recommended not measuring only a single volatile oxidation product (e.g. hexanal) in order to assess the oxidative status of linoleic acid. Van Ruth et al. (2000) examined volatile

compounds derived from thermally stressed SF and linseed oil and suggested that the oxidative status of oil samples was better described by taking a comprehensive profile of volatile compounds into account rather than only a selected compound such as hexanal.

In addition to the PCA calculations, an AHC analysis was applied to identify clusters of samples with similar oxidation properties. Four main clusters were extracted (Figure 2). The first cluster contained HOSF oil samples stored for 2, 4 and 6 days and also both non-stored samples of SF and HOSF oil. The second cluster contained HOSF oil samples

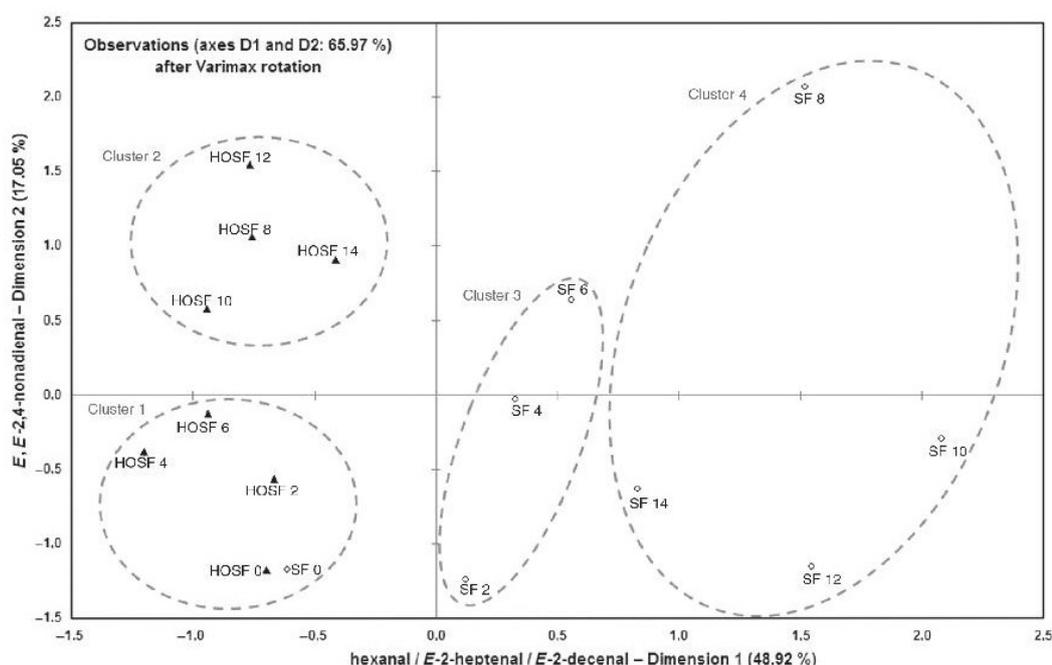


Figure 2. PCA plots of dimension 1 versus dimension 2 after VARIMAX rotation; axes represent the dimensions with their predominant variable; dots represent the scores of each sample relating to the displayed dimension and the labels display the oil variety (SF: sunflower oil; HOSF: high-oleic sunflower oil) as well as days of storage at 80°C; circles represent clusters detected with AHC analysis.

stored for 8, 10, 12 and 14 days. The third cluster consisted of SF samples stored for 2, 4 and 6 days and lastly the fourth cluster of SF samples were stored for 8, 10, 12 and 14 days (Figure 2).

On the one hand, these results supported the PCA results by clearly differentiating groups of samples with similar volatile compound profiles. On the other hand, however, the higher oxidative stability of the high-oleic variety was denoted. In HOSF oil, the second cluster dissociate after 8 days of storage, whereas in SF, separation occurred after 2 days of storage (Figure 2).

In addition to the volatile compound composition, non-volatile parameters were analysed in the SF and HOSF oil samples from the accelerated storage conditions. PVs, AVs, patterns of tocopherols and tocotrienols, and fatty acids composition were also measured (Table IV). At the beginning of the experiments, the amounts of these non-volatile compounds were comparable in both SF samples.

PV increased until day 8 and then decreased until the end of the storage testing in both oil varieties. In SF, the primary oxidation indicator (PV) exceeded their recommended values from Codex Alimentarius (CODEXSTAN19-1981 (Rev. 2, 1999, Amendment 2009) 2009); $PV < 10 \text{ mE O}_2/\text{kg}$ in refined vegetable oils) after 8 days, whereas HOSF oil never exceeded that limit. HOSF oil showed significantly lower PV values than SF, confirming again its higher oxidative stability. Similar values of PV were found in accelerated storage conditions with sealed oil samples with limited access to air during storage at elevated temperatures (PV of about $7 \text{ mE O}_2/\text{kg}$ after 20 days from storage at 47°C ; Crapiste et al. 1999). Higher levels of PV ($PV > 100 \text{ mE O}_2/\text{kg}$) were reached when oxygen supply was practically unlimited as it was in the case of open bottles used in accelerated storage (Crapiste et al. 1999).

Comparing the PV results with the data of the volatile compound analysis, storage day 8 was shown to have maximum PV at the same time as three of the volatile target compounds (namely *E*-2-heptenal, *E*-2-decenal and *E,E*-2,4-nonadienal) were detectable from this day onwards in HOSF oil. Association of the samples also occurred from this day 8, indicating a considerable change in the volatile compound composition.

AVs were significantly different between SF and HOSF oils. AVs increased slightly from 3 to 4 in SF until they hit 14 days of storage time (Table IV). No changes in AV were observed in HOSF oil over time. In SF, the secondary oxidation indicator (AV) exceeded slightly the recommended values of the Codex Alimentarius (CODEXSTAN19-1981 (Rev. 2, 1999, Amendment 2009) 2009); $AV < 4$) after 6 days of storage, but never in HOSF oil. This further demonstrated the higher oxidative stability of the high-oleic variety.

Considering the results from the accelerated storage conditions, the measurement of volatile target

compounds appeared to be a suitable procedure to differentiate SF varieties with different oxidative properties. Other researchers have also focused on the differentiation of various plant oils (including SF) and reported that HS-SPME measurement was a useful tool for their rapid differentiation (Mildner-Szkudlarz et al. 2003). Mildner-Szkudlarz et al. (2003) used HS-SPME in combination with PCA and the nearest neighbour method for rapid differentiation of rapeseed oil, soybean oil, peanut oil, SF and extra virgin olive oil from stored oil samples (60°C , 5 days). The multivariate statistical methods applied to the obtained data showed a similar grouping of the samples (fresh oils apart from stored oils) and clearly differentiated the oils from each other (Mildner-Szkudlarz et al. 2003). In addition to these results, the present study showed that the high sensitivity of the HS-SPME method is needed in order to differentiate SF from HOSF oil. A more common method for the differentiation of edible oils is the determination of the fatty acid composition, but this method is not able to distinguish oil samples of the same origin with similar oxidative properties. By using the HS-SPME method in combination with PCA and AHC analysis, SF and HOSF oil samples with different oxidative properties were clearly distinguishable. Mildner-Szkudlarz et al. (2003) used PCA to analyse the volatile compound composition of rapeseed oils with different oxidative properties (storage at 60°C up to 10 days) and even reported a discrimination of samples only after 2 days of storage ($PV = 4.74 \text{ mE O}_2/\text{kg}$; $AV = 0.74$). Distinct groups of rapeseed oil samples stored for 4–6 days as well as for 8–10 days were formed (Mildner-Szkudlarz et al. 2003). In the present study, the additionally introduced VARIMAX rotation of the PCA data revealed the contribution of individual volatile compounds to the dimensions of the PCA. This rotation simplifies the interpretation of the principal components and allow for the denotation of important volatile compounds. These compounds might be suitable markers in the oxidative deterioration of the SF samples. Further studies are required to validate the compounds, namely hexanal, *E*-2-heptenal, *E*-2-decenal and *E,E*-2,4-nonadienal as marker compounds of lipid oxidation in SF varieties. In addition, other vegetable oils such as rapeseed oil or soybean oil should also be included. Further research is needed to combine the data of volatile compound composition of edible oils with sensory analysis in order to assess the oxidative stability of these oils.

Conclusion

HS-SPME-GC in combination with chemometric analysis is a suitable technique in order to differentiate not only SF samples from HOSF oil samples but also differentiate SF oils with different oxidative properties. However, HOSF oils with different oxidative properties were not distinguished from each other by taking

only a single compound (e.g. hexanal) into account. Therefore, in order to differentiate HOSF oils with different oxidative properties, the analysis of additional volatile lipid oxidation products such as *E,E*-2,4-nonadienal is recommended.

Acknowledgements

We would like to thank Eurofins Analytik GmbH, Wiertz-Eggert-Jörissen, Hamburg, Germany for the analysis of tocopherols and tocotrienols in the oil samples. For financial support of the project, we would like to thank the Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft e.V., Essen, Germany.

Declaration of interest: The authors report no conflicts of interest. The authors alone are responsible for the content and writing of the paper.

References

- Amoore JE, Hautala E. 1983. Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J Appl Toxicol* 3:272–290.
- Apra E, Biasoli F, Sani G, Cantini C, Märk TD, Gasperi F. 2006. Proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) headspace analysis for rapid detection of oxidative alteration of olive oil. *J Agri Food Chem* 54:7635–7640.
- Box GEP, Behnken DW. 1960. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* 2:455–475.
- Cavalli JF, Fernandez X, Lizzani-Cuvelier L, Loiseau AM. 2004. Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: identification of quality-freshness markers. *Food Chem* 88:151–157.
- CODEXSTAN19-1981 (Rev. 2, 1999, Amendment 2009). 2009. Codex Standard for edible fats and oils not covered by individual standards. Rome: 5 pp. FAO/WHO Codex Alimentarius Commission.
- Contini M, Esti M. 2006. Effect of the matrix volatile composition in the headspace solid-phase microextraction analysis of extra virgin olive oil. *Food Chem* 94:143–150.
- Crapiste GH, Brevedan MIV, Carelli AA. 1999. Oxidation of sunflower oil during storage. *J Am Oil Chem Soc* 77:1437–1443.
- Daley CA, Abbott A, Doyle PS, Nader GA, Larson S. 2010. A review of fatty acid profiles and antioxidant content in grass-fed and grain-fed beef. *Nutr J* 9:10–22.
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. 1998. German standard methods for the analysis of fats and other lipids. *Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen*. 2nd ed., Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. ISBN 978-3-8047-2850-9.
- Devos M, van Gemert LJ, Patte F, Rouault J. 1996. Standardized human olfactory thresholds. 176 pp. New York: Oxford University Press. ISBN 978-0199631469.
- Doleschall F, Kemeny ZS. 2004. Optimization of HS-SPME to monitor volatile substances from seed oils. *Olaj Szappan Kozmetika* 53:225–228.
- Frankel EN. 1985. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In: Min DB, Smouse TH, editors. *Flavor chemistry of fats and oils*. Champaign: AOCS press. p 32–33.
- Grob K, Biedermann M, Bronz M, Schmid JP. 1994. Recognition of mild deodorization of edible oils by the loss of volatile components. *Z Lebensmittel Untersuchung Forschung* 199: 191–194.
- Grosch W. 1982. Lipid degradation products and flavours. In: Morton ID, Macleod AJ, editors. *Food flavours part A. Introduction*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company. p 340–341.
- Guillén MD, Goicoechea E. 2008. Formation of oxygenated α,β -unsaturated aldehydes and other toxic compounds in sunflower oil oxidation at room temperature in closed receptacles. *Food Chem* 111:157–164.
- Hartvigsen K, Lund P, Hansen LF, Holmer G. 2000. Dynamic headspace gas chromatography/mass spectrometry characterization of volatiles produced in fish oil enriched mayonnaise during storage. *J Am Oil Chem Soc* 48:4858–4867.
- Jeleń HH, Mildner-Szkudlarz S, Jasinska I, Wasowicz E. 2007. A headspace-SPME-MS method for monitoring rapeseed oil autoxidation. *J Am Oil Chem Soc* 84:509–517.
- Jeleń HH, Obuchowska M, Zawirska-Wojtasiak R, Wasowicz E. 2000. Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. *J Agri Food Chem* 48:2360–2367.
- Katsuka I, Shimizu M, Yamaguchi T, Nakajima Y. 2008. Emission of volatile aldehydes from DAG-rich and TAG-rich oils with different degrees of unsaturation during deep-frying. *J Am Oil Chem Soc* 85:513–519.
- McLafferty F. 2000. *Wiley registry of mass spectral data*. 7th ed., New York: Wiley. ISBN 9780471473251.
- Mildner-Szkudlarz S, Jeleń HH, Zawirska-Wojtasiak R, Wasowicz E. 2003. Application of headspace-solid phase microextraction and multivariate analysis for plant oils differentiation. *Food Chem* 83:515–522.
- Rychlik M, Schieberle P, Grosch W. 1998. Compilation of odour thresholds, odour qualities and retention indices of key food odorants. 63 pp. München: Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie. ISBN 978-3980342650.
- Selke E, Rohwedder WK, Dutton HJ. 1977. Volatile compounds from triolein heated in air. *J Am Oil Chem Soc* 54:62–67.
- Snyder JM, Mounts TL. 1990. Analysis of vegetable oil volatiles by multiple headspace extraction. *J Am Oil Chem Soc* 67:800–803.
- Stein SE, Retention indices. In: Lindstrom PJ, Mallard WG, editors. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* [online]. National Institute of Standards and Technology, [cit. 3 January 2010]. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- Swoboda PAT, Lea CH. 1965. The flavour volatiles of fats and fat-containing foods II – a gas chromatographic investigation of volatile autoxidation products from sunflower oil. *J Sci Food Agri* 16:680–689.
- Ulrich F, Grosch W. 1987. Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Z Lebensmittel Untersuchung Forschung* 184:277–282.
- van Gemert LJ, Nettenbreijer AH, editors. 1977. *Compilation of odour threshold values in air and water*. 79 pp. Voorburg, Zeist: National Institute for Water Supply and Central Institute for Nutrition and Food Research.
- van Ruth SM, Roozen JP, Jansen FJHM. 2000. Aroma profiles of vegetable oils varying in fatty acid composition vs. concentrations of primary and secondary lipid oxidation products. *Nahrung* 44: 318–322.
- Wardlaw GM, Snook JT. 1990. Effect of diets high in butter, corn oil, or high-oleic acid sunflower oil on serum lipids and apolipoproteins in men. *Am J Clin Nutr* 51:815–821.

3.2 Paper II: Comparison of analytical and sensory lipid oxidation parameters in conventional and high-oleic rapeseed oil.

Katharina Domitila Petersen, Kim Karen Kleeberg, Gerhard Jahreis, Mechthild Busch-Stockfisch, Jan Fritsche. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2012, 114, 1193–1203.

Headspace-Festphasenmikroextraktions-Gaschromatographie wurde genutzt, um insgesamt 55 flüchtige Lipidoxidationsprodukte in thermisch belasteten konventionellen und high-oleic Rapsölen zu identifizieren. Aus diesen wurden 17 Komponenten mit geringem Geruchsschwellenwert als Zielkomponenten ausgewählt, um den oxidativen Status von Rapsöl und high-oleic Rapsöl zu beurteilen. Zusätzlich wurden noch weitere Fettkennzahlen, wie die Fettsäurezusammensetzung, die Peroxidzahl, die Anisidinzahl und die Induktionszeit bestimmt. Mittels multivariater statistischer Methoden (Hauptkomponentenanalyse und agglomerative hierarchische Clusteranalyse) wurden empfindliche Indikatorsubstanzen identifiziert, die es ermöglichten, die Rapsölvarietäten zu differenzieren. Des Weiteren war es mit diesen statistischen Methoden möglich, die Öle anhand ihres oxidativen Status zu unterscheiden. Octanal und 3-Octanon waren am geeignetsten, um unterschiedliche Rapsölvarietäten zu differenzieren, wohingegen durch Propanal, E,E-2,4-Hexadienal und E-2-Heptenal Öle mit unterschiedlichem oxidativen Status unterschieden werden konnten. Die Clusteranalyse der Rapsöle anhand ihres Profils an flüchtigen Komponenten war vergleichbar mit den Ergebnissen des sensorischen Duo-Trio-Test sowie des paarweisen Vergleichstests, wobei jedoch der analytische Ansatz mit der Untersuchung der flüchtigen Komponenten in Kombination mit den chemometrischen Methoden oxidative Veränderungen schneller erfassen konnte. Die Kombination aus der Analyse der flüchtigen Komponenten mittels HS-SPME-GC und multivariater statistischer Methoden und ergänzender sensorischer Bewertung mittels Duo-Trio-Test und paarweisem Vergleich sind empfindliche Werkzeuge, um konventionelle und high-oleic Rapsöle mit unterschiedlichen oxidativen Status zu differenzieren. Die dargestellten Methoden stellen geeignete Techniken dar, um oxidative Veränderungen von Speiseölen zu einem frühen Zeitpunkt zu erfassen.

Eigenanteil am Manuskript:

- | | |
|--|------|
| - Experimenteller Versuchsaufbau | 80% |
| - Durchführung der Lagerungsversuche | 100% |
| - Durchführung und Auswertung der chemischen und sensorischen Analysen | 90% |
| - Verfassen des Manuskriptes | 90% |

Research Article

Comparison of analytical and sensory lipid oxidation parameters in conventional and high-oleic rapeseed oil

Katharina Domitila Petersen¹, Kim Karen Kleeberg², Gerhard Jahreis³,
Mechthild Busch-Stockfisch¹ and Jan Fritsche¹

¹ Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Faculty of Life Sciences/Food Science, Hamburg, Germany

² ODOCON GbR, Amtsstraße, Hamburg, Germany

³ Friedrich-Schiller-Universität Jena, Faculty of Biology and Pharmacy/Institute of Nutrition/Department of Nutritional Physiology, Jena, Germany

Headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography was used to identify in total 55 volatile lipid oxidation compounds in thermally stressed conventional and high-oleic rapeseed oil samples. Out of this profile, 17 volatile compounds with low odor threshold values were selected as target compounds for the assessment of lipid oxidation in rapeseed and high-oleic rapeseed oils. Additionally, other lipid oxidation parameters such as fatty acid composition, peroxide value, anisidine value, and induction time (Rancimat analysis) were determined. Multivariate statistical methods (principal component analysis in combination with agglomerative hierarchical cluster analysis) were applied to identify sensitive volatile lipid oxidation indicators enabling the differentiation of rapeseed oil samples of different varieties (high-oleic versus conventional). Moreover, these statistical methods were capable of differentiating rapeseed oils of different oxidative properties. Octanal and 3-octanone showed the highest ability to differentiate between samples of different rapeseed varieties, whereas propanal, E,E-2,4-hexadienal, and E-2-heptenal were most suitable in differentiating rapeseed oil samples with different oxidative properties from each other. Clustering of rapeseed oil samples according to their volatile compound composition was comparable with results of sensory duo-trio and paired comparison tests, but the analytical approach of the volatile compound analysis in combination with chemometric methods detected changes sooner in relation to the flavor composition of rapeseed oils and high-oleic rapeseed oil samples.

Practical applications: The combination of volatile compound analysis by HS-SPME-GC with multivariate statistical methods and complementary sensory duo-trio and one-sided paired comparison tests are sensitive tools in differentiating conventional and high-oleic rapeseed oil samples with different lipid oxidation properties. The presented methods are suitable techniques for the detection of initial changes of lipid oxidation progress in edible oils.

Keywords: Agglomerative hierarchical cluster analysis / High-oleic rapeseed oil / Lipid oxidation / PCA / SPME

Received: March 15, 2012 / Revised: May 23, 2012 / Accepted: June 12, 2012

DOI: 10.1002/ejlt.201200112

Correspondence: Professor Jan Fritsche, Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Faculty of Life Sciences/Food Science, Lohbrügger Kirchstraße 65, D-21033 Hamburg, Germany
E-mail: jan.fritsche@haw-hamburg.de
Fax: +49-40-42875-6139

Abbreviations: AHC, agglomerative hierarchical cluster analysis; AV, anisidine value; FID, flame ionization detector; GC, gas chromatography; HORO, high-oleic rapeseed oil; HS-SPME, headspace solid-phase microextraction; LOD, limit of detection; LOQ, limit of quantification; PCA, principal component analysis; PV, peroxide value; RO, rapeseed oil

1 Introduction

Oxidation of unsaturated fatty acids in foods lead to the formation of various volatile lipid oxidation products, such as hydrocarbons, aldehydes, ketones, alcohols, and carbonic acids [1, 2]. Some of these volatile compounds are characterized by very low odor threshold values and contribute to the diminution of the edible oil quality even at very low amounts [1]. In particular, aldehydes are known to contribute a significant portion of the odor of oxidized cooking oils [3]. Among the group of aldehydes, 2-alkenals, alkanals, and

E,E-2,4-dienals have a substantial flavor impact due to their very low odor threshold values [4].

New vegetable oils have been formulated which contain modified fatty acid compositions compared to conventional variants. For example high-oleic rapeseed oils (HOROs) have gained importance due to higher oxidative stability in food processing (e.g., frying stability [5]) and nutritional benefits (e.g., low content of saturated and trans fatty acids; cardio-protective effects [6]). Merrill *et al.* investigated the oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oil varieties, including conventional and HORO, using the oxidative stability index [7]. Other studies did not focus on comparing oxidative stability, instead they focused on frying performance [8, 9] or nutritional benefits [10].

Sensory evaluation is generally considered to be the method of choice to measure flavor changes of vegetable oils [11]. It is also recommended to use analytical methods as supplementary means to detect flavor changes [12], e.g., by the use of gas chromatographic methods (headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME)-gas chromatography (GC)) for the analysis of volatile compounds. Warner and Frankel combined sensory evaluations of soybean oil samples with different quality levels with results from analytical data [11]. Mildner-Szkurdarz *et al.* (2003) and Jeleń *et al.* (2000) compared volatile compound composition of rapeseed oil (RO) samples with results of the sensory odor profiling [2, 13]. Matthäus (2006) evaluated deep-frying oils, including HORO, in reference to analytical indicators (polar compounds, polymerized triglycerides, peroxide value (PV)) along with sensory evaluations of both oils and their fried products [8].

Limited information is available regarding lipid oxidation indicators suitable for the sensitive detection of flavor changes in thermally stressed HORO samples. Therefore, the aim of the present study was (1) to identify volatile compounds, that can be used as sensitive marker substances detecting flavor changes of thermally stressed conventional and HORO samples and (2) to examine how sensory studies complement the results of the analytical data in order to assess the quality of RO samples.

2 Materials and methods

Conventional RO and HORO were provided by Cargill (Cargill GmbH, Hamburg, Germany).

All reference compounds were of the highest purity available (usually >97%); hexanal, E-2-heptenal, 1-octene-3-ol, 3-octanone, octanal, E,E-2,4-heptadienal, E-2-octenal, nonanal, 2-decanone were purchased from Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany, heptanal, E,E-2,4-hexadienal, decanal, E-2-decenal, E,E-2,4-decadienal from ABCR, Karlsruhe, Germany, and propanal from Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany.

Fatty acid methyl ester standard mixture Supelco 37 Component FAME mix was purchased from Supelco (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany).

2.1 Volatile compound screening experiments

Conventional RO and HORO (100 mL each) were placed in brown 100 mL-glass flasks and kept at 40°C in a drying cabinet for 14 days. A manual SPME holder with divinylbenzene/CarboxenTM/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) fiber (50/30 µm coating, 1 cm length) from Supelco (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany) was used for the screening experiments. The fiber was conditioned in the gas chromatograph injection port as recommended by the manufacturers' instructions.

The oil sample was weighed to 5 g and placed into a 20 mL glass headspace vial, equipped with a 5 mm magnetic stirring bar, and sealed with a PTFE/silicone-septum from Supelco (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany).

After equilibration at ambient temperature for 30 min, the extraction was carried out in the headspace above the stirred oil for 90 min at ambient temperature. The analytes were thermally desorbed in the GC injection port by exposing the fiber to the carrier gas stream for 5 min. A Hewlett Packard HP 6890 gas chromatograph equipped with an HP 5973 mass-selective detector was used for the analysis. Helium served as the carrier gas at a flow rate of 0.6 mL/min. Compounds were separated using an HP-5-MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, Agilent, Waldbronn, Germany) under the following conditions: split/splitless injection port, injector temperature 270°C, split ratio 5:1; oven temperature program 40°C (6 min) then 5°C/min to 100°C and 30°C/min to 300°C (2 min).

Mass spectra detection was accomplished in electron impact (EI) mode at 70 eV ionization energy by full scan (35–350 mass to charge ratio, *m/z*) with an acquisition threshold of 14.0. The ion source temperature was 230°C.

Signals were collected and recorded using HP ChemStation software, version A.03.00. Compound identity was verified by comparing the experimental mass spectra with a mass spectra library [14] and retention indices [15].

For further analyses, compounds with an odor threshold value below 50 ng/L in air were chosen as target compounds [16–19].

2.2 Accelerated storage conditions

Conventional RO and HORO (2 × 1000 mL each) were placed in 1000 mL brown glass flasks and kept at 40°C in a drying cabinet. Samples were taken every other day until the 26th day of storage and stored at 4°C until analysis.

2.3 Volatile compound analysis

Composition of the volatile compounds with odor threshold values below 50 ng/L in air was determined using HS-SPME. Analysis of volatile compounds derived from the deterioration of conventional RO and HORO was performed in

accordance with previously published data of our laboratory (sunflower oil) and was adapted to the analysis of RO (lower sampling temperature) in order to prevent matrix effects and oil deterioration [20]. Extraction temperature was also in accordance with Jeleń et al. (2007), who reported extraction temperatures in the range of 35–50°C for RO [21]. The oil was weighed to 5 g and put into a 10 mL glass headspace vial and then sealed with a rubber/PTFE septum (Macherey-Nagel, Düren, Germany). For the analysis of the volatile compounds, an HP 6890N gas chromatograph with a flame ionization detector was used. The GC was equipped with a CONCEPT autosampler (PAS Technology, Magdala, Germany) with SPME-configuration. A CAR/DVB/PDMS-fiber for autosampler injection from Supelco (Sigma-Aldrich, Bellfonte, USA) was used and conditioned prior to the first use according to the manufacturers' instructions. Extraction took place at 40°C for 90 min. Desorption time in the GC injection port was 5 min at 270°C.

Compound separation was carried out using an HP-5 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, Agilent, Waldbronn, Germany). Chromatographic conditions were the following: split/splitless injection port, injector temperature 270°C, split ratio 5:1; carrier gas hydrogen, flow rate 1.5 mL/min; oven temperature program 40°C (6 min) then 5°C/min to 100°C and 30°C/min to 300°C (2 min). Signals were collected and recorded with HP ChemStation software, version B.02.01.

The HS-SPME method was validated by determination of the coefficient of correlation (r), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), recovery rate as well as the linear working range. Calibration curves were carried out in duplicate. LOD ranged from 3.7 µg/L in 3-octanone to 816.5 µg/L in E,Z-2,4-decadienal. LOQ ranged from 10.5 µg/L in 3-octanone to 2357.9 µg/L in E,Z-2,4-decadienal. Calibration curves were prepared from 1 to 3500 µg/L. Linearity of these curves was characterized by r values from 0.960 (E-2-octenal) to 0.998 (E,E-2,4-hexadienal). For more method validation details see Table 2.

2.4 Non-volatile compound analysis

For the analysis of non-volatile compounds and changes within these parameters during the accelerated storage, the induction time, fatty acid composition, as well as peroxide and anisidine value (AV) were measured.

The oxidative stabilities of the oil samples were determined by the Rancimat 617 (Metrohm AG, Herisau, Switzerland) following DGF-standard method C-VI 6 f [22]. Initially, 3 g of oil was weighed into the reaction vessel and heated to 120°C with an air flow of 0.5 L/min. Then, the oxidation process was recorded automatically by measuring the change in conductivity of the distilled water due to the formation of volatile compounds. Measurements were performed in triplicate.

Fatty acid compositions of the oils were established by gas chromatographic analysis of FAME according to DGF-standard method C-VI 11 d (98) and DGF-standard method C-VI 10 a (00) [22]. Samples of 60 mg were accurately weighed into screwcapped centrifuge tubes and 4 mL of hexane (Merck, Darmstadt, Germany) was added. Next, 1 mL of 25% potassium methoxide solution in methanol (Sigma-Aldrich, Bellfonte, USA) was added, the vial was then closed, shaken for 1 min, and left at rest for 15 min at 60°C. For neutralization purposes, 0.5 mL of 25% sulfuric acid (Merck, Darmstadt, Germany) was added and the mixture was shaken for a few seconds and centrifuged for 5 min at 1500 rpm. The organic layer was separated, filtered through sodium hydrogen sulfate (Merck, Darmstadt, Germany) and filled up to 10 mL with hexane. This solution was used directly for GC analysis. An HP 6890N gas chromatograph with flame ionization detector (Agilent, Waldbronn, Germany) was used, equipped with a CONCEPT autosampler (PAS Technology, Magdala, Germany) with liquid-configuration. The injection volume was 2 µL. FAMES were separated using a CP-Sil 88 column (100 m × 0.25 mm × 0.2 µm, Varian Inc., Lake Forest, USA) under the following conditions: split/splitless injection port, injector temperature 240°C, split ratio 10:1; carrier gas hydrogen, flow rate 1.3 mL/min; oven temperature program 140°C (5 min) then 4°C/min to 240°C (15 min). Signals were collected and recorded with HP ChemStation software, version B.02.01. Measurements were performed in triplicate.

PV and p-AV were determined using the FOODLAB_{fat} device (cdr, Florence, Italy) [23]. No pretreatment of the oil samples was required. A pre-filled cuvette was placed in an incubation cell at 37°C for at least 15 min before measurement. For PV measurement, 2.5 µL of the oil sample was added, mixed well, and then further incubated for 3 min. Absorbance was measured at 505 nm. For AV measurement, 20 µL of the oil sample was added, mixed well and the absorbance reading was measured immediately at 366 nm. Measurements were performed in triplicate.

2.5 Statistical analysis

Analytical data were obtained from triplicate measurements of each sample and were expressed as means and SDs. Significant differences were determined using ANOVA in combination with a Bonferroni test to a significance of $\alpha = 0.05$. The data were subjected to agglomerative hierarchical cluster analysis (AHC) for non-supervised clustering of the data. Subsequently, the experimental data were analyzed by principal component analysis (PCA) combined with VARIMAX rotation. For ANOVA, AHC, and PCA with VARIMAX rotation the XLSTAT software (version 2010.2.01, Addinsoft Deutschland, Andernach, Germany) was used.

2.6 Sensory analysis

To discriminate between RO and HORO oil samples with different oxidative properties, duo-trio tests using a constant reference according to DIN EN ISO 10399 were applied [24]. All of the samples from the accelerated storage (day 2–26) were compared to their reference. The oil (10 g) was presented to the panelists in 20 mL glass dishes covered with watch glasses. A trained 22-member expert panel participated in the testing. Samples were analyzed in three sessions with four sample sets per assessor in duplicate. Each panel member received three oils per set. The first oil was identified as the reference (R: unstressed oil) and the two others were coded with 3-digit numbers in a randomized order. The question was which of the samples were different from the reference. If no differences were perceived, assessors were forced to guess. Interpretation of the data were performed as described according to DIN EN ISO 10399 by comparing the number of correct answers achieved from the panel with the minimal value of correct answers listed in Appendix A1. The level of significance was $\alpha = 0.05$ [24].

With a 17-member trained expert panel a paired comparison test according to DIN EN ISO 5495 [25] was conducted to specify the rancid perception of the RO samples. Specifically, statistically significant different samples out of the duo-trio test were selected (RO at 22 days of storage and HORO at 26 days of storage). Furthermore, samples perceived to be rancid in odor and taste by the panelists were also selected, but were not statistically different ($\alpha = 0.2$). The panelists were asked to indicate which sample was perceived to be more rancid in odor as well as in taste. If no differences were perceived between the two samples, the assessors were forced to guess. Paired comparison tests were carried out in three sessions in triplicate. In total, 51 sensory tests were performed. Interpretation of the data were performed by Table A1 Appendix in DIN EN ISO 5495 by comparing the number of correct answers achieved with the panel and the minimal value of correct answers to the total number of responses. The level of significance was $\alpha = 0.05$ [25].

3 Results and discussion

3.1 Analysis of volatile compounds

GC-MS data of major volatile compounds isolated from RO and HORO using HS-SPME were summarized in Table 1. In total, 55 compounds were identified on the basis of mass spectra [14] and retention indices [15]. The majority of the identified volatiles were aldehydes: seven alkanals, six alkenals, and six dienals. Furthermore, seven carboxylic acids, four alcohols, seven ketones, and 18 other compounds (consisting of saturated and aromatic hydrocarbons) were detected. These compounds represent characteristic groups of fatty acid secondary oxidation products, resulting mainly from autoxidation of oleic, linoleic, and linolenic acid [26].

The selection criteria of compounds to be studied quantitatively had low odor threshold value (< 50 ng/L in air) and available authentic reference substances. Based on this, the following substances were selected as target compounds for quantification: propanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, E-2-octenal, E-2-nonenal, E-2-decenal, E,E-2,4-hexadienal, E,E-2,4-heptadienal, E,E-2,4-nonadienal, E,E-2,4-decadienal, and 1-octen-3-ol. Under the applied chromatographic conditions, carboxylic acids could only be qualitatively analyzed. Due to a high amount in the thermally stressed samples, E-2-heptenal, hexanal, 3-octanone, and E,Z-2,4-decadienal were also included as target substances although their odor thresholds were higher (88, 51, 163, and 444 ng/L in air, respectively [16–19]).

3.2 Accelerated storage test

The amounts of the selected volatile oxidation products of ROs were shown in Table 2. In both RO varieties, E,Z-2,4-decadienal, E,E-2,4-heptadienal, and propanal were the predominant volatile compounds, while E,Z-2,4-decadienal decomposed after prolonged thermal treatment. Furthermore, propanal, 3-octanone, and E,E-2,4-heptadienal increased steadily over time. Mildner-Szkudlarczyk *et al.* (2003) stored different vegetable oils (extra virgin olive oil, soybean oil, sunflower oil, RO) for 5 days at 60°C and measured the volatile compounds of those stored oils with fresh reference oils [2]. They described E-2-heptenal, hexanal, and nonanal as the predominant volatile compounds in oxidized ROs [2]. Snyder *et al.* (1985) reported propanal as a main oxidation product of canola oil stored for 8 days at 60°C [27]. Jelen *et al.* (2007) evaluated ROs stored for 12 days at 60°C and explored the potential of headspace SPME-MS as a monitoring tool for rapeseed oxidation in comparison to other analytical methods (AV, PV, Totox value) [21]. They referred to E,E-2,4-heptadienal as one of the most abundant volatile compounds of oxidized RO.

A further differentiation between samples with different oxidative properties and the identification of marker substances was achieved by means of multivariate statistical methods.

Thus, an AHC was applied to identify clusters of HORO and conventional RO samples with similar oxidation properties (Fig. 1). Data from the volatile target compounds found in both RO and HORO samples were taken into account, namely propanal, hexanal, E,E-2,4-hexadienal, E-2-heptenal, octanal, 3-octanone, and E,Z-2,4-decadienal (Table 2). Five main clusters were extracted by AHC (Fig. 1). The first cluster contained RO samples stored from day 0 to day 10. The second cluster included RO samples stored from day 12 to day 26. The third cluster consisted of HORO samples stored from day 0 to day 14, the fourth cluster HORO samples from day 16 to day 22 and the fifth cluster included HORO samples from day 24 to day 26 (Fig. 1).

Table 1. Major volatile compounds detected by HS-SPME-GC/MS from RO and HORO subjected to accelerated storage at 40°C for 0, 4, and 14 days with corresponding odor impression, odor threshold in air (ng/L) and detected peak area^{a)}

RI	Substance name	Odor impression	Odour threshold (ng/L)	Peak area × 10 ³					
				RO day 0	RO day 4	RO day 14	HORO day 0	HORO day 4	HORO day 14
400	Propanal	Solvent, pungent	10	277	n.d.	n.d.	n.d.	412	44
500	Pentane		637 561	n.d.	932	995	n.d.	n.d.	n.d.
500	E-2-pentene			n.d.	422	537	n.d.	280	n.d.
522	Dichloro methane	Sweet, ether-like	200 000	137	n.d.	n.d.	274	166	169
552	2-Methyl-pentane	Petroleum-like		n.d.	115	214	n.d.	n.d.	n.d.
568	Acetic acid	Sour		n.d.	1184	646	542	1934	1074
569	3-Methyl-pentane			2283	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
600	Hexane		363 287	1045	22 164	6613	25 980	29 856	31 294
619	Methyl cyclopentane			n.d.	425	452	n.d.	210	253
639	2-Butenal	Pungent	350	267	517	548	n.d.	215	268
642	(Z)-2-octene			n.d.	350	485	n.d.	n.d.	145
657	(E)-2-octene			n.d.	379	408	n.d.	158	n.d.
671	1-Pentene-3-ol	Buttery, pungent	2890	243	166	258	n.d.	88	123
678	Propanoic acid	Pungent, rancid, soybean, fruity	289	244	319	329	n.d.	130	164
696	2-Ethylfuran	Sweet, roasted, coffee		n.d.	n.d.	201	n.d.	176	180
700	Heptane		378 156	1896	358	570	1145	556	497
728	(E)-2-hexenal	Tallow, green	173	n.d.	223	367	n.d.	n.d.	176
742	4-Methyl-octane			n.d.	237	322	n.d.	n.d.	n.d.
748	(E)-2-pentenal	Strawberry, fruity, tomato, pungent, apple	1500	443	413	578	n.d.	481	602
759	Toluene	Paint, solvent-like	9481	197	65	125	248	163	145
761	1-Pentanol	Balsamic	3590	222	103	n.d.	n.d.	n.d.	140
779	Butanoic acid	Sweaty, rancid, cheese	20	154	179	131	n.d.	n.d.	n.d.
785	1-Octene	Gasoline-like	1859	n.d.	291	253	n.d.	n.d.	n.d.
782	2-Heptanone	Soapy, fruity, bitter, musty	1060	397	246	313	111	n.d.	214
795	Hexanal	Grass, apple, green, rancid, tallow, fatty	51	4725	2702	3553	3006	1426	1724
795	Heptanal	Rancid, fatty, citrus	46	1005	571	839	273	304	543
805	(E,E)-2,4-hexadienal	green, fruity, citrus, waxy	35	n.d.	153	182	n.d.	n.d.	129
855	(E)-2-heptenal	Fatty, soapy, almond, oily	88	767	4346	5443	248	2025	2666
857	Benzaldehyde	Almond, burnt sugar	186	n.d.	n.d.	n.d.	380	n.d.	n.d.
869	1-Heptanol	Chemical, green	503	n.d.	146	167	n.d.	n.d.	184
877	1-Octene-3-ol	Mushroom	32	167	417	443	n.d.	217	180
882	Hexanoic acid	Sour, fatty, sweaty, cheese	3000	1280	1798	1876	961	953	1222
884	3-Octanone	Herbal, buttery, resin	163	n.d.	n.d.	n.d.	257	250	n.d.
887	2-Octanone	Earthy, weedy, natural, woody, herbal	248 000	1100	1234	2432	860	972	1099
891	(E,Z)-2,4-heptadienal			1230	17 817	19 632	137	2829	4437
891	Decane		7833	414	559	326	101	n.d.	n.d.
895	Octanal	Fatty, soapy, green, oily, fresh	9.3	572	1666	2184	596	679	2232
903	(E,E)-2,4-heptadienal	Fatty	38	721	12 758	11 825	n.d.	2441	3726
936	(E)-3-octene-2-one	Nutty, bug-like		n.d.	130	216	n.d.	n.d.	139
955	(E)-2-octenal	Green, nutty, fatty, oily	20	439	1674	2215	237	857	1137
967	(E,E)-3,5-octadiene-2-one	Fishy, fatty		339	1105	1034	n.d.	227	402
973	Heptanoic acid	Cheese	178	173	955	1105	n.d.	77	259
998	Nonanal	Citrus, green, fatty, oily, soapy, tallowy, fruity	12	482	3074	4378	439	1607	5333
1067	E-2-nonenal	Rancid, cucumber, green, tallowy, fatty, oily	1.3	n.d.	436	937	n.d.	321	n.d.

(Continued)

Table 1. (Continues)

RI	Substance name	Odor impression	Odour threshold (ng/L)	Peak area $\times 10^3$					
				RO day 0	RO day 4	RO day 14	HORO day 0	HORO day 4	HORO day 14
1072	1-Phenyl-1-propanone	Floral		n.d.	n.d.	317	n.d.	n.d.	n.d.
1078	Octanoic acid	Sweaty	24	190	370	677	250	205	527
1094	1-Dodecene			331	374	198	2264	2308	2280
1095	2-Decanone	Floral	55	n.d.	n.d.	196	n.d.	n.d.	n.d.
1100	Dodecane	Gasoline-like	5300	366	380	393	101	176	224
1106	Decanal	Floral, orange peel, soapy, tallowy, green, fresh	4.3	92	234	568	n.d.	137	344
1117	(E,E)-2,4-nonadienal	Green, soapy, fried, waxy, fatty, oily	0.3	n.d.	106	148	n.d.	n.d.	91
1161	E-2-decenal	Tallowy, orange-like	3.2	n.d.	1743	2166	103	293	1107
1165	Nonanoic acid	Green, fatty	12	309	465	1132	694	n.d.	771
1186	(E,Z)-2,4-decadienal	Green, fatty, fried, oily, tallowy	444	n.d.	2607	177	n.d.	185	531
1205	(E,E)-2,4-decadienal	Fried, waxy, fatty, oily	0.17	n.d.	5197	2277	n.d.	458	1327

^{a)} Mean values of odor thresholds in air (16–19).
n.d., not detectable.

To find out which volatile compound had the strongest influence on the differentiation of the RO varieties and samples of differing oxidative properties, a PCA with subsequent VARIMAX rotation was performed (Fig. 1). By applying the orthogonal VARIMAX rotation, which maximizes the variance of the data on an extracted dimension, it was possible to determine the effect of individual volatile compounds on the overall differentiation of the RO samples. Two dimensions were extracted and both accounted together for approximately 74% of the total variability of the original data.

Dimension 1 was characterized by propanal, E,E-2,4-hexadienal, and E-2-heptenal. These three characterizing compounds differentiated the RO samples with different oxidative properties by their storage time (Fig. 1). Dimension 2 was characterized by octanal and 3-octanone and differentiated HORO samples of different oxidative properties in ascending order (Fig. 1). However, RO samples were not differentiated from each other by the former mentioned compounds.

By taking only individual volatile compounds into account, it was not possible to differentiate RO and HORO samples of different oxidative properties. This was in accordance with Ullrich and Grosch (1987) who recommended not measuring only a single volatile oxidation product (e.g., hexanal) in order to assess the oxidative properties of linoleic acid [28]. Van Ruth *et al.* (2000) examined volatile compounds derived from thermally stressed sunflower oil and linseed oil and suggested that the oxidative properties of oil samples were better described by taking the profile of the volatile compound composition into account

rather than referring only on the amount of a selected compound such as hexanal [29]. Hexanal, E-2-heptenal, E-2-decenal, and E,E-2,4-nonadienal were recommended by Petersen *et al.* (2012) as possible volatile marker substances for thermally stressed conventional and high-oleic sunflower oil [20].

3.3 Sensory analysis

Duo-trio testing showed a significant difference between thermally stressed and unstressed RO samples after 22 days of storage, whereas HORO showed a significant difference after 26 days of storage at 40°C (Table 3). These results indicated a higher stability for the HORO. In the present study, paired comparison test revealed significant differences of perceived rancidity in odor and taste between oil samples of the accelerated storage test (Tables 4 and 5). RO of day 14 was significantly different from the unstressed RO sample in both rancid odor and taste (Table 4). With the assumption of van't Hoff's rule, this was consistent with data of Malcolmson and Vaisey-Genser (2008) [30]. They reported off-flavor induction periods of canola oil from 2 to 4 days at storage temperatures between 60 and 65°C.

In terms of rancid odor, HORO was distinguished from the unstressed oil sample after 20 days of storage. Furthermore, the HORO sample of day 26 was significantly different from the other HORO samples (Table 5). However, in terms of rancid taste, HORO was distinguished from the unstressed oil sample starting at day 14 (Table 5). Within the HORO samples, sensory differences were discernible with advanced storage duration. In contrast, oxidized RO samples

Table 2. Amount of volatile compounds of RO and HORO after 0–26 days of storage at 40°C as mean ± SD (µg/L oil)

	Mean amount ± SD (µg/L)									
	E,E-2,4-hexadienal	E-2-heptenal	E,Z-2,4-decadienal	Hexanal	Propanal	3-Octanone	E,E-2,4-heptadienal	Octanal	E-2-octenal	Nonanal
RO										
Day 0	14.9 ± 3.6a	19.6 ± 6.5a	1652.8 ± 908.6a	13.7 ± 2.1a	n.d.	5.9 ± 0.6a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 2	10.9 ± 2.2a	20.7 ± 4.8a	1397.9 ± 514.9a	n.d.	n.d.	4.9 ± 1.4a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 4	n.d.	17.8 ± 7.7a	1641.6 ± 954.4a	10.4 ± 3.8a	n.d.	5.0 ± 0.6a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 6	12.9 ± 2.9a	17.2 ± 7.1a	1532.1 ± 714.0a	15.4 ± 0.9a	n.d.	4.8 ± 0.3a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 8	11.1 ± 3.2a	19.1 ± 0.3a	1319.9 ± 564.3a	12.4 ± 2.1a	n.d.	5.9 ± 2.6a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 10	9.1 ± 0.9a	18.4 ± 5.2a	1175.9 ± 481.7a	12.6 ± 1.8a	n.d.	5.1 ± 0.6a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 12	12.6 ± 2.0a	24.3 ± 5.6b	1229.2 ± 351.4a	24.5 ± 0.2a	138.5 ± 3.6a	6.3 ± 1.3a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Day 14	13.6 ± 1.6a	32.6 ± 6.7b	1137.0 ± 209.1a	20.6 ± 8.9a	183.9 ± 8.6a	7.2 ± 1.3a	182.9 ± 33.0a	n.d.	n.d.	n.d.
Day 16	21.0 ± 1.4b	28.2 ± 6.9b	n.d.	45.1 ± 4.7b	259.4 ± 17.8b	7.8 ± 2.1a	260.4 ± 79.8a	n.d.	n.d.	n.d.
Day 18	22.4 ± 1.1b	50.4 ± 1.3c	n.d.	50.6 ± 4.9b	311.5 ± 6.7b	9.4 ± 1.3a	252.1 ± 58.3a	n.d.	n.d.	n.d.
Day 20	37.5 ± 2.3c	71.0 ± 3.5c	n.d.	37.7 ± 1.1b	451.1 ± 1.2c	14.1 ± 2.0b	317.9 ± 9.3a	n.d.	n.d.	n.d.
Day 22	32.2 ± 4.7c	80.8 ± 9.9c	n.d.	49.4 ± 5.7b	354.7 ± 80.6b	12.6 ± 0.1b	319.3 ± 30.1a	n.d.	n.d.	n.d.
Day 24	35.7 ± 2.4c	80.4 ± 3.2c	n.d.	88.8 ± 9.5c	430.7 ± 29.6c	15.2 ± 5.8b	691.3 ± 43.9b	n.d.	n.d.	n.d.
Day 26	43.3 ± 3.9c	100.5 ± 2.8c	n.d.	59.2 ± 0.1b	396.6 ± 53.4c	15.6 ± 2.1b	492.6 ± 12.2b	n.d.	n.d.	n.d.
HORO										
Day 0	11.3 ± 1.6a	22.9 ± 8.9a	902.7 ± 198.1a	37.1 ± 0.9a	n.d.	13.8 ± 2.5a	485.9 ± 61.8a	11.5 ± 0.3a	1198.6 ± 117.6a	n.d.
Day 2	n.d.	26.5 ± 0.2a	959.3 ± 41.6a	22.1 ± 0.4a	n.d.	9.8 ± 0.8a	340.5 ± 55.4a	18.9 ± 3.0a	1022.1 ± 186.5a	n.d.
Day 4	n.d.	16.5 ± 5.6a	1280.0 ± 478.3a	26.2 ± 4.6a	n.d.	9.4 ± 2.8a	216.9 ± 62.8a	21.1 ± 2.4a	1155.7 ± 81.4a	n.d.
Day 6	n.d.	24.3 ± 13.2a	1277.7 ± 442.1a	26.1 ± 2.4a	n.d.	10.7 ± 2.4a	236.5 ± 69.1a	18.3 ± 2.6a	967.9 ± 92.3a	n.d.
Day 8	11.1 ± 0.5a	20.7 ± 4.5a	1396.4 ± 485.3a	26.7 ± 1.4a	n.d.	10.1 ± 2.4a	451.2 ± 10.0a	21.2 ± 0.8a	1120.6 ± 253.3a	n.d.
Day 10	14.9 ± 1.3a	34.5 ± 0.1a	978.9 ± 286.1a	31.7 ± 3.2a	n.d.	11.2 ± 2.3a	486.7 ± 70.8a	18.8 ± 1.6a	1340.1 ± 110.5a	n.d.
Day 12	15.2 ± 0.9a	30.0 ± 3.7a	923.6 ± 143.9a	32.8 ± 3.9a	n.d.	12.4 ± 0.4a	499.9 ± 44.9a	21.1 ± 5.8a	1212.0 ± 110.6a	n.d.
Day 14	14.7 ± 0.4a	34.7 ± 3.6a	n.d.	39.1 ± 0.1a	n.d.	12.9 ± 2.4a	701.4 ± 75.9b	19.4 ± 4.6a	1271.9 ± 91.1a	n.d.
Day 16	23.2 ± 0.2b	41.2 ± 8.9b	n.d.	45.4 ± 3.5b	127.9 ± 13.2a	21.6 ± 2.6b	778.9 ± 75.2b	36.2 ± 1.3b	1406.1 ± 9.7b	23.4 ± 2.6a
Day 18	27.0 ± 0.8b	49.5 ± 0.5b	n.d.	52.6 ± 3.4b	209.3 ± 4.9b	25.5 ± 0.5b	949.6 ± 98.1b	36.9 ± 6.7b	1712.8 ± 154.5b	28.6 ± 0.2a
Day 20	31.3 ± 2.0c	54.7 ± 2.7b	n.d.	55.1 ± 2.1b	253.5 ± 7.3c	25.1 ± 0.9b	1034.3 ± 22.0c	40.1 ± 0.4b	1432.1 ± 45.4b	26.8 ± 1.9a
Day 22	35.7 ± 0.1c	62.4 ± 10.0b	n.d.	71.7 ± 5.2c	256.4 ± 13.8c	27.5 ± 1.8b	1183.8 ± 38.6c	41.8 ± 6.5b	1635.6 ± 91.4c	29.8 ± 0.1a
Day 24	44.8 ± 2.5d	129.0 ± 11.1c	n.d.	67.9 ± 2.9c	327.5 ± 20.6c	34.1 ± 1.7c	1145.9 ± 59.1c	49.9 ± 4.0b	1613.1 ± 98.1c	28.4 ± 3.1a
Day 26	50.1 ± 0.2d	123.6 ± 17.1c	n.d.	79.3 ± 3.2c	364.6 ± 13.2d	35.1 ± 0.9c	1598.3 ± 84.8d	48.8 ± 0.4b	1542.6 ± 146.1c	32.6 ± 2.3a
Validation parameter										
LOD (µg/L)	6.7	9.7	816.5	8.4	116.2	3.7	95.5	4.0	183.0	17.4
LOQ (µg/L)	20.1	26.4	2357.9	22.0	306.4	10.5	260.4	11.3	560.0	48.8
Linearity range (µg/L)	5–160	3–150	100–3200	6–90	10–1000	1–36	100–1650	5–60	100–2500	10–80
r	0.998	0.961	0.983	0.992	0.992	0.997	0.963	0.996	0.960	0.981
Recovery rate (%)	111.0–121.1	88.8–116.3	110.0–120.1	98.3–103.3	99.4–108.5	98.7–107.1	88.8–116.3	97.8–107.1	109.4–131.6	88.8–96.9

n.d., not detectable; numbers with letters in common in each column are not significantly different ($\alpha = 0.05$); other substances remained below their LOD, namely heptanal (LOD 104 µg/L), decanal (LOD 54 µg/L), E-2-nonanal (LOD 26 µg/L), E-2-decenal (LOD 30 µg/L), E-2,4-nonadienal (LOD 41 µg/L), E,E-2,4-decadienal (LOD 817 µg/L), and 1-octen-3-ol (LOD 41 µg/L).

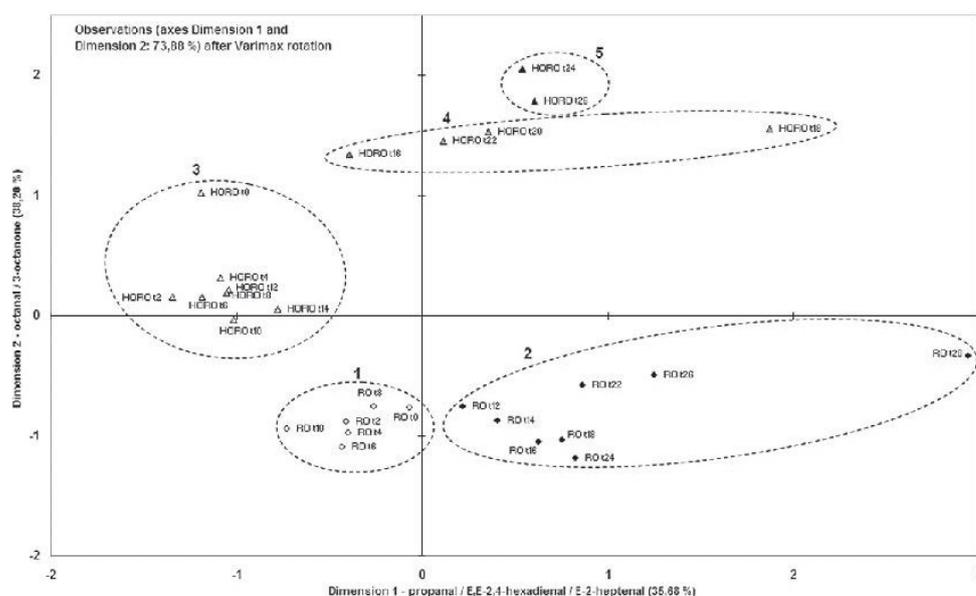


Figure 1. PCA plot of the volatile compound analysis data after VARIMAX rotation; axes represent the dimensions with their predominant variable; dots represent the scores of each sample relating to the displayed dimension and the labels display the oil variety (RO, rapeseed oil; HORO, high-oleic rapeseed oil) as well as days of storage at 40°C; circles represent clusters of similar oil samples (regarding their volatile compound pattern) detected with AHC.

were not further differentiated from each other after prolonged storage time.

Similar to the data of the cluster analysis of the volatile compounds, sensory analysis of the ROs differentiated two

Table 3. Results of the duo-trio test with RO and HORO samples during storage at 40°C; comparison of the stored oil sample with non-heated oil of the same variety (conventional and high-oleic, respectively)

	RO	HORO
Day 2	n.s.	n.s.
Day 4	n.s.	n.s.
Day 6	n.s.	n.s.
Day 8	n.s.	n.s.
Day 10	n.s.	n.s.
Day 12	n.s.	n.s.
Day 14	n.s.	n.s.
Day 16	n.s.	n.s.
Day 18	n.s.	n.s.
Day 20	n.s.	n.s.
Day 22	*	n.s.
Day 24	*	n.s.
Day 26	*	*

* Significant difference detected ($\alpha = 0.05$), panel members $n = 44$.

n.s., no significant difference detected ($\alpha = 0.05$), panel members $n = 44$.

RO groups and three HORO groups (Tables 4 and 5, respectively). The RO samples that showed no significant differences in the sensory analysis with respect to rancid odor, were located within the same cluster detected from the volatile compound analysis (Fig. 1, Tables 4 and 5). Therefore, differentiation of the ROs of different oxidative properties with the analytical and sensory analysis was similar. However, the differentiation of the RO and the HORO samples based on the analytical data detected was somewhat sooner than perceived by the sensory panel. For example, RO samples showed initial differences from the unstressed samples after day 12 and for HORO samples after day 16 (Fig. 1). In comparison, RO samples and HORO samples were perceived

Table 4. Results of the paired comparison tests with ROs during storage at 40°C

	RO 0 vs. 14 days		RO 0 vs. 22 days		RO 14 vs. 22 days	
	0 days	14 days	0 days	22 days	14 days	22 days
More rancid odor (%)	28	72*	16	84*	36	64
More rancid taste (%)	12	88*	7	93*	46	54

* Significant difference detected ($\alpha = 0.01$), panel members $n = 51$.

Table 5. Results of the paired comparison tests with HOROs during storage at 40°C

	HORO 0 vs. 14 days		HORO 0 vs. 20 days		HORO 0 vs. 26 days		HORO 14 vs. 20 days		HORO 14 vs. 26 days		HORO 20 vs. 26 days	
	0 days	14 days	0 days	20 days	0 days	26 days	14 days	20 days	14 days	26 days	20 days	26 days
More rancid odor (%)	46	54	32	68*	18	82**	63	37	15	85**	11	89**
More rancid taste (%)	33	67*	24	76**	15	85**	58	42	28	72**	16	84**

* Significant difference detected ($\alpha = 0.05$), panel members $n = 51$.

** Significant difference detected ($\alpha = 0.01$), panel members $n = 51$.

as significantly different in terms of rancid odor by the panelists after day 14 and day 20, respectively (Tables 4 and 5).

A similar grouping of RO samples with different oxidative properties by volatile compound analysis and sensory

evaluations was reported by Jeleń et al. (2007) [26]. Sensitive sensory profiling revealed three distinct groups of ROs, clearly differentiating fresh oil from medium and highly oxidized oil samples from the second storage day onwards.

Table 6. Fatty acid composition (% FAME), PV, AV and induction time (mean \pm SD) in conventional and HORO after 0, 2, 8, 14, 20, and 26 days of storage at 40°C

	RO					
	Day 0	Day 2	Day 8	Day 14	Day 20	Day 26
Fatty acid composition (% total FAME)						
C16:0	4.3 \pm 0.1	3.6 \pm 0.1a				
C18:0	1.9 \pm 0.1a	1.8 \pm 0.1a	1.9 \pm 0.1a	1.9 \pm 0.1a	1.9 \pm 0.1a	1.8 \pm 0.1a
C18:1	70.1 \pm 0.3a	71.3 \pm 0.2a	71.4 \pm 0.1a	71.4 \pm 0.1a	71.5 \pm 0.1a	71.6 \pm 0.1a
C18:2	12.2 \pm 0.3a	11.2 \pm 0.1a	11.2 \pm 0.1a	11.2 \pm 0.1a	11.1 \pm 0.1a	11.1 \pm 0.1a
C18:3	3.2 \pm 0.2a	3.1 \pm 0.1a	3.1 \pm 0.1a	3.1 \pm 0.1a	3.1 \pm 0.1a	3.0 \pm 0.1a
C21:0	1.5 \pm 0.1a					
Peroxide value (PV) (mE O ₂ /kg)	1.0 \pm 0.1a	2.1 \pm 0.1a	2.5 \pm 0.2a	10.2 \pm 0.3b	21.1 \pm 1.8c	20.3 \pm 0.5c
Anisidine value (AV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6 \pm 0.1a	0.7 \pm 0.1a
Induction time (h)	2.0 \pm 0.3a	1.6 \pm 0.1b	1.3 \pm 0.2b	0.7 \pm 0.1c	0.9 \pm 0.1c	0.9 \pm 0.1c
	HORO					
	Day 0	Day 2	Day 8	Day 14	Day 20	Day 26
Fatty acid composition [% total FAME]						
C16:0	4.5 \pm 0.2a	4.4 \pm 0.1a	4.3 \pm 0.1a	4.3 \pm 0.1a	4.3 \pm 0.1a	4.3 \pm 0.1a
C18:0	1.6 \pm 0.1a					
C18:1	58.6 \pm 0.9a	57.8 \pm 2.1a	56.1 \pm 0.3a	56.3 \pm 0.1a	56.6 \pm 0.1a	58.2 \pm 2.4a
C18:2	19.7 \pm 0.1a	19.9 \pm 0.1a	19.9 \pm 0.1a	19.9 \pm 0.1a	19.8 \pm 0.1a	19.9 \pm 0.1a
C18:3	9.4 \pm 0.2a	9.0 \pm 0.3a	8.7 \pm 0.1a	8.9 \pm 0.3a	8.5 \pm 0.1a	8.6 \pm 0.1a
C21:0	1.4 \pm 0.1a	1.5 \pm 0.1a	0.8 \pm 1.1a	1.5 \pm 0.1a	1.5 \pm 0.1a	0.8 \pm 1.0a
Peroxide value (PV) (mE O ₂ /kg)	1.5 \pm 0.2a	4.4 \pm 0.1a	5.2 \pm 1.4a	4.2 \pm 0.2a	14.5 \pm 0.1b	20.3 \pm 1.1c
Anisidine value (AV)	1.9 \pm 0.1a	2.4 \pm 0.1a	2.6 \pm 0.1a	2.3 \pm 0.2a	2.4 \pm 0.2a	2.8 \pm 0.1a
Induction time (h)	5.7 \pm 0.1a	3.6 \pm 0.1b	3.5 \pm 0.1b	3.4 \pm 0.2b	3.2 \pm 0.1b	2.7 \pm 0.2c

n.d., not detectable; numbers with letters in common in each row are not significantly different ($\alpha = 0.05$).

The attribute “oxidized” was one of the major distinguishing sensory attributes. The present study focused on the rancid perception, but differentiated the RO samples in a similar way.

Looking at the amount of the quantified target compounds and linking these with their odor threshold values in an oil matrix reported by Rychlik *et al.* [18], only E,Z-2,4-decadienal and propanal exceeded the odor threshold values (4 and 9.4 $\mu\text{g/L}$, respectively). All other quantified compounds remained below their odor threshold values and therefore were not perceived by the panelists during the sensory testing. However, since both compounds were detected in RO and HORO samples (unstressed and in thermally stressed samples), it may be assumed that the discrimination of the oil samples by the sensory panel was not only based on E,Z-2,4-decadienal and propanal, but also on other additional substances not quantified in the present study. Likewise, synergistic effects of volatile compound below their odor threshold should be kept in mind, as they can have a strong influence on the perceived sensory impression when they are analyzed in a mixture [31].

To further investigate the relevance of individual volatile compounds on the flavor of oxidized edible oil samples the application of additional flavor chemistry methods like GC-olfactometry is warranted.

3.4 Non-volatile compounds

The fatty acid composition, PVs, AVs, and the induction times of the RO samples were shown in Table 6.

As expected, HORO showed a significantly higher (about three times as much) induction time in all oil samples compared to RO (Table 6). Results of the induction time measurement showed slightly lower values for the unstressed samples compared to induction times reported elsewhere. Reported induction times in RO ranged between 3.4 and 4.1 h [32]. In HORO, induction times were reported between 6.7 and 7.3 h [8, 9]. Significant differences were detected between the induction times of the oil samples from day 0 and day 2 in both oil varieties (Table 6). The distinction of the samples after two days of storage by means of induction time was very fast compared to the analysis of volatile components and sensory analysis (after 12 and 14 days, respectively). However, changes in the induction time not necessarily indicate a change of the organoleptic properties of an oil sample [33, 34].

PV did not change significantly until day 8 in RO and day 14 in HORO, respectively. HORO showed significantly lower PV values than RO, confirming its higher oxidative stability. PV development was comparable with data from Shen *et al.* (2001) and Broadbent and Pike (2003) who stored canola oil for several days at 60°C [12, 35]. Differentiation of the RO and HORO samples based on the PV was similar to the differentiation based on the volatile

compound composition and was also consistent with the data of the sensory analysis.

AV increased from day 14 onwards only slightly at a level of about 0.7 (Table 6). In HORO, the AV increased slightly and remained constant at a level of about 2.5. Differentiation of the oil samples with different oxidative properties was not achieved by the measurement of the AV (Table 6). Measurement of the fatty acid composition revealed no significant changes during the accelerated storage test (Table 6).

Overall, the PV, AV, and induction time measurement results indicated a higher oxidative stability of the HORO.

4 Conclusions

HS-SPME-GC in combination with multivariate statistical methods was suitable for differentiating RO and HORO samples. Propanal, E,E-2,4-hexadienal, and E-2-heptenal differentiated RO samples, and 3-octanone and octanal were particularly suitable to differentiate HORO samples of different oxidative properties. Therefore, these volatile compounds are potentially useful as lipid oxidation markers. Results of the sensory analysis and traditional oil quality parameters complemented the results of the volatile compound analysis in order to assess the oil quality of RO samples.

We would like to thank all the members of the sensory panel of HAW Hamburg who participated in the sensory analyses and for their valuable discussion of the sensory data. Financial support was provided by the Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft e. V., Essen, Germany.

The authors have declared no conflict of interest.

References

- [1] Grosch, W., in: Morton, I. D., Macleod, A. J. (Eds.), *Food Flavours Part A. Introduction*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands 1982, p. 340.
- [2] Mildner-Szkudlarz, S., Jeleń, H. H., Zawirska-Wojtasiak, R., Wasowicz, E., Application of headspace-solid phase micro-extraction and multivariate analysis for plant oils differentiation. *Food Chem.* 2003, 83, 515–522.
- [3] Katsuka, I., Shimizu, M., Yamaguchi, T., Nakajima, Y., Emission of volatile aldehydes from DAG-rich and TAG-rich oils with different degrees of unsaturation during deep-frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008, 85, 513–519.
- [4] Frankel, E. N., in: Min, D. B., Smouse, T. H. (Eds.), *Flavor Chemistry of Fats and Oils*, AOCS press, Champaign, USA 1985, p. 32.
- [5] Tabee, E., Azadmard-Damirchi, S., Jägerstad, M., Dutta, P. C., Effect of α -tocopherol on oxidative stability and phyto-sterol oxidation during heating in some regular and high-oleic vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008, 85, 857–867.
- [6] Gillingham, L. G., Gustafson, J. A., Han, S.-Y., Jassal, D. S., Jones, P. J. H., High-oleic rapeseed (canola) and flaxseed

- modulate serum lipids and inflammatory biomarkers in hypercholesterolaemic subjects. *Br. J. Nutr.* 2011, 115, 417–427.
- [7] Merrill, L. I., Pike, O. A., Ogden, L. V., Dunn, M. L., Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008, 85, 771–776.
- [8] Matthäus, B., Utilization of high-oleic rapeseed oil for deep-fat frying of French fries compared to other commonly used edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006, 108, 200–211.
- [9] Matthäus, B., Haase, N. U., Unbehend, G., Chemical and sensory characteristics of products fried in high-oleic, low-linolenic rapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2009, 86, 799–808.
- [10] Barth, C. A., Nutritional value of rapeseed oil and its high oleic/low linolenic variety a call for differentiation. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2009, 111, 953–956.
- [11] Warner, K., Frankel, E. N., Flavor stability of soybean oil based on induction periods for the formation of volatile compounds by gas chromatography. *J. Am. Oil Soc.* 1985, 62, 100–103.
- [12] Shen, N., Moizuddin, S., Wilson, L., Duvick, S. et al., Relationship of electronic nose analysis and sensory evaluation of vegetable oils during storage. *J. Am. Oil Soc.* 2001, 78, 937–940.
- [13] Jeleń, H. H., Obuchowska, M., Zawirska-Wojtasiak, R., Wasowicz, E., Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 2360–2367.
- [14] McLafferty, F., *Wiley Registry of Mass Spectral Data*, 7th Edn., Wiley, New York, USA 2000.
- [15] Stein, S. E., Retention Indices, in: Lindstrom, P. J., Mallard, W. G., (Eds.), *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg/MD, 20899, <http://webbook.nist.gov> (accessed Jan. 2010).
- [16] Amore, J. E., Hautala, E., Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* 1983, 3, 272–290.
- [17] Devos, M., van Gemert, L. J., Patte, F., Rouault, J., *Standardized Human Olfactory Thresholds*, Oxford University Press, New York, USA 1990.
- [18] Rychlik, M., Schieberle, P., Grosch, W., *Compilation of Odour Thresholds, Odour Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants*, Institut für Lebensmittelchemie-Technische Universität, München, München, Germany 1998.
- [19] van Gemert, L. J., Nettenbreijer, A. H., *Compilation of Odour Threshold Values in Air and Water*, National Institute for Water Supply, Voorburg, Central Institute for Nutrition and Food, Research, Zeist, The Netherlands 1997.
- [20] Petersen, K. D., Kleeberg, K. K., Jahreis, G., Fritsche, J., Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2012, 63, 160–169.
- [21] Jeleń, H. H., Mildner-Szkudlarz, S., Jasinska, I., Wasowicz, E., A headspace-SPME-MS method for monitoring rapeseed oil autoxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2007, 84, 509–517.
- [22] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften, *German Standard Methods for the Analysis of Fats and Other Lipids*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Germany 1998.
- [23] Aprea, E., Biasioli, F., Sani, G., Cantini, C. et al., Proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) headspace analysis for rapid detection of oxidative alteration of olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 7635–7640.
- [24] DIN EN ISO 10399, *Sensory Analysis – Methodology – Duo-trio test (ISO 10399:2004)*, German version EN ISO 10399: 2010, Beuth Verlag, Berlin, Germany 2010.
- [25] DIN EN ISO 5495, *Sensory Analysis – Methodology – Paired comparison test (ISO 5495:2005 and ISO 5405:2005/Cor 1:2006)*, German version EN ISO 5495:2007, Beuth Verlag, Berlin, Germany 2007.
- [26] Grosch, W., in: Chan, H. W.-S. (Ed.), *Auoxidation of Unsaturated Lipids* Academic Press Inc, London, United Kingdom 1987.
- [27] Snyder, J. M., Frankel, E. N., Selke, E., Capillary gas chromatographic analyses of headspace volatiles from vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985, 62, 1675–1679.
- [28] Ullrich, F., Grosch, W., Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1987, 184, 277–282.
- [29] van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Jansen, F. J. H. M., Aroma profiles of vegetable oils varying in fatty acid composition vs. concentration of primary and secondary lipid oxidation products. *Nahrung* 2000, 44, 318–322.
- [30] Malcolmson, L. J., Vaisey-Genser, M., *Canola Oil: Performance Properties Of Canola Oil*, Canola Council of Canada 2008. http://www.canolacouncil.org/oil_tech.aspx (accessed 31.01.2012).
- [31] Ryan, D., Prenzler, P. D., Saliba, A. J., Scollary, G. R., The significance of low impact odorants in global odour perception. *Trends Food Sci. Technol.* 2008, 19, 383–389.
- [32] Anwar, F., Bhangar, M. I., Kazi, T. G., Relationship between rancimat and active oxygen method values at varying temperatures for several oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003, 80, 151–155.
- [33] Gray, J. I., in: Min, D. B., Smouse, T. H. (Eds.), *Flavor Chemistry of Fats and Oils*, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1985.
- [34] Malcolmson, L. J., Vaisey-Genser, M., Przybylski, R., Eskin, N. A. M., Sensory stability of canola oil: Present status and shelf life studies. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 435–440.
- [35] Broadbent, C. J., Pike, O. A., Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003, 80, 59–63.

3.3 Paper III: Chemical and sensory assessment of deep-frying media alternatives for the processing of French fries. Katharina Domitila Petersen, Gerhard Jahreis, Mechthild Busch-Stockfisch, Jan Fritsche. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2013, 115, 935-945.

Ziel der Studie war es, flüchtige Komponenten als Markersubstanzen zu finden zur Beschreibung des Verderbs von Speiseölen während des Frittierens von Pommes frites. Zusätzlich wurden der sensorische Eindruck (Geruch und Geschmack) untersucht und mit den Ergebnissen der Analyse der flüchtigen Komponenten verglichen. In einem Frittierversuch über 32 Stunden wurden fünf verschiedene Frittermedien hinsichtlich ihres oxidativen Status mittels des Gehalts an polaren Komponenten, dem Gehalt polymerisierter Triglyceride, der Peroxidzahl, der Anisidinzahl sowie der Fettsäurezusammensetzung. Zusätzlich wurden die durch die thermische Belastung entstehenden flüchtigen Komponenten mittels HS-GC/MS-Methoden untersucht. Zur Identifizierung von empfindlichen flüchtigen Lipidoxidationsindikatoren, welche eine Differenzierung der unterschiedlichen Frittiermedien schon nach 3 Stunden Frittierzeit ermöglichten, wurden multivariater statistischer Methoden eingesetzt. E,E-2,4-Decadienal und Heptanal erwiesen sich als am geeignetsten zur Differenzierung der Proben anhand ihres oxidativen Status, wohingegen die Analyseergebnisse von E,E-2,4-Heptadienal und E-2-Decenal gut mit bekannten Lipidoxidationsparameter wie dem Gehalt an polaren Komponenten oder dem Gehalt an polymerisierten Triglyceriden korrelierten. Zusätzlich zu den chemischen Untersuchungen der Frittiermedien wurden auch die hergestellten Pommes frites hinsichtlich Geruch und Geschmack mittels moderner wissenschaftliche sensorischer Methoden (balanced incomplete block design) bewertet. Pommes frites, welche in konventionellen Sonnenblumen- und Rapsöl hergestellt wurden, konnten früher von Pommes frites aus frischen Öl unterschieden werden als diejenigen, welche in high-oleic Speiseölen hergestellt worden sind. Der sensorische Eindruck der Pommes frites, welche in high-oleic Sonnenblumenöl hergestellt wurden, wurde als vergleichbar zu denjenigen empfunden, welche in Palmolein frittiert wurden. Die high-oleic Speiseöle, insbesondere das high-oleic Sonnenblumenöl, stellen ein alternatives Frittiermedium zur Produktion von Pommes frites mit geringem Gehalt an trans- und gesättigten Fettsäuren dar.

Eigenanteil am Manuskript:

- | | |
|--|------|
| - Experimenteller Versuchsaufbau | 90% |
| - Durchführung der Frittierversuche | 100% |
| - Durchführung und Auswertung der chemischen und sensorischen Analysen | 90% |
| - Verfassen des Manuskriptes | 90% |

Research Article

Chemical and sensory assessment of deep-frying oil alternatives for the processing of French fries

Katharina Domitila Petersen¹, Gerhard Jahreis², Mechthild Busch-Stockfisch¹ and Jan Fritsche¹¹ Faculty of Life Sciences/Food Science, Hamburg University of Applied Sciences, Hamburg, Germany² Faculty of Biology and Pharmacy, Department of Nutritional Physiology, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institute of Nutrition, Jena, Germany

The aim of the study was to evaluate volatile compounds as marker compounds for the edible oil deterioration during the production of deep-fried French fries. Additionally the sensory characteristics (taste and smell) were assessed and results were compared with the results of the volatile compound analysis. A 32-h deep-frying experiment was performed and different frying oils, namely sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HOSF), rapeseed oil (RO), high-oleic rapeseed oil (HORO), and palm olein, were subsequently analyzed for their oxidative properties by the determination of their total polar material (TPM), polymerized triglycerides (PTG), peroxide value, anisidine value, as well as the fatty acid composition. In addition, analysis of the volatile compounds derived from the thermal degradation of the frying oils was performed by means of headspace-GC/MS techniques (HS-SPME-GC/MS and DHS-GC/MS). Multivariate statistical methods (principal component analysis with VARIMAX rotation) were applied to identify sensitive volatile lipid degradation indicators, enabling a differentiation of the various frying oils of different degrees of lipid oxidation just after 3 h of deep-frying. E,E-2,4-decadienal and heptanal showed the greatest ability to differentiate between samples of various oxidative states, whereas E,E-2,4-heptadienal and E-2-decenal showed a reasonable correlation with well-known lipid oxidation parameters, e.g., values for PTG or TPM. In addition to the chemical evaluation of the frying oils, the produced French fries were evaluated in terms of their taste and smell by an advanced scientific sensory method (balanced incomplete block design). French fries produced in conventional vegetable oils (SF and RO) were differentiated earlier from those prepared in fresh reference oil compared to HOSF and HORO. The perception of the French fries prepared in HOSF was comparable to those prepared in palm olein. Therefore, high-oleic vegetable oils, especially high-oleic SF, provide a frying oils alternative for the production of deep-fried French fries, delivering low proportions of trans and saturated fatty acids.

Practical applications: The combination of volatile compound analysis by headspace-GC/MS techniques with multivariate statistical methods is a sensitive tool to detect quality changes in deep-frying oils at an early stage of lipid deterioration. Evolved volatile marker compounds, e.g., E,E-2,4-heptadienal and heptanal correlated reasonably with quality parameters for the assessment of the thermal stability of frying oils, e.g., content of TPM polymerized triglycerides. Comprehensive scientific sensory evaluations of frying oils revealed high-oleic edible oils as promising frying oil alternatives for the processing of French fries providing low proportions of trans fatty acids and saturated fatty acids.

Keywords: Deep-fat frying / French fries / Frying oils / Sensory analysis / Volatile compounds

Received: November 8, 2012 / Revised: February 26, 2013 / Accepted: March 22, 2013

DOI: 10.1002/ejlt.201200375



Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web-site.

Correspondence: Prof. Jan Fritsche, Faculty of Life Sciences/Food Science, Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Lohbrügger Kirchstraße 65, D-21033 Hamburg, Germany

E-mail: jan.fritsche@haw-hamburg.de

Fax: (+49) 40 42875 6139

4-hydroxy-E-2-nonenal; **HORO**, high-oleic rapeseed oil; **HOSF**, high-oleic sunflower oil; **HS-SPME**, headspace solid-phase microextraction; **LOD**, limit of detection; **LOQ**, limit of quantification; **PCA**, principal component analysis; **PO**, palm olein; **PTG**, polymerized triglyceride; **PV**, peroxide value; **r**, coefficient of determination; **RO**, rapeseed oil; **SF**, sunflower oil; **TPM**, total polar material

Abbreviations: **AV**, anisidine value; **BIB**, balanced incomplete block; **DHS**, dynamic headspace sampling; **FAME**, fatty acid methyl ester; **4-HNE**,

1 Introduction

Deep-frying is one of the oldest food preparation methods available and is still very popular around the world due to the unique sensory characteristics of the processed food products [1, 2]. During deep-frying, among other thermoxidative and hydrolytic reactions take place resulting in quality deterioration of the deep-frying oil [3]. Therefore, oxidative stability of the deep-frying medium is a critical criterion for the selection of the frying oils [4]. For a couple of years, new plant oil varieties (e.g., rapeseed and sunflower) are commercially available that contain high contents of monounsaturated fatty acids (oleic acid). Thus, these oils are less prone to oxidation, comprise a comparably low content of saturated fatty acids and trans fatty acids (TFA) and may, therefore, be an interesting deep-fat frying fat alternative to produce healthier fried foods. Matthäus [5] and Matthäus *et al.* [2] evaluated high-oleic rapeseed oil (HORO) for the preparation of French fries, doughnuts, and potato crisps. Comparison of the oil and the deep-fried products with results of other vegetable oils revealed good frying stability of the oils as well as good storage stability and sensory advantages of the deep-fried products [2, 5]. Warner and Knowlton [6] investigated the frying quality and the oxidative stability of conventional and high-oleic corn oils and also reported higher frying and oxidative stability of the high-oleic oil varieties.

The use of frying oils with high levels of unsaturated fatty acids, especially polyunsaturated fatty acids, has become of concern for health administrations and for consumers, especially as some volatile compounds formed during deep-frying (e.g., α,β -unsaturated aldehydes) may impair the nutritional value of oils [3, 7]. Therefore, the analysis of volatile compounds may assist in assessing the quality of deep-frying oils. However, quality assessment of deep-frying oils is usually conducted by the analysis of total polar material (TPM) and polymerized triglycerides (PTG). For these values, maximum levels are recommended of 24% TPM and 12% PTG [8]. In addition, sensory evaluation is generally required to measure quality changes of vegetable oils and deep-fried products [2, 5, 6]. Some specific volatile substances produced during frying play a major role on the sensory impression due to their aroma activity. This also accounted for the analysis of volatiles from deep-frying oils as quality markers.

The aim of the present study was to assess the suitability of volatile compounds derived from various deep-frying oils as indicators for detecting changes of the oxidative properties of these frying oils. In addition to the analysis of the volatile compounds, the sensory characteristics, namely taste and smell, of produced French fries were evaluated concerning the oxidative stability of the frying oils in comparison to the chemical quality parameter assessment.

2 Materials and methods

Frying oils and French fries: sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HOSF), rapeseed oil (RO), HORO, and palm olein (PO) were provided by Cargill (Cargill, Hamburg, Germany). The fatty acid composition of the oils was given in Table S2 in Supporting Information. Pre-fried frozen French fries with a length of 6–8 cm and a cross section of 0.8 cm \times 0.8 cm were used in the study. They were stored at -20°C before use.

2.1 Deep-frying procedure

Three replications of 36-h deep-frying trials were conducted, using five oil types per trial. Oils (1.5 L) were placed in each of the five temperature-regulated fryers (model 58615, Unold, Hockenheim, Germany). The oils were heated to $170 \pm 2^{\circ}\text{C}$ and kept at this temperature for 12 h on 3 consecutive days. French fries were fried for 4 min in each oil with a portion of 175 g after 3, 6, 8, and 12 h of heating each day. Oil samples were collected after every frying and kept at -20°C until further chemical and physical analysis. Oils were not replenished during the frying trial.

2.2 Chemical analyses

2.2.1 PTG

For measurement of PTG of the frying oils samples, gel permeation chromatography (GPC) was carried out according to DGF-standard method C-III 3c (10) [9].

2.2.2 TPM

The determination of the TPM was carried out according to DGF-standard method C-III 3c (06) [9].

2.2.3 Peroxide value (PV)

The PV was measured according to DGF-standard method C-VI 6a (05) [9].

2.2.4 Anisidine value (AV)

The AV was analyzed according to DGF-standard method C-VI 6c (05) [9].

2.2.5 Fatty acid methyl ester (FAME)

Fatty acid compositions of the oils were established by gas chromatographic analysis of the FAME according to DGF-standard method C-VI 11 d (98) and DGF-standard method C-VI 10 a (00) and as reported previously [9, 10].

2.2.6 Volatile compounds

Composition of the volatile compounds was determined using headspace-solid-phase microextraction GC (HS-SPME-GC) as reported previously [10]. Extraction of the volatile compounds was achieved by means of a 1 cm CAR/DVB/PDMS-fiber (Sigma-Aldrich, Bellfonte, USA) and took place at 40°C for 90 min. Desorption time in the GC injection port was 5 min at 270°C.

The HS-SPME-GC method was validated by a triplicate measurement of the calibration standards. Out of this, the coefficient of correlation (r), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), recovery rate, as well as the linear working range, were determined. Calibration curves were carried out in duplicate. LOD ranged from 0.03 µg/mL in octanal, 3-octanone, and 2-decanone to 47.2 µg/mL in E,E-2,4-decadienal. LOQ ranged from 0.08 µg/mL in 3-octanone and 2-decanone to 115.96 µg/mL in E,E-2,4-decadienal. Calibration curves were prepared from 0.02 to 120 µg/mL. Linearity of these curves was characterized by r values from 0.978 (1-octen-3-ol) to 0.995 (hexanal and E,E-2,4-hexadienal). For more method validation details see Table S3 in Supporting Information.

2.2.7 4-Hydroxy-2-(E)-nonenal (4-HNE)

4-HNE was determined using dynamic headspace sampling coupled with GC-MS (DHS-GC-MS). The oils were weighed to 5 g and put into 10 mL glass headspace vials. Sample extraction and introduction were fully automated using a GERSTEL MPS-2 autosampler configured for auto-DHS injection, which was operated from the GERSTEL MAESTRO software Ver. 3.2. A GERSTEL thermal desorption unit (TDU) was used for thermal desorption of the adsorbent-filled traps in conjunction with the auto-DHS module. After each oil had incubated in the sample bottle for 5 min at 120°C, dynamic sampling was performed by connecting a tube to the outlet of the sample bottle and applying a flow of nitrogen at 50 mL min⁻¹ for 30 min. Concentration tubes packed with 2,6-diphenylene-oxide polymer resin (Tenax TA 60/80, average pore size 200 nm) were purchased from Gerstel (Mülheim an der Ruhr, Germany). The desorption of the trapped volatile compounds was carried out for 15 min using a Gerstel thermal desorption unit-2 thermal desorption unit mounted on top of the CIS-3 PTV injector. For all experiments, desorption was in split mode (split ratio 1:10) using helium at a flow rate of 15 mL/min. The thermal desorption unit-2 was programmed from 40 to 300°C at 720°C/min with a final time of 5 min. The PTV injector was cooled to -150°C with liquid nitrogen. When the desorption was completed, the PTV was heated from -150 to 270°C at 12°C/s. All analyzes were performed on an Agilent 6890 GC system, coupled to an Agilent MSD 5973 quadrupole mass spectrometer. Compounds were separated by using a capillary column

(VF-624ms, 30 m in length, 320 µm inner diameter, 1.8 µm film thickness, Varian, Lake Forest, USA). The carrier gas was helium with a flow rate of 1.5 mL/min. The pulsed split mode was used with a pulse pressure of 0.69 bar and a pulse time of 1 min. The split flow was 14.9 mL/min and the split ratio was 1:10. The injector temperature was set as 270°C. The oven temperature program was the following: 60°C (1 min) then 5°C min⁻¹ to 90°C and 30°C min⁻¹ to 240°C (5 min). The quadrupole temperature, transfer line temperature, and MS source temperature were 150, 150, and 230°C, respectively. Ions with masses of 86, 99, and 127 were selected for the determination and confirmation of 4-HNE. A calibration curve (1–65 µg/mL) was prepared in SF with an authentic 4-HNE standard (Calbiochem® Merck, Darmstadt, Germany). For more calibration data, see Fig. 5.

2.3 Physical analyses

2.3.1 TextureAnalyzer

A TA-XT plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Godalming, UK) was used for force/displacement measurement with a 5 kg load cell and a stainless steel cylindrical probe (2 mm diameter). The samples were placed on the center of the platform with a circular probe insert. The test settings were: test speed 3 mm/s, trigger force 5 g, distance 15 mm (in order to completely pierce through the sample). The data acquisition rate was 500 points per second. Ten replications on French fries were performed from each frying medium immediately after deep-frying.

2.3.2 Colorimeter

French fry color was measured using a Chromo Meter CR-300 (Minolta, Ahrensburg, Germany) using the CIE Lab L^* , a^* , and b^* color scale. Triplicate readings were carried out at RT on three different locations from each French fry: the center point and both ends, and the mean value was recorded. Total color change was calculated by:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

where ΔL^* was the difference of L^* values, Δa^* was the difference of a^* values, and Δb^* was the difference of b^* values.

2.4 Statistical analyses

Reported data of the chemical and physical analyzes were obtained from duplicate measurements of each sample and was expressed in terms of the mean and SD. Significant differences were determined using ANOVA in combination with a Bonferroni test with a significance level of $\alpha = 0.05$. The data was subjected to a principal component analysis (PCA) combined with VARIMAX rotation. The XLSTAT software (version 2010.2.01, Addinsoft Deutschland,

Andernach, Germany) was applied for the ANOVA, linear regression analysis, and PCA with VARIMAX rotation.

2.5 Sensory analyses

Freshly prepared French fries (two pieces per frying oils) were presented to panelists in white plastic cups coded with three-digit random numbers on a tray. Water and apple slices were provided to the panelists to use during the test to minimize any residual effect between samples. Panelists were asked to rank the provided samples immediately upon reception first in terms of crispiness and color and with a 10 min break to rank the samples in terms of taste.

A balanced incomplete block design (BIB) described by ISO 29842:2011 was used [11]. By applying a BIB design, panelists were not overstrained by too many samples; each assessor evaluated only a subset of the total number of samples.

Statistical analyses of the BIB design were performed according to the ISO standard [11].

Two different BIB designs were established to investigate (i) which of the French fries samples appeared to be significantly different from those French fries prepared in

the fresh reference oil and (ii) which of the French fries samples appeared to be the freshest, brightest, and crispiest among the samples prepared in the different frying oils after a defined heating time. For the first task, a three-out-of-six BIB design was established. Each of the ten trained panelists received three French fry samples from each of the total six samples French fries prepared in five frying oils plus fresh reference oil. Each frying oils was evaluated ten times. Sensory evaluations were performed after 3, 15, and 27 h of heating. Fresh SF was used as the reference oil.

For the second task, a three-out-of-five BIB design was established. Each panelist received three of the five different French fries samples. Each frying oils was evaluated 12 times. Sensory evaluations were performed by ten trained panelists after 3, 8, 15, 20, 27, and 32 h of heating.

3 Results and discussion

The oxidative properties of the deep-frying oils were described using traditional oil quality indicators such as TPM, PTG, PV, and AV (Fig. 1 and Table S1 in Supporting Information). Fatty acid compositions of the frying oils were

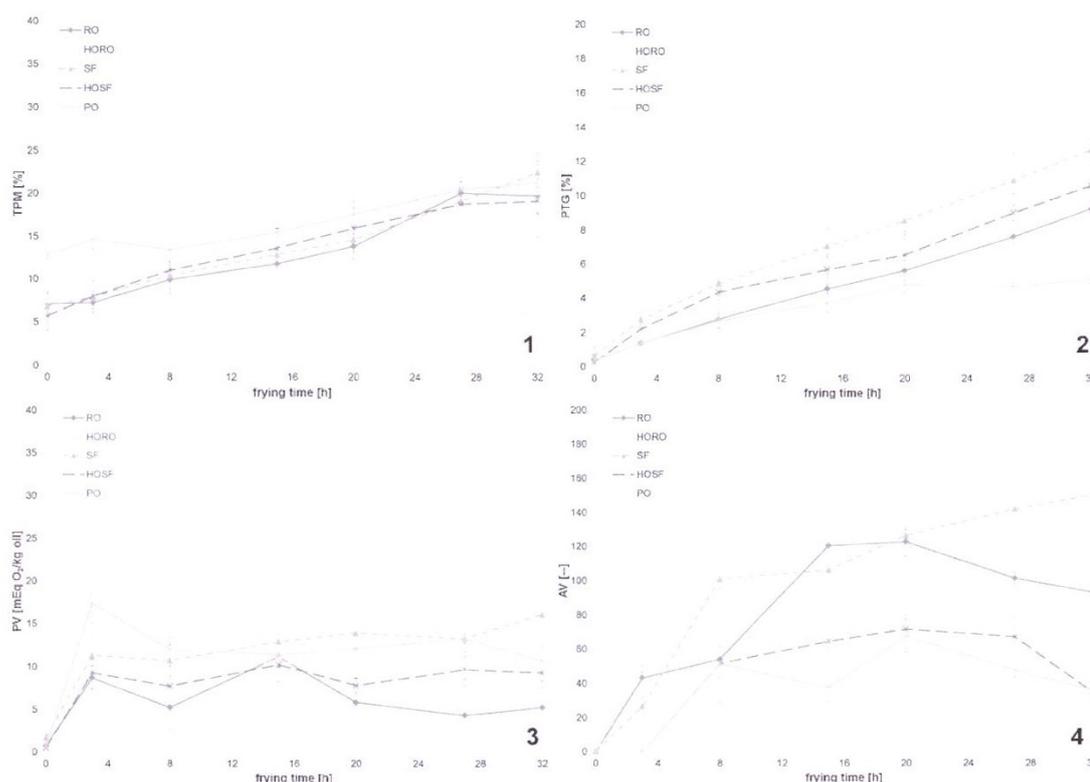


Figure 1. Contents of TPM [%], PTG [%], PV [meq O₂/kg], and AV [-] of RO, HORO, SF, HOSF and PO after 0–32 h of heating at 170°C; values are expressed as mean ± SD.

shown in Table S2 in Supporting Information. Measurement of the fatty acid composition of the frying oils revealed a significant decrease of linolenic acid in the RO varieties during the deep-frying trial (from 7.6% to 5.9% in RO and from 3.3% to 2.4% in HORO). In all frying oils, claidic acid (C18:1 trans 9) was not detected in fresh oils, but in the used samples in very low amounts (0.1%; from 0.1% FAME to 0.3% FAME). The analysis of texture and color for the produced French fries indicated no significant differences between the samples (data not shown).

As expected, the TPM, PTG, PV, and AV values increased with prolonged frying time. None of the frying oils samples exceeded the TPM guidance value of 24% [8]. Only TPM values of the PO samples from 0 and 3 h of heating were statistically different compared to the other frying oils samples. PO samples showed higher TPM values compared to the other frying oils at this time (Fig. 1). The elevated TPM values for PO from 0 and 3 h of heating might be due to the composition of PO. PO is rich in diacylglycerols, which also contribute to the measured polar material, even when the oils are not heated [12]. Reported TPM values for fresh PO ranged between 6.1 and 10.75% [13, 14]. Matthäus [5] performed a frying study at 175°C with 72 h of heating using HORO, HOSF, and palm olein. Due to a replenishment of

the used oil, the reported values were lower than those of the present study without oil replenishment.

The PTG guidance value of 12% [8] was only slightly exceeded by the SF sample after 32 h of heating. For all measurements, SF samples revealed higher PTG values compared to HOSF. However, PTG values for the RO samples were lower than the values from the high-oleic variety. PO samples had the lowest PTG values at all sampling times (Fig. 1). It should be noted that the consumption of oxidized frying oil may induce glucose intolerance in rodents [15, 16]. Particularly oxidized fatty acid monomers can be easily absorbed by the body and were associated with the development of cardiovascular diseases and various types of cancer [17, 18].

AV values of the conventional oil varieties exceeded the values from the high-oleic varieties and of the PO samples.

3.1 Volatile compounds

The contents of alkanals, 2-alkenals, 2,4-alkadienals, alcohols, and ketones derived from deep-frying trials with RO, HORO, SF, HOSF, and PO were shown in Fig. 2. Detailed information on contents and validation parameters of individual volatile lipid oxidation products were provided in Table S3 in Supporting Information. In all frying oils,

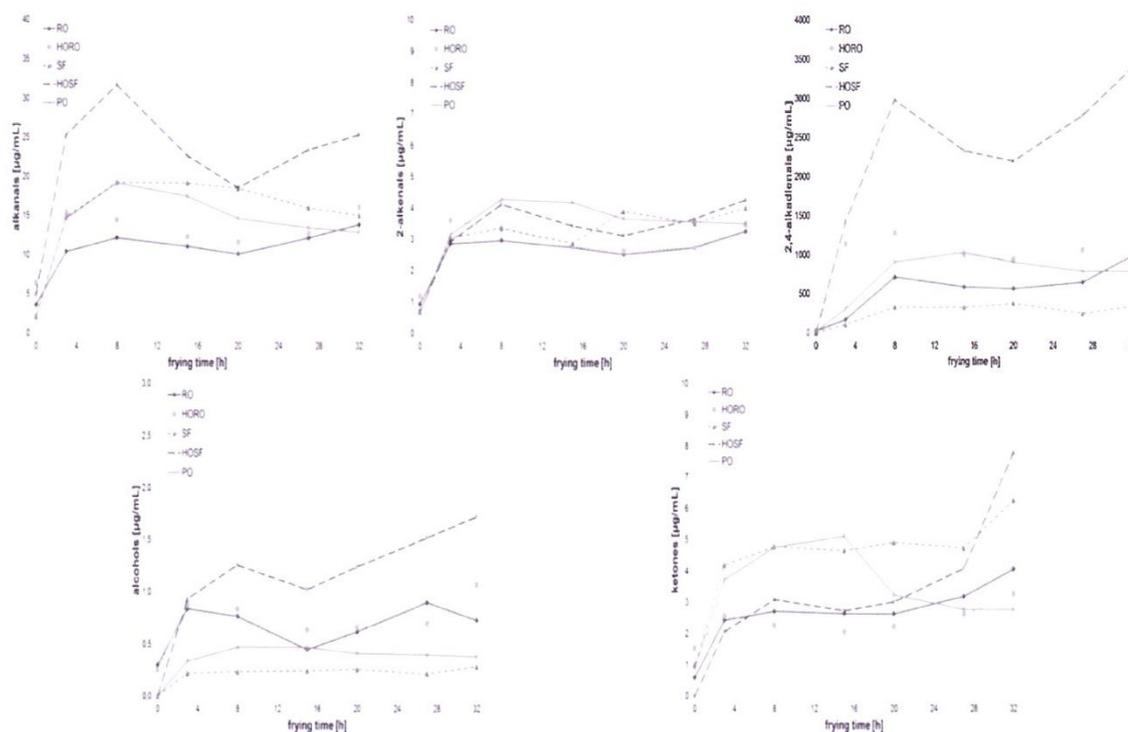


Figure 2. Content of alkanals, 2-alkenals, 2,4-alkadienals, alcohols, and ketones of RO, HORO, SF, HOSF and PO after 0–32 h of heating at 170°C as mean \pm SD [$\mu\text{g}/\text{mL}$ oil]; for data for statistical differences see Table S3 in Supporting Information.

E,E-2,4-heptadienal and E,E-2,4-decadienal were the predominant volatile compounds (Table S3 in Supporting Information). The content of hexanal, nonanal, E-2-octenal, E-2-decenal, 1-octen-3-ol, and 3-octanone increased initially and until 32 h of heating, whereas the content of heptanal, octanal, E-2-heptenal, and 2-decanone increased until 8 h of heating and remained at a constant level until the end of the deep-frying experiment (Table S3 in Supporting Information). These findings were in accordance with results reported by Guillen and Uriarte [7], who described E,E-2,4-decadienal and E,E-2,4-heptadienal as the predominant volatile compounds derived from SF heated at 190°C for 20 h. Hexanal, nonanal, and E-2-octenal were also reported as the main volatile compounds [7].

The decanal content was below the detection limit in the SF samples and was also below the LOD in the RO samples until 27 h of heating, but was present in the heated high-oleic varieties as well as in PO. Decanal results mainly from the 8-monohydroperoxide of oleate, which is formed during the autoxidation of oleic acid [19]. According to Grosch [19], the β -scission of the 8-monohydroperoxide oleate yielded an alkene radical, which, in combination with a hydroxy radical, transforms into the enol form. This 1-enol tautomerizes into the corresponding aldehyde, to decanal in this case [19]. Decanal amounts corresponded well with the oleic acid content of the frying oils. The content of oleic acid in SF was much lower (about 32%) in comparison to the other deep-frying oils (in HOSF about 84%, in RO about 63%, in HORO about 76%, and in PO about 40%) and might explain the very low level of decanal in these samples. E,E-2,4-nonadienal was not detected in RO, SF, and PO, however, was present in the heated high-oleic varieties (after 27 h in HORO and after 8 h in HOSF; Table S3 in Supporting Information). Aladedunye and Przybylski [20] investigated the frying performance of purified canola oil triacylglycerides (antioxidant stripped canola triglycerides) and measured, among other frying quality parameters, the volatile carbonyl compounds by HPLC using a dinitrophenylhydrazone derivatization. Among others, heptanal, 2-heptenal, and 2,4-heptadienal were reported as the main volatile carbonyl compounds derived from the purified canola oil triacylglycerides at 185°C [20]. The formation of C7 aldehydes may be explained by their formation pathway. For example, 2,4-heptadienal may originate from the β -scission of 12-monohydroperoxide linolenate. In addition, 2,4-heptadienal may originate from further oxidation of a 9-carbon triene radical derived from the 9-monohydroperoxide of linolenate [21]. Heptanal may originate from the 11-monohydroperoxide olein [22], which may explain the high amounts of heptanal in HOSF in the present study (Table S3 in Supporting Information). The formation pathway of 2-heptenal is still discussed. Nevertheless, it originates primarily from the autoxidation of linoleate [23]. Frankel [24] proposed the formation of 2-heptenal via the β -scission of the 12-monohydroperoxide linoleate, but this reaction pathway is favored during the photooxidation of

oils. Only traces of 2-heptenal were formed during autoxidation [24], so other formation pathways are assumable. Hexanal was determined as a major volatile oxidation product of trilinolein [25] and linolenic acid [23] at elevated temperatures (180–192°C). Nevertheless, this was not the case in the present study. Nawar [23] reported amounts of hexanal in deep-frying oils from commercial deep-frying applications (about 2 mg/kg oil after 12 wk) comparable to those of heptenal and octenal.

To find out which volatile compound had the strongest influence on the differentiation of the frying oils with differing oxidative properties, a PCA with subsequent VARIMAX rotation was performed (Fig. 3). By applying the orthogonal VARIMAX rotation, which maximizes the variance of the data on an extracted dimension, it was possible to determine the effect of individual volatile compounds on the overall sample differentiation. Dimension 1 was characterized by nonanal, E,E-2,4-decadienal, E,E-2,4-heptadienal, 1-octen-3-ol, and E-2-decenal. These five characterizing compounds distinguished the high-oleic rapeseed and high-oleic SF samples with different oxidative properties from the other frying oils (Fig. 3). The odor impression of the substances of dimension 1 was described as tallowy or deep-fried [26]. Dimension 2 was characterized by heptanal, E-2-heptenal, and 3-octanone and differentiated the SF samples from the other oils (Fig. 3). The odor impression of these compounds was described by Rychlik *et al.* [26] as fatty, almond-like, or herbaceous. The heated frying oils samples were clearly differentiated from the fresh ones, which were located close to each other and could not be distinguished by taking the formerly mentioned volatile compounds into account (Fig. 3). Differentiation between the used frying oils samples was already possible after 3 h of heating by the analysis of the volatile compounds. Furthermore, SF, HOSF, and HORO were accurately differentiated (Fig. 3). However, RO samples were not differentiated from PO samples.

In the present study, linear regression analysis of traditional frying oil degradation indicators, e.g. PV, AV, PTG, and TPM and the volatile compounds derived from the degradation of the frying oils during use was performed. Usually, volatile aroma active compounds were compared with sensory data instead of non-volatile quality parameters [27–30]. However, the observed strong correlation between PTG and TPM values with selected volatile compounds supported E,E-2,4-heptadienal, E-2-decenal, and 3-octanone as markers of lipid autoxidation in conventional and high-oleic sunflower and ROs (Fig. 4). For PO, only E,E-2,4-heptadienal and E-2-decenal correlated reasonably with the PTG values. Additionally to the mentioned compounds, hexanal showed reasonable correlations with the PTG values in all frying oils (Fig. 4), although hexanal was not a characterizing compound in the PCA and therefore not able to distinguish the frying oils from each other. TPM values showed comparable correlations with E,E-2,4-heptadienal, E-2-decenal, 3-octanone, and hexanal (Fig. S4 in

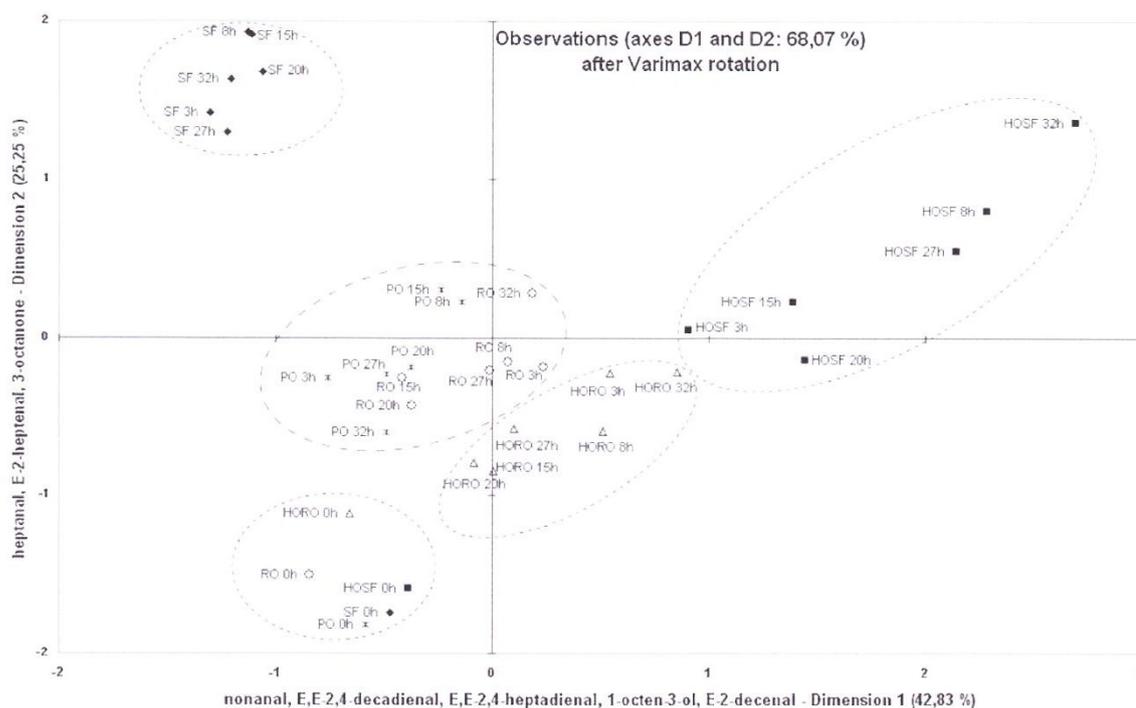


Figure 3. PCA plot of the volatile compound analysis data after VARIMAX rotation; axes represent the dimensions with their predominant variable; dots represent the scores of each sample relating to the displayed dimension and the labels display the oil variety well as hours of deep-frying at 170°C.

Supporting Information). Further studies are warranted to validate these observations in further edible oils.

In addition to the aroma-active aldehydes present in the deep-frying oils, also other non-aroma active volatile aldehydes, e.g., α,β -unsaturated aldehydes are of scientific interest. For example, 4-HNE is an oxygenated α,β -unsaturated aldehyde which is formed during the peroxidation of ω -6 polyunsaturated fatty acids [31, 32]. 4-HNE was associated with a number of diseases, including atherosclerosis, Alzheimer's diseases, cirrhosis, and various types of cancer [7, 33–35], and has been detected in a variety of food items, including fried foods [36]. In the present study, 4-HNE was detected in all used frying oils samples (Fig. 5). SF revealed the highest amount 71 $\mu\text{g/mL}$, whereas RO, HORO and PO revealed significant lower amounts of 4-HNE (Fig. 5). Moreover, until 20 h of deep-frying SF contained significant more 4-HNE compared than HOSF. RO and HORO showed similar 4-HNE contents during the entire deep-frying process. Until 20 h of deep-frying operation PO showed similar 4-HNE contents to those of HORO and HOSF. After 27 h of deep-frying, PO revealed the lowest content of 4-HNE of all investigated deep-frying oils (Fig. 5).

Similar 4-HNE contents in frying oils were reported by others [7, 37]. Seppanen and Csallany [37] demonstrated that 4-HNE content was incorporated in the fried food.

LaFond et al. [32] investigated the 4-HNE formation in a frying session design using a corn-soy oil blend with a linoleic acid content of 54.1%. They detected lower contents of 4-HNE (about 5 mg/kg) in the heated oil after 8 h of frying and explained the lower amounts of 4-HNE with different volume-to-surface-ratios in small-scale bench top frying experiments compared to pilot plant scale experiments [32]. Based on the currently available data it should be noted that the 4-HNE content of deep-fried foods is most likely affected by the applied frying temperature, composition of the frying oil (fatty acids, presence of antioxidative compounds), and applied analytical method for the determination of 4-HNE.

Taking into account an average fat content of French fries of approximately 23 g/100 g and an average daily intake of French fries of about 5 g/day (in Sweden and the Netherlands [38, 39]), the daily intake of 4-HNE from French fries would range between approximately 0.028 and 0.091 mg (equivalent to 260–850 kg of French fries consumption). For comparison, Esterbauer et al. (1991) reported a LD-50 level for 4-HNE of 68.6 mg/kg body weight in mice administered intraperitoneally [31]. Further studies are warranted to investigate the impact of specific minor lipid compounds on the formation of 4-HNE (and other oxygenated α,β -unsaturated aldehydes) especially at prolonged frying times.

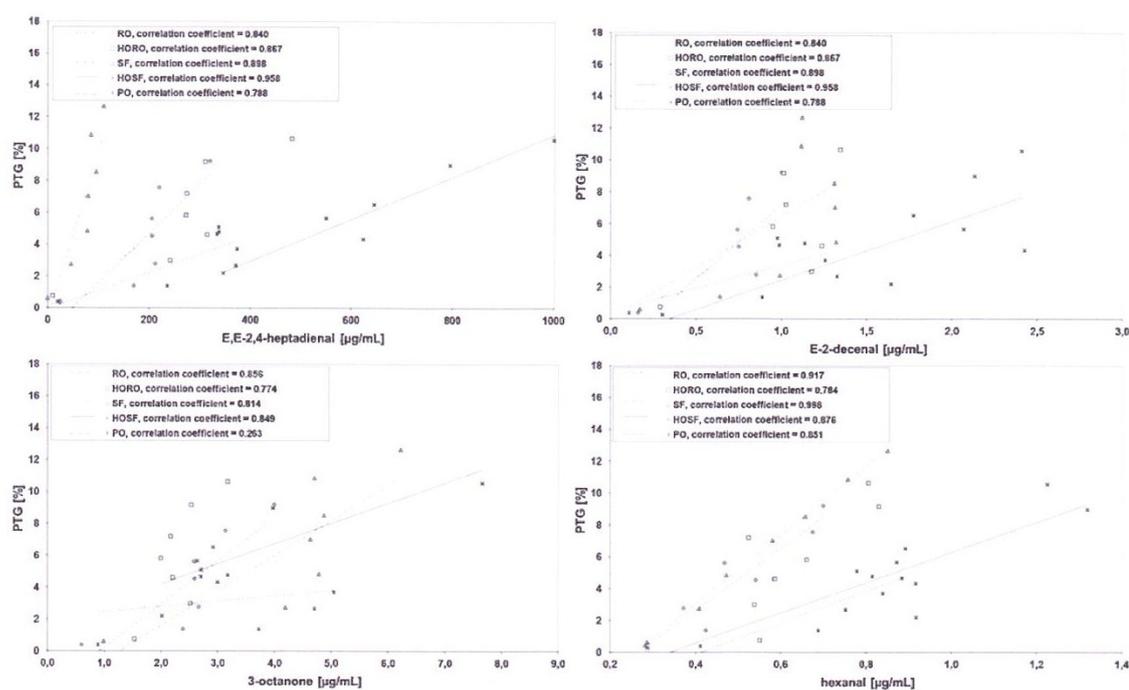


Figure 4. Linear regression analysis of selected volatile compounds (E,E-2,4-heptadienal (1), E-2-decenal (2), 3-octanone (3), hexanal (4)) and PTG values.

3.2 Sensory analyses

In addition to the amounts of aroma active volatiles, extensive sensory analyses were performed to assess the thermal stability and perceived freshness of the frying oils.

Sensory analysis of the French fries prepared in the different frying oils revealed no significant differences in terms of color and the crispiness. However, significant differences between the French fry samples in terms of taste were observed. The performed three-out-of-six BIB design revealed significant differences of the RO samples compared to the fresh reference oil (fresh SF) already after 3 h of heating (Table 1). HORO and SF were distinguished from the reference oil after 15 h of heating (Table 1). A significantly different taste of the French fries prepared in HOSF and PO was detected compared to the French fries prepared in the fresh reference oil only after 27 h of heating (Table 1). Compared to the analysis of the volatile compounds derived from the thermally induced lipid autoxidation of the frying oils, the differentiation of fresh reference oil from the used frying oils by sensory assessment was later notable. However, it should be kept in mind that the sensory impression of a sample depends not only on the presence and amount of the individual aroma active volatile compounds but also on their threshold values [41]. Additional to that, masking or synergistic effects should be kept in mind, as they could

have a strong influence on the perceived sensory impression of aroma active volatile compounds when analyzed in a mixture [41].

The three-out-of-five BIB design was applied to rank different frying oils among each other after a defined time of heating in terms of taste. In each test, the HOSF, SF, and PO sample were ranked best. Panelists perceived these French fries as the freshest provided sample (Table 2). On the contrary, RO and HORO samples were perceived less fresh.

Table 1. Results of the three-out-of-six BIB design for the differentiation of the taste of French fries prepared in fresh reference oil (REF), RO, HORO, SF, HOSF and PO after 3, 15, and 27 h of heating at 170°C

	RO	HORO	SF	HOSF	PO
REF (SF 0 h) vs. 3 h					
REF	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
REF (SF 0 h) vs. 15 h					
REF	**	*	*	n.s.	n.s.
REF (SF 0 h) vs. 27 h					
REF	**	*	*	*	**

n.s., no significant difference detected ($\alpha = 0.05$).

*Significant difference detected ($\alpha = 0.05$).

**Significant difference detected ($\alpha = 0.01$).

Table 2. Results of the three-out-of-five BIB design for the ranking of French fries prepared in RO, HORO, SF, HOSF, and PO with respect to fresh taste after 3–32 h of heating at 170°C (rank 1 = perceived as freshest sample; rank 5 = perceived as the least fresh sample)

Oil	3 h	8 h	15 h	20 h	27 h	32 h
RO	4	5	4	5	4	4
HORO	5	4	3	3	2	3
SF	2	3	1	2	4	1
HOSF	1	1	5	1	3	2
PO	3	2	2	4	1	2
1st rank	HOSF	HOSF	SF	HOSF	PO	SF

These results were in agreement with Matthäus [5], who compared French fries produced in HORO with other common edible oils for deep-fat frying. He reported that French fries prepared in high-oleic SF and palm olein showed better sensory evaluations (only a slight rancid and burnt aroma and a satisfactory taste) up to 42 h of frying at 175°C in contrast to those prepared in HORO [5]. Matthäus et al. [2] assessed the quality score (combination of the sensory rating (color, texture, taste, odor) of a sample) of potato crisps fried in different vegetable oils including HOSF, HORO, and palm olein. Potato crisps, both freshly produced and stored, prepared in high-oleic SF revealed better quality scores

compared to the other frying oils [2]. The good sensory evaluation of the French fries prepared in PO, SF, and HOSF may be explained by their fatty acid composition. It is known that edible oils with a high content of linolenic acid may develop a rancid off-flavor in frying applications [42, 43]. In the present study, very low amounts of linolenic acid were detected in SF, HOSF, and PO (Table S2 in Supporting Information). The content of linolenic acid in HORO was only about half as much as in conventional RO. Compounds formed from the autoxidation of monohydroperoxides linolenate are for example 2,4-heptadienal and 2-heptenal [19]. These volatile compounds were essential for the differentiation of the samples (Fig. 3). However, further frying trials are necessary with additional SF and RO samples to validate the presented data. Moreover, the contribution of specific aroma-active marker compounds to the overall flavor impression of a frying oil should further be investigated. For this purpose, the application of GC-olfactometry is warranted and is currently under investigation in our laboratory.

4 Conclusion

E,E-2,4-heptadienal and E-2-decenal were regarded as suitable marker compounds for detecting frying oils changes, as these compounds were important to distinguish frying oils at a very early stage of oxidation. Those marker compounds

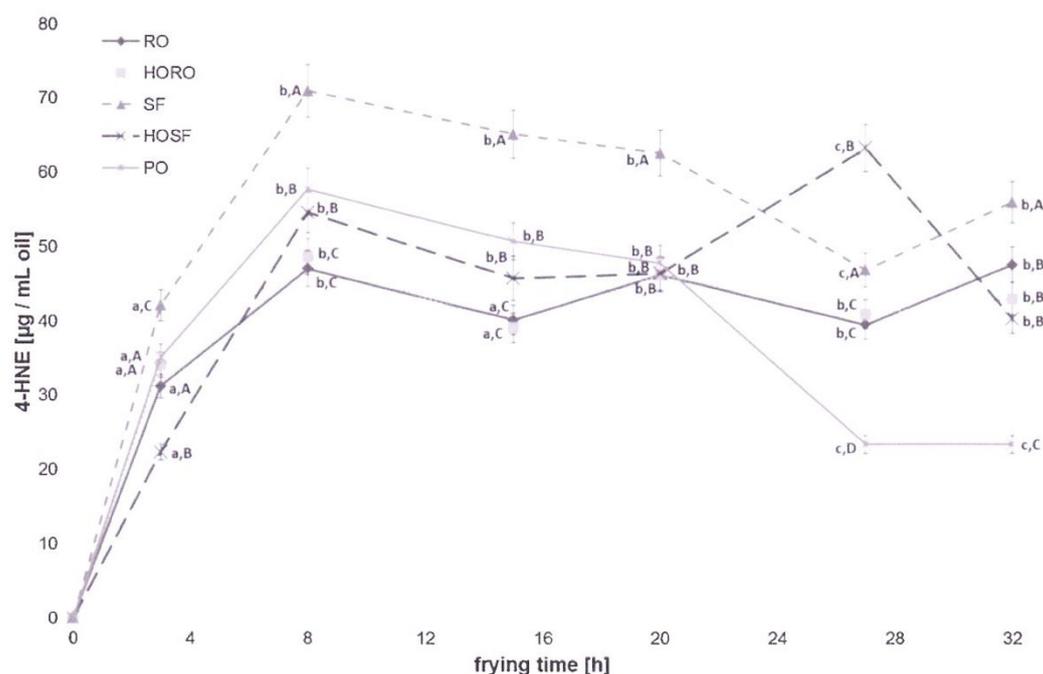


Figure 5. Amount of 4-HNE in RO, HORO, SF, HOSF, and PO after 0–32 h of deep-frying at 170°C as mean \pm SD ($\mu\text{g/mL}$).

also correlated well with lipid degradation parameters such as content of TPM and PTG. Out of the analyzed frying oils, HOSF and PO showed a particularly good frying performance for the production of French fries.

We thank Ms. Claudia Weck for the technical assistance and the members of the French fries sensory panel for their contributions; we acknowledge Ehrhard Köhn for his support in the statistical analysis, Dr. Rainer Benkmann, Institut für Umwelt und Hygiene, Hamburg, Germany for his support regarding the PTG measurement, and Mr. Helge Dümmong, Eurofins Analytik GmbH, Hamburg, for his support regarding the measurement of 4-HNE.

The authors have declared no conflict of interest.

References

- [1] Choe, E., Min, D. B., Chemistry of deep-fat frying oils. *J. Food Sci.* 2007, 72, R77–R86.
- [2] Matthäus, B., Haase, N. U., Unbehend, G., Chemical and sensory characteristics of products fried in high-oleic, low-linolenic rapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2009, 86, 799–808.
- [3] Farhoosh, R., Tavassoli-Kafrani, M. H., Simultaneous monitoring of the conventional qualitative indicators during frying in sunflower oil. *Food Chem.* 2011, 125, 209–213.
- [4] Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S. P., Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, 102, 543–551.
- [5] Matthäus, B., Utilization of high-oleic rapeseed oil for deep-fat frying of French fries compared to other commonly used edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006, 108, 200–211.
- [6] Warner, K., Knowlton, S., Frying quality and oxidative stability of high-oleic corn oils. *J. Am. Oil Soc.* 1997, 74, 1317–1322.
- [7] Guillen, M. D., Uriarte, P. S., Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α,β unsaturated aldehydes. *Food Chem.* 2012, 131, 915–926.
- [8] Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des BgVV – Beurteilung von Frittierfett. *J. Verbr. Lebensm.* 2006, 1, 371.
- [9] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften: German standard methods for the analysis of fats and other lipids. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Germany, 1998.
- [10] Petersen, K. D., Kleeberg, K. K., Jahreis, G., Fritsche, J., Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase micro-extraction-gas chromatography. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2011, 63, 160–169.
- [11] ISO 29842: *Sensory Analysis – Methodology – Balanced Incomplete Block Designs (ISO 29842:2011)*, Beuth Verlag, Berlin, Germany 2012.
- [12] Berger, K. G., in: *Frying Oil Series*. Malaysian Palm Oil Promotion Council, Kelana Jana, Malaysia 2005.
- [13] Rodrigues Machado, E., Marmesat, S., Abrantes, S., Dobarganes, C., Uncontrolled variables in frying studies: Differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. *Grasas Aceites* 2007, 58, 283–288.
- [14] De Greyt, W. F., Kellens, M. J., Huyghebaert, A. D., Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils. *Food Lipid* 1999, 101, 428–432.
- [15] Chao, P.-M., Huang, H.-L., Liao, C.-H., Huang, S.-T., Huang, C.-J., A high oxidized frying oil content diet is less adipogenic, but induces glucose intolerance in rodents. *Br. J. Nutr.* 2007, 98, 63–71.
- [16] Liao, C.-H., Shaw, H.-M., Chao, P.-M., Impairment of glucose metabolism in mice induced by dietary oxidized frying oil is different from that induced by conjugated linoleic acid. *Nutrition* 2008, 24, 744–752.
- [17] Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J., Dobarganes, M. C., Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation and frying. *Food Chem.* 2012, 135, 2333–2339.
- [18] Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M. C., in: Erickson M. D. (Ed.), *Deep-Frying: Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA 2007, pp. 189–191.
- [19] Grosch, W., in: Chan H. W.-S. (Ed.), *Autoxidation of Unsaturated Lipids*, Academic Press, London, UK 1987, p. 120.
- [20] Aladedunye, F. A., Przybylski, R., Frying performance of canola oil triacylglycerides as affected by vegetable oils minor components. *Food Sci. Biotechnol.* 2012, 20, 809–816.
- [21] Selke, E., Rohwedder, W. K., Volatile components from trilinolenin heated in air. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1983, 60, 1853–1858.
- [22] Selke, E., Rohwedder, W. K., Dutton, H. J., Volatile components from triolein heated in air. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1977, 54, 62–67.
- [23] Nawar, W. W., in: Min D. B., Smouse T. H. (Eds.), *Flavour Chemistry of Fats and Oils*, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA 1985, p. 50.
- [24] Frankel, E. N., *Lipid Oxidation*, The Oily Press – PJ Barnes & Associates, Bridgewater, UK 2005.
- [25] Selke, E., Rohwedder, W. K., Dutton, H. J., Volatile components from trilinolenin heated in air. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1980, 57, 25–30.
- [26] Rychlik, M., Schieberle, P., Grosch, W., *Compilation of Odour Thresholds, Odour Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants*, Institut für Lebensmittelchemie-Technische Universität München, München, Germany 1998.
- [27] Jelen, H. H., Obuchowska, M., Zawirska-Wojtasiak, R., Wasowicz, E., Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 2360–2367.
- [28] Jelen, H. H., Mildner-Szkudlarz, S., Jasinska, I., Wasowicz, E., A headspace-SPME-MS method for monitoring rapeseed oil autoxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2007, 84, 509–517.
- [29] Warner, K., Evans, C. D., List, G. R., Boundy, B. K., Kwolek, W. F., Pentane formation and rancidity in vegetable oils and in potato chips. *J. Food Sci.* 1974, 39, 761–765.

- [30] Warner, K., Evans, C. D., List, G. R., Dupuy, H. P. et al., Flavor score correlation with pentanal and hexanal contents of vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1978, 55, 252–256.
- [31] Esterbauer, H., Schaur, R. J., Zollner, H., Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehydes and related aldehydes. *Free Radic. Biol. Med.* 1991, 11, 81–128.
- [32] LaFond, S. I., Jerrell, J. P., Cadwallader, K. R., Artz, W. E., Formation of 4-hydroxy-2-(E)-nonenal in a corn-soy oil blend: A controlled heating study using a French fried potato model. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011, 88, 763–772.
- [33] Zarkovic, K., 4-Hydroxynonenal and neurodegenerative diseases. *Mol. Aspects Med.* 2003, 24, 293–303.
- [34] Esterbauer, H., Cheeseman, K. H., Dianzani, M. U., Poli, G., Slater, T. F., Separation and characterization of the aldehydic products of lipid peroxidation stimulated by ADP-Fe²⁺ in rat liver microsomes. *Biochem. J.* 1982, 208, 129–140.
- [35] Lin, D., Lee, H., Liu, Q., Perry, G. et al., 4-Oxo-4-nonenal is both more neurotoxic and more protein reactive than 4-hydroxy-2-nonenal. *Chem. Res. Toxicol.* 2005, 18, 1219–1231.
- [36] Guillen, M. D., Goicoechea, E., Toxic oxygenated α , β -unsaturated aldehydes and their study in foods: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2008, 48, 119–136.
- [37] Seppanen, C. M., Saari Csallany, A., Incorporation of the toxic aldehyde 4-hydroxy-2-trans-nonenal into food fried in thermally oxidized soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 1137–1141.
- [38] Lin, Y., Langergren, J., Lu, Y., Dietary acrylamide intake and risk of esophageal cancer in a population-based case-control study in Sweden. *Int. J. Cancer* 2011, 128, 676–681.
- [39] Bongers, M. L., Hogervorst, J. G. F., Schouten, L. J., Goldbohm, R. A. et al., Dietary acrylamide intake and the risk of lymphatic malignancies: The Netherlands Cohort Study on diet and cancer. *PLoS ONE* 2012, e38016.
- [40] Ryan, D., Prenzler, P. D., Saliba, A. J., Scollary, G. R., The significance of low impact odorants in global odour perception. *Trends Food Sci. Technol.* 2008, 19, 383–389.
- [41] Mounts, T. L., Warner, K., List, G. R., Neff, W. E., Wilson, R. F., Low-linolenic acid soybean oils – Alternatives to frying oils. *J. Am. Oil Chem.* 1994, 71, 495–499.
- [42] Warner, K., Mounts, T. L., Frying stability of soybean and canola oils with modified fatty acid compositions. *J. Am. Oil Chem.* 1993, 70, 983–988.
- [43] Katragadda, H. R., Fullana, A., Sidhu, S., Carbonell-Barrachina, A. A., Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils. *Food Chem.* 2010, 120, 59–65.

Supporting Informations

Chemical and sensory assessment of deep-frying oil alternatives for the processing of French fries

Katharina Domitila Petersen¹, Gerhard Jahreis², Mechthild Busch-Stockfish¹, Jan Fritsche^{1}*

S 1: Contents of total polar material (TPM [%]), polymerized triglycerides (PTG [%]), peroxide value (PV [meq O₂/kg]), and anisidine value (AV [--]) of rapeseed oil (RO), high-oleic rapeseed oil (HORO), sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HOSF), and palm olein (PO) after 0 - 32 hours of heating at 170 °C; values are expressed as mean ± SD

frying medium	frying time [h]	TPM [%]	PTG [%]	PV [mEq O ₂ /kg]	AV [--]
RO	0	7.1 ± 1.4 ^{a,A}	0.4 ± 0.2 ^{a,A}	0.7 ± 0.2 ^{a,A}	n.d.
	3	7.2 ± 1.3 ^{a,A}	1.4 ± 0.1 ^{b,A}	8.7 ± 1.4 ^{b,A}	43.1 ± 6.7 ^{a,A}
	8	9.9 ± 1.6 ^{b,A}	2.8 ± 0.6 ^{c,A}	5.2 ± 2.7 ^{b,A}	53.9 ± 7.7 ^{a,A}
	15	11.8 ± 0.9 ^{b,A}	4.5 ± 0.9 ^{d,A}	11.1 ± 2.9 ^{c,A}	120.3 ± 0.7 ^{b,A}
	20	13.8 ± 1.4 ^{c,A}	5.6 ± 0.6 ^{c,A}	5.8 ± 0.3 ^{b,A}	122.5 ± 8.7 ^{b,A}
	27	20.1 ± 0.4 ^{d,A}	7.6 ± 0.4 ^{f,A}	4.3 ± 0.2 ^{b,A}	101.0 ± 3.3 ^{c,A}
	32	19.7 ± 2.0 ^{d,A}	9.2 ± 0.5 ^{g,A}	5.2 ± 0.1 ^{b,A}	93.0 ± 6.0 ^{b,A}
HORO	0	7.5 ± 0.8 ^{a,A}	0.8 ± 0.4 ^{a,B}	0.3 ± 0.1 ^{a,B}	n.d.
	3	9.1 ± 1.6 ^{a,A}	3.0 ± 0.3 ^{b,B}	14.0 ± 1.1 ^{b,B}	36.8 ± 9.6 ^{a,B}
	8	12.9 ± 1.2 ^{b,A}	4.6 ± 0.5 ^{c,B}	7.8 ± 2.2 ^{c,B}	36.1 ± 7.3 ^{a,A}
	15	14.7 ± 1.3 ^{c,A}	5.8 ± 0.6 ^{c,B}	10.8 ± 0.8 ^{d,A}	56.8 ± 4.0 ^{a,B}
	20	16.6 ± 1.7 ^{d,A}	7.2 ± 0.7 ^{d,B}	7.7 ± 1.0 ^{c,B}	74.3 ± 5.1 ^{b,B}
	27	21.0 ± 0.4 ^{e,A}	9.2 ± 0.9 ^{e,B}	8.1 ± 0.4 ^{c,B}	72.7 ± 8.4 ^{a,B}
	32	20.2 ± 0.5 ^{e,A}	10.6 ± 1.6 ^{f,A}	7.9 ± 0.4 ^{c,A}	27.0 ± 11.4 ^{a,B}
SF	0	6.8 ± 0.7 ^{a,A}	0.6 ± 0.3 ^{a,C}	1.6 ± 0.4 ^{a,C}	n.d.
	3	7.9 ± 1.4 ^{a,A}	2.7 ± 0.3 ^{b,B}	11.3 ± 0.4 ^{b,B}	26.6 ± 4.9 ^{a,B}
	8	10.4 ± 1.6 ^{a,A}	4.9 ± 1.0 ^{c,B}	10.7 ± 1.8 ^{b,B}	100.8 ± 6.3 ^{b,B}
	15	12.9 ± 1.6 ^{b,A}	7.0 ± 1.1 ^{d,C}	12.9 ± 0.2 ^{b,A}	106.0 ± 5.6 ^{b,A}
	20	14.6 ± 1.4 ^{b,A}	8.5 ± 0.9 ^{e,C}	13.9 ± 0.1 ^{b,C}	126.4 ± 3.5 ^{b,A}
	27	19.1 ± 2.8 ^{c,A}	10.9 ± 1.6 ^{f,C}	13.3 ± 1.6 ^{b,C}	141.8 ± 0.1 ^{b,C}
	32	22.4 ± 1.3 ^{d,A}	12.7 ± 0.6 ^{g,B}	16.1 ± 2.7 ^{c,B}	150.1 ± 0.6 ^{b,C}
HOSF	0	5.7 ± 1.6 ^{a,B}	0.3 ± 0.1 ^{a,B}	0.4 ± 0.1 ^{a,A}	n.d.
	3	8.0 ± 1.8 ^{a,A}	2.2 ± 0.4 ^{b,C}	9.3 ± 1.8 ^{b,A}	n.d.
	8	11.0 ± 1.0 ^{b,A}	4.3 ± 0.6 ^{c,B}	7.7 ± 0.2 ^{b,B}	51.4 ± 0.9 ^{a,C}
	15	13.6 ± 1.2 ^{b,A}	5.7 ± 0.8 ^{d,B}	10.2 ± 0.3 ^{b,A}	64.3 ± 1.4 ^{b,A}
	20	15.9 ± 1.0 ^{c,A}	6.5 ± 1.0 ^{d,B}	7.8 ± 0.9 ^{b,B}	71.4 ± 0.2 ^{c,B}
	27	18.8 ± 0.1 ^{c,A}	9.0 ± 0.4 ^{e,B}	9.7 ± 1.5 ^{b,B}	66.9 ± 0.6 ^{b,B}
	32	19.1 ± 4.2 ^{c,A}	10.6 ± 1.6 ^{f,A}	9.3 ± 1.2 ^{b,C}	34.9 ± 3.5 ^{d,B}
PO	0	12.8 ± 0.4 ^{a,C}	0.4 ± 0.2 ^{a,A}	0.6 ± 0.1 ^{a,A}	n.d.
	3	14.6 ± 1.1 ^{b,B}	1.4 ± 0.1 ^{b,A}	17.4 ± 1.2 ^{b,C}	n.d.
	8	13.4 ± 0.1 ^{c,A}	2.7 ± 0.4 ^{c,A}	12.0 ± 1.4 ^{c,C}	51.3 ± 0.7 ^{a,C}
	15	15.4 ± 0.4 ^{c,A}	3.7 ± 0.6 ^{d,D}	11.4 ± 1.1 ^{c,A}	37.4 ± 8.4 ^{b,B}
	20	17.5 ± 1.6 ^{c,A}	4.8 ± 0.5 ^{e,D}	12.1 ± 0.1 ^{c,D}	67.6 ± 9.6 ^{c,B}
	27	20.5 ± 0.1 ^{c,A}	4.7 ± 0.2 ^{e,D}	13.2 ± 0.5 ^{c,C}	47.5 ± 4.1 ^{b,B}
	32	21.2 ± 3.6 ^{c,A}	5.1 ± 0.3 ^{e,C}	10.7 ± 1.7 ^{c,C}	35.9 ± 3.0 ^{b,B}

n.d. not detectable; numbers with lower case letters in common in each column cell are not significantly different ($\alpha = 0.05$) and numbers with upper case letters in common in each column are not significantly different from corresponding samples at the same sampling time ($\alpha = 0.05$)

S 2: Major fatty acid composition[% FAME] of rapeseed oil (RO), high-oleic rapeseed oil (HORO), sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HSOF), and palm olein (PO) subjected to deep-frying at 170 °C; samples taken after 0, 15 and 32 hours of deep-frying

Frying time [h]	RO			HORO			SF			HSOF			PO		
	0	15	32	0	15	32	0	15	32	0	15	32	0	15	32
C14:0	n.d.														
C16:0	5.0 ± 0.2 ^a	5.1 ± 0.2 ^a	5.6 ± 0.4 ^a	4.3 ± 0.2 ^a	4.2 ± 0.1 ^a	4.7 ± 0.1 ^a	7.1 ± 0.2 ^a	7.5 ± 0.1 ^a	7.5 ± 0.1 ^a	4.5 ± 0.3 ^a	4.5 ± 0.1 ^a	4.8 ± 0.1 ^a	4.0 ± 0.8 ^a	4.37 ± 0.4 ^a	4.8 ± 0.5 ^a
C18:0	1.6 ± 0.1 ^a	1.6 ± 0.1 ^a	1.8 ± 0.1 ^a	1.6 ± 0.1 ^a	1.7 ± 0.1 ^a	1.8 ± 0.1 ^a	3.3 ± 0.1 ^a	3.4 ± 0.1 ^a	3.5 ± 0.1 ^a	2.7 ± 0.1 ^a	2.8 ± 0.1 ^a	3.0 ± 0.1 ^a	3.7 ± 0.2 ^a	3.8 ± 0.1 ^a	3.7 ± 0.1 ^a
C18:1trans	n.d.	0.1 ± 0.1 ^a	0.2 ± 0.1 ^a	n.d.	0.1 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	n.d.	0.1 ± 0.1 ^a	0.1 ± 0.1 ^a	n.d.	0.2 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	n.d.	0.1 ± 0.1 ^a	0.1 ± 0.1 ^a
C18:1c9	62.9 ± 0.1 ^a	63.4 ± 0.1 ^a	63.5 ± 0.2 ^a	75.4 ± 0.2 ^a	75.8 ± 0.1 ^a	75.1 ± 0.1 ^a	31.5 ± 0.6 ^a	32.0 ± 0.1 ^a	32.9 ± 0.1 ^a	43.9 ± 0.7 ^a	44.1 ± 0.1 ^a	43.1 ± 0.1 ^a	40.3 ± 0.4 ^a	39.6 ± 0.2 ^a	39.0 ± 0.4 ^a
C18:2c9+12	0.1 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.1 ± 0.1 ^a	0.1 ± 0.1 ^a	0.1 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a					
C18:2c12	0.1 ± 0.1 ^a	0.2 ± 0.3 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^a					
C18:2c9c12	19.4 ± 0.1 ^a	19.5 ± 0.1 ^a	19.8 ± 0.1 ^a	12.3 ± 0.1 ^a	12.1 ± 0.1 ^a	12.7 ± 0.1 ^a	56.0 ± 0.9 ^a	54.9 ± 0.1 ^a	53.6 ± 0.1 ^a	7.5 ± 0.6 ^a	7.0 ± 0.1 ^a	7.3 ± 0.1 ^a	9.7 ± 0.3 ^a	9.6 ± 0.1 ^a	10.1 ± 0.1 ^a
C20:1	1.4 ± 0.1 ^a	1.4 ± 0.1 ^a	1.4 ± 0.1 ^a	1.2 ± 0.1 ^a	1.3 ± 0.1 ^a	1.2 ± 0.1 ^a	n.d.								
C18:3n3	7.6 ± 0.1 ^a	6.9 ± 0.1 ^b	5.9 ± 0.1 ^c	3.3 ± 0.1 ^a	2.8 ± 0.1 ^b	2.4 ± 0.1 ^c	n.d.								
SFA	6.6	6.7	7.4	5.9	5.9	6.5	10.4	10.9	11.0	7.2	7.3	7.8	48.0	48.8	48.8
MUFA	64.3	64.9	65.1	76.6	77.2	76.6	31.5	32.1	33.0	43.9	44.3	43.4	40.3	39.6	39.0
PUFA	27.2	26.6	26.9	15.8	15.1	15.3	56.5	55.5	54.2	7.6	7.1	7.4	10.3	10.2	10.7

n.d. not detectable (<0.05%), numbers with letters in common in each row are not significantly different (α=0.05)

S 3a: Amount of alkanals and 2-alkenals of rapeseed oil (RO), high-oleic rapeseed oil (HORO), sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HOSF), and palm olein (PO) after 0 - 32 hours of heating at 170 °C as mean \pm SD [$\mu\text{g/mL}$ oil]

oil	heating time [h]	amount [$\mu\text{g/mL}$]															
		alkenals						alkanals									
		hexanal		heptanal		octanal		nonanal		decanal		E-2-heptenal		E-2-octenal		E-2-decenal	
mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
RO	0	0.28 \pm 0.01	a	2.92 \pm 0.01	a	0.28 \pm 0.01	a	0.13 \pm 0.01	a	n.d.		0.37 \pm 0.01	a	0.40 \pm 0.01	a	0.16 \pm 0.01	a
	3	0.42 \pm 0.01	b	8.56 \pm 0.76	b	0.45 \pm 0.01	b	0.98 \pm 0.02	b	n.d.		0.92 \pm 0.01	b	1.30 \pm 0.01	b	0.64 \pm 0.03	b
	8	0.37 \pm 0.01	c	10.17 \pm 0.44	b	0.35 \pm 0.01	c	1.27 \pm 0.01	c	n.d.		0.79 \pm 0.01	c	1.32 \pm 0.01	b	0.85 \pm 0.01	c
	15	0.54 \pm 0.02	d	9.05 \pm 0.07	b	0.27 \pm 0.01	a	1.20 \pm 0.09	c	n.d.		0.75 \pm 0.04	c	1.23 \pm 0.11	b	0.75 \pm 0.04	c
	20	0.47 \pm 0.01	c	8.18 \pm 0.43	b	0.23 \pm 0.03	a	1.20 \pm 0.05	c	n.d.		0.68 \pm 0.03	c	1.10 \pm 0.05	b	0.74 \pm 0.03	c
	27	0.68 \pm 0.01	c	8.75 \pm 0.23	b	0.24 \pm 0.01	a	1.54 \pm 0.05	d	0.92 \pm 0.05	a	0.75 \pm 0.02	c	1.17 \pm 0.03	b	0.81 \pm 0.04	c
	32	0.70 \pm 0.01	c	10.41 \pm 0.29	c	0.29 \pm 0.01	a	2.13 \pm 0.09	c	0.35 \pm 0.02	b	0.89 \pm 0.01	b	1.36 \pm 0.03	c	1.00 \pm 0.03	d
HORO	0	0.55 \pm 0.01	a	5.25 \pm 0.52	a	0.27 \pm 0.01	a	0.31 \pm 0.02	a	n.d.		0.40 \pm 0.01	a	0.50 \pm 0.01	a	0.29 \pm 0.02	a
	3	0.54 \pm 0.02	a	11.20 \pm 0.73	b	0.29 \pm 0.01	a	2.66 \pm 0.33	b	0.74 \pm 0.01	a	0.76 \pm 0.01	b	1.68 \pm 0.01	b	1.18 \pm 0.11	b
	8	0.59 \pm 0.01	a	9.88 \pm 0.49	c	0.20 \pm 0.01	b	3.02 \pm 0.10	b	0.76 \pm 0.16	a	0.60 \pm 0.02	b	1.50 \pm 0.08	b	1.24 \pm 0.02	b
	15	0.66 \pm 0.09	a	7.99 \pm 1.01	c	0.16 \pm 0.01	c	2.36 \pm 0.20	b	1.12 \pm 0.02	a	0.53 \pm 0.05	b	1.30 \pm 0.10	b	0.95 \pm 0.10	b
	20	0.53 \pm 0.01	a	8.24 \pm 0.10	c	0.14 \pm 0.01	c	2.20 \pm 0.07	b	0.51 \pm 0.02	b	0.48 \pm 0.02	b	1.13 \pm 0.04	b	1.03 \pm 0.01	b
	27	0.83 \pm 0.01	b	8.60 \pm 0.24	c	0.15 \pm 0.01	c	2.39 \pm 0.20	b	0.69 \pm 0.08	b	0.56 \pm 0.04	c	1.16 \pm 0.11	c	1.02 \pm 0.03	b
	32	0.81 \pm 0.01	b	10.85 \pm 0.01	d	0.16 \pm 0.01	c	3.34 \pm 0.10	c	0.95 \pm 0.08	c	0.69 \pm 0.01	c	1.44 \pm 0.03	c	1.35 \pm 0.02	c
SF	0	0.29 \pm 0.02	a	1.80 \pm 0.15	a	0.06 \pm 0.01	a	n.d.		n.d.		0.37 \pm 0.01	a	0.16 \pm 0.01	a	0.17 \pm 0.01	a
	3	0.41 \pm 0.05	b	13.91 \pm 1.14	b	0.20 \pm 0.02	b	0.31 \pm 0.08	a	n.d.		1.18 \pm 0.06	b	0.87 \pm 0.08	a	0.99 \pm 0.09	b
	8	0.47 \pm 0.01	b	18.06 \pm 0.39	b	0.21 \pm 0.01	c	0.51 \pm 0.02	b	n.d.		1.14 \pm 0.03	b	0.88 \pm 0.43	a	1.32 \pm 0.01	c
	15	0.58 \pm 0.01	c	17.92 \pm 0.56	c	0.19 \pm 0.02	c	0.49 \pm 0.02	c	n.d.		1.06 \pm 0.01	b	0.51 \pm 0.01	a	1.32 \pm 0.03	c
	20	0.66 \pm 0.01	c	17.09 \pm 0.49	c	0.20 \pm 0.01	c	0.56 \pm 0.02	c	n.d.		1.15 \pm 0.01	b	1.44 \pm 0.02	b	1.31 \pm 0.02	c
	27	0.76 \pm 0.01	d	14.53 \pm 0.07	d	0.16 \pm 0.01	c	0.54 \pm 0.01	c	n.d.		1.07 \pm 0.01	c	1.33 \pm 0.02	b	1.12 \pm 0.02	c
	32	0.85 \pm 0.01	d	13.35 \pm 1.00	d	0.16 \pm 0.01	c	0.70 \pm 0.01	c	n.d.		1.24 \pm 0.01	c	1.65 \pm 0.01	b	1.12 \pm 0.09	c
HOSF	0	0.29 \pm 0.01	a	3.94 \pm 0.33	a	n.d.		0.68 \pm 0.01	a	n.d.		0.10 \pm 0.01	a	0.28 \pm 0.01	a	0.30 \pm 0.02	a
	3	0.92 \pm 0.01	b	17.14 \pm 0.16	b	0.10 \pm 0.01	c	5.02 \pm 0.05	b	2.13 \pm 0.69	a	0.47 \pm 0.04	b	0.82 \pm 0.01	b	1.65 \pm 0.01	b
	8	0.92 \pm 0.01	b	22.25 \pm 0.24	b	0.13 \pm 0.02	a	6.00 \pm 0.01	b	2.39 \pm 0.41	a	0.54 \pm 0.05	b	1.14 \pm 0.01	c	2.43 \pm 0.01	c
	15	0.87 \pm 0.01	c	16.74 \pm 2.30	b	0.11 \pm 0.01	a	3.87 \pm 0.36	c	1.08 \pm 0.12	a	0.43 \pm 0.02	b	0.93 \pm 0.06	c	2.07 \pm 0.23	c
	20	0.89 \pm 0.01	c	13.09 \pm 0.52	b	0.11 \pm 0.01	a	3.55 \pm 0.11	d	0.91 \pm 0.02	a	0.45 \pm 0.01	b	0.89 \pm 0.03	d	1.78 \pm 0.02	c
	27	1.32 \pm 0.01	d	16.81 \pm 1.42	b	0.09 \pm 0.01	a	4.23 \pm 0.02	d	0.98 \pm 0.01	a	0.55 \pm 0.01	c	0.97 \pm 0.01	d	2.13 \pm 0.06	c

32	1.23 ± 0.01 ^e	17.50 ± 0.84 ^e	0.12 ± 0.02 ^a	5.10 ± 0.01 ^d	1.44 ± 0.20 ^a	0.63 ± 0.01 ^e	1.23 ± 0.01 ^d	2.41 ± 0.04 ^c
PO	0.41 ± 0.01 ^a	1.06 ± 0.03 ^a	n.d.	0.54 ± 0.01 ^a	n.d.	0.25 ± 0.01 ^a	0.29 ± 0.01 ^a	0.11 ± 0.01 ^a
3	0.69 ± 0.01 ^b	10.60 ± 0.36 ^b	0.11 ± 0.01 ^a	2.65 ± 0.02 ^b	0.58 ± 0.10 ^a	0.64 ± 0.01 ^b	1.62 ± 0.02 ^b	0.89 ± 0.01 ^b
8	0.75 ± 0.01 ^c	14.56 ± 0.53 ^b	0.14 ± 0.01 ^a	2.96 ± 0.24 ^b	0.78 ± 0.14 ^a	0.69 ± 0.05 ^b	2.25 ± 0.18 ^c	1.33 ± 0.02 ^c
15	0.84 ± 0.01 ^d	12.87 ± 0.80 ^c	0.13 ± 0.01 ^a	2.35 ± 0.03 ^b	1.29 ± 0.11 ^b	0.76 ± 0.03 ^b	2.17 ± 0.07 ^c	1.26 ± 0.04 ^c
20	0.81 ± 0.01 ^d	11.45 ± 0.99 ^c	0.12 ± 0.02 ^a	1.82 ± 0.19 ^b	0.43 ± 0.06 ^a	0.68 ± 0.04 ^b	1.84 ± 0.15 ^c	1.14 ± 0.09 ^c
27	0.89 ± 0.01 ^d	10.16 ± 0.03 ^e	0.11 ± 0.01 ^b	1.89 ± 0.01 ^c	0.41 ± 0.01 ^a	0.66 ± 0.01 ^b	1.90 ± 0.01 ^c	0.99 ± 0.01 ^d
32	0.78 ± 0.01 ^e	9.50 ± 0.16 ^d	0.10 ± 0.01 ^a	1.85 ± 0.03 ^c	0.67 ± 0.05 ^a	0.64 ± 0.02 ^b	1.89 ± 0.05 ^c	0.98 ± 0.05 ^d
validation parameter								
LOD [µg/mL]	0.04	0.99	0.03	0.07	0.25	0.05	0.12	0.11
LOQ [µg/mL]	0.10	2.49	0.09	0.19	0.62	0.13	0.32	0.28
linearity range [µg/mL]	0.1 - 1.5	1.5 - 22.3	0.06 - 0.36	0.15 - 6.1	0.3 - 2.4	0.1 - 1.3	0.25 - 2.3	0.15 - 2.7
r	0.995	0.988	0.991	0.993	0.981	0.993	0.993	0.985
recovery rate [%]	91 - 96	91 - 96	107 - 112	103 - 109	103 - 110	83 - 88	96 - 101	83 - 89

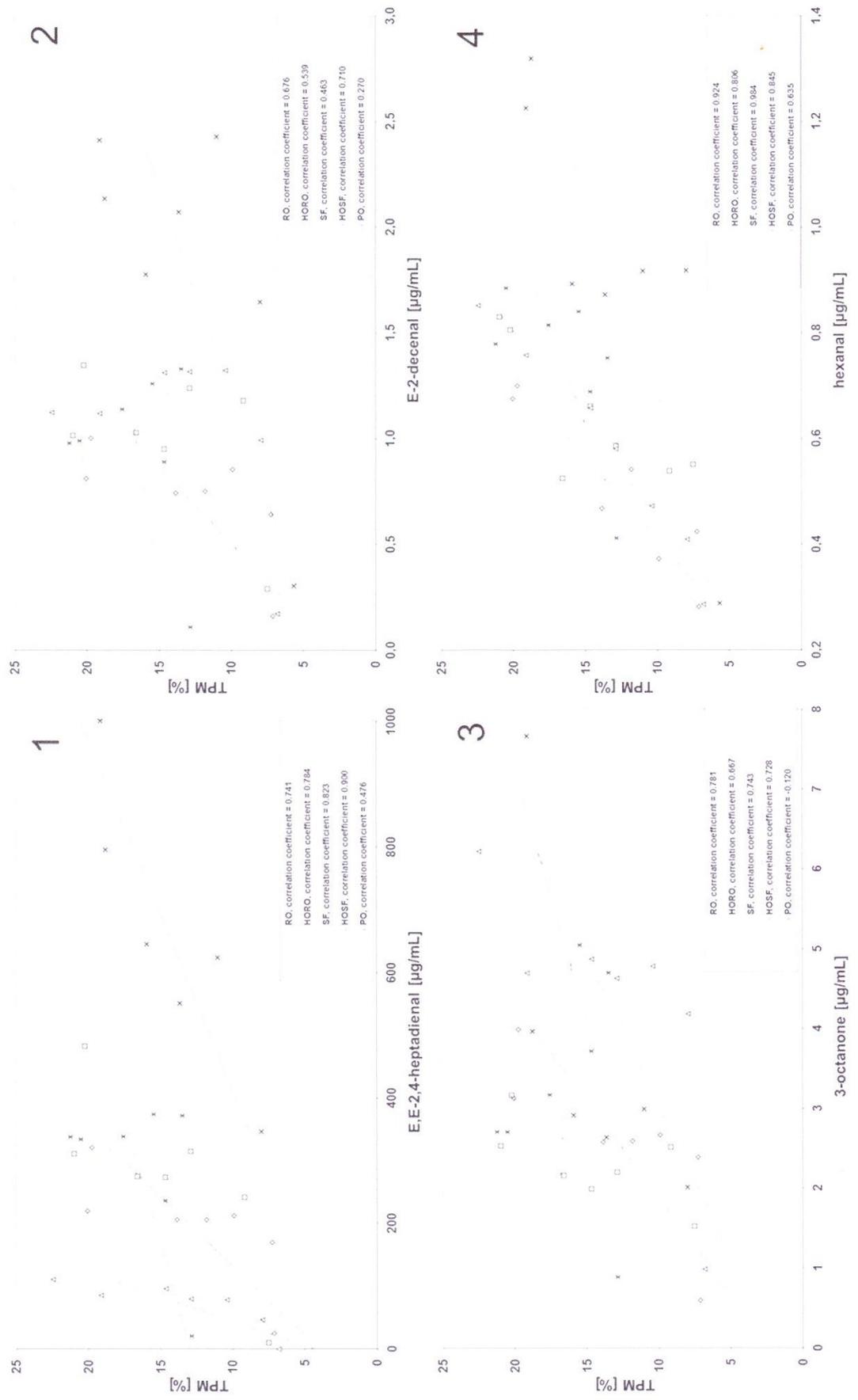
n.d. not detectable; numbers with letters in common in each column are not significantly different ($\alpha = 0.05$);

S 3b: Amount of 2,4-alkadienals, alcohols, and ketones of rapeseed oil (RO), high-oleic rapeseed oil (HORO), sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HOSF), and palm olein (PO) after 0 - 32 hours of heating at 170 °C as mean \pm SD [$\mu\text{g/mL oil}$]

oil	heating time [h]	2,4-alkadienals						alcohols		ketones				
		E,E-2,4-heptadienal mean	SD	E,E-2,4-hexadienal mean	SD	E,E-2,4-nonadienal mean	SD	E,E-2,4-decadienal mean	SD	1-octen-3-ol mean	SD	3-octanone mean	SD	2-decanone mean
RO	0	25.1 \pm 0.8 ^a	n.d.	0.17 \pm 0.01 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	0.30 \pm 0.01 ^a	0.60 \pm 0.02 ^a	n.d.	0.04 \pm 0.01 ^a			
	3	169.4 \pm 4.4 ^b	0.15 \pm 0.01 ^b	n.d.	n.d.	500.2 \pm 4.8 ^a	0.84 \pm 0.01 ^b	2.39 \pm 0.07 ^b	0.04 \pm 0.01 ^a					
	8	212.2 \pm 1.8 ^c	0.13 \pm 0.02 ^b	n.d.	n.d.	379.0 \pm 61.3 ^a	0.77 \pm 0.01 ^b	2.67 \pm 0.01 ^c	0.05 \pm 0.01 ^b					
	15	205.8 \pm 12.6 ^c	0.11 \pm 0.01 ^c	n.d.	n.d.	358.0 \pm 25.0 ^a	0.45 \pm 0.04 ^b	2.60 \pm 0.07 ^c	0.05 \pm 0.01 ^b					
	20	205.7 \pm 10.7 ^c	0.13 \pm 0.01 ^b	n.d.	n.d.	425.7 \pm 26.0 ^a	0.62 \pm 0.01 ^b	2.59 \pm 0.16 ^c	0.04 \pm 0.01 ^b					
	27	220.1 \pm 4.2 ^c	0.18 \pm 0.01 ^a	n.d.	n.d.	664.9 \pm 28.3 ^b	0.90 \pm 0.33 ^b	3.13 \pm 0.09 ^c	0.05 \pm 0.01 ^b					
	32	321.1 \pm 9.6 ^d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.73 \pm 0.01 ^b	4.00 \pm 0.29 ^d	0.06 \pm 0.01 ^c					
	HORO	0	9.8 \pm 4.3 ^a	0.12 \pm 0.02 ^a	n.d.	n.d.	895.2 \pm 4.3 ^a	0.26 \pm 0.02 ^a	1.53 \pm 0.07 ^a	n.d.	0.06 \pm 0.01 ^a			
3		242.4 \pm 31.1 ^b	0.12 \pm 0.01 ^a	n.d.	n.d.	964.4 \pm 12.5 ^a	0.88 \pm 0.03 ^b	2.52 \pm 0.14 ^b	0.06 \pm 0.01 ^a					
8		315.1 \pm 11.2 ^b	0.10 \pm 0.02 ^a	n.d.	n.d.	718.6 \pm 63.9 ^a	0.84 \pm 0.03 ^b	2.20 \pm 0.10 ^b	0.07 \pm 0.01 ^a					
15		273.5 \pm 25.6 ^b	0.13 \pm 0.01 ^a	n.d.	n.d.	663.0 \pm 55.5 ^a	0.64 \pm 0.04 ^b	2.00 \pm 0.14 ^b	0.06 \pm 0.01 ^a					
20		275.4 \pm 7.1 ^b	0.21 \pm 0.01 ^b	n.d.	n.d.	744.9 \pm 73.5 ^a	0.66 \pm 0.10 ^b	2.17 \pm 0.09 ^b	0.06 \pm 0.01 ^a					
27		311.8 \pm 20.3 ^b	0.21 \pm 0.01 ^b	n.d.	n.d.	1094.5 \pm 64.6 ^a	0.70 \pm 0.01 ^b	2.54 \pm 0.03 ^b	0.07 \pm 0.01 ^a					
32		482.9 \pm 14.0 ^c	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.07 \pm 0.04 ^c	3.17 \pm 0.07 ^c	0.09 \pm 0.01 ^b					
SF		0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.99 \pm 0.12 ^a	n.d.		
	3	46.0 \pm 8.9 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	61.9 \pm 0.6 ^a	0.22 \pm 0.03 ^a	4.19 \pm 0.50 ^b	n.d.					
	8	78.1 \pm 1.9 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	251.2 \pm 19.0 ^b	0.23 \pm 0.01 ^a	4.78 \pm 0.09 ^b	n.d.					
	15	79.8 \pm 11.3 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	245.4 \pm 13.5 ^b	0.24 \pm 0.01 ^a	4.63 \pm 0.25 ^b	0.03 \pm 0.01 ^a					
	20	95.7 \pm 0.6 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	281.3 \pm 17.6 ^c	0.26 \pm 0.01 ^a	4.88 \pm 0.09 ^b	0.03 \pm 0.01 ^b					
	27	85.2 \pm 0.9 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	162.3 \pm 16.6 ^c	0.22 \pm 0.04 ^a	4.70 \pm 0.25 ^b	0.03 \pm 0.01 ^b					
	32	110.3 \pm 9.0 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	228.5 \pm 28.6 ^c	0.28 \pm 0.01 ^a	6.22 \pm 0.60 ^c	0.03 \pm 0.01 ^c					
	HOSF	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
3		346.9 \pm 1.5 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	1074.4 \pm 22.3 ^a	0.93 \pm 0.01 ^a	2.01 \pm 0.07 ^a	0.05 \pm 0.01 ^a					
8		624.3 \pm 15.5 ^b	0.15 \pm 0.01 ^a	n.d.	n.d.	2354.1 \pm 52.7 ^b	1.26 \pm 0.04 ^a	2.99 \pm 0.22 ^a	0.10 \pm 0.01 ^b					
15		550.7 \pm 31.3 ^b	0.12 \pm 0.01 ^a	n.d.	n.d.	1774.9 \pm 29.7 ^b	1.02 \pm 0.10 ^a	2.64 \pm 0.24 ^a	0.09 \pm 0.01 ^b					
20		645.3 \pm 15.4 ^b	0.15 \pm 0.01 ^b	n.d.	n.d.	1551.0 \pm 17.9 ^b	1.24 \pm 0.06 ^a	2.92 \pm 0.10 ^a	0.09 \pm 0.01 ^b					
27		795.7 \pm 10.9 ^c	0.22 \pm 0.01 ^c	n.d.	n.d.	1981.2 \pm 12.7 ^b	1.52 \pm 0.01 ^b	3.97 \pm 0.42 ^a	0.11 \pm 0.01 ^c					

PO	32	1001.2 ± 3.7 ^d	0.28 ± 0.01 ^d	6.88 ± 0.09 ^e	2382.7 ± 54.5 ^e	1.72 ± 0.12 ^b	7.67 ± 1.72 ^b	0.12 ± 0.01 ^c
	0	20.6 ± 0.9 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.89 ± 0.05 ^a	n.d.
	3	236.5 ± 1.1 ^b	n.d.	n.d.	69.3 ± 13.3 ^a	0.34 ± 0.04 ^a	3.72 ± 0.06 ^b	n.d.
	8	372.3 ± 29.0 ^c	n.d.	n.d.	534.7 ± 39.0 ^b	0.47 ± 0.02 ^b	4.70 ± 0.92 ^b	0.05 ± 0.01 ^a
	15	374.3 ± 5.9 ^c	0.11 ± 0.01 ^a	n.d.	653.7 ± 19.3 ^b	0.47 ± 0.01 ^b	5.05 ± 0.04 ^b	0.06 ± 0.01 ^a
	20	339.1 ± 36.2 ^c	n.d.	n.d.	562.0 ± 39.1 ^b	0.41 ± 0.04 ^b	3.18 ± 0.39 ^b	0.05 ± 0.01 ^a
	27	334.4 ± 1.1 ^c	0.11 ± 0.01 ^a	n.d.	454.2 ± 35.2 ^c	0.40 ± 0.02 ^b	2.71 ± 0.11 ^b	0.05 ± 0.01 ^a
	32	338.4 ± 5.1 ^c	n.d.	n.d.	451.8 ± 4.5 ^c	0.38 ± 0.02 ^b	2.71 ± 0.11 ^b	0.05 ± 0.01 ^a
validation parameter								
		6.30	0.11	2.51	47.20	0.09	0.03	0.03
LOD [µg/mL]		16.39	0.29	6.11	115.96	0.22	0.08	0.08
LOQ [µg/mL]		12.0 - 1081.0	0.25 - 1.5	3.0 - 18.0	60.0 - 2430.0	0.1 - 0.6	0.06 - 0.36	0.05 - 0.3
linearity range [µg/mL]		0.993	0.995	0.981	0.983	0.978	0.993	0.989
r		97 - 106	84 - 95	92 - 96	103 - 110	107 - 115	98 - 104	106 - 112
recovery rate [%]		n.d. not detectable; numbers with letters in common in each column are not significantly different ($\alpha = 0.05$)						

S 4: Linear regression analysis of selected volatile compounds (E,E-2,4-heptadienal (1), E-2-decenal (2), 3-octanone (3), hexanal (4)) and TPM values of sunflower oil (SF), high-oleic sunflower oil (HOSF), rapeseed oil (RO), high-oleic rapeseed oil (HORO), and palm olein (PO)



3.4 Weiterführende Ergebnisse

In einer weiteren Frittierstudie sollte untersucht werden, welche Relevanz die mittels HS-SPME-GC/MS detektierten flüchtigen Verbindungen für das Gesamtaroma der untersuchten Probe besitzen [49, 130]. Dazu wurde Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) bei 175 °C jeweils für 15 und 30 Stunden erhitzt. Während dieser Zeit wurde zu vier verschiedenen Zeitpunkten jeweils eine Portion Pommes frites für 4 Minuten frittiert. Die flüchtigen Komponenten wurden wie in paper III beschrieben analysiert.

Zur Bestimmung der Aromaaktivität einzelner flüchtiger Verbindungen wurde die GC-Olfaktometrie (GC-O) angewendet (vgl. Kapitel 1.3). Um die Relevanz einer einzelnen Verbindung für das Gesamtaroma einer Probe zu beurteilen, wurde die detection frequency-Methode (DF-Methode, vgl. Kapitel 1.3) eingesetzt. Hierbei signalisieren die geschulten Panelisten (n = 15), zu welchem Zeitpunkt sie einen Geruchseindruck wahrnehmen. Es wurde festgelegt, dass mindestens drei Panelisten einen Geruchseindruck signalisieren müssen, um das Signal in die Auswertung mit einzubeziehen (noise level [114]) Als Basis für die Berechnung des flavor scores wurde die detection frequency-Methode gewählt, da van Ruth (2001) über gute Korrelationen von detection frequency Ergebnissen mit denen einer sensorischen Profilierung berichtet [117].

Nachteilig an der DF-Methode ist jedoch, dass zwar erfasst wird, wie viele Panelisten zu einem Zeitpunkt einen Geruchseindruck haben; es ist jedoch keine Aussage darüber möglich, wie intensiv der Geruchseindruck wahrgenommen wurde [28]. Daher wurde in der Studie neben dem reinen Geruchseindruckssignal sowohl die Intensität des Geruchseindrucks (Skala von 1 = sehr gering bis 5 = sehr intensiv) und die Beschreibung des Geruchs (sensorisches Attribut) abgefragt. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Datensätze war es möglich, das Konzept des flavor scores zu entwickeln. Der flavor score (FS_i) errechnet sich (in Anlehnung an den von Schlegelmilch et al. (2009) vorgestellten Odour-Index [106]) nach Formel 6 aus der ermittelten Häufigkeit der Geruchswahrnehmungen, also der detection frequency (DF_i), und der mittleren wahrgenommenen Intensität (FI_i) des Geruchseindrucks der entsprechenden Komponente i:

$$(6) \quad FS_i = DF_i * FI_i$$

In Übereinstimmung mit Ergebnissen von van Ruth (2001) sowie Kaeppler und Mueller (2013) konnte gezeigt werden, dass eine starke Varianz zwischen einzelnen Panelisten vorlag, daher wird als zusammenfassende Bewertung der detection frequency und der Intensitätsbewertung der Mittelwert der Panelistenbewertungen als geeigneter angesehen als Einzelbewertungen [66, 117]. Durch intensive Schulungs- und Trainingssitzungen der Panelisten im Vorfeld der eigentlichen Probenuntersuchungen konnte die Varianz (ausgedrückt durch die Standardabweichung) des Panels verbessert werden [66, 114].

Es wurden 25 flüchtige Komponenten anhand ihrer Massenspektren sowie den Retentionszeiten und dem Vergleich mit den Retentionszeiten der Referenzsubstanzen identifiziert (Abbildung 9). Von diesen zeigten 15 Substanzen eine Aromaaktivität mit einer detection frequency oberhalb des festgelegten noise levels von $n=3$ (Abbildung 10). Zur weiteren Untersuchung wurden sechs flüchtige Komponenten ausgewählt, die in beiden Ölvarietäten (konventionelles und high-oleic Öl) nachgewiesen wurden: E-2-Decenal, Undecanal, 2-Undecenal, 2-Pentylfuran sowie zwei nicht identifizierte Substanzen A und B.

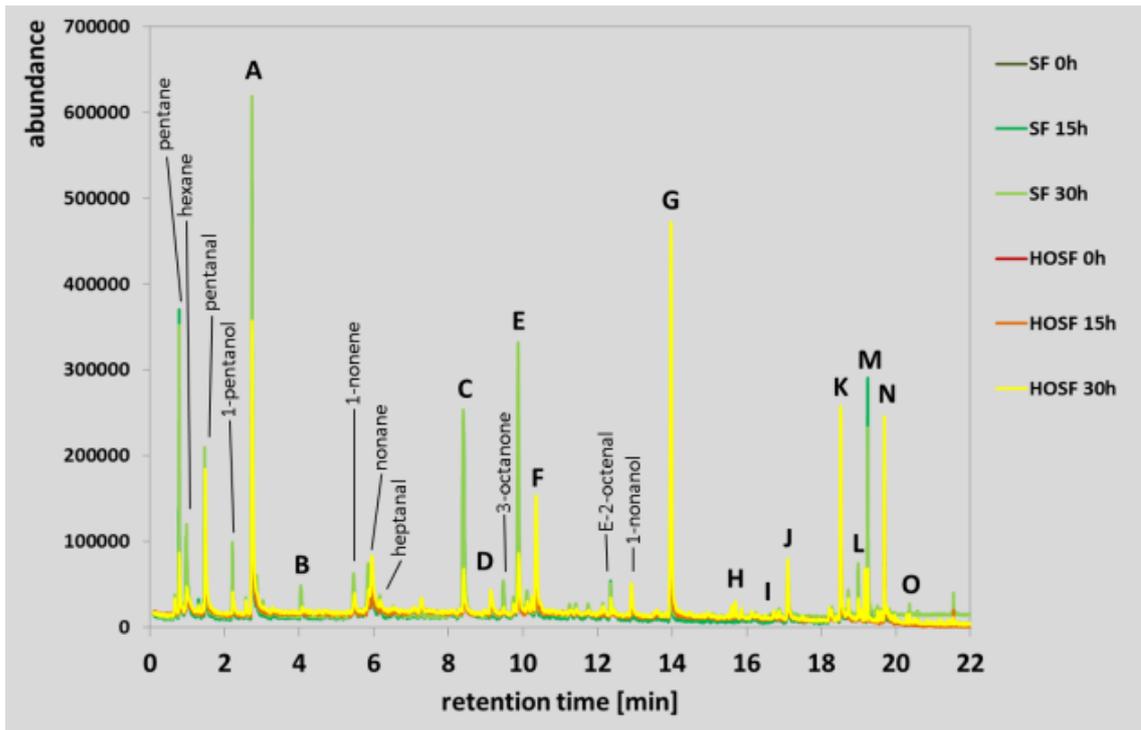


Abbildung 9: Total Ion Chromatogramm der HS-SPME-GC/MS-Analyse der flüchtigen Komponenten in konventionellem Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C; A: Hexanal, B: E-2-hexenal, C: E-2-heptenal, D: 1-octen-3-ol, E: 2-pentylfuran, F: Octanal, G: Nonanal, H: Unbekannt-A, I: Unbekannt-B, J: Decanal, K: E-2-decenal, L: Undecanal, M: E,E-2,4-decadienal, N: 2-Undecenal, O: Unbekannt-C [93]

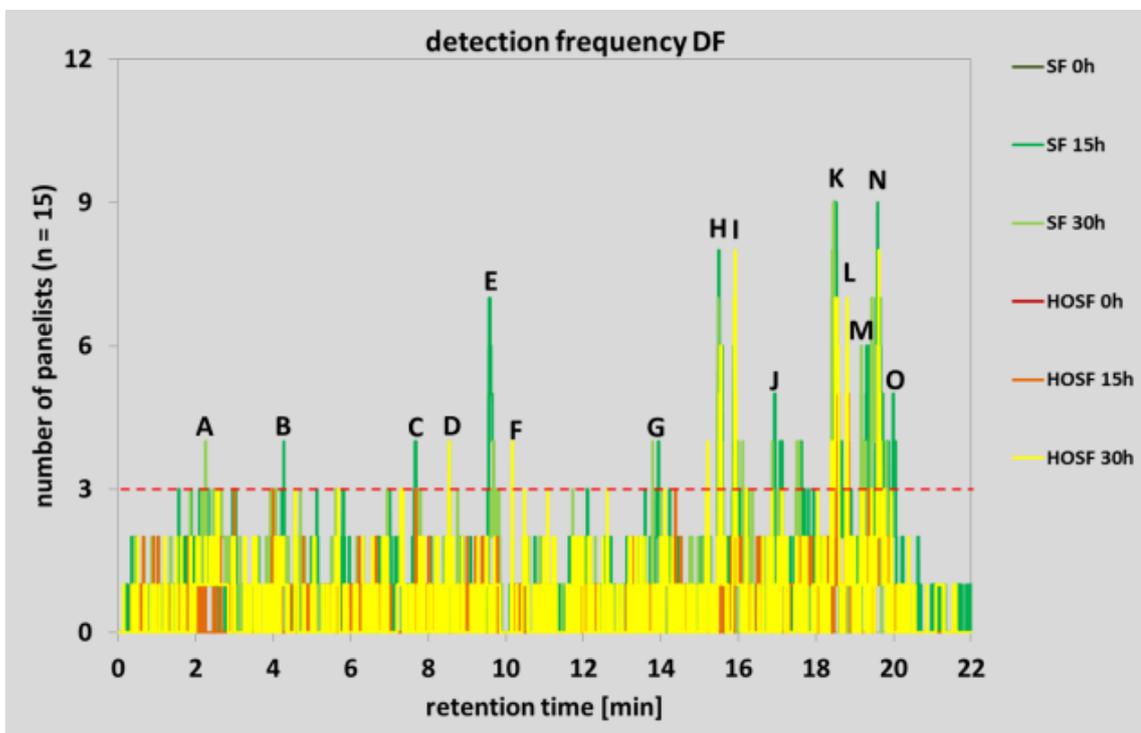


Abbildung 10: detection frequency der flüchtigen Komponenten in konventionellem Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C; Codierungsschlüssel: siehe Abbildung 9 [93]

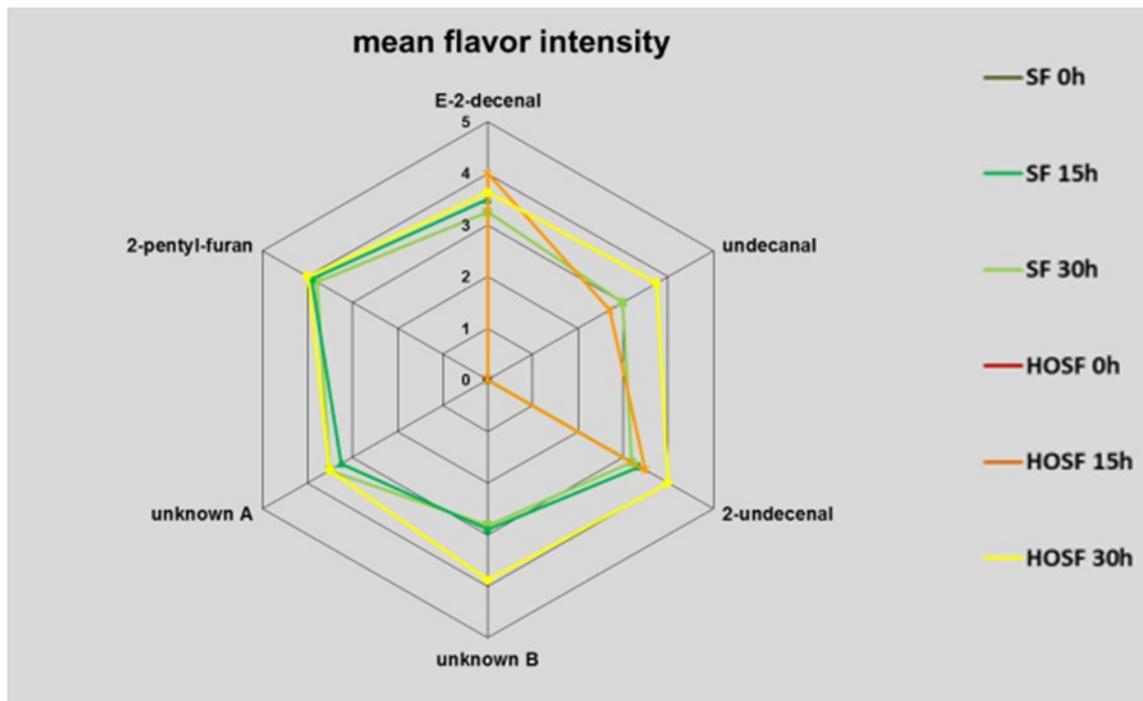


Abbildung 11: Mittlere Geruchsintensität (GC-O) ausgewählter aromaaktiver flüchtiger Komponenten in Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C [93]

Es zeigte sich, dass die Intensitätsbewertungen dieser sechs ausgewählten Substanzen (E-2-Decenal, Undecanal, 2-Undecenal, 2-Pentylfuran, Substanz A und Substanz B) keine signifikanten Unterschiede (ANOVA mit Bonferronitest; $\alpha = 0.05$) zwischen den verschiedenen Ölproben aufwiesen. Somit war die alleinige Intensitätsbewertung als Methode nicht ausreichend, um die unterschiedlich stark oxidierten Sonnenblumenöle voneinander zu differenzieren. (Abbildung 11). Mithilfe der berechneten flavor scores war es hingegen möglich, die Ölproben voneinander zu differenzieren (ANOVA mit Bonferronitest, $\alpha = 0,05$) (Abbildung 12). Die konventionellen Sonnenblumenölproben zeigten bei E-2-Decenal, 2-Pentylfuran und der unbekannten Substanz A sowohl nach jeweils 15 und 30 Stunden Frittierzeit deutlich höhere flavor score Werte als die high-oleic Sonnenblumenöle. Diese hingegen wiesen höhere flavor score Werte bezüglich Undecanal, 2-Undevenal und der unbekannten Substanz B auf.

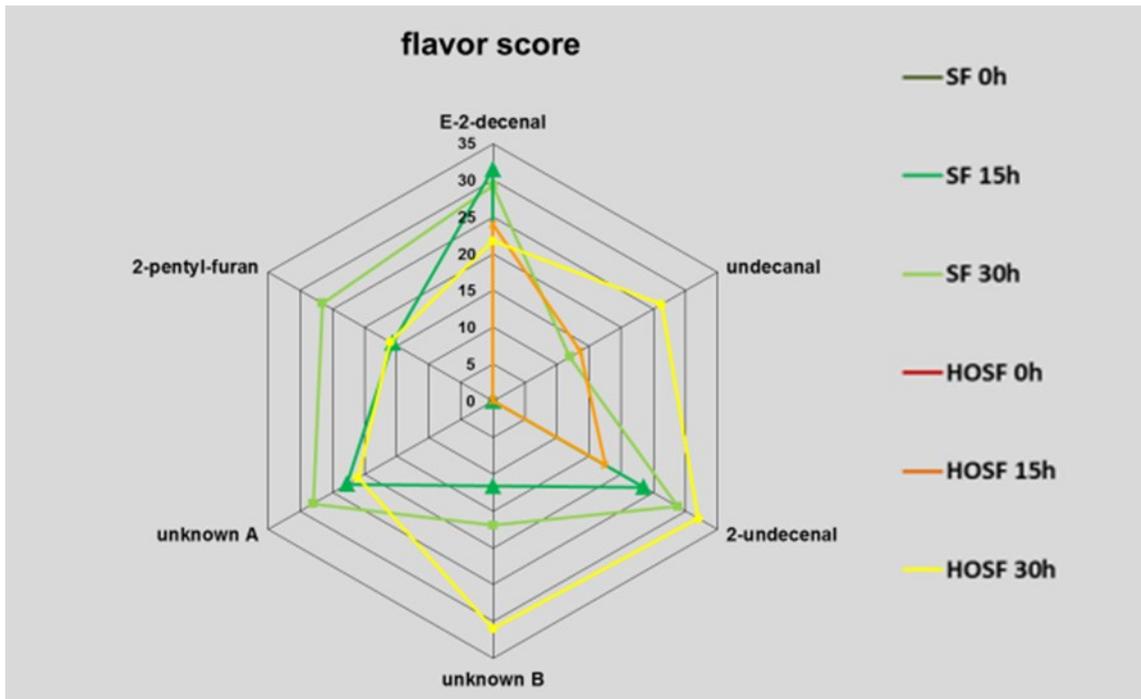


Abbildung 12: Flavor scores ausgewählter aromaaktiver flüchtiger Komponenten in Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C [93]

Zusätzlich zu den GC-O-Analysen wurde ein sensorisches Geruchsprofil der Frittierölproben nach DIN 10967-1:1998 mit acht geschulten Prüfpersonen in drei Wiederholungen erstellt (Abbildung 13) [93].

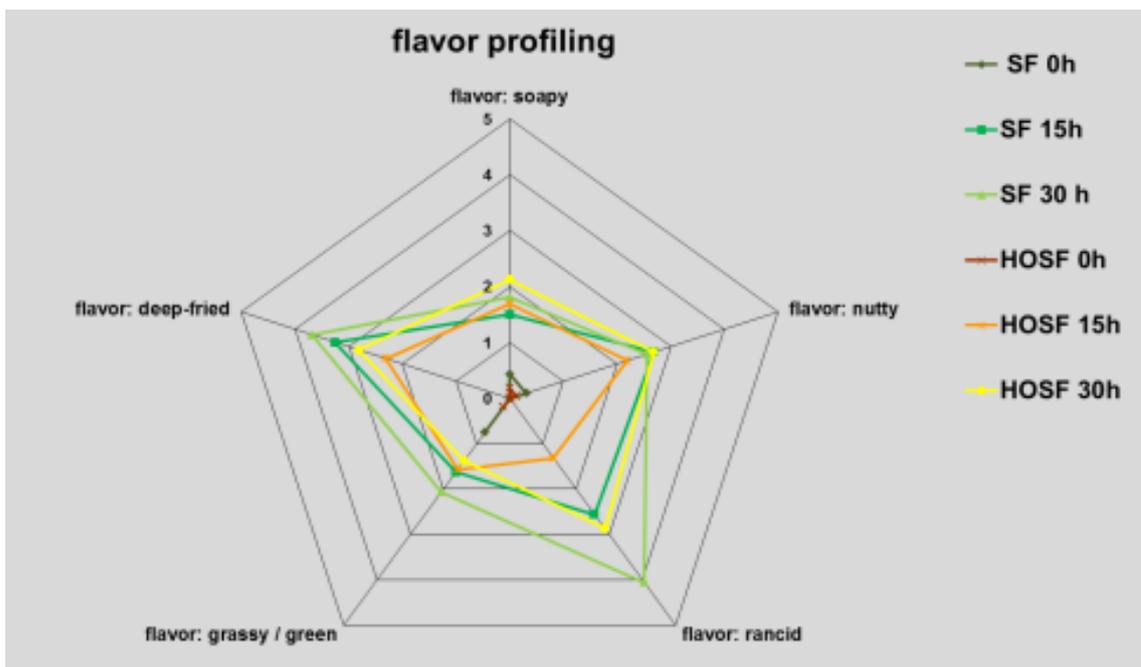


Abbildung 13: Sensorisches Geruchsprofil von Sonnenblumenöl (SF) und high-oleic Sonnenblumenöl (HOSF) nach 0, 15 und 30 Stunden bei 175°C [93]

Besonders die Attribute „frittiert“, „grün-grasig“ und „ranzig“ waren bei den konventionellen Sonnenblumenölen ausgeprägter als beim high-oleic Sonnenblumenöl ($\alpha = 0,05$). Die Intensität der Attribute „nussig“ und „seifig“ unterschieden sich nicht signifikant voneinander. Andere Autoren konnten in ihren Untersuchungen ebenfalls eine geringere Ausprägung des Frittieraromas feststellen und begründeten dieses mit dem geringeren Gehalt an Linolensäure (verglichen mit konventionellem Speiseöl), deren Oxidationsprodukte für das Frittieraroma verantwortlich gemacht werden [122, 127, 128, 129]. Warner et al. (2001) untersuchten die flüchtigen Komponenten aus erhitztem Triolein und begründeten das geringer wahrgenommene Frittieraroma mit der geringeren Konzentration und der geringeren Geruchsintensität der hierfür charakteristischen flüchtigen Verbindungen [127]. Warner und Fehr (2008) konnten zeigen, dass bei einem geeigneten Fettsäureprofil mit erhöhtem Gehalt an Ölsäure bei gleichzeitiger Minimierung des Linolensäureanteils das erwünschte Frittieraroma erzielt wird [122]. Die geringere Ausprägung des Attributs „ranzig“ in den high-oleic Sonnenblumenölen kann mit der höheren thermischen Stabilität im Vergleich zu konventionellem Sonnenblumenöl begründet werden. Beim Vergleich der sensorischen Attribute mit den für die ausgewählten Indikatorverbindungen dokumentierten Geruchseindrücken konnte festgestellt werden, dass diese die sensorischen Attribute gut widerspiegeln (Tabelle 5).

Tabelle 5: Mittels GC-O analysierte aromaaktive Verbindungen aus konventionellem und high-oleic Sonnenblumenöl nach 30 h Erhitzungsdauer bei 175°C

Substanz	Geruchseindruck (Rychlick Schieberle Grosch 2008)
Hexanal	grün, grasig
E-2-hexenal	grün, apfelartig
E-2-heptenal	fettig, mandelartig
1-Octen-3-ol	pilzartig, metallisch
2-Pentylfuran	buttrig, bohnenartig
Octanal	fettig
Nonanal	talig, fruchtig
Unknown A	ranzig, fettig ¹
Unknown B	frittiert, grün, fettig ¹
Decanal	orangenschalenartig, blumig
E-2-decenal	talig, orangenartig
Undecanal	wachsartig, seifig, citrusartig
E,E-2,4-decadienal	frittiert
2-Undecenal	orangenschalenartig, fruchtig ¹
Unknown C	ranzig, frittiert, fettig

¹: Geruchseindruck wurde durch die Panelisten beschrieben

Es sollte nun anhand des flavor scores und des sensorischen Profils überprüft werden, wie groß die Relevanz der ausgewählten Verbindungen für den sensorischen Eindruck der Probe war. Dazu wurde die statistische Methode der *partial least square regression* (PLSR) angewandt, welche in der Lage ist, unterschiedliche Datensätze miteinander zu verknüpfen. Die anschließende statistische Modellberechnung versucht, mithilfe von Datensatz 1 die Entwicklung des Datensatzes 2 abzuschätzen. Im Anschluss an die PLSR-Modellierung wurden die berechneten Werte zur Überprüfung über den im sensorischen Profil ermittelten Attributswertungen aufgetragen und deren lineare Korrelation berechnet (Abbildung 14).

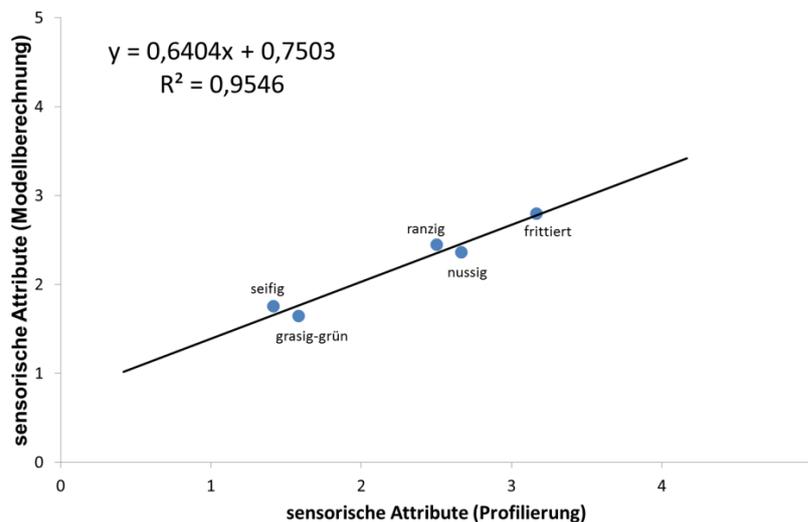


Abbildung 14: Korrelation der Attributswertungen aus der sensorischen Profilierung und der statistischen PLSR-Modellierung [93]

Die PLSR-Modellierung basiert auf dem gesamten zur Verfügung stehenden Datensatz, d.h. die Berechnung erfolgt mit den flavor score Werten aller ausgewählten Indikatorverbindungen. Auf diesem Weg kann nicht auf die Relevanz eines individuellen Indikators geschlossen werden. Es ist davon auszugehen, dass die sensorischen Eindrücke auch durch weitere flüchtige Verbindungen entstehen, die nicht als Indikatoren ausgewählt wurden, besonders beim Attribut „ranzig“. Die gute Korrelation mit einem Regressionskoeffizient R^2 von 0,9546 zwischen den modellierten Attributswertungen (aus dem Datensatz „flavor score“) und den profilierten Attributswertungen (aus dem Datensatz „Sensorik“) zeigt, dass das Profil an identifizierten Indikatorverbindungen von hoher sensorischer Bedeutung ist. Das flavor score Konzept stellt somit einen vielversprechenden Ansatz zur

Bewertung der sensorischen Relevanz geruchsaktiver Verbindungen in thermisch belasteten Sonnenblumenölen dar.

In weiterführenden Untersuchungen sollte das neue Konzept validiert sowie mit anderen Referenzmethoden, beispielsweise der Aromaextraktverdünnungsanalyse [107, 116] oder der Charm-Analyse [2] verglichen werden. Es müsste geprüft werden, ob die hier gefundenen Indikatorverbindungen spezifisch für Sonnenblumenöle sind und ob gegebenenfalls andere flüchtige Aromakomponenten bei anderen Frittiermedien von größerer bzw. kleinerer Relevanz sind. Des Weiteren sollte das flavor score Konzept auf andere Speiseöle und deren oxidativen off-flavor Komponenten übertragen werden.

4. Zusammenfassende Diskussion

Indikator-Profile

Die multivariat-statistische Analyse der ausgewählten flüchtigen Komponenten-Profile von verschiedenen Speiseölen, welche unterschiedlichen thermischen Belastungen ausgesetzt waren, ermöglichte eine eindeutige Differenzierung der Speiseölproben anhand ihrer flüchtigen Oxidationsprodukte (paper I & II). Die alleinige Untersuchung von einzelnen Substanzen war hingegen nicht in der Lage, die unterschiedlichen Speiseölproben zu unterscheiden. van Ruth et al. (2000) zeigten, dass die Messung einzelner Indikatoren nur begrenzte Aussagekraft für das Aroma einer Probe besitzt [118]. Die Auswahl eines einzigen Indikators zur Beurteilung des oxidativen Status verschiedener Ölsorten ist aufgrund der unterschiedlichen Fettsäureprofile und der daraus resultierenden großen Variation der sekundären Oxidationsprodukte nicht möglich [118].

In ihrer Studie wurden in Sonnenblumenöl und Leinöl mit vergleichbarem oxidativen Status mithilfe der olfaktometrischen Detection frequency-Analyse neben den erwarteten aroma-aktiven Verbindungen (Hexanal in Sonnenblumenöl und Propanal in Leinöl) noch weitere Aromakomponenten (Octanal und 1-Octen-3-on in Sonnenblumenöl und Leinöl; im Leinöl zusätzlich noch 1-Penten-3-on) ermittelt. In einem Blend aus 85% Sonnenblumenöl und 15% Leinöl mit vergleichbarem oxidativen Status wurden neben den bereits genannten noch Pentanal, 1-Pentenol, 1-Octen-3-ol und E,Z-2,4-Heptadienal als aroma-aktive Verbindungen identifiziert. Van Ruth et al. (2000) schlussfolgern daher, dass eine Kombination von mehreren individuellen Indikatoren besser geeignet sei, den oxidativen Status eines Speiseöls zu beurteilen [118]. Vergleichbares schlussfolgern Ullrich und Grosch (1987), wobei sie zeigen, dass die von ihnen untersuchten fünf Aromakomponenten (Hexanal, Z-2-Octenal, E-2-Nonenal, 1-Octen-3-ol und 1-Octen-3-on) je nach oxidativem Status in unterschiedlichem Ausmaß am Gesamtaromaeindruck der untersuchten Linolsäure beteiligt sind. Die Betrachtung einer Einzelkomponente war zur Beurteilung der Linolsäureproben nicht ausreichend [116].

Die Differenzierung mithilfe eines flüchtigen Komponenten-Profils der Speiseölproben mit unterschiedlichem oxidativen Status war sowohl bei

Sonnenblumen- und Rapsölproben möglich, die bei gemäßigten Temperaturen (80 °C bzw. 40°C; vgl. paper I und paper II) gelagert wurden. Ebenso konnten verschiedene Frittieröle, die wesentlich höheren Temperaturen ausgesetzt waren, differenziert werden (paper III und weitere Ergebnisse). Dies zeigt, dass die in der Arbeit angewendete Kombination aus Analytik der flüchtigen Komponenten und multivariat-statistischer Datenauswertung zur Differenzierung von verschiedensten Speiseölproben geeignet ist.

Korrelation neue Indikatorverbindungen vs. Peroxidzahl, PTG- und TPM-Wert

Zur Beurteilung des oxidativen Status von Speiseölen sind verschiedene Parameter beschrieben und in Leitlinien festgehalten (vgl. Kapitel 1.2), Die in den vorliegenden Studien (paper II & paper III) identifizierten flüchtigen Indikatorverbindungen zur Abschätzung des oxidativen Status von thermisch belasteten Speiseölen wurden auf ihre Korrelation mit den etablierten Qualitätsparametern hin untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Korrelationskoeffizienten zwischen den identifizierten Indikatorverbindungen und einigen etablierten Qualitätsparametern teilweise Werte größer 0,8 aufwiesen.

Die Peroxidzahlen korrelierten gut mit den für konventionelles und high-oleic Rapsöl identifizierten Indikatorverbindungen (Propanal, E,E-2,4-hexadienal, E-2-heptenal, Octanal und 3-Octanon; vgl. paper II) (Tabelle 6). Die mittels PCA getroffene Auswahl an Indikatorverbindungen spiegelt sich in diesen Korrelationen wider. Hexanal wies ebenfalls eine gute Korrelation mit den Peroxidwerten auf ($R^2 = 0,8086$), jedoch sind die Korrelationskoeffizienten der durch die Untersuchung als Indikatoren identifizierten flüchtigen Verbindungen größer. Es ist zu prüfen, ob bei der Untersuchung des Indikatorprofils zur Einschätzung des oxidativen Status eines Speiseöls neben den neuen Indikatoren auch Hexanal als bekanntes flüchtiges Lipidoxidationsprodukt mit in das Profil aufgenommen werden sollte.

Es konnten keine Korrelationen mit der Anisidinzahl festgestellt werden.

Tabelle 6: Korrelationskoeffizienten einer linearen Regression zwischen Peroxidzahl (PV) und den ausgewählten Indikatorverbindungen zur Einschätzung des oxidativen Status von konventionellem und high-oleic Rapsöl (paper II)

	RO PV	HORO PV
propanal	0,9941	*
E,E-2,4-hexadienal	0,8581	0,8749
E-2-heptenal	0,8692	0,8593
3-octanone	0,9259	0,9052
octanal	*	0,9928
hexanal	0,8086	0,8164
E,E-2,4-heptadienal	0,9109	0,8905

* : keine ausreichende Anzahl an Messwerten zur Berechnung einer Korrelation vorhanden

Bei der Korrelationsanalyse der Frittieröle (paper III) wurde eine schwächere Korrelation zwischen den für konventionelles Rapsöl und high-oleic Rapsöl identifizierten Indikatorverbindungen und den Peroxidzahlen festgestellt ($R^2 < 0,8$). Dies lässt sich mit der geringeren thermischen Stabilität der Hydroperoxide bei Frittieremperaturen erklären. Ferner wurde eine gute Korrelation zwischen einigen Indikatorverbindungen (E,E-2,4-Heptadienal, E-2-Decenal, 3-Octanon, Hexanal) und den TPM sowie PTG Gehalten ermittelt (paper III). Ebenso wie beim gelagerten Rapsöl (Tabelle 6) zeigte auch bei den Frittierqualitätsparametern neben Hexanal auch E,E-2,4-Heptadienal und 3-Octanon gute Korrelationskoeffizienten (paper III). Dies deutet darauf hin, dass neben Hexanal auch diese beiden Substanzen geeignete Indikatoren für die Bewertung des oxidativen Status eines thermisch belasteten Speiseöls darstellen.

Qualitätsbeurteilung von Speiseölen

Die in dieser Arbeit angewendete Kombination aus HS-SPME-GC/MS-Analytik der entstehenden flüchtigen Lipidoxidationsprodukte mit multivariater statischer Datenanalyse ermöglichte es, geringe Änderungen des oxidativen Status der Speiseöle zu detektieren, welche mittels sensorischen Analysemethoden nicht erfasst werden können (paper II). Um im Rahmen von qualitätssichernden Maßnahmen möglichst frühzeitig eine Änderung des oxidativen Status eines Öls feststellen zu können, ist die Analyse der hier aufgezeigten Indikatorverbindungen eine interessante Alternative und Ergänzung zur

sensorischen Analyse. In weiterführenden Studien sollten für ölspezifische Indikatorsubstanzen Schwellenwerte abgeleitet werden, die mit einer sensorischen Abweichung der Ölprobe korrelieren. Hierdurch wäre eine objektivierte sensorische Bewertung der Verzehrbarkeit von Speiseölproben möglich.

Zur weiteren Verbesserung der in dieser Arbeit dargestellten Methoden wurde zur Identifizierung der Indikatorsubstanzen die olfaktometrische Analyse der flüchtigen Lipidoxidationsprodukte herangezogen (vgl. weitere Ergebnisse). Van Ruth et al. (2000) haben zur Beurteilung der Relevanz der von ihnen ausgewählten Indikatorverbindungen für das Aroma einer Probe ebenfalls GC-olfaktometrische Methoden eingesetzt [118]. Es zeigte sich, dass sich Ölproben von vergleichbarem oxidativen Status (konjugierter Diene) bezüglich der Art und Anzahl der detektierten aroma-aktiven Substanzen stark unterschieden [118]. Die gute Korrelation der in dieser Arbeit mittels GC-O ermittelten flavor score-Werte mit den sensorischen Geruchsprofilen (vgl. weitere Ergebnisse) legt nahe, dass aus den mittels HS-SPME-GC/MS detektierbaren flüchtigen Lipidoxidationsprodukten diejenigen von besonderer sensorischer Relevanz als mögliche Indikatorverbindungen ausgewählt wurden.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene HS-SPME-GC-MS/O Methodik in Verbindung mit geeigneten statistischen und sensorischen Analysen kann ferner zur Auswahl von aromarelevanten Indikatorverbindungen zur Optimierung von selektiven elektronischen Nasen genutzt werden, um diese effektiv in der Qualitätskontrolle von Speiseölen einzusetzen.

Neuartige Speiseöle als alternative Frittiermedien

Aufgrund der hohen oxidativen Stabilität sind gerade die high-oleic Speiseöle für die Verwendung bei hohen Temperaturen, beispielsweise dem Frittieren, interessante Alternativen (vgl. Aladedunye und Przybylski 2013 [4] und Crosa et al. 2013 [23]). Bezüglich der Qualitätsbeurteilung von Frittierölen werden von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft Referenzwerte von 12% polymerisierter Triglyceride (PTG) sowie 24% polare Materialien (TPM) angegeben [12]. Diese Richtwerte wurden im Rahmen der Untersuchungen (paper III) nicht überschritten, nur eine Probe (konventionelles Sonnenblumenöl) wies am Ende des Versuches einen nicht mehr akzeptablen

PTG-Wert von $12,6 \pm 0,6\%$ auf (paper III). Bezüglich der TPM-Werte konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten konventionellen und high-oleic Speiseölen festgestellt werden. Bei den Ergebnissen der PTG-Analyse zeigte sich keine eindeutige Tendenz ab, high-oleic Sonnenblumenöl wies niedrigere, high-oleic Rapsöl hingegen höhere PTG-Werte als die jeweilige konventionelle Variante auf (paper III).

Aladedunye und Przybylski (2013) konnten in ihrer Frittierstudie mit high-oleic Sonnenblumenölen mit unterschiedlichen Gehalten an Antioxidantien nach sieben Stunden Frittierzeit TPM- und PTG-Gehalte feststellen, welche die empfohlenen Richtwerte überschreiten [4]. Jedoch wurde in ihrer Studie bei einer Temperatur von 185 °C frittiert, was deutlich über der von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft empfohlenen Temperatur von $160\text{-}175\text{ °C}$ liegt, welche in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde (paper III) [33]. Dies kann eine Erklärung für die hohen Werte der Qualitätsparameter der high-oleic Sonnenblumenöle sein. Romano et al. (2013) stellten in ihrer Fritterstudie fest, dass high-oleic Sonnenblumenöl den TPM-Richtwert später überschreitet als konventionelles Sonnenblumenöl (nach 32 Stunden Frittierzeit gegenüber 24 Stunden) [100]. Dies unterscheidet sich gegenüber der vorliegenden Arbeit (paper III), jedoch ist nicht angegeben, bei welcher Temperatur die Frittierstudie von Romano et al. durchgeführt wurde. Eine höhere Frittier Temperatur könnte die Vergleichbarkeit der Studien beeinträchtigen.

Zusammenfassend kann bezüglich der Frittierqualitätsparameter gesagt werden, dass die neuartigen Speiseöle vergleichbare oder bessere Eigenschaften als die konventionellen Varietäten zeigten. Im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Frittiermedien wie Palmolein, welche aufgrund des Fettsäurespektrums mit hohen Gehalten an gesättigten Fettsäuren ebenfalls eine hohe oxidative Stabilität aufweisen, sind die high-oleic Speiseöle hinsichtlich der PTG-Werte als etwas weniger stabil einzuschätzen (paper III), haben aber ernährungsphysiologisch gesehen ein vorteilhafteres Fettsäurespektrum [23].

In weiteren Studien zu frittierten Backwaren konnte festgestellt werden, dass in den untersuchten Frittierfetten gerade in handwerklichen Bäckereibetrieben noch hohe Gehalte an trans-Fettsäuren (insbesondere trans9-C18:1) nachgewiesen werden konnten, was wahrscheinlich auf die Verwendung von

teilgehärteten Pflanzenfetten in den Frittierfetten zurückzuführen ist (vgl. Fritsche et al. 2010 [50]). Die neuartigen Speiseöle, wie beispielsweise high-oleic Öle, können hier ernährungsphysiologisch vorteilhafte Alternativen darstellen, deren Verwendung in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden sollte.

In den vorliegenden Untersuchungen zeigte sich, dass besonders beim Frittieren große, sensorisch wahrnehmbare Unterschiede zwischen den verschiedenen Speiseölen festgestellt werden konnten. Die Rapsöle waren schon nach kurzer Zeit (konventionelles Rapsöl nach 3 Stunden, high-oleic Rapsöl nach 15 Stunden) deutlich am für Rapsöle typischen fischig-tranigen off-flavor von den anderen untersuchten Speiseölen zu unterscheiden (paper III). Es zeigte sich, dass dieses off-flavor beim high-oleic Rapsöl erst später und auch weniger intensiv gebildet wurde, was auf eine höhere oxidative Stabilität dieses Öls im Vergleich mit der konventionellen Variante hinweist. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das high-oleic Sonnenblumenöl die höchste Stabilität, gemessen am sensorischen Geruchseindruck, aufwies (paper III). Matthäus et al. (2009) untersuchten Kartoffelchips, welche in unter anderem auch in high-oleic Rapsöl und high-oleic Sonnenblumenöl frittiert und anschließend gelagert wurden. Dabei zeigte sich, dass die in high-oleic Sonnenblumenöl frittierten Kartoffelchips in den ersten acht Wochen der Lagerung die besten sensorischen Eigenschaften verglichen mit alle untersuchten Ölen aufwiesen [81].

Im Rahmen der weiterführenden GC-O-Analytik wurde auch das sensorische Geruchsprofil von konventionellem und high-oleic Sonnenblumenöl aus Frittieranwendungen erstellt (vgl. paper III). Dabei zeigte sich, dass das Attribut „deep-fried/frittiert“ bei den high-oleic Sonnenblumenölen weniger ausgeprägt war als bei konventionellen Sonnenblumenöl. Dieses Phänomen wurde schon zuvor in der Literatur von Warner et al. (1997) und Warner et al. (1994) beschrieben [128, 129]. Warner et al. (2001) untersuchten die flüchtigen Komponenten aus erhitztem Triolein und begründeten das geringere wahrgenommene Frittieraroma mit der geringeren Konzentration und der geringeren Geruchsintensität der hierfür charakteristischen flüchtigen Verbindungen [127]. Warner und Fehr (2008) konnten zeigen, dass bei einem geeigneten Fettsäureprofil mit erhöhtem Gehalt an Ölsäure bei gleichzeitiger

Minimierung der Linolensäureanteils das erwünschte Frittieraroma erzielt wird [122].

5. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode zur instrumentell-analytisch-sensorischen Differenzierung von Raps- und Sonnenblumenölvarietäten mit unterschiedlichem oxidativen Status entwickelt. Mithilfe der Kombination der HS-SPME-GC/MS/O Analysen flüchtiger aromaaktiver Lipidoxidationsprodukte und multivariater statistischer Analysen (beispielsweise Principal Component Analysis, agglomerative hierarchische Clusteranalyse, Partial Least Square Regression) war es möglich, sensitive und ölspezifische Indikatorsubstanzen zu identifizieren, anhand derer bereits geringfügige Änderungen des oxidativen Status der Speiseöle detektiert werden konnten. Ferner konnte eine zuverlässige Ölsortendifferenzierung (Raps- vs. Sonnenblumenöl und high-oleic vs. konventionelle Ölvarietät) vorgenommen werden. Als sensitive Indikatorverbindungen konnten Propanal, E,E-2,4-Hexadienal, E-2-Heptenal, 3-Octanon und Octanal für Rapsöle und Hexanal, E-2-Heptenal, E-2-Decenal und E,E-2,4-Nonadienal für Sonnenblumenöle identifiziert werden.

In das kombinierte Analysenkonzept wurde ferner das flavor-score Konzept zur Relevanzbewertung der analysierten flüchtigen Indikatorverbindungen der Lipidoxidation erfolgreich integriert. Hierfür wurden neben umfangreichen sensorischen Analysen auch zahlreiche GC-O Analysen mit Frittierölproben durchgeführt. Korrelationsanalysen zeigten gute Übereinstimmungen zwischen den Gehalten der identifizierten ölspezifischen Indikatorverbindungen und den sensorischen Profilierungsdaten bzw. den konventionellen Fettkennzahlen, insbesondere den TPM- und PTG Gehalten.

Erwartungsgemäß konnte die vergleichsweise höhere thermische Stabilität der high-oleic Pflanzenöle sowohl in Lagerungsversuchen als auch in Frittierversuchen bestätigt werden. Fortgeschrittene sensorische Verfahren (beispielsweise ein balanced incomplete block design) zeigten ferner eine vergleichsweise gute sensorische Frittiertauglichkeit der high-oleic Raps- und Sonnenblumenöle, mit denen trans-Fettsäurereduzierte Frittierwaren mit niedrigen Gehalten an gesättigten Fettsäuren hergestellt werden können.

Mit Hilfe der entwickelten kombinierten instrumentell-analytischen, sensorischen und statistischen Verfahren können weitere sensitive aromarelevante Indikatorverbindungen in weiteren Pflanzenölen (z.B. Soja-, Palm, Olivenöl) identifiziert werden. Ferner können diese Erkenntnisse für die Weiterentwicklung von ölspezifischen elektronischen Nasen verwendet werden, um ein empfindliches und selektives Verfahren für die Qualitätsbewertung von Pflanzenölen zur Verfügung zu stellen. Hierbei wird auch in Zukunft die sensorische Bewertung des oxidativen Status von Pflanzenölen als Referenzmethode notwendig sein.

6. Summary

In the present work a method for the analytical and sensory differentiation of rapeseed oil and sunflower oil samples with varying oxidative status was developed. Applying HS-SPME-GC/MS/O analysis of volatile aroma-active lipid oxidation products and multivariate statistical analysis (such as principal component analysis, agglomerative hierarchical cluster analysis, partial least square regression) revealed the identification of sensitive and oil-specific indicator substances. By means of these indicators even small changes in the oxidative status of edible oils were detected. Furthermore, a reliable differentiation of oil samples (rapeseed oil vs. sunflower oil and high-oleic vs. conventional oil) was achieved. In particular, propanal, E,E-2,4-hexadienal, E-2-heptenal, 3-octanone and octanal for rapeseed oils and hexanal, E-2-heptenal, E-2-decenal and E;E-2,4-nonadienal for sunflower oil samples were identified as indicators for thermally stressed oils (non-frying conditions). Moreover, the flavor-score concept was successfully integrated in order to assess the relevance of the analyzed volatile compounds. For this purpose numerous GC-O analyzes were carried out with frying oil samples. Comprehensive correlation analysis showed a reasonable correlations between the contents of the identified oil-specific indicator compounds and the sensory profiling data as well as the conventional fat parameters, in particular the TPM and PTG levels. As expected, the higher thermal stability of high-oleic vegetable oils is confirmed both in storage and in frying experiments. Applying an advanced sensory method (e.g. sample comparison by balanced incomplete block design) revealed a comparatively good sensory frying performance of high-oleic rapeseed oil and of high-oleic sunflower oils comprising low amounts of trans fatty acids and saturated fatty acids.

With the help of the developed combined analytical, sensory and statistical methods relevant aroma-relevant indicators may be identified in other vegetable oils as well (e.g. soybean oil, palm oil, olive oil). Furthermore, these findings are applicable for the development of oil-specific electronic noses to provide a sensitive and selective method for the quality assessment of vegetable oils.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Abdellatif A. M. M., Vles R. O. (1970) Pathological Effects of Dietary Rapeseed Oil in Rats. *Nutr Metab* 12, 285–295.
- [2] Acree T. E., Barnard J., Cunningham D. G. (1984) A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chem* 14, 273-286.
- [3] Agnihotri A., Prem D., Gupta K. (2005) Biotechnology in Quality Improvement of Oilseed Brassicas. in: P. Prem, A. Narula, S. Srivastava (Hrsg): *Plant Biotechnology and Molecular Markers*, Springer, Heidelberg.
- [4] Aladedunye F., Przybylski R. (2013) Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. *Food Chem* 141, 2373-2378.
- [5] Ampuero S., Bosset J. O. (2003) The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens Actuators B* 94, 1–12.
- [6] Angerosa F., Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro G. F. (2004) Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J Chrom* 1054, 17-31.
- [7] Barth C. A. (2009) Nutritional Value of Rapeseed Oil and its high oleic/low linolenic variety – A Call for Differentiation. *Eur J Lipid Sci Technol* 111, 953-956.
- [8] Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. (2008) *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6., vollständig überarbeitete Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [9] Bell J. M. (1993) Factors affecting the nutritional value of canola meal: A review. *Can J Anim Sci* 73, 679-697.
- [10] Bernhard K., Lindlar F., Wagner H. (1960) Zur Verteilung körperfremder Fettsäuren im Tierkörper: Die Beteiligung der Erucasäure am Aufbau der Organ- und Depotfette nach längeren Gaben von Rapsöl. *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft* 1, 48-53.
- [11] BfR (2013) (Hrsg.) *Amtliche Sammlung von Untersuchungsmethoden nach §64 LFGB*. Beuth Verlag, Berlin.
- [12] BgVV (2006) Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des BgVV – Beurteilung von Frittierfett. *J Verbr Lebensm* 1, 371.
- [13] Bieber S. L., Smith D. V. (1986) Multivariate analysis of sensory data: a comparison of methods. *Chem Senses* 11, 19-47.

- [14] Blank I., Grosch W. (1991) Evaluation of potent odorants in dill seed and dill herb (*Anethum graveolens* L.) by aroma extract dilution analysis. *J Food Sci* 56, 63-67.
- [15] Blank I., Sen A., Grosch W. (1992) Sensory study on the character-impact flavor compounds of dill herb (*Anethum graveolens* L.). *Food Chem* 43, 337-343.
- [16] BMELV (2011) Leitsätze des Deutschen Lebensmittelhandbuches für Speisefette und Speiseöle. Online verfügbar: <http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Ernaehrung/Lebensmittelbuch/LeitsaetzeSpeisefette.html> (Zugriff 15.09.2012)
- [17] Bockisch M. (1993) Nahrungsfette und -öle. Ulmer, Stuttgart.
- [18] Brühl L. (2013) Flüchtige Verbindungen. In: Matthäus B., Fiebig H.-J. (eds) Speiseöle und -fette. Recht, Sensorik, Analytik. Eling Verlag, Clenze.
- [19] Busch-Stockfisch M. (2008) Sensorische Grundlagen. in: Busch-Stockfisch M. (Hrsg.): Praxishandbuch Sensorik in der Produktentwicklung und Qualitätssicherung. Behr's Verlag, Hamburg.
- [20] Butzen S., Schnebly, S. (2007) High oleic soybean. *Crop Insights*, 17,1.
- [21] Chambers E., Koppel K. (2013) Associations of Volatile Compounds with Sensory Aroma and Flavor: The Complex Nature of Flavor. *Molecules* 18, 4887-4905.
- [22] Cheng H. (2010) Volatile Flavor Compounds in Yogurt: A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 50, 938-950.
- [23] Crosa M. J., Skerl V., Cadenazi M., Silva R., Sburú G. (2013) High oleic sunflower oil and sunflower oil with synthetic antioxidant gefadation during vacuum and traditional frying of potato chips. *Food Chem* accepted manuscript. doi:10.1016/j.foodchem.2013.08.132
- [24] d'Acampora Zellner B., Dugo P., Dugo G., Mondello L. (2008) Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis. *J Chrom* 1186, 123-143.
- [25] da Silva M. A. A. P., Lundahl D. S., McDaniel M. R. (1994) The capability and psychophysics of Osme: a new GC-olfactometry technique. in: Maarse H., van der Heij D. (Eds.): *Trends in Flavour Research (Developments in Food Science)*, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands.
- [26] Day E. A., Forss D. A., Patton S. (1957) Flavor and odor defects of gamma-irradiated skim milk. II. Identification of volatile components by gas chromatography and mass spectrometry. *J Dairy Sci* 40, 932-941.
- [27] DeBonte L., Iassonova D., Liu L., Loh W (2012) Commercialization of high oleic canola oils. *Lipid Technology* 24, 175-177.

- [28] Delahunty C. M., Eyres G., Dufour J.-P. (2006) Gas chromatography olfactometry. *J Sep Sci* 29, 2107-2125.
- [29] Deutsche Gesellschaft für Ernährung (Hrsg.) (2002) Reference values for nutrient intake. Bonn.
- [30] Deutsche Gesellschaft für Ernährung (Hrsg.) (2011) Richtwerte für die Energiezufuhr aus Kohlenhydraten und Fett - DGE-Position. Bonn.
- [31] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (1998) Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen- Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- [32] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (2012) Hinweise zur Bestimmung der Totox-Zahl und den DGF-Einheitsmethoden C-VI 6a (02) und C-VI 6e (05) zur Bestimmung der Peroxidzahl und der Anisidzahl. Online verfügbar: http://www.dgfett.de/methods/hinweise_cvi6.pdf (Zugriff 14.09.2013)
- [33] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (2012) Optimal Frittieren – Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft. Online verfügbar: http://www.dgfett.de/material/frittierempfehlungen_dgf.pdf (Zugriff 02.11.2012)
- [34] Deutsches Ernährungsforum (2013) Ein Pflanzenöl für den gesunden Genuss. Eine Information der CMA Centrale Marketing-Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH PM Ölsaaten. Online verfügbar: http://www.d-e-f.de/produktinfos/kompendium_rapsoel/geschichte.htm (Zugriff 12.09.2013).
- [35] Dierkes G., Bongartz A., Guth H., Hayen H. (2012) Quality Evaluation of Olive Oil by Statistical Analysis of Multicomponent Stable Isotope Dilution Assay Data of Aroma Active Compounds. *J Agr Food Chem* 60, 394-401.
- [36] DIN (1998) DIN 10967-1: Sensorische Prüfverfahren - Profilprüfung - Teil 1: Konventionelles Profi. Beuth Verlag, Berlin.
- [37] Dirinck P., Schreyen L., De Schoenmacker L., Wychuyse F., Schamp N. (1977) Volatile components of crude palm oil. *J Food Sci* 42, 645-648.
- [38] Doleman B. J., Lewis N. S. (2001) Comparison of odor detection thresholds and odor discriminabilities of a conducting polymer composite electronic nose versus mammalian olfaction. *Sens Actuators B* 72, 41-40.
- [39] Ebermann R., Elmadfa I. (2011) Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung, 2. korrigierte und erweiterte Auflage, Springer, Heidelberg.
- [40] Esbens K. H. (2001) Multivariate Data Analysis – in practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design. 5. Auflage, CAMO Process AS, Oslo.

- [41] Eskin, N. A. M., Macdonald B. E., Przybylski R., Malcomson L. J., Scarth R., Mag T., Ward K., Adolphe D. (1996). Canola Oil. in: Shahidi F. (Hrsg.): Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 5th edition. John Wiley & Sons, New York.
- [42] Etiévant P. X., Callement G., Langlois D., Issanchou S., Coquibus N. (1999) Odor Intensity Evaluation in Gas-Chromatography-Olfactometry by Finger Span Method. J Agric Food Chem 47, 1673-1680.
- [43] Europäische Kommission (2010) Eurobarometer 73.1 Spezial: Biotechnologie. Online verfügbar: http://ec.europa.eu/public_opinion/archives/ebs/ebs_341_de.pdf (Zugriff 04.06.2013).
- [44] Falasconi M., Concina I., Gobbi E., Sberveglieri V., Pulvirenti A., Sberveglieri G. (2012) Electronic Nose for Microbiological Quality Control of Food Products. International Journal of Electrochemistry, Article ID 715763, doi:10.1155/2012/715763.
- [45] Fiebig H.-J. (2012) Qualität und Vermarktung von Olivenölen in der Europäischen Union. Online verfügbar: <http://www.dgfett.de/material/olivenoel.pdf> (Zugriff 15.09.2013).
- [46] Fliedner I., Wilhelmi F. (1993) Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik. 2. Auflage, Behr's Verlag, Hamburg.
- [47] Frank S., Wollmann N., Schieberle P., Hofmann T. (2011) Reconstitution of the Flavor Signature of Dornfelder Red Wine on the Basis of the Natural Concentrations of Its Key Aroma and Taste Compounds. J Agric Food Chem 59, 8866–8874.
- [48] Freudenthal K., Otterpohl R., Behrendt J. (2005) Absorption of odorous substances using selective gas-liquid separation processes. Waste Manag 25, 975-984.
- [49] Fritsche J., Petersen K. D., Weck C. (2011) Deep-frying media alternatives for the processing of French fries – an analytical and sensory assessment. Poster presentation: 9th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.09.2011, Rotterdam, The Netherlands.
- [50] Fritsche J., Petersen K., Jahreis G. (2010) *Trans* octadecenoic fatty acid (TFA) isomers in German foods and bakery goods. Eur J Lipid Sci Technol 112, 1262-1268.
- [51] Gardner H. W. (1987) Reactions of hydroperoxides-products of high molecular weight. in: Chan H. W.-S. (ed) Autoxidation of Unsaturated Lipids. Academic Press Inc., London, United Kingdom.
- [52] Ghasemi-Varnamkhasti M., Mohtasebi S. S., Siadat M. (2010) Biomimetic-based odor and taste sensing systems to food quality and safety characterization: An overview on basic principles and recent achievements. J Food Eng 100, 377-387.

- [53] Gilbert J. (1987) Applications of quantitative mass spectrometry in food science. 3.2 Stable isotope internal standards. In: Gilbert, J. (ed) Applications of mass spectrometry in food science. Elsevier, Barking, United Kingdom.
- [54] Grosch W. (1982) Lipid degradation products. in: Morton, I. D., Macleod A. J. (eds) Food Flavours Part A. Introduction, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.
- [55] Grosch W. (1987) Reactions of hydroperoxides-products of low molecular weight. in: Chan H. W.-S. (ed) Autoxidation of Unsaturated Lipids. Academic Press Inc., London, United Kingdom.
- [56] Grosch W. (2001) Evaluation of the Key Odorants of Foods by Dilution Experiments, Aroma Models and Omission. *Chem Senses* 26, 533-545.
- [57] Guadagni D. G., Buttery R.G., Harris J.(1966) Odour intensities of hop oil components. *J Sci Food Agric* 17, 142-144.
- [58] Guichard H., Guichard E., Langlois D., Issanchou S., Abbott N. (1995) GC sniffing analysis: olfactive intensity measurement by two methods. *Z Lebensm Unters Forsch* 201:344-350.
- [59] Guillen M. D., Uriarte P. S. (2012) Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α,β unsaturated aldehydes. *Food Chem* 131, 915-926.
- [60] ISO (2011) Sensory Analysis – Methodology – Balanced Incomplete Block Designs (ISO 29842:2011), Beuth Verlag, Berlin.
- [61] Jacob J., Schneider-Häder B. (2013) DLG-Trendmonitor Lebensmittelsensorik 2013 – Status quo zum Einsatz der Sensorik in Deutschland. online verfügbar: http://statictypo3.dlg.org/fileadmin/downloads/Trendmonitor/Trendmonitor_Sensorik_2013.pdf (Zugriff 15.05.2013)
- [62] Jacobsen C. (2010) Challenges when developing omega-3 enriched foods, *Oleagineux Corps Gras Lipides* 17, 251-258.
- [63] Jeleń H. H., Majcher M., Dziadas M. (2012) Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. *Anal Chim Acta* 738, 13–26.
- [64] Jeleń H. H., Mildner-Szkurdlarz S., Jasinska I., Wasowicz E. (2007) A Headspace-SPME-MS Method for Monitoring Rapeseed Oil Autoxidation. *J Am Oil Chem Soc* 84, 509-517.
- [65] Johnson A. J., Hirson G. D., Ebeler S. E. (2012) Perceptual Characterization and Analysis of Aroma Mixtures Using Gas Chromatography Recomposition-Olfactometry. *PLoS ONE*, 7, e42693, doi:10.1371/journal.pone.0042693.

- [66] Kaeppler K., Mueller F. (2013) Odor Classification: A Review of Factors Influencing Perception-Based Odor Arrangements. *Chem Senses* 38, 189-209.
- [67] Kalua C. M., Allen M. S., Bedgood D. R., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K. (2007) Olive oil volatile compounds, flavor development and quality: A critical review. *Food Chem* 100, 273-286.
- [68] Keszler A., Heberger K., Gude M. (1998) Identification of Volatile Compounds in Sunflower Oil by Headspace SPME and Ion-Trap GC/MS. *J High Resolut Chrom* 21, 368-370.
- [69] Kiritsakis A. K. (1998) Flavor Components of Olive oil – A Review. *J Am Oil Chem Soc* 75, 673-681.
- [70] Kühl R., Hart V. (2009) Marktstruktur- und Verwendungsanalyse von Öl- und Eiweißpflanzen, Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V., Berlin.
- [71] Lacombe S., Kaan F., Griveau Y., Bervillé A. (2004) The pervenets high oleic mutation: methodological studies. *HELIA* 27, 40, 41-54.
- [72] Lasekan O. (2012) Headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME-GC–MS) determination of volatile compounds in roasted plantains (*French sombre* and *Dwarf Kalapua*). *LWT - Food Science and Technology* 46, 536–541.
- [73] Lee J. H., Pangloli P. (2013) Volatile compounds and storage stability of potato chips fried in mid-oleic sunflower oil. *Int Journal Food Prop* 16, 563-573.
- [74] Linssen J. P. H., Janssens J. L. G. M., Roozen J. P., Posthumus M. A. (1993) Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages. *Food Chem* 46, 367–371.
- [75] Liu L., Iassonova D. (2012) High-oleic canola oils and their food applications. *Inform AOCS*. Online verfügbar: <http://www.aocs.org/Membership/FreeCover.cfm?itemnumber=18338> (Zugriff 06.09.2013).
- [76] Mahatanawee K., Rouseff R. (2011) Gas Chromatographs/Olfactometry (GC/O). in: Goodner K., Rouseff R., (Eds.) *Practical analysis of flavor and fragrance materials*, Blackwell Publishing, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom.
- [77] Matthäus B. (2006) Utilization of high-oleic rapeseed oil for deep-fat frying of French fries compared to other commonly used edible oils. *Eur J Lipid Sc Technol* 108, 200–211.
- [78] Matthäus B. (2009) Qualitätszeichen zur sensorischen Bewertung nativer Rapsspeiseöle. *Ernährung im Fokus* 7, 262-267.

- [79] Matthäus B. (2013) Frying Stability of High-Oleic, Low-Linolenic Canola Oils. In: Thiyam-Holländer U., Eskin N. A. M., Matthäus B. (eds) *Canola and Rapeseed – Production, Processing, Food Quality, and Nutrition*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, United States.
- [80] Matthäus B., Brühl L., Fiebig H.-J. (2013) Sensorik. In: Matthäus B., Fiebig H.-J. (eds) *Speiseöle und –fette. Recht, Sensorik, Analytik*. Eling Verlag, Clenze.
- [81] Matthäus B., Haase N. U., Unbehend G. (2009) Chemical and Sensory Characteristics of Products Fried in High-Oleic, Low-Linolenic Rapeseed Oil. *J Am Oil Chem Soc* 86:799–808.
- [82] McDaniel M. R., Miranda-Lopez R., Watson B. T., Micheals N. J., Libbey L. M. (1990) Pinot noir aroma: A Sensory/Gas Chromatographic Approach. in: Charalambous G. (Ed.): *Flavors and Off-Flavors (Developments in Food Science)*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands.
- [83] Meilgaard M. C. (1982) Prediction of flavor differences between beers from their chemical composition. *J Agric Food Chem* 30, 1009-1017.
- [84] Meilgaard M. C., Civille G.V., Carr B.T. (2007) *Sensory Evaluation Techniques*. 4. Auflage, CRC Press Taylor and Francis, Boca Raton, United States.
- [85] Miranda-Lopez R., Libbey L. M., Watson B. T., McDaniel M. R. (1992) Odor Analysis of Pinot Noir Wines from Grapes of Different Maturities by a Gas Chromatography-Olfactometry Technique (Osme). *J Food Sci* 57, 985-993.
- [86] Mulders J. (1973) The odour of white bread. IV. Quantitative determination of constituents in the vapour and their odour values. *Z Lebensm Unters Forsch* 151, 310-317.
- [87] Nacz M., Amarowicz R., Sullivan A., Shahidi F. (1998) Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review. *Food Chem* 62, 489-502.
- [88] Ontanón I., Culleré L., Zapata J., Villanueva B., Ferreira V., Escudero A. (2013) Application of a new sampling device for determination of volatile compounds released during heating olive and sunflower oil: sensory evaluation of those identified compounds. *Eur Food Res Tech* 236, 1031-1040.
- [89] Otto M. (1997) *Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik*. VCH Verlagsgemeinschaft mbH, Weinheim.
- [90] Pagés J., Husson F. (2005) Multiple factor analysis with confidence ellipses: a methodology to study the relationships between sensory and instrumental data. *J Chemometr* 19, 138-144.

- [91] Pearson A. W., Butler E. J., Fenwick G. R. (1980) Rapeseed Meal and Egg Taint: The Role of Sinapine. *J Sci Food Agric* 31, 898-904.
- [92] Petersen K. D., Kleeberg K. K., Jahreis G., Fritsche J. (2012) Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography. *Int J Food Sci* 63, 160-169.
- [93] Petersen K. D., Schacht K., Fritsche: J. (2013) Gaschromatographie-Olfaktometrie/Massenspektrometrie zur Analyse von aroma-aktiven flüchtigen Komponenten aus Sonnenblumenölen. Regionalverbandstagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. - 19.02.2013, Hamburg.
- [94] Petukhov I., Malcolmson L. J., Przybylski R., Armstrong L. (1999) Frying performance of genetically modified canola oils. *J Am Oil Chem Soc* 76, 627-632.
- [95] Plotto A., McDaniel M. R., Mattheis J. P. (2000) Characterization of Changes in „Gala“ Apple Aroma during Storage Using Osme Analysis, a Gas Chromatography-Olfactometry Technique. *J Amer Soc Hort Sci* 125, 714-722.
- [96] Plutowska B., Wardencki W. (2008) Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review. *Food Chem* 107, 449-463.
- [97] Proplanta (2013) Infothek – Raps und Rübsen – Geschichte. Online verfügbar:
<http://www.proplanta.de/web/themen.php?Fu1=1180640291&Fu1Ba=1140269007> (Zugriff 12.09.2013).
- [98] Przybylski R. (2011) Canola/Rapeseed Oil. in: Gunstone F.D.: *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, Second Edition, Blackwell Publishing, Oxford, United Kingdom.
- [99] Reboredo-Rodriguez P., González-Barreiro C., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J. (2012) Dynamic headspace/GC-MS to control the aroma fingerprint of extra-virgin olive oil from the same and different olive varieties. *Food Contr* 25, 684-695.
- [100] Romano R., Manzo N., Le Grottaglie L., Giordano A, Romano A., Masi P. (2013). Comparison of the Frying Performance of High Oleic Oils Subjected to Discontinuous and Prolonged Thermal Treatment. *J Am Oil Chem Soc*, 90: 965-975.
- [101] Rothe M., Thomas B. (1963) Aromastoffe des Brotes. Versuch einer Auswertung chemischer Geschmacksanalysen mit Hilfe des Schwellenwertes. *Z Lebensm Unters Forsch* 119, 302-310.

- [102] Rychlik M., Schieberle P., Grosch W. (1998) Compilation of odour thresholds, odour qualities and retention indices of key food odorants. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München.
- [103] Sandgruber S., Buettner A. (2012) Comparative human-sensory evaluation and quantitative comparison of odour-active oxidation markers of encapsulated fish oil products used for supplementation during pregnancy and the breastfeeding period. *Food Chem* 133, 458–466.
- [104] Schieberle P., Grosch W. (1987) Evaluation of flavour of wheat and rye bread crusts by aroma extract dilution analysis. *Z Lebensm Unters Forsch* 185, 111-113.
- [105] Schieberle P., Grosch W. (1987) Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope dilution assay. *J Agric Food Chem* 35, 252-257.
- [106] Schlegelmilch M., Streese-Kleeberg J., Kleeberg K.K., Stegmann R. (2009) Beurteilung von Geruchsemissionen mit Hilfe des Odour-Index. Gerüche in der Umwelt, 3. VDI Fachtagung, Baden-Baden, 25.-26.11.2009, VDI-Berichte 2076, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf
- [107] Schmid W., Grosch W. (1986) Identifizierung flüchtiger Aromastoffe mit hohen Aromawerten in Sauerkirschen (*Prunus cerasus* L.). *Z Lebensm Unters Forsch* 182, 407-412.
- [108] Shahidi F. (Hrsg.) (2005) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- [109] Smith S. A., King R. E., Min D. B. (2007) Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food Chem* 102, 1208-1213.
- [110] Snowdon R., Friedt W. (2008) Die Erfolgsgeschichte Raps geht weiter. *Genomxpress* 8, 25-27.
- [111] Soldatov K. I. (1976) Chemical mutagenesis in sunflower breeding. *Proc 7th Int Sunflower Conf, Krasnodar USSR*, 352-357.
- [112] Stone H., Bleibaum R., Thomas H. A. (2012) *Sensory Evaluation Practices*. 4. Auflage, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands.
- [113] Swoboda P. A. T., Lea C. H. (1965) T105 flavor volatiles of fats and fat-containing foods. II—a gas chromatographic investigation of volatile autoxidation products from sunflower oil. *J Sci Food Agr* 16, 680-689.
- [114] Szymanski N., Petersen K. D., Fritsche J. (2013) Einfluss des Paneltrainings auf die Panel Performance in der Gaschromatographie-Olfaktometrie von Mayonnaisen. Posterpräsentation Regionalverbandstagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. – 19.02.2012, Hamburg.

- [115] Thomsen M., Martin C., Mercier F., Tournayre P., Berdagué J.-L., Thomas-Danguin T., Guichard E. (2012) Investigating semi-hard cheese aroma: Relationship between sensory profiles and gas chromatography-olfactometry data. *Int Dairy J* 26, 41–49.
- [116] Ullrich F., Grosch W. (1987) Identification of the most intense volatile flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Z Lebensm Unters Forsch* 184, 277-282.
- [117] van Ruth S. M. (2001) Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. *Biomol Eng* 17, 121-128.
- [118] van Ruth S. M., Roozen J. P., Jansen F. J. H. M. (2000) Aroma profiles of vegetable oils varying in fatty acid composition vs. concentrations of primary and secondary lipid oxidation products. *Nahrung* 44, 318-322.
- [119] van Ruth S. M., Villegas B., Akkermans W., Rozijn M., van der Kamp H., Koot A. (2010) Prediction of the identity of fats and oils by their fatty acid, triacylglycerol and volatile composition using PLS-DA. *Food Chem* 118, 948-955.
- [120] Vichi S., Castellote A. I., Pizzale L., Conte L. S., Buxaderas S., Lopez-Tamames E. (2003) Analyses of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *J Chrom* 983, 19-33.
- [121] Wagner H., Seelig E., Bernhard K. (1958) Verteilung und Halbwertszeit der Erucasäure nach Rapsölgaben an Ratten. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie* 312, 104–110.
- [122] Warner K., Fehr W. (2008) Mid-Oleic/Ultra Low Linolenic Acid Soybean Oil: A Healthful New Alternative to Hydrogenated Oil for Frying. *J Am Oil Chem Soc* 85, 945–951.
- [123] Warner K., Frankel E. N. (1985) Flavor stability of soybean oil based on induction periods for the formation of volatile compounds by gas chromatography. *J Am Oil Chem Soc* 62, 100-103.
- [124] Warner K., Gupta M. (2003) Frying Quality and Stability of Low and Ultra-Low-Linolenic Acid Soybean Oils. *J Am Oil Chem Soc* 80, 275–280.
- [125] Warner K., Knowlton S. (1997) Frying Quality and Oxidative Stability of High-Oleic Corn Oils. *J Am Oil Chem Soc* 74, 1317-1322.
- [126] Warner K., Mounts T.L. (1993) Frying Stability of Soybean and Canola Oils with Modified Fatty Acid Compositions. *J Am Oil Chem Soc* 70, 983–988.
- [127] Warner K., Neff W. E., Byrdwell W. C., Gardner H. W. (2001) Effect of Oleic and Linoleic Acid on the Production of Deep-Fried Odor in Heated Triolein and Trilinolein. *J Agric Food Chem* 49, 899-905.

- [128] Warner K., Orr P., Glynn M. (1997) Effect of Fatty Acid Composition of Oils on Flavor and Stability of Fried Foods. *J Am Oil Chem Soc* 74, 347-356.
- [129] Warner K., Orr P., Parrott L. Glynn M. (1994) Effects of Frying Oil Composition on Potato Chip Stability. *J Am Oil Chem Soc* 71, 1117-1121.
- [130] Weck C., Petersen K. D., Fritsche J. (2011) Method Optimization of the Analysis of Volatile Compounds derived from Edible Oils by HS-SPME-GC. Posterpräsentation: 9th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.09.2011, Rotterdam, The Netherlands.
- [131] Widder S., Grosch W. (1994) Study on the cardboard off-flavour formed in butter oil. *Z Lebensm Unters Forsch* 198, 297-301.

8. Anhang

8.1 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die Promotionsordnung der Biologisch-Pharmazeutischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena bekannt ist. Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbstständig angefertigt. Es wurden keine Textabschnitte eines Dritten ohne entsprechende Kennzeichnung übernommen. Weiterhin erkläre ich, dass alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönliche Mittellungen und Quellen der Arbeit angegeben sind und mich keine weiteren als die angegebenen Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Erstellung des Manuskriptes unterstützt haben. Die Hilfe eines Promotionsberaters wurde nicht in Anspruch genommen. Dritte erhielten von mir keine unmittelbaren oder mittelbaren geldwerten Leistungen für die Arbeit, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Zudem erkläre ich, dass ich diese Arbeit weder gegenwärtig noch zu einem früheren Zeitpunkt an einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorgelegt oder die Eröffnung eines Promotionsverfahrens an einer anderen Hochschule beantragt habe.

Hamburg, November 2013

Katharina D. Petersen

8.2 Danksagung

Während der Dissertation haben mich viele Menschen in vielerlei Weise unterstützt. Besonders möchte ich den folgenden Personen aus tiefstem Herzen danken:

Für die Überlassung des äußerst interessanten Themas, die hervorragende Betreuung, die vielen wertvollen Anregungen, Diskussionen und Ratschläge, sowie für das entgegengebrachte Vertrauen bedanke ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. Jan Fritsche.

Bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Jahreis möchte ich mich für seine Unterstützung bedanken sowie für die Möglichkeit, meine Dissertation am Institut für Ernährungswissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena erstellen zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Sascha Rohn, Universität Hamburg, Institut für Lebensmittelchemie, danke ich für die Übernahme des Drittgutachtens.

Frau Dr. Kim K. Kleeberg danke ich für die Ratschläge und die Unterstützung bei der SPME-Analytik sowie bei der Methodenoptimierung.

Für die konstruktive Beratung und Hilfe bei allen sensorischen Fragestellungen bin ich Frau Prof. Dr. Mechthild Busch-Stockfish und Frau Dr. Karolin Schacht zu großem Dank verpflichtet. Frau Maja Tomaschunas und dem Sensorikpanel sowie dem Olfaktometriepanel der HAW Hamburg danke ich herzlich für die Unterstützung und die Teilnahme an den Verkostungen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitsbereiches Chemie und des ernährungswissenschaftlichen Labors der HAW Hamburg, die mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Einen besonderen Dank richte ich an Frau Claudia Weck für ihre sehr große Unterstützung im Projekt „OptiFry“.

Für die Hilfe und Unterstützung bei den statistischen Auswertungen danke ich Herrn Ehrhard Köhn sehr herzlich.

Herrn Dr. Torben Kuchler, Herrn Helge Dümmer, Frau Christiane Bartel und allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung für Allgemeine Lebensmittelanalytik bei der Eurofins Analytik GmbH danke ich für die freundliche Unterstützung bei den dynamischen Headspace-Untersuchungen und Tocopherol-Analysen.

Herrn Dr. Rainer Benkmann und seinen Mitarbeitern am Institut für Umwelt und Hygiene Hamburg – Abteilung Lebensmittel I (HU21) danke ich für die

Unterstützung bei der Analyse polymerisierter Triglyceride in den
Frittierölproben.

Für die seelische Unterstützung während der Promotionszeit danke ich meiner
Familie und meinen Freunden, besonders meinem Ehemann Birger Petersen.

8.3 Publikationen und Kongressbeiträge

Veröffentlichungen

Katharina Domitila Petersen, Gerhard Jahreis, Mechthild Busch-Stockfisch, Jan Fritsche: „Chemical and sensory assessment of deep-frying oil alternatives for the processing of French fries”; *European Journal of Lipid Science and Technology* (2013), accepted article, DOI: 10.1002/ejlt.201200375

Katharina Domitila Petersen, Kim Karen Kleeberg, Gerhard Jahreis, Mechthild Busch-Stockfisch, Jan Fritsche: „Comparison of analytical and sensory lipid oxidation parameters in conventional and high-oleic rapeseed oil”; *European Journal of Lipid Science and Technology* 114 (2012): 1193-1203, DOI: 10.1002/ejlt.201200112

K. D. Petersen, K. K. Kleeberg, G. Jahreis, J. Fritsche: „Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography”; *International Journal of Food Science and Nutrition* 63 (2011): 160-169, DOI: 10.3109/09637486.2011.609158

J. Fritsche, K.D. Petersen, G. Jahreis: „*Trans* octadecenoic fatty acid isomers (TFA) in German foods and bakery goods”; *European Journal of Lipid Science and Technology* 112 (2010): 1363-1368, DOI: 10.1002/ejlt.201000379

Jan Fritsche, Ryan Katzfey, Katharina D. Petersen, Gerhard Jahreis: „Aktuelle Trans-Fettsäuregehalte in Siedegebäcken”; *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* 7 (2012): 291-294, DOI: 10.1007/s00003-012-0790-z

Vorträge

K. D. Petersen, K. Schacht, J. Fritsche: „Gaschromatographie-Olfaktometrie/Massenspektrometrie zur Analyse von aroma-aktiven flüchtigen Komponenten aus Sonnenblumen-ölen”; Regionalverbandstagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. - 19.02.2013 in Hamburg

J. Fritsche, K. D. Petersen, C. Weck: „Deep-frying media alternatives for the processing of French fries – an analytical and sensory assessment”; 9th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.09.2011 in Rotterdam (NL)

K. D. Petersen, K. K. Kleeberg, J. Fritsche: „Analyses of quality parameters of conventional and high-oleic vegetable oils using multivariate methods”; 8th Euro Fed Lipid Congress, 21. -24.11.2010 in München

K. D. Petersen, Y. Rodriguez Carrasco, J. Fritsche: „Spectrophotometric determination of polyphenols in refined and non-refined rapeseed oils”; 8th Euro Fed Lipid Congress, 21. -24.11.2010 in München

K. D. Placke, K. K. Kleeberg, J. Fritsche: „Optimization and application of a HS-SPME-GC method for the analysis of volatile compounds of high oleic vegetable oils”; 7th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.10.2009 in Graz (A)

A. Sell, K. D. Placke, I. Lehmann, R. Schubring, J. Fritsche, H. Rehbein: „Chemische, physikalische und molekularbiologische Verfahren zur Überprüfung der Kennzeichnung von Fischölkapseln”; Regionalverbandstagung NORD, NORD-OST und SÜD-OST der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 02.-03.04.2009 in Berlin

Posterbeiträge

A. Kops, K. D. Petersen, J. Fritsche: „Ansätze zur Minimierung von fischigen Off-Flavor Komponenten beim Frittieren von Pommes Frites in raffinierten Rapsölen“; Regionalverbandstagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. - 19.02.2013 in Hamburg

K. Schnell, K. D. Petersen, J. Fritsche: „Entstehung von fischigen Off-Flavour Komponenten in raffinierten Rapsölen während küchentechnischer Anwendungen“; Regionalverbands-tagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. - 19.02.2013 in Hamburg

N. Szymanski, K. D. Petersen, J. Fritsche: „Einfluss des Paneltrainings auf die Panel Performance in der Gaschromatographie-Olfaktometrie von Mayonnaisen“; Regionalverbands-tagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. - 19.02.2013 in Hamburg

T. Eibler, K. Ratprakhon, K. D. Petersen, J. Fritsche: „Einfluss von Verpackungsmaterialien auf das Aromaprofil einer Kokos-Hanf Gewürzmischung“; Regionalverbandstagung NORD der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 18. - 19.02.2013 in Hamburg

K. D. Petersen, R. Katzfey, J. Fritsche: „Aktuelle Untersuchungen zum trans-Fettsäuregehalt von frittierten Backwaren aus bäckereihandwerklicher Herstellung“; Regionalverbandstagung Nord der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, 19. - 20.03.2012 in Hannover

J. Fritsche, R. Katzfey, K. D. Petersen: „Rapid Determination of Total Polar Compounds in Frying Oils – a Method Comparison“; 9th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.09.2011 in Rotterdam (NL)

C. Weck, K. D. Petersen, J. Fritsche: „Method Optimization of the Analysis of Volatile Compounds derived from Edible Oils by HS-SPME-GC“; 9th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.09.2011 in Rotterdam (NL)

J. Fritsche, S. Sahin, K. D. Petersen: „Antioxidant Effect of Beta-carotene in Conventional and High-oleic Rapeseed Oil during Light Exposure“; 9th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.09.2011 in Rotterdam (NL)

K. D. Placke, C. Biesemann, J. Fritsche: „Stability of high oleic vegetable oils towards light exposure“; 7th Euro Fed Lipid Congress, 18. - 21.10.2009 in Graz (A)

R. Katzfey, N. D. Hung, K. D. Placke, J. Fritsche: „Contents of Trans Fatty Acid Isomers (C18:1) in Bakery Products“; 38. Deutscher Lebensmittelchemikertag, 15. – 16.2009 in Berlin

K. D. Placke, K. K. Kleeberg, J. Fritsche: „Analyses of the oxidative stability of deep-frying oils“; 6th Euro Fed Lipid Congress, 07. - 10.09.2008 in Athen (GR)

8.4 Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Katharina Domitila Petersen geb. Placke
Geburtsdatum: 01.11.1980
Geburtsort: Kiel

Schulbildung

08/1987 - 06/1990 Grundschule Süderbrarup
08/1990 - 06/2000 Klaus-Harms-Schule, Kappeln
Abschluss: Abitur

Hochschulbildung

03/2001 - 04/2005 Studium an der Fachhochschule Flensburg im Diplom-Studiengang Biotechnologie-Verfahrenstechnik
Schwerpunkt Biotechnologie
09/2004 - 02/2005 Diplomarbeit am Institut für Lebensmitteltechnologie der Forschungsanstalt für Gartenbau der Fachhochschule Weihenstephan, Freising, im Auftrag der Firma biozoon, Bremerhaven
Thema: Entwicklung eines Verfahrens zum biochemisch-physikalischen Abbau von Pflanzenzellwänden
Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)
09/2005 - 02/2007 Studium an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg im Master-Studiengang Food Science
03/2007 - 10/2007 Masterarbeit am Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg
Thema: Nachweis von *Enterobacter sakazakii* in Verdickungsmitteln sowie Bildung und rheologische Eigenschaften des extrazellulären Polysaccharids von *E. sakazakii*
Abschluss: M. Sc.
seit 01/2008 Beginn der Promotion an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Hochschultätigkeit

03/2007 - 09/2008 Mitarbeiterin im Forschungsschwerpunkt Food Science der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
10/2008 - 07/2011 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg im Forschungsprojekt „OptiFry - Strategien zur oxidativen Stabilisierung von neuartigen Speiseölen während des Frittierprozesses sowie deren sensorisch-analytische Charakterisierung“
seit 08/2011 Lehrbeauftragte an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg im Masterstudiengang Food Science und im Bachelorstudiengang Ökotrophologie
seit 11/2013 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg im FEI-Forschungsprojekt „Siedefette“