

Qualität und Lagerstabilität von Nüssen

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Rania Osso

aus Aleppo, Syrien

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing.-
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. L. W. Kroh
Gutachter:	Prof. Dr. A. Hartwig
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. I. Smetanska
Gutachter:	PD. Dr. rer. nat. habil. J.-T. Mörsel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.07.2009

Berlin 2009

D 83

Danksagung

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Dr. Thomas Mörsel für die Unterstützung bei der wissenschaftlichen Arbeit, sowie die wertvollen Anregungen bei der Anfertigung meiner Dissertation.

Besonderer Dank gilt auch Frau Prof. Hartwig vom Fachbereich Lebensmittelchemie der TU Berlin für die jederzeit gewährte Hilfsbereitschaft in theoretischen und praktischen Fragen sowie für die zahlreichen Anregungen.

In gleicher Weise danke ich Herrn Prof. Dr. Kroh vom Institut für Lebensmittelchemie der TU Berlin und seinen Mitarbeitern, besonders Frau Dr. Cämmerer und Herrn Strähmel, für jederzeit gewährte großzügige Hilfe und Unterstützung.

Bei Frau Prof. Dr. Smetanska vom Fachbereich Lebensmitteltechnologie der TU Berlin bedanke ich mich für die wohlwollende Begutachtung meiner Arbeit.

Ferner bedanke ich mich ganz herzlich bei Frau Katharina Wilcopolski für ihre Hilfe im Labor und bei den Korrekturen sowie ihre freundliche menschliche Unterstützung.

Mein Dank gilt darüber hinaus allen Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden des Instituts für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie für die gute Arbeitsatmosphäre.

Besonders danken möchte ich außerdem meiner Familie und meinen Freunden für die geduldige und fortwährende moralische Unterstützung.

Hervorheben möchte ich abschließend, dass die Anfertigung dieser Dissertationsschrift durch Mittel der Universität Aleppo finanziell unterstützt wurde, wofür ich ebenfalls meinen Dank ausspreche. Insbesondere danke ich meinem dortigen Betreuer Prof. Dr. Dahan. Seine menschliche und wissenschaftliche Unterstützung waren eine große Hilfe für mich.

Inhaltsverzeichnis

Kurzreferat	V
Abstract	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis der verwendeten Röst- und Lagerungsbedingungen	IX
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines über Nüsse	1
1.1.1 Morphologie und Anbau von Nüssen	1
1.1.2 Nüsse in der Ernährung	3
1.1.3 Chemische Zusammensetzung von Nüssen	3
1.2 Autoxidation	6
1.3 Verarbeitung von Nüssen	12
1.3.1 Lagerung und Verarbeitung von Nüssen	12
1.3.2 Röstung	15
1.4 Antioxidantien	20
1.5 Oxidative Stabilität von Nüssen	26
2 Problemstellung	33
3 Material und Methoden	34
3.1 Materialien	34
3.1.1 Chemikalien	34
3.1.2 Probenmaterialien	35
3.1.3 Geräte	37
3.2 Methoden und Verfahren	41
3.2.1 Lagerungsbedingungen	41
3.2.2 Röstbedingungen	42
3.2.3 Analysenverfahren	46
4 Ergebnisse und Diskussion	57
4.1 Lagerung der rohen Nüsse bei 4, 20 und 50 °C	57
4.1.1 Fettsäurezusammensetzung	57
4.1.2 Bestimmung der Peroxidzahl	61
4.1.3 Bestimmung der UV-Absorption	65
4.1.4 Bestimmung der Anisidinzahl	69
4.1.5 Bestimmung der Säurezahl	71
4.1.6 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC	73
4.2 Walnuss	77
4.2.1 Röstung der Walnüsse nach traditioneller syrischer Röstmethode	77
4.2.2 Röstung der Walnüsse unter Laborbedingungen	77
4.2.3 Lagerung der traditionell gerösteten Walnüsse bei 20 und 60 °C	102
4.2.4 Lagerung der unter Laborbedingungen gerösteten Walnüsse	114
4.3 Erdnuss	126
4.3.1 Röstung der Erdnüsse nach traditioneller syrischer Röstmethode	126
4.3.2 Röstung der Erdnüsse unter Laborbedingungen	126
4.3.3 Lagerung der traditionell gerösteten Erdnüsse bei 20 °C und 60 °C	152
4.3.4 Lagerung der unter Laborbedingungen gerösteten Erdnüsse	166

<u>4.4</u>	<u>Pistazie</u>	180
<u>4.4.1</u>	<u>Röstung der Pistazien nach traditioneller syrischer Röstmethode</u>	180
<u>4.4.2</u>	<u>Röstung der Pistazien unter Laborbedingungen</u>	181
<u>4.4.3</u>	<u>Lagerung der traditionell gerösteten Pistazien bei 20 und 60 °C</u>	204
<u>4.4.4</u>	<u>Lagerung der unter Laborbedingungen gerösteten Pistazien</u>	215
<u>5</u>	<u>Zusammenfassung</u>	228
<u>6</u>	<u>Literaturverzeichnis</u>	237
<u>7</u>	<u>Anhang</u>	i

Kurzreferat

Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Lagerungsbedingungen zu finden und die Bedingungen des Röstprozesses zu optimieren, um die Lagerstabilität und die Haltbarkeit der drei Nusssorten Walnuss, Erdnuss und Pistazie zu verbessern.

Die Lagerstabilität der rohen Proben wurde bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Der Einfluss traditioneller Röstmethoden auf die Qualität der untersuchten Nusssorten und ihrer Lagerstabilität wurde aufgrund von charakteristischen Parametern wie Fettkennzahlen, Bildung von Off-Flavour-Verbindungen und Abbau von Tocopherolen eingeordnet und bewertet. Dabei wurden verschiedene Lagerbedingungen bezüglich der Lagertemperatur und des Sauerstoffzutritts untersucht.

Unter Laborbedingungen wurde der Einfluss der Parameter Röstzeit und Rösttemperatur auf das Röstergebnis und die anschließende Lagerung untersucht.

Es wurden verschiedene Röstmethoden bei konstanter Röstzeit im Laborversuch erprobt. Dabei wurden die Proben bei verschiedenen Rösttemperaturen, Röstverfahren und Röstatmosphären direkt nach der Röstung und während der anschließenden Lagerung untersucht. Die Röstung unter CO₂ und Stickstoff wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit verwendet.

Hierfür wurde der Verlauf des Fettverderbs anhand von charakteristischen Parametern wie Fettkennzahlen, Bildung von Off-Flavour-Verbindungen, Abbau von Tocopherolen, Bildung antioxidativ aktiver Verbindungen (α -Dicarbonylverbindungen) und durch sensorische Bewertung analysiert. Mittels ESR-Spektroskopie wurde die lag-time als Parameter für die oxidative Stabilität der Nüsse bestimmt.

Die Ergebnisse zeigten, dass eine Lagerungstemperatur von 4 °C bei allen rohen Nusssorten die besten Ergebnisse lieferte. Mit der Erhöhung der Lagerungstemperatur verringerte sich die Lagerstabilität der Nüsse. Walnüsse waren im Vergleich zu anderen Nusssorten am wenigsten stabil gegen Oxidation. Die Vakuum-Lagerung verzögerte die Lipidoxidation bei rohen und gerösteten Nüssen.

Traditionelle Röstbedingungen beeinflussten die Qualität der Nüsse negativ. Eine Ausnahme bildeten die Pistazien, wenn niedrige Rösttemperaturen verwendet wurden. Der Einfluss der Rösttemperatur auf die Nussqualität war stärker ausgeprägt als der der Röstzeit, besonders bei Walnüssen und Erdnüssen. Erdnüsse erlauben einen

größeren Temperaturbereich für die Röstung. Eine bessere Stabilität gegenüber Oxidation während der Lagerung für Erdnüsse und Pistazien wurde bei niedrigen Rösttemperaturen gefunden.

Neben den Röstparametern (Temperatur und Zeit) ist die Oxidationsstabilität der gerösteten Nüsse auch von den Röstverfahren abhängig. Die unter Sauerstoff-abwesenheit gerösteten Nussproben zeigten im Vergleich zu den unter Luft gerösteten geringere Veränderungen anhand der chemischen Analysen. Sensorisch stellte sich aber heraus, dass die Röstung mit CO₂ aufgrund der Hydrolyse die schlechteste Bewertung bekam. Die N₂-Atmosphäre erwies sich als effektiver beim Schutz des Fettes vor Oxidation als die CO₂-Atmosphäre.

Abstract

The goal of this study is to find suitable storage conditions and the requirements needed to optimize the roasting process, so that the storage stability and the shelf life of walnuts, peanuts and pistachios are improved. The storage stability of the raw samples are examined under three different temperatures. The influence of traditional roasting methods on the quality of the investigated nut varieties and their storage stability was analysed and characterised based on chemical analysis of various lipid alteration indicators (like fat values), the formation of off-flavour components and the decomposition of tocopherols. Different storage conditions, e.g. storage temperature and oxygen supply, are also examined.

Under laboratory conditions the influence of roasting time and temperatures on the samples and the subsequent storage is examined. Various roasting methods under a constant roasting time are tested and the characteristics are analysed at different roasting temperatures, methods and atmospheric conditions, directly after the roasting and during the storage time. Roasting with carbon dioxide (CO₂) and nitrogen are used as a method for the first time in this study.

For this purposes, the changes of chemical indicators such as fat values, the formation of off-flavour components, the decomposition of tocopherols, the formation of antioxidative active compounds (α -Dicarbonyl compounds) were analysed via sensory tests. By means of ESR-spectroscopy the lag-time is set as a parameter for the oxidative stability of nuts.

The findings show that a storage temperature of 4 °C produces the best results for all varieties of nuts. As the storage temperatures rise, the storage stability of the nuts decreases. Walnuts are, comparison to other nut varieties, least stabile against oxidation. Vacuum-packing slows the lipid oxidation in both raw and roasted nuts.

Traditional roasting conditions influence the quality of the nuts negatively. One exception is pistachios where lower roasting temperatures are used. Roasting temperature has more effect on the quality of the nuts than roasting time, especially for walnuts and peanuts. Peanuts can tolerate a greater temperature range during roasting. A better stability is found during the storage of peanuts and pistachios when lower roasting temperatures are used.

Besides the roasting parameters (temperature and length of roasting), the oxidative stability of roasted nuts is dependent on the roasting methods. Nut samples which are roasted in the absence of oxygen show less change in chemical analyses than those roasted in normal air conditions. Sensory analysis (or sensory evaluation) shows that roasting with carbon dioxide (CO₂) produces the worst results due to hydrolysis. The nitrogen atmosphere turns out to be more effective in preventing lipid oxidation than the carbon dioxide atmosphere.

Abkürzungsverzeichnis

POZ	Peroxidzahl
AnZ	Anisidinzahl
SZ	Säurezahl
IZ	Iodzahl
PUFA	Polyunsaturated fatty acid / mehrfach ungesättigte Fettsäuren
TMSH	Trimethylsulfoniumhydroxid
OPD	Ortho-Phenylendiamin
PBN	N-tert-Butyl- α -phenylnitron
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
UV	Ultra-Violett
Tab.	Tabelle
Abb.	Abbildung
min	Minute
sec	Sekunde
nm	Nanometer
ca.	circa

Abkürzungsverzeichnis der verwendeten Röst- und Lagerungsbedingungen

R	rohe Nüsse
N ₂	unter Stickstoff geröstete Nüsse
CO ₂	unter Kohlendioxid geröstete Nüsse
TR	unter Luft im Trockenschrank geröstete Nüsse
L	unter Luft im Probenröster geröstete Nüsse
TL	traditionell unter Luft geröstete Nüsse
V	im Vakuumtrockenschrank geröstete Nüsse
M / 600 W	Röstung der Nüsse in der Mikrowelle
RV	rohe Nüsse, gelagert unter Vakuum
RL	rohe Nüsse, gelagert unter Luft
GV	geröstete Nüsse, gelagert unter Vakuum
GL	geröstete Nüsse, gelagert unter Luft

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Elementarschritte der Autoxidation nach (Belitz und Grosch, 1992).	8
Abb. 2: Veränderung der Peroxidzahl bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.	63
Abb. 3: Veränderung der Peroxidzahl bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.	64
Abb. 4: Veränderung der Peroxidzahl bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.	65
Abb. 5: Veränderung des Dien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.	66
Abb. 6: Veränderung des Dien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.	66
Abb. 7: Veränderung des Dien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.	67
Abb. 8: Veränderung des Trien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.	67
Abb. 9: Veränderung des Trien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.	68
Abb. 10: Veränderung des Trien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.	68
Abb. 11: Veränderung der Anisidinzahl bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.	70
Abb. 12: Veränderung der Anisidinzahl bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.	70
Abb. 13: Veränderung der Anisidinzahl bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.	71
Abb. 14: Veränderung der Säurezahl bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.	72
Abb. 15: Veränderung der Säurezahl bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.	72
Abb. 16: Veränderung der Säurezahl bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.	73
Abb. 17: Der Abbau des γ-Tocopherols bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.	76
Abb. 18: Der Abbau des γ-Tocopherols bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.	76
Abb. 19: Der Abbau des γ-Tocopherols bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.	77
Abb. 20: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.	84
Abb. 21: Veränderung der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.	84
Abb. 22: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.	85
Abb. 23: Der Abbau des γ-Tocopherols bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.	87
Abb. 24: Veränderung der Peroxidzahlen bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen (W4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.	90
Abb. 25: Veränderung des Gehaltes an Dienegehalt von nach verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen (W4).	92
Abb. 26: Veränderung der Anisidinzahl bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen (W4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.	93
Abb. 27: Veränderung der Menge des in Walnüssen (W4) enthaltenen γ-Tocopherols durch Röstung.	97
Abb. 28: Abbau des Galvinoxylradikals in Prozent durch verschieden geröstete Walnüsse (W4) bei 150 °C.	98
Abb. 29: Veränderung der Peroxidzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.	103
Abb. 30: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.	104
Abb. 31: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.	105
Abb. 32: Veränderung der Anisidinzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.	106
Abb. 33: Veränderung der Säurezahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.	107

<u>Abb. 34: Der Abbau des γ-Tocopherols bei rohen Walnüssen (W2) bei 60 °C Lagerung.....</u>	108
<u>Abb. 35: Veränderung der Peroxidzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.....</u>	109
<u>Abb. 36: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.....</u>	111
<u>Abb. 37: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.....</u>	111
<u>Abb. 38: Veränderung der Anisidinzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.....</u>	112
<u>Abb. 39: Veränderung der Säurezahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.....</u>	113
<u>Abb. 40: Der Abbau des γ-Tocopherols bei rohen Walnüssen (W2) bei 20 °C Lagerung.....</u>	113
<u>Abb. 41: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.....</u>	115
<u>Abb. 42: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.....</u>	117
<u>Abb. 43: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.....</u>	118
<u>Abb. 44: Der Abbau des γ-Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Walnüssen (W3).....</u>	119
<u>Abb. 45: Veränderung der UV-Absorption von verschieden gerösteten Walnüssen (W4) während der Lagerung bei 40 °C.....</u>	120
<u>Abb. 46: Veränderung der Anisidinzahl von verschieden gerösteten Walnüssen (W4) während der Lagerung bei 40 °C.....</u>	121
<u>Abb. 47: Der Abbau des γ-Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Walnüssen (W4).....</u>	122
<u>Abb. 48: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Walnüsse (W4) bei 40 °C.....</u>	124
<u>Abb. 49: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.....</u>	132
<u>Abb. 50: Veränderung der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.....</u>	133
<u>Abb. 51: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.....</u>	134
<u>Abb. 52: Der Abbau der Tocopherole bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.....</u>	135
<u>Abb. 53: Veränderung der Peroxidzahlen bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen (E4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.....</u>	139
<u>Abb. 54: Veränderung des Gehaltes an Dienegehalt von nach verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen (E4).....</u>	141
<u>Abb. 55: Veränderung der Anisidinzahl bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen (E4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.....</u>	142
<u>Abb. 56: Veränderung der Menge des in Erdnüssen (E4) enthaltenen α- und γ-Tocopherols durch Röstung.....</u>	146

<u>Abb. 57: Abbau des Galvinoxylradikals in Prozent durch verschieden geröstete Erdnüsse (E4) bei 160 °C.</u>	148
<u>Abb. 58: Veränderung der Peroxidzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.</u>	154
<u>Abb. 59: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.</u>	155
<u>Abb. 60: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.</u>	156
<u>Abb. 61: Veränderung der Anisidinzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.</u>	156
<u>Abb. 62: Veränderung der Säurezahl bei Erdnüssen bei (E2, E2a) 60 °C Lagerung.</u>	157
<u>Abb. 63: Der Abbau des γ-Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 60 °C Lagerung.</u>	158
<u>Abb. 64: Der Abbau des α-Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 60 °C Lagerung.</u>	159
<u>Abb. 65: Der Abbau des γ-Tocopherols bei gerösteten Erdnüssen (E2a) bei 60 °C Lagerung.</u>	159
<u>Abb. 66: Der Abbau des α-Tocopherols bei gerösteten Erdnüssen (E2a) bei 60 °C Lagerung.</u>	160
<u>Abb. 67: Veränderung der Peroxidzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.</u>	161
<u>Abb. 68: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.</u>	162
<u>Abb. 69: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.</u>	163
<u>Abb. 70: Veränderung der Anisidinzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.</u>	163
<u>Abb. 71: Veränderung der Säurezahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.</u>	164
<u>Abb. 72: Der Abbau des γ-Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 20 °C Lagerung.</u>	165
<u>Abb. 73: Der Abbau des α-Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 20 °C Lagerung.</u>	165
<u>Abb. 74: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.</u>	167
<u>Abb. 75: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.</u>	168
<u>Abb. 76: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.</u>	170
<u>Abb. 77: Der Abbau des γ-Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Erdnüssen (E3).</u>	172
<u>Abb. 78: Der Abbau des α-Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Erdnüssen (E3).</u>	172
<u>Abb. 79: Veränderung der UV-Absorption von verschieden gerösteten Erdnüssen (E4) während der Lagerung bei 40 °C.</u>	174
<u>Abb. 80: Veränderung der Anisidinzahl von verschieden gerösteten Erdnüssen (E4) während der Lagerung bei 40 °C.</u>	175

<u>Abb. 81: Der Abbau des γ-Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Erdnüssen (E4)</u>	176
<u>Abb. 82: Der Abbau des α-Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Erdnüssen (E4)</u>	177
<u>Abb. 83: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Erdnüsse (E4) bei 40 °C</u>	178
<u>Abb. 84: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der bei 130 °C und bei 160 °C unter Luftzutritt (L und TR) gerösteten Erdnüsse (E4) bei 40 °C</u>	179
<u>Abb. 85: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten</u>	186
<u>Abb. 86: Veränderung der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten</u>	188
<u>Abb. 87: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten</u>	189
<u>Abb. 88: Der Abbau des γ-Tocopherols bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten</u>	190
<u>Abb. 89: Veränderung der Peroxidzahlen bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien (P4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur</u>	193
<u>Abb. 90: Veränderung des Gehaltes an Dienegehalt von nach verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien (P4)</u>	195
<u>Abb. 91: Veränderung der Anisidinzahl bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien (P4) in Abhängigkeit von der Rösttemperatur</u>	196
<u>Abb. 92: Veränderung der Menge der in Pistazien (P4) enthaltenen γ-Tocopherols durch Röstung</u>	200
<u>Abb. 93: Abbau des Galvinoxylradikals in Prozent durch verschieden geröstete Pistazien (P4) bei 150 °C</u>	201
<u>Abb. 94: Veränderung der Peroxidzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung</u>	206
<u>Abb. 95: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung</u>	207
<u>Abb. 96: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung</u>	207
<u>Abb. 97: Veränderung der Anisidinzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung</u>	208
<u>Abb. 98: Veränderung der Säurezahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung</u>	209
<u>Abb. 99: Der Abbau des γ-Tocopherols bei rohen Pistazien (P2) bei 60 °C Lagerung</u>	210
<u>Abb. 100: Der Abbau des γ-Tocopherols bei gerösteten Pistazien (P2a) bei 60 °C Lagerung</u>	210
<u>Abb. 101: Veränderung der Peroxidzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung</u>	211
<u>Abb. 102: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung</u>	212
<u>Abb. 103: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung</u>	213
<u>Abb. 104: Veränderung der Anisidinzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung</u>	214
<u>Abb. 105: Veränderung der Säurezahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung</u>	214
<u>Abb. 106: Der Abbau des γ-Tocopherols bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung</u>	215

<u>Abb. 107: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.</u>	217
<u>Abb. 108: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.</u>	218
<u>Abb. 109: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.</u>	219
<u>Abb. 110: Der Abbau des γ-Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Pistazien (P3).</u>	220
<u>Abb. 111: Veränderung der UV-Absorption von verschieden gerösteten Pistazien (P4) während der Lagerung bei 40 °C.</u>	222
<u>Abb. 112: Veränderung der Anisidinzahl von verschieden gerösteten Pistazien (P4) während der Lagerung bei 40 °C.</u>	223
<u>Abb. 113: Der Abbau des γ-Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Pistazien (P4).</u>	224
<u>Abb. 114: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Pistazien (P4) bei 40 °C.</u>	225
<u>Abb. 115: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Pistazien (P4) bei 40 °C.</u>	226
<u>Abb. 116: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der gerösteten Pistazien (P4) in der Mikrowelle im Vergleich zu ungerösteten Proben bei 40 °C.</u>	227

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bildung geruchsaktiver Aldehyde aus isomeren Hydroperoxiden ungesättigter Fettsäuren (Heiss und Eichner, 1995).	11
Tab. 2: Probenbezeichnungen der gekauften Nüsse.	35
Tab. 3: ESR-Parameter für die Spin-Labeling- und Spin-Trapping-Technik.	40
Tab. 4: Rösttemperaturen und Röstzeiten der Nüsse.	45
Tab. 5: Sensorische Bewertung nach Fliedner und Wilhelmi (1993).	56
Tab. 6: Veränderung der Fettsäurezusammensetzung nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C bei Walnüssen (W1).	59
Tab. 7: Veränderung der Fettsäurezusammensetzung nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C bei Erdnüssen (E1).	60
Tab. 8: Veränderung der Fettsäurezusammensetzung nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C bei Pistazien (P1).	61
Tab. 9: Probenbezeichnungen der gewonnenen Öle aus rohen und der 15 min bei 140 °C unter Laborbedingungen sowie unter traditionellen Bedingungen gerösteten Walnüsse.	78
Tab. 10: Die Veränderung der flüchtigen Verbindungen bei Walnüssen (W2) während der Röstung.	79
Tab. 11: Probenbezeichnungen, Rösttemperaturen und Röstzeiten der Walnüsse.	83
Tab. 12: Probenbezeichnungen der im Probenröster 15 min gerösteten Walnüsse W 4.	88
Tab. 13: Die Fettsäurezusammensetzung der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Walnüsse (W4) aus drei Wiederholungsmessungen.	89
Tab. 14: Die flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Walnüsse (W4).	95
Tab. 15: Probenbezeichnungen der rohen und traditionell gerösteten, gelagerten Walnüsse.	102
Tab. 16: Probenbezeichnungen der gewonnenen Öle aus rohen und der 25 min bei 170 °C unter Laborbedingungen sowie unter traditionellen Bedingungen gerösteten Erdnüsse.	127
Tab. 17: Die Veränderung der flüchtigen Verbindungen bei Erdnüssen (E2) während der Röstung.	130
Tab. 18: Probenbezeichnungen, Rösttemperaturen und Röstzeiten der Erdnüsse.	131
Tab. 19: Probenbezeichnungen der im Probenröster 15 min gerösteten Erdnüsse E 4.	136
Tab. 20: Die Fettsäurezusammensetzung der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Erdnüsse (E4) aus drei Wiederholungsmessungen.	138
Tab. 21: Die flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Erdnüsse (E4).	145
Tab. 22: Probenbezeichnungen der rohen und traditionell gerösteten, gelagerten Erdnüsse.	153
Tab. 23: Probenbezeichnungen der gewonnenen Öle aus rohen und der 10 min bei 100 °C unter Laborbedingungen sowie unter traditionellen Bedingungen gerösteten Pistazien.	181
Tab. 24: Die Veränderung der flüchtigen Verbindungen bei Pistazien (P2) während der Röstung.	184
Tab. 25: Probenbezeichnungen, Rösttemperaturen und Röstzeiten der Pistazien.	185

<u>Tab. 26: Probenbezeichnungen der im Probenröster 15 min gerösteten Pistazien P 4.</u>	191
<u>Tab. 27: Die Fettsäurezusammensetzung der bei verschiedenen Röstmethode</u> <u>gerösteten Pistazien (P4) aus drei Wiederholungsmessungen.</u>	192
<u>Tab. 28: Die flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethode</u> <u>gerösteten Pistazien (P4).</u>	198
<u>Tab. 29: Probenbezeichnungen der rohen und traditionell gerösteten, gelagerten</u> <u>Pistazien.</u>	205

1 Einleitung

1.1 Allgemeines über Nüsse

1.1.1 Morphologie und Anbau von Nüssen

Walnuss

Die Walnuss (*Juglans regia*) ist ein sommergrüner Laubbaum aus der Familie der Juglandaceae. Botanisch ist die Walnuss keine echte Nuss, sondern eine Steinfrucht. Der Walnussbaum ist ursprünglich in Mittelasien beheimatet. Über den Mittelmeerraum kam er schließlich auch nach Mitteleuropa. Die Hauptproduzenten sind die USA, die Staaten der ehemaligen UdSSR, China, die Türkei und Italien. Die Echte Walnuss (*Juglans regia*) gehört mit über 20 weiteren Arten zur Gattung der Walnüsse (*Juglans*). Walnussbäume beginnen ab einem Alter von 10 bis 20 Jahren Früchte zu tragen. Erst ab dem vierten Jahrzehnt werden gute Erträge erzielt, die im hohen Alter dann wieder zurückgehen. Der Ertrag ist neben dem Alter auch vom Standort und von der Sorte abhängig. Der Walnussbaum wird 15 bis 25 Meter, in dichteren Baumbeständen auch bis 30 Meter hoch. Sein Höhenwachstum endet mit ca. 60 bis 80 Jahren; er kann ein Alter von 150 bis 160 Jahren erreichen. Die Nuss selber variiert stark in ihrer Form und Größe. Sie kann rund, oval, walzenförmig, eiförmig oder schnabelförmig sein, ist 2,5 bis 8 Zentimeter lang und 2,5 bis 5 Zentimeter breit. Die Schalendicke beträgt 1,8 bis 2,2 Millimeter. Die Walnuss schätzt warme Standorte, wie z. B. Weinbauklima bzw. geschützte Lagen. Da sie gegen Winterkälte und Spätfröste sehr empfindlich ist, findet man sie häufig in wintermilden, nicht zu niederschlagsarmen Lagen wie in den Weinbaugebieten. Sie ist also nicht nur wärmeliebend, sondern auch recht frostempfindlich.

Die Früchte reifen Ende September bis Anfang Oktober. Sie sind reif, wenn die grüne fleischige Umhüllung aufplatzt und den Steinkern freigibt (Friedrich und Schuricht, 1988).

Erdnuss

Die Erdnuss (*Arachis hypogaea*) gehört zur Familie der Hülsenfrüchtler (*Fabaceae* oder *Leguminosae*). Sie ist botanisch gesehen keine Nuss, sondern eine Hülsenfrucht. Im Gegensatz zu den meisten Hülsenfrüchten hat sie einen relativ hohen Fettgehalt

und einen geringeren Stärkegehalt. Erdnüsse sind im Gegensatz zu anderen Hülsenfrüchten roh genießbar (<http://de.wikipedia.org/wiki/Erdnuss>, 18.04.2009).

Die Erdnuss wird in Ländern wie den USA, Brasilien, Argentinien und einigen afrikanischen und asiatischen Ländern angebaut. Der Anbau in Europa ist unbedeutend. Die Erdnuss ist eine bis zu 60 cm hohe, buschige Pflanze. Die Blütenstiele („Fruchtstiele“) wachsen nach der Selbstbestäubung der Blüte nach unten und bohren sich in den Boden ein; die Hülsen mit den Samen reifen unter der Erde. Voraussetzung für den Erdnussanbau sind gleichmäßige und verhältnismäßig hohe Temperaturen zwischen 25/27 bis 28/30 °C, ein lockeres, sandiges Substrat und ein vollsonniger, warmer Standort (Franke, 1994).

Pistazie

Die Nussart Pistazie (*Pistacia vera*, „Grüne Mandel“) ist die Steinfrucht des zweihäusigen Pistazienbaumes aus der Familie Anacardiaceae.

Die ursprüngliche Heimat des Pistazienbaumes sind die Steppen und Berghänge in Zentral- und Vorderasien. Wilde Pistazien lassen sich bis in einen Zeitraum von vor etwa 10.000 Jahren nachweisen (<http://de.wikipedia.org/wiki/Pistazie>, 18.04.2009).

Heute gehören die USA neben dem Iran zu den Hauptproduzenten. Auch in der Türkei, Syrien, Griechenland und Italien wird der Anbau von Pistazien gewerbsmäßig betrieben (Barrett et al., 2004; Kamal-Eldin und Moreau, 2009). In Syrien ist besonders die Region um Aleppo berühmt für ihre Pistazien.

Der kälteempfindliche Pistazienbaum bevorzugt trockene, wüstenähnliche Regionen. Die Laubbäume werden 8 bis 12 m hoch und können 200 bis 300 Jahre alt werden. Die Ernte erfolgt in einer zweijährigen Fruchtfolge. Die Erntezeit der Pistazien liegt je nach Anbauregion im September/Oktober und dauert 3 – 6 Wochen (Heier, 2006). Die Kerne sind oval, dreikantig und besitzen eine dünne, sehr harte Schale; der Pistaziensamen ist grünlich-braun oder violett gefärbt und ölhaltig (<http://de.wikipedia.org/wiki/Pistazie>, 18.04.09).

Pistazien haben einen süßlichen, mandelartigen, gleichzeitig kräftig würzigen Geschmack. Die Qualität einer Pistazie lässt sich auch an der Farbe des Kernes erkennen. Grüne Kerne sind von besserer Qualität als gelbliche Kerne (Franke, 1989; Heier, 2006).

In Hauptanbaugebiet Iran gibt es insgesamt 60 Sorten, darunter die gängige Sorte Momtaz (klein), Kalleguchi (sehr groß), Akbari (länglich), Badami (mandelförmig) und Fandoghi (rundlich) (Heier, 2006).

1.1.2 Nüsse in der Ernährung

Die bisher veröffentlichten Studien zeigen ferner, dass eine nussreiche Ernährung das Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen (Prineas et al., 1993; Wells et al., 2005; Steffen et al., 2005; Blomhoff et al., 2006; Kelly und Sabate, 2006) ,Typ 2 Diabetes (Hu et al., 1998; Jiang et al., 2002; Wien et al. 2003; Ros, 2003; Lovejoy et al. 2005; Rajaram und Sabate, 2006) sowie für die Entstehung einiger Krebsarten senken kann (Fraser, 1999; Jenab et al., 2004; Gonzalez und Salas-Salvado, 2006). Moderater bis hoher Nussverzehr hat keinen Einfluss auf die Entwicklung des Körpergewichts (Jiang et al., 2002; Albert et al., 2002; Fraser et al., 2002, Sabaté et al., 2005). Möglicherweise senken Nüsse das Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen, indem sie den kardiovaskulären Risikofaktor Cholesterin im Blut senken (Almario et al., 2001; Rajaram et al., 2001; Munoz et al., 2001; Morgan et al., 2002; Ros et al., 2004). Es spricht vieles dafür, dass vor allem das günstige Fettsäureprofil der Nüsse mit einem relativ hohen Gehalt an einfach ungesättigten Fettsäuren hierbei eine wichtige Rolle spielt. Es wurde festgestellt, dass der regelmäßige Verzehr von 50 – 100 g Nüssen pro Tag zu einer Senkung des Cholesterinspiegels beitragen kann. Möglicherweise spielt nicht nur das günstige Fettsäureprofil der Nüsse eine Rolle bei dem Schutz vor vielen Erkrankungen, sondern es könnten auch andere Inhaltsstoffe der Nüsse wie Vitamine (Vitamin E, Folsäure, Vitamin B6, Niacin), Mineralstoffe, Spurenelemente (Magnesium, Zink, Selen, Kupfer, Kalium) und sekundäre Pflanzenstoffe (Polyphenole, Phenolsäuren) einen Schutzeffekt für die Gesundheit haben (Kris-Etherton et al., 1999, 2001; Chen et al., 2005; Segura et al., 2006).

1.1.3 Chemische Zusammensetzung von Nüssen

Walnuss

Der Walnusskern macht je nach Sorte 40 bis 60 % des Gewichts der Nüsse aus. Der Kern hat einen hohen Ölgehalt (52 – 70 %), in dem mehrfach ungesättigte Fettsäuren überwiegen (Greve et al., 1992; Savage et al., 1999; Prasad, 2003; Martinez et al., 2006).

Neben Öl bieten Walnüsse nennenswerte Mengen von Eiweißen (bis zu 24 % des Nussgewichts), Kohlenhydraten (12 - 16 %), Ballaststoffen (1,5 - 2 %) und Mineralien (1,7 - 2 %) (Wardlaw, 1999; Lavedrine et al., 2000; Sze-Tao und Sathe, 2000; Savage, 2001; Prasad, 2003).

Die wichtigsten Bestandteile des Öls sind Triacylglycerol, freie Fettsäuren, Diacylglycerole, Monoacylglycerole, Sterole, Sterol-Ester und Phosphatide. Sie kommen alle nur in geringen Mengen vor (Prasad, 1994). Triacylglycerol besitzt einen Anteil (bis zu 98 % des Öls) mit einfach (vor allem Ölsäure) und mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Linol- und α -Linolensäure) in großen Mengen (Greve et al., 1992; Amaral et al., 2003; Prasad, 2003; Maguire et al., 2004; Martínez et al., 2006). Walnuskerne sind eine gute Quelle von essentiellen Fettsäuren und Tocopherolen. In der Literatur (Savage et al., 1999; Ozcan und Koyuncu, 2005; Dogan und Akgul, 2005; Marcela et al. 2008) schwanken die Werte für die Fettsäure-Zusammensetzung zwischen 13 - 27 % Ölsäure, 43 - 65 % Linolsäure und 6 - 18 % Linolensäure. Der Tocopherolgehalt betrug zwischen 247 und 365 mg/g Öl (Crews et al., 2005; Marcela et al., 2008). Amaral et al. (2005) berichteten, dass γ -Tocopherol bei Walnüssen das Haupt-Tocopherol ist gefolgt von α - und d-Tocopherol. Neben Fetten und Eiweißen enthalten Walnüsse aber noch Vitamine und Mineralstoffe. Dazu ist diese Frucht reich an Zink und Kalium, außerdem enthält sie Magnesium, Phosphor, Schwefel, Eisen, Kalzium und die Vitamine A, B1, B2, B3, C und Pantothenensäure. Pereira et al. (2008) weisen darauf hin, dass die chemische Zusammensetzung der Walnüsse durch das Erntejahr, Umwelteinflüsse, unterschiedliche Temperaturen, Niederschläge und Lichtverhältnisse beeinflusst werden können.

Erdnuss

Erdnüsse leisten in vielen Ländern einen wichtigen Beitrag zur menschlichen Ernährung aufgrund ihrer ernährungsphysiologischen Vorteile für die Verbraucher (Ahmed und Young, 1982).

Erdnuskerne enthalten ca. 50 - 55 % Öl, 25 - 28 % Eiweiß, 19 - 21 % Kohlenhydrate und 2,3 - 2,5 % Asche (Grosso und Guzman, 1995).

Die wichtigsten Fettsäuren in Erdnüssen sind Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (Özcan und Seven, 2003). Linolsäure ist die wichtigste Fettsäure, gefolgt

von Ölsäure und Palmitinsäure. Ölsäure und Linolsäure machen rund 80 % des Erdnuss-Fettsäurenprofils aus, Palmitinsäure (16:0) 5 - 10 % und Stearinsäure (18:0), Arachinsäure (20:0), Eicosenoic (20:1), Behensäure (22:0) und Lignoserg-säure (24:0) vertreten 1 - 3 %.

Ahmed und Young (1982) wiesen darauf hin, dass das Verhältnis von Ölsäure und Linolsäure in der Erdnuss sich je nach Sorte, Pflanzstandort, Reife sowie den Temperaturen während der letzten Erntewochen ändert. Dieses Ölsäure-/Linolsäure-Verhältnis steht in Wechselbeziehung mit der Ölstabilität.

Eine Erdnuss-Zuchtreihe mit etwa 80 % Ölsäure und 2 % Linolsäure wurde zum ersten Mal bestimmt von Norden et al. (1987). Ölsäure bewegt sich im traditionellen Erdnussöl-Bereich von etwa 41 bis 67 %, während in Hoch-Ölsäure-Erdnussölen dieser Fettsäuregehalt bei 80 % liegt (O'Keefe et al., 1993).

Das Merkmal hohe Ölfettsäure liefert Erdnüsse mit potenziell größeren gesundheitlichen Vorteilen und dient zur Verlängerung der Haltbarkeit (Pattee et al., 2002; Reed et al., 2002; Talcott et al., 2005b). Die wichtigsten Aminosäuren sind Asparaginsäure und Glutaminsäure und Arginin. Die begrenzende Aminosäure von Erdnüssen ist Methionin mit 1,2 %. Linolsäure ist die wichtigste Fettsäure, gefolgt von Ölsäure und Palmitinsäure (Caglarirmak und Batkan, 2005). Die Hauptmineralstoffe sind K, P, und Ca (Jonnala et al., 2005).

Erdnuss-Proteine sind verhältnismäßig reich an Aminosäuren wie Lysin. Geröstete Erdnusskerne haben Folsäure, Niacin und Vitamin E, sind jedoch arm an den Vitaminen A und C sowie den Mineralien Ca und Fe (Yeh et al., 2002).

Pistazie

Die Pistazie ist eine der beliebtesten Nüsse weltweit aufgrund ihres hohen Nährwerts und einzigartigen Geschmacks als Snack und Lebensmittelzutat (Gamli und Hayoglu, 2007).

Pistazien enthalten ca. 23 % Eiweiß, 19 % Kohlenhydrate und 5 % Wasser (Pala et al.1994; Küçüköner und Yurt, 2003; Caglarirmak und Batkan, 2005).

Pistazien sind mit ca. 10 % Ballaststoffgehalt eine ausgezeichnete Quelle für Ballaststoffe (Shokraii, 1977; Shokraii und Esen, 1988; Kashaninejad et al. 2007).

Pistazien enthalten auch hohe Mengen an Kalium und Phosphor und enthalten Calcium, Magnesium und Eisen (Açkurt et al., 1998; Küçüköner and Yurt, 2003;

Caglarirmak und Batkan, 2005; Gamli und Hayoglu, 2007) und die Vitamine A, B 1, B 2 und B 6 (Küçüköner and Yurt, 2000).

Pistazien sind eine ausgezeichnete Quelle für ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure, Linol- und Linolensäure, die wichtig für die Ernährung sind (Maskan and Karatas, 1998).

Die Studien über Pistazien zeigen bezüglich des Fettgehalts große Unterschiede. Es wurden Fettgehalte von 57 % bei Pala et al. (1994); Küçüköner und Yurt (2003), zwischen 41 und 54 % bei Koroglu (1997), 49 - 59 % bei Agar et al. (1998) für türkische Pistazien und von 48 - 63 % für iranische Pistazien, 59 % bei Duru et al. (2003) und 47 % - 67 % bei Seferoglu et al. (2006) festgestellt.

In der Literatur (Garcia und Sterif ,1992; Koroglu, 1997; Agar et al., 1998; Yildiz et al., 1998; Duru et al ., 2003; Küçüköner and Yurt, 2003; Seferoglu et al., 2006) schwankt die Fettsäurezusammensetzung von Pistazien zwischen 52 - 75 % für Ölsäure, 11 - 35 % für Linolsäure, 8 - 12 % für Palmitinsäure, 0,4 - 3 % für Stearin-säure und weniger als 2 % für Linolensäure (Koroglu, 1997; Seferoglu et al., 2006).

Agar et al. (1995); Duru et al . (2003); Seferoglu et al. (2006) berichteten, dass die Zusammensetzung des Pistazienöls von geographischen Bedingungen abhängig ist. Pistazien sind reich an Tocopherolen. Sie enthalten γ -Tocopherole als Haupt-Tocopherol mit einem Gehalt von 432,3 $\mu\text{g/g}$ Öl (Kornsteiner et al., 2006). Im Gegensatz dazu haben Miraliakbari und Shahidi (2008a) α -Tocopherol als Haupt-Tocopherol in Pistazien (287mg / kg Öl) gefunden.

1.2 Autoxidation

Bei der als Autoxidation bezeichneten Reaktion greift Luftsauerstoff die ungesättigten Fettsäuren an den Doppelbindungen an. Die Oxidationsgeschwindigkeit und damit der Fettverderb sind von den vorhandenen Doppelbindungen abhängig (Belitz und Grosch, 1992).

Da Luftsauerstoff ein Diradikal darstellt, handelt es sich um eine Radikalkettenreaktion, die sich in Start-, Wachstums-, Verzweigungs- und Abbruchreaktion einteilen lässt (Belitz und Grosch, 1992).

Die Autoxidation der Fette läuft in mehreren Schritten:

1. Startreaktion:

Bei der Startreaktion (1) bilden sich Peroxyradikale ($\text{ROO}\cdot$), Alkoxyradikale ($\text{RO}\cdot$) oder Alkylradikale ($\text{R}\cdot$). Die Bildung der Radikale erfolgt bei den ungesättigten Fettsäuren durch Abstraktion eines Wasserstoffes in Nachbarschaft zum reagierenden Kohlenstoffatom.

2. Kettenwachstum:

Die in der Startreaktion gebildeten Radikale reagieren mit weiterem Sauerstoff oder Fettsäuremolekülen zu Hydroperoxiden (ROOH), die hochreaktiv sind und die Kettenreaktion fortsetzen. Die Hydroperoxide sind größtenteils geruch- und geschmacklose Verbindungen (Frankel, 1993).

3. Kettenverzweigung:

Die Hydroperoxide zerfallen in neue Peroxyradikale ($\text{ROO}\cdot$), Alkoxyradikale ($\text{RO}\cdot$) oder Alkylradikale ($\text{R}\cdot$) und starten so neue Kettenreaktionen.

4. Kettenabbruch:

Reagieren die Radikale miteinander zu stabilen Produkten (4), so wird dadurch die Kettenreaktion abgebrochen. Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich um Ketone, Alkohole, Epoxide und Aldehyde. Die Hydroperoxide werden dabei zu kürzerkettigen Aldehyden (Ranzigkeitsprodukte) gespalten (Heiss und Eichner, 1995), diese sind für den entstehenden ranzigen Geschmack und Geruch maßgeblich.

Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist von der Fettsäurezusammensetzung, den in der Matrix vorhandenen Pro- und Antioxidantien und ihren Konzentrationen, der Größe der Kontaktfläche für die Reaktion mit Luftsauerstoff, dem Wassergehalt im Lebensmittel und den Lagerungsbedingungen wie Temperatur, Licht und Luftfeuchte abhängig (Belitz und Grosch, 1992). Die Oxidation wird durch Schwermetalle und Metallkomplexe (vor allem Fe, Cu, Co) und durch Enzyme, die Radikale für die Kettenstartreaktion bilden können, gefördert.

Je mehr Allylgruppen in der Fettsäure vorkommen, desto kürzer ist die Induktionsphase und die Oxidation verläuft schneller (Belitz und Grosch, 1992). Daher verderben Fette und Öle mit hohem Gehalt an stark ungesättigten Fettsäuren schneller als Öle, die hauptsächlich aus gesättigten oder wenig ungesättigten Fettsäuren bestehen.

Start: Bildung von Peroxy-(RO₂·), Alkoxy-(RO·) oder Alkylradikalen (R·)

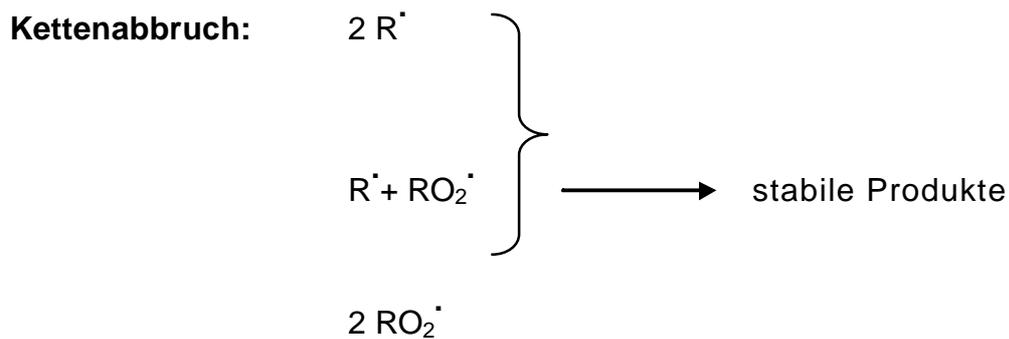
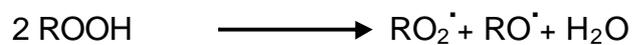
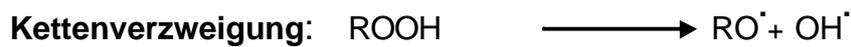
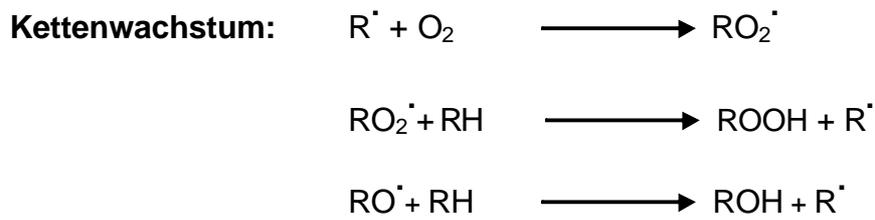


Abb. 1: Elementarschritte der Autoxidation nach (Belitz und Grosch, 1992).

Die Aldehyde, die beim Abbau der Hydroperoxide entstehen, haben je nach der Stellung, an der der Luftsauerstoff das Fettsäuremolekül angegriffen hat, unterschiedliche Kettenlängen. Diese Verbindungen haben sehr niedrige Geruchs- und Geschmacksschwellen, die im ppb-Bereich liegen können (Heiss und Eichner, 1995).

Aus Ölsäure entstehen hauptsächlich Aldehyde mit 8 oder 9 C-Atomen (Octanal, Nonanal), aus Linolsäure Aldehyde mit 5 bis 10 C-Atomen, die teilweise ungesättigt sind (z. B. Hexanal, 2-cis-2-trans-Octenal). Aus α-Linolen-säure entstehen vor allem ungesättigte Aldehyde (z. B. 2-trans, 4-cis-Heptadienal), die einen besonders intensiven Geruch aufweisen. Linolensäure enthaltende Produkte verderben nicht nur dadurch schneller, weil diese Fettsäure reaktiver ist, sondern auch dadurch, dass die

entstehenden Aldehyde in deutlich kleineren Konzentrationen bemerkt werden (Heiss und Eichner, 1995).

Bei der Autoxidation von Ölsäure entstehen neben Aldehyden Alkenale (z.B. (E)-2-Nonenal) und Alkohole (z.B. 1-Heptanol) (Mistry und Min, 1992). Bei der Autoxidation der mehrfach ungesättigten Fettsäuren Linol- und Linolensäure bilden sich verschiedenste Reaktionsprodukte, unter anderem Dienale, ungesättigte Ketone und Alkohole (Frankel, 1984).

Zu diesen Oxidationsprodukten zählt das Pentylfuran, welches einen strohigen, bohnenartigen Geruch aufweist und in oxidierten Sojaölen nachgewiesen wurde (Selke und Frankel, 1987; Pinnel und Vandegans, 1996).

Das Verhältnis der relativen Oxidationsraten wird bezogen auf Stearinsäure für die ungesättigten Fettsäuren Öl-, Linol- und Linolensäure mit 100 zu 1, 1200 zu 1 und 2500 zu 1 angegeben (Mistry und Mi, 1992). Das Verhältnis der gebildeten Hydroperoxide ist jedoch nicht immer gleich. Im Fall der Ölsäure entstehen vier Hydroperoxide mit der Peroxidgruppe in 8-, 9-, 10- und 11-Stellung etwa zu gleichen Anteilen (Belitz und Grosch, 1992). Während der Autoxidation von Linolsäure werden bevorzugt 9- und 13-Hydroperoxide gebildet. Bei der Autoxidation der Linolensäure bilden sich bevorzugt die 9- und 16-Hydroperoxyverbindungen mit vorherrschend cis-trans-konjugierter Dienstruktur. Für die Abschätzung des Ausmaßes der Lipidoxidation in Lebensmitteln werden viele Indikatoren wie Peroxidzahl, Thiobarbitursäure (TBA) und p-Anisidinzahl für die Messung der primären und sekundären Oxidationsprodukte verwendet (Frankel, 1993). Jeder Test gibt Informationen über die verschiedenen Stufen der Oxidation und kann nicht allein verwendet werden. Die Peroxidzahl eignet sich nur für die Überwachung der Bildung der Peroxide der ersten Oxidationsstufe. Im Verlauf der Oxidation erreicht die Hydroperoxid-Menge ein Maximum und sinkt dann als Folge der Spaltung in sekundäre Oxidationsprodukte. Die Messung der sekundären Lipidoxidationsprodukte erfolgt durch die Anisidinzahl. Das Messprinzip basiert auf einer chemischen Reaktion zwischen α - und β -ungesättigten Aldehyden und p-Anisidin unter sauren Bedingungen und die anschließende Messung der Extinktion des resultierenden gelben Addukts bei 350 nm. Der TBA-Test ist selektiv für Malondialdehyd (MDA), ein kurzes, flüchtiges, reaktives Aldehyd, das toxisch ist (Frankel, 1996). Obwohl beide Tests sekundäre Oxidationsprodukte bestimmen, misst die Anisidinzahl eine umfangreiche Auswahl an nichtflüchtigen sekundären Verbindungen und Verbindungen aus den Hydroperoxiden der Autoxidation (Yaacoub et al., 2008).

Auch wenn Aldehyde mit dem TBA-Test nicht mehr nachweisbar sind, kann mittels der Anisidinzahl festgestellt werden, dass das Fett oxidiert wurde, weil die nicht flüchtigen Rückstände bestimmt werden können (Yaacoub et al., 2008). Für Lebensmittel, die reich an Linolensäure sind, ist der TBA-Test als Nachweis der Lipidoxidation empfindlicher als die Anisidinzahl (Frankel, 1993).

Tab. 1: Bildung geruchsaktiver Aldehyde aus isomeren Hydroperoxiden ungesättigter Fettsäuren (Heiss und Eichner, 1995).

Fettsäure	Stellung der Hydroperoxidgruppe	Gebildetes Aldehyd
Ölsäure	C11	Octanal
	C8	2-Undecenal
	C9	Decanal
	C9	2-Decenal
	C10	Nonanal
Linolsäure	C13	Hexanal
	C9	2,4-Decadienal
	C11	2-Octenal
	C12	2-Heptenal
	C16	Propanal
Linolensäure	C14	2-Pentenal
	C12	2,4-Heptadienal
	C13	3-Hexenal
	C11	2,5-Octadienal
	C9	2,4,7-Decatrienal

Eine fortgeschrittene Autoxidation lässt sich auch durch gaschromatographische Analyse der Sekundärprodukte nachweisen. Als Indikatoren für die Linolsäureoxidation können z. B. die Gehalte an Pentanal, Hexanal und Malondialdehyd bestimmt werden (Ludikhuyze et al., 1996).

Das Hexanal wird häufig als Leitsubstanz für die objektive Erfassung des Grades der Autooxidation lipidhaltiger Lebensmittel herangezogen, da es sich dabei in hohen Mengen bildet (Heiss und Eichner, 1995).

Hexanal kann sowohl aus 9- und 13-Hydroperoxiden der Linolsäure als auch aus anderen ungesättigten Aldehyden, die während der Linolsäureoxidation entstehen, gebildet werden.

1.3 Verarbeitung von Nüssen

1.3.1 Lagerung und Verarbeitung von Nüssen

Walnuss

Die reifen Walnüsse müssen so bald wie möglich geerntet und einem geeigneten Trocknungsprozess zur Reduzierung des Wassergehalts auf ein Niveau von rund 8 % ausgesetzt werden (Wilkinson, 2005), um Schimmelbildung und Dunkelfärbung der Kerne zu vermeiden (Lopez und Pique, 1995) und die korrekte Lagerung sicherzustellen (Wilkinson, 2005).

Die getrockneten Nüsse werden dann in einem kühlen Raum oder einem kühlen, ungeziefersicheren Silo oder Lagerraum (Wilkinson, 2005) aufbewahrt.

Hadorn et al. (1980) sahen Temperaturen von 12 - 14 °C und relative Luftfeuchtigkeit von 50 - 60 % als die besten Bedingungen für die Lagerung ganzer Walnüsse an.

Andere Autoren wie (z. B. Olson und Coates, 1985) empfahlen Temperaturen von 0 - 2 °C, während Kader und Labavitch (1989) 10 °C und 70 % relative Luftfeuchtigkeit als Bedingungen für die Aufbewahrung vorschlagen.

Koyuncu et al. (2003) haben festgestellt, dass aus ihren Schalen entfernte und unter der Sonne getrocknete Walnüsse unter Umgebungsbedingungen von 21 ± 1 °C und 50 - 65 % relative Luftfeuchtigkeit für 12 Monate eine akzeptable Qualität behalten.

Barrett et al. (2004) fanden heraus, dass Tiefkühlagerung die Haltbarkeit der Walnüsse verlängern kann.

Lopez et al. (1998) modelliert Absorptionsisothermen für Walnusskerne und kam zu dem Schluss, dass eine optimale Stabilität und Struktur in einer Lagerumgebung von 10 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit beibehalten wird.

Nach dem Reinigungs- und Trocknungsprozess knacken und schälen Maschinen die Nüsse und sortieren sie nach Größe. Schalenreste werden mit einem Gebläse entfernt.

Dann werden die Walnusskerne nach Farbe sortiert. Die Walnussqualität wird vor dem Verpacken nach Augenschein geprüft. Als Verpackungsmaterial wird im allgemeinen Plastikfolie verwendet.

Erdnuss

Erdnüsse werden nach der Ernte mit warmer Luft von ca. 35 °C bei 8 - 10 % Feuchtigkeit getrocknet, um Schimmelwachstum und damit Aflatoxin-Bildung zu verhindern und danach gelagert, bevor sie weiter verarbeitet werden. Die Lagerung beeinflusst die Qualität der Nüsse. Die Qualität der rohen Erdnüsse bei der Lagerung kann durch Insekten-, Vogel- und Nagetier-Befall, mikrobielle Aktivität, mechanische Beschädigungen, Gewichtsverlust oder Schrumpfung, Veränderungen im Geschmack und die Absorption von fremden Gerüchen verschlechtert werden (Smith et al., 1995). Erdnussernten, die nur gepflückt und gedroschen wurden, können zwischen einer Woche und 10 Monaten gelagert werden (Smith et al., 1995).

Die besten Bedingungen für die Lagerung von Erdnüssen sind ca. 10 °C und 7,5 % Feuchtigkeitsgehalt (Smith et al., 1995). Wenn die Lagerbedingungen jedoch unter 7 % Feuchtigkeit oder 7 °C fallen, ergeben sich für geschälte Erdnüsse hohe Verluste bei der Mahlqualität (Smith et al., 1995).

Erdnüsse werden meistens in einfachen Hallen mit Giebeldach gelagert. Große Mengen von Erdnüssen werden auch in runden Tanks oder Silos, wie sie in der Getreideindustrie verwendet werden, gelagert. Für ausreichende Luftzirkulation innerhalb der Erdnussmasse gibt es einen Mindestabstand, der zwischen der Erdnussmasse und dem Dach eingehalten werden muss.

Nach der Lagerung werden die Erdnüsse gereinigt und geschält. Die gereinigten Erdnüsse werden dann der Größe nach sortiert. Das Sortieren ist erforderlich, damit die Erdnusskerne bei der weiteren Verarbeitung nicht zerquetscht werden. Dann werden die Schalen der sortierten Erdnüsse entfernt, typischerweise durch den Transport der Erdnüsse durch Walzen, die der Erdnussgröße angepasst wurden. Die Schalen sowie kleine und gespaltene Kerne werden abgetrennt. Danach folgen die Größensortierung und Güteklasseneinstufung/-bewertung der Erdnusskerne, bevor die Erdnüsse geröstet werden. Nach der Röstung werden Erdnüsse gekühlt und gelagert.

Pistazien

Bei den Pistazien, die für den Frischmarkt bestimmt sind, sollten nach der Ernte alle Stiele, Blätter, andere Fremdkörper und kaputte Nüsse entfernt werden, bevor sie von Hand sortiert und verpackt in Obst-Boxen aus Polystyrol an einem kühlen Ort gelagert werden (Wilkinson, 2005).

Die für den Verkauf als getrocknete Nüsse bestimmten Pistazien werden so schnell wie möglich verarbeitet. Die Pistazien werden zunächst geschält. Danach werden die Samenkerne von der Fruchthülle und verbleibenden Pflanzenresten getrennt. Dann werden die Samenkerne gewaschen und getrocknet. Damit sich die Pistazien besser öffnen, werden sie vorgetrocknet. Leere Pistazien werden durch Flotation mit Luft oder Wasser abgetrennt. Schließlich werden die Pistazien mit geschlossener Schale abgetrennt und die verbleibenden Pistazien getrocknet.

Die Pistazien werden etwa zehn Stunden bei 40 - 50 °C getrocknet, bis sie eine Restfeuchtigkeit von 6 % erreicht haben; dadurch wird Pilzwuchs und Insektenbefall vermieden (Wilkinson, 2005). Danach werden sie gelagert, bis sie weiterverarbeitet werden. Getrocknete Nüsse werden in der Regel in Behältern, Silos oder anderen Lagercontainern für ein paar Wochen oder einige Monate vor der endgültigen Verarbeitung und der Vorbereitung für den Markt gelagert (Boutrif, 1997).

Optimal sind Lagerbedingungen von 10 °C oder weniger und 65 bis 70 % relative Luftfeuchtigkeit, um den Verderb einschließlich des Wachstums von *Aspergillus flavus* zu minimieren. Ein Schutz gegen Insekten ist während der Lagerung ebenfalls notwendig (Boutrif, 1997).

Pistazien können bei 3 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % unter Beibehaltung einer guten Qualität für ca. 2 Jahre gelagert werden. Der Verderb der gerösteten Nüsse beginnt nach 12 bis 15 Monaten. Die Empfehlung für eine lange Lagerung der geschälten Pistazien ist eine Temperatur von 5 °C mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 4 bis 5 % (Barrett et al., 2004).

Dann werden die Pistazien für ca. 20 Minuten bei ca. 170 °C geröstet und gesalzen, indem sie mit einer Salzlösung besprüht oder darin gebadet werden. Danach werden sie kühl und trocken gelagert.

1.3.2 Röstung

Allgemeines über Röstung

Das Rösten ist der wichtigste Schritt der Nussverarbeitung (Saklar et al., 2001; Kahyaoglu, 2008). Es führt zur Verbesserung von Geschmack, Farbe und Textur der Nüsse. Im Vergleich zu rohen Nüssen haben die gerösteten Produkte einen feinen, einzigartig nussigen Geschmack. Der Röstprozess inaktiviert auch die Enzyme und zerstört unerwünschte Mikroorganismen (Özdemir et al., 2001; Yaacoub et al., 2008; Uysal et al., 2009). Darüber hinaus fördert der Prozess die Produktion von potenziell positiven Verbindungen mit antioxidativen Eigenschaften.

Die Röstung ist auch eine der wirksamen physikalischen Methoden zur Verringerung des Aflatoxine-Gehalts in Pistazien (Yazdanpanah et al., 2005) und in Erdnüssen (Lee et al., 1969).

Die phenolischen Verbindungen der Nusskernschale werden durch die Röstung beeinflusst. Seeram et al. (2006) berichteten, dass Verarbeitungsprozesse wie Bleichung und Röstung die phenolischen Verbindungen in der Pistazienhaut zerstören und die antioxidativen Eigenschaften der Pistazien verringern. Im Gegensatz dazu zeigten Yu et al. (2005, 2006), dass Rösten eine begrenzte Auswirkung auf den Gesamtphenolgehalt der Erdnussschale hatte, während Blanchieren einen 89prozentigen Verlust ausgehend vom Gesamtphenolgehalt bewirkte (Yu et al., 2006). Durch Röstung wird bei Erdnüssen (Chun et al., 2005) und Haselnüssen (Uysal et al., 2009) ein Abbau der Tocopherole verursacht.

Kohlenhydrate, Eiweiß, Fett, Vitamine und essentielle Fettsäuren verändern sich im Röstprozess in Abhängigkeit von der Rösttemperatur. Kashani und Valadon (1984) berichteten, dass die Gesamtmenge von Kohlenhydraten, freiem Zucker, Stärke und Dextrine durch Röstung verringert wird. Der Verlust von Saccharose ist höher als der von Monosacchariden (Luh et al., 1982; Kashani und Valadon, 1984). Der Gehalt freier Aminosäuren wie Glutaminsäure, Leucin, Prolin, die 56,50 % der vorhandenen Aminosäuren in Pistazien darstellen, verringerte sich nach der Röstung besonders stark (Luh et al., 1982). Diese Rückgänge können zum Teil auf die Maillard-Reaktionen zwischen reduzierenden Zuckern der freien Aminosäuren zurückzuführen sein (Kashani und Valadon, 1984).

Chiou (1992); Bolton und Sanders (2002) berichteten für die Röstung von Erdnüssen, dass viele der während der Maillard-Reaktion gebildeten Verbindungen antioxidative Eigenschaften zeigten.

Auch der Fettgehalt der Nüsse wird durch Röstung beeinflusst. Kashani und Valadon (1983) berichteten, dass nach der Röstung der iranischen Pistazienkerne ein Anstieg der freien Fettsäuren und Phosphatidsäure zu verzeichnen war. Luh et al. (1982) wiesen darauf hin, dass der Verlust von Ölsäure und Linolsäuren 22,29 % gegenüber der Menge in den rohen Nüssen betrug.

Röstung und Maillard-Reaktion

Die Maillard-Reaktion ist eine nicht-enzymatische Bräunungsreaktion. Hierbei werden Aminosäuren und reduzierende Zucker unter Hitzeeinwirkung zu neuen Verbindungen umgewandelt.

Die Veränderungen in Farbe, Geschmack, Textur und Aussehen während des Röstens von Nüssen stehen vor allem im Zusammenhang mit nicht-enzymatischer Bräunung (Perren und Escher, 1996; Lopez et al., 1997c). Die Rückgänge der Gehalte an reduzierendem Zucker und freien Aminosäuren bei Pistazien (Kashani, und Valadon, 1984) und Erdnüssen (Shyu und Yen, 1992) kann zum Teil durch ihre Teilnahme an Maillard-Reaktionen bedingt sein. Nicht-enzymatische Bräunungsmittel haben antioxidative und antinutritive Eigenschaften. Antioxidative Eigenschaften stehen in Beziehung mit der Bildung von Phenol-Strukturen und/oder der Eigenschaften von metallchelatbildenden Melanoidinen.

Melanoidine sind Endprodukte der Maillard-Reaktion, die dafür bekannt sind, ausgeprägte antioxidative Eigenschaften zu besitzen und die oxidative Stabilität der Nüsse und Samen zu verbessern (Manzocco et al., 2001; Rizzi, 2003; Cämmerer und Kroh, 2009).

Die Röstbedingungen beeinflussen die Entstehung und Konzentration der in der Maillard-Reaktion gebildeten antioxidativen Komponenten.

Im Allgemeinen verstärkten zunehmende Röstungstemperatur und längere Röstungszeit die Bildung von Melanoiden mit dem Ergebnis einer Erhöhung der antioxidativen Eigenschaften (Manzocco et al., 2001; Castillo et al., 2002; Cämmerer und Kroh, 2006).

Mit zunehmender Temperatur und Dauer der Röstung wurde die oxidative Stabilität von Erdnüssen verbessert und die Haltbarkeit verlängert (Cämmerer und Kroh, 2009). α -Dicarbonyl-Verbindungen wie Deoxyhexosulose oder Dicarbonyl-Verbindungen wie Ethandial und 2-Oxopropanal sind die Schlüssel-zwischenprodukte der Maillard-Reaktion und ihre quantitativen und qualitativen Nachweise ermöglichen eine Schätzung des Melanoidin-Entstehungsprozesses (Hollnagel und Kroh, 2000; Fiedler und Kroh, 2007).

Dies führt zu dem Schluss, dass die Konzentration der Deoxyosone als reaktive Zwischenprodukte während der Röstung und den Melanoidinen als antioxidative aktive Endprodukte der Maillard-Reaktion im direkten Zusammenhang steht. Im Allgemeinen stieg der Gehalt an α -Dicarbonylen mit dem Röstungsgrad der Erdnüsse. Hwang et al. (2001) haben einen bemerkenswerten Anstieg der antioxidativen Eigenschaften von Erdnüssen bei einer Rösttemperatur von 180 °C mit zunehmender Röstzeit entdeckt. Im Gegensatz erklärten Talcott et al. (2005b), dass ein erheblicher Anstieg des Grades der Fettverschlechterung bei Erdnüssen bei einer erhöhten thermischen Belastung beobachtet werden kann.

Shyu und Yen (1992) fanden heraus, dass mit der Zunahme der Röstzeit die Farbe der Erdnuskerne dunkler wurde und die oxidative Stabilität des Öls zunahm.

Sie begründen das mit der Zunahme der antioxidativen Aktivität der entstandenen Maillard-Reaktionsprodukte während der Röstung.

Nicht-enzymatische Bräunung führt jedoch zu einem Rückgang des Nährwerts aufgrund einer verminderten Protein-Verdaulichkeit und des Verlusts von essentiellen Aminosäuren (Nicoli et al., 1991).

Röstmethoden

Walnuss

Die Walnuss wird als Zutat vom Kuchen bis zum Walnusseis in vielen Speisen genutzt. Neben ganzen Nüssen werden auch von der Schale befreite Walnuskerne und Walnussöl verkauft. Gesalzene geröstete Walnüsse sind neue Produkte auf dem Markt in Syrien. Für die Röstung der Walnüsse sowie von anderen Nusssorten wurde eine traditionelle Methode verwendet (Trommelröstung, die Beschreibung des Gerätes sowie die Röstmethoden folgen in Kapitel 3.2.2.1).

Erdnuss

Zum Rösten von Erdnüssen werden hauptsächlich 2 Methoden, das Trockenrösten und das Ölrösten, verwendet (Woodroof, 1983).

Die Trockenröstung kann absatzweise oder als kontinuierlicher Prozess durchgeführt werden. Die absatzweise Röstung verwendet mit Gas befeuerte Trommelöfen. Die Drehung sorgt für eine gleichmäßige Röstung der Erdnüsse. Die Rösttemperaturen und -zeiten variieren mit dem Zustand der Erdnusscharge und den gewünschten Endeigenschaften. Beim kontinuierlichen Rösten werden die Erdnüsse auf einem Fließband durch einen Ofen mit einem gegenläufig geführten Heißluftstrom transportiert. Trocken geröstete Erdnüsse werden anschließend abgekühlt und blanchiert. Das Blanchieren entfernt die Haut der Erdnuss sowie anderes fremdes Material.

Das Ölrösten kann ebenfalls absatzweise durchgeführt werden. Allerdings werden die Erdnüsse vor dem Rösten blanchiert, um die Häute zu entfernen. Kontinuierliche Röster bewegen die Erdnüsse auf einem Fließband durch ein Ölbad. Beim absatzweisen Rösten werden die Erdnüsse, abhängig von den gewünschten Eigenschaften und der Erdnussqualität, in ein Ölbad gegeben. Als Röstöl wird Kokosfett bevorzugt, aber auch Erdnuss- und Baumwollsaamenöl kommen zum Einsatz. Auch dem Ölrösten folgt eine Abkühlung, dabei werden große Mengen Luft über die Erdnüsse geführt.

Pistazien

Dadgar beschreibt einen Momtazan-Röster aus dem Iran. Dieser röstet in drei Phasen.

Zunächst werden die Pistazien vorgeheizt. Dabei wird die oberflächliche Kochsalzschicht mit heißer Luft aus einem Radialgebläse entfernt. Die Pistazien werden durch ein System von festen und beweglichen Lochplatten transportiert und beim Transport gedreht und gemischt. Danach gelangen die Pistazien in den eigentlichen 3-Phasen-Röster. Der Mechanismus für die Bewegung der Ware ist die gleiche wie während der Vorheizung. Die Pistazien werden mittels dreier Rüttelhorden durch ansteigende Temperaturbereiche bewegt. Dadurch wird das Produkt langsam und schonend geröstet. Der obere Teil des Rösters besteht aus einer Haube, die die Abluft über einen Ventilator in die Umgebung abführt. Alle Teile des Rösters sind aus

Edelstahl. Als Wärmequelle wird in der Regel ein Gas-Brenner mit einem integrierten Gebläse verwendet.

Eine elektrische Steuerung dient zur Kontrolle der voreingestellten Temperatur. Anschließend kommen die Pistazien in den Kühler. Zur Abkühlung des Produkts wird kalte Umgebungsluft angesaugt und über die Pistazien geführt.

Mikrowellen-Röstung

Als alternative Methode zu traditionellen Röstmethoden gibt es die Mikrowellen-Röstung. Sie ist aufgrund ihrer Schnelligkeit, Energieersparnis und präzisen Prozesskontrolle sowie schnelleren Start- und Endzeiten interessant (Decareau, 1985). Da Mikrowellen nicht nur auf der Oberfläche wirken, sondern das Innere des Lebensmittels durchdringen, erfolgt das Erhitzen viel schneller. Das beschleunigte Erhitzen ermöglicht eine höhere Qualität der Lebensmittel in Bezug auf Geschmack, Konsistenz und Inhaltsstoffe (Giese, 1992).

Der Mikrowellenherd verwendet elektromagnetische Wellen in einem geschlossenen Metallraum, durch die insbesondere das in den eingebrachten Lebensmitteln stets enthaltene Wasser erwärmt wird. Der Effekt von Mikrowellen-Erhitzung auf Lebensmittel hängt von Faktoren wie der Größe und Form des Lebensmittelprodukts, der Dicke und Qualität ab (Giese, 1992). Trotz der Vorteile werden unerwünschte Komponenten in mit Mikrowellen behandelten Lebensmitteln gebildet (Yoshida und Takagi, 1999; Megahad, 2001; Yoshida et al., 2005).

Mehrere Forscher verwendeten Mikrowellen zum Rösten verschiedener Lebensmittel, wie Kreuzkümmel (Behera et al., 2004), Erdnüsse (Megahad, 2001; Yoshida et al., 2003), Sonnenblumenöl (Yoshida et al., 2002; Anjum et al., 2006), Kürbiskerne (Yoshida et al., 2006), Sesam (Yoshida et al., 1995) Kaffee (Nebesny und Budryn, 2003) und Haselnuss (Uysal et al., 2009).

In der Studie über den Einfluss der Mikrowellen-Röstung und der konventionellen Röstung von Kreuzkümmelsamen wurde festgestellt, dass in der Mikrowelle geröstete Proben eine bessere Speicherung der charakteristischen Geschmacksverbindungen, wie beispielsweise Aldehyde, im Vergleich zu den konventionell gerösteten Proben zeigten (Behera et al., 2004). In einer weiteren Studie über Kürbiskerne wurde der Schluss gezogen, dass die Mikrowellen-Röstung keine negativen Auswirkungen auf die Saat- oder Öl-Qualität hat.

Die Verwendung der kurzfristigen Mikrowellen-Röstung zur Reduzierung der Feuchtigkeit des Saatguts wurde empfohlen (Yoshida et al., 2003). Während der Mikrowellen-Röstung von Kaffeebohnen entstand weniger Hydroxymethylfurfurol (HMF) als bei der Konvektionsröstung (Nebesny und Budryn, 2003).

Uysal et al. (2009) haben gefunden, dass geröstete Haselnüsse mit ähnlicher Qualität und Fettsäurezusammensetzung bei konventioneller Röstung und Kombination von Mikrowellen- und Infrarot-Öfen erreicht werden können.

Megahed (2001) hat fand heraus, dass im Vergleich zu traditionellen Röstmethoden der Einsatz von Mikrowellen zur Erhöhung der konjugierten Diene und Triene, Epoxy- und Hydroperoxid-Bildung führte. Das Öl wurde dunkler und unerwünschte und möglicherweise schädliche Oxidationsprodukte und Pigmente wurden gebildet. Auch Yoshida et al. (2005) stellte fest, dass die Mikrowellen-Röstung die Fettzusammensetzung von Erdnüssen ungünstig veränderte. Der Gehalt von freien Fettsäuren und Diacylglycerolen war deutlich erhöht.

1.4 Antioxidantien

Allgemeines über Antioxidantien

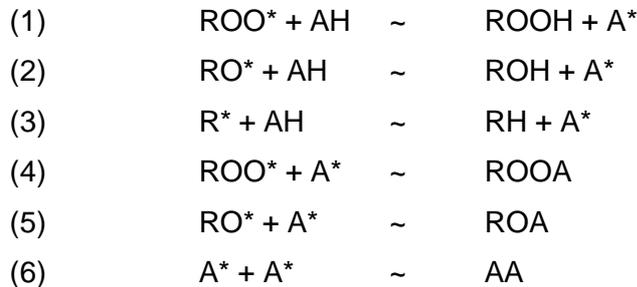
Antioxidantien sind eine Gruppe von Verbindungen mit ganz unterschiedlichen chemischen Strukturen, die in pflanzlichen Lebensmitteln vorkommen. Sie sind in der Lage freie Radikale zu neutralisieren, die durch den Alterungsprozess entstehen und eine mögliche Rolle bei der Verhinderung des Eintritts von bestimmten chronischen Krankheiten wie Herz-Kreislauf-Erkrankungen, einigen neurologischen Erkrankungen oder bestimmten entzündlichen Prozessen spielen (Stanner et al., 2004; Wu et al., 2004) .

Antioxidantien werden nach ihrem Wirkmechanismus in Primär- und Sekundär-Antioxidantien eingeteilt (Reische et al., 2002; Lugasi und Hóvári, 2003).

Primäre Antioxidantien wie Tocopherole wirken als Radikalfänger.

Sie fangen die bei Startreaktionen, Kettenwachstum und Kettenverzweigung entstehenden Oxy- und Peroxylradikale ab, indem sie ein Wasserstoffatom aus ihrer phenolischen OH-Gruppe abspalten und diese in stabilere Endprodukte umwandeln (Reaktionen (1) - (3)).

Die intermediär entstehenden Antioxidantien-Radikale reagieren mit weiteren Radikalen des Fettsäureabbaus oder mit anderen Antioxidantien-Radikalen in Radikalkettenabbruchreaktionen zu stabilen Endprodukten (Reaktionen (4) - (6)).



(ROO* = Peroxylradikal, RO* = Oxylradikal, AH = Antioxidans (Tocopherol), A* = Tocopheroxylradikal)

Tocopherole sind empfindlich gegenüber oxidativen Einflüssen, dafür sind sie bis ca. 140 °C thermisch stabil. Die Tocopherole unterscheiden sich aufgrund der Anzahl und der Stellung von Methylgruppen am aromatischen Teil des Tocol-Ringsystems; dies führt zu unterschiedlichem Verhalten in Bezug auf die antioxidative Wirksamkeit. α -Tocopherol bildet relativ instabile Radikale, die in der Abbruchreaktion entstehenden Produkte sind nicht mehr antioxidativ wirksam. γ -Tocopherol bildet stabilere Radikale als α -Tocopherol. Aufgrund des Wasserstoffs in Alpha-Position zur Phenolgruppe und der damit verbundenen sterischen Begünstigung der freien Phenol-Gruppe entstehen als Abbruchprodukte weitere antioxidativ wirksame Substanzen (Baltes, 1975).

Antioxidantien in Nüssen

Nüsse sind reich an Tocopherolen; neben Tocopherolen enthalten Nussöle auch geringfügige andere antioxidative Komponenten wie Phospholipide, Phytosterole und Phytostero- Komplexe (Wang et al., 2007) sowie möglicherweise tocopherolfreie Phenolharze u. a. (Jung et al., 1989). Für die Bestimmung der antioxidativen Aktivität kann man verschiedene Methoden verwenden. DPPH-assay ist die am häufigsten verwendete photometrische Methode zur Charakterisierung primärer Antioxidantien bei Nüssen (Topçu et al., 2007; Arranz et al., 2008a; Miraliakbari und Shahidi, 2008b; Pereira et al., 2008; Zhang et al., 2009).

Walnuss

Die antioxidative Kapazität von verschiedenen Nüssen wie Mandeln, Haselnüssen, Macadamianüssen, Erdnüssen, Pekanüssen, Pinienkernen, Pistazien und Walnüssen wurde von einigen Autoren untersucht (Wu et al., 2004; Li et al., 2006; Pellegrini et al., 2006; Arranz et al., 2008b; Miraliakbari und Shahidi, 2008b).

Diese Untersuchungen zeigten, dass Walnüsse (*Juglans regia* L.) eine größere antioxidative Kapazität als jede andere Nuss aufweisen (Wu et al., 2004; Pellegrini et al., 2006; Miraliakbari und Shahidi, 2008b). Diese antioxidative Aktivität beruht auf der Anwesenheit von phenolischen Verbindungen (Fukuda und Yoshida, 2003, Li et al., 2006; Miraliakbari und Shahidi, 2008b), vor allem hydrolysierten Tanninen (Anderson et al., 2001; Ito et al., 2007), Melatonin (Reiter et al., 2005), Sterolen (Amaral et al., 2003; Miraliakbari und Shahidi, 2008b), Tocopherolen (Savage et al., 1999; Espin et al., 2000; Kornsteiner et al., 2006; Li et al., 2007; Miraliakbari und Shahidi, 2008b) und Phospholipiden (Miraliakbari und Shahidi, 2008b).

Die antioxidativen Eigenschaften der Tocopherole verhindern die Oxidation von mehrfach ungesättigten Fettsäuren in Walnüssen und stabilisieren die freien Fettsäuren im Walnussöl (Baldioli, 1996; Savage et al., 1999).

Die verschiedenen Homologe von Vitamin E haben verschiedene Grade von antioxidativer Effizienz (Kamal-Eldin, 1996; Wolf, 1997). Es wurde festgestellt, dass α -Tocopherol als Antioxidans in vivo aktiver ist (Kamal-Eldin, 1996). Mehrere Forschungsgruppen haben darauf hingewiesen, dass γ -Tocopherol in einigen Modellsystemen eine stärkere antioxidative Kapazität als α -Tocopherol hat (Saldeen und Mehta, 1999; Wolf, 1997). Dies deutet auf unterschiedliche Mechanismen bei der in-vivo- und der in-vitro-Reaktion.

Das vorherrschende Vitamin-E-Homologe in Walnussölen ist γ -Tocopherol. γ -Tocopherol gilt als der wichtigste Faktor der gesamten antioxidativen Aktivität der Walnuss (Li et al., 2006). Amaral et al. (2005) dagegen fanden hohe Gehalte an α -Tocopherol in der Walnuss und schrieben diesem die antioxidative Aktivität bei der Prävention der Lipidoxidation (Amaral et al., 2005; Koksak et al., 2006) zu.

Sieben phenolische Verbindungen, Pyrogallol (1), p-Hydroxybenzoic Säure (2), Vanillinsäure (3), Ethyl-Gallat (4), Proto-catechuic-Säure (5), Gallussäure (6) und 3,4,8,9,10-Pentahydroxydibenzo [b, d] pyran-6-on (7) mit signifikanter antioxidativer

Aktivität wurden zum ersten Mal isoliert und identifiziert in der Walnuss (*Juglans regia*) durch spektroskopische Methoden bei Zhang et al.(2009).

Die jeweilige Reihenfolge der Abfangaktivität gegenüber DPPH für diese Verbindungen war $7 > 6 > 4 > 1 > \text{Trolox} > 5 > 3 > 2$. Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass die antioxidativen Aktivitäten dieser phenolischen Verbindungen durch die Anzahl der Hydroxyle in ihren aromatischen Ringen beeinflusst werden (Zhang et al., 2009).

Einige monomere Phenole wie Gallussäure und Ellagsäure wurden in den Walnuss-Extrakten gefunden und zeigten eine Hemmung der Plasma-und LDL-Oxidation in vitro (Anderson et al., 2001).

Phenole wurden in der höchsten Konzentration in der Haut (die häutchenartige Ummantelung des Kernes) gefunden, Phenole können die Protein-Löslichkeit negativ beeinflussen (Sze-Tao et al., 2000; Labuckas et al., 2008). Die Ergebnisse von Arranz et al. (2008b) zeigten, dass die entfetteten Teile der Walnüsse für den Großteil der antioxidativen Eigenschaften dieser Nuss sorgten, und ein erheblicher Teil aus unlöslichen Tanninen stammt. Der Beitrag des Walnussöls zur antioxidativen Eigenschaft von Walnüssen ist weniger als 5 %.

Erdnuss

Zahlreiche phytochemische Verbindungen in Erdnüssen besitzen potenziell antioxidative Eigenschaften. Dazu gehören die Polyphenole (Talcott et al., 2005b; Duncan et al., 2006), die Tocopherole (Hashim et al., 1993), Proteine (Bland und Lax, 2000), Sterole (Pennington, 2002) und Resveratrol (Sanders et al., 2000; Pennington, 2002; Tokusoglu et al., 2009).

Pratt und Miller (1984) untersuchten Erdnusskerne auf antioxidative Flavonoide. Hwang et al. (2001) berichteten, dass geröstete Erdnüsse und entfettete Kerne bemerkenswerte antioxidative Aktivität in Bezug auf Linolsäuren in Emulsionen zeigten.

Bis zu 15 Polyphenole wurden in Erdnüssen (Duke, 1992) identifiziert, wobei Seo und Morr (1985) sechs Polyphenole mit p-Cumarinsäure als vorherrschendem Monomer in entfettetem Erdnussmehl identifizierte, die 40 – 68 % der gesamten Phenole ausmachten.

Talcott et al. (2005b) berichteten von einem Anstieg des p-Cumarinsäure-Gehalts durch wärme-katalysierte hydrolytische Reaktionen aus seinen gebundenen Formen, bei der Röstung von Erdnüssen bei 175 °C für 10 min mit normalen und hohen Ölsäuregehalten. p-Cumarinsäure ist in vitro ein wirksamer Radikalfänger (Rice-Evans et al., 1996; Rice-Evans et al., 1997), aber wirkt nur moderat gegen Lipidperoxidationsreaktionen (Rice-Evans und Bourne, 1998; Kikuzaki et al., 2002). Die antioxidative Aktivität intakter Erdnüsse stieg beim Rösten wahrscheinlich aufgrund der Bildung von Maillard-Reaktionsprodukten (Talcott et al., 2005b) an.

Proteine oder Aminosäuren können freie Radikale physikalisch fangen oder bilden während der Röstung Maillard-Reaktionsprodukte mit antioxidativer Wirkung (Borrelli et al., 2002; Ehling und Shibamoto, 2005). Yanagimoto et al. (2002) zeigten, dass Pyrazine, die während des Erdnuss-Röstens entstanden, keine antioxidative Aktivität besaßen, während andere Maillard-Derivate, wie Pyrroles und Furane, kleinere antioxidative Kapazitäten zeigten. Erdnusspolyphenole blieben während der Lagerung relativ stabil (Duncan et al., 2006).

In den Erdnusshäutchen, die als Nebenprodukt der Erdnussverarbeitung anfallen, wurden potente Antioxidantien gefunden. Sie könnten eine kostengünstige Quelle für Antioxidantien als funktionale Inhaltsstoffen in Lebensmitteln oder Nahrungsergänzungsmitteln darstellen (Yu et al., 2006; Wang et al., 2007; Francisco und Resurreccion, 2009).

Es wurde berichtet, dass der Gesamt-Phenolgehalt (TP) der entfetteten Erdnusshaut 140 - 150 mg/g trockene Haut ist (Nepote et al., 2002), abhängig vom verwendeten Lösungsmittel.

Yu et al. (2005) stellten fest, dass die TP von nicht entfetteter Erdnusshaut ungefähr 90 - 125 mg/g trockene Haut war, einschließlich der Phenolsäuren, Flavonoide und Resveratrol. Der Gesamt-Phenolgehalt der entfetteten Erdnusshäute (EPS) war 0,097 g Gallussäure-Äquivalente/g der getesteten Haut und der Gesamt-Flavonoid-Gehalt des EPS war 0,065 g Catechin-Äquivalente/g getesteter Haut (Wang et al., 2007). Nepote et al. (2004) berichteten, dass die Auszüge aus der Erdnusshaut von in Honig gerösteten Erdnüssen die Lipidoxidation hemmten.

Nepote et al. (2005) optimierten die Gewinnung von phenolischen Antioxidantien aus Erdnusshäuten zu einem Gehalt von 118 mg Gesamt-Phenolen/g trockene Erdnusshaut unter Benutzung von 70%igem Ethanol als Lösungsmittel.

Die Auswirkung des Prozesses auf den Gesamt-Phenol-Gehalt der Erdnusshäute wurde von Yu et al. (2005) untersucht, die herausfanden, dass wässrige Auszüge aus den rohen, in Wasser gebleichten und gerösteten Erdnusshäuten einen Gesamt-Phenol-Gehalt von jeweils 57, 12 und 79 mg/g aufwiesen. Im wässrigen Extrakt von Erdnuss-schalen stieg die Abfangaktivität für freie Radikale von 1,90 % in unbehandelten auf 23,69 % in bei 150 °C wärmebehandelten Schalen (Lee et al., 2006). Nur milde Wärmebehandlungen (<135 °C, 15 min) konnten die antioxidativen Eigenschaften der Erdnusshäute weiter steigern (Francisco und Resurreccion, 2009).

Pistazie

Die Pistazie wurde kürzlich unter die ersten 50 Lebensmittelprodukte mit dem höchsten antioxidativen Potential eingeordnet (Halvorsen et al., 2006). Gentile et al. (2007) fanden heraus, dass der Gesamtgehalt der Antioxidantien beim hydrophilen Extrakt sehr viel höher war (50-fach) als beim lipophilen Extrakt.

Der hydrophile Extrakt enthielt weitere Polyphenol-Verbindungen, unter ihnen trans-Resveratrol, Proanthozyanidine und eine bemerkenswerte Menge an den Isoflavonen Genistein und Daidzein (3,68 und 3,40 mg pro 100 g Nuss). Das Polyphenol trans-Phytoalexin-Resveratrol wurde im wässrigen Extrakt des essbaren Anteils von fünf türkischen Pistaziensorten mit einer Konzentration von 0,09 - 1,67 µg/g gefunden (Tokusoglu et al., 2005). Vitamin C wurde nur in geringer Menge gefunden.

Unter den Tocopherolen war γ -Tocopherol das einzige im lipophilen Extrakt gefundene Vitamin-E-Isomer, welcher keinerlei Carotinoid enthält.

Die antioxidativen Eigenschaften der verschiedenen Nüsse wurden von Arranz et al. (2008a) beschrieben. Dabei stellten sie einen Zusammenhang zwischen den Werten der Abfangaktivität gegenüber freien Radikalen mittels DPPH und der oxidativen Stabilität (Rancimat Methode) in verschiedenen Nussölen (Haselnuss, Erdnuss, Pistazie, Walnuss und Mandeln) her. Sie fanden heraus, dass die antioxidativen Eigenschaften und die oxidative Stabilität in folgender Reihenfolge stehen:

Pistazie > Haselnuss > Walnuss > Mandel > Erdnuss. Die Tocopherole scheinen für diese antioxidativen Eigenschaften die verantwortlichen Verbindungen zu sein, der Beitrag der Polyphenole war dagegen vernachlässigbar.

Haselnuss- und Pistazienöle enthalten in Übereinstimmung mit ihren antioxidativen Eigenschaften die höchsten Tocopherol-Gehalte, obwohl eine Mitwirkung von Phospholipiden an den antioxidativen Eigenschaften und der oxidativen Stabilität gefunden wurde.

Seeram et al. (2006) haben zum ersten Mal mehrere Pistazienhaut-Phenole wie Quercetin (14,9 µg/g), Luteolin (10,0 µg/g), Eriodictyol (10,2 µg/g), Rutin (1,6 µg/g), Naringenin (1,2 µg/g), Apigenin (0,2 µg/g) und die Anthocyane Cyanidin-3-galactosid (696 µg/g) und Cyanidin-3-Glucosid (209 µg/g) isoliert. .

Rohe Nüsse haben im Vergleich zu gerösteten einen hohen Gehalt an Phenolverbindungen und damit bessere antioxidative Eigenschaften. Diese werden jedoch durch die Röstung zerstört. Die Zerstörung von bioaktiven Phenolen in Pistazienhäuten könnte sich negativ auf die Gesundheit auswirken.

Gentile et al. (2007) berichteten, dass nach der Röstung der Pistazie die gesamte antioxidative Aktivität um etwa 60 % reduziert wurde. Davon ausgenommen waren die Isoflavone, die offenbar unverändert blieben.

Auch andere Verarbeitungsprozesse wie Bleichen senkten den Gesamt-Anthocyaningehalt µg/g Haut (% Wasserstoffperoxid). Aufgrund ihrer Flavylium-kationen-Strukturen waren Anthocyane beim Bleichen besonders anfällig (Seeram et al., 2006).

1.5 Oxidative Stabilität von Nüssen

Allgemeines über oxidative Stabilität

Die Reaktionen der oxidativen Ranzigkeit sind die wichtigsten chemischen Determinanten für die Haltbarkeit von Ölen (Kristott, 2000; Ryan et al., 2008). Die Oxidationsreaktionen führen zur Zerstörung von Vitaminen (A, D, E, K und C), essentiellen Fettsäuren, Farbstoffen, Aminosäuren, Proteinen und Enzymen durch die Produktion von physiologisch aktiven Verbindungen. Diese Reaktionen führen zur Entwicklung der verschiedenen Geschmacks- und Geruchsfehler, die die Lebensmittel in ihrer Haltbarkeit oder Akzeptanz beeinträchtigen (Kristott, 2000; Kamal-Eldin, 2006).

Die oxidative Stabilität von Pflanzenölen bestimmt sich nach der Zusammensetzung der Fettsäuren und Antioxidantien, vor allem den Tocopherolen, aber auch anderer unverseifbarer Bestandteile.

Daher ist oxidative Stabilität nach wie vor ein wichtiger Parameter bei der Bewertung der Qualität von Fetten und Ölen (Warner und Eskin, 1995; Hidalgo et al., 2002). Die Oxidation von Speisefetten und -ölen kann durch den Zusatz von Antioxidantien, durch Antioxidantien-Verlust vermeidende Verarbeitungstechniken, die Inaktivierung von oxidationsfördernden Metallen und Enzymen, Minimieren der Exposition gegenüber Sauerstoff, Hitze und Licht und Verpackung unter Inertgas oder Vakuum, um Luftsauerstoff vor der langfristigen Lagerung zu entfernen, kontrolliert werden (Miraliakbari und Shahidi, 2008a).

Walnuss

Die hohen Gehalte an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (> 90 %) machen Walnüsse anfällig für Oxidation (Mate et al., 1996). Neben der Art der mehrfach ungesättigten Fettsäuren haben viele andere Faktoren Einfluss auf das Oxidationspotential der Walnüsse. Dazu gehören: die Sauerstoff-Konzentration (Jensen et al., 2001; Jensen et al., 2003; Pastorelli et al., 2006; Pastorelli et al., 2007; Mexis et al., 2008), die Temperatur (Jensen et al., 2001; Jensen et al., 2003; Pastorelli et al., 2007; Mexis et al., 2008), die relative Luftfeuchtigkeit (Mate et al., 1996; Reed et al., 2002), das Licht (Jensen et al., 2001; Dominguez et al., 2007; Mexis et al., 2008), Antioxidantien (Zacheo et al., 2000; Talcott et al., 2005a) und die Art der Verarbeitung (Adebiyi et al., 2002, Garcia-Pascual et al., 2003).

Eine Reihe von Lagerungsexperimenten wurde mit Walnüssen in der Schale, Walnusskernen und Walnussöl durchgeführt. Temperatur, Licht, Feuchtigkeit und die Exposition gegenüber Sauerstoff haben sich als die wichtigsten beitragenden Faktoren zur Oxidation (Jan et al., 1988; Koyuncu und Askin, 1999; Mate et al., 1996; Stark et al., 2000) erwiesen.

Mehrere Studien haben den Einfluss der Lagerung auf Pistazien, Mandeln, Erdnüssen und Walnüssen bei hohen Temperaturen, z. B. 30, 36 und 40 °C untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Nüsse im Vergleich zu denjenigen für den gleichen Zeitraum bei 8, 10, 20 oder 25 °C gelagerten dramatisch ranziger wurden (Braddock et al., 1995; Crowe und White, 2003; Garcia-Pascual et al., 2003; Maskan und Karatas, 1999; Nepote et al., 2006a).

Es wurde vermutet, dass kurzzeitige Wärmebehandlungen Lipoxygenase oder Lipase-Enzyme inaktivieren und so die Haltbarkeit von Walnuss- und Mandelkernen verlängern würden.

Savage et al. (2001) berichteten, dass frische Walnusskerne Peroxid-Werte im Bereich von 0,15 bis 0,29 meq O₂/kg Öl hatten und dass sie in der Schale bei Raumtemperatur (Mittelwert 24 °C) bis zu 12 Monate mit nur geringem Anstieg der Peroxidzahl gelagert werden konnten. Geschälte Walnüsse konnten für 10 - 12 Monate bei 5 °C und 55 – 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert werden, während Walnüsse mit Schale für bis zu 18 Monate unter den gleichen Bedingungen gelagert werden können (Koyuncu und Askin, 1999). Die Verpackung hat einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Walnüsse. Polyethylen-Beutel sind als Verpackung für Walnüsse ohne Schale besser geeignet als Taschen aus synthetischem Gewebe oder Stoff (Koyuncu und Askin, 1999).

Jensen et al. (2001, 2003) untersuchten die Auswirkungen der Lagerung unter Licht und dunklen Bedingungen auf die Walnussqualität durch Verwendung transparenter und mit Aluminium beschichteter Kunststoff-Lamine. Die Lagerung im Dunkeln bei 5 °C zeigte nach 25 Wochen Lagerung keine Spur von Ranzigkeit der Walnüsse, selbst unter beschleunigenden Bedingungen (50 % Sauerstoff). Stark et al. (2000) haben festgestellt, dass bei Raumtemperatur (Mittelwert 24 °C) in der Dunkelheit in verschlossenen Flaschen gelagertes Walnussöl nach vier Monaten Lagerung nur einen geringen Anstieg der Peroxidzahl zeigte und in Bezug auf seine sensorischen Eigenschaften ein akzeptables Produkt blieb.

Vanhanen und Savage (2006) fanden heraus, dass Walnussmehl unter 23 °C bei sorgfältiger Berücksichtigung der Feuchtigkeit der Lagerungsatmosphäre und der Art der für die Lagerung verwendeten Verpackung gelagert werden sollte.

Essbare Beschichtungen mit geringer Durchlässigkeit, Sauerstoff- oder Stickstoff-Spülung mit sauerstoffdichter Verpackung konnten die Haltbarkeit der Walnüsse verlängern (Mate et al., 1996). Als optimale Verpackung erwies sich ein LDPE-(Low-Density-Polyethylen)-Film mit Alu-Folie unter Vakuum (Tao et al., 2008). Es wurde gezeigt, dass geschälte, in PET-SiO_x || PE-Beutel N₂ bei 20 °C unter Lichtausschluss gelagerte Walnüsse für mindestens 12 Monate eine akzeptable Qualität behielten. Der Einfluss der untersuchten Parameter auf die Qualität der Walnüsse folgt der Reihenfolge: Temperatur, Stabilität der O₂-Barriere, Lichtverhältnisse (Mexis et al., 2008).

Erdnuss

Viele Faktoren beeinflussen die Haltbarkeit von Erdnüssen und deren Produkten. Dazu gehören Sorte, Reife bei der Ernte, Handelsklasse und Saatgut-Größe, Verarbeitungs- und Lagerbedingungen wie Temperatur, Zeit, Licht und die Exposition gegenüber Sauerstoff (Ryan et al., 2008). Erdnussöl ist, im Vergleich zu anderen Pflanzenölen wie Soja, eines der stabilsten pflanzlichen Öle gegenüber Oxidation (Ryan et al., 2008). Das liegt zum Teil an der Fettsäurezusammensetzung, da der Gehalt an C18:3 niedrig ist (O'Keefe et al., 1993; Angelo, 1996). Das Verhältnis der Oxidation der ungesättigten C18-Fettsäuren Ölsäure (18:1), Linol-(18:2) und Linolensäure (18:3) beträgt etwa 1:10:20. (Nawar, 1993). Allerdings enthält Erdnussöl ca. 30 - 35 % Linol- und 45 – 50 % Ölsäure, die anfällig für die Entwicklung von Ranzigkeit und Fehlparfums durch Lipidoxidation sind (Adnan et al., 1981). Es wurde festgestellt, dass sich die Wasseraktivität auf die Oxidation während der Lagerung der Erdnussprodukte auswirkt (Baker et al., 2002; Reed et al., 2002).

Eine Erhöhung der Lagerungswasseraktivität über dem Wasser-Monolayer und erhöhte Temperatur beschleunigt den Grad des Geschmacksverlustes, möglicherweise aufgrund der zunehmenden Bildung von Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht wie Hexanal, die die Bildung des Geschmacks von gerösteten Erdnüssen behindern (Warner et al., 1996). Die Erhöhung der Lagerungstemperatur führt zu einer höheren Bildungsgeschwindigkeit der Erdnussröstaromen und des kartonartigen Geschmacks. Für einen minimalen Einfluss auf die Lagerung in Bezug auf die sensorischen Eigenschaften von gerösteten Erdnüssen ist es am besten, geröstete Erdnüsse bei 23 °C zu lagern und diese nur einer Wasseraktivität zwischen 0,33 und 0,41 auszusetzen (Lee und Resurreccion, 2004).

Die Röstung der Erdnüsse trägt wesentlich zu ihrer Anfälligkeit gegenüber Oxidation bei.

Es wurde festgestellt, dass die Öl-Röstung im Vergleich zur Trockenröstung nachteiliger für die ernährungsphysiologische Qualität und Lagerfähigkeit von Erdnüssen ist. Die Lagerung von wärmebehandelten Erdnüssen bei 5 °C erwies sich als vorteilhaft, sie führte zu einer Senkung der unerwünschten ernährungsphysiologischen Veränderungen in den Erdnusskernen (Damame et al., 1990).

Der Einsatz von neu entwickelten Erdnussorten mit hohem Ölsäure-/Linolsäure-Verhältnis (O / L) hat das Potenzial, die Haltbarkeit der gerösteten Erdnüsse deutlich

zu verlängern (Pattee et al., 2002; Reed et al., 2002; Talcott et al., 2005a; Braddock et al., 1995, Bolton und Sanders, 2002). Casini et al., (2003) fanden, dass das Verhältnis von Ölsäure zu Linolsäure (O / L) und der Tocopherol-Gehalt bestimmende Faktoren bei der Haltbarkeit der Erdnüsse (*Arachis hypogaea*) sind.

Die Forschung hat gezeigt, dass Nüsse mit essbaren Beschichtungen gegenüber der Oxidation stabiler waren und längere Haltbarkeit besaßen (Mate et al., 1996). Beschichtungen auf der Grundlage von Molkeprotein-Isolat (WPI), Mais-Protein (ZEIN) und Carboxymethyl Cellulose (CMC) haben sich als ausgezeichnete Sauerstoff-Hindernisse zur Verringerung der Erdnuss-Lipid-Ranzigkeit erwiesen (Wambura et al., 2006a). Lee und Krochta (2002) untersuchten die verzögerte Oxidation WPI-beschichteter Erdnüsse (Wambura et al., 2006a). Eine Ultraschallbehandlung wurde in Verbindung mit einer essbaren Beschichtung zur Verbesserung der oxidativen Stabilität von gerösteten Erdnüssen eingesetzt. Die Ergebnisse von Wambura et al. (2006b) zeigten, dass die teilweise Entfernung der Oberflächenfette zur Verbesserung der oxidativen Stabilität von gerösteten Erdnüssen um bis zu 23 % führte. Eine Minimierung des Sauerstoffkontakts (durch Lagerung unter Stickstoff und/oder Vakuum-Verpackungen) führte zur Erhöhung der Haltbarkeit der Erdnüsse (Mate et al., 1996, Chun et al., 2005).

Pistazie

Die Qualität der Nüsse ist von biochemischen Veränderungen wie Oxidation und Ranzigkeit in Nussölen abhängig, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten (Caglarirmak und Batkan, 2005). Für die Einschätzung der Beziehung zur Ernährung und der Oxidation der Pistazie ist es notwendig, die chemische und die Fettsäurezusammensetzung der Pistazie zu kennen (Maskan und Karatas, 1999). Pistazienöl hat höhere Ölsäure- (> 70 %) und niedrigere Linolsäuregehalte, die Pistazienöl stabiler gegenüber oxidativen Veränderungen machen (Maskan und Karatas, 1998; Küçüköner und Yurt, 2003).

Arranz et al. (2008a) fanden heraus, dass Pistazienöl im Vergleich zu anderen Nussölen die höchste oxidative Stabilität zeigte, weil es den höchsten Gehalt an Tocopherol besitzt und die enthaltenen Phospholipide ebenfalls einen Beitrag dazu liefern (0,063 PC mg/ml methanolischer Anteil von Öl).

Die ungesättigten Fettsäuren machen den Nährwert der Pistazien aus, erhöhen aber auch seine Anfälligkeit gegenüber der Autoxidation (Maskan und Karatas, 1999). Der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren des Pistazienöls betrug 89,8 % der enthaltenen Fettsäuren, 18,2 % waren mehrfach ungesättigt (Maskan und Karatas, 1998). Lipidoxidation in Pistazien resultiert in Geschmacksverlust und Entwicklung von Geschmacksfehlern (Javanmard, 2008).

Die primären Lipidoxidationsprodukte (Hydroperoxide) zerfallen zu Sekundärprodukten wie Aldehyden, Alkoholen, Ketonen oder Säuren und verursachen Geruchs- und Geschmacksfehler (Nejad et al., 2003).

WPC-(Milch-Eiweißkonzentrat)-Beschichtungen sind hervorragende Sauerstoffbarrieren und haben das Potenzial, als Beschichtung von Pistazienkernen deren Haltbarkeit zu verlängern (Javanmard, 2008).

Verschiedene Artikel beleuchten die ernährungsphysiologischen Veränderungen, die während der Verarbeitung auftreten können. Nejad et al. (2003) beobachteten verschiedene Trocknungsmethoden, um festzustellen, welche Methode die höchste Pistazien-Qualität erzeugt. Es wurde festgestellt, dass die Trommeltrocknung die beste Pistazien-Qualität produziert.

Zusätzlich zu den Trocknungsmethoden können Lagerungsbedingungen auf die Qualität von Pistazien Einfluss nehmen. Nüsse können für bis zu 2 bis 5 Jahren unter optimalen Bedingungen gelagert werden, aber unter ungeeigneten Lagerbedingungen innerhalb eines Monats durch Schimmel, Insekten, Verfärbungen, die Resorption von Fremdaromen, Schalheit oder Ranzigkeit ungenießbar werden (Labuza, 1982; Maskan und Karatas, 1998).

Sauerstoff ist notwendig, um die Oxidation von Fetten stattfinden zu lassen. Mit relativ geringem Sauerstoff-Druck wird der Grad der Oxidation verlangsamt. Daher wirkt sich die Entfernung von Sauerstoff nachhaltig auf die Qualität der Pistazien aus. Maskan und Karatas (1999) untersuchten verschiedene Lagerungsbedingungen von Pistazien. Sie verwendeten Pistazien-Split, der unter den folgenden Bedingungen gelagert wurde: Umgebungsbedingungen (20 – 30 °C), Monolayer-Feuchtigkeitsgehalt und 98 % Kohlendioxid (CO₂) bei 10, 20 und bei 30 °C.

Die Lagerung von Pistazien bei Monolayer-Feuchtigkeit unter CO₂ ergab eine verbesserte Stabilität der Pistazien. Außerdem stellten sie einen erheblichen Verlust an essentiellen Fettsäuren, vor allem Linolensäure, bei der Lagerung von Pistazien fest.

Eine Erhöhung der Lagertemperatur verursachte die Oxidation der Fette (Gamli und Hayoglu, 2007). Der Einfluss der Temperatur auf die Lipidoxidation tritt vor allem bei der Zersetzung der Alkylperoxide auf und die daraus resultierenden Fettsäuren beschleunigen als Katalysator die Lipidoxidation (Ozçelik und Evranuz, 1998).

Die Lagerung von Pistazienpasten bei 20 °C verkürzte die Haltbarkeit, während Pistazienpasten bei 4 °C in verschlossenen Gläsern akzeptablere chemische Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Verpackungsarten zeigten (Gamli und Hayoglu, 2007).

Die Wasseraktivität ist ein weiterer wichtiger Faktor, der einen Einfluss auf die qualitätsverschlechternden Reaktionen hat (Gamli und Hayoglu, 2007).

Die Wasseraktivität der Pistazienpaste beträgt als Ausgangsfeuchtigkeit rund 0,72 (Maskan und Gogus, 1997). In Lebensmitteln mit einer Wasseraktivität zwischen 0,65 und 0,85 verläuft die Lipidoxidation schnell (Ozçelik und Evranuz, 1998).

2 Problemstellung

Nüsse mit einem Ölgehalt von etwa 40 bis 60 % zählen zu den fetthaltigen pflanzlichen Lebensmitteln, die aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff eine begrenzte Haltbarkeit aufweisen. Für die Industrie stellt es ein großes Problem dar, Veränderungen während der Lagerung bis zur neuen Ernte weitgehend auszuschalten. Ungeeignete Lagerungsbedingungen beschleunigen den oxidativen Fettverderb und führen zu einer Minderung der Qualität durch die ranzigen Geruchs- und Geschmacksstoffe, die als oxidative Abbauprodukte der Nussöle entstehen können.

In Syrien gibt es nur wenige Fabriken, die Nüsse industriell verarbeiten. Meist werden traditionelle Röstverfahren verwendet. Die Lagerung der Nüsse vor und nach dem Rösten findet oftmals nicht in optimal klimatisierten Lagerräumen statt, sondern die Nüsse werden bis zur Verarbeitung in unklimatisierten Räumen der Läden aufbewahrt.

Ziel dieser Arbeit war es, die oxidative Stabilität von gerösteten und ungerösteten Nüssen (Walnuss, Erdnuss und Pistazie) während der Lagerung in Abhängigkeit von der Lagertemperatur, Lagerzeit und der Lagerungsmethode (unter Vakuum und unter Luft) zu untersuchen. Außerdem sollten durch Variation von Rösttemperatur sowie Röstdauer und Röstmethode Prozessbedingungen gefunden werden, die eine optimale Stabilität der Nüsse gegenüber oxidativem Verderb gewährleisten.

Im Hinblick auf die sensorischen Eigenschaften wurden chemische Veränderungen durch Veränderung der Prozessparameter verglichen, um die beste Röstmethode in Hinblick auf die Qualität der Nüsse herauszufinden.

3 Material und Methoden

3.1 Materialien

3.1.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien waren analysenrein und stammen, wenn nicht anders angegeben, von der Firma Merck.

- Standards für die GC-Fettsäurezusammensetzung:

PUFA (Polyunsaturated Fatty Acid Mix) No. 3 (gewonnen aus Fischöl), Supelco

F.A.M.E. (Fatty Acid Methyl Ester) mix GLC-30 Supelco

37 Component FAME Mix, Supelco

- p-Anisidin von Fluka (Buchs, Switzerland)

- Galvinoxyl, Freie Radikal von Aldrich (Milw., WI, USA)

- Standards für HPLC für die Bestimmung der α -Dicarbonylverbindungen:

Der Chinoxalinstandard für die HPLC wurden vom AK Prof. Kroh zur Verfügung gestellt.

ortho-Phenylendiamin (OPD), Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)

- N-tert.-Butyl- α -phenylnitron (PBN), Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)

3.1.2 Probenmaterialien

Es wurden drei Probensorten verschiedener Herkunft und unterschiedlicher Erntejahre untersucht: Walnuss (W), Erdnuss (E) und Pistazie (P). Die Proben wurden in Deutschland und in Syrien gekauft. Das Material wurde geschält verwendet.

Tab. 2: Probenbezeichnungen der gekauften Nüsse.

Probe	Herkunft	Erntejahr	Roh	Außerhalb geröstet
W 1	Syrien	2005	roh	
W 2	Syrien	2006	roh	
W 2a	Syrien	2006		traditionell geröstet
W 3	USA	2006	roh	
W 4	Frankreich	2007	roh	
E 1	Syrien	2005	roh	
E 2	Syrien	2006	roh	
E 2a	Syrien	2006		traditionell geröstet
E 3	USA	2006	roh	
E 4	Italien	2007	roh	
E 4a	Italien	2007		mit Heißluft geröstet
E 4b	Italien	2007		mit Öl geröstet
P 1	Syrien	2005	roh	
P 2	Syrien	2006	roh	
P 2a	Syrien	2006		traditionell geröstet
P 3	Türkei	2006	roh	
P 4	Iran	2007	roh	

Die rohen Proben W 1, E 1, P 1, W 2, E 2 und P 2 wurden mit Schale in Syrien in der Rösterei Altahan (Algameilie in Aleppo) gekauft. Die Schalen wurden selbst in Handarbeit entfernt. Nach Entfernung der Schalen wurden Teile der Proben W 2, E 2 und P 2 in der dortigen Rösterei nach traditionellem Verfahren geröstet (W 2a, E 2a und P 2a). Die rohen und die gerösteten Proben wurden nach Deutschland mitgebracht.

Die rohen Proben W 3, E 3, und P 3 wurden in verschiedenen Berliner Supermärkten gekauft, W 3 bei Aldi im Wedding, E 3 in einer arabischen Rösterei in der Sonnenallee 73 und P 3 in einem türkischen Laden in der Triftstr. 9.

Die rohen Proben W 4 und P 4 wurden bei der Firma Seeberger (Hans-Lorensenstr. 36, 89025 Ulm) bestellt.

Die Proben E 4, 4 a und 4 b wurden von der The Lorenz Snack-World Kreba GmbH Germany (Boxbergerstraße 23, 02906 Kreba-Neudorf) bezogen. Bei der Probe E 4 handelt es sich um rohe Erdnüsse aus Italien. Dieselbe Ware wurde bei der Firma Lorenz industriell mit Heißluft (E 4 a) sowie mit Öl geröstet (E 4 b).

3.1.3 Geräte

Geräte für die Röstung:

Gerät für die traditionelle Röstung in Syrien

Çarik kuruyemis Model K6

MAK. INS . Tur.TEKS GidA

Laborprobenröster

Probat Probenröster Typ RE 1

Geeignet für Kaffeebohnen, Kakaobohnen, Nüsse und ähnliche Produkte

Probat-Werke Emmerich

Füllmenge: 80 – 125 g (einschließlich Füllgefäß mit Markierungen bei 80, 100 und 125 g)

Elektrischer Anschlusswert: 1,3 kW

Temperaturanzeige 0 – 300 °C

Trockenschrank

Heraeus Instruments GmbH; Hanau, Germany)

Vakuumtrockenschrank

VT 6060 M-BL

Heraeus Vacutherm Serie

Mikrowelle

Microwelle Plus

Siemens Electrogerät GmbH

Typ HFT 660

Geräte für die Verpackung, Lagerung und Aufarbeitung:

Folienschweißgerät:

ALASKA, BSF 135

Tiefkühler:

BOSCH

Kühlschrank:

BOSCH

Nussmühle:

Kaffeemühle, SEVERIN Typ 3871

Geräte für Analysen:

HPLC für die Bestimmung der Tocopherole:

Integrator: Shimadzu C-R5A

Detektor: Merck Hitachi F1000 Fluorescence Spectrophotometer mit
Xenon-Lichtbogenlampe

Wellenlänge (Anregung) = 300 nm

Wellenlänge (Emission) = 330 nm

Probenaufgabe: Kontron Instruments HPLC Autosampler 460

Trennsäule: Hibar RT 250-4 LiChrosorb Si 60, Merck, Darmstadt
259 mm x 4 mm; Filmdicke 5 µm

HPLC für die Bestimmung der α -Dicarbonylverbindungen:

Laufmittel: Methanol/Wasser

Säulenofen: CTO-6A Shimadzu

Pumpe: LC-10AT Shimadzu

Entgaser: Degasys DG-1300 (Knauer)

Autosampler: Gina 50 Dionex

Mischkammer: FCV-10 AL

Säulen: Vorsäule: Macherey-Nagel, CC 8 / 4 Nucleosil 120-5 C18

Trennsäule: Macherey-Nagel, EC 250/4.6 Nucleosil 120-5 C18

UV Detektor: UVD 340S DAD Gynkotheke

Geräteeinstellungen:

Flussrate: 1,0 ml / min

Ofentemperatur: 30 °C

Injektionsvolumen: 40 µl

Wellenlänge: 318 nm

Laufmittel: MeOH / Wasser; Gradient: 0 min - 5 min 30 % MeOH,
5 min - 12 min 30 % - 50 %,
12 min - 20 min 50 % - 100 %,
20 min - 30 min 100 % MeOH

Kapillargaschromatograph für die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung:

Gerät: Shimadzu GC-14A mit Autosampler Shimadzu AOC-14
auto injector

Injektor: Split – Splitless – Injektor

Detektor: Flammenionisationsdetektor(FID), Temperatur 250 °C

Integrator: Shimadzu C-R4AX chromatopac

Trärgas: Helium 10 ml/min

Brenngase: Wasserstoff 0,7 kg/cm², Sauerstoff 1,1 kg/cm²

Trärgas: He 21,34 PSI

Trennsäule: SP 2380; 30 m x 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm

Temperaturprogramm: 100 °C, mit 5 °C/min linear auf 175 °C, 10 min isotherm,
mit 8 °C/min linear auf 220 °C, 10 min isotherm

GC-MS für die Bestimmung der flüchtigen Verbindungen:

Die Parameter sind im Anhang A dargestellt.

ESR:

Tischspektrometer Miniscope MS 100 der Firma Magnetech GmbH Berlin

Tab. 3: ESR-Parameter für die Spin-Labeling- und Spin-Trapping-Technik.

Parameter	Galvinoxyl	PBN
Centre field [G]	3397,4	3397,4
Sweep wight [G]	83,4	70,7
Modulationsamplitude [mG]	1500	1500
Mikrowellenleistung [dB]	10	10
Scanzeit [s]	30	30
Verstärkung	4	4
Signalphase [°]	0	0

Spektralphotometer:

Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-260

3.2 Methoden und Verfahren

3.2.1 Lagerungsbedingungen

Lagerversuch 1

Je 50 g der Proben wurden in Papiertüten gefüllt und im Kühlschrank bei 4 °C, im Laborschrank bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) im Dunkeln und im Trockenschrank bei 50 °C gelagert.

Bei 4 °C gelagerte Proben wurden alle drei Monate, bei 20 °C gelagerte Proben alle zwei Monate und bei 50 °C gelagerte Proben alle zwei Wochen untersucht.

Lagerversuch 2

Die Proben wurden unter Vakuum und unter Luft gelagert. Bei Vakuum-Lagerung wurden jeweils 25 g Nüsse in Polyethylen-Beutel gefüllt und mit einem Folienschweißgerät vakuumdicht verpackt, bei Luft-Lagerung wurde eine gleiche Menge Nüsse in Polyethylen-Beutel gefüllt und unverschlossen gelagert.

Die Proben wurden jeweils im Trockenschrank bei 60 °C und im Laborschrank bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) gelagert. Die Lagerung bei einer Lagertemperatur von 60 °C fand über einen Zeitraum von vierzehn Wochen statt, die Proben wurden alle zwei Wochen analysiert. Die Lagerung bei Raumtemperatur fand über einen Zeitraum von neun Monaten statt, die Proben wurden alle drei Monate analysiert.

Lagerversuch 3

Je 50 g der Proben wurden in Papiertüten gefüllt und bei 60 °C im Trockenschrank gelagert. Die Lagerung fand über einen Zeitraum von vier bis zu sechs Wochen statt. Die Proben wurden jede Woche analysiert. Wenn die Proben verdorben waren, wurde nicht weiter gelagert und auch keine weiteren Analysen gemacht. Die Tocopherol-Bestimmung wurde für alle Proben bis zu sechs vorgenommen.

Lagerversuch 4

Je 50 g der Proben wurde unzerkleinert in Papiertüten gefüllt und im Trockenschrank bei 40 °C gelagert. Walnüsse und Pistazien wurden über einen Zeitraum von einem Monat gelagert, sie wurden jede Woche analysiert. Die Erdnüsse wurden über einen Zeitraum von zwei Monaten gelagert, sie wurden alle zwei Wochen analysiert.

Ein Teil der Proben wurde gemahlen und dann je 1 g in 4 ml Vials mit 1 ml PBN-Lösung (0,075 mol/l) im Trockenschrank bei 40 °C gelagert. Die Proben wurden einen Monat lang jeden zweiten Tag mit ESR analysiert.

3.2.2 Röstbedingungen

Die Röstmethoden beeinflussen sehr stark die Qualität der Nüsse. In dieser Arbeit wurden folgende Röstmethoden verwendet:

- Traditionelles Röstverfahren in Syrien
- Röstung im Trockenschrank (Laborverfahren)
- Röstung im Vakuumtrockenschrank (Laborverfahren)
- Röstung im Probenröster (Laborverfahren)
- Röstung in der Mikrowelle (Laborverfahren)
- Industrielle Röstung mit Heißluft
- Industrielle Röstung mit Öl

Diese Verfahren sind im Nachfolgenden näher beschrieben.

3.2.2.1 Traditionelle Röstung in Syrien

Das Röstgerät besteht aus einem in einen Ofen eingebauten, sich drehenden Zylinder, der bis zu 45 kg fassen kann. Bei der Verarbeitung einer Charge von ca. 25 kg Nüssen wird im Rahmen des traditionellen Röstverfahrens 20 - 25 kg Kochsalz verwendet. Dieses wird nach vier bis fünf Chargen gewechselt, wenn das Salz dem Aussehen nach dunkel erscheint.

Während des Röstvorgangs verlieren die Nüsse je nach Sorte unterschiedlich an Gewicht. Auf 100 kg beträgt die Gewichtsabnahme 2 kg für Pistazien, 6 kg für Erdnüsse und 8 - 10 kg für Walnüsse.

Walnuss

Zu Beginn wird das Röstgerät mit 20 - 25 kg Salz beschickt. Der Ofen wird auf 140 °C vorgeheizt, was ca. 10 min dauert. Bei Eintrag der Probe in den Röstzylinder sinkt die Innentemperatur auf ca. 120 °C ab. Die Probe wird 5 min geröstet. Dann wird der Brenner des Ofens ausgeschaltet, und bei langsam absinkender Temperatur wird

weitere 7 - 10 min geröstet. Die Röstdauer richtet sich dabei nach dem Aussehen der Nüsse, von denen während des Röstvorgangs Proben überprüft werden.

Bei der Entnahme der Nüsse aus dem Röstzylinder wird ein Sieb benutzt. Dadurch werden die Nüsse auch vom größten Teil des Salzes getrennt. Danach werden die Nüsse auf ein zweites Sieb gegeben, das meiste verbleibende Salz abtrennt und die Nüsse abgekühlt.

Erdnuss

Zu Beginn wird das Röstgerät mit 20 - 25 kg Salz beschickt. Der Ofen wird auf 170 °C vorgeheizt, dann erfolgt die Zugabe der Erdnüsse. Dabei sinkt die Temperatur bis auf 140 °C. Während der Dauer des Röstprozesses von 20 - 25 min wird die Temperatur wieder auf 170 °C erhöht. Die Entnahme und die Abtrennung des Salzes erfolgt wie bei der Walnuss beschrieben.

Pistazie

Zu Beginn des Röstvorgangs wird das Röstgerät mit 20 - 25 kg Salz beschickt und dann auf 100 °C aufgeheizt. Ist diese Temperatur erreicht, werden die Nüsse eingefüllt. Dabei sinkt die Innentemperatur des Röstzylinders auf 80 °C ab. Während der Dauer des Röstprozesses von 8 - 12 min wird die Temperatur wieder auf 100 °C erhöht. Die Entnahme und die Abtrennung des Salzes erfolgt wie bei der Walnuss beschrieben.

3.2.2.2 Röstung im Trockenschrank

Je 100 g der Proben wurden auf Pergamentpapier ausgebreitet bei 130 °C und bei 150 °C unter Luft im Trockenschrank geröstet. Zusätzlich wurde bei den Erdnüssen eine Rösttemperatur von 160 °C verwendet.

Die Röstzeit für alle genannten Rösttemperaturen betrug 15 min. Danach wurden die Nüsse herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.2.3 Röstung im Vakuumtrockenschrank

Die Proben wurden im Vakuumtrockenschrank geröstet. Er wurde auf die jeweilige Rösttemperatur vorgeheizt und dann mit je ca. 100 g der Proben beschickt (ausgebreitet auf Pergamentpapier). Die Röstungen wurden 15 min bei Temperaturen

von 130 °C, 150 °C und bei Erdnüssen zusätzlich bei 160 °C unter Vakuum durchgeführt.

3.2.2.4 Röstung im Probenröster

Zum Rösten der Nüsse wurde ein Probenröster, Typ RE1 der Fa. PROBAT verwendet, der hauptsächlich für Kaffee, Kakaobohnen, Nüsse und ähnliche Produkte verwendet wird und zum Rösten kleinerer Probenmengen geeignet ist. Dieses Gerät besteht aus einer rotierenden Rösttrommel mit einer verschließbaren Frontklappe, einer stufenlos regelbaren Elektroheizung mit einem Wippschalter und einem Spezial-Thermometer.

Der Temperaturanzeiger ist von 0 °C bis 300 °C im 5 °C-Abstand skaliert. Der Ablesefehler beträgt $\pm 0,25$ °C und die Heizung ist von 1 bis 10 einstellbar.

Jeweils 100 g Nüsse wurden mit Hilfe des Füllgefäßes in den vorgeheizten Probenröster eingebracht. Bei Röstung mit Luft wurde der Heißluftstrom mit der Schubstange auf größte Stärke gestellt. Bei Röstung mit N₂ und CO₂ wurde der Heißluftstrom mit der Schubstange unterbrochen und das jeweilige Gas mit Hilfe eines Schlauchs durch die Einfüllöffnung eingeleitet.

Nach Ablauf der Röstzeit wurden die Nüsse in das Sieb entleert. Nach einer Abkühlzeit von ca. 15 min wurden die Proben in Beutel gefüllt und im Kühlschrank über Nacht gelagert. Am nächsten Tag wurden die Analysen durchgeführt.

Die Trommel des Rösters ist zur besseren Hitzeverteilung beim Rösten mit Schaufeln ausgestattet. Dies war für die Röstung der Walnüsse aufgrund ihrer weichen Struktur ungeeignet. Die Nüsse zerbrachen beim Rösten.

Versuchsreihe 1

Für die Bestimmung flüchtiger Verbindungen wurden die Nüsse im Probenröster unter Luft und unter Stickstoff geröstet. Der Stickstoff wurde aus Gasflaschen mit Hilfe eines Schlauchs in den Röster eingeleitet.

Es wurden je etwa 50 g Probe wie folgt geröstet:

Walnuss: 140 °C 15 min

Erdnuss: 170 °C 25 min

Pistazie: 100 °C 10 min

Versuchsreihe 2

Zur Optimierung von Temperatur und Röstzeit wurden die Nüsse im Probenröster bei fünf unterschiedlichen Temperaturen und jeweils drei verschiedenen Röstzeiten geröstet. Die Röstzeiten wurden aufgrund von Vorversuchen an die Rösttemperaturen angepasst.

Temperaturen und Röstzeiten sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4: Rösttemperaturen und Röstzeiten der Nüsse.

Rösttemperatur	125 °C	145 °C	165 °C	185 °C	195 °C
Röstzeiten	10 min	5 min	5 min	5 min	5 min
	20 min	15 min	10 min	7 min	7 min
	30 min	25 min	15 min	9 min	9 min

Versuchsreihe 3

Die Proben wurden jeweils unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster geröstet. Stickstoff und Kohlendioxid wurden aus Gasflaschen mit Hilfe eines Schlauchs in den Röster eingeleitet. Walnüsse und Pistazien wurden bei 130 °C und bei 150 °C geröstet, Erdnüsse bei 130 °C, 150 °C und 160 °C. Die Röstzeit betrug immer 15 min.

3.2.2.5 Röstung in der Mikrowelle

Je 100 g der Proben wurden auf Butterbrotpapier ausgebreitet und jeweils 6 min bei 600 W in der Mikrowelle geröstet. Danach wurden die Nüsse herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.2.6 Industrielle Röstung mit Heißluft

Von der Firma The Lorenz Snack-World Kreba GmbH Germany wurden Erdnüsse unter industriellen Bedingungen 15 min bei einer Rösttemperatur von 160 °C mit Heißluft geröstet.

3.2.2.7 Industrielle Röstung mit Öl

Von der Firma The Lorenz Snack-World Kreba GmbH Germany wurden Erdnüsse unter industriellen Bedingungen 15 min bei einer Rösttemperatur von 145 °C mit Öl geröstet.

3.2.3 Analysenverfahren

3.2.3.1 Fettextraktion

Zur Extraktion des Fettes wurden zwei Methoden verwendet, eine Heißextraktion nach Soxhlet zur Bestimmung des Fettgehaltes und eine Kaltextraktion zur Gewinnung des Fettes für die Durchführung der Analysen.

Die Extraktion nach Soxhlet wurde wegen der relativ hohen Temperaturen und der daraus folgenden Fettveränderungen nur zur Bestimmung des Fettgehaltes durchgeführt. Dazu wurden 10 g der gemahlene Nüsse mit 200 ml n-Hexan 6,5 Stunden nach dem Soxhlet-Verfahren extrahiert. Die abgekühlten Lösungen wurden zur Entfernung des Wassers über Natriumsulfat filtriert. Es wurde mit Hexan nachgespült und danach am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C zum Trocknen eingengt. Reste von Hexan wurden mit Stickstoff abgeblasen. Durch Auswiegen wurde die Fettmenge bestimmt.

Zur Durchführung der Analysen im Fett musste dieses jedoch möglichst schonend extrahiert werden. Dafür wurde die Hexan-Kaltextraktion verwendet, weil sie ohne höhere Temperaturen erfolgt. Dazu wurden 20 g der gemahlene Nüsse mit 250 ml n-Hexan und 40 g getrocknetem Natriumsulfat im Schlifferlenmeyer über Nacht extrahiert. Die Lösungen wurden über Natriumsulfat filtriert. Es wurde mit Hexan nachgespült und danach am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C zum Trocknen eingengt. Reste von Hexan wurden mit Stickstoff abgeblasen.

Die extrahierten Fette wurden in 15 ml Vials überführt, mit Argon begast und im Tiefkühler bei – 20 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

3.2.3.2 Bestimmung der Peroxidzahl

Die verwendete DGF-Einheitmethode C-VI 6a (02) beruht auf der Methode von Wheeler. Die Peroxidzahl (POZ) ist eine Kenngröße für den peroxidisch gebundenen Sauerstoff in Fetten. Als primäre Oxidationsprodukte entstehen infolge der Autoxidation insbesondere Hydroperoxide neben geringen Mengen anderer Peroxide.

Bei fortschreitender Oxidation ungesättigter Fettsäuren kommt es zum Zerfall der Peroxide, so dass die Peroxidzahl abnimmt.

Methode:

Die Fetteinwaage von 1 g wurde in 30 ml Eisessig-Isooctan-Gemisch (3:2, v/v) gelöst und mit 0,5 ml frisch angesetzter, gesättigter Kaliumiodidlösung (10%ig) versetzt. Die durch Reaktion mit den Peroxidgruppen freigesetzte Iodmenge wurde anschließend durch Rücktitration mit 0,002 N Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt.

Definition:

Die POZ bezeichnet die erfassbare Menge an peroxidisch gebundenem Sauerstoff, die in 1 kg Fett enthalten ist.

Berechnung:

$$\text{POZ [mEqO}_2\text{]} = (a - b) \cdot N \cdot 1000 / E$$

a = Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung im Hauptversuch in ml

b = Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung im Blindversuch in ml

N = Normalität von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

E = Fetteinwaage in g

3.2.3.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Für die Bestimmung der Anisidinzahl wurde die DGF-Einheitmethode C-VI 6e (84) ersetzt (77) herangezogen.

Die Anisidinzahl ist ein Maß für die Konzentration der α - und β -ungesättigten Aldehyde, die in einem Fett enthalten sind. Sie gibt Aufschluss über die Vorgeschichte der Fette bzw. kann in manchen Fällen Hinweise auf deren mögliche Haltbarkeit liefern. Die Anisidinzahl ersetzt die vielfach benutzte Benzidinzahl, da Benzidin wegen seiner Toxizität nicht mehr erhältlich ist.

Beim Vergleich mit früher bestimmten Benzidinzahlen ist zu beachten, dass die Zahlenwerte der Ergebnisse etwas voneinander abweichen.

Methode:

1 g Fett auf 0,001 g genau wurde in einen 25-ml-Meßkolben eingewogen und mit Isooctan gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Die so hergestellte Lösung wurde in eine 1-cm-Küvette gegeben und die Extinktion bei 350 nm bestimmt; als Bezugsflüssigkeit wurde das reine Lösungsmittel verwendet.

5 ml dieser Fettlösung wurden danach in ein Reagenzglas, 5 ml des Lösungsmittels in ein zweites Reagenzglas pipettiert und mit je 1 ml Anisidinreagenz (0,25 % in Eisessig) versetzt. Beide Reagenzgläser wurden verschlossen, umgeschüttelt und im Dunkeln stehen gelassen.

Nach genau 10 min wurde die Extinktion der Fett-Anisidin-Lösung gegen die Lösungsmittel-Anisidin-Lösung bei 350 nm unter Verwendung einer 1-cm-Quarzküvette gemessen.

Definition:

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

Berechnung:

$$\text{AnZ} = 25 (1,2 \cdot E_a - E_b) / p$$

E_a = Extinktion der Fett-Anisidin-Lösung

E_b = Extinktion der Fett-Lösung

p = Fetteinwaage in Gramm

3.2.3.4 Bestimmung der Säurezahl

Für die Bestimmung der Säurezahl (SZ) wurde die DGF-Einheitmethode C-V 2 (81) herangezogen. Die SZ ist ein Maß für den in Fetten und Fettsäuren auftretenden Gehalt an freien Fettsäuren. Die Kenntnis des Gehaltes an freien Fettsäuren lässt Rückschlüsse auf die stattfindenden thermischen Zersetzungsprozesse zu.

Methode:

Es wurde 1 g Fett in 100 ml Ethanol-Ether-Gemisch (1:1 v/v) gelöst. Mit einer 0,1 N Kalilauge wurden die anwesenden Säuren gegen eine 1%ige Phenolphthaleinlösung titriert.

Definition:

Die Säurezahl bezeichnet die Menge an Kaliumhydroxid in g, die zur Neutralisation von in 1 kg Fett enthaltenen freien Säuren notwendig ist.

Berechnung:

$$\text{SZ [g KOH / kg]} = a \cdot N \cdot 56,1 / E$$

a = Verbrauch an KOH-Maßlösung in ml

N = Normalität von KOH

E = Fetteinwaage in g

56,1 = Molare Masse von KOH

3.2.3.5 Bestimmung der UV-Absorption

Die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren ist mit der Zunahme konjugierter Diene verbunden, die über ihre UV-Absorption quantifiziert werden können. Die konjugierten Diene entstehen infolge der Spaltung und Umlagerung bestehender Doppelbindungen. Beim Abbau der autoxidativ entstandenen Hydroperoxide können sich Trien- und Tetraen-Fettsäuren bilden. Mit zunehmender Länge des Chromophors aus konjugierten Doppelbindungen verschiebt sich dessen Wellenlänge vom kurzwelligen zum langwelligeren UV-Bereich. UV-Spektren können daher zur qualitativen Analyse der Substanzen durch Auswertung der Bandenlage beitragen.

Im UV-Bereich sind die isolierten Doppelbindungen (< 210 nm) und Dien-Banden (230 - 240 nm), die Trien- (258, 268, 279 nm) und Tetraen-Banden (300-316 nm) erkennbar.

Methode:

Die in 10 ml Isooctan gelöste Fettmenge von 0,1 g wurde zur Ermittlung des Triengehaltes in einer Quarzküvette Shimadzu Spectrophotometer UV-260 gegen Isooctan als Blindwert bei einer Wellenlänge von 270 nm gemessen.

Zur Ermittlung des Diengehaltes bei einer Wellenlänge von 232 nm war eine Verdünnung der Probe von 1:10 notwendig.

3.2.3.6 Fettsäurezusammensetzung

Die Fettsäurezusammensetzung gibt unter anderem einen Aufschluss über die Veränderung der Fettsäuren in Bezug auf ihre antioxidative Stabilität. Hierzu wurden Fettsäuren mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) methyliert und mittels HRGC/FID die Zusammensetzung bestimmt. Diese Analyse wurde nach der Methode von Arens et al. (1994) durchgeführt.

Methode:

1 Tropfen Öl (ca. 3 - 5 mg) wurde in ein 2 ml Vial eingewogen, in 500 µL tert-Butylmethylether gelöst und nach Zusatz von 250 µL Trimethylsulfoniumhydroxid-Lösung (TMSH) ca. 30 sec geschüttelt. Diese Lösung wurde injiziert.

Im Injektor des Gaschromatographen wurde das überschüssige Reagens bei 250 °C zu Methanol und Dimethylsulfid pyrolysiert und gleichzeitig entstanden aus den Salzen der Fettsäuren die Methylester.

Die Identifizierung der einzelnen Fettsäuren erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten (t_R) mit denen der Standardsubstanzen. Es wurde die prozentuale Fettsäurezusammensetzung des jeweiligen Nussöls berechnet.

3.2.3.7 Flüchtige Verbindungen

Die Proben wurden in ein 20 ml Headspace-Gläschen eingewogen (1 g Öl) und mittels Headspace-GC/MS gemessen. Dabei handelt es sich um einen Agilent G1888 Headspace Sampler sowie einen Agilent 6890 Gaschromatographen gekoppelt mit einem Agilent 5975N massenspektrometrischen Detektor. Die methodenspezifischen Parameter sind dem Anhang A zu entnehmen.

Die Ergebnisse wurden durch Einspritzen von Standardsubstanzen abgesichert. Sechs interne Standards wurden verwendet:

Perdeuterobenzene (Benzol-D6)

Benzene-1,2,4,5-d₄-, 3,6-di (methyl-d₃)

Aceton-D6

Toluol-D8

O-Xylol-D10

Hexan-D14

3.2.3.8 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC wurde nach der Methode von Ramadan und Mörsel (2002) durchgeführt.

Zur Optimierung der Analysenbedingungen wurden besonders die Zusammensetzung des Eluenten und die Fließgeschwindigkeit variiert. Das Eluentengemisch von Isooktan und Ethylester wurde unter bestimmten prozentualen Zusammensetzungen wie 96:4 und 90:10 erprobt, um eine optimale Auflösung zu bekommen. Die Fließgeschwindigkeit wurde von 0,4 ml/min bis 1,0 ml/min schrittweise erhöht und die entsprechende Trennleistung und die Analysendauer verglichen.

Methode:

Je 0,05 g der Ölproben wurden in 2 ml Vials eingewogen, in 1 ml Isooktan gelöst (gut geschüttelt) und vermessen.

Die Identifizierung der Tocopherole erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten mit denen der einzelnen Standards. Die Tocopherolkonzentration wurde in $\mu\text{g/g}$ Öl berechnet.

3.2.3.9 Bestimmung der antioxidativen Aktivität mit ESR-Spektroskopie

Prinzip der ESR-Messung:

Die ESR-(Elektron-Spin-Resonanz)-Spektroskopie eignet sich gut als Untersuchungsmethode zur Beurteilung des Frischezustands von Lebensmitteln (Nollet, 1996). Sie bietet die Möglichkeit, ungepaarte Elektronen oder Radikale nachzuweisen. Das Prinzip dieser Methode ist die Messung des magnetischen Moments eines Elektrons, dem Elektronenspin. Die Spinzustände sind normalerweise entartet, eine Aufspaltung wird bei paramagnetischen Zuständen mit einem resultierenden magnetischen Moment (ungepaarte Elektronen) erst durch ein externes Magnetfeld induziert (Zeemann-Aufspaltung).

Die Energiedifferenzen der Spinzustände betragen etwa 10^{-4} eV, entsprechend der Energie von elektromagnetischen Wellen im Mikrowellenbereich. Die zu untersuchende Substanz wird in ein homogenes Magnetfeld eingebracht und in einem Hohlraumresonator mit mikrowellenkonstanter Frequenz bestrahlt. Durch zeitliche Variation der Feldstärke wird die Resonanzbedingung verändert und die Absorption der Strahlung gegen die Feldstärke aufgetragen.

Es werden vorwiegend nicht die Absorptionslinien, sondern deren erste Ableitung registriert.

Es gibt verschiedene Messtechniken zur Detektion von Radikalen (Willard, 1974):

- Direkte Messung
- Spin-Labeling-Technik
- Spin-Trapping-Technik

In dieser Arbeit wurden die Spin-Labeling- und die Trapping-Technik verwendet.

Messparameter:

Die ESR-Messungen erfolgten an einem Miniscope 100 Spektrometer (Magnettech GmbH, Berlin) bei 20 °C. Für die ESR-Messungen der Nussproben wurden die Einstellungen (siehe Tab. 3) gewählt.

1. Spin-Labeling-Technik (Messung mit stabilisierten Radikalen):

Bei den Spin-Labels handelt es sich um stabile, organische, freie Radikale, die von den zu untersuchenden Proben oder Verbindungen abgebaut werden. Stabilisierte synthetische Radikale, wie z. B. das Galvinoxyl-Radikal, das 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl-Radikal (DPPH), Kaliumnitrosodisulfonat (Fremys Salz) und 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO) werden zur Bestimmung der antioxidativen Aktivität eingesetzt (Gardner et al., 1998; Kristensen et al., 1999; McPhail et al., 2003).

Die Spin-Labeling-Technik ist gut geeignet für Lagerstabilitätsuntersuchungen bei Lebensmitteln (Nollet, 1996). In dieser Arbeit wurde mit dem Galvinoxyl-Radikal als Spin-Label das antioxidative Potential der Nüsse bestimmt. Die antioxidative Aktivität ist ein Maß für die Konzentration der vorgelegten Radikale, die in einem definierten Zeitraum abgebaut werden und trägt die Einheit [mmol abgebautes Radikal/l bzw. g] (Rösch, 2004).

Messungen:

Das antioxidative Potential der Nüsse wurde mit dem in organischen Lösungsmitteln löslichen Galvinoxyl-Radikal als stabilisiertem Radikal bestimmt. Die Fläche des Nullwerts wurde aus der entsprechenden Radikallösung (Galvinoxyl-Radikal) und dem Lösungsmittel (Toluol) gemessen, sie entspricht 100 %.

Die Messung der Peakhöhe der Probenlösungen erfolgte alle 90 sec nach Zugabe der Galvinoxyl-Lösung. Der Abbau des Radikals mit der Zeit wird als der entsprechende Teil von 100 % berechnet.

100 µg Ölprobe wurden in 0,1 ml Toluol gelöst und im 1,5-ml-Eppendorfgefäß mit 0,1 ml der Galvinoxyl-Lösung (1 mmol in Toluol versetzt) 5 sec lang geschüttelt. Die zu messende Probe wird in einer 50-µl-Mikropipette in das Messgerät eingebracht und ESR-spektroskopisch mit Hilfe des Kinetikprogramms vermessen. Dabei wird während 20 min alle 90 Sekunden der Abbau des Galvinoxyls bestimmt und aufgezeichnet.

2. Spin-Trapping-Technik:

Die Halbwertszeit der meisten freien Radikalen ist zu kurz, um ausreichende Konzentrationen für die ESR-Spektroskopie zu erhalten (Munzel et al., 2002). Aus diesem Grund wird die Spin-Trapping-Technik eingesetzt. Dabei wird die Lebensdauer der Radikale zur besseren Detektion mittels Trapping gesteigert.

Gebräuchliche Spin-Traps sind Nitronderivate wie N-tert-Butyl- α -phenylnitron (PBN) (Munzel et al., 2002). Dabei wird die „lag-time“ der Probe bestimmt, d. h. die Zeit bis zum Verbrauch der in der Probe enthaltenen antioxidativ wirksamen Substanzen, die die Radikale abbauen. Die danach noch vorhandenen Radikale in der Probe reagieren mit den Spin-Traps zu stabileren Nitroxid-Radikalen, die ESR-spektroskopisch messbar sind. Die lag-time endet mit dem Auftreten der messbaren Nitroxid-Radikale. Je länger die Radikale von der Probe abgebaut werden, d. h. je länger die lag-time, desto mehr antioxidativ wirkende Verbindungen sind in der Probe enthalten und um so länger ist die Probe haltbar.

In dieser Arbeit wurde N-tert-Butyl- α -phenylnitron (PBN) als Spin-Trapping verwendet.

Messungen:

Je 1 g der gemahlene Probe wurde in braunen 4-ml-Vials eingewogen und mit 1 ml PBN-Lösung (7,5 mmol in Toluol) versetzt. Die Vials wurden mit einer Schraubkappe verschlossen, im Dunkeln bei 40 °C im Trockenschrank für einen Monat gelagert und alle zwei Tage eine Probe für die ESR-Messung entnommen. 1 ml PBN-Lösung wurde unter gleichen Bedingungen gelagert und als Vergleichsprobe verwendet. Vor der Radikalmessung wurde die Probe erneut mit 1 ml PBN-Lösung (7,5 mmol) versetzt und gut geschüttelt. Nach einer Stunde wurde die überstehende Lösung abdekantiert.

Diese Lösung wurde ohne Verdünnung für die ESR-Messung genutzt. Ca. 50 µl der Messlösung wurden in einer Mikropipette aufgenommen. Die Pipette wird in das ESR-Gerät eingeführt und die Messung gestartet. Es wurde die PBN-Radikal-Addukt-Intensität ausgewertet.

3.2.3.10 Bestimmung von Dicarbonylen mit HPLC

Die im Laufe der Maillard-Reaktion entstehenden α -Dicarbonyle sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur schwierig nachzuweisen. Deswegen werden zur quantitativen und qualitativen Bestimmung Abfangreagenzien verwendet. Die bei der Derivatisierung der α -Dicarbonyle mit ortho-Phenylendiamin (OPD) gebildeten Chinoxalinderivate können Aufschluss über das Spektrum der intermediär gebildeten α -Dicarbonylverbindungen sowie das Ausmaß ihrer Bildung geben.

Methode:

Nach dem Rösten wurden die Nussproben für 30 min abgekühlt und sofort gemahlen. 5 g der gemahlene Probe wurden mit 10 ml der 0,05N ortho-Phenylendiamin-Lösung versetzt. Nach 30 min Reaktion bei Raumtemperaturen wurde die Probe abfiltriert und das Filtrat wurde ohne Isolation der entstandenen Chinoxaline für die Analyse verwendet.

Die α -Dicarbonylverbindungen wurden qualitativ und quantitativ als Chinoxaline mit HPLC nach der Methode von Hollnagel und Kroh (2000) und von Fiedler und Kroh (2006) bestimmt.

3.2.3.11 Sensorik

Unter einer sensorischen Lebensmitteluntersuchung versteht man die Prüfung der Eigenschaften von Lebensmitteln, die mit den Sinnen erfassbar sind. Sie ist für die Qualitätseinschätzung auch durch den Verbraucher von besonderer Bedeutung.

Die Aussagen zur sensorischen Qualität lassen sich dadurch objektivieren, dass die Korrelationen zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften berücksichtigt werden (Neumann und Molnar, 1991). Somit wurden bei der Untersuchung von Nüssen die Ergebnisse der sensorischen Analytik mit denen der chemischen und instrumentellen Analysen von flüchtigen Inhaltsstoffen kombiniert.

Einfache beschreibende Prüfung nach DIN 10964

Diese Norm legt ein Verfahren zur verbalen Beschreibung von Merkmalen oder Merkmalseigenschaften einer oder mehrerer Prüfproben fest. Das Verfahren ist anwendbar zur Feststellung von Produktionseinflussfaktoren, zur Charakterisierung von Produktstandards, als Grundlage zur Erstellung spezifischer Bewertungsschemata (bewertende Prüfung mit Skale, Profilprüfung) und zur Prüfpersonenschulung.

Prinzip:

Die Merkmale oder Merkmalseigenschaften einer oder mehrerer Prüfproben werden mit Ausdrücken beschrieben, die entweder frei gewählt oder aus vorgegebenen Listen entnommen werden können. Dazu sind Intensitätsangaben nicht erforderlich. Für dieses Verfahren kommen sowohl ungeschulte als auch geschulte Prüfpersonen in Frage. Die Anzahl der Prüfpersonen richtet sich nach der Zielsetzung der Prüfung und sollte mindestens drei betragen. Die Prüfung kann abhängig von der Zielsetzung als Einzel- oder Gruppenprüfung durchgeführt werden.

Die Prüfproben müssen verschlüsselt werden und zwar für jede Prüfung neu. Bei Prüfungen mit mehreren Prüfproben bewerten die Prüfpersonen die Prüfproben in beliebiger Reihenfolge oder nach einem Prüfplan.

Methode:

Jedem Prüfer wurde ein Prüfformular mit beschreibenden Ausdrücken für Merkmalseigenschaften wie Aussehen, Geruch, Geschmack und Textur gegeben (Prüfformular und Ergebnisse werden im Anhang E1 aufgeführt). 20 ungeschulte, freiwillige Prüfer vom Institut für Lebensmittelchemie haben an dem Test teilgenommen.

Für die sensorische Beurteilung wurden die Nüsse im Trockenschrank auf eine Temperatur von 30 °C erwärmt, damit Geruch und Geschmack stärker ausgeprägt sind. Bei der Bewertung der Merkmalseigenschaften der gerösteten Nüsse waren Mehrfachnennungen möglich.

Hedonische Prüfung (Beliebtheitsprüfung)

Als hedonisch bezeichnet man eine Bewertungsmethode, die ein Objekt nach seinen inneren und äußeren Werten beurteilt. Die hedonische Prüfung ist für Lebensmittel

bedeutungsvoll, da sie das subjektive Empfinden der Verbraucher misst. Das Einstufen der Produkte erfolgt anhand einer Gefallen-/Missfallen-Skala.

Diese Skala enthält bei neun Noten insgesamt zwei Notenbereiche. Der erste erstreckt sich von 9 - 6 und der zweite von 4 - 1, wobei die Note 5 zwischen den Bereichen die Wende der Skala markiert. Die Zuordnungen von Prädikaten zu den einzelnen Noten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen (Fliedner und Wilhelmi, 1993).

Tab. 5: Sensorische Bewertung nach Fliedner und Wilhelmi (1993).

Note	Prädikat
9	gefällt außerordentlich
8	gefällt sehr
7	gefällt einigermaßen
6	gefällt geringfügig
5	weder gefällt noch missfällt
4	missfällt geringfügig
3	missfällt einigermaßen
2	missfällt sehr
1	missfällt außerordentlich

Die sensorischen Tests wurden mit einem ungeschulten Panel durchgeführt. Es wurden ungeröstete und geröstete Nüsse sensorisch getestet. Eine Stunde vor den sensorischen Tests wurden 5 g je Probe den Tüten entnommen und in Glasschalen gelegt. Die Proben wurden durchnummeriert und durch das Panel auf Aussehen, Geschmack, Konsistenz und Akzeptanz geprüft.

Jeder Panel-Teilnehmer testete zwei Nüsse pro Probe. Zwischen den einzelnen Tests wurde der Geschmack durch das Trinken von Wasser neutralisiert. Hierbei wurden jeweils 15 Prüfer eingesetzt. Der verwendete Fragebogen und die Ergebniszusammenfassung werden im Anhang E2 aufgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Lagerung der rohen Nüsse bei 4, 20 und 50 °C

Die Lagerungstemperatur spielt eine große Rolle bei der Haltbarkeit der Nüsse. Um festzustellen, welche Lagerungstemperatur zu einer Verbesserung der oxidativen Qualität der Nüsse führen könnte, wurden die Nüsse bei drei Lagerungstemperaturen untersucht.

Da die Nüsse normalerweise im Laden unter Raumtemperatur lagern, wurde diese Temperatur ausgewählt, auch bei den unklimatisierten Räumen in syrischen Röstereien könnte sich die Temperatur in den gelagerten Nusstüten auf 50 °C erhöhen; deswegen wurde diese Temperatur ausgewählt. 4 °C wurde als Vergleich einer niedrigeren Temperatur ausgewählt.

Die syrischen Nüsse Walnüsse (W1), Erdnüsse (E1) und Pistazien (P1) wurden bei 4 °C, bei 20 °C und bei 50 °C gelagert. Die bei 4 °C gelagerten Proben wurden alle drei Monate, die bei 20 °C gelagerten Proben alle zwei Monate und die bei 50 °C gelagerten Proben alle zwei Wochen untersucht.

4.1.1 Fettsäurezusammensetzung

Die Fettsäurezusammensetzung des Öls beeinflusst die Qualität und die oxidative Stabilität des Öls.

Drei verschiedene, in Syrien angebaute, Nusssorten (Walnüsse, Erdnüsse und Pistazien) wurden untersucht. Der Fettgehalt in Walnüssen ist mit durchschnittlich 64,00 % am höchsten, gefolgt von 56,01 % für Pistazien und 44,03 % für Erdnüsse. Die Veränderungen der Fettsäurezusammensetzung während der Lagerung der Nusssorten bei 50 °C, 20 °C und 4 °C sind in den Tabellen 6, 7 und 8 dargestellt.

Die Hauptfettsäuren in Walnüssen sind Linolsäure, Ölsäure und Linolensäure (Tab. 6). Diese Fettsäuren sind ungesättigt, dabei ist der Anteil an Linolsäure in den untersuchten Walnüssen am höchsten (56,92 %). Für anatolische Walnüsse fanden Dogan und Akgul (2005) einen etwas geringeren Linolsäuregehalt (49,93 - 54,41 %). Dagegen war der Anteil an Ölsäure (21,20 %) und Linolensäure (10,55 %) in den syrischen Nüssen etwas geringer als in den in der Literatur beschriebenen Nüssen aus der Türkei (Ölsäure 22,63 - 27,27 %; Linolensäure 14,32 - 17,82 %). Ozkan und Koyuncu (2005) fanden für Fettgehalt und Fettsäurezusammensetzung von türkischen

Walnüssen Ergebnisse, die den von uns untersuchten syrischen Nüssen sowie US-amerikanischen und neuseeländischen Walnüssen entsprachen (Savage et al., 1999). Pereira et al. (2008) weisen darauf hin, dass die chemische Zusammensetzung der Walnüsse durch das Erntejahr, Umwelteinflüsse, unterschiedliche Temperaturen, Niederschläge und Lichtverhältnisse beeinflusst sein kann.

Erdnüsse enthalten 44,03 % Fett. Als Hauptfettsäuren wurden Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und α -Linolensäure identifiziert (Tab. 7). Ölsäure wurde in der höchsten Konzentration (52,31 %) gefunden, gefolgt von Linolsäure mit 25,6 %. Maguire et al. (2004) hingegen stellten bei ihrer Untersuchung von Erdnüssen einen Linolsäuregehalt von 44,6 % und einen Ölsäuregehalt von 38,41 % fest. In den Erdnüssen, die für diese Arbeit untersucht wurden, wurde keine Linolensäure gefunden. Allerdings konnten Arachidinsäure 20:0, Gadoleinsäure 20:1 und Behensäure 22:0 identifiziert werden. Diese Ergebnisse stimmten mit denen von Özcan und Seven (2003) überein, was möglicherweise auf die geographische Nähe der Wachstumsgebiete zurückzuführen ist. Allerdings unterscheidet sich die Zusammensetzung der türkischen Erdnüsse der ÇOM-Sorte, die Özcan und Seven (2003) untersuchten, von den für wilde Erdnüsse erhaltenen Ergebnissen (Grosso et al., 2000).

Während der Lagerung wurde eine geringere Veränderung in der Zusammensetzung der Fettsäuren bei allen Nussorten und bei allen Temperaturen festgestellt. Bei 4 °C war die Veränderung am geringsten, während mit der Zunahme der Lagerungstemperatur die Veränderung deutlicher zu beobachten war. Koyuncu et al. (2005) haben bei der Lagerung von Haselnüssen bei 21 °C eine Zunahme von Palmitinsäure und Ölsäure nachgewiesen, während der Linolsäure- und Linolensäuregehalt abnimmt. Dagegen fanden Miraliakbari und Shahidi (2008a) keine Veränderung von gelagerten Nussölen während des Schaal-oven-Tests. Auch Adnan et al. (1981) berichteten, dass bei Erdnüssen trotz sehr hoher Peroxidzahl keine Veränderung der Fettsäurezusammensetzung während der Lagerung bei 50 °C unter kontrollierten Bedingungen gefunden wurde.

Tab. 8 zeigt die Fettsäurezusammensetzung und deren Veränderung durch die Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C für Pistazien. Ölsäure hat den größten Anteil an den Gesamtfettsäuren mit 68,9 %. Von den durch Yildiz et al. (1998) und Küçüköner und Yurt (2003) untersuchten verschiedenen Pistazien-Sorten aus der Türkei weist die

Halebi-Varietät den höchsten Ölsäuregehalt auf. Die Fettsäurezusammensetzung der Pistazien aus Aleppo zeigte ähnliche Werte wie die Halebi-Sorte aus der Türkei (Küçüköner und Yurt, 2003).

Neben Ölsäure konnten Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure und Linolsäure identifiziert werden. Bei den syrischen Pistazien war der Gehalt an α -Linolensäure C18:3 n-3 (0,40 %) deutlich höher als bei den Pistazien aus der Türkei (0,24 %). Zusätzlich wurden in den syrischen Pistazien andere Fettsäuren wie C20:1 n-9 (0,51 %) und γ -Linolensäure C18:3 n-6 in sehr geringer Konzentration (0,03 %) gefunden, die nicht in den türkischen Pistazien vorkamen.

Agar et al. (1997) berichten ebenfalls über Unterschiede in Bezug auf den Fettgehalt und die Fettsäurezusammensetzung der gleichen Sorten aus verschiedenen geographischen Anbauorten von Pistazien in der Türkei.

Tab. 6: Veränderung der Fettsäurezusammensetzung nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C bei Walnüssen (W1).

Walnuss				
Fettsäure	W1	50 °C	20 °C	4 °C
C16:0	7,06 ± 0,01	7,23 ± 0,02	7,08 ± 0,05	7,06 ± 0,04
C14:0	0,03 ± 0,04	0,07 ± 0,06	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,01
C16:1	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,05	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
C16:4	0,03 ± 0,09	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,06	0,03 ± 0,07
C18:0	2,50 ± 0,01	2,51 ± 0,32	2,54 ± 0,15	2,53 ± 0,71
C18:1 n-9	21,20 ± 0,04	21,95 ± 0,01	21,83 ± 0,01	21,22 ± 0,04
C18:2 n-6	56,92 ± 0,07	56,40 ± 0,09	56,72 ± 0,01	56,91 ± 0,02
C18:3 n-3	10,55 ± 0,06	10,54 ± 0,01	10,55 ± 0,01	10,55 ± 0,08
C18:3 n-6	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,04	0,06 ± 0,05	0,06 ± 0,01
C20:0	0,07 ± 0,05	0,07 ± 0,07	0,09 ± 0,08	0,05 ± 0,01
C20:4	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,16 ± 0,07	0,16 ± 0,06
C20:1 n-9	0,06 ± 0,21	0,28 ± 0,42	0,44 ± 0,16	0,39 ± 0,01
C20:5	0,09 ± 0,11	0,06 ± 0,17	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,07
C22:0	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,05	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,08
C22:1	0,15 ± 0,06	0,33 ± 0,03	0,34 ± 0,01	0,29 ± 0,09
C22:5	0,11 ± 0,07	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,08
C22:6	0,23 ± 0,01	0,39 ± 0,05	0,32 ± 0,01	0,22 ± 0,09
C24:0	0,10 ± 0,7	0,13 ± 0,48	0,11 ± 0,08	0,10 ± 0,01

Bei allen untersuchten Nusssorten war während der Lagerung eine geringere relative Zunahme von C16:0 festzustellen, bei der 50 °C-Lagerung stärker als bei 20 °C bzw. 4 °C.

Die Abnahme von C18:2 n-6 war bei allen Nusssorten nur sehr gering, bei niedrigen Lagertemperaturen geringer als bei hohen Temperaturen. Im Gegensatz dazu wurde eine relative Zunahme von C18:1 gefunden. Der Gehalt an C18:3 n-3 nahm während der Lagerung bei Pistazien zu, während er sich bei Walnüssen und Erdnüssen nicht änderte.

Der Stearinsäuregehalt nahm bei Erdnüssen während der Lagerung relativ ab im Gegensatz zu Walnüssen und Pistazien. Bei C20:0 war eine sehr große Zunahme bei Erdnüssen feststellbar. Bei anderen Fettsäuren wie C20:1 n-9 wurde eine Zunahme bei Walnüssen gefunden, während die Veränderung bei anderen Nusssorten kaum feststellbar war.

Tab. 7: Veränderung der Fettsäurezusammensetzung nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C bei Erdnüssen (E1).

Erdnuss				
Fettsäure	E1	50 °C	20 °C	4 °C
C16:0	9,64 ± 0,1	10,20 ± 0,03	9,78 ± 1,87	9,99 ± 0,2
C14:0	0,04 ± 0,06	0,04 ± 0,1	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,12
C16:1	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,06
C16:4	0,07 ± 0,4	0,08 ± 0,05	0,07 ± 0,1	0,07 ± 0,09
C16:2	0,07 ± 0,21	0,09 ± 0,04	0,07 ± 0,02	0,08 ± 0,03
C18:0	2,44 ± 0,04	2,33 ± 0,02	2,39 ± 0,01	2,35 ± 0,01
C18:1 n-9	52,31 ± 0,11	55,56 ± 0,25	52,45 ± 0,04	53,17 ± 0,01
C18:2 n-6	25,6 ± 0,05	24,67 ± 0,03	25,50 ± 0,05	25,58 ± 1,21
C18:3 n-3	1,20 ± 0,41	1,21 ± 0,11	1,22 ± 0,32	1,23 ± 0,11
C18:3 n-6	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,02
C20:0	0,22 ± 0,01	1,28 ± 0,05	1,27 ± 0,06	1,27 ± 0,04
C20:4	0,26 ± 0,34	0,21 ± 0,08	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01
C20:1 n-9	1,46 ± 0,01	1,50 ± 0,04	1,47 ± 0,08	1,46 ± 0,11
C20:5	0,21 ± 0,07	0,24 ± 0,09	0,23 ± 0,02	0,24 ± 0,05
C22:0	2,78 ± 0,01	2,86 ± 0,09	2,83 ± 0,06	2,86 ± 0,21
C22:1	0,07 ± 0,06	0,32 ± 0,04	0,15 ± 0,01	0,25 ± 0,03
C22:5	0,15 ± 0,11	0,69 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,17 ± 0,01

Maskan und Karatas (1999) haben berichtet, dass die Abnahme von C18:2 und C18:3 bei Pistazien während der Lagerung bei Raumtemperatur höher war als bei 10 °C und sie stellten fest, dass Linolensäure schneller oxidiert wurde als Linolsäure. Aufgrund der sehr geringen Konzentrationen an Linolensäure konnten diese Veränderungen bei unseren Versuchen nicht verfolgt werden.

Tab. 8: Veränderung der Fettsäurezusammensetzung nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C bei Pistazien (P1).

Pistazie				
Fettsäure	P1	50 °C	20 °C	4 °C
C16:0	8,32 ± 0,01	8,91 ± 0,09	8,78 ± 0,05	8,41 ± 0,05
C14:0	0,08 ± 0,09	0,08 ± 0,07	0,08 ± 0,01	0,07 ± 1,0
C16:1	0,67 ± 0,01	0,79 ± 0,05	0,73 ± 0,04	0,67 ± 0,08
C16:4	0,01 ± 0,06	0,02 ± 0,08	0,01 ± 0,04	0,01 ± 0,01
C16:2	0,06 ± 0,13	0,07 ± 0,29	0,06 ± 0,18	0,06 ± 0,01
C18:0	1,78 ± 0,01	1,90 ± 0,03	1,83 ± 0,01	1,80 ± 0,06
C18:1 n-9	69,79 ± 0,01	68,90 ± 0,04	69,18 ± 0,01	69,65 ± 0,09
C18:2 n-6	18,49 ± 0,03	18,17 ± 0,02	18,50 ± 0,01	18,50 ± 0,01
C18:3 n-3	0,24 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,40 ± 0,15	0,34 ± 0,21
C20:4	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,08	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,00
C20:1 n-9	0,50 ± 0,01	0,57 ± 0,06	0,51 ± 0,01	0,50 ± 0,09
C20:5	0,06 ± 0,04	0,12 ± 0,21	0,07 ± 0,48	0,07 ± 0,37
C22:1	0,03 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,09
C22:5	0,05 ± 0,04	0,05 ± 0,19	0,05 ± 0,43	0,05 ± 0,01
C22:6	0,06 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,14
C24:0	0,04 ± 0,01	0,12 ± 0,05	0,07 ± 0,08	0,05 ± 0,01

4.1.2 Bestimmung der Peroxidzahl

Die Peroxidzahl gibt die Hinweise auf den Oxidationsgrad der Probe. Sie misst die primären Oxidationsprodukte, wie Hydroperoxide und geringe Mengen an anderen Peroxiden als Folge der Oxidation, insbesondere Autoxidation (Pardun, 1976; Matissek et al. 1992). Die Bestimmung der Peroxidzahl ist eine klassische Methode zur Quantifizierung der oxidativen Ranzigkeit und Qualität in Walnüssen (Rockland et al., 1961; Mate et al. 1996).

Die Veränderungen der Peroxidzahl bei der Lagerung bei Temperaturen von 50 °C, 20 °C und 4 °C sind in den Abbildungen 2, 3 und 4 dargestellt.

Die Ausgangswerte der Peroxidzahl der untersuchten Nüsse betragen vor Beginn der Lagerung 0,1 meq O₂/kg Öl für Walnüsse, 0,9 meq O₂/kg Öl für Erdnüsse und 0,5 meq O₂/kg Öl für Pistazien. Nach Savage et al. (2001) sollten frische Walnüsse Peroxidzahlen im Bereich von 0,15 bis 0,29 meq O₂/kg Öl haben.

Bei allen Lagerungstemperaturen wurde mit Zunahme der Lagerungszeit eine Erhöhung der Peroxidzahl gefunden. Walnüsse zeigten im Vergleich zu Erdnüssen und Pistazien aufgrund ihres hohen Gehalts an Linolsäure die niedrigste oxidative Stabilität.

Eine Zunahme der Peroxidzahl bei hohen Lagerungstemperaturen (Abb. 2) ist auf die Fettoxidation zurückzuführen, bei der Peroxide erzeugt werden. Die Zunahme der Peroxidzahl als Indikator für die Autoxidation war bei hohen Temperaturen 50 °C deutlicher als bei 20 °C und 4 °C. Diese Ergebnisse stimmten mit denen bei (Shahidi und Spurvey, 1996; Angelo, 1996; Choe und Min, 2006) überein, die berichteten, dass die Autoxidation des Öls mit der Zunahme der Temperatur zunimmt und mit den Ergebnissen von (Velasco und Dobarganes, 2002) welche gefunden haben, dass die Bildung der Hydroperoxide während der Induktionsperiode bei niedrigen Temperaturen langsam ist. Yang und Min (1994); Rahmani und Csallany (1998) berichteten über den geringen Effekt der Temperatur auf die Autoxidation aufgrund der geringen, dafür notwendigen Aktivierungsenergie von 0 bis 6 Kcal/mol.

Bei der Lagerung bei 50 °C zeigten die Walnüsse während der ersten zwei Wochen Lagerung einen starken Anstieg der Peroxidzahl auf 2,8 meq O₂/kg, während sie bei Erdnüssen und Pistazien nur wenig auf 1,1 und 0,7 meq O₂/kg stieg (Abb. 2). Danach zeigten alle Proben unabhängig von der Nussart einen gleichmäßig linearen Anstieg der Peroxidzahl. Die Peroxidzahl betrug am Ende der Lagerung von achtzehn Wochen 3,7 meq O₂/kg Öl bei Walnüssen, 2,0 und 1,7 meq O₂/kg Öl bei Erdnüssen und Pistazien. Der lineare Anstieg der Peroxidzahl bei 50 °C Lagerung bei allen Nussarten könnte dadurch erklärt werden, dass bei hoher Temperatur die Abbaurate der Hydroperoxide höher war als die Bildungsrate der Hydroperoxide. Im Gegensatz dazu zeigte die Lagerung bei niedrigen Temperaturen eine starke Zunahme der Peroxide gegenüber ihrer Zersetzung zu Sekundärprodukten (Abb. 3).

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Aidos et al. (2002) bei der Untersuchung der oxidativen Stabilität von bei 0 °C, 20 °C und bei 50 °C gelagerten Speiseölen gefunden.

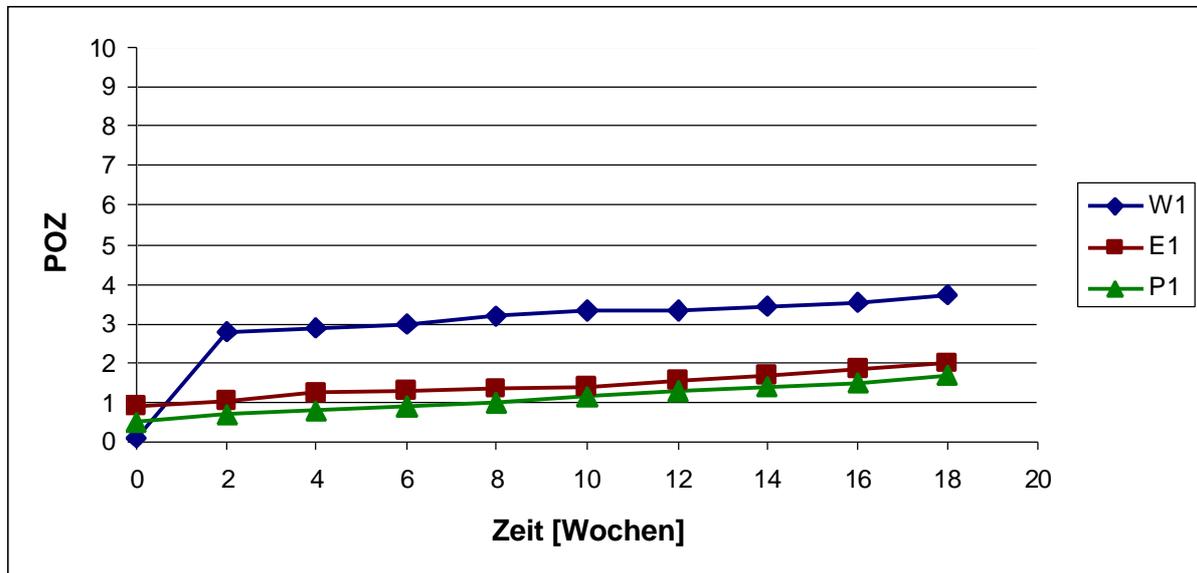


Abb. 2: Veränderung der Peroxidzahl bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.

Maskan und Karatas (1998, 1999) berichteten über eine schnelle Zunahme der Peroxidzahl bei Pistazien nach 6 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur. Als Gründe für die schnelle, deutliche Änderung der Peroxidzahl unter Umgebungsbedingungen bei Pistazien könnten saisonale Schwankungen in der Temperatur und der relativen Luftfeuchte der Atmosphäre, die die Tätigkeit der wahrscheinlich zur Verfügung stehenden Lipoxygenase und Lipase-Enzyme erleichtern, sowie Licht und die Anwesenheit von Chlorophyll als sensibilisierend verantwortlich sein (Labuza, 1971; Fakourelis et al., 1987; Bonvehi und Coll, 1993; Lopez et al., 1997a, b).

Angelo et al. (1977) berichteten, dass die Anstiegsrate der Peroxidzahl der Erdnüsse bei Zimmertemperatur höher war als bei 5 °C. Dabei war die Haltbarkeit bei 5 °C um 200 Tage höher als bei der Lagerung bei 20 °C. Bei unseren Untersuchungen der Lagerung bei Raumtemperatur war der Anstieg der Peroxidzahl wiederum bei Walnüssen höher als bei Erdnüssen und Pistazien. Die Peroxidzahl betrug am Ende der Lagerung 9,7 und 8,1 meq O₂/kg Öl bei Erdnüssen und Pistazien, während die Peroxidzahl bei Walnüssen im Maximum nach zehn Monaten Lagerung 7,8 meq O₂/kg Öl betrug (Abb. 3). Danach sank die Peroxidzahl ab und erreichte nach achtzehn

Monaten Lagerung Werte von 1,5 meq O₂/kg Öl. Das ist auf den Abbau der Hydroperoxide zurückzuführen.

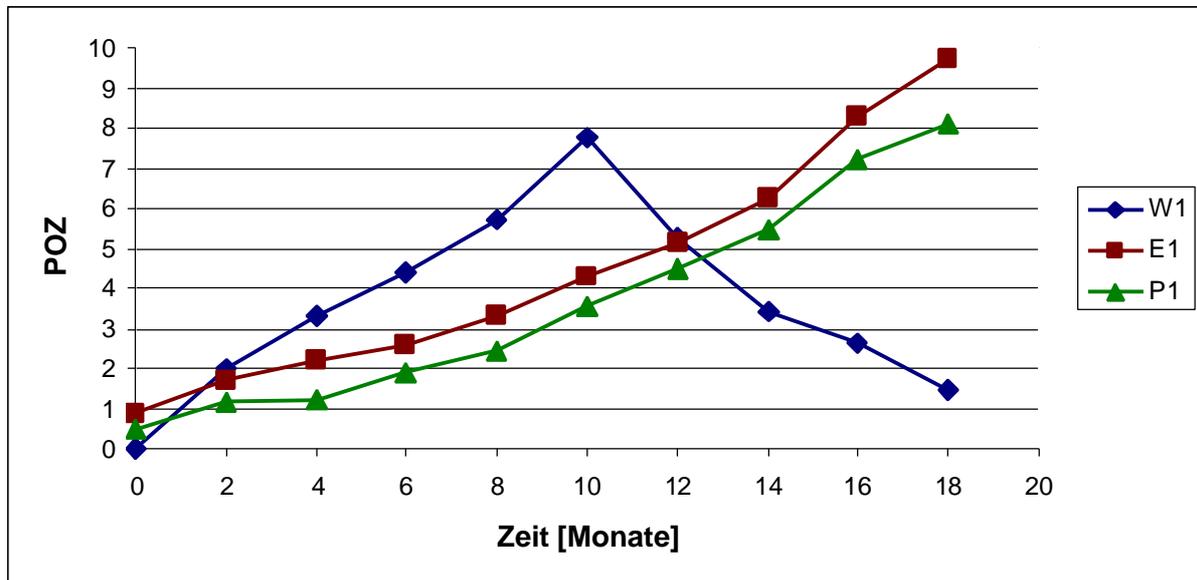


Abb. 3: Veränderung der Peroxidzahl bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.

Wie aus der Abb. 3 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Nusssorten in der Zeit für die Bildung der sekundären Autoxidationsprodukte aus den Hydroperoxiden. Bei Walnüssen zeigte sich, dass die Sekundärprodukte sich bilden, wenn die Konzentration der Hydroperoxide merkbar ist (Peroxidzahl bei Walnüssen erreichte ihr Maximum nach zehn Monaten Lagerung). Ähnliche Ergebnisse wurden bei Guillen und Cabo (2002) für Sonnenblumenöl und Safloröl, die auch reich an Linölsäure sind, gefunden.

Während der Lagerung bei 4 °C zeigten alle drei Nusssorten die beste oxidative Stabilität im Vergleich zu den bei 20 °C und 50 °C gelagerten Proben. Ähnliche Ergebnisse erhielten Gamli und Hayoglu (2007) für die Lagerung von Pistazienpaste und Koyuncu und Askin (1999) für Walnüsse, die bei 0 °C oder 5 °C und 55 – 65 % relativer Luftfeuchte ein Jahr bei guter Qualität gelagert werden können.

Wie bei anderen Lagerungstemperaturen zeigten Walnüsse nach neun Monaten eine etwa doppelt so hohe Peroxidzahl wie Pistazien (Abb. 4). Am Ende der Lagerung betrug die Peroxidzahl für Walnüsse 8,2 meq O₂/kg Öl, während sie für Erdnüsse und Pistazien bei 4,5 und 3,5 O₂/kg Öl lag.

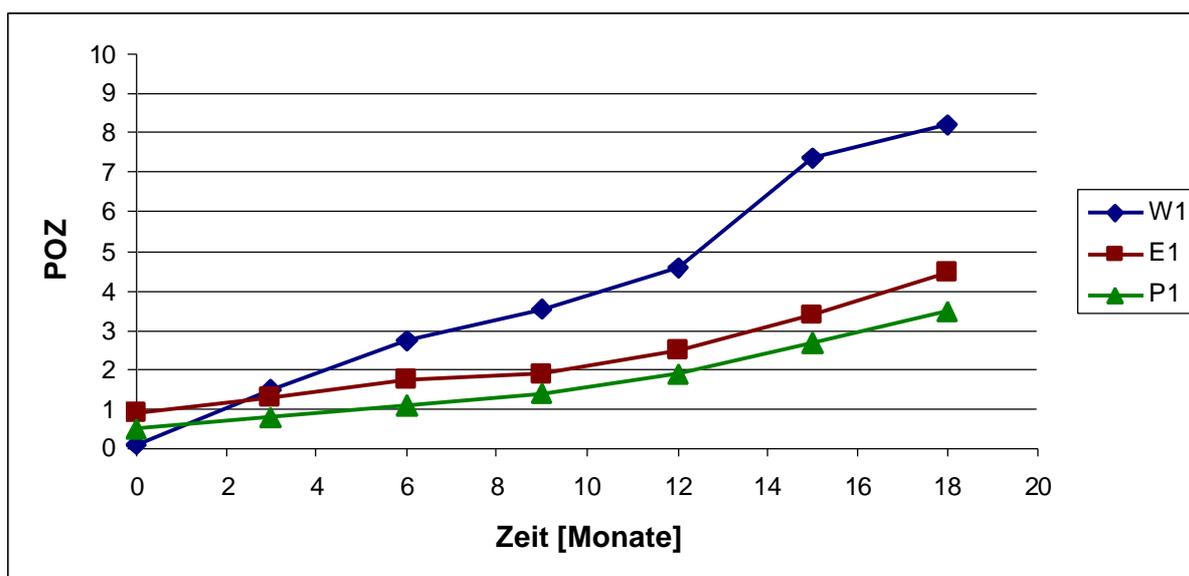


Abb. 4: Veränderung der Peroxidzahl bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.

Die niedrige oxidative Stabilität der Walnüsse im Vergleich zu Erdnüssen und Pistazien beruht wahrscheinlich auf ihrem hohen Linolsäure-Gehalt von 60 %, da Linolsäure gegen Oxidation deutlich empfindlicher ist als Ölsäure, die in Erdnüssen und Pistazien die Hauptkomponente bildet.

4.1.3 Bestimmung der UV-Absorption

Konjugierte Diene und Peroxide sind beide Indikatoren für primäre Fettoxidationsprodukte. Durch den Abbau der Hydroperoxide entstehen konjugierte Trien-Fettsäuren, deren Bildung über ihre UV-Absorption quantifiziert werden kann. Nach Untersuchungen von Chun et al. (2005) an Erdnüssen ist die Zunahme konjugierter Diene mit der Zunahme der Peroxidzahl korreliert.

Die Veränderung der UV-Absorption während der Lagerung der Nusssorten bei 50 °C, 20 °C und 4 °C sind in Abbildungen 5, 6 und 7 dargestellt.

Mit Verlängerung der Lagerungszeit wurde bei allen Nusssorten eine Zunahme der UV-Absorption bei 232 nm aufgrund der Entstehung von Dien-Verbindungen gefunden. Die Menge der gebildeten Diene einschließlich ihrer Bildungsgeschwindigkeit

während der Lagerung der Nüsse war bei den bei höheren Temperaturen (Abb. 5) gelagerten Proben größer als bei 20 °C (Abb. 6) und 4 °C (Abb. 7). Den

stärksten Einfluss hatte die Lagertemperatur auf die Walnussproben, den geringsten bei Pistazien.

Die relative Resistenz von Pistazienöl in Bezug auf die Bildung von konjugierten Dienen im Vergleich zu Walnussöl wurde auch von Miraliakbari und Shahidi (2008a) festgestellt.

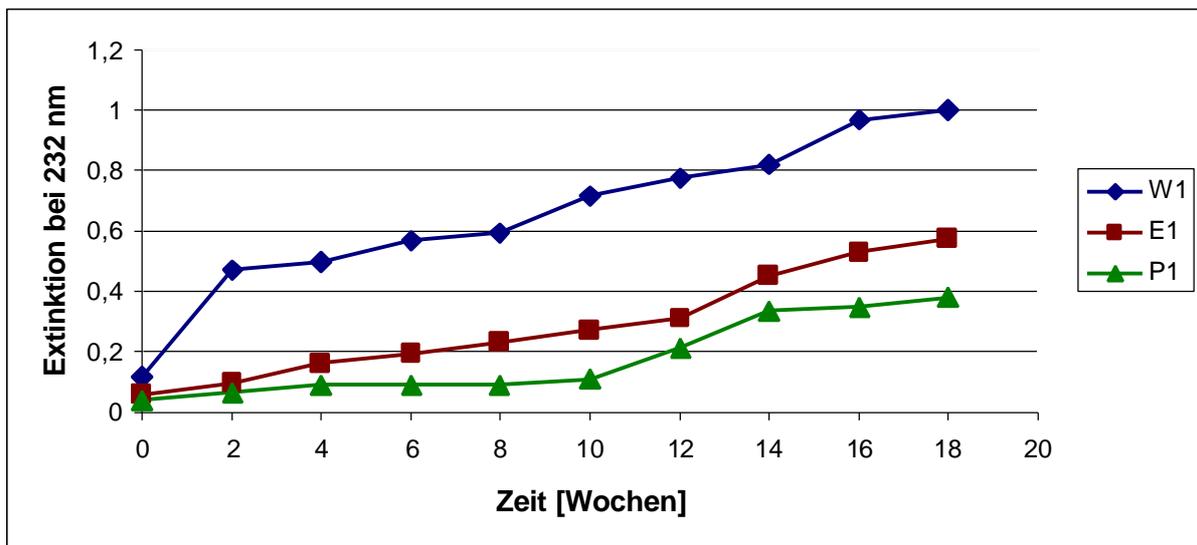


Abb. 5: Veränderung des Dien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.

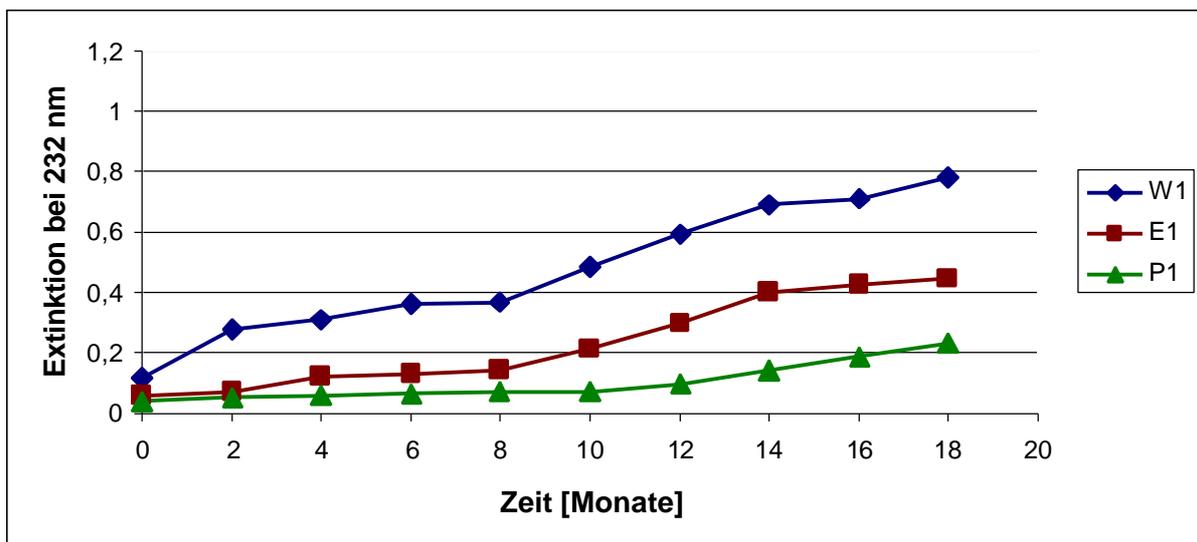


Abb. 6: Veränderung des Dien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.

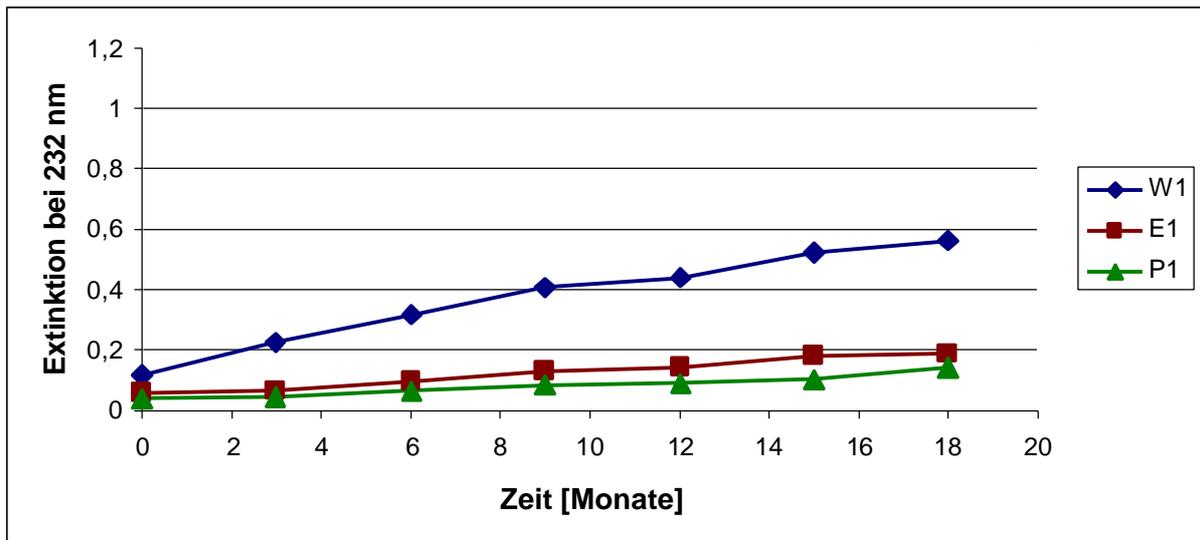


Abb. 7: Veränderung des Dien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.

Durch den Abbau der Hydroperoxide entstanden konjugierte Trien-Fettsäuren.

Die Veränderung der Absorption bei 270 nm bei Nussorten während der Lagerung bei 50 °C, 20 °C und 4 °C sind in Abbildung 8, 9 und 10 dargestellt.

Während der Lagerung wurde eine UV-Absorptionszunahme bei 270 nm bei allen drei Nussorten gefunden. Bei der Lagerung bei 50 °C war die UV- Absorptionszunahme bis zum Ende der Lagerungszeit am höchsten, während die UV-Absorptionszunahme bei allen Nussorten bei 4 °C am niedrigsten war.

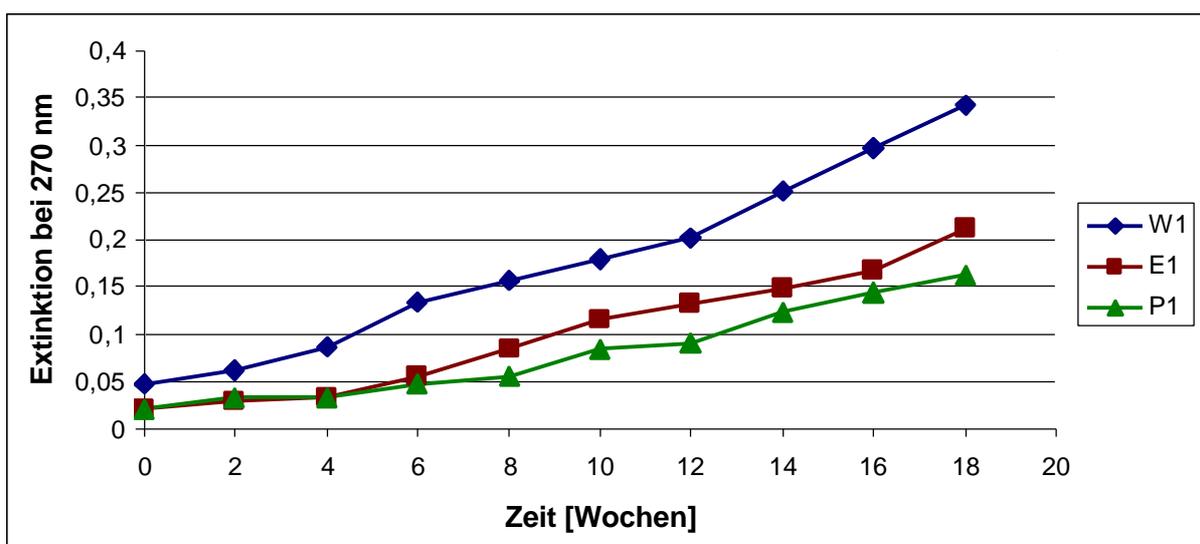


Abb. 8: Veränderung des Trien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.

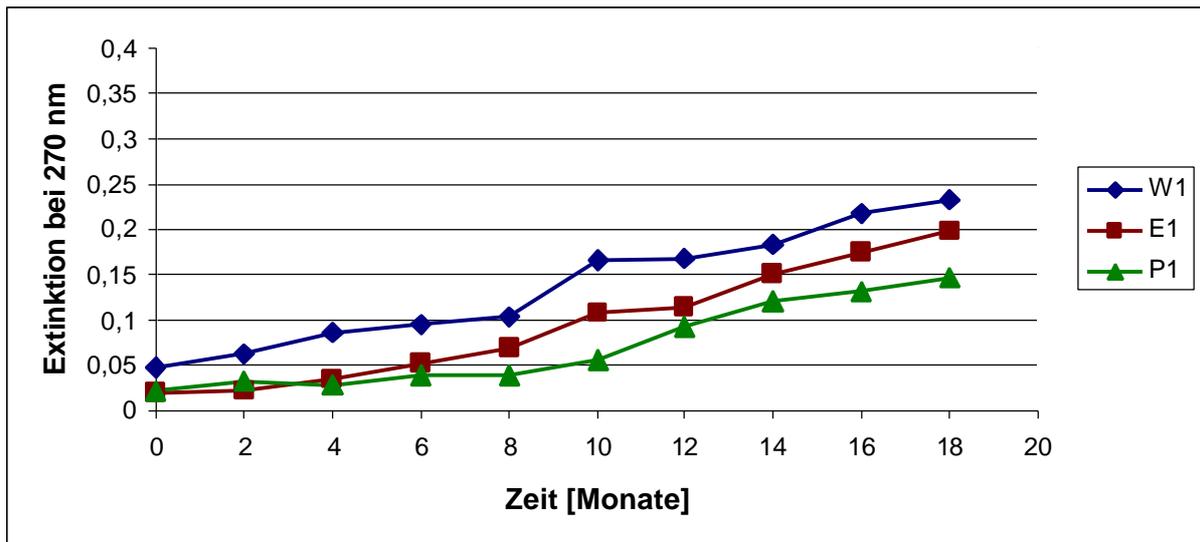


Abb. 9: Veränderung des Trien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.

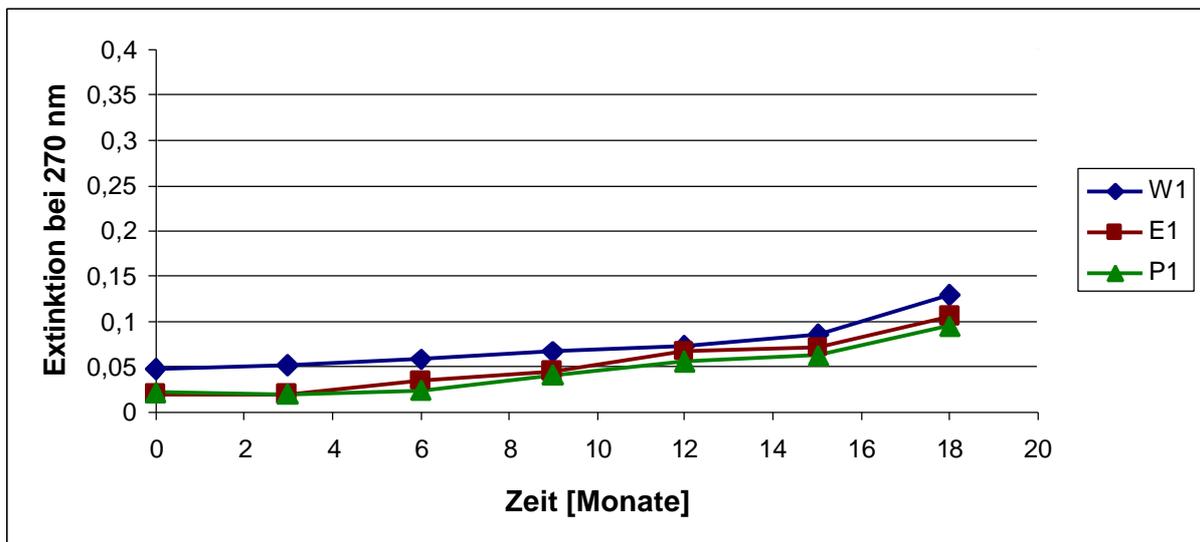


Abb. 10: Veränderung des Trien-Gehaltes bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.

Im Vergleich zu Erdnüssen und Pistazien zeigten Walnüsse die höchste UV-Absorptionszunahme bei allen Lagerungstemperaturen bei beiden Wellenlängen, während bei Erdnüssen eine geringere UV-Zunahme als bei Pistazien bis zum Ende der Lagerung festzustellen war.

4.1.4 Bestimmung der Anisidinzahl

Mit der Bestimmung der Anisidinzahl kann man die Sekundärprodukte der Lipidoxidation messen.

Die Veränderung der Anisidinzahl während der Lagerung der Nusssorten bei 50 °C, 20 °C und 4 °C sind in den Abbildungen 11, 12 und 13 dargestellt.

Bei allen Lagerungstemperaturen wurde eine Zunahme der Anisidinzahl mit der Zunahme der Lagerungszeit gefunden (Abb. 11, 12 und 13). Der Anstieg der Anisidinzahl bei 50 °C Lagerungstemperatur war bis zum Ende der Lagerungszeit von achtzehn Wochen im Vergleich zu anderen Lagerungstemperaturen am höchsten.

Im Vergleich aller drei Nusssorten zeigten die Walnüsse bei allen Lagerungstemperaturen die höchsten Anisidinzahlen. Dieser Effekt ist auf den hohen Gehalt an Linolsäure zurückzuführen. Der Anfangswert betrug bei den Walnüssen 0,2 und stieg nach achtzehn Wochen Lagerung bei 50 °C auf 3,9 (Abb. 11). Eine Verlängerung der Lagerungszeit bei 50 °C über achtzehn Wochen hinaus war nicht sinnvoll, da die Nüsse stark ranzig waren. Bei den beiden anderen Nusssorten war der Anstieg der Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung bei 50 °C geringer als bei Walnüssen, bei Pistazien etwas geringer als bei Erdnüssen. Die Anisidinzahl erreichte am Ende der Lagerungszeit von achtzehn Wochen bei Pistazien 1,2 und bei Erdnüssen 1,5.

Miraliakbari und Shahidi (2008a) berichteten über einen starken Anstieg der Anisidinzahl bei gelagertem Walnussöl schon nach 9 Tagen Lagerung bei 60 °C, während Pistazienöl die niedrigste Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung zeigte.

Adnan et al. (1981) haben berichtet, dass die Stabilität des Öls in bei 50 °C gelagerten Erdnüssen in kontrollierter Atmosphäre höher war als die der unter gleichen Bedingungen gelagerten Öle. Sie begründeten diese Stabilität damit, dass das Öl in Nüssen durch vorhandene Bestandteile wie Eiweiß im Gewebe besser gegen Sauerstoff geschützt sei.

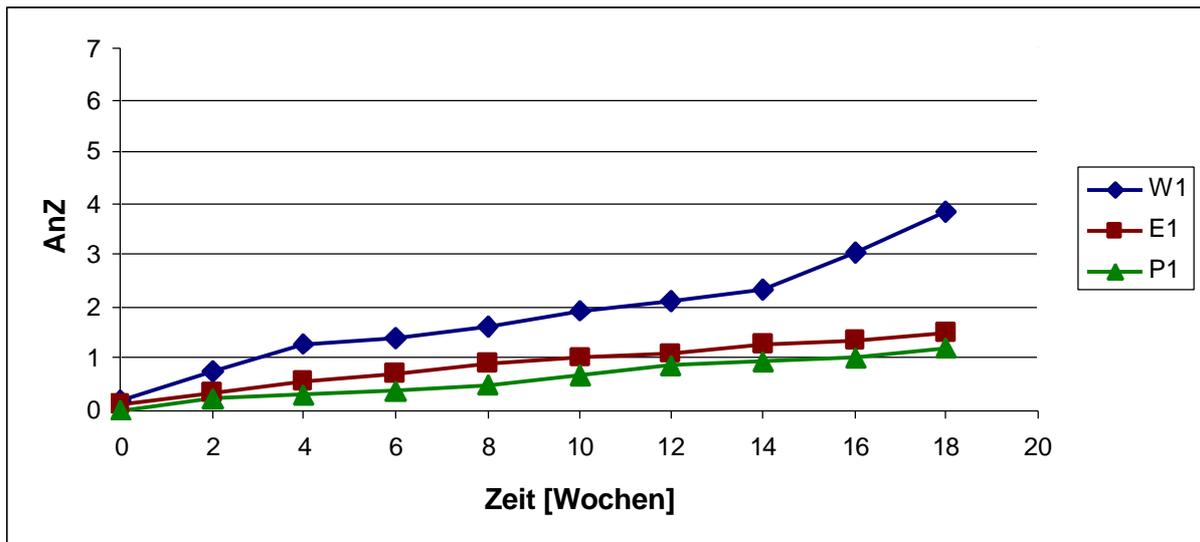


Abb. 11: Veränderung der Anisidinzahl bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.

Bei 20 °C Lagerung zeigte die Walnussprobe nach acht Monaten Lagerung einen deutlichen Anstieg der Anisidinzahl durch die Zunahme an sekundären Oxidationsprodukten und erreichte am Ende der Lagerung einen Wert von 5,8, während bei den Erdnüssen und Pistazien die Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung stetig leicht stieg und 1,3 bei Erdnüssen und 1,2 bei Pistazien betrug (Abb. 12).

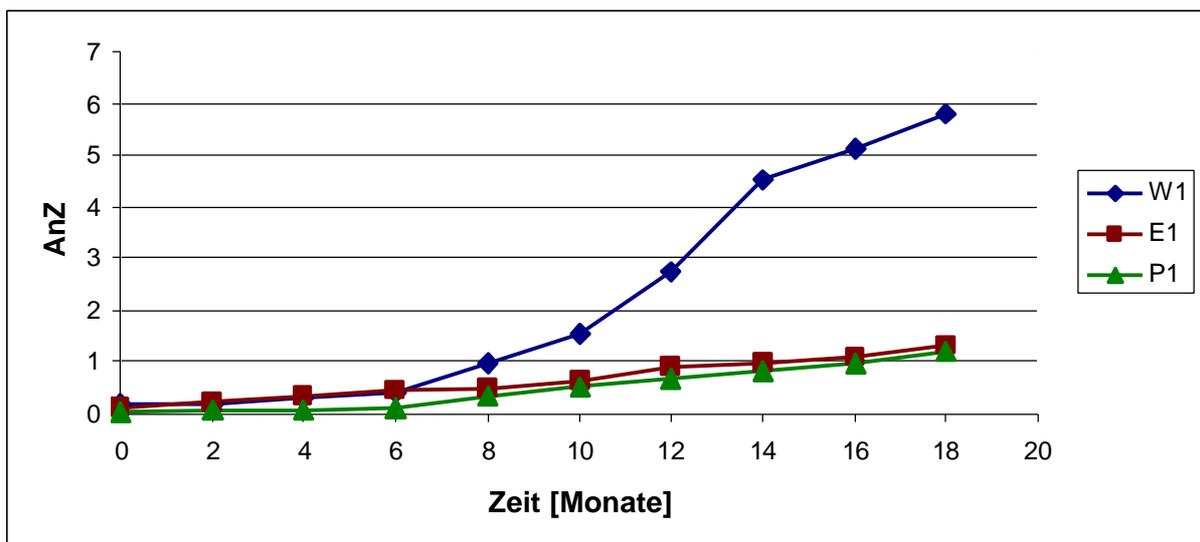


Abb. 12: Veränderung der Anisidinzahl bei W1, E 1 und P1 bei 20 °C Lagerung.

Die besten Ergebnisse in Bezug auf den Fettverderb wurden bei der Lagerung im Kühlschrank (4 °C) gefunden (Abb. 13). Alle Nusssorten zeigten eine niedrige Anisidinzahl. Aber auch hier hatten Walnüsse den höchsten Wert mit einer AnZ von 1 nach einer Lagerungszeit von achtzehn Monaten.

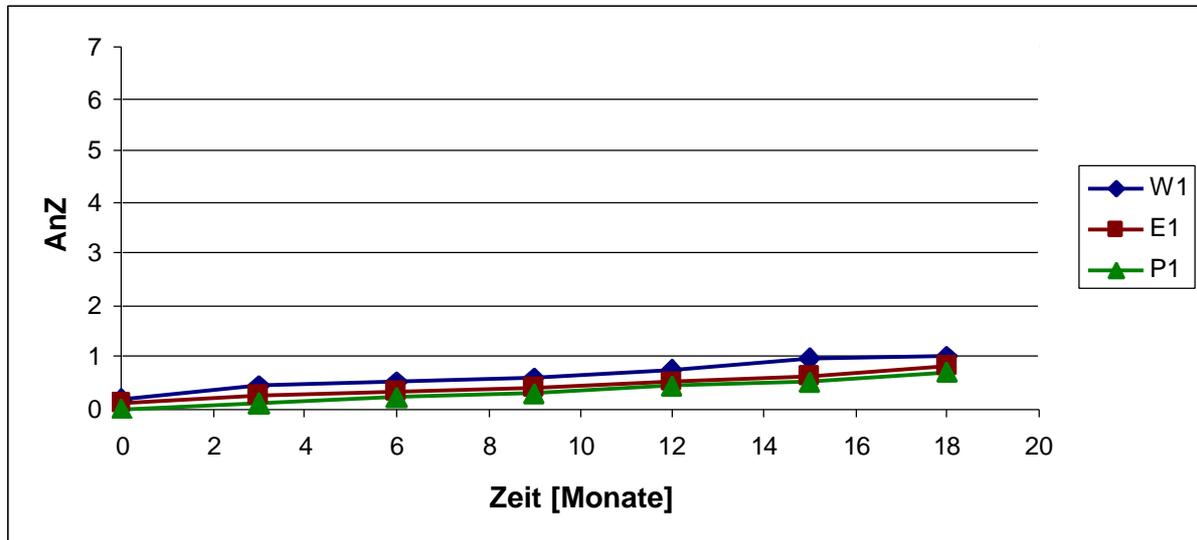


Abb. 13: Veränderung der Anisidinzahl bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.

4.1.5 Bestimmung der Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) ist ein Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren in Fetten. Freie Fettsäuren sind Produkte der Fetthydrolyse. Die Veränderung der Säurezahl während der Lagerung der Nusssorten bei 50 °C, 20 °C und 4 °C sind in den Abbildungen 14, 15 und 16 dargestellt. Der Ausgangswert für die Säurezahl bei den für die Untersuchung verwendeten Nüssen lag zwischen 0,2 (Walnüsse) und 0,6 (Pistazien).

Mit der Zunahme der Lagerungszeit wurde bei allen Nusssorten eine Zunahme der Säurezahl gefunden, deren Höhe von der Lagerungstemperatur abhängig war. Je höher die Lagerungstemperatur, desto stärker war der Anstieg der Säurezahl.

Während bei 50 °C Lagerungstemperatur (Abb. 14) die Säurezahl der Pistazien und Erdnüsse nach achtzehn Wochen Lagerung etwa doppelt so hoch war wie der Ausgangswert, stieg sie bei Walnüssen beträchtlich stärker von 0,2 auf 1,3. Dies ist wahrscheinlich zum einen auf den höheren Gesamtfettgehalt der Walnüsse und zum anderen auf einen möglicherweise höheren Wassergehalt in den Walnüssen zurückzuführen. Die Erhöhung der Säurezahl im Laufe der Lagerzeit wird durch die hohe Konzentration an freien Fettsäuren verursacht.

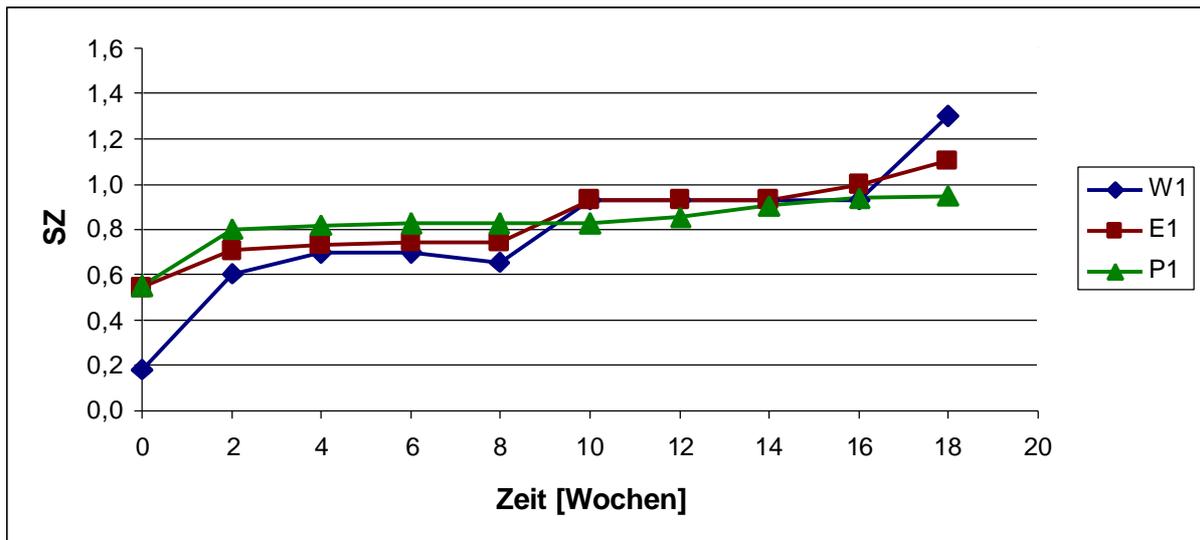


Abb. 14: Veränderung der Säurezahl bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.

Obwohl bei der Lagerung bei 20 °C (Abb. 15) die SZ der Walnüsse in den ersten acht Monaten geringer anstieg als bei Pistazien und Erdnüssen, erreichte sie zum Ende der Lagerzeit nach achtzehn Monaten mit 1,4 wiederum den höchsten Wert aller drei Nussorten. Die SZ von Pistazien und Erdnüssen stieg dagegen gleichmäßig und stetig an auf einen Wert von etwa 1.

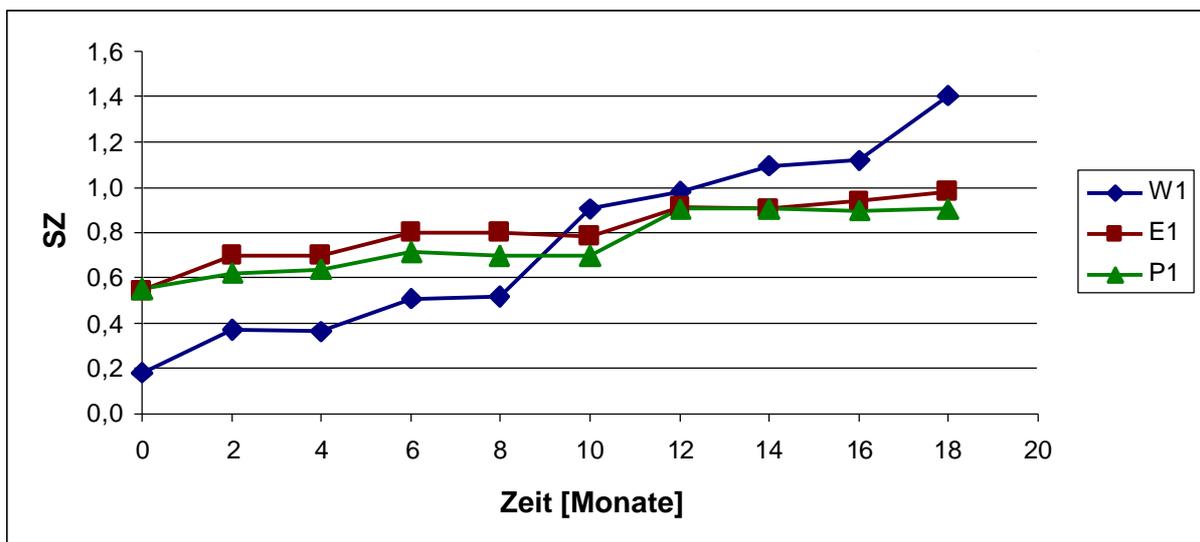


Abb. 15: Veränderung der Säurezahl bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.

Maskan and Karatas (1998) begründeten die Zunahme der Säurezahl sowie Peroxidzahl bei Pistazien bei 20 °C Lagerung aufgrund vieler Faktoren wie den saisonalen Schwankungen in der Temperatur und der relativen Luftfeuchte der Atmosphäre, Enzyme-Aktivität und Licht.

Bei der Lagerung bei 4 °C (Abb. 16) zeigten sich im Vergleich zur Lagerung bei 20 °C nur geringfügige Unterschiede. Bei allen untersuchten Nusssorten lagen die Werte nach Beendigung der Lagerung nach achtzehn Monaten knapp unter 1. Bei Walnüssen ist allerdings der prozentuale Anstieg der SZ von 0,2 auf 0,9 wiederum größer als bei den beiden anderen Nusssorten. Das stimmte gut mit Untersuchungen von Koyuncu und Askin (1999) überein, der von einer starken Verschlechterung der Qualität der Walnüsse durch die verstärkte Bildung freier Fettsäuren mit Erhöhung der Lagerungstemperatur berichtet.

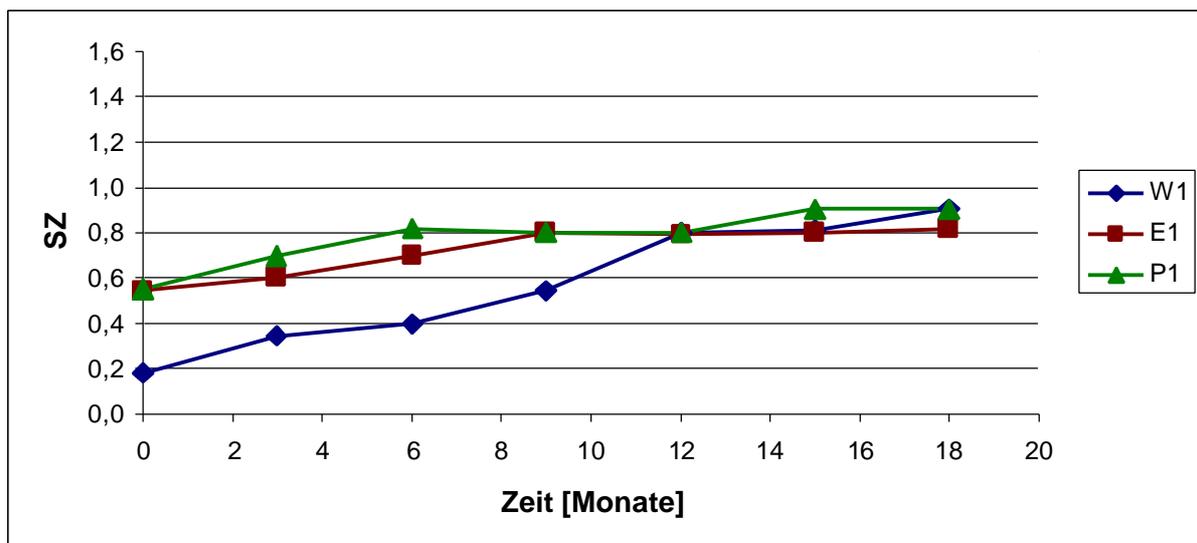


Abb. 16: Veränderung der Säurezahl bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.

4.1.6 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Tocopherole sind wichtige antioxidativ wirksame Substanzen, die die Fettoxidation hemmen. Eine Abnahme der Tocopherole könnte ein Indikator für die beginnende Fettoxidation sein (Heiss und Eichner, 1995; Piironen et al., 2000; Heiss, 2004; Wisker et al., 2006).

Die Abbildungen 17, 18 und 19 zeigten den Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung der Nusssorten bei 50 °C, 20 °C und 4 °C.

Der Abbau des α -Tocopherols während der Lagerung der Erdnüsse bei 50 °C, 20 °C und 4 °C wurden in Abbildungen B1, B2 und B3 (siehe Anhang B) dargestellt.

Bei Walnüssen und Pistazien wurde γ -Tocopherol als Haupt-Tocopherol gefunden. Der für Walnüsse gefundene Wert von 358,5 $\mu\text{g/g}$ Öl stimmte gut mit Ergebnissen von Miraliakbari und Shahidi (2008a) überein, war allerdings höher als der Gehalt, den Maguire et al. (2004) für Walnüsse (300,5 $\mu\text{g/g}$ Öl), Li et al. (2007) für persische Walnüsse (267,87 $\mu\text{g/g}$ Öl) und Amaral et al. (2005) (172,6 - 262,0 $\mu\text{g/g}$ Öl) feststellten. Savage et al. (1998) berichteten, dass der Gesamt-Tocopherolgehalt von neuseeländischen Walnüssen 360 $\mu\text{g/g}$ Öl betrug.

Die Ergebnisse für den Tocopherolgehalt der Pistazien (432,3 $\mu\text{g/g}$ Öl) war in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kornsteiner et al. (2006). Im Gegensatz dazu haben Miraliakbari und Shahidi (2008a) α -Tocopherol als Haupt-Tocopherol in Pistazien (287mg/kg Öl) gefunden.

Nach unseren Untersuchungen enthalten Walnüsse und Pistazien nur eine kleine Menge an α -Tocopherol.

Bei syrischen Erdnüssen wurden α -Tocopherol (220,2 $\mu\text{g/g}$ Öl) und γ -Tocopherol (228,1 $\mu\text{g/g}$ Öl) zu etwa gleichen Anteilen gefunden. Kamal-Eldin (2006) berichtete von einem ähnlichen Verhältnis, nur dass bei ihren Untersuchungen der Gehalt an α -Tocopherol und γ -Tocopherol etwas geringer war als bei den syrischen Erdnüssen (141 $\mu\text{g/g}$ Öl für α -Tocopherol und 131 $\mu\text{g/g}$ Öl für γ -Tocopherol).

Die Tocopherol- Konzentration nahm bei allen Nüssen mit der Zunahme der Lagerungstemperatur und Lagerungszeit ab.

Walnüsse zeigten bei allen drei Lagerungstemperaturen den prozentual stärksten Abbau des γ -Tocopherolgehaltes (Abb. 17, 18 und 19). Das kann mit Untersuchungen von Lavedrine et al. (1997) erklärt werden, die eine Instabilität von Tocopherolen besonders in Anwesenheit von ungesättigten Fetten nachgewiesen haben. Der sehr hohe Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Linolsäure > 55 %; Linolensäure 10 %) in Walnüssen kann damit die im Vergleich zu Erdnüssen und Pistazien stärkere Abnahme des γ -Tocopherolgehalts bis zum Ende der Lagerungszeit bei 50 °C (Abb. 17) auf etwa 44 % der Ausgangskonzentration erklären. Bei Pistazien und bei Erdnüssen sank die Konzentration auf ca. 56 %.

Wie erwartet, konnten bei der Lagerung bei niedrigen Temperaturen (4 °C) für alle Nusssorten die geringsten Veränderungen im γ -Tocopherolgehalt nachgewiesen werden (Abb. 19). Am Ende der Lagerungszeit von achtzehn Monaten waren bei Walnüssen 43 %, bei Erdnüssen und Pistazien etwa 20 % des ursprünglichen Tocopherols nicht mehr nachweisbar.

Bei der Lagerung bei Raumtemperatur (20 °C) wurde bei allen drei Nusssorten mehr Tocopherol abgebaut als bei der Kühllagerung (Abb. 18). Erdnüsse scheinen sowohl bei 4 °C als auch bei 20 °C Lagerungstemperatur in Bezug auf den γ -Tocopherolgehalt am stabilsten zu sein.

Bei Erdnüssen betrug am Ende der 50 °C Lagerung nach achtzehn Wochen der Abbau des α -Tocopherols 52 %, während mit einer Erniedrigung der Lagerungstemperatur auf 20 °C bzw. 4 °C der Abbau etwa 32 – 35 % betrug (Abb. B1, B2 und B3 im Anhang B). Aus einem Vergleich mit den Abb. 17, 18 und 19 für γ -Tocopherol ergibt sich, dass α -Tocopherol schneller abgebaut wird als γ -Tocopherol. Das stimmt mit Feststellungen von Parkhurst et al. (1968); Jonson (1971); Adnan et al. (1981) überein, dass γ -Tocopherol bei hohen Temperaturen (50 °C oder höher) ein effektiveres Antioxidanz ist als α -Tocopherol. Carpenter et al. (1976); Lehmann und Slover (1972, 1976), berichteten, dass α -Tocopherol die labilste Form der Tocopherole sei. Die Gründe dafür liegen zum einen in der höheren Radikalstabilität der entstehenden γ -Tocopherolradikale und zum anderen darin, dass die in der Abbruchreaktion entstehenden Produkte des α -Tocopherols, anders als die des γ -Tocopherols, nicht mehr antioxidativ wirksam sind (Baltes, 1975).

Im Gegensatz zu Walnüssen enthalten Erdnüsse und Pistazien in größeren Anteilen (52,31 % bzw. 68,9 %) Ölsäure, die gegen Oxidation stabiler ist als Linolsäure. Linolsäure ist aber mit einem 57%igen Anteil die Hauptfettsäure bei syrischen Walnüssen. Das könnte die geringere Stabilität der Walnüsse unter den angewandten Lagerbedingungen erklären. Miraliakbari und Shahidi (2008a) fanden, dass auch bei Lagertemperaturen von 60 °C Pistazienöl sehr stabil gegen oxidativen Angriff ist, während Walnussöl aufgrund seines höheren Gehalts an ungesättigten Fettsäuren die niedrigste Stabilität besitzt. Zambiasi und Przybylski (1998) erklärten, dass ungefähr die Hälfte der oxidativen Stabilität eines Öls auf die Fettsäurezusammensetzung zurückzuführen ist. Neben der Fettsäurezusammensetzung spielen der Gehalt und die Art an Antioxidantien wie Tocopherol eine große Rolle bei Hemmung der

Fettoxidation. Alle drei Nussorten enthalten größere Mengen an Tocopherol. Nur bei Erdnüssen wurde neben γ -Tocopherol auch α -Tocopherol gefunden, das als effektiverer Sauerstofffänger als γ - oder d-Tocopherol gilt (Frankel, 1998). Das könnte erklären, warum Öle mit niedrigem Gehalt an α -Tocopherol geringere Stabilität haben (Matushita und Tereo, 1980), analog zu den Walnüssen in dieser Studie.

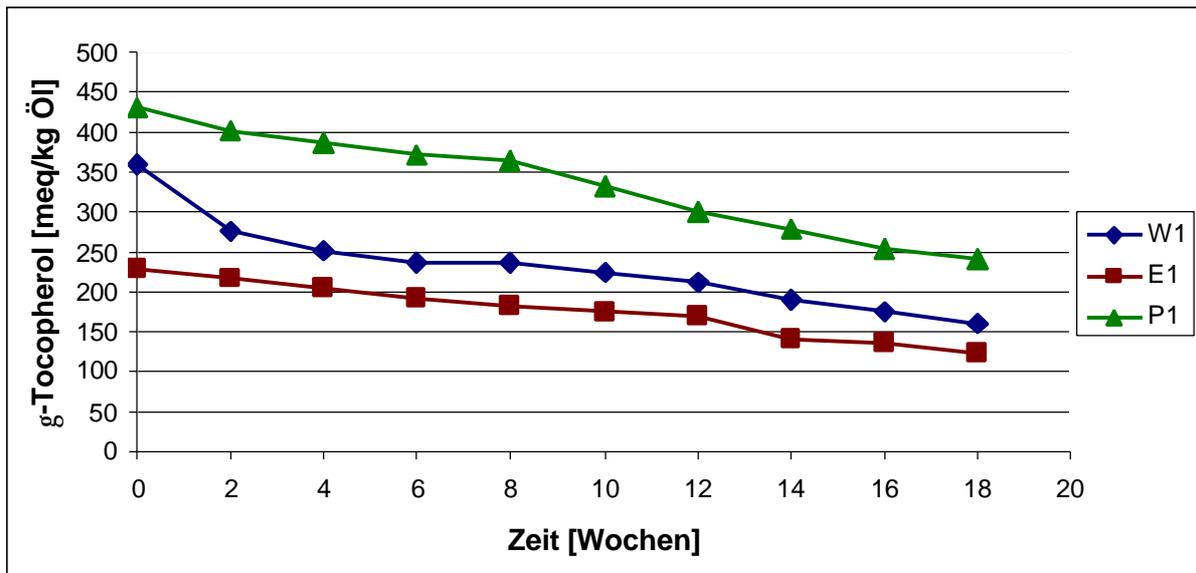


Abb. 17: Der Abbau des γ -Tocopherols bei W1, E1 und P1 bei 50 °C Lagerung.

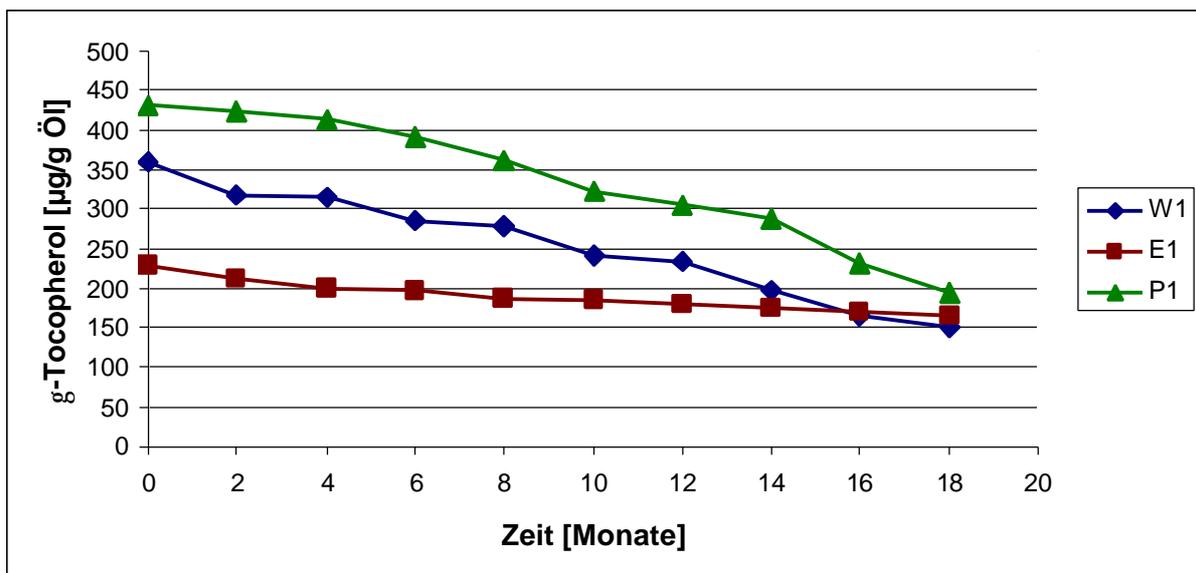


Abb. 18: Der Abbau des γ -Tocopherols bei W1, E1 und P1 bei 20 °C Lagerung.

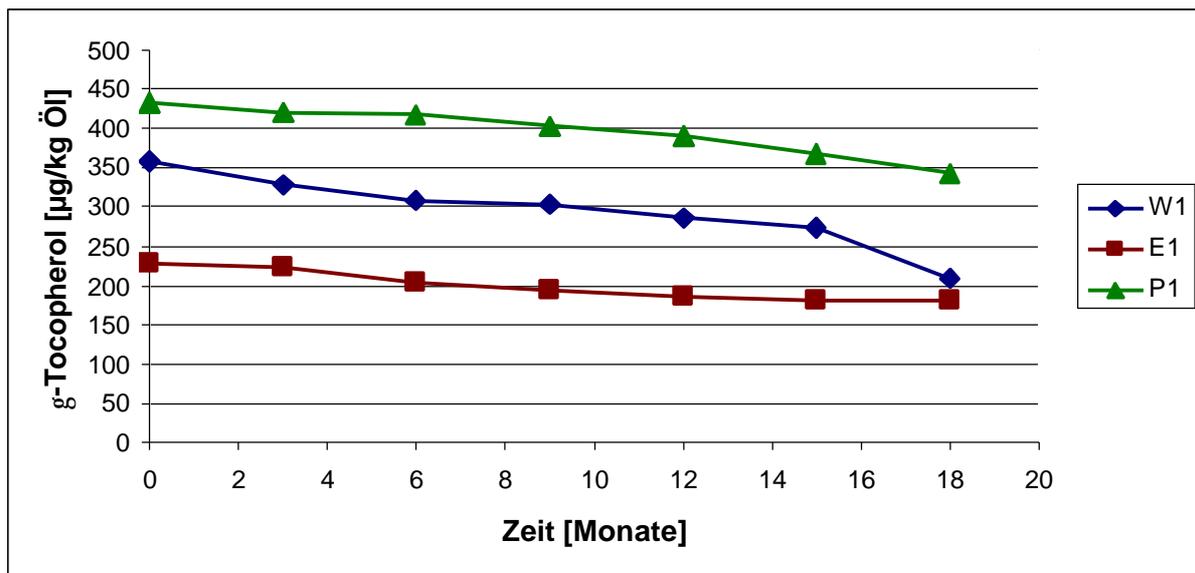


Abb. 19: Der Abbau des γ -Tocopherols bei W1, E1 und P1 bei 4 °C Lagerung.

4.2 Walnuss

4.2.1 Röstung der Walnüsse nach traditioneller syrischer Röstmethode

Um den Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Walnüsse zu ermitteln, wurden sie traditionell geröstet (siehe Kap. 3.2.2.1). Die Walnüsse wurden bei 140 °C für eine Röstzeit von 12 - 15 min geröstet.

Die Parameter der traditionellen Röstung sind sehr individuell und hängen neben den eingesetzten Geräten stark von der Person des Rösters ab, daher waren die Auswirkungen der traditionellen Röstung nicht im Fokus der Untersuchung. Die Lagerfähigkeit der Produkte der traditionellen Röstung ist allerdings parallel zu den unter Laborbedingungen gerösteten Proben untersucht worden.

4.2.2 Röstung der Walnüsse unter Laborbedingungen

4.2.2.1 Röstung im Laborröster bei traditionellen Temperaturen

Einfluss der Röstbedingungen auf die flüchtigen Verbindungen der Walnüsse

Die syrischen Walnüsse wurden auf ihre flüchtigen Verbindungen untersucht. Dazu wurde das aus den gerösteten Walnüssen gewonnene Walnussöl vor und nach der Röstung unter Laborbedingungen (unter Luft und unter Stickstoff) sowie unter syrische Röstbedingungen (unter Luft) auf seine flüchtigen Verbindungen untersucht. Die Röstbedingungen (Temperatur und die Art der Röstung) wurde in Kapitel 3.2.2.1

für die syrische Röstung und für die Laborröstung im Kapitel 3.2.2.4, Versuchsreihe 1 beschrieben. Die aus ihnen extrahierten Öle wurden mit Headspace-GC/MS untersucht. Die Unterschiede zwischen den Röstmethoden (traditionell unter Luft sowie unter Laborbedingungen mit oder ohne Luft) in Bezug auf ihren Einfluss auf die Konzentration flüchtiger Verbindungen, die für Nussaroma und mögliche Aromafehler verantwortlich sind, wurden untersucht.

Für die Bestimmung flüchtiger Verbindungen wurde ein Teil der Walnüsse W 2 im Probenröster unter Luft und unter Stickstoff 15 min bei 140 °C geröstet. Die aus den Walnüssen (unter Labor sowie unter traditionelle Röstbedingungen) extrahierten Öle wurden mit Headspace-GC-MS untersucht.

Probenbezeichnungen und Röstbedingungen sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9: Probenbezeichnungen der gewonnenen Öle aus rohen und der 15 min bei 140 °C unter Laborbedingungen sowie unter traditionellen Bedingungen gerösteten Walnüsse.

Probenbezeichnung	Beschreibung
W 2	Walnüsse roh
W 2 b (N ₂)	unter Stickstoff geröstete Walnüsse
W 2 b (L)	unter Luft geröstete Walnüsse
W 2 b (TL)	unter Luft traditionell geröstete Walnüsse

In Tab. 10 sind die flüchtigen Verbindungen, die aus den Ölproben isoliert und mittels GC getrennt wurden, aufgelistet. Die Verbindungen wurden mittels GC/MS getrennt und identifiziert. Die Ergebnisse wurden durch Einspritzen von Standardsubstanzen abgesichert. Sechs interne Standards wurden verwendet (siehe Kapitel 3.2.3.7).

Zu einer vergleichbaren Quantifizierung wurde die relative prozentuale Konzentration der jeweiligen Verbindungen auf die Konzentration von Toluol-D8 bezogen. Somit konnten die einzelnen flüchtigen Verbindungen der Walnussölproben ohne die aufwendige absolute Quantifizierung untereinander verglichen werden. Diese Methode verleiht der ausgeführten Vergleichsuntersuchung Objektivität und Zuverlässigkeit. Durch gaschromatographische Trennung der Öle konnte mit Hilfe des angekoppelten Massenspektrometers die Vielfalt der Verbindungen identifiziert werden. Die Verbindungen wurden durch Vergleich mit Massenspektren einer Spektrenbibliothek identifiziert.

Tab. 10: Die Veränderung der flüchtigen Verbindungen bei Walnüssen (W2) während der Röstung.

Retentionszeit (min)	Verbindungen	Walnuss			
		W2	W2 b (N ₂)	W2 b (L)	W2 b (TL)
4,62	2-Dimethyl-2-butan	0,0±0,0	0,0±0,0	0,42±0,33	0,76±0,12
5,22	2-Methylpentan	0,10±0,01	0,28±0,04	1,38±0,11	1,71±0,03
5,61	3-Methylpentan	0,12±0,06	0,17±0,04	0,72±0,11	0,81±0,07
6,05	Hexan	0,0±0,0	0,25±0,12	0,34±0,06	0,45±0,12
7,14	Cyclohexan	0,0±0,0	0,16±0,01	0,24±0,06	0,32±0,12
7,80	3-Methyl-3-vinyl-cyclopropen	0,0±0,0	0,0±0,0	0,28±0,13	0,45±0,26
9,28	1-Penten-3-ol	0,14±0,03	0,27±0,16	0,62±0,41	1,47±0,11
9,71	Pentanal	0,20±0,13	0,35±0,15	0,40±1,65	0,80±0,02
10,92	2-Methyl-2-pentanol	0,15±0,11	0,27±0,20	1,69±0,12	2,37±0,23
11,69	3-Methyl-3-pentanol	0,0±0,0	0,07±0,02	0,42±0,37	0,50±0,24
12,15	1-Pentanol	0,0±0,0	0,05±0,01	0,11±1,54	0,12±0,01
13,23	Hexanal	0,77±0,21	1,72±0,11	2,05±0,58	3,40±1,32
15,29	(E)-2-Hexenal	0,38±0,1	0,43±0,12	0,46±0,13	0,58±0,25
15,56	1-Hexanol	0,17±0,02	0,27±0,17	0,89±0,26	0,97±0,14
16,87	4-Methyl-3-hexanol	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	2,89±0,05
16,93	5-Methoxy-2-pentanon	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	1,15±0,63
17,52	2-Dimethyl-2-pentanal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	1,82±1,35
17,70	a-Pinen	0,11±0,06	0,12±0,06	0,11±0,04	0,68±0,1
18,68	(Z)-2-Heptenal	0,43±0,11	0,82±0,08	0,91±0,03	1,19±0,01
19,10	Hexansäure	0,0±0,0	0,54±0,05	0,61±0,31	1,47±1,06
19,27	2-Pentylfuran	0,11±0,09	0,29±0,05	0,37±0,03	0,44±0,1
22,90	Nonanal	0,0±0,0	0,10±0,01	0,12±0,03	0,21±0,09

In den rohen Walnüssen wurde Hexanal als Hauptkomponente in der größten Konzentration mit 0,77mg/kg Öl gefunden, gefolgt von (Z)-2-Heptenal mit 0,43 mg/kg Öl und (E)-2-Hexenal mit 0,38 mg/kg Öl. 1-Hexanol wurde nur in kleiner Konzentration von 0,17 mg/kg Öl gefunden. Im Gegensatz dazu wurden in der Literatur zusätzlich zu Hexanal auch 1-Hexanol und 1-Pentanol als Hauptkomponenten, also mit den höchsten Gehalten im Headspace-Chromatogramm der Walnüsse, gefunden (Clark und Nursten, 1976, 1977; Elmoe et al., 2005). Hexanal und 1-Hexanol wurden auch in der grünen Schale von Walnüssen identifiziert (Rohn et al., 2000). Alle drei Komponenten – Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol – können beim Abbau von

Linolsäure, der Hauptfettsäure in Walnussproben, entstehen (Grosch, 1987). Andere volatile Fettderivate-Komponenten, die entstehen können wie 2-Pentylfuran (0,11 mg/kg Öl) und Pentanal (0,20 mg/kg Öl) aus der Linolsäureoxidation und 1-Penten-3-ol (0,14 mg/kg Öl) aus α -Linolensäureoxidation, wurden in kleiner Konzentration gefunden. Da die Linolsäure zu ca. 57 % in den untersuchten Walnüssen vorkam und α -Linolensäure in kleiner Konzentration, ca. 11 %, wurde aufgrund der höheren Ausgangskonzentration von Linolsäure Hexanal und andere Oxidationsprodukte der Linolsäure in größter Konzentration gebildet. Diese Ergebnisse wurden auch bei Torres et al. (2005) gefunden.

Torres stellte einen Zusammenhang zwischen der Fettsäurezusammensetzung und flüchtigen Verbindungen des Walnussöls fest. Er berichtete, dass C5- und C6-Komponenten wie n-Pentan, Pentanal und Hexanal typische Linoleat-13-hydroperoxid-Derivative der Walnüsse sind. Diese Verbindungen (n-Pentan, Pentanal und Hexanal) sowie die Aldehyde und Kohlenwasserstoffe mittlerer Kettenlänge (C7 - C11) können durch oxidative Vorgänge entstehen.

Bei der Röstung veränderte sich die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen: Manche Komponente entstanden nur nach der Röstung (bei allen Röstmethoden) wie Hexan, Cyclohexan, Alkohole wie 3-Methyl-3-pentanol, 1-Pentanol, Säuren wie Hexansäure, Aldehyde wie Nonanal und 2-Dimethyl-2-pentanal.

2-Dimethyl-2-pentanal wurde nur bei der traditionellen Luft-Röstung mit einer Konzentration von 1,82 mg/kg Öl gefunden. Daneben wurden auch 4-Methyl-3-hexanol, 5-Methoxy-2-pentanon, in einer relativen hohen Konzentration von 2,89 mg/kg Öl für 4-Methyl-3-hexanol und 1,15 mg/kg Öl für 5-Methoxy-2-pentanon gefunden.

Andere Komponenten sind nach Luftröstung (sowohl nach der traditionellen als auch nach der Labor-Luft-Röstung) nur in geringer Konzentration aufgetreten, wie 3-Methyl-3-vinyl-cyclopropan.

Manche Komponenten nahmen nach der Röstung zu. Wie in Tabelle 10 zu erkennen ist, war die Zunahme der flüchtigen Verbindungen bei N₂-Röstung am geringsten, dagegen wiesen die Luft-Röstungen – besonders die Luftröstung unter traditionellen Bedingungen – einen deutlichen Anstieg der flüchtigen Verbindungen auf.

Bei diesen Komponenten wiesen Aldehyde die höchste Konzentration auf, gefolgt von Alkoholen. Clark und Nursten (1976) berichteten, dass Aldehyde und Ketone wichtige Komponenten für das Walnussaroma sind, während Alkohole einen geringeren Effekt haben. Hexanal, Pentanal und 2-Methyl-2-pentenal könnten zusammen mit anderen Carbonylverbindungen die Schlüsselkomponenten des Walnussaromas darstellen. Hexanal, (Z)-2-Heptenal, 2-Methyl-2-pentanol waren die Hauptkomponenten, deren Konzentration sich nach der Röstung stark änderte.

Syrische Walnüsse enthalten einen hohen Fettgehalt von 64 %. Ca. 78 % des Gesamt-Fettgehalts sind ungesättigte Fettsäuren. Dieser hohe Gehalt an mehrfach ungesättigte Fettsäure macht Walnüsse anfällig für Oxidation. Neben der Art der PUFA haben viele andere Faktoren einen Einfluss auf das Potenzial der Oxidation von Nüssen. Dazu gehören: Temperatur (Jensen et al., 2001; Jensen et al., 2003; Pastorelli et al., 2007), Licht (Jensen et al., 2001; Dominguez et al., 2007), Antioxidanten (Zacheo et al., 2000; Talcott et al., 2005a), relative Feuchtigkeit (Maté et al., 1996; Reed et al., 2002), Sauerstoffkonzentration (Jensen et al., 2001, 2003; Pastorelli et al., 2006; Pastorelli et al., 2007). Auch die Verarbeitungsmethode spielt eine wichtige Rolle bei der Fettoxidation (Adebiyi et al., 2002; Garcia-Pascual et al., 2003). Da die Röstung in Abwesenheit von Licht (im Dunkeln) verläuft, waren die Sauerstoff-Konzentration und die Art der Röstung die wichtigsten Gründe für die Veränderung der Qualität der Walnüsse während der Röstung. Die unter Stickstoff gerösteten Walnüsse wurden während der Röstung in Abwesenheit von Sauerstoff geröstet, was die geringere Konzentration von Hexanal im Vergleich zu Luft-Röstung begründet.

Bei der traditionellen Luft-Röstung werden die Walnüsse in großen Mengen geröstet, was zur Folge hat, dass sich die Hitze in der großen Menge an Nüssen besser speichert als bei kleinen Labormengen und auch stärker überträgt. Durch die Größe des Röstgerätes bei der traditionellen Röstung tritt mehr Sauerstoff in das Gerät ein als in Laborgeräte und die mechanische Belastung der Walnuskerne ist höher. Der Sauerstoff hat durch das Rotieren der großen Röstgeräte mehr Kontakt zu den Nüssen, die geröstet werden (Luftsauerstoff-Zutritt), als dies bei Untersuchungen in kleinen Laborgeräten der Fall ist.

Weiterhin ist im Hinblick auf die traditionelle Luft-Röstung im Vergleich zur Labor-Luft-Röstung zu bedenken, dass die Röstung nicht ständig bei der gleichen Temperatur von 140 °C stattfindet, da die Brenner des Ofens nach 5 Min. ausgeschaltet werden, die Nüsse aber weiterhin im Röstgerät verbleiben. Außerdem ist die Innentemperatur der Walnüsse aufgrund der Menge der Nüsse, die in den traditionellen Röstgeräten geröstet werden, höher als 140 °C. Im Laborröster hingegen kann durch die kleinen Röstmengen und den elektronischen Anzeiger die Temperatur gut kontrolliert werden. Aufgrund der kleinen Röstmengen ist die Übertragung der Hitze geringer.

Im Vergleich zwischen den Röstungen unter traditionellen Bedingungen, Luft-Röstung unter Laborbedingungen und N₂-Röstung zeigte N₂-Röstung in Bezug auf die Konzentration der flüchtigen Verbindungen die besten Ergebnisse. Für Hexanal konnte gezeigt werden, dass sein Gehalt in oxidierten Walnüssen stark zunimmt Miraliakbari und Shahidi (2008a) und dass sich mit zunehmendem Gehalt an Hexanal die sensorische Qualität der Walnüsse verschlechtert (Jensen et al., 2001; Crowe et al., 2003; Jensen et al., 2003).

Mexis et al. (2008) berichteten, dass der Grenzwert der Hexanal-Konzentration bei Walnüssen zwischen 1 und 2 mg Hexanal/kg Walnuss liegt.

Hexanal als Indikator für Oxidation wurde unter Röstung unter traditionellen Methoden in höchsten Konzentrationen von 3,40 mg/kg Öl gefunden, während sich die Konzentration unter Luft im Laborröster auf 2,05 mg/kg Öl und für N₂ auf 1,72 mg/kg Öl verringerte.

4.2.2.1 Röstung im Laborröster bei verschiedenen Temperaturen und Röstzeiten

Geröstete Walnüsse sind in Syrien neben den traditionellen gerösteten Produkten Erdnuss und Pistazie ein neues Produkt. Beim Röstprozess sind Temperatur und Röstzeit für die Qualität und die sensorischen Eigenschaften der Nüsse die entscheidenden Faktoren. Zur Optimierung dieser Parameter wurden die Walnüsse (W3) im Probenröster bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Röstzeiten geröstet. Probenbezeichnungen, Temperaturen und Röstzeiten sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11: Probenbezeichnungen, Rösttemperaturen und Röstzeiten der Walnüsse.

Probenbezeichnung	Rösttemperatur	Röstzeit
125 °C, 10 min	125 °C	10 min
125 °C, 20 min		20 min
125 °C, 30 min		30 min
145 °C, 5 min	145 °C	10 min
145 °C, 15 min		15 min
145 °C, 25 min		25 min
165 °C, 5 min	165 °C	5 min
165 °C, 10 min		10 min
165 °C, 15 min		15 min
185 °C, 5 min	185 °C	5 min
185 °C, 7 min		7 min
185 °C, 9 min		9 min
195 °C, 5 min	195 °C	5 min
195 °C, 7 min		7 min
195 °C, 9 min		9 min

4.2.2.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Zur quantitativen Erfassung der beim oxidativen Fettverderb entstehenden Primärprodukte, den sensorisch noch nicht wahrnehmbaren Aromavorstufen, wurde die Peroxidzahl ermittelt.

In dem extrahierten unbehandelten Walnussöl wurden keine Peroxide gefunden, was auf die guten Lagerbedingungen der Walnussproben zurückzuführen ist.

In Abbildung 20 sind die Veränderungen der Peroxidzahl von bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Walnüssen dargestellt.

Mit zunehmender Rösttemperatur stieg die Peroxidzahl an. Bei Röstbedingungen von 185 °C/7 Minuten ergab sich eine Abnahme der Peroxidzahl, was auf den Abbau der Hydroperoxide im weiteren Verlauf des Fettverderbs zurückzuführen ist. Dies wurde auch bei der 195 °C-Röstung gefunden. Der Grund für die Abnahme der Peroxidzahl könnte damit erklärt werden, dass bei der Erhöhung der Rösttemperatur die Oxidationsreaktion schneller verläuft. Die Hydroperoxide entstehen in großen Mengen in kurzer Zeit und wenn sie ein Maximum erreichen, zerfallen sie zu sekundären Produkten. Gleiche Ergebnisse wurden für Sesamöl nach einer Röstung bei 220 °C beschrieben (Yoshida et al., 1997).

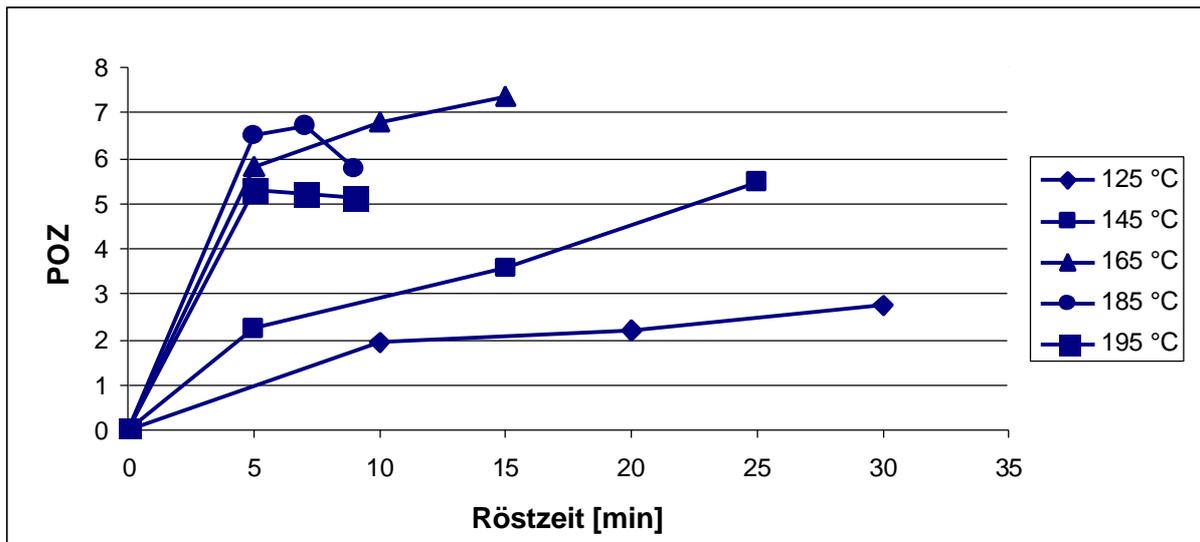


Abb. 20: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

4.2.2.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die UV-Absorption der Dienbande der Fettsäurehydroperoxide gilt als Parameter für den Nachweis einer Fettveränderung.

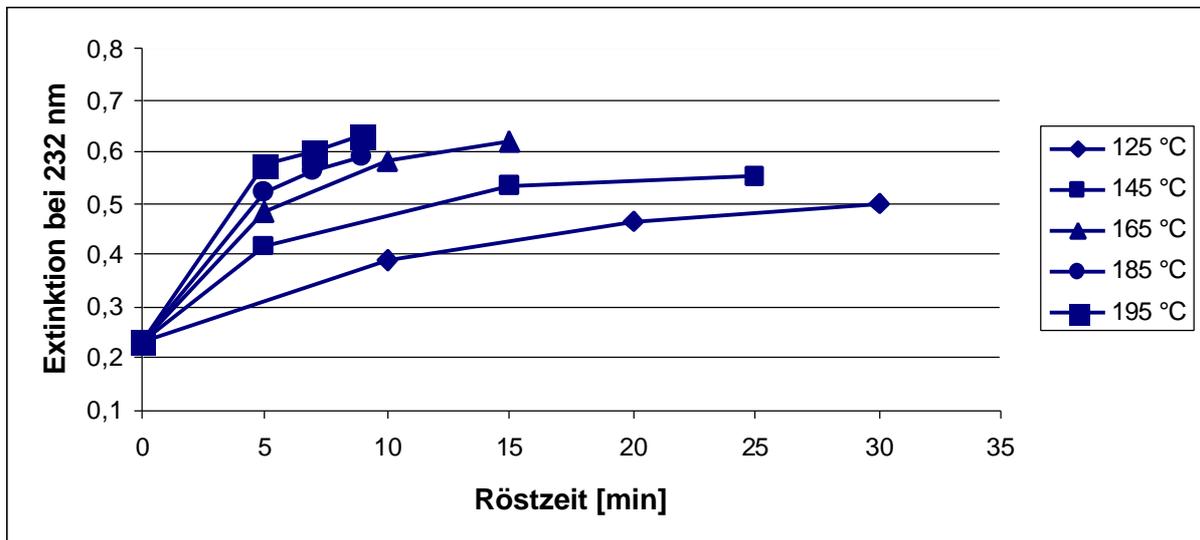


Abb. 21: Veränderung der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

In Abbildung 21 sind die Veränderungen der Absorption bei 232 nm in bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Walnüssen dargestellt. Mit zunehmender Rösttemperatur wurde in den gerösteten Proben eine Zunahme der Absorptionen bei 232 nm aufgrund der verstärkten Bildung von Dien-Verbindungen gefunden. Dabei ist der Anstieg der Dienabsorption in den ersten ca. 10 min der Röstung am stärksten und scheint in Abhängigkeit von der Rösttemperatur anschließend nur noch wenig anzusteigen. Innerhalb der untersuchten Proben war die Zunahme bei der am stärksten gerösteten Probe (195 °C/9 min) am höchsten.

4.2.2.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Mit Hilfe der Anisidinzahl werden die Endprodukte der Fettoxidation, z. B. sensorisch aktive Alkenale, quantifiziert.

In Abbildung 22 sind die Veränderungen der Anisidinzahl von bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Walnüssen dargestellt.

Die Anisidinzahl für die ungerösteten Walnüsse war mit 0,2 gering.

Abbildung 22 zeigt, dass die Anisidinzahl sowohl mit der Rösttemperatur als auch der Röstzeit der Walnüsse ansteigt. Yoshida et al. (1997) berichten über ähnliche Ergebnisse für Sesamöl aus gerösteten Sesamsamen.

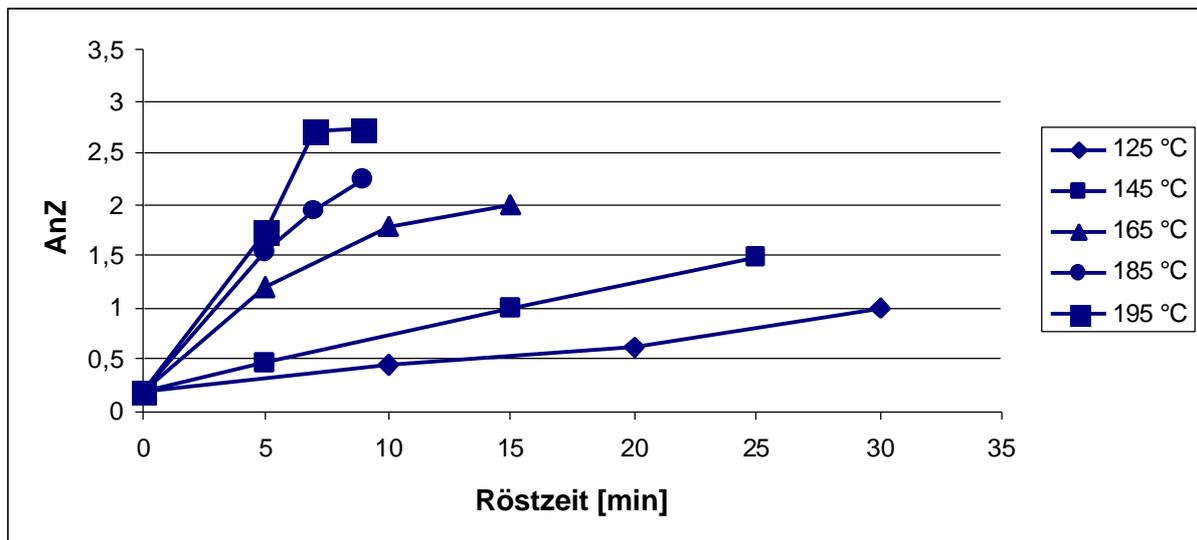


Abb. 22: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Der Einfluss der Rösttemperatur ist eindeutig stärker ausgeprägt als der der Röstzeit. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Perren und Escher (1996); Özdemir (2001) für Haselnuss gefunden. Sie berichteten, dass durch die Röstungstemperatur die Stabilität der gerösteten Haselnüsse mehr beeinflusst wird als durch die Röstzeit. Bei 125 °C gerösteten Nüssen erreichen auch nach 30 min Röstzeit nur Anisidinzahlen um 1, während bei Rösttemperaturen von 185 °C bzw. 195 °C schon nach 5 min Anisidinzahlen von 1,5 und höher erreicht werden. Bei 195 °C wurde die maximale Anisidinzahl von 2,7 schon nach 7 min erreicht und stieg bei Verlängerung der Röstzeit nicht weiter an.

Aus dem Vergleich von Abbildung 20 (POZ) und Abbildung 22 (AnZ) ergibt sich, dass die Anisidinzahl besser als Indikator für die Bildung von sekundären Oxidationsprodukten geeignet ist als die Peroxidzahl bzw. die Dienabsorption, da der Einfluss der Röstung eindeutiger nachweisbar ist.

4.2.2.1.4 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Um den Einfluss der Röstung auf die Veränderungen des Gehalts an endogenen Antioxidantien aufzuklären, wurde die Konzentration der Tocopherole in den gerösteten Walnussproben bestimmt.

Mit den in Kapitel 3.2.3.8 beschriebenen Methoden in den Walnussproben wurden γ - und d-Tocopherole gefunden. Das Haupttocopherolhomologe in der Walnuss war das γ -Tocopherol, dessen Konzentration 363,7 $\mu\text{g/g}$ Öl betrug. Das d-Tocopherol wurde in geringerer Menge gefunden.

In Abbildung 23 ist der Abbau des γ -Tocopherols durch Röstung im Vergleich zu ungerösteten Walnüssen dargestellt.

Mit zunehmender Rösttemperatur wurde bei gerösteten Walnüssen ein deutlicher Abbau des γ -Tocopherols gefunden, der bei 195 °C Rösttemperatur etwa 60 % beträgt. Im Gegensatz dazu berichtet Yoshida (Yoshida et al., 1997), dass bei einer weit höheren Rösttemperatur von 250 °C in Sesamöl noch 80 % bis 90 % des Ausgangsgehaltes an γ -Tocopherol erhalten blieb. Auch bei Haselnüssen beeinflusst die Röstung den Gehalt an Tocopherol nur gering (Amaral et al., 2006).

Wie aus Abbildung 23 zu entnehmen ist, hat bei Walnüssen auch beim Tocopherolabbau die Rösttemperatur einen stärkeren Einfluss als die Röstzeit. Eine 30minütige Röstung bei 125 °C resultiert in einer Abnahme um nur ca. 7 %, während

eine Temperaturerhöhung von 125 °C auf 145 °C schon eine Erniedrigung um 12 % zur Folge hat.

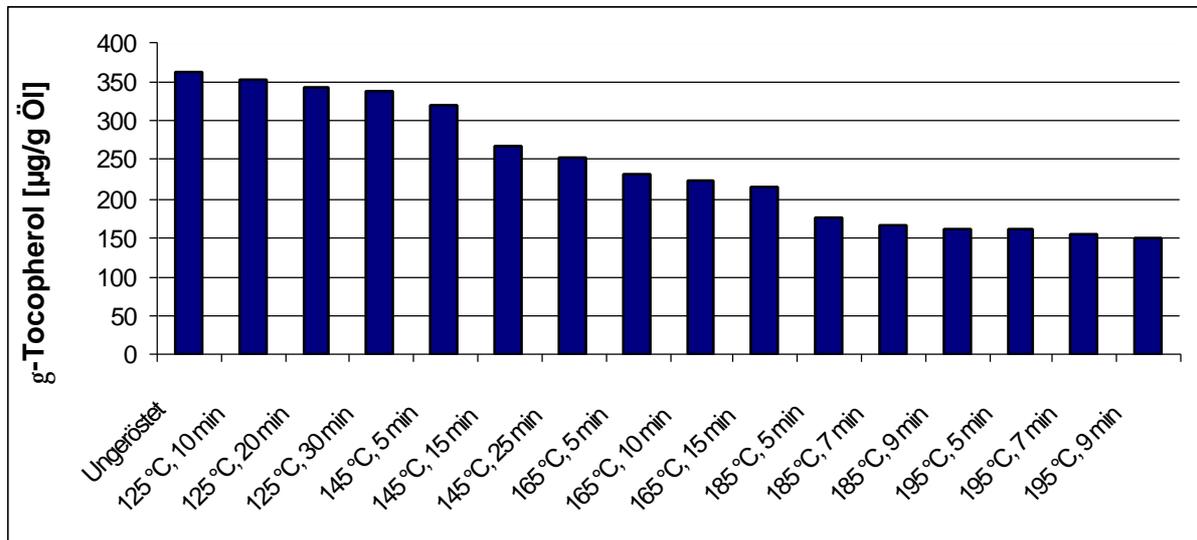


Abb. 23: Der Abbau des γ -Tocopherols bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

4.2.2.2 Röstung im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, im Probenröster und in der Mikrowelle

Wesentliche Qualitätsmerkmale des Röstproduktes sind die oxidative Stabilität und die sensorischen Eigenschaften. Dazu wurden Walnüsse bei verschiedenen Röstmethoden geröstet und anhand der genannten Qualitätsmerkmale verglichen.

Die Walnüsse W 4 wurden 15 min bei 130 °C, bei 150 °C unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster, unter Luft im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, sowie in der Mikrowelle für 6 min geröstet.

Für rohe Walnüsse wurde in den Abbildungen die Probenbezeichnung R verwendet.

Probenröster

Die Walnüsse W 4 wurden bei 130 °C und 150 °C unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster geröstet. Probenbezeichnungen, Temperaturen und Röstbedingungen sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12: Probenbezeichnungen der im Probenröster 15 min gerösteten Walnüsse W 4.

Probebezeichnung	Beschreibung
L / 130 °C	Bei 130 °C unter Luft geröstet
L / 150 °C	Bei 150 °C unter Luft geröstet
N ₂ / 130 °C	Bei 130 °C unter Stickstoff geröstet
N ₂ / 150 °C	Bei 150 °C unter Stickstoff geröstet
CO ₂ / 130 °C	Bei 130 °C unter Kohlendioxid geröstet
CO ₂ / 150 °C	Bei 150 °C unter Kohlendioxid geröstet

Trockenschrank und Vakuumtrockenschrank

Die Proben W 4 wurden 15 min im Trockenschrank bei 130 °C und bei 150 °C unter Luft geröstet (TR / 130 °C, TR / 150 °C) oder 15 min im Vakuumtrockenschrank bei 130 °C und bei 150 °C unter Luft geröstet (V / 130 °C, V / 150 °C).

Röstung in der Mikrowelle

Die Walnüsse W 4 wurden 6 min bei 600 W in der Mikrowelle geröstet (Probenbezeichnung: M / 600 W). Diese Röstzeit ergab sich als optimale Einstellung im Hinblick auf die Qualität (Geschmack und Farbe). Weniger als 6 min Röstzeit hatten keine Geschmacks- und Farbveränderungen zur Folge, eine Röstzeit von über 6 min führte zu einem verbrannten Geschmack und zu dunklem Aussehen.

4.2.2.2.1 Fettsäurezusammensetzung

Die oxidative Stabilität von Ölen ist stark von ihrer Fettsäurezusammensetzung abhängig, da mehrfach ungesättigte Fettsäuren besonders empfindlich gegen Autoxidation sind.

Es war zu untersuchen, ob die Röstmethode einen Einfluss auf die Fettsäurezusammensetzung des Nussöls hat, da die Autoxidation eines Öls u. a. stark von der Temperatur beeinflusst wird. Anhand des Gesamtfettsäurespektrums können Aufschlüsse über Veränderungen der Fettsäuren von gerösteten Nüssen im Vergleich zu unbehandelten Nüssen gezogen werden.

Für diese Bestimmung wurden nur die bei 150 °C geröstet Walnüsse untersucht.

In Tabelle 13 sind die Fettsäurezusammensetzungen der mit unterschiedlichen Methoden gerösteten Walnüsse im Vergleich zu einer ungerösteten Probe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Werte größtenteils innerhalb der in der Literatur beschriebenen Schwankungsbreiten liegen (Miraliakbari und Shahidi, 2008c).

Tab. 13: Die Fettsäurezusammensetzung der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Walnüsse (W4) aus drei Wiederholungsmessungen.

Fettsäure	R	N ₂	CO ₂	L	TR	V	M / 600 W
C6:0	0,29±0,01	0,26±0,02	0,38±0,03	0,31±0,03	0,0±0,0	0,30±0,01	0,44±0,02
C18:0	2,48±0,02	2,29±0,04	2,37±0,07	2,45±0,01	2,54±0,11	2,45±0,72	2,62±0,02
C18:1n-9	21,55±0,01	21,45±0,03	22,01±0,11	23,61±0,19	23,07±0,11	22,34±0,01	23,21±0,02
C18:2n-6	61,77±0,02	61,97±0,01	61,25±0,03	60,13±0,04	60,15±0,05	61,17±0,04	59,79±0,08
C18:3n-3	13,44±0,01	13,01±0,01	13,02±0,05	12,56±0,01	12,80±0,02	12,87±0,04	12,33±0,02
C18:3n-6	0,08±0,02	0,07±0,05	0,08±0,02	0,07±0,07	0,19±0,02	0,09±0,09	0,32±0,04
C20:0	0,0±0,0	0,01±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
C20:1n-9	0,21±0,01	0,25±0,11	0,27±0,01	0,27±0,02	0,59±0,01	0,27±0,08	0,64±0,02
C20:4n-6	0,11±0,03	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,55±0,21	0,0±0,0	0,0±0,0
C20:5	0,06±0,11	0,07±0,04	0,70±0,07	0,07±0,09	0,0±0,0	0,06±0,10	0,0±0,0
C22:0	0,06±0,05	0,06±0,06	0,0±0,0	0,08±0,05	0,0±0,0	0,06±0,07	0,15±0,04
C22:1n-9	0,28±0,03	0,30±0,01	0,36±0,05	0,33±0,02	0,0±0,0	0,28±0,01	0,48±0,05
C22:6	0,12±0,01	0,13±0,03	0,15±0,11	0,07±0,05	0,12±0,04	0,08±0,05	0,0±0,0

Die GC-Analyse des Walnussöls ergab Linolsäure als Hauptfettsäure mit 61,8 %, Ölsäure mit 21,6 % und Linolensäure mit 13,4 %. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Elmore et al. (2005) gefunden.

Da der Anteil an Linolsäure im Walnussöl relativ hoch ist, besitzen Walnüsse im Vergleich zu anderen Nussorten nur eine niedrige oxidative Stabilität (Greve et al., 1992; Jensen et al., 2001). Allerdings konnten nur nach der Röstung unter Luftzutritt (L, TR) und in der Mikrowelle (M / 600 W) geringfügige Veränderungen in der Fettsäurezusammensetzung, hauptsächlich beim Gehalt an Linol-, Linolen- und Ölsäure, nachgewiesen werden. Es zeigte sich ein geringer Verlust an Linol- bzw. Linolensäure, wobei der Abbau von Linolsäure etwas größer war als der von Linolensäure und 2,6 und 2,7 % bei der Röstung mit Luft (TR und L) und 3,2 % bei der Röstung in der Mikrowelle betrug. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Anjum et al. (2006), die nachwiesen, dass die Abnahme der Gehalte

an ungesättigten Fettsäuren bei der Mikrowellenröstung größer war als bei der konventionellen Trockenschrank-Röstung. Die Gehalte an gesättigten Fettsäuren änderten sich nicht wesentlich. Ähnliche Ergebnisse wurden von Yoshida et al. (2001) gefunden. Hassanein et al. (2003) berichteten, dass die thermische Behandlung die Qualität der Nüsse verschlechtert. Yoshida und Mitarbeiter (Yoshida et al., 1995; Yoshida et al., 1996) haben eine Abnahme des Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren der Sojabohnen bei der Mikrowellenröstung gefunden. Der Abbau an C18:2 n-6 verlief parallel zur Zunahme des Ölsäure-Gehalts. Anjum et al. (2006) haben ähnliche Ergebnisse für Sonnenblumenkerne gefunden. In der Walnussprobe, die unter Luftzutritt im Röster geröstet wurde, betrug die Zunahme des Ölsäure-Gehalts 8,7 % und bei der Mikrowellenröstung 7,2 %. Trans-Fettsäuren konnten bei diesem Versuch nicht nachgewiesen werden.

4.2.2.2 Bestimmung der Peroxidzahl

Die Peroxidzahl ermöglicht eine Aussage über den peroxidisch gebundenen Sauerstoff in Fetten und damit über den beginnenden Fettverderb.

In Abbildung 24 wird für Walnüsse die Veränderung der Menge des peroxidisch gebundenen Sauerstoffs während der Röstung, ausgedrückt als meq O₂/kg Öl, dargestellt.

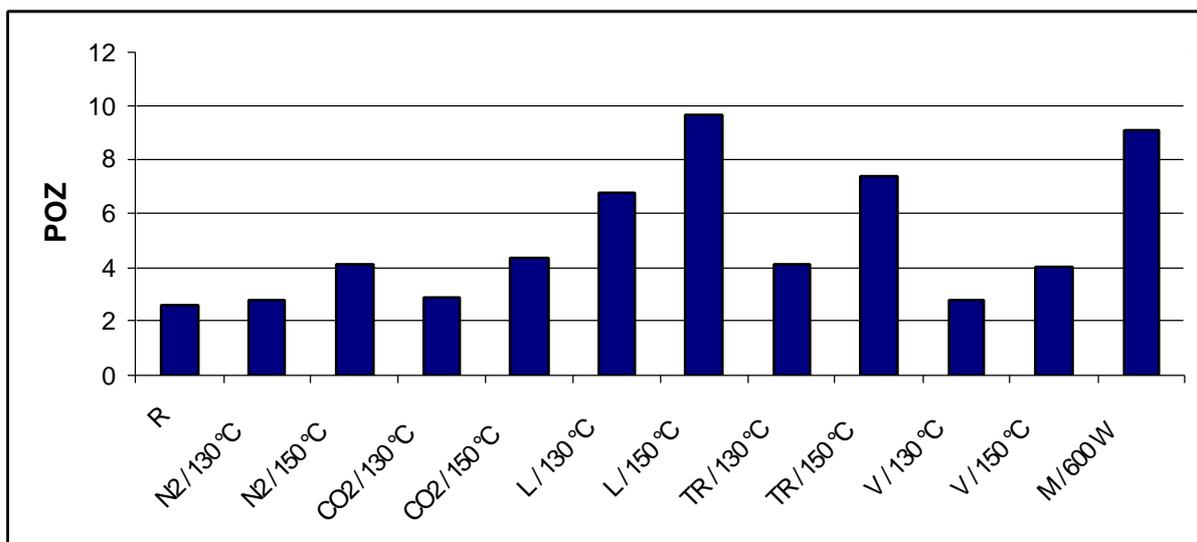


Abb. 24: Veränderung der Peroxidzahlen bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen (W4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.

Die Erhöhung der Peroxidzahl im Vergleich zur ungerösteten Probe war bei den im Probenröster gerösteten Nüssen größer als bei den im Trockenschrank gerösteten Nüssen. Sie stieg von 2,6 meq O₂/kg Öl auf 6,8 meq O₂/kg Öl bei 130 °C Rösttemperatur und auf 9,7 meq O₂/kg Öl bei einer weiteren Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C. Die Veränderungen der POZ der im Trockenschrank gerösteten Nüsse zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit, allerdings steigen sie nicht so stark an wie bei der Röstung im Probenröster.

Bei der Röstung unter inerten Bedingungen (N₂ bzw. CO₂-Atmosphäre) bzw. im Vakuum (Vakuumtrockenschrank) wurden bei der niedrigeren Rösttemperatur kaum Veränderungen der POZ im Vergleich zu der ungerösteten Probe festgestellt. Erst nach Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C konnte bei allen drei Verfahren ähnlich eine etwa 37,4 %ige Erhöhung der POZ nachgewiesen werden.

Die Röstung in der Mikrowelle resultiert ebenfalls in einer starken Erhöhung der POZ auf 9,1 meq O₂/kg Öl, die in etwa mit den Ergebnissen der Röstung im Probenröster bei 150 °C vergleichbar ist. Aus messtechnischen Gründen kann allerdings für die Mikrowellenröstung keine Rösttemperatur angegeben werden.

Für Sonnenblumenkerne wurden schon nach 6minütiger Röstung in der Mikrowelle signifikante Veränderungen in POZ gefunden (Anjum et al., 2006).

Durch eine Röstung unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre oder im Vakuum wird der vorhandene, für die Bildung von Peroxiden verantwortliche Sauerstoff limitiert. Die so gerösteten Nüsse besitzen aus diesem Grund geringere Peroxidwerte und sind damit oxidativ stabiler als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten. Die Unterschiede in den POZ der beiden unter Luftzutritt gerösteten Chargen (Probenröster und Trockenschrank) sollte sich ebenfalls über eine Limitierung des vorhandenen Sauerstoffs erklären lassen. Während im Probenröster die Nüsse ständig umgewirbelt werden und so der Sauerstoff ungehindert reagieren kann, begrenzt im Trockenschrank wahrscheinlich die statische Schichtung der Nüsse den Sauerstoffzutritt. Die in den Nüssen nachgewiesene hohe POZ nach Mikrowellen-Röstung kann zum einen ebenfalls durch den freien Sauerstoffzutritt bei der Behandlung erklärt werden. Andererseits wird wahrscheinlich durch die Einwirkung der Mikrowellenstrahlung die Struktur der Fettzellen stark zerstört und somit die Oxidation der Fette erleichtert. Damit wird möglicherweise auch bei niedrigen Rösttemperaturen die oxidative Stabilität stark herabgesetzt und der Fettverderb

beschleunigt. Allerdings liegen die Peroxidwerte für die mit Mikrowelle gerösteten Nüsse immer noch im Bereich der mit dem Probenröster bei 150 °C gerösteten Nüsse.

4.2.2.2.3 Bestimmung der UV-Absorption

Als weiterer Qualitätsparameter für eine Fettveränderung durch Röstung der Walnüsse wurde die UV-Absorption der Dienbande der Fettsäurehydroperoxide herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt.

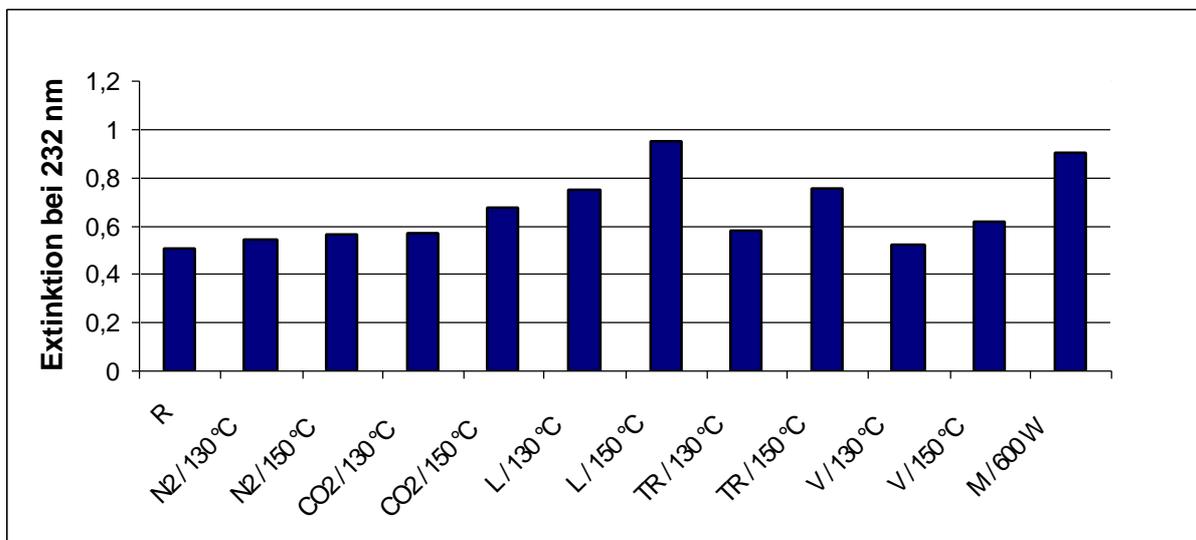


Abb. 25: Veränderung des Gehaltes an Dienegehalt von nach verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen (W4).

Bei den unter Luftzutritt gerösteten Proben (L und TR) nimmt schon bei 130 °C Rösttemperatur die Dienabsorption und damit die Anzahl der im Verlauf der Fettoxidation gebildeten kumulierten Doppelbindungen bedeutend zu und steigt mit Erhöhung der Rösttemperatur weiter an was gut mit den Veränderungen in der POZ übereinstimmt.

Bei den unter Luftausschluss gerösteten Proben zeigen die in CO₂-Atmosphäre behandelten Walnüsse die schlechtesten (höchsten) Werte, die N₂-Atmosphäre erwies sich am effektivsten bei Schutz des Fettes vor Oxidation.

Durch die Röstung in der Mikrowelle (M / 600 W) nimmt der Dienegehalt in den Proben ebenfalls stark zu. In der Literatur finden sich ähnliche Ergebnisse für Sonnenblumenkerne (Anjum et al., 2006) und Erdnüsse (Megahad, 2001). Im Gegensatz dazu hat

Yoshida et al. (2000) für Sojabohnen gezeigt, dass die Röstung zu einer signifikanten Abnahme des Dienegehalts führt.

4.2.2.2.4 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Anisidinzahl (Anz) stellt eine sehr sensible Methode für den Nachweis eines fortgeschrittenen Fettverderbs dar. Mit Hilfe der AnZ werden die Endprodukte der Fettoxidation, z. B. sensorisch aktive Alkenale, quantifiziert.

Die Abbildung 26 zeigte die durch Röstung hervorgerufenen Veränderungen in der AnZ von Walnüssen. In ihrer Tendenz entsprechen sie dem für schon für die POZ und die Dienabsorption nachgewiesenen Anstieg mit steigender Rösttemperatur, was nicht überraschend ist, da diese Werte in einem engen Zusammenhang stehen.

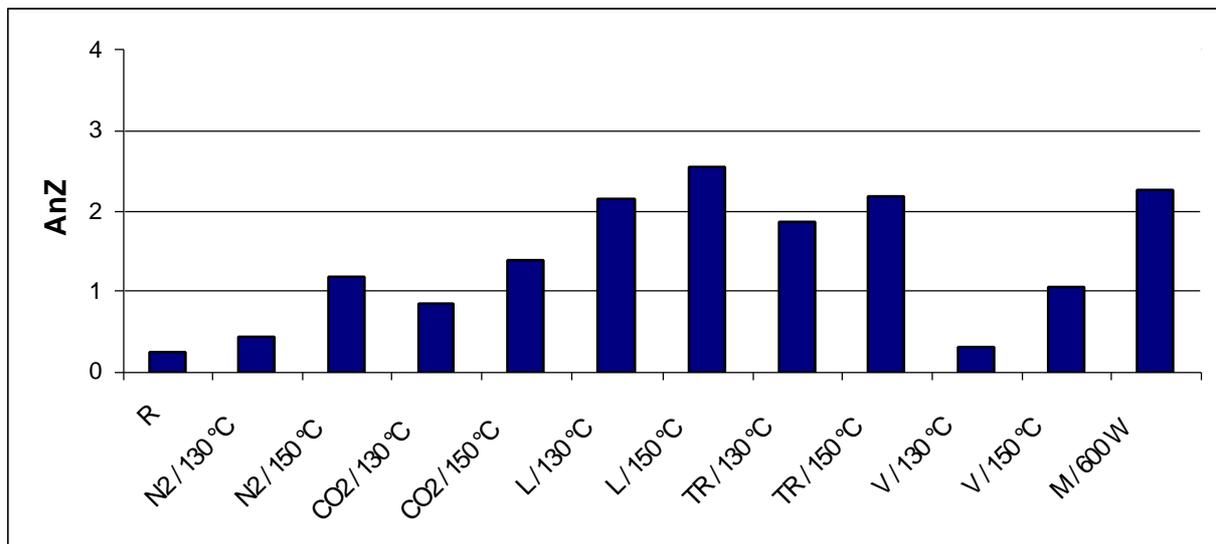


Abb. 26: Veränderung der Anisidinzahl bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen (W4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.

Bei den beiden Röstungen unter Luftzutritt steigt die Anz schon bei einer Rösttemperatur von 130 °C auf fast das Zehnfache an im Vergleich zur POZ, die sich nur etwas mehr als verdoppelt. Der Anstieg bei einer weiteren Erhöhung der Rösttemperatur fällt bei der AnZ dann nur noch gering aus.

Ein Einfluss des Luftsauerstoffs bei der Röstung ist auch an der Veränderung der AnZ zu erkennen. Für die Nüsse die unter N₂ oder CO₂ bzw. im Vakuum geröstet wurden, fallen die AnZ geringer aus als bei denen, die unter Luftzutritt geröstet wurden.

Allerdings scheint der Temperatureinfluss stärker zu sein als bei der POZ beobachtet und es kann eine Abstufung in der Effektivität des Sauerstoffausschlusses beobachtet werden. In den Nüssen, die unter Vakuum geröstet wurden, ist der Fettverderb am geringsten, die CO₂-Atmosphäre hat dagegen die geringste Schutzwirkung, was sich an der vergleichsweise höheren AnZ nachweisen lässt. Die AnZ der in der Mikrowelle gerösteten Nüsse liegen ebenfalls wieder im Bereich der im Probenröster gerösteten.

4.2.2.2.5 Flüchtige Verbindungen

Die bei der Autoxidation primär entstehenden Hydroperoxide sind geruch- und geschmacklos und haben keinen Einfluss auf die sensorische Qualität der Öle bzw. Fette. Diese ändert sich erst, wenn die Hydroperoxide zersetzt werden. Dabei entstehen aromaintensive flüchtige Verbindungen, meist Aldehyde unterschiedlicher Kettenlänge. Aus Ölsäure entstehen hauptsächlich Aldehyde mit 8 oder 9 C-Atomen (Octanal, Nonanal), aus Linolsäure Aldehyde mit 5 bis 10 C-Atomen, die teilweise ungesättigt sind (z. B. Hexanal, 2-cis-4-trans-Octenal). Aus α -Linolensäure entstehen vor allem ungesättigte Aldehyde (z. B. 2-trans-4-cis-Heptadienal), die z. T. einen besonders intensiven Geruch aufweisen. Der leichte Verderb α -Linolensäure-reicher Produkte ist folglich nicht nur durch die geringe Oxidationsstabilität dieser Fettsäure, sondern auch auf die schon in Spuren wahrnehmbaren flüchtigen Aldehyde zurückzuführen (Ludikhuyze et al., 1996). In den ungerösteten Walnussproben wurden Hexanal, 1-Penten-3-ol und (Z)-2-Heptenal nachgewiesen. Die Konzentration betrug bei Hexanal, 1-Penten-3-ol und (Z)-2-Heptenal: 0,44, 0,23, und 0,05 mg/kg Öl.

Nach der Röstung war das Spektrum an flüchtigen Verbindungen bedeutend breiter, was auch nach den schon diskutierten Werten für POZ, AnZ und Dien-Absorption zu erwarten war. Neben Aldehyde wurden in den gerösteten Walnussproben auch Alkenale, Furan, 2,4-Dienale, Alkohole und Ketone gefunden. Den größten Anteil an der Gesamtmenge gebildeter flüchtiger Verbindungen hat Hexanal, gefolgt von (Z)-2-Heptenal. Die Konzentration des Hexanals lag abhängig von den Röstbedingungen zwischen 0,96 und 4,21 mg/kg Öl. Die Konzentration des (Z)-2-Heptenal war geringer und zwar zwischen 0,45 und 3,73 mg/kg Öl.

Bezüglich der Bildung von flüchtigen Fettabbauprodukten unterscheidet sich die Röstung unter Luftzutritt wiederum (stark) von den Methoden ohne Sauerstoffzufuhr (siehe Tab. 14). Die geringsten Veränderungen in Menge und Produktspektrum der

flüchtigen Verbindungen wurden bei der Röstung in N₂-Atmosphäre nachgewiesen. Auch die Röstung im Vakuumtrockenschrank ruft nur geringfügige Änderung im Vergleich zur ungerösteten Probe hervor. Da Aldehyde und Ketone einen wichtigen Beitrag zum ungerösteten Walnussaroma leisten (Clark und Nursten 1976, 1977), ist nur eine geringe sensorische Akzeptanz der unter N₂ gerösteten Nüsse zu erwarten. Die Luft-Röstung war die Methode, die die Konzentration der flüchtigen Verbindungen am stärksten beeinflusste, besonders Hexanal. Hexanal wurde in der größten Menge bei dieser Methode gefunden (4,21 mg/kg Öl).

Tab. 14: Die flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Walnüsse (W4).

Retentionszeit (min)	Verbindungen	Walnuss						
		R	N ₂	CO ₂	L	TR	V	M / 600 W
9,17	1Penten-3-ol	0,05±0,01	0,07±0,05	0,59±0,08	1,41±0,06	0,0±0,0	0,53±0,02	0,0±0,0
9,61	Pentanal	0,0±0,0	0,07±0,03	0,0±0,0	1,33±0,14	0,89±0,05	0,45±0,02	0,56±0,06
13,16	Hexanal	0,44±0,1	0,96±0,21	2,12±0,06	4,21±0,02	3,64±0,04	1,27±0,05	2,47±0,07
15,16	(E)-2-Hexenal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,19±0,01	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
16,57	Heptanal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,33±0,02	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
18,58	(Z)-2-Heptenal	0,23±0,06	0,45±0,01	2,54±0,07	3,73±0,04	3,01±0,03	1,74±0,02	2,35±0,05
19,01	1-Octen-3-ol	0,0±0,0	0,08±0,03	0,58±0,01	2,31±0,06	1,07±0,02	0,50±0,03	0,59±0,08
19,22	2-Pentylfuran	0,0±0,0	0,04±0,1	0,30±0,06	1,21±0,05	0,88±0,07	0,22±0,04	0,24±0,03
19,93	(E,E)-2,4-Heptadienal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,37±0,02	0,86±0,03	0,0±0,0	0,26±0,11	0,0±0,0
21,69	(E)-2-Octenal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	2,39±0,02	0,80±0,05	0,0±0,0	0,0±0,0
22,85	Nonanal	0,0±0,0	0,05±0,07	0,24±0,03	1,02±0,09	0,75±0,01	0,0±0,0	0,29±0,06
29,69	2-Undecenal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,69±0,08	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
28,88	(E,E)-2,4-Decadienal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,05±0,03	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
30,02	2-Cyclohexen-1-one	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,18±0,01	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0

Crowe et al. (2003) haben festgestellt, dass die Konzentration an Hexanal sich erhöhte, wenn die sensorische Qualität der Walnüsse sich verschlechterte und könnte ein wichtiger Marker für die Verschlechterung des Geschmacks der Walnüsse sein. Jensen et al. (2001) berichten, dass der Hexanal-Gehalt positiv korreliert mit bitterem und ranzigem Geschmack und negativ korreliert mit süßem und nussigem Geschmack.

Hingegen macht sich bei der Röstung in CO₂-Atmosphäre die Veränderung der Konzentration der flüchtigen Verbindungen viel deutlicher bemerkbar.

Die Röstung in der Mikrowelle und CO₂-Röstung weisen einen ähnlichen Einfluss auf die Bildung flüchtiger Verbindungen auf. Nur die Menge an gebildetem Hexanal war bei den in der Mikrowelle gerösteten Nüssen (2,47 mg/kg Öl) leicht höher als bei CO₂-Röstung (2,12 mg/kg Öl).

4.2.2.2.6 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Tocopherole sind antioxidativ wirksame Verbindungen. Bei Nüssen sinkt aber ihre Konzentration während der Röstung in Abhängigkeit von den Röstparametern. Die Abnahme des Tocopherolgehalts kann als Hinweis für den Oxidationsgrad der gerösteten Nüsse dienen (Rieblinger, 2000 I, II).

Wyatt et al. (1998) haben berichtet, dass die Verarbeitung von Lebensmitteln, wie Kochen, zu einem Verlust an α - und γ -Tocopherol führt (bei α -Tocopherol mehr als bei γ -Tocopherol).

Bei den untersuchten Walnüssen konnte als Haupttocopherol γ -Tocopherol nachgewiesen werden. Die Veränderung des Gehalts an γ -Tocopherol bei der Röstung von Walnüssen ist in Abbildung 27 dargestellt.

Aus der konventionellen Röstung in Gegenwart von Luft resultiert genauso wie bei Röstung im Trockenschrank eine Abnahme des Tocopherols, die durch Erhöhung der Rösttemperatur noch verstärkt wird. Bei der Mikrowellenröstung ist ebenfalls ein Abbau um ca. 21 % zu beobachten. Im Vergleich zu den anderen angewendeten Verfahren ist es diese Methode, die den Abbau des Tocopherols am stärksten beeinflusst.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Mikrowellenröstung zu einer thermischen Oxidation von Tocopherol führte (Anjum et al., 2006). Yoshida et al. (2002) haben gefunden, dass keine signifikante Veränderung des Tocopherolgehalts des Sonnenblumenöls bei einer Röstzeit von 6 min in der Mikrowelle aufzuweisen ist.

Am geringsten wird das in den Nüssen enthaltene Tocopherol bei Röstung im Vakuum abgebaut. Der Einfluss der Rösttemperatur ist nur minimal. Sowohl die Röstung in einer N₂- als auch in einer CO₂-Atmosphäre scheinen sich günstig auf den Tocopherolabbau während der Röstung auszuwirken. Es wird weniger Tocopherol abgebaut als bei der Röstung unter Luft, bei CO₂, allerdings mehr als unter N₂-Atmosphäre.

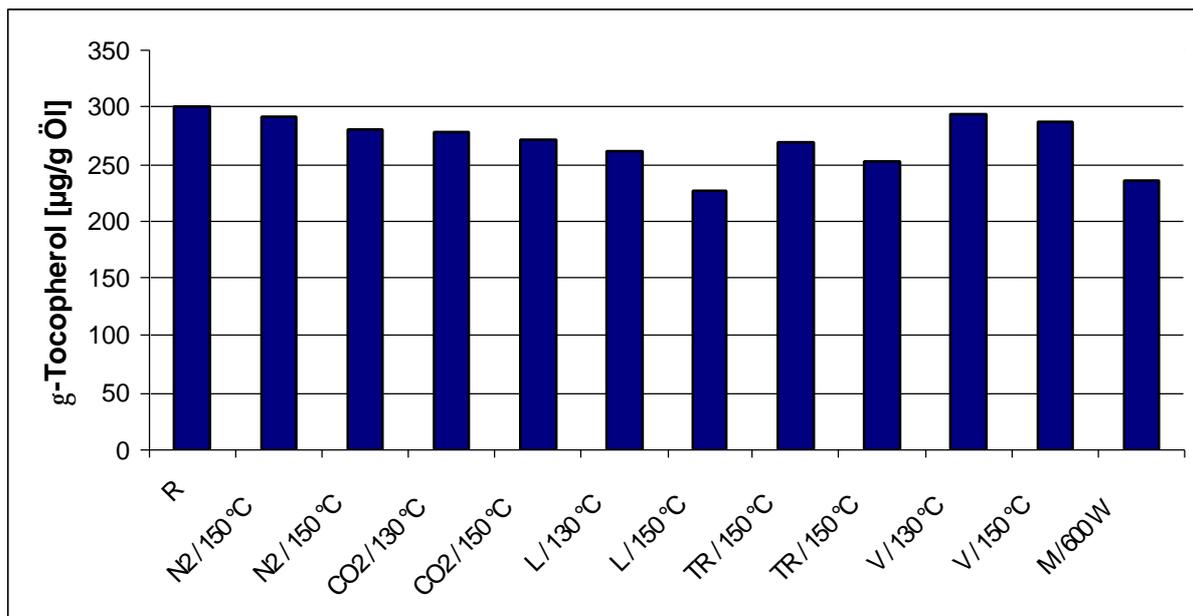


Abb. 27: Veränderung der Menge des in Walnüssen (W4) enthaltenen γ -Tocopherols durch Röstung.

4.2.2.2.7 Bestimmung der antioxidativen Aktivität der Walnüsse

Durch das Rösten finden in den Nüssen neben den schon oben beschriebenen Veränderungen der Fettinhaltsstoffe auch Veränderungen in Bezug auf ihre nachweisbare antioxidative Aktivität statt. Durch Abbau bzw. Verbrauch von endogenen Antioxidantien und/oder durch Bildung von neuen antioxidativ wirksamen Komponenten im Zuge der Maillard-Reaktion mit höherer oder auch niedrigerer Aktivität ist das Ergebnis nur schwer vorhersehbar (Makris und Rossiter, 2001).

Der Einfluss der verschiedenen Röstbedingungen auf die antioxidative Aktivität von Walnüssen wurde exemplarisch mit Hilfe der ESR-Spektroskopie unter Verwendung eines stabilisierten Radikals untersucht. Das verwendete stabilisierte Radikal Galvinoxyl wird umso stärker bzw. schneller abgebaut, je höher die antioxidative Aktivität der Nüsse ist.

Der Abbau des Galvinoxylradikals durch bei 150 °C mit verschiedenen Methoden gerösteten Walnüssen ist in Abbildung 28 im Vergleich zur ungerösteten Probe dargestellt.

Die sich für alle untersuchten Proben ergebenden ähnlichen Kurvenverläufe lassen den Schluss zu, dass der Abbau des stabilisierten Radikals in allen Proben nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft. Die unbehandelten Nüsse besitzen ganz eindeutig die höchste antioxidative Aktivität gegenüber dem Galvinoxylradikal. Nach 20 min sind ca. 45 % des eingesetzten Radikals abgefangen worden. Das kann durch die relativ große Menge an endogenen Antioxidantien, die in frischen Nüssen vorhanden sind, erklärt werden (siehe Abb. 28). Arranz et al. (2008a) berichteten, dass die Walnüsse eine niedrigere antioxidative Aktivität als andere Nusssorten wie Erdnüsse und Pistazien haben.

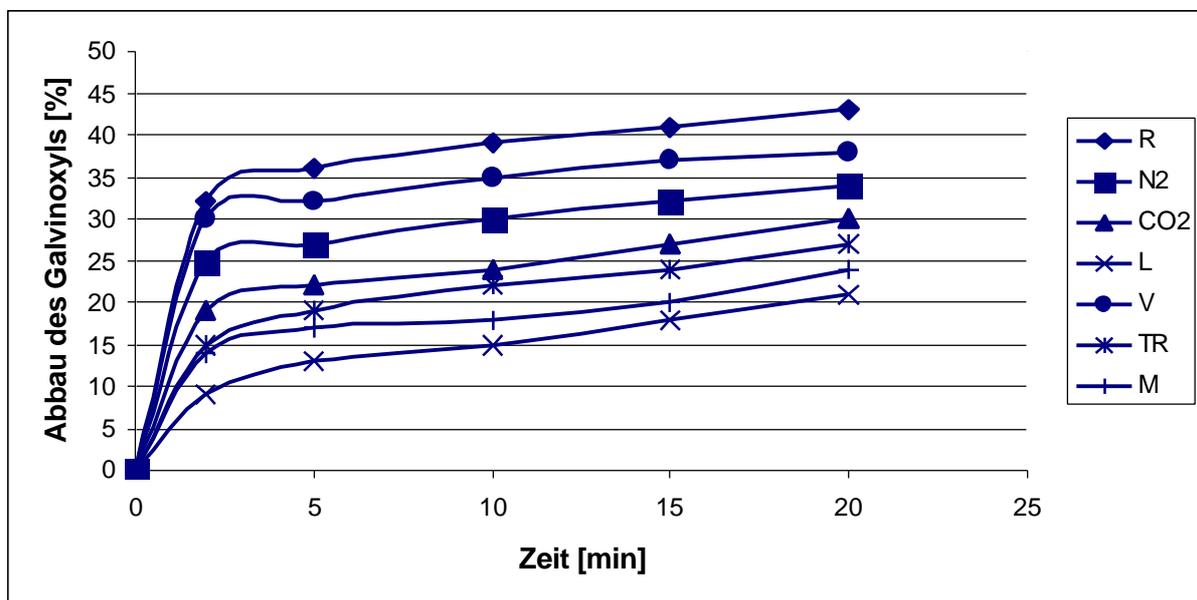


Abb. 28: Abbau des Galvinoxylradikals in Prozent durch verschieden geröstete Walnüsse (W4) bei 150 °C.

Die verschiedenen Röstungen führten in allen untersuchten Nüssen zu einer Verringerung ihrer antioxidativen Wirksamkeit. Dabei können die Röstmethoden anhand ihres Einflusses auf die antioxidative Aktivität grob in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Röstverfahren im Vakuum und unter N₂-Atmosphäre führen nur zu einer Verringerung von bis zu 20 %, wohingegen der Abfall als Ergebnis der Mikrowellenröstung bzw. der Röstung in Gegenwart von Luft mit 45 – 55 % bedeutend größer ausfällt. Die Röstung in CO₂-Atmosphäre lässt sich wiederum nicht eindeutig zuordnen.

Die in der Mikrowelle gerösteten Nüsse zeigen als Besonderheit einen relativ schnellen Abbau des Galvinoxylradikals im Vergleich zu den konventionell gerösteten Nüssen.

Ein Vergleich der Ergebnisse des Galvinoxyl-Abbaus mit den für den Tocopherolgehalt verschieden gerösteter Nüsse erhaltenen Werten zeigt nur eine tendenzielle Übereinstimmung. Auch bei der unter Luftzufuhr behandelten Probe sinkt die ursprüngliche Menge an Tocopherol durch die Röstung nicht so stark ab, dass die 50%ige Reduzierung der antioxidativen Aktivität zu erklären wäre. Es ist anzunehmen, dass auch die Peroxidradikale aus dem Fettverderb mit Galvinoxylradikalen reagieren und so das Ergebnis beeinflussen. Damit könnte die in Abb. 28 gezeigte Abstufung in der antioxidativen Aktivität der unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Nüsse besser erklärt werden als nur mit den Werten für den Tocopherolgehalt.

Während des Röstens wird der Anteil von natürlichen Antioxidantien wie Tocopherolen und Polyphenolen reduziert, jedoch gleichzeitig werden antioxidant aktive Melanoidine durch die Maillard-Reaktion gebildet (Cämmerer und Kroh, 2008). Maillard-Reaktionsprodukte, die beim Erhitzen entstehen, können einen positiven Einfluss auf den Röstprozess haben. Die antioxidativen Eigenschaften der Maillard-Reaktionsprodukte, besonders Melanoidine, können die oxidative Stabilität der Nüsse verbessern (Manzocco et al., 2001; Rizzi, 2003; Cämmerer und Kroh, 2008).

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Veränderung der antioxidativen Aktivität durch die Röstung und der Entstehung von antioxidativ wirksamen Maillard-Reaktionsprodukten nachzuweisen, wurde die Bildung von α -Dicarbonylverbindungen als Zwischenstufen der Reaktion bestimmt.

In den verschieden gerösteten Walnüssen konnten nur geringe Konzentrationen an α -Dicarbonylverbindungen nachgewiesen werden. Ähnlich geringe Mengen von ca. 4 $\mu\text{g/g}$ Nuss entstanden durch die Röstung unter Luft bzw. unter N_2 , wohingegen in den in der Mikrowelle gerösteten Nüssen kaum (ca. 1 $\mu\text{g/g}$ Nuss) und in den unter CO_2 gerösteten Nüssen keine α -Dicarbonyle nachgewiesen werden konnten.

Die geringen Mengen an gebildeten Dicarbonylen bei der Mikrowellenröstung im Vergleich zu der normalen Röstung unter Luftzutritt sollten auf die kurzen Röstzeiten zurückzuführen sein, da die Bildung von Maillard-Reaktionsprodukten bekanntermaßen mit der Reaktionszeit ansteigt.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen zu den Fett-Kennzahlen (siehe Kap. 4.2.2.3.2, 4.2.2.3.3, und 4.2.2.3.4) lässt sich allerdings schlussfolgern, dass die unter N₂ gerösteten Walnüsse eine höhere oxidative Stabilität als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten besitzen sollten.

Nach der Röstung unter N₂ ist eine höhere Menge des endogenen Antioxidanz Tocopherol nachweisbar als nach der Röstung unter Luftzutritt (Kap. 4.2.2.3.6).

Die geringen Mengen an gebildeten Dicarbonylen bei der Mikrowellenröstung im Vergleich zu der normalen Röstung unter Luftzutritt sollten auf die kurzen Röstzeiten zurückzuführen sein, da die Bildung von Maillard-Reaktionsprodukten bekanntermaßen mit der Reaktionszeit ansteigt.

Aufgrund der Vielzahl der Einflüsse bzw. des komplexen Mechanismus ist keine einfache Korrelation zwischen der Menge an gebildeten Intermediaten der Maillard-Reaktion und der oxidativen Stabilität der Nüsse während der Lagerung zu erwarten.

4.2.2.2.8 Sensorik

Es wurde eine sensorische Analyse der bei 130 °C und bei 150 °C gerösteten Walnüsse durchgeführt. Die sensorischen Tests wurden mit einem ungeschulten Panel durchgeführt. Es wurden geröstete Nüsse im Vergleich zu ungerösteten sensorisch getestet. Die Bewertungskriterien sind im Anhang E2 ausführlich dargestellt.

Aussehen:

In Bezug auf das Aussehen waren bei beiden Rösttemperaturen nach der Röstung im Trockenschrank (Vakuum und Normalbedingungen) keine großen Veränderungen im Vergleich zu den unbehandelten Nüssen erkennbar. Das beste Aussehen wurde bei Trockenschrank-Röstung festgestellt.

Im Röster stehen die Proben in ständigem Kontakt mit dessen Schaufeln. Daraus resultierte eine starke Verschlechterung im Aussehen besonders auf Grund der weichen Struktur der Walnüsse (Bildung von Abrieb). Dies gilt für alle Methoden, für die der Röster eingesetzt wurde („Stickstoff“, „CO₂“ und „Luft“).

Nach der Mikrowellen-Röstung war die Probe besonders hinsichtlich der Farbe inhomogen, einige Nüsse waren dunkler, andere viel blasser als der Durchschnitt. Hier muss allerdings angenommen werden, dass das durch eine unausgereifte Methodik verursacht wurde.

Geschmack:

Die sensorische Geschmacksprüfung ergab ähnliche Ergebnisse für die mit den Methoden „Mikrowelle“, „Trockenschrank“ und „Luft“ gerösteten Nüsse. Im Vergleich zu den bei 130 °C gerösteten Proben wurde der beste Geschmack mit der Mikrowelle erreicht. Bei der höheren Rösttemperatur von 150 °C zeigten die nach der „Trockenschrank-Methode“ gerösteten Nüsse den besten Geschmack im Vergleich zu den mit anderen Methoden gerösteten Proben, gefolgt von den Nüssen aus der „Luft-Röstung“.

Behera et al. (2004) haben gefunden, dass bei der Röstung in der Mikrowelle der Geschmack von (in diesem speziellen Fall) Kreuzkümmelsamen besser als bei konventionell gerösteten Proben war.

Die mit den Methoden „N₂“, „CO₂“ und „Vakuum“ gerösteten Nüsse erhielten schlechtere Noten. Der schlechteste Geschmack wurde bei CO₂-Röstung erhalten. Mögliche Ursache hierfür könnte der saure Einfluss des Kohlendioxids sein, der zu einer partiellen Hydrolyse des Nussfettes geführt haben könnte, was allerdings nicht weiter verfolgt und nachgewiesen wurde.

Textur:

Der Röstprozess führte zu einer Verbesserung der Textur. Wie die Tabelle E2.c zeigt (siehe Anhang E2), lagen die Nüsse aus der Röstung in der Mikrowelle im Durchschnitt bei einer Note von 7, nach Röstung bei 130 °C im Trockenschrank und mit Luft bei 6. Nach Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C erzielten die Nüsse aus der Luft- und der Trockenschrank-Röstung die beste Textur. Am schlechtesten schnitten mit der Note 4,5 bei beiden Rösttemperaturen die Nüsse aus der CO₂-Röstung ab.

Die Vakuum-Röstung hatte keinen Einfluss auf die Textur der Nüsse, sie erhielten die gleichen Ergebnisse wie die unbehandelten Proben.

Akzeptanz:

Im Vergleich der unterschiedlichen Röstmethoden erhielten die in der Mikrowelle, im Röster in Gegenwart von Luft und im Trockenschrank gerösteten Nüsse die besten Bewertungen. Sensorisch stellten sich die Röstungen mit Stickstoff und mit CO₂ als die Methoden mit den schlechtesten Ergebnissen heraus. Sogar im Vergleich mit den

ungerösteten Proben erzielten sie hinsichtlich der Akzeptanz schlechtere Werte. Eine starke Verschlechterung im Aussehen auf Grund der weichen Struktur der Walnüsse, die in ständigem Kontakt mit Schaufeln waren, der schlechte Geschmack aufgrund der Hydrolyse (unter CO₂-Röstung) sowie die schlechte Textur bei beiden Röstmethoden (unter N₂-und CO₂-Röstung) könnte der Grund sein für die schlechte sensorische Bewertung der Proben, die unter beiden Methoden geröstet wurden.

4.2.3 Lagerung der traditionell gerösteten Walnüsse bei 20 und 60 °C

Die Lagerungsbedingungen haben Einfluss auf die Qualität der Nüsse und ihre Haltbarkeit. Der entscheidende Faktor dabei ist die Begrenzung des Sauerstoffzutritts. Die Walnussproben wurden dazu unter Vakuum und unter Luft gelagert, um den Einfluss der Anwesenheit von Sauerstoff und damit die oxidative Stabilität der Nüsse für diese beiden Lagerungsbedingungen zu untersuchen.

Die Walnüsse W 2 und W 2 a wurden unter Vakuum und unter Luft gelagert. Sie wurden sowohl 14 Wochen bei 60 °C gelagert und alle 2 Wochen analysiert als auch 9 Monate bei 20 °C gelagert und alle 3 Monate analysiert.

Probenbezeichnungen und Röstbedingungen sind in Tab. 15 aufgeführt.

Tab. 15: Probenbezeichnungen der rohen und traditionell gerösteten, gelagerten Walnüsse.

Probenbezeichnungen	Beschreibung
RV	roh, gelagert unter Vakuum
RL	roh, gelagert unter Luft
GV	geröstet, gelagert unter Vakuum
GL	geröstet, gelagert unter Luft

4.2.3.1 Lagerung der traditionell gerösteten Nüsse bei 60 °C

Der Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Nüsse bei 60 °C und einer Lagerungsdauer von 14 Wochen wurde untersucht.

4.2.3.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Die Peroxidzahl (POZ) ist eine klassische Methode zur Quantifizierung der oxidativen Ranzigkeit und Qualität in Walnüssen (Rockland et al. 1961; Mate et al., 1996). In Abbildung 29 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei unbehandelten Walnüssen im Vergleich zu traditionell bei 140 °C gerösteten Walnüssen und während der Lagerung unter Vakuum und Luft bei jeweils 60 °C dargestellt.

Die Peroxidzahl der unbehandelten Probe betrug 1,3 meq O₂/kg Öl, stieg aber nach der Röstung an und betrug dann 7,7 meq O₂/kg Öl. Die Anstiegsrate der Peroxidzahl bei gerösteten Proben war bei beiden Lagerungsmethoden (GV, GL) signifikant sehr viel höher als bei ungerösteten Proben (RV, RL). Die Röstung führte zu einer niedrigen oxidativen Stabilität aufgrund des Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren.

Die Peroxidzahl der Luft gelagerten, gerösteten Proben (GL) stieg während der Lagerung sehr stark an und betrug nach der zehnten Lagerungswoche im Maximum 178,8 meq O₂/kg Öl, während bei Vakuum gelagerten, gerösteten Proben (GV) die Peroxidzahl 75,6 meq O₂/kg Öl in gleicher Zeit erreichte.

Unter Vakuum-Lagerung zeigte sich nach zwei Wochen bei den gerösteten Proben (GV) mit 13,7 meq O₂/kg Öl eine geringere Oxidation des Öls als unter Luft-Lagerung (18,3 meq O₂/kg Öl). Beide Lagerungsmethoden waren aber mit Peroxidzahlen über dem Grenzwert von 10 meq O₂/kg Öl nicht akzeptabel.

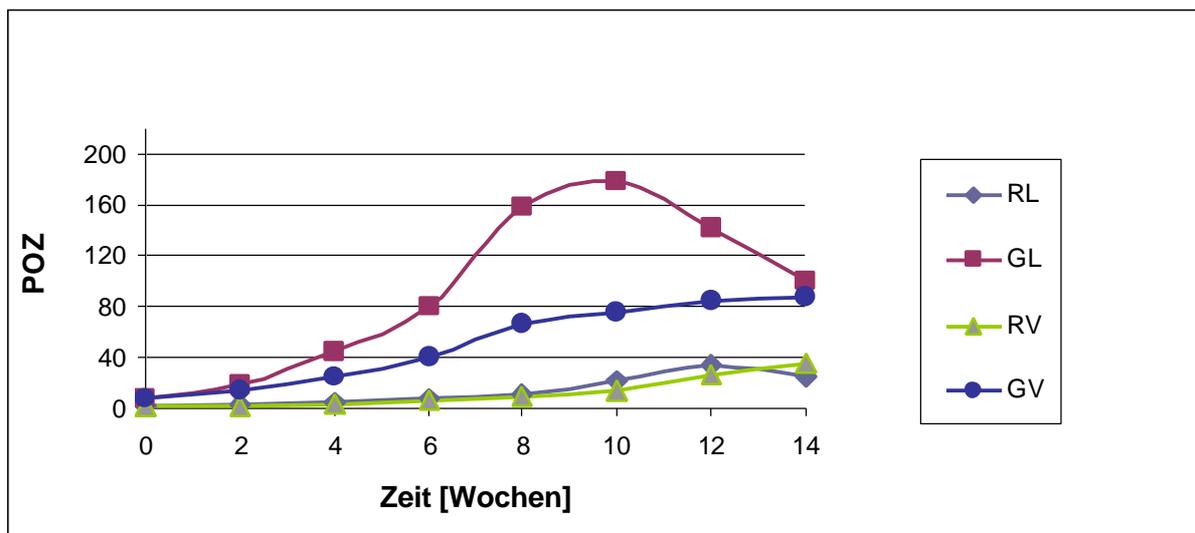


Abb. 29: Veränderung der Peroxidzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.

Bei ungerösteten Walnüssen gab es nur geringe Unterschiede in der Peroxidzahl bei beiden Lagerungsmethoden. In beiden Fällen zeigte sich auch ein ähnliches Verhalten gegen Oxidation bis zur achten Woche, die Peroxidzahl betrug 9,3 meq O₂/kg Öl bei Vakuum-Lagerung (RV) und 10,2 meq O₂/kg Öl bei Luft-Lagerung (RL). Dies zeigt, dass Vakuum-Verpackung keinen größeren Einfluss auf die Oxidation ungerösteter Walnüsse während der Lagerung bei 60 °C hatte.

4.2.3.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Oxidation ungesättigter Fettsäuren ist mit der Zunahme konjugierter Diene verbunden, die über ihre UV-Absorption quantifiziert werden können. Hardon und Zürcher (1966) berichteten, dass die UV-Absorptionszunahme von konjugierten Dienen proportional zur Zunahme an gebundenem Sauerstoff und an Peroxiden während der Frühstadien des Fettverderbs ist. Während der Fettoxidation entstehen durch intramolekulare Verschiebung von Doppelbindungen konjugierte Trienfettsäuren.

Die Veränderungen der Absorption bei 232 und 270 nm sind Folge der Entstehung von primären und sekundären Oxidationsprodukten. Dies ist für ungeröstete und geröstete Walnüsse bei beiden Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) in den Abbildungen 30 und 31 dargestellt.

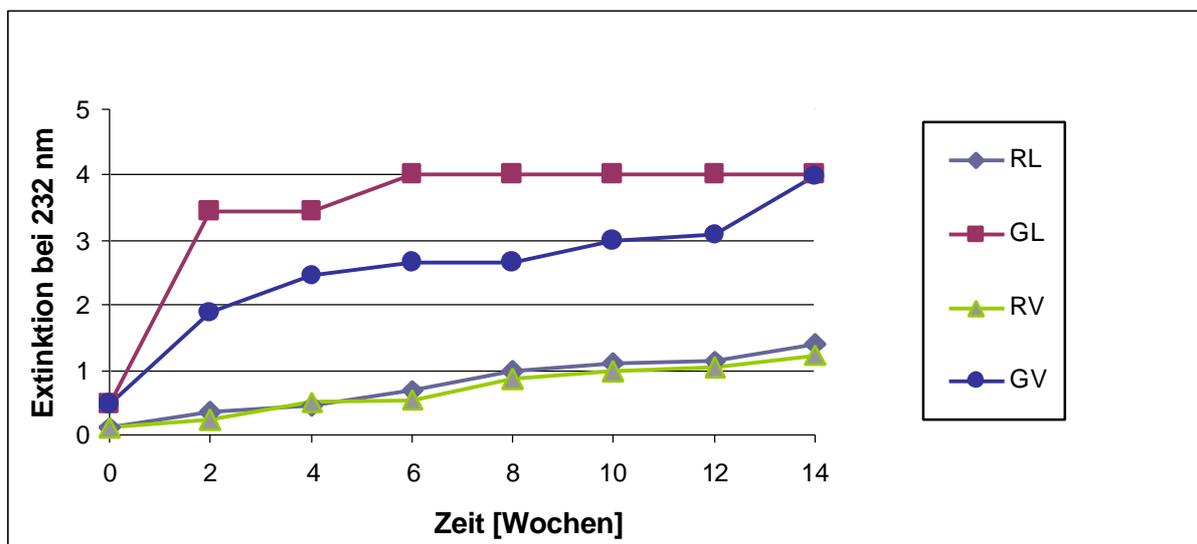


Abb. 30: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.

Mit Zunahme der Lagerungszeit wurde bei ungerösteten und gerösteten Proben eine UV-Absorptionszunahme bei 232 nm aufgrund der Entstehung von Dien-

Verbindungen gefunden. Während der Lagerung war die Anstiegsrate des Dien-Gehaltes der unter Luft gelagerten, unbehandelten Proben (RL) etwas höher als bei Vakuum gelagerten (RV), während die gerösteten Proben schon nach zwei Wochen Lagerung einen sehr hohen Dien-Gehalt zeigten und zwar bei Luft-Lagerung (GL) signifikant höher als bei Vakuum-Lagerung (GV).

Aufgrund der Entstehung von konjugierten Trienfettsäuren, ungesättigten Aldehyden und Ketonen wurde eine UV-Absorptionszunahme bei 270 nm beobachtet. Bei Vakuum-Lagerung zeigten unbehandelte Proben eine höhere oxidative Stabilität als bei Luft-Lagerung (Abb. 31).

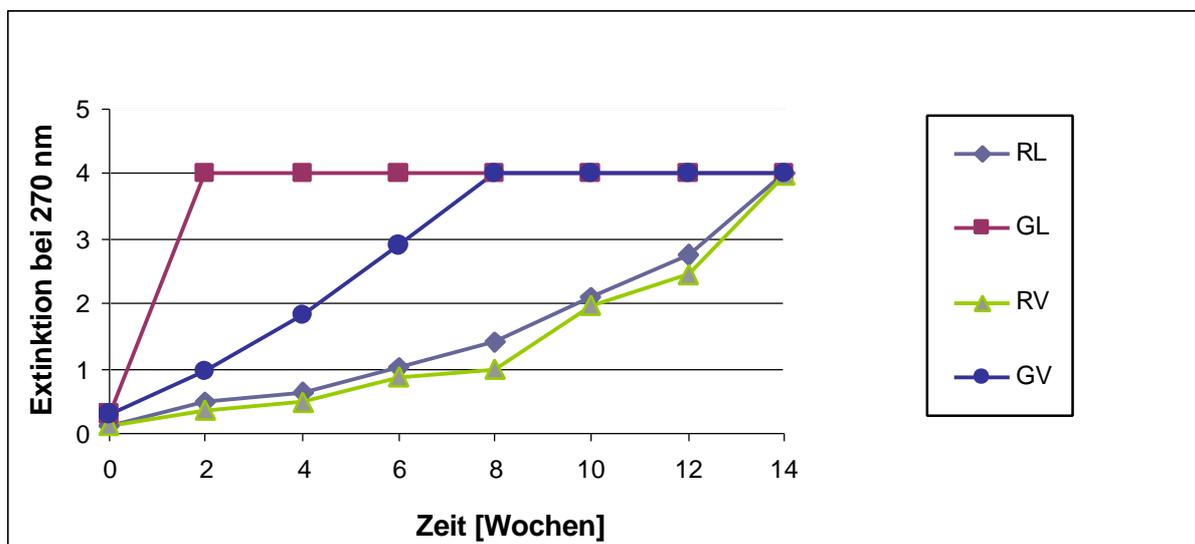


Abb. 31: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.

Bei gerösteten Proben zeigte die Luft-Lagerung (GL) nach zwei Wochen bei 270 nm schon die höchste Absorption (die Messwerte waren oberhalb des Meßbereichs). Dieser Wert wurde bei Vakuum-Lagerung (GV) erst nach acht Wochen erreicht.

Zwischen Peroxidzahl und UV-Absorption wurde bei den gerösteten Proben keine Korrelation gefunden. Die gerösteten Proben waren bei beiden Lagerungsarten schon aufgrund ihrer Peroxidzahl nach zwei Wochen nicht mehr akzeptabel.

Es zeigte sich, dass die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren mit Hilfe der UV-Absorptionszunahme bei 232 und 270 nm nicht bestimmt werden konnte.

4.2.3.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Anisidinzahl misst die ungesättigten Aldehyde (hauptsächlich 2-Alkenale und 2,4-Dienale) in Ölen.

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung bei 60 °C ist in Abbildung 32 dargestellt. Die ungerösteten Proben zeigten eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zu gerösteten Proben. Die Anisidinzahl stieg von 0,2 auf 1,1 nach der Röstung. Die beiden Lagerungsmethoden zeigten für ungeröstete Proben eine oxidative Stabilität bis zur achten Woche, danach stieg die Anisidinzahl durch die Zunahme an sekundären Oxidationsprodukten an. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Peroxidzahl, die die primären Oxidationsprodukte misst. Bei gerösteten Proben konnte ein starker Anstieg der Anisidinzahl bei beiden Lagerungsmethoden von Beginn an festgestellt werden.

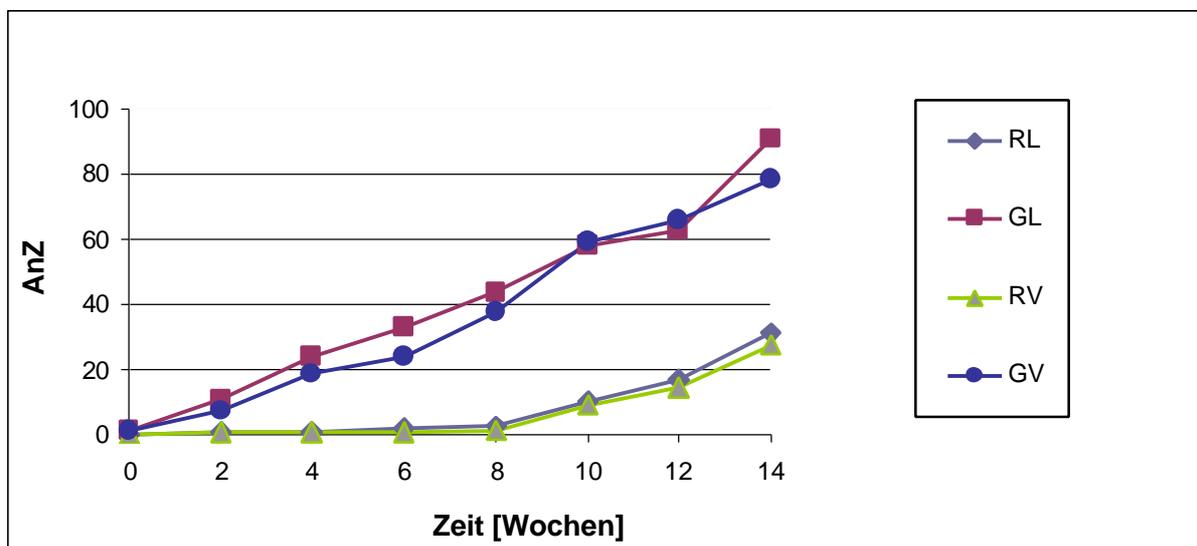


Abb. 32: Veränderung der Anisidinzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.

4.2.3.1.4 Bestimmung der Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) ist ein Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren in Fetten. Es werden neben den freien Fettsäuren auch möglicherweise vorliegende Mineralsäuren und organische Säuren in Lebensmitteln miterfasst, dagegen nicht die gebundenen Fettsäuren (Pardun, 1976; Matissek et al., 1992).

Die Abbildung 33 zeigt die Veränderung der Säurezahl bei Walnüssen während der Lagerung bei 60 °C.

Bei den unbehandelten Proben lag die Säurezahl sowohl bei der Vakuum-Lagerung (RV) als auch bei der Luft-Lagerung (RL) bis zur achten Woche bei etwa 1, danach stieg die Säurezahl auf etwas über 1. Die gerösteten Proben zeigten nach zwei

Wochen Lagerung sowohl bei der Luft-Lagerung (GL) als auch bei der Vakuum-Lagerung (GV) eine Säurezahl über 1. Der Grenzwert ist damit überschritten.

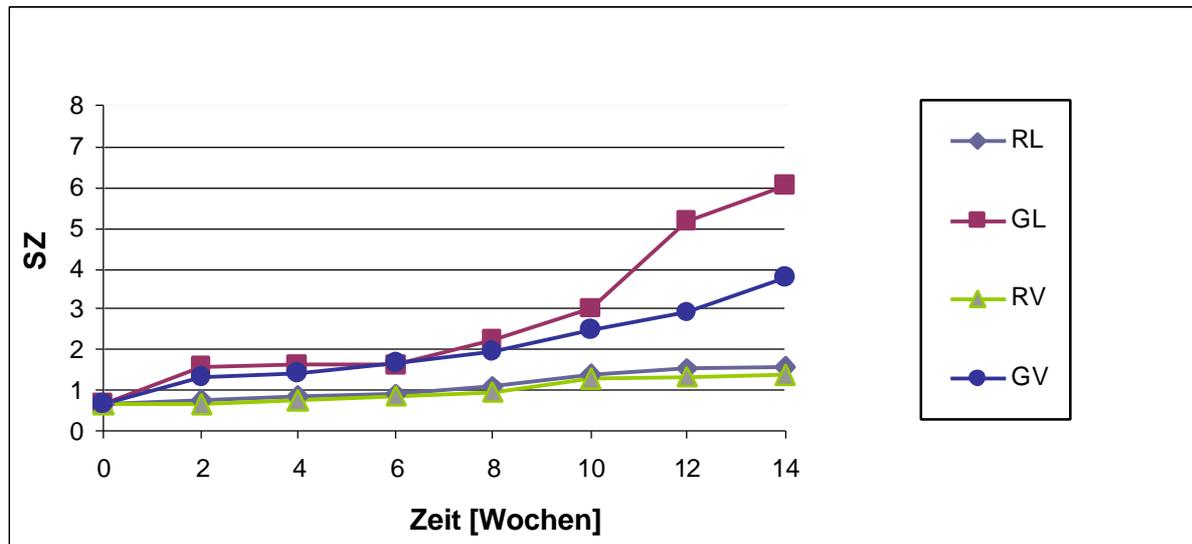


Abb. 33: Veränderung der Säurezahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 60 °C Lagerung.

4.2.3.1.5 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Tocopherole sind wichtige antioxidativ wirksame Substanzen, die den Fettverderb durch die Verlängerung der Induktionsphase verlangsamen, aber diesen nicht verhindern können. Tocopherole sind natürliche Antioxidanz in frischen Nüssen. Eine Abnahme der Tocopherole könnte ein Indikator für die beginnende Fettoxidation sein (Ruttloff et al., 1996; Wisker et al., 2006).

Der Abbau der Tocopherole während der Lagerung im Ofen bei 60 °C über einen Zeitraum von 14 Wochen wurde zusätzlich untersucht, um mögliche Unterschiede zwischen unbehandelten und behandelten Nüssen vor und während der Lagerung feststellen zu können und Hinweise auf einen oxidativen Verderb zu erhalten.

γ -Tocopherol wurde als Haupt-Tocopherol bei Walnüssen gefunden (343,46 $\mu\text{g/g}$ Öl).

In Abbildung 34 ist der Abbau des γ -Tocopherols bei ungerösteten Walnüssen (W2) während der Lagerung bei 60 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

Bei ungerösteten Walnussproben wurde während der Lagerung ein stetiger Tocopherol-Abbau nachgewiesen. Bei Vakuum-Lagerung (RV) war dieser Abbau geringer als bei Luft-Lagerung.

In den letzten drei Wochen Lagerung war der Abbau des γ -Tocopherols bei beiden Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) merkbar.

Bei Luft-Lagerung zeigte sich nach zehn Wochen Lagerung ein starker Abbau, der etwa 66 % betrug, während bei Vakuum-Lagerung dieser Abbau geringer war und 54 % betrug. Der Röstprozess führte zu einem starken Abbau des γ -Tocopherols. Bei gerösteten Walnüssen zeigten beide Lagerungsmethoden schon nach zwei Wochen Lagerung einen starken Abbau des γ -Tocopherols. Der Abbau betrug bei Vakuum-Lagerung 42 % und bei Luft-Lagerung 56 %.

Nach vier Wochen Lagerung wurde kein γ -Tocopherol mehr gefunden.

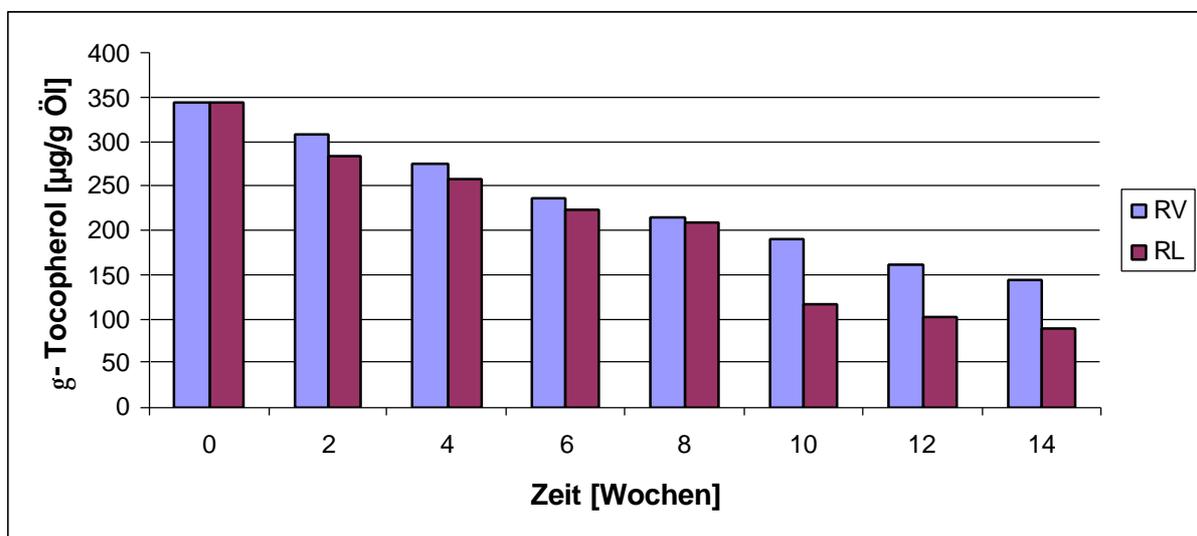


Abb. 34: Der Abbau des γ -Tocopherols bei rohen Walnüssen (W2) bei 60 °C Lagerung.

4.2.3.2 Lagerung der traditionell gerösteten Nüsse bei 20 C

Der Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Nüsse bei Raumtemperatur und einer Lagerungsdauer von neun Monaten wurde untersucht.

4.2.3.2.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Peroxidzahl (POZ) ist eine klassische Methode zur Quantifizierung der oxidativen Ranzigkeit in Walnüssen (Rockland et al., 1961; Mate et al., 1996; Jensen et al., 2001; Mexis et al., 2008).

Die Veränderungen der Peroxidzahl bei ungerösteten und gerösteten Walnüssen für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) sind in Abbildung 35 dargestellt.

Die Peroxidzahl der unbehandelten Probe betrug 1,3 meq O₂/kg Öl, stieg aber nach der Röstung an und betrug dann 7,7 meq O₂/kg Öl.

Bis zum Ende der Lagerungszeit zeigten ungeröstete Nüsse bei beiden Lagerungsmethoden eine oxidative Stabilität. Die Veränderung der Peroxidzahl der ungerösteten Nüsse war bis zum Ende der Lagerung bei Vakuum-Lagerung (RV) niedrig. Die Peroxidzahl betrug zu diesem Zeitpunkt 7,6 meq O₂/kg Öl bei Vakuum-Lagerung und 15,8 meq O₂/kg Öl bei Luft-Lagerung. Jensen et al. (2001) berichteten, dass die Kombination von Raumtemperatur (21 °C) und transparentem Verpackungsmaterial zu einer sehr kurzen Haltbarkeit von Walnüssen führt.

Mexis et al. (2008) berichteten, dass die Sauerstoff-Konzentration ein entscheidender Faktor für Lipidoxidation nach Lagerungstemperatur ist. Die Verpackung mit niedrigem Sauerstoff liefert gute Qualität und oxidative Stabilität der Walnüsse.

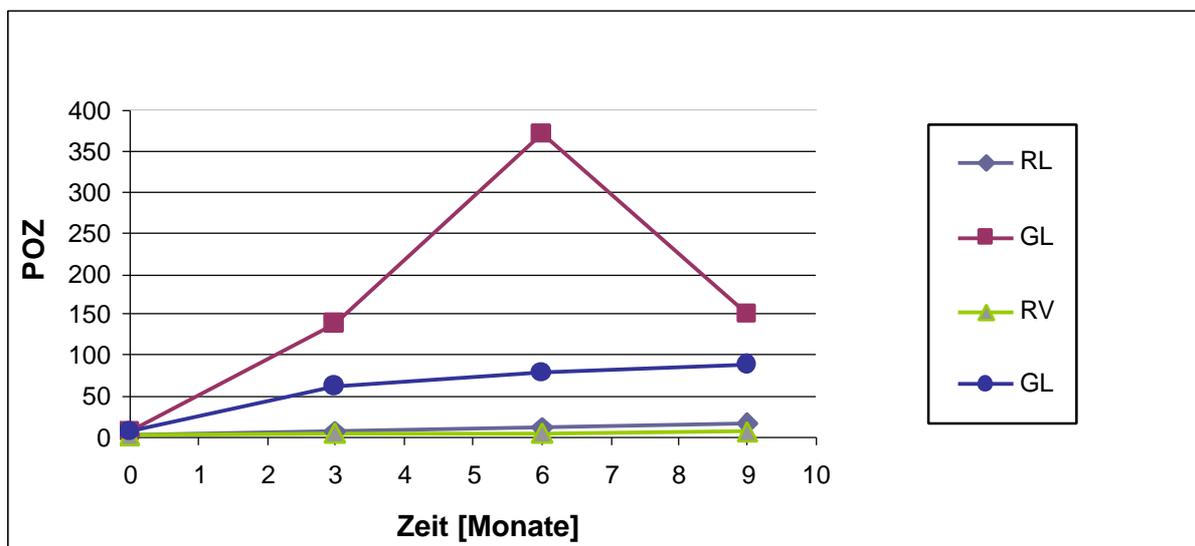


Abb. 35: Veränderung der Peroxidzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.

Interessant war, dass die Peroxidzahl der rohen Walnüsse bei Vakuum-Lagerung am Ende der Lagerungszeit von neun Monaten bei 20 °C ähnlich der Peroxidzahl der Proben nach der Röstung war, was zeigte, wie stark die Röstung die oxidative Stabilität der Walnüsse beeinflusste. Die gerösteten Walnüsse zeigten nach drei Monaten Lagerung und bei beiden Lagerungsarten eine niedrige Lagerungsstabilität (die Peroxidzahl war sehr hoch). Die Peroxidzahl der Luft gelagerten, gerösteten Proben (GL) stieg während der Lagerung sehr stark an und betrug nach der sechsten Lagerungswoche im Maximum 370,7 meq O₂/kg Öl, während bei Vakuum gelagerten, gerösteten Proben (GV) die Peroxidzahl 79,4 meq O₂/kg Öl in gleicher Zeit erreichte.

4.2.3.2.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Oxidation ungesättigter Fettsäuren ist mit der Zunahme konjugierter Diene verbunden, die über ihre UV-Absorption quantifiziert werden können. Hardon und Zürcher (1966) berichteten, dass die UV-Absorptionszunahme von konjugierten Dienen proportional zur Zunahme an gebundenem Sauerstoff und an Peroxiden während der Frühstadien des Fettverderbs ist. Während der Fettoxidation entstehen durch intramolekulare Verschiebung von Doppelbindungen konjugierte Trienfettsäuren.

Die Veränderungen der Absorption bei 232 und 270 nm sind Folge der Entstehung von primären und sekundären Oxidationsprodukten. Dies ist für ungeröstete und geröstete Walnüsse bei beiden Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) in den Abbildungen 36 und 37 dargestellt.

Die Veränderungen der Absorption bei 232 nm bei ungerösteten und gerösteten Nüssen für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) sind in Abbildung 36 dargestellt.

Mit Zunahme der Lagerungszeit wurde bei ungerösteten und gerösteten Proben eine UV-Absorptionszunahme bei 232 nm gefunden. Bis zum Ende der Lagerungszeit war die Anstiegsrate des Dien-Gehaltes bei vakuumgelagerten, unbehandelten Proben (RV) gering, während die Luft gelagerten, unbehandelten Proben (RL) schon nach drei Monaten Lagerung einen hohen Dien-Gehalt zeigten. Die gerösteten Proben zeigten nach drei Monaten Lagerung bereits einen hohen Dien-Gehalt und zwar bei Luft-Lagerung (GL) signifikant höher als bei Vakuum-Lagerung (GV).

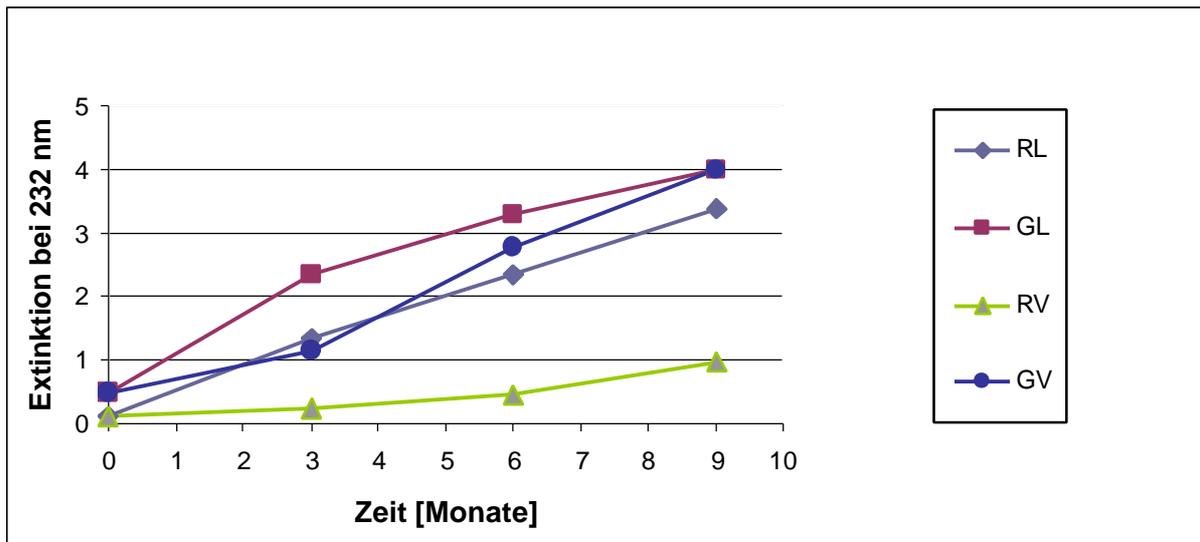


Abb. 36: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.

Die Veränderungen der Absorption bei 270 nm bei ungerösteten und gerösteten Nüssen für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) sind in Abbildung 37 dargestellt. Die UV-Absorptionszunahme bei 270 nm war bei Vakuum-Lagerung geringer als bei Luft-Lagerung.

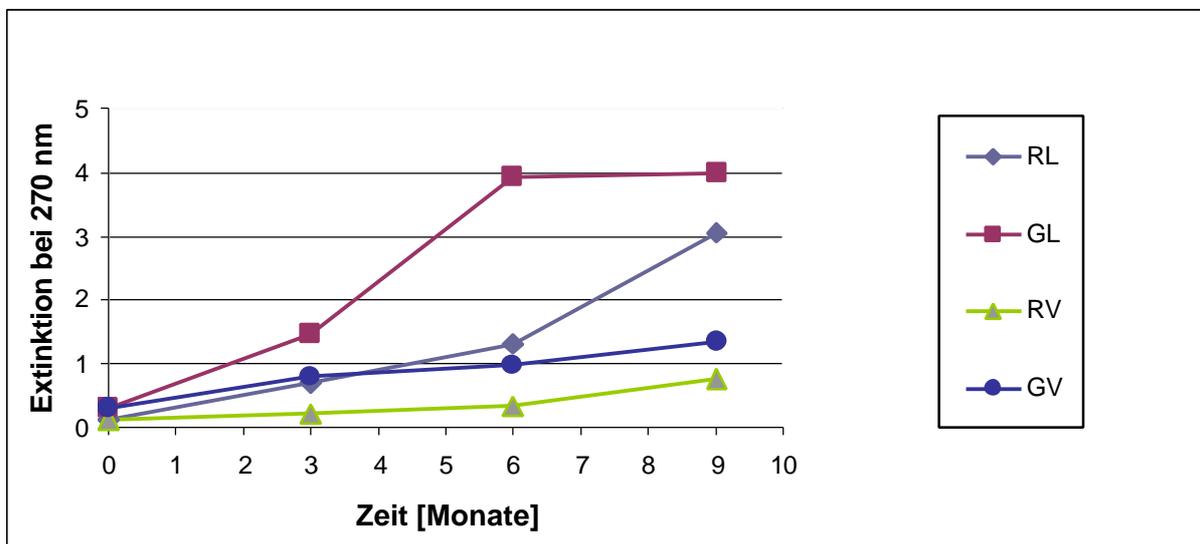


Abb. 37: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.

Die UV-Absorptionszunahme bei 270 nm war bei Vakuum-Lagerung geringer als bei Luft-Lagerung.

4.2.3.2.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung bei 20 °C ist in Abbildung 38 dargestellt.

Bei ungerösteten Proben war ein deutlicher Anstieg der Anisidinzahl nach drei Monaten Lagerung bei beiden Lagerungsmethoden erkennbar.

Bei gerösteten Proben konnte ein starker Anstieg der Anisidinzahl bei beiden Lagerungsmethoden nach drei Monaten festgestellt werden.

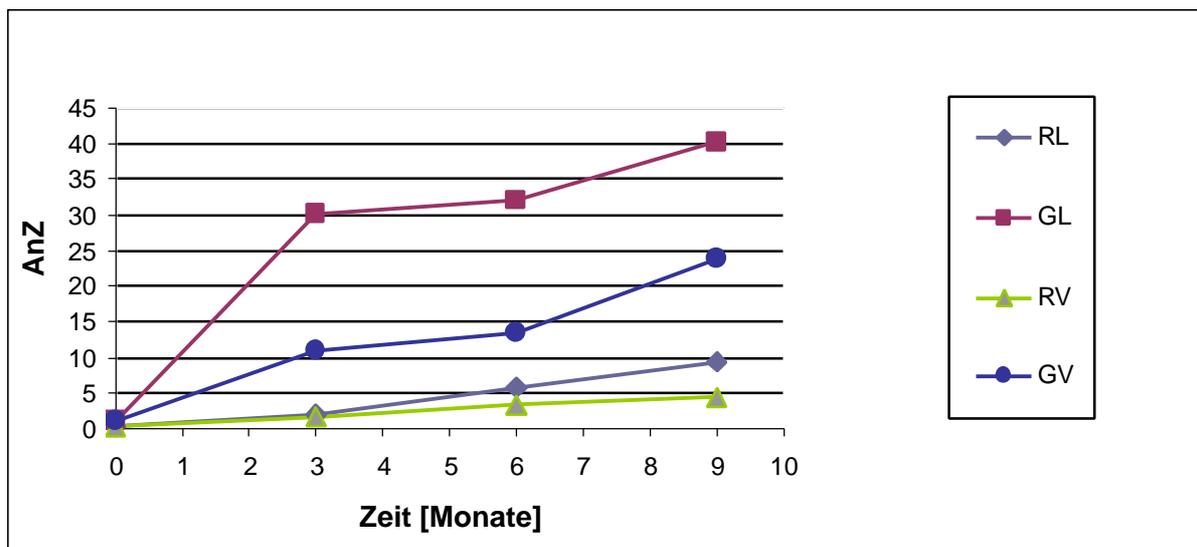


Abb. 38: Veränderung der Anisidinzahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.

4.2.3.2.4 Bestimmung der Säurezahl

Die Veränderung der Säurezahl bei der Lagerung bei 20 °C ist in Abbildung 39 dargestellt.

Der Anstieg der Säurezahl war bei den unbehandelten Proben bei Vakuum- Lagerung (RV) bis zum Ende der Lagerung gering, während bei Luft-Lagerung (RL) die Säurezahl nach sechs Monate auf über 1 stieg.

Bei gerösteten Proben konnte ein deutlicher Anstieg der Säurezahl bei beiden Lagerungsmethoden von Beginn an festgestellt werden.

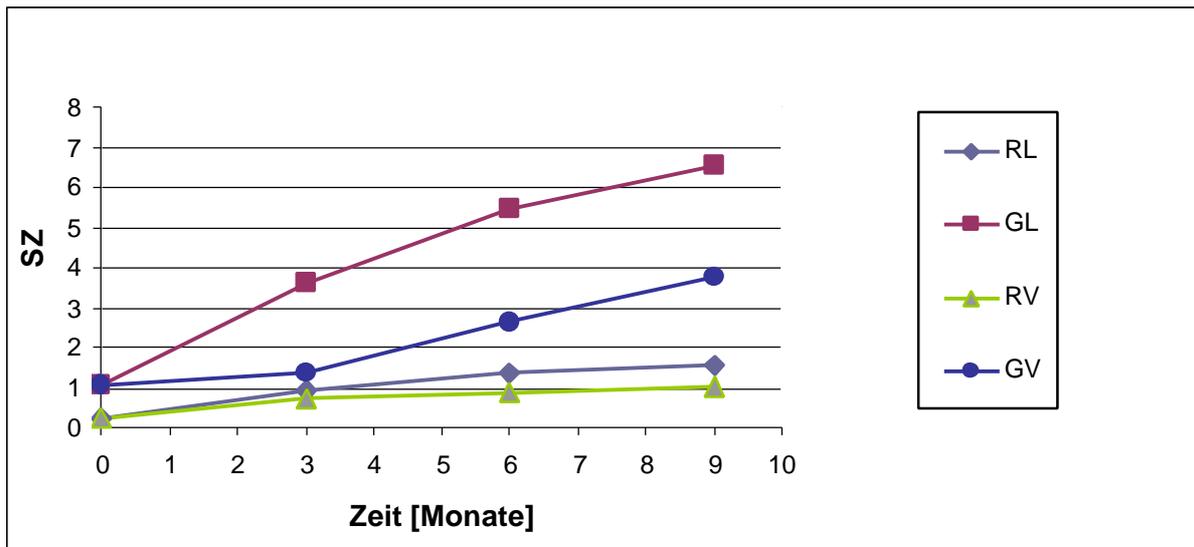


Abb. 39: Veränderung der Säurezahl bei Walnüssen (W2, W2a) bei 20 °C Lagerung.

4.2.3.2.5 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

γ -Tocopherol wurde als Haupt-Tocopherol bei Walnüssen gefunden (343,46 $\mu\text{g/g}$ Öl).

In Abbildung 40 ist der Abbau des γ -Tocopherols bei ungerösteten Walnüssen während der Lagerung bei 20 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

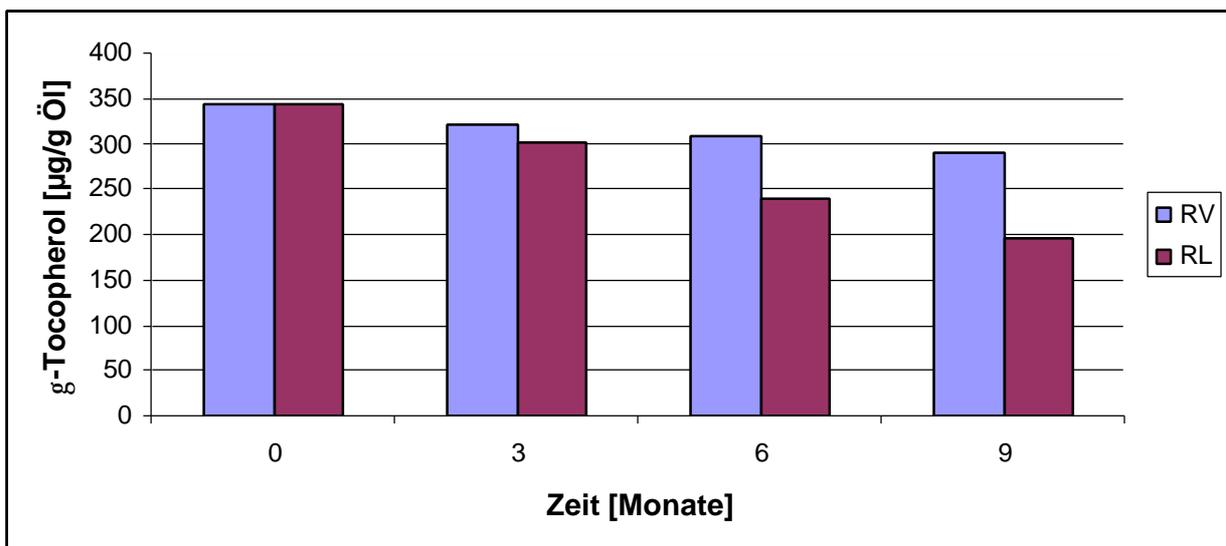


Abb. 40: Der Abbau des γ -Tocopherols bei rohen Walnüssen (W2) bei 20 °C Lagerung.

Der Abbau des γ -Tocopherols war bei unter Vakuum gelagerten, ungerösteten Proben (RV) bis zum Ende der Lagerung gering, während ein deutlicher Abbau des γ -Tocopherols ab sechs Monaten bei der Luft-Lagerung (RL) gefunden wurde.

.Am Ende der Lagerung betrug der Abbau des γ -Tocopherols bei unter Vakuum gelagerten Proben ca. 16 %, während der Abbau bei der Luft-Lagerung 43 % betrug. Die Röstung führte zu einem deutlichen Abbau des γ -Tocopherols. Die Konzentration des γ -Tocopherols betrug nach der Röstung 205,2 $\mu\text{g/g}$ Öl.

Die gerösteten Walnüsse zeigten während der Lagerung sehr schlechte oxidative Stabilität. Bei beiden Lagerungsmethoden wurde bei gerösteten Walnüssen nach drei Monaten keine γ -Tocopherole gefunden.

4.2.4 Lagerung der unter Laborbedingungen gerösteten Walnüsse

4.2.4.1 Lagerung der bei verschiedenen Temperaturen und Röstzeiten gerösteten Nüsse

Um festzustellen, ob die Erhöhung die Rösttemperatur und Verringerung der Röstzeit oder umgekehrt besser für die Lagerungsstabilität der Walnüsse ist, wurden die bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Walnüsse gelagert.

4.2.4.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Die Veränderungen der Peroxidzahl in den verschieden gerösteten Walnüssen (W3) bei Lagerung bei 60 °C sind in Abbildungen 41 und B4 (siehe Abb. B4 im Anhang B) dargestellt.

Während der Lagerung bei 60 °C zeigten die unbehandelten Proben eine größere oxidative Stabilität als die gerösteten Proben. Der Anstieg der Peroxidzahl war bei gerösteten Proben signifikant höher als bei unbehandelten Proben. Das zeigt, dass die thermische Behandlung die Qualität des Walnussöls negativ beeinflusst.

Bis zur vierten Woche zeigten die unbehandelten Proben keine Stabilitätsveränderungen. Die Peroxidzahl der ungerösteten Proben betrug am Ende der Lagerung 9 meq O_2/kg Öl. In den gerösteten Proben stieg die Peroxidzahl mit der Zunahme der Rösttemperaturen und Röstzeiten deutlich merkbar an. Unter den bei 125 °C gerösteten Proben war bei der nur 10 min thermisch behandelten Probe eine niedrigere Peroxidzahl nachweisbar als bei den länger gerösteten Proben

(Abb. 41). Nach drei Wochen Lagerung betrug die Peroxidzahl bei 10 min Röstzeit 9,4 meq O₂/kg Öl, während sie bei der Röstzeit von 20 und 30 min über 10 meq O₂/kg Öl war. Der Anstieg der Peroxidzahl bei 145 °C war höher als bei 125 °C, nach kurzer Röstzeit (5 min) aber ebenfalls geringer als bei 15 bzw. 25 min. Nach zwei Wochen Lagerung betrug die Peroxidzahl bei einer Röstzeit von 5 min 6,7 meq O₂/kg Öl, stieg danach sehr stark an und betrug schon nach drei Wochen Lagerung 21,8 meq O₂/kg.

Bei den Proben, die 15 bzw. 25 min geröstet wurden, konnte schon nach einer Woche Lagerung eine hohe Peroxidzahl nachgewiesen werden. Diejenige bei 165 °C hatte unabhängig von der Röstzeit eine niedrige oxidative Stabilität, bereits nach einer Woche Lagerung waren die Peroxidzahlen sehr hoch.

Die niedrige oxidative Stabilität wurde auch bei 185 °C und 195 °C gefunden aufgrund des Zerfalls von Hydroperoxiden zu sekundären Oxidationsprodukten (siehe Abb. B4 im Anhang B). Diese Ergebnisse waren gegensätzlich zu denen bei Lee et al. (2004a, b) für Safloröl und bei Yen und Shyu (1989) für Sesamöle. Sie haben gefunden, dass die oxidative Stabilität anstieg, wenn die Rösttemperatur zunimmt aufgrund der Bildung von nonenzymatischen Maillard-Reaktions-Produkten.

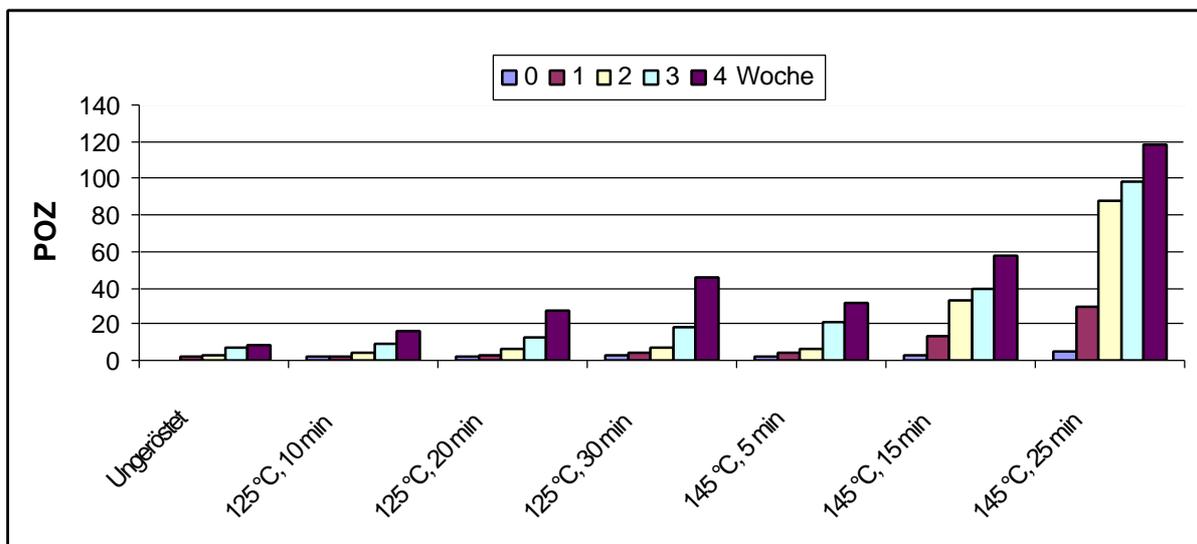


Abb. 41: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.2.4.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Veränderung der Absorption bei 232 nm von bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Walnüssen (W3) im Vergleich zu den ungerösteten Proben während der Lagerung sind in den Abbildungen 42 und B5 (siehe Abb. B5 im Anhang B) dargestellt.

Die Dienabsorption der ungerösteten Proben stieg bis zum Ende der Lagerzeituntersuchungen nach vier Wochen nur auf 0,67 an und blieb damit niedriger als bei allen gerösteten Proben. Bei den gerösteten Nüssen zeigt sich deutlich ein Zusammenhang zwischen Röstgrad und Anstieg der Intensität der Dienbande. Je höher die Rösttemperatur, desto stärker nahm die UV-Absorption im Laufe der Lagerungszeit zu und je länger die Röstzeit, desto deutlicher war die UV-Absorptionszunahme ausgeprägt.

Bei 125 °C war die Zunahme der UV-Absorption bei Röstzeiten von 10 bis zu 30 min in den ersten zwei Lagerungswochen gering, nahm danach aber deutlich zu (Abb. 42). Je länger die Röstzeit war, eine desto deutlichere UV-Absorptionszunahme konnte nach der vierten Woche festgestellt werden. Bei 145 °C und 5 min Röstzeit war die Veränderung der UV-Absorption bis zur zweiten Lagerungswoche gering, danach stieg die UV-Absorption deutlich an. Bei längeren Röstzeiten von 15 und 25 min war die Zunahme der UV-Absorption von Anfang an stark. Wurden die Walnüsse bei noch höheren Temperaturen (165 °C/185 °C/195 °C) geröstet, überstieg die Dienabsorption schon nach einer Woche Lagerung die für die ungerösteten Nüsse nach vier Wochen nachgewiesenen Werte, wobei auch bei den hohen Rösttemperaturen ein direkter Zusammenhang zwischen Rösttemperatur bzw. Röstzeit und Intensität der Dienabsorption besteht (siehe Abb. B5 im Anhang B). Die nachgewiesene verstärkte Bildung von Dienen während der Lagerung bei Zunahme der Rösttemperatur, besonders bei den stark gerösteten Proben, stimmt gut mit der Abnahme der Peroxidzahl überein.

Diese Ergebnisse standen im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Lee et al. (2004a, b), die gefunden haben, dass die oxidative Stabilität der Safloröle auf der Grundlage der Veränderungen der konjugierten Dien-Gehalte mit diesen von Peroxidzahl übereinstimmen.

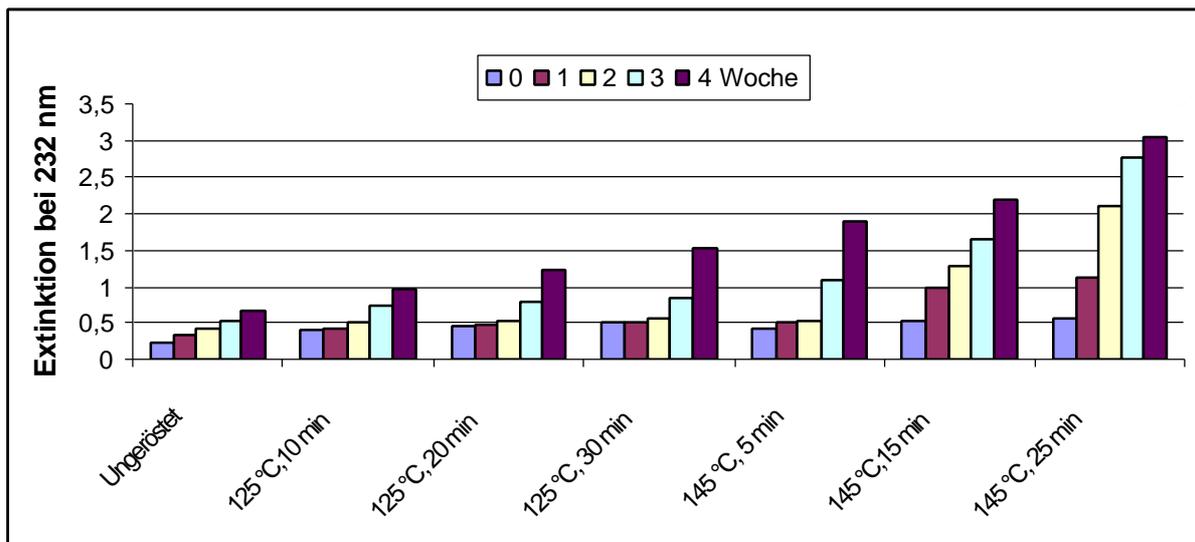


Abb. 42: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.2.4.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl in den verschiedenen gerösteten Proben bei Lagerung bei 60 °C sind in den Abbildungen 43 und B6 (siehe Abb. B6 im Anhang B) dargestellt. Die ungerösteten Proben zeigten eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zu gerösteten Proben. Die Anisidinzahl der ungerösteten Proben stieg von 0,2 während vier Wochen Lagerung nur bis 2,4 an.

Bei den gerösteten Proben war ein deutlicher Anstieg der Anisidinzahl während der Lagerung mit der Zunahme der Röstzeit und Rösttemperatur auch schon unter 150 °C erkennbar (Abb. 43). Im Gegensatz dazu hat Yoshida (Yoshida et al., 1997) für Sesamsamen gezeigt, dass die Rösttemperaturen unter 200 °C nur zu einer geringeren Veränderung in POZ und AnZ der Öle führen.

In Abhängigkeit von der Röstzeit verkürzt sich die Zeit bis zum Beginn der verstärkten Bildung von sekundären Oxidationsprodukten während der Lagerung. Bei den bei 125 °C gerösteten Nüssen war sie bei 20 min und bei 30 min Röstzeit nach vier Wochen größer als 10, während sie bei den 10 min gerösteten Proben nach vier Wochen unter diesem Wert blieb. Bei den bei 145 °C gerösteten Walnüssen überstieg die Anz bei der 5minütigen Röstung schon nach vier Wochen den Wert von 15. Bei höher gerösteten Proben (165 °C, 185 °C und 195 °C) war der Anstieg der

Anisidinzahl nach einer Woche Lagerung schon sehr stark (siehe Abb. B6 im Anhang B).

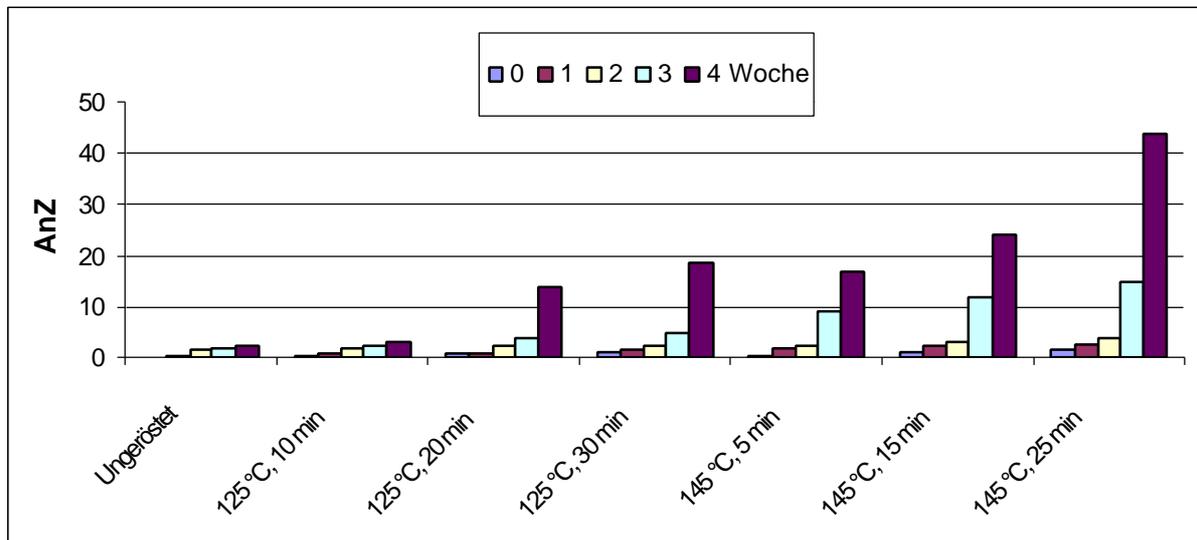


Abb. 43: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.2.4.1.4 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Abbildung 44 zeigt den Abbau der γ -Tocopherole von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Walnüssen.

Während der Lagerung konnte in den ungerösteten Walnüssen ein stetiger Tocopherolabbau nachgewiesen werden, der am Ende der sechsten Untersuchungswoche etwa 50 % betrug. Bei den gerösteten Proben verringerte sich der γ -Tocopherolgehalt während der Lagerung. Je höher die Rösttemperatur und Röstzeit der Proben war, desto stärker war der Abbau des γ -Tocopherolgehalts.

Obwohl der Ausgangstocopherolgehalt bei den bei 125 °C gerösteten Nüssen etwa dem der ungerösteten Nüsse entsprach, wurde das Tocopherol bei der Lagerung stärker abgebaut, bei den 30 min gerösteten Proben nach sechs Wochen auf etwa 20 %. Das ist wahrscheinlich auf eine Zerstörung der Fettzellen durch die Röstung und damit auf eine Freisetzung von Tocopherol zurückzuführen.

Kim et al. (2002) wiesen nach, dass durch eine Hitze-Vorbehandlung von Reiskleie höhere Ausbeuten bei der Tocopherolextraktion erreicht werden konnten.

Außerdem wird mit der Zerstörung der Fettzellen der Zugang für die Autooxidation der Öle für den Luftsauerstoff erleichtert. So muss während der Lagerung das Antioxidanz dann verstärkt für die Unterdrückung des Fettverderbs verbraucht werden.

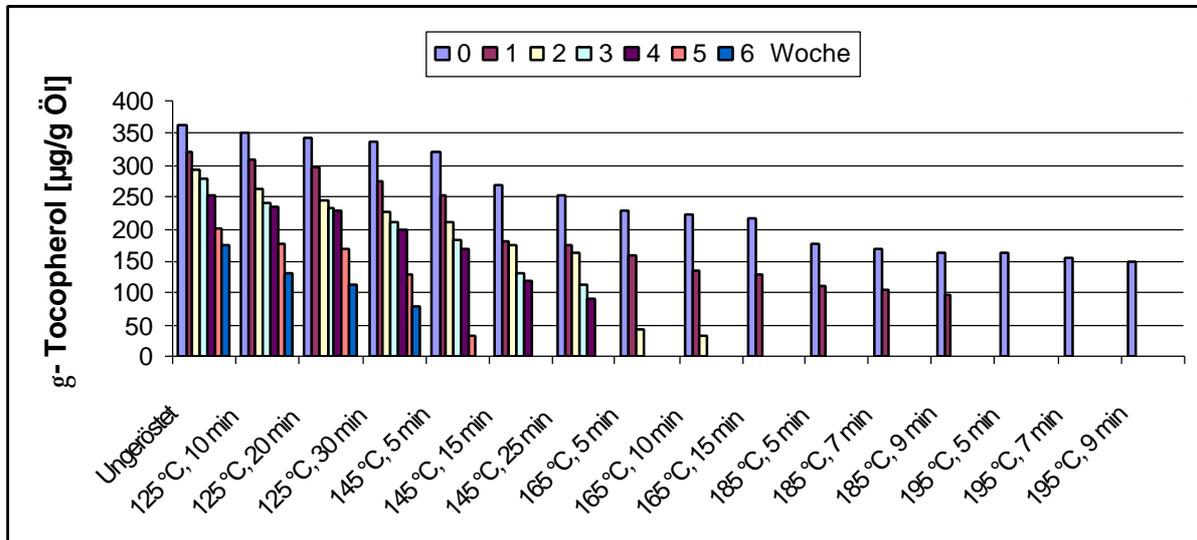


Abb. 44: Der Abbau des γ -Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Walnüssen (W3).

Bei allen anderen mit Ausnahme den bei 125 °C und 145 °C durchgeführten Röstversuchen ist der Ausgangstocopherolgehalt schon vor der Lagerung bedeutend geringer als der der ungerösteten Nüsse und nach ein bis zwei Wochen Lagerung ist abhängig vom Röstgrad kein Tocopherol mehr nachweisbar.

4.2.4.2 Lagerung der im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, im Probenröster und in der Mikrowelle gerösteten Nüsse

Die oxidative Stabilität der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Walnüsse wurde während der Lagerung untersucht, um herauszufinden, welche die beste Röstmethode ist.

Ein Teil der rohen Walnüsse W 4 wurde unzerkleinert über einen Zeitraum von einem Monat bei 40 °C gelagert, sie wurden jede Woche analysiert.

Der andere Teil der Proben wurde gemahlen und dann in PBN-Lösung bei 40 °C gelagert. Die Proben wurden einen Monat lang jeden zweiten Tag mit ESR analysiert. Die selbst gerösteten Proben dieser Rohware wurden unter den gleichen Bedingungen gelagert und analysiert.

4.2.4.2.1 Bestimmung der UV-Absorption

Zur Bestimmung des Ausmaßes des Fettverderbs während der Lagerung wurde u. a. die Veränderung der UV-Absorption der Dienbande der ungesättigten Fettsäurehydroperoxide herangezogen. Abbildung 45 zeigt die Extinktion der Dienbande in Abhängigkeit von der Lagerzeit von Walnüssen bei 40 °C Lager-temperatur. Bei den unbehandelten Proben wurde in der ersten Woche der Lagerung nur eine unerhebliche Erhöhung der Dien-Konzentration beobachtet, die erst nach vier Wochen geringfügig stärker zunahm. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei den bei 130 und 150 °C im Probenröster unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre gerösteten Proben beobachtet werden. Bei den Proben aus der Luftröstung lag schon die Anfangsdienkonzentration leicht höher als bei den in inerter Atmosphäre gerösteten Proben und bereits nach einer Woche Lagerung konnte ein deutlicher Anstieg nachgewiesen werden, der sich über die Lagerzeit stetig fortsetzte. Dabei war der Anstieg der Dienkonzentration bei der höheren Rösttemperatur größer.

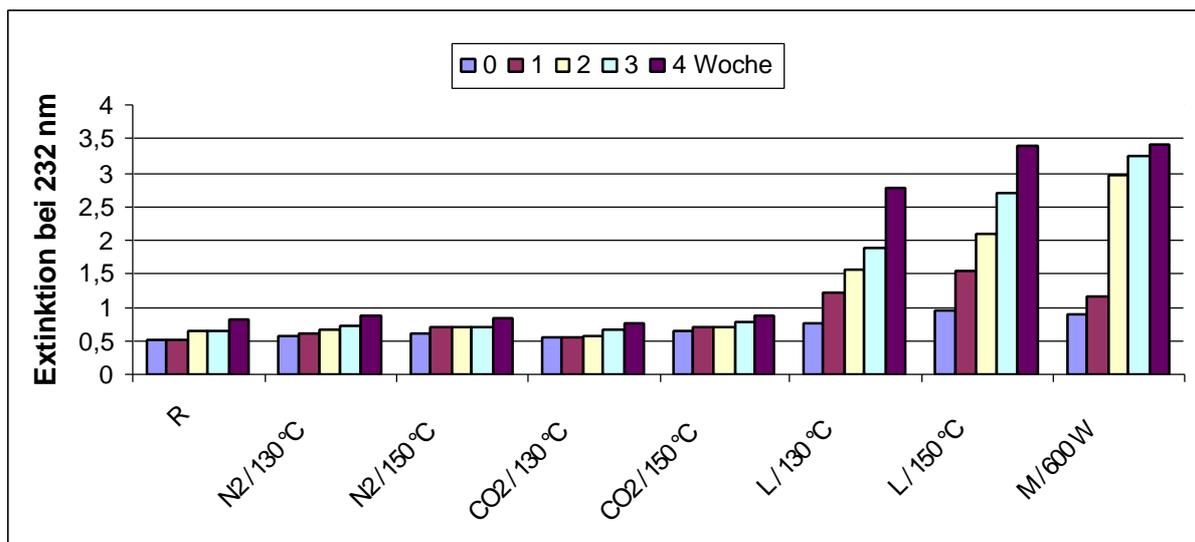


Abb. 45: Veränderung der UV-Absorption von verschiedenen gerösteten Walnüssen (W4) während der Lagerung bei 40 °C.

Bei den Proben aus der Mikrowellen-Röstung war der Anstieg der Dienkonzentration vergleichbar mit den bei 150 °C im Probenröster gerösteten Proben. Der Anstieg der Dienkonzentration ist im Vergleich etwas verzögert, erreicht aber dann schon nach zwei Wochen höhere Werte als bei der Luft-Röstung.

4.2.4.2.2 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Anisidinzahl gilt als Maß für Aldehyde, die in Öle entstehen als Folge der Oxidation (Porim, 1995).

Die Abbildung 46 zeigt die Veränderungen der Anisidinzahl (AnZ) von Walnüssen während der Lagerung bei 40 °C.

Die geringste Veränderung und damit die größte Stabilität zeigten die ungerösteten Proben. Die Anisidinzahl blieb während drei Wochen Lagerung gering, danach stieg sie an und betrug nach vier Wochen 3,06.

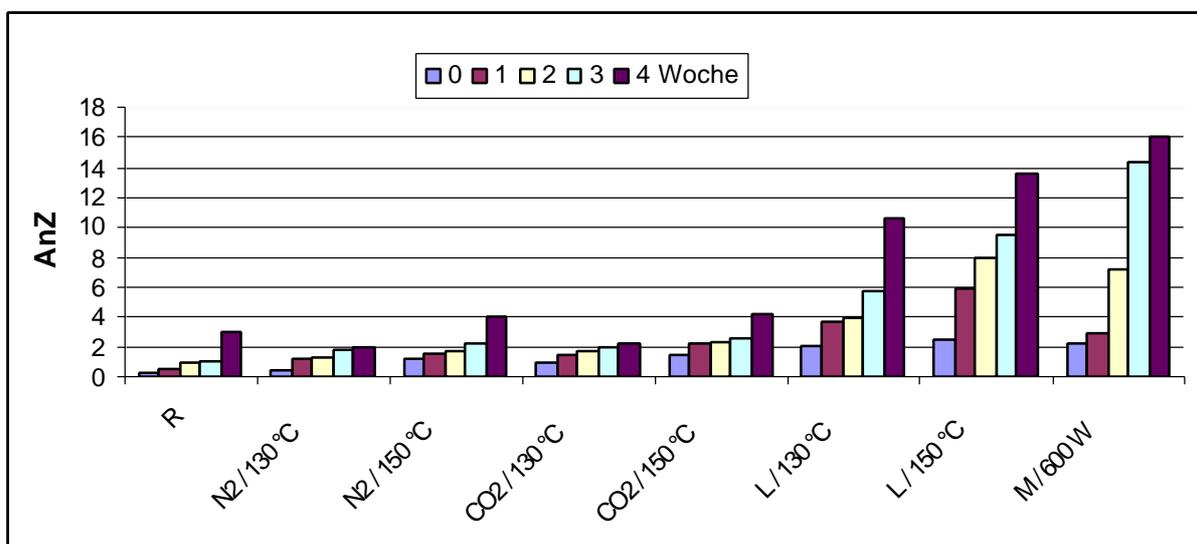


Abb. 46: Veränderung der Anisidinzahl von verschieden gerösteten Walnüssen (W4) während der Lagerung bei 40 °C.

Deutliche Unterschiede in der Anisidinzahl konnten zwischen den unter Luftzutritt und unter Luftausschluss gerösteten Proben nachgewiesen werden. Zum einen besitzen die unter Luftzutritt gerösteten Proben (130 °C und 150 °C) schon höhere Ausgangsanisidinzahlen; außerdem zeigten die unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) im Probenröster gerösteten Proben während der Lagerung geringere Anisidinzahlen und damit eine höhere oxidative Stabilität als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten. Bei den bei 130 °C unter N₂ bzw. CO₂ gerösteten Proben war der Anstieg der Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung gering, während sich bei Luft-Röstung nach der zweiten Lagerungswoche ein starker Anstieg der Anisidinzahl

nachweisen ließ. Bei der Lagerung der bei 150 °C gerösteten Proben zeigte sich bei der Luft-Röstung bereits nach einer Woche Lagerung eine starke Erhöhung der Anisidinzahl. Bei den Röstungen unter N₂ bzw. CO₂ stieg die Anisidinzahl erst nach der dritten Lagerungswoche deutlich an.

Obwohl bei der Mikrowellen-Röstung die Ausgangsanisidinzahlen relativ niedrig lagen, zeigte sich bereits in der zweiten Lagerungswoche ein starker Anstieg auf Werte, die besonders nach der dritten und vierten Woche deutlich höher waren als bei den unter Luftzutritt im Probenröster gerösteten Proben.

4.2.4.2.3 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Abnahme der endogenen Antioxidantien in den Nüssen ist ein Indiz für eintretende Fettveränderungen. Deshalb wurden die Auswirkungen der Röstmethoden auf die Tocopherolkonzentration während der Lagerung untersucht.

Abbildung 47 zeigt den Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Walnüssen.

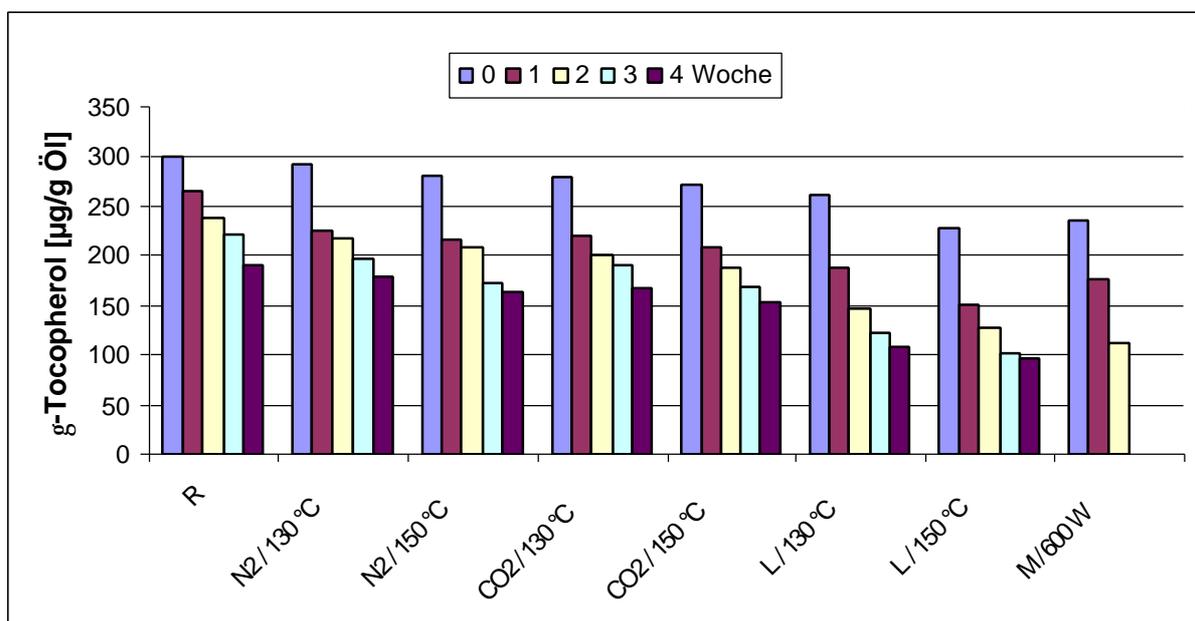


Abb. 47: Der Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Walnüssen (W4).

In allen Proben konnte während der Lagerung eine Verringerung des γ -Tocopherolgehaltes nachgewiesen werden. Den niedrigsten Tocopherolgehalt zu Beginn der

Lagerung zeigen die im Probenröster unter Luftzutritt und die in der Mikrowelle gerösteten Proben. Die Zunahme der Dienkonzentration und die Carbonyl-Komponente während der Lagerung bei beiden Röstmethoden im Vergleich zu anderen Röstmethoden könnten eine Aussage über eine erhebliche Linolsäure-Oxidation ergeben als Folge der Abnahme der Antioxidanten wie Tocopherole bei thermischer Behandlung.

Während in den unbehandelten Proben der Abbau des γ -Tocopherolgehalts bis zum Ende der Lagerung ca. 36,4 % betrug, verringert sich nach zwei Wochen Lagerung in den luftgerösteten Proben die Menge an Tocopherol über 40 % der Ausgangskonzentration. Am Ende der Lagerung lag der Abbau des γ -Tocopherols bei Luft-Röstung bei beiden Rösttemperaturen über 55 %.

Die unter N_2 bzw. CO_2 gerösteten Proben zeigten nur geringe Unterschiede bezüglich der Veränderung ihres γ -Tocopherolgehalts während der Lagerung. Der stärkste Abbau erfolgt innerhalb der ersten Lagerwoche, im Verlauf der weiteren Lagerung verringert sich die Tocopherolkonzentration gleichmäßig auf etwa 39–42 % der Ausgangskonzentration je nach Rösttemperatur. Die Rösttemperatur hat nur einen unbedeutenden Einfluss.

Bei den Proben der Mikrowellen-Röstung war der Abbau des γ -Tocopherols schon nach zwei Wochen sehr stark und betrug mehr als 50 %. Nach drei Wochen wurden bei diesen Proben keine Tocopherole gefunden.

4.2.4.2.4 Bestimmung der Lagerstabilität über die lag time (PBN) mit ESR

Die oxidative Stabilität der unter den verschiedenen Bedingungen gerösteten Walnüsse während der Lagerung wurde mittels ESR-Spektroskopie/lag time-Methode bestimmt. Der Anstieg der Kurve markiert den Zeitpunkt, an dem die endogenen Antioxidantien nicht mehr in der Lage sind, die Fettautoxidation aufzuhalten.

Die Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Walnüsse bei 40 °C wurde in Abb. 48 und Tab. C1 (siehe Anhang C) dargestellt.

Die lag-time wurde bestimmt über den Schnittpunkt der beiden Tangenten mit der jeweiligen Kurve.

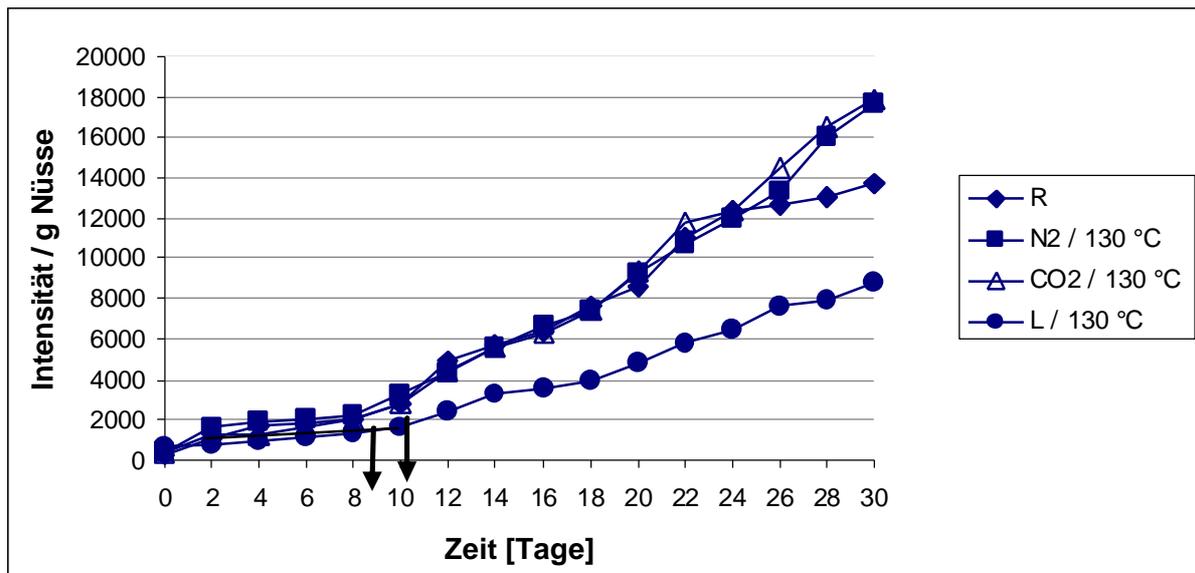


Abb. 48: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Walnüsse (W4) bei 40 °C.

Die lag-time der ungerösteten Proben war mit 8,2 Tagen am geringsten. Wie aus der Abb. 48 zu erkennen ist, unterscheidet sich die Lagerfähigkeit der in Luft gerösteten Nüsse von denen der unter Schutzgas gerösteten, deren lag-time ca. 1,4 Tage kürzer ist, obwohl der nach der Röstung unter N₂ verbleibende Gehalt an Tocopherol höher ist als der Gehalt an Tocopherol nach der Röstung unter Luft. Die Lag-time betrug bei der Röstung unter N₂ und CO₂ 8,9 Tage, bei der Luft-Röstung 10,3 Tage. Die unter Luft gerösteten Proben sind auch stabiler als die ungerösteten Walnüsse. Diese Ergebnisse machen wahrscheinlich, dass während der Röstung im Zuge der Maillard-Reaktion antioxidativ wirksame Verbindungen entstehen, die für die längere Haltbarkeit dieser so gerösteten Nüsse verantwortlich sind.

Bei den unter Stickstoff- und CO₂-Atmosphäre gerösteten Nüssen ist kein positiver Einfluss von während der Röstung gebildeten Produkten auf die oxidative Stabilität zu erkennen.

Möglicherweise läuft unter diesen Bedingungen eine für die Bildung spezieller antioxidativ wirksamer Produkte verantwortliche Reaktion nur verzögert ab oder wird in eine andere Richtung gedrängt. Die sehr geringen Mengen von während der Röstung als Intermediate der Maillard-Reaktion gebildeten α -Dicarbonylverbindungen lassen keine Korrelation mit der oxidativen Stabilität der Nüsse zu (siehe Kap. 4.2.2.3.7).

Die Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C (siehe Tab. C1 im Anhang C) bringt eine leichte Verbesserung der oxidativen Stabilität der Nüsse. Die lag-time der unter Schutzgas gerösteten Proben stieg um ca. einen Tag. Tendenziell zeigt sich damit auch eine Verbesserung gegenüber den ungerösteten Nüssen. Dagegen verbessert sich die oxidative Stabilität der unter Luft gerösteten Nüsse nicht erkennbar. Wahrscheinlich werden bei dieser Temperatur nicht mehr so viele antioxidativ wirksame Verbindungen oder verstärkt Verbindungen mit geringerer Aktivität gebildet. Es ist bekannt, dass die Bildung antioxidativer Maillard-Reaktionsprodukte abhängig von Temperatur und Reaktionszeit ein Optimum durchläuft.

Die Ergebnisse der Mikrowellenröstung (siehe Tab. C1 im Anhang C) entsprechen denen für die ungerösteten Nüsse. Allerdings wären aufgrund des relativ hohen Energieeintrags der Methode und der damit möglichen Zerstörung von Zellen sogar schlechtere Ergebnisse zu erwarten gewesen.

Die starke Zunahme der Dienkonzentration und der Menge an gebildeten Carbonylverbindungen während der Lagerung der unter Luftzutritt gerösteten Nüsse im Vergleich zu den unter inerten Bedingungen (N_2 - bzw. CO_2 -Atmosphäre) (siehe Kap. 4.2.4.2.1 und 4.2.4.2.2) gerösteten sind wahrscheinlich auf eine erhebliche Linolsäure-Oxidation als Folge der Abnahme der Antioxidanten wie Tocopherole bei thermischer Behandlung zurückzuführen.

Auch nach der Röstung in der Mikrowelle zeigten sich wie bei Luft-Röstung während der Lagerung eine stärkere Veränderung der UV-Absorption, der AnZ und des Tocopherolgehalts und damit eine niedrigere oxidative Stabilität. Obwohl der Anfangswert des Tocopherolgehalts bei den mikrowellengerösteten Proben höher war als bei den bei 150 °C unter Luft gerösteten Proben, war der Tocopherolgehalt nach zwei Wochen Lagerung im Vergleich zu den luftgerösteten Nüssen stärker verringert (mehr als 50 %).

Die für die Dicarbonyle erhaltenen Ergebnisse können aufgrund der nachgewiesenen geringen Mengen und der nur kleinen Differenzen die Unterschiede in der oxidativen Stabilität der unter verschiedenen Bedingungen (Luft bzw. N_2) gerösteten Walnüsse nicht erklären. Aber es kann während der Lagerung der in der Mikrowelle und der unter Luftzufuhr gerösteten Walnüsse eine positive Korrelation der gebildeten Dicarbonyle und der mittels ESR bestimmten antioxidativen Aktivität sowie der AnZ und der UV-Absorption beobachtet werden.

4.3 Erdnuss

4.3.1 Röstung der Erdnüsse nach traditioneller syrischer Röstmethode

Um den Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Erdnüsse zu ermitteln, wurden sie traditionell geröstet (siehe Kap. 3.2.2.1). Die Erdnüsse wurden bei 170 °C mit einer Röstzeit von 20 - 25 min geröstet.

Die Parameter der traditionellen Röstung sind sehr individuell und hängen neben den eingesetzten Geräten stark von der Person des Rösters ab, daher waren die Auswirkungen der traditionellen Röstung nicht im Fokus der Untersuchung. Die Lagerfähigkeit der Produkte der traditionellen Röstung wurde allerdings parallel zu den unter Laborbedingungen gerösteten Proben untersucht.

4.3.2 Röstung der Erdnüsse unter Laborbedingungen

4.3.2.1 Röstung im Laborröster bei traditionellen Temperaturen

Einfluss der Röstbedingungen auf die flüchtigen Verbindungen der Erdnüssen

Die syrischen Erdnüsse wurden auf ihre flüchtigen Verbindungen untersucht. Dazu wurde das aus den gerösteten Erdnüssen gewonnene Erdnussöl vor und nach der Röstung unter Laborbedingungen (unter Luft und unter Stickstoff) sowie unter syrische Röstbedingungen (unter Luft) auf seine flüchtigen Verbindungen untersucht. Die Röstbedingungen (Temperatur und die Art der Röstung) wurde in Kapitel (3.2.2.1) für die syrische Röstung und für die Laborröstung im Kapitel 3.2.2.4, Versuchsreihe 1 beschrieben. Die aus ihnen extrahierten Öle wurden mit Headspace-GC/MS untersucht. Die Unterschiede zwischen den Röstmethoden (traditionell unter Luft sowie unter Laborbedingungen mit oder ohne Luft) in Bezug auf ihren Einfluss auf die Konzentration flüchtiger Verbindungen, die für Nussaroma und mögliche Aromafehler verantwortlich sind, wurden untersucht.

Für die Bestimmung flüchtiger Verbindungen wurde ein Teil von den Erdnüssen E 2 im Probenröster unter Luft und unter Stickstoff 25 min bei 170 °C geröstet. Die aus den Erdnüssen (unter Labor sowie unter traditionellen Röstbedingungen) extrahierten Öle wurden mit Headspace-GC-MS untersucht.

Probenbezeichnungen und Röstbedingungen sind in Tab. 16 aufgeführt.

Tab. 16: Probenbezeichnungen der gewonnenen Öle aus rohen und der 25 min bei 170 °C unter Laborbedingungen sowie unter traditionellen Bedingungen gerösteten Erdnüsse.

Probenbezeichnung	Beschreibung
E 2	Erdnüsse roh
E 2b (N ₂)	unter Stickstoff geröstete Erdnüsse
E 2b (L)	unter Luft geröstete Erdnüsse
E 2b (TL)	unter Luft traditionell geröstete Erdnüsse

Die Lipidoxidation ist eine der Hauptursachen für Off-Flavour in rohen und gerösteten Erdnüssen, aufgrund ihres hohen Gehalts an ungesättigten Fettsäuren (Warner et al., 1996; Lee et al., 2002). Die als Primärprodukte des oxidativen Fettverderbs entstandenen Hydroperoxide zerfallen später in Aldehyde, Ketone und Alkohole, die die Quellen der Off-Flavours in der Erdnuss sind.

Der Einfluss der Röstbedingungen auf die Verteilung der flüchtigen Verbindungen und der Qualitätsunterschiede der gerösteten syrischen Erdnüsse wurde untersucht. Die flüchtigen Verbindungen der extrahierten Öle aus ungerösteten und gerösteten Erdnüssen wurden gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektrometrisch untersucht.

Die Veränderungen der leichtflüchtigen Bestandteile des Öls der verschiedenen gerösteten (traditionellen und unter Laborbedingungen) Erdnüsse wurden in Tabelle 17 gelistet. Die Peaks der GC-MS-Messungen wurden mittels Vergleich mit Referenzsubstanzen identifiziert und als Toluol-D8-Äquivalent quantifiziert.

In rohen syrischen Erdnüssen wurden neben Hexanal, Hexan, Isoalkane wie 2-Methylpentan, 3-Methylpentan und Alkohole wie 3-Methyl-3-pentanol identifiziert. Hexanal, Pentan die sich durch natürliche enzymatische Prozesse oder bei beschädigten Samen gebildet haben (Waltking und Goetz, 1983) wurden auch bei Pattee et al. (1969, 1970) gefunden.

In der Literatur (Pattee et al., 1969; Lovegren et al., 1982; Ho et al., 1982). beschriebene Komponenten wie 2-Methyl-propanal und Propanal wurden in dieser Arbeit bei rohen Erdnüssen nicht identifiziert. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit denen von Young und Hovis (1990), die diese Komponenten ebenfalls nicht gefunden haben.

Hexanal war die Hauptkomponente der flüchtigen Verbindungen der rohen Erdnüsse. Diese Ergebnisse stimmen mit denen bei (Pattee et al., 1969; Brown et al., 1971, 1973; Frankel, 1982; Min et al., 1989; Burroni et al., 1997) überein, die feststellten, dass Hexanal das Haupt-Zerfallsprodukt der Linölsäure, eine der vorherrschenden Fettsäuren in Erdnüssen, ist. Die Hexanal-Konzentration bei rohen Erdnüssen betrug 0,70 mg/kg Öl.

Hexanal hat einen entscheidenden Einfluss auf das charakteristische Aroma in rohen Erdnüssen. Brown et al. (1971) haben gezeigt, dass Hexanal, Oktanal, Nonanal, 2-Nonenal einen signifikanten Einfluss auf den charakteristischen „grünen oder bohnenartigen“ (green or beany) Geschmack von rohen Erdnüssen haben.

Es wurde von Angelo et al. (1984) und Pattee (1984) berichtet, dass die Zunahme der Konzentrationen der Aldehyde und Alkohole für die Bildung von Off-Flavour Komponenten in rohen Erdnüssen verantwortlich sind. Die Röstung führte zu einer Veränderung der flüchtigen Verbindungen, die für das Aroma und den Geschmack von gerösteten Erdnüssen verantwortlich sind. (Mercer et al., 1990; Agbo et al., 1992; Lee et al., 2002) berichteten das geröstete Erdnüsse aufgrund ihres hohen Gehalts an ungesättigte Fettsäuren in Kombination mit dem Röstprozess anfällig für Lipidoxidation sind. Leunissen et al. (1996) berichteten, dass Röstungsbedingungen (Zeit und Temperatur) erhebliche Auswirkungen auf die Bildung der flüchtigen Verbindungen haben. Chung et al. (1993) haben gefunden, dass mit der Zunahme der Heiztemperatur des Erdnussöls die Konzentration der sekundären Oxidationsprodukte wegen dem thermischen oxidativen Zerfall der Fettsäure stieg. Da die Rösttemperatur die Lipoxygenase-Aktivität eliminiert, sind die nicht-enzymatische Bräunung und die Lipidoxidation diejenigen Reaktionen, die die Quelle für die flüchtigen Verbindungen darstellen, die für den Geschmack in gerösteten Erdnüssen verantwortlich sind (Hoffpauir, 1953; Warner et al., 1996).

Wie aus Tabelle 17 zu erkennen ist, entstanden bei der Röstung eine Vielfalt von neuen Verbindungen. 13 neue Verbindungen wurden nach der Röstung gebildet. Dazu gehören Alkane wie Methyl-cyclopentan, Alkohole wie 3-Methyl-3-pentanol, 4-Ethyl-4-heptanol, 1-Penten-3-ol, Aldehyde wie Hexanal und Pentanal und Ketone wie 2-Pentanon, 4-Nonanon und 4-Oxo-pentansäuremethylester. Auch Säuren wie Hexansäure wurden in gerösteten Erdnüssen gefunden.

Pentanal wurde in kleiner Konzentration bei allen gerösteten Proben gefunden. 1-Penten-3-ol wurde nur bei der traditionellen Röstung gefunden. Diese Verbindungen (Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren) wurden auch bei Johnsen et al. (1988) gefunden. Sie berichteten, dass der ranzige Geschmack bei Erdnüssen in Zusammenhang mit der chemischen Veränderung entsteht, die während der Fettoxidation stattfindet. Pattee et al. (1990) und Bett und Boylston (1992) informierten, dass neben Aldehyden andere Verbindungen wie Dienale und Alkohole für die Geschmacksempfindungen ranzig, kartonartig verantwortlich sein könnten.

Hexanal wurde auch in gerösteten Erdnüssen bei Reed et al. (2002) gefunden. 1-Penten-3-ol wurde auch in oxidiertem Olivenöl gefunden (Morales et al., 1997). Leunissen et al. (1996) haben Hexanol, Hexanal und Pyrazin bei gerösteten Erdnüssen gefunden. Hier wurde kein Pyrazin gefunden, weil das GC-Programm nur für die Bestimmung der Off-Flavour der Lipidoxidation verwendet wurde.

Die Zunahme der Konzentration dieser Verbindungen war unter traditionellen Röstmethoden am höchsten. Pattee et al. (1990) berichteten, dass die Zunahme der Konzentration der Alkohole und Aldehyde positiv mit dem Off-Flavour korreliert.

4-Methyl-3-Hexanol wurde in der höchsten Konzentration bei den neuen Komponenten gefunden. Ihre Konzentration war unter traditioneller Röstung am höchsten (10,43 mg/kg Öl), gefolgt von Röstung unter Luft unter Laborbedingungen (4,86 mg/kg Öl), während die Konzentration bei N₂-Röstung am geringsten war und 3,82 mg/kg Öl betrug. Die Erhöhung der Konzentration der Aldehyde wie 2,2-Dimethylpentanal war bei der traditionellen Luft-Röstung (4,03 mg/kg Öl) ca. viermal höher als bei Luft-Röstung unter Laborbedingungen. Die beiden Röstmethoden im Laborröster zeigten keine großen Unterschiede: Die N₂-Röstung zeigte eine geringere Pentanal 2,2-dimethyl-Konzentration (1,13 mg/kg Öl) als die Luft-Röstung (1,37 mg/kg Öl). Die 2-Methyl-2-pentanol-Konzentration erhöht sich in dieser Reihenfolge: N₂ < Luft < traditionelle Luft-Röstung.

Bei einer Röstung unter N₂ sind die Erdnüsse gegen einen Angriff des Luftsauerstoffs geschützt, während bei der Luft-Röstung die Erdnüsse in Kontakt mit Sauerstoff kamen. Bei der traditionellen Röstung war die Rösttemperatur hoch genug, um einen

thermischen oxidativen Abbau der Fettsäuren herbeizuführen, besonders der mehrfach-ungesättigten Fettsäuren, die 25,6 % des Gesamtfettgehalts betragen.

Hexanal ist ein effektiver Indikator für die Lipidoxidation und sein Gehalt korreliert signifikant mit der Geschmacksempfindung ranzig (Frankel et al., 1992; Bovell-Benjamin et al., 1999; Lee et al., 2002). Brannan et al. (1999); Abegaz et al. (2004) haben im Gegensatz dazu festgestellt, dass der Hexanalgehalt nicht mit Off-Flavour Attributen korreliert.

Tab. 17: Die Veränderung der flüchtigen Verbindungen bei Erdnüssen (E2) während der Röstung.

Retentionszeit (min)	Verbindungen	Erdnuss			
		E2	E2 b (N ₂)	E2 b (L)	E2 b (TL)
5,22	2-Methylpentan	0,31±0,22	0,66±0,11	0,75±0,19	1,59±0,31
5,63	3-Methylpentan	0,19±0,04	0,41±0,05	0,54±0,08	0,86±0,02
6,05	Hexan	0,30±0,02	0,73±0,16	0,78±1,03	0,97±0,26
7,15	Methylcyclopentan	0,0±0,0	0,98±0,54	1,93±0,5	2,40±0,83
9,28	1-Penten-3-ol	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,77±0,21
9,71	Pentanal	0,0±0,0	0,17±0,04	0,22±0,16	0,49±0,14
10,92	2-Methyl-2-pentanol,	0,0±0,0	1,47±0,32	1,90±0,78	2,24±0,40
11,69	3-Methyl-3-pentanol,	0,31±0,03	0,42±0,11	0,47±0,03	0,50±0,02
13,23	Hexanal	0,70±0,07	1,07±0,07	1,14±0,18	4,66±0,76
15,13	2-Pentanon	0,0±0,0	0,10±0,05	0,12±0,07	0,23±0,15
14,00	3-Methyl-1,3,5-pentantriol	0,0±0,0	0,68±0,08	0,77±0,32	0,81±0,54
15,27	4-Ethyl-4-heptanol	0,0±0,0	0,11±0,09	0,13±0,70	0,21±0,08
16,87	4-Methyl-3-hexanol	0,0±0,0	3,82±0,04	4,86±0,09	10,43±0,86
17,22	4-Nonanon	0,0±0,0	0,0±0,0	0,35±0,23	0,80±0,07
17,22	4-Oxo-Pentansäuremethylester	0,0±0,0	0,36±0,03	0,54±0,39	0,71±0,03
17,52	2,2-Dimethylpentanal	0,0±0,0	1,13±0,06	1,37±0,45	4,03±0,08
19,10	Hexansäure	0,0±0,0	0,19±0,06	0,32±0,08	0,36±0,02

Die Konzentration von Hexanal, das in rohen Erdnüssen als Haupt-Carbonylverbindung gefunden wurde, nahm nach der traditionellen Röstung relativ stark auf 4,66 mg/kg Öl zu, während die Hexanalkonzentration bei den beiden Methoden unter Laborbedingungen nur schwachanstieg.

Ory et al. (1992) fanden heraus, dass wenn Hexanal oder Hexanol in Konzentrationen von mehr als 2 ppm in rohen oder gerösteten Erdnüssen auftraten, wurde der Geschmack der Erdnüssen als ranzig beurteilt.

Die Lipidoxidation findet bei traditioneller Röstung verstärkt, insbesondere bezogen auf Linölsäure, statt und bildet Oxidationsprodukte und Monohydroperoxide, die in flüchtige Verbindungen wie Hexanal zerfallen.

4.3.2.2 Röstung im Laborröster bei verschiedenen Temperaturen und Röstzeiten

Beim Röstprozess sind Temperatur und Röstzeit für die Qualität und die sensorischen Eigenschaften der Nüsse die entscheidenden Faktoren.

Eine Optimierung der Röstzeit und der Rösttemperatur wurde bei Erdnüssen unter Laborbedingungen durchgeführt, um geeignete Röstparameter zu finden, die geringe chemische Veränderungen des Nussöls durch Oxidation, eine Verbesserung des Geschmacks und anderer sensorischer Eigenschaften herbeiführen.

Zur Optimierung dieser Parameter wurden die Erdnüsse (E3) im Probenröster bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Röstzeiten geröstet. Probenbezeichnungen, Temperaturen und Röstzeiten sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 18: Probenbezeichnungen, Rösttemperaturen und Röstzeiten der Erdnüsse.

Probenbezeichnung	Rösttemperatur	Röstzeit
125 °C, 10 min	125 °C	10 min
125 °C, 20 min		20 min
125 °C, 30 min		30 min
145 °C, 5 min	145 °C	10 min
145 °C, 15 min		15 min
145 °C, 25 min		25 min
165 °C, 5 min	165 °C	5 min
165 °C, 10 min		10 min
165 °C, 15 min		15 min
185 °C, 5 min	185 °C	5 min
185 °C, 7 min		7 min
185 °C, 9 min		9 min
195 °C, 5 min	195 °C	5 min
195 °C, 7 min		7 min
195 °C, 9 min		9 min

4.3.2.2.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Mit Hilfe der Peroxidzahl können die primären Oxidationsprodukte gemessen werden. Die Abbildung 49 zeigt die Veränderungen der Peroxidzahl bei gerösteten Erdnüssen unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Die Anfangswerte der Peroxidzahl der Erdnuss betragen 2,67 meq O₂/kg Öl. Mit zunehmender Rösttemperatur stieg die Peroxidzahl unabhängig von der Röstzeit stark an. Bei 165 °C war die Veränderung der Peroxidzahl größer als bei 125 °C und bei 145 °C. Bei allen Röstzeiten zeigten die 185 °C und 195 °C Röstungen der Erdnussprobe eine Abnahme der Peroxidzahl aufgrund des Abbaus der Hydroperoxide. Die Abnahme war bei 195 °C stärker als bei 185 °C.

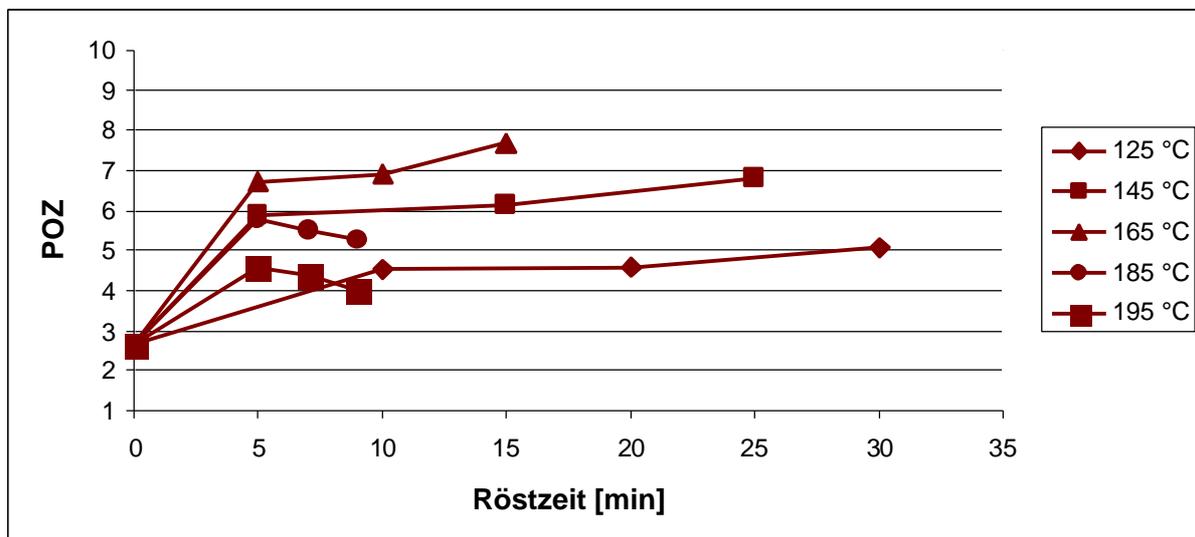


Abb. 49: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

4.3.2.2.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die UV-Absorption der Dienbande der Fettsäurehydroperoxide gilt als Parameter für den Nachweis einer Fettveränderung.

Die Abbildung 50 zeigt die Veränderungen der UV-Absorption bei gerösteten Erdnüssen unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

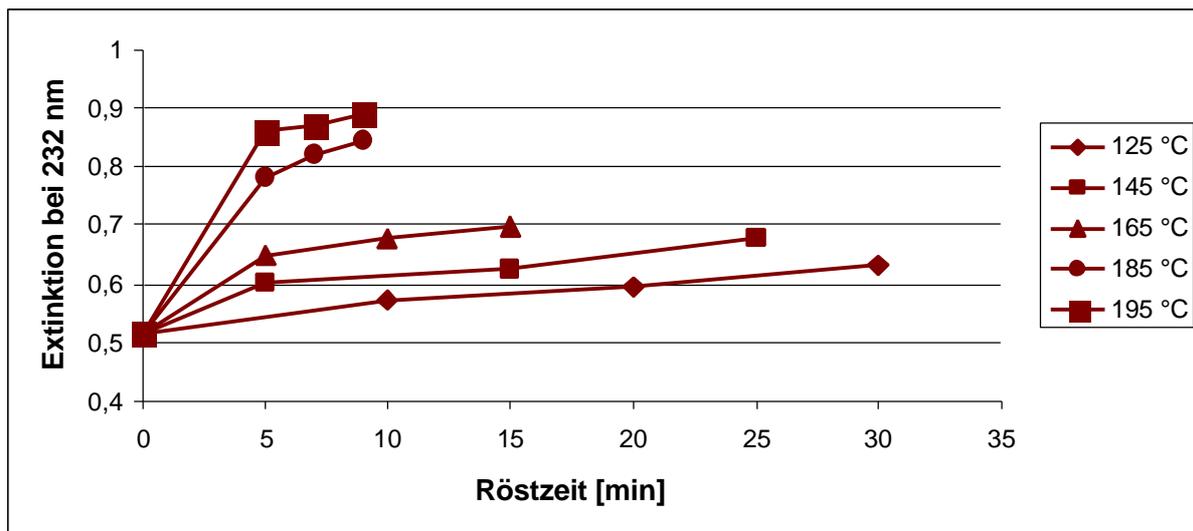


Abb. 50: Veränderung der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Mit Zunahme der Rösttemperatur und Röstzeit wurde eine UV-Absorptionszunahme bei 232 nm aufgrund der Entstehung der Dien-Verbindungen in allen Proben gefunden.

Die Zunahme der UV-Absorption wurde von der Rösttemperatur stärker beeinflusst als von der Röstzeit. Bei 10 min Röstung konnte man deutlich sehen, dass der Gehalt an Dienen mit zunehmender Rösttemperatur anstieg. Innerhalb der untersuchten Proben war die Zunahme bei der am stärksten gerösteten Probe (195 °C für 9 min) am höchsten.

4.3.2.2.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Mit Hilfe der Anisidinzahl können die sekundären Oxidationsprodukte gemessen werden.

Die Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Erdnüssen unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten ist in Abbildung 51 dargestellt.

Die Anisidinzahl für ungeröstete Erdnüsse betrug 0,58. Sie stieg mit der Zunahme der Rösttemperatur und erreichte ihr Maximum bei 195 °C nach einer Röstzeit von 9 min.

Bei 125 °C und 145 °C erhöhte sich die Anisidinzahl mit der Zunahme der Röstzeiten deutlich. Bei 165 °C nach einer länger als 10 min dauernden Röstzeit war der Anstieg der Anisidinzahl deutlich ersichtlich.

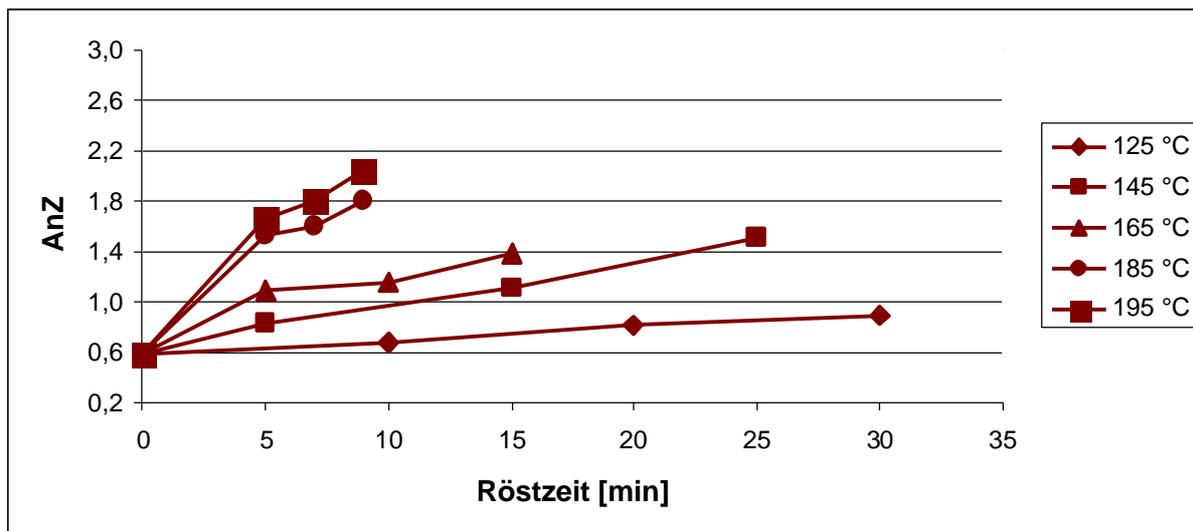


Abb. 51: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Bei 185 °C zeigte sich eine starke Veränderung der Anisidinzahl. Bei 195 °C veränderte sich die Anisidinzahl aufgrund der hohen Rösttemperatur sehr stark.

4.3.2.2.4 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Konzentration der Tocopherole als Antioxidantien und ihre Veränderungen während der Röstung wurden untersucht.

Die Abbildung 52 zeigt den Abbau der Tocopherole bei gerösteten Erdnüssen unter verschiedenen Rösttemperaturen im Vergleich zu ungerösteten Erdnüssen. In den unbehandelten Erdnüssen wurden α - und γ -Tocopherole gefunden. Die Anfangsgehalte betragen 181,9 $\mu\text{g/g}$ Öl für das α -Tocopherol und 186,7 $\mu\text{g/g}$ Öl für das γ -Tocopherol und sind etwa zu gleichen Anteilen vorhanden.

Der Abbau des α -Tocopherols während des Röstprozesses war stärker als der Abbau des γ -Tocopherols, unabhängig von den Rösttemperaturen. Bei 125 °C für 30 min war der Abbau des α -Tocopherols im Vergleich zu denen bei 10 und 20 min wesentlich größer. Der Abbau betrug 23 % bei 30 min Röstung, während er bei niedrigerer Röstzeit (20 min) ca. 9 % betrug. Das zeigte, dass bei dieser Röstzeit eine deutliche chemische Veränderung in Erdnussöl stattfand und die Antioxidantien deutlich beeinflusst wurden.

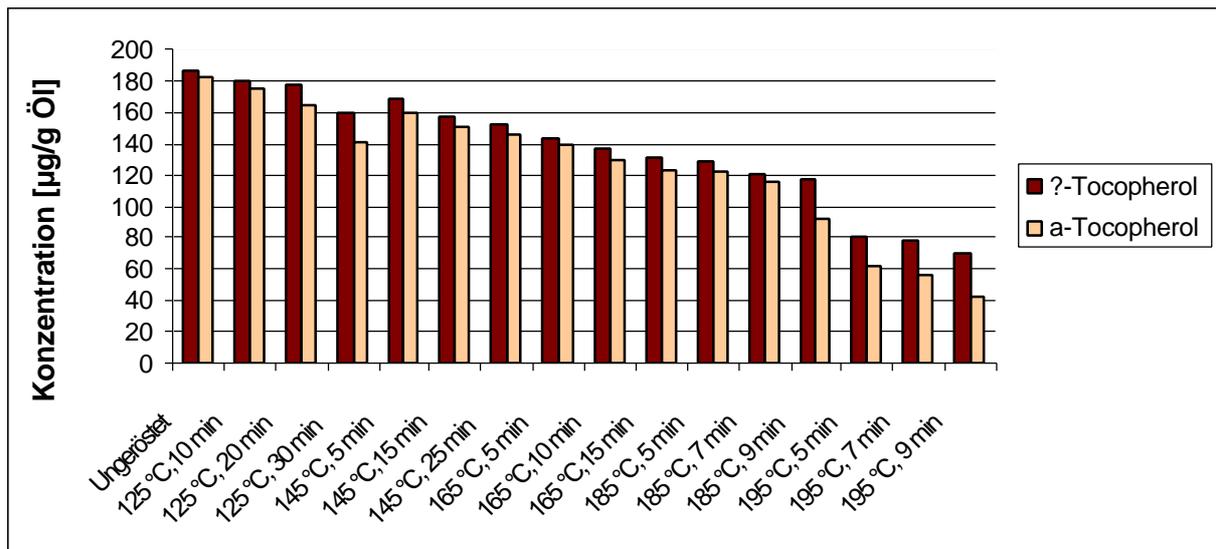


Abb. 52: Der Abbau der Tocopherole bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Die Erdnussproben zeigten mit der Steigerung der Rösttemperatur einen deutlichen Abbau der Tocopherole. Der Abbau des α -Tocopherols betrug bei 125 °C, 165 °C, 185 °C und 195 °C bei einer Röstzeit von ca. 10 min 4 %, 29 %, 33 %, 66 %, während der Abbau des γ -Tocopherols bei den gleichen Rösttemperaturen ca. 3,4 %, 27 %, 31 % und 57 % betrug. Wie man sieht, war der Abbau der α - und γ -Tocopherole bei der 195 °C Röstung am stärksten.

4.3.2.3 Röstung im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, im Probenröster und in der Mikrowelle

Erdnüsse wurden bei verschiedenen Röstmethoden miteinander verglichen, um die Röstmethoden zu identifizieren, die in Bezug auf die oxidativen chemischen Veränderungen und die sensorischen Eigenschaften zu guten Qualitäten führen.

Die Erdnüsse E4 wurden 15 min bei 130 °C, 150 °C und 160 °C unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster, unter Luft im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank sowie in der Mikrowelle für 6 min geröstet.

Für rohe Erdnüsse wurde in den Abbildungen die Probenbezeichnung R verwendet.

Probenröster

Die Erdnüsse E 4 wurden bei 130 °C, 150 °C und 160 °C unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster geröstet. Probenbezeichnungen, Temperaturen und Röstbedingungen sind in Tab. 19 aufgeführt.

Tab. 19: Probenbezeichnungen der im Probenröster 15 min gerösteten Erdnüsse E 4.

Probenbezeichnung	Beschreibung
L / 130 °C	Bei 130 °C unter Luft geröstet
L / 150 °C	Bei 150 °C unter Luft geröstet
L / 160 °C	Bei 160 °C unter Luft geröstet
N ₂ / 130 °C	Bei 130 °C unter Stickstoff geröstet
N ₂ / 150 °C	Bei 150 °C unter Stickstoff geröstet
N ₂ / 160 °C	Bei 160 °C unter Stickstoff geröstet
CO ₂ / 130 °C	Bei 130 °C unter Kohlendioxid geröstet
CO ₂ / 150 °C	Bei 150 °C unter Kohlendioxid geröstet
CO ₂ / 160 °C	Bei 160 °C unter Kohlendioxid geröstet

Trockenschrank und Vakuumtrockenschrank

Die Proben E 4 wurden 15 min im Trockenschrank bei 130 °C, bei 150 °C und bei 160 °C unter Luft geröstet (TR / 130 °C, TR / 150 °C, TR / 160 °C) sowie 15 min im Vakuumtrockenschrank bei 130 °C, bei 150 °C und bei 160 °C unter Luft geröstet (V / 130 °C, V / 150 °C, V / 160 °C).

Die zusätzliche Rösttemperatur von 160 °C wurde gewählt, da die Firma The Lorenz Snack-World Kreba GmbH Germany diese für die Röstung der Erdnüsse mit Heißluft verwendete.

Röstung in der Mikrowelle

Die Erdnüsse E 4 wurden 6 min bei 600 W in der Mikrowelle geröstet (Probenbezeichnung: M / 600 W). Diese Röstzeit ergab sich als optimale Einstellung im Hinblick auf die Qualität (Geschmack und Farbe). Weniger als 6 min Röstzeit hatten keine Geschmacks- und Farbveränderungen zur Folge, eine Röstzeit von über 6 min führte zu einem verbrannten Geschmack und dunklem Aussehen.

Industrielle Röstung mit Heißluft

Von der Firma The Lorenz Snack-World Kreba GmbH Germany wurden Erdnüsse E 4 unter industriellen Bedingungen 15 min bei einer Rösttemperatur von 160 °C mit Heißluft geröstet (Probenbezeichnung: HL / 160 °C) sowie unter industriellen Bedingungen 15 min bei einer Rösttemperatur von 145 °C mit Öl geröstet (Probenbezeichnung: Öl / 145 °C).

4.3.2.3.1 Fettsäurezusammensetzung

Die oxidative Stabilität von Ölen ist stark von ihrer Fettsäurezusammensetzung abhängig, da mehrfach ungesättigte Fettsäuren besonders empfindlich gegen Autoxidation sind.

Anhand des Gesamtfettsäurespektrums können Aufschlüsse über Veränderungen der Fettsäuren von gerösteten Nüssen im Vergleich zu unbehandelten Nüssen gezogen werden.

Für diese Bestimmung wurden die Öle bei 160 °C gerösteten Erdnüssen untersucht. In Tabelle 20 sind die Fettsäurezusammensetzungen der mit unterschiedlichen Methoden gerösteten Erdnüsse im Vergleich zu einer ungerösteten Probe dargestellt. Die GC Analyse des Erdnussöls ergab Ölsäure als Hauptfettsäure mit 77,61 %, Linolsäure mit 8,02 %. Die Gehalte an Ölsäure und Linolsäure unterschieden sich weniger als die in der Literatur beschriebenen Werte (Reed et al., 2002; Hinds et al., 2006), sind aber ähnlich mit ihnen bei Nepote et al. (2006b).

Der Einfluss der Röstung auf die Fettsäurezusammensetzung war bei den Röstmethoden verschieden. Bei manchen Röstmethoden wurde ein Anstieg des Gehalts an ungesättigten Fettsäuren C18:1 und C18:2 gefunden, wie bei Röstung unter Schutzgas und Mikrowellenröstung. Bei der Mikrowellenröstung stieg der Gehalt von Ölsäure auf 80,57 % und von Linolsäure auf 9,78 % an. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen bei (Yoshida et al. 2003, 2006), die nachwiesen, dass bei der Mikrowellenröstung der Gehalt an C18:1 zunahm, während der Gehalt an C18:2 abnahm.

Die Öl-Röstung führte zu einem merkbaren Anstieg an Linolsäure. Der Gehalt betrug 14,33 %. Diese Menge war doppelt so hoch wie die Menge in der unbehandelten Probe. Der Grund für den hohen Linolsäure-Gehalt ist auf die Röstung mit Öl zurückzuführen.

Tab. 20: Die Fettsäurezusammensetzung der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Erdnüsse (E4) aus drei Wiederholungsmessungen.

Fettsäure	R	N ₂	CO ₂	L	TR	V	M / 600 W	HL	ÖI / 145 °C
C6:0	0,28±0,02	0,25±0,10	0,30±0,34	0,40±1,21	0,41±0,7	0,37±0,45	0,38±0,28	0,30±0,31	0,58±0,42
C18:0	1,82±0,12	1,68±0,02	1,56±0,34	0,82±0,11	1,83±0,42	1,67±0,13	1,03±0,22	1,89±0,15	1,53±0,22
C18:1 n-9	77,61±0,23	79,02±0,48	76,54±0,04	79,15±0,13	75,44±0,13	78,62±0,15	80,57±0,22	67,57±0,19	79,50±0,04
C18:2 n-6	8,02±0,16	8,28±0,29	8,14±0,16	6,80±0,01	8,90±0,06	5,96±0,35	9,78±0,16	22,63±0,36	14,33±0,21
C18:3 n-6	0,95±0,27	0,99±0,32	0,95±0,29	0,89±0,13	0,91±0,26	0,91±0,17	0,0±0,0	0,89±0,43	0,0±0,0
C18:3 n-3	2,84±0,12	2,91±0,11	2,74±0,17	2,52±0,21	2,53±0,14	2,80±0,17	2,28±0,14	1,47±0,23	1,21±0,05
C20:4 n-6	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	1,34±0,04	1,29±0,07	0,0±0,0
C22:0	4,46±0,1	3,78±0,22	5,19±0,17	5,63±0,27	6,10±0,16	5,23±0,12	2,82±0,26	2,19±0,06	1,64±0,14
C22:6	0,43±0,23	0,26±0,12	0,44±0,22	0,19±0,14	0,19±0,21	0,39±0,2	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
C24:	3,59±0,05	2,75±0,02	4,11±0,06	3,64±0,07	3,68±0,01	4,05±0,06	1,78±0,02	1,74±0,02	1,20±0,05

Die industrielle Röstung zeigte einen merkbaren Abbau des Ölsäure-Gehalts von 77,61 % in der unbehandelten Probe auf 67,57 % in der Röstprobe und einen starken Anstieg von Linolsäure von 8,02 % auf 22,63 %. Die Vakuum-Röstung führte zu einem Abbau der beiden Fettsäuren C18:1 und C18:2.

Auch eine Veränderung der Gehalte an C22:0 und C24:0 wurde bei allen Röstmethoden gefunden.

4.3.2.3.2 Bestimmung der Peroxidzahl

Die Peroxidzahl ermöglicht eine Aussage über den peroxidisch gebundenen Sauerstoff in Fetten und damit über einen beginnenden Fettverderb.

In Abbildung 53 wird für Erdnüsse die Veränderung der Menge des peroxidisch gebundenen Sauerstoffs durch die Röstung, ausgedrückt als meq O₂/kg Öl, dargestellt.

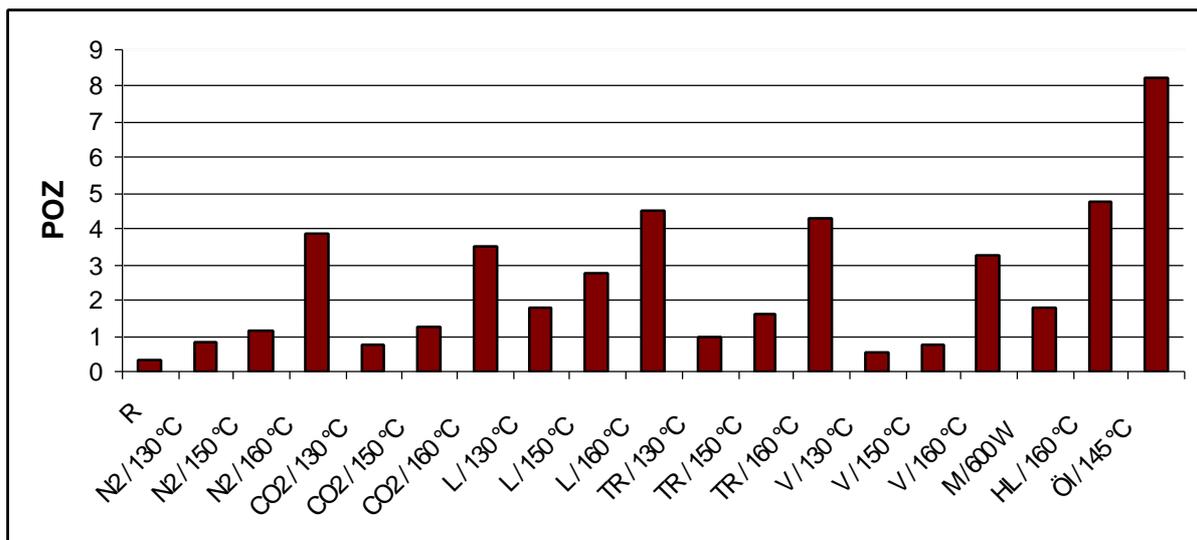


Abb. 53: Veränderung der Peroxidzahlen bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen (E4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.

Die Erhöhung der Peroxidzahl im Vergleich zur ungerösteten Probe war bei den unter industriellen Bedingungen gerösteten Nüssen mit Öl am stärksten. Sie stieg von 0,3 meq/kg auf 8,2 meq O₂/kg Öl.

Bei Erdnüssen, die bei 160 °C und Luftzutritt für 15 min geröstet wurden, führte die Röstung unter industriellen Bedingungen zu einer deutlichen Veränderung der Peroxidzahl im Vergleich zu der Röstung unter Labor-Bedingungen (L, TR).

Die Zunahme der Peroxidzahl bei im Probenröster gerösteten Nüssen war größer als bei den im Trockenschrank gerösteten Nüssen. Sie stieg auf 1,78 meq O₂/kg Öl bei 130 °C Rösttemperatur und auf 2,78 meq O₂/kg Öl und 4,51 meq O₂/kg Öl bei einer weiteren Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C und 160 °C. Die Veränderungen der Peroxidzahl der im Trockenschrank gerösteten Nüsse zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit, allerdings stiegen sie nicht so stark an wie bei der Röstung im Probenröster.

Bei der Röstung unter inerten Bedingungen (N₂ bzw. CO₂-Atmosphäre) bzw. im Vakuum (Vakuumtrockenschrank) wurden bei der niedrigeren Rösttemperatur geringere Veränderungen der Peroxidzahl im Vergleich zu der ungerösteten Probe festgestellt. Erst nach Erhöhung der Rösttemperatur auf 160 °C konnte bei allen drei Verfahren eine starke Zunahme der Peroxidzahl nachgewiesen werden. Die Vakuum-Röstung zeigte bei allen drei Rösttemperaturen die niedrigste Peroxidzahl und die höchste oxidative Stabilität im Vergleich zu allen anderen Röstmethoden.

Die Röstung in der Mikrowelle resultiert ebenfalls in einer Erhöhung der POZ von 0,3 meq O₂/kg Öl für ungeröstete Nüsse auf 1,8 meq O₂/kg Öl, die in etwa mit den Ergebnissen der Röstung im Probenröster bei 130 °C vergleichbar ist.

Die Ergebnisse stimmten gut mit denen bei Yoshida (2003) überein. Yoshida et al. (2003) berichteten, dass nach 6minütiger Röstung in der Mikrowelle geringere Zunahme der Peroxidzahl gefunden wurden.

Die Röstmethode beeinflusst die Bildung von Peroxiden sehr stark. Da bei der Röstung unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre oder im Vakuum Sauerstoff von der Probe ferngehalten wurde, nahm die Peroxidzahl dieser Proben geringer zu und sie waren damit oxidativ stabiler als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten. Die Unterschiede in der Peroxidzahl der unter Luftzutritt gerösteten Chargen (unter industriellen Bedingungen, im Probenröster, im Trockenschrank und in der Mikrowelle) sollte sich ebenfalls über eine Limitierung des vorhandenen Sauerstoffs erklären lassen. Während im Probenröster die Nüsse ständig umgewirbelt werden und so der Sauerstoff ungehindert reagieren kann, begrenzt im Trockenschrank und in der Mikrowelle wahrscheinlich die statische Schichtung der Nüsse den Sauerstoffzutritt. Bei der Öl-Röstung laufen viele chemische Reaktionen ab, die den Fettverderb beschleunigen wie z. B. Autooxidation und thermische Oxidation (Kochhar und Gertz, 2004).

4.3.2.3.3 Bestimmung der UV-Absorption

Als weiterer Qualitätsparameter für eine Fettveränderung der Erdnüsse durch Röstung wurde die UV-Absorption der Dienbande der ungesättigten Fettsäure-hydroperoxide herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt.

Im Vergleich zu anderen Röstmethoden zeigten die Röstungen unter industriellen Bedingungen den höchsten Diengehalt. Die Anstiegsrate des Dien-Gehaltes bei mit Öl gerösteten Erdnüssen war höher als bei unter Luft gerösteten.

Bei den unter Luftzutritt gerösteten Proben unter Laborbedingungen (L und TR) nimmt schon bei 130 °C Rösttemperatur die Dienabsorption aufgrund der Entstehung von Dien-Verbindungen beachtlich zu und steigt mit Erhöhung der Rösttemperatur weiter an, was gut mit den Veränderungen in der Peroxidzahl übereinstimmt. Bei der Röstung in der Mikrowelle (M / 600 W) nimmt der Diengehalt in den Proben nicht sehr stark zu. In der Literatur finden sich ähnliche Ergebnisse für Sonnenblumenkerne (Anjum et al., 2006) und Erdnüsse (Megahad, 2001). Im Gegensatz dazu haben (Yoshida et al. (2000) für Sojabohnen gezeigt, dass die Röstung zu einer signifikanten Abnahme des Dien-Gehaltes führt. Dostálová et al. (2005) berichteten über die hohe oxidative Stabilität des Gehalts des ölsäurereichen Erdnussöls während der Röstung in der Mikrowelle.

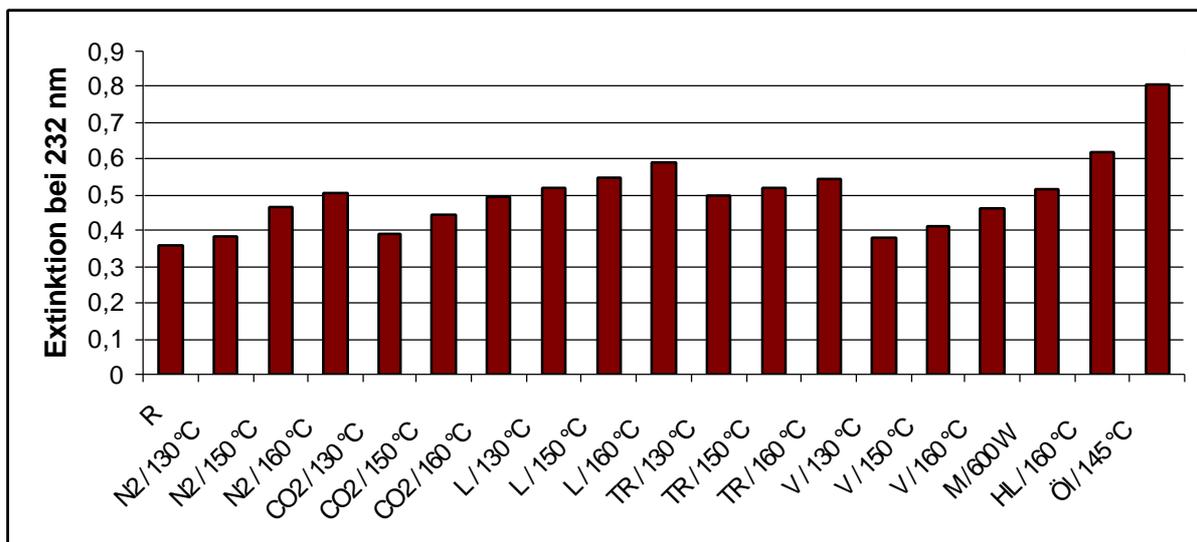


Abb. 54: Veränderung des Gehaltes an Diengehalt von nach verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen (E4).

Bei den unter Luftausschluss gerösteten Proben war die Zunahme der Dienabsorption unter Vakuum bei allen Röstzeiten etwas geringer als bei unter inerten Bedingungen (N_2 bzw. CO_2 -Atmosphäre) behandelten Erdnüssen. Damit zeigte diese Röstmethode (V) die geringste UV-Absorptionszunahme.

4.3.2.3.4 Bestimmung der Anisidinzahl

Mit der Bestimmung der Anisidinzahl kann man die Sekundärprodukte der Lipidoxidation messen (Augustin und Berry, 1983).

Die Abbildung 55 zeigt die durch Röstung hervorgerufenen Veränderungen in der Anisidinzahl von Erdnüssen.

In ihrer Tendenz entsprechen sie dem schon für die Peroxidzahl und die Dienabsorption nachgewiesenen Anstieg mit steigender Rösttemperatur, außer bei der Öl-Röstung, die niedrigere Anisidinzahlen als bei der Luft-Röstung unter industriellen Röstbedingungen zeigte.

Bei den beiden Röstungen unter Luftzutritt unter Laborbedingungen (L und TR) stieg die Anisidinzahl bei einer Erhöhung der Rösttemperatur von 130 °C auf 150 °C und 160 °C deutlich an.

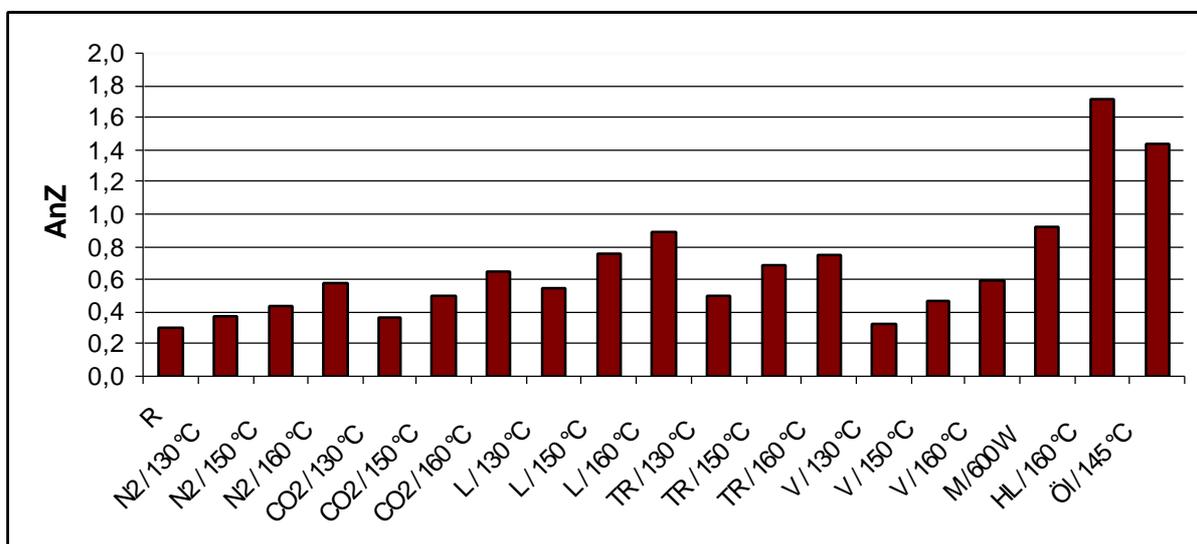


Abb. 55: Veränderung der Anisidinzahl bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen (E4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.

Ein Einfluss des Luftsauerstoffs bei der Röstung ist auch an der Veränderung der Anisidinzahl zu erkennen. Für die Nüsse, die unter N₂ oder CO₂ bzw. im Vakuum geröstet wurden, fällt die Anisidinzahl geringer aus als bei denen, die unter Luftzutritt geröstet wurden. In den Nüssen, die unter Vakuum geröstet wurden, ist der Fettverderb am geringsten, die CO₂-Atmosphäre hat dagegen die geringste Schutzwirkung, was sich an der vergleichsweise höheren Anisidinzahl nachweisen lässt. Die Anisidinzahlen der in der Mikrowelle gerösteten Nüsse liegen im Bereich der im Probenröster gerösteten. Im Gegensatz dazu haben Yoshida et al. (2003) gezeigt, dass bei einer Röstzeit von 6 min in der Mikrowelle keine signifikanten Veränderungen der Anisidinzahl auftreten.

4.3.2.3.5 Flüchtige Verbindungen

Die bei der Autoxidation primär entstehenden Hydroperoxide sind geruch- und geschmacklos und haben keinen direkten Einfluss auf die sensorische Qualität der Öle bzw. Fette. Diese ändert sich erst, wenn die Hydroperoxide zersetzt werden. Dabei entstehen aromaintensive flüchtige Verbindungen, meist Aldehyde unterschiedlicher Kettenlänge. Aus Ölsäure entstehen hauptsächlich Aldehyde mit 8 oder 9 C-Atomen (Octanal, Nonanal), aus Linolsäure Aldehyde mit 5 bis 10 C-Atomen, die teilweise ungesättigt sind (z. B. Hexanal, 2-cis-4-trans-Octenal), aus α -Linolensäure entstehen vor allem ungesättigte Aldehyde (z. B. 2-trans-4-cis-Heptadienal), die z. T. einen besonders intensiven Geruch aufweisen. Der leichte Verderb α -Linolensäure-reicher Produkte ist folglich nicht nur durch die geringe Oxidationsstabilität dieser Fettsäure, sondern auch auf die schon in Spuren wahrnehmbaren flüchtigen Aldehyde zurückzuführen (Ludikhuyze et al., 1996).

Die Veränderungen der Konzentration der flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Erdnüsse bei 160 °C wurden in der Tabelle 21 dargestellt.

In den ungerösteten Erdnussproben wurden neben Alkanen Hexanal und Nonanal als Haupt-Aldehyde nachgewiesen. Die beiden Aldehyde wurden auch bei Ng et al. (2008) und bei Hinds et al. (2006) für ölsäurereiche Erdnussöle gefunden. Reed et al. (2002) berichteten, dass Hexanal das Haupt-Aldehyd in gerösteten ölsäurereichen Erdnüssen war. Die Konzentration betrug bei Hexanal 0,10 mg/kg Öl und bei Nonanal mg/kg 0,22 Öl. Die Röstung führte zur Erhöhung beider Aldehyde. Manche Methode

beeinflusst den Gehalt an Aldehyden nur schwach, manche sehr stark. Die Konzentration des Hexanals schwankte zwischen 0,10 und 1,14 mg/kg Öl.

Die höchste Hexanal-Konzentration wurde in den mit Öl gerösteten Proben gefunden, die niedrigste in den unter CO₂ gerösteten. Das Hexanal ist ein Abbauprodukt der Linolsäure.

Während der Ölröstung wurden die Erdnüsse in das erhitzte Öl eingetaucht und in Gegenwart von Luft erhitzt. Dabei ist ein wichtiger Parameter das verwendete Öl; enthielt dieses bereits einen hohen Linolsäureanteil, so wirkt sich das auf die in der Probe gefundene Hexanalkonzentration aus, da es bei der Röstung zwischen den Nüssen und dem Öl nicht nur zu einem Wärmeaustausch, sondern auch zu einem Masseaustausch kommt. Der Sauerstoff der Luft bewirkt oxidative Veränderungen und die hohen Temperaturen beschleunigen die ablaufenden Reaktionen.

Die Röstungen in der Mikrowelle, unter Vakuum, unter Stickstoff N₂ und unter CO₂ wiesen einen ähnlichen Einfluss auf die Konzentration des Hexanals auf. Nur die Menge an gebildetem Hexanal war bei den unter CO₂ gerösteten Nüssen mit 0,15 mg/kg Öl leicht niedriger als bei den anderen Methoden, die eine Hexanal-Konzentration mit 0,21 mg/kg Öl zeigten.

Bei der Röstung unter Luftzutritt zeigten die unter industriellen Bedingungen gerösteten Proben eine höhere Hexanal-Konzentration im Vergleich zu der Röstung im Röster und im Trockenschrank mit 0,59 mg/kg Öl. Die im Trockenschrank gerösteten Proben zeigten eine geringere Konzentration an Hexanal als im Röster geröstete mit 0,32 mg/kg Öl. Die Öl-Röstung war die Methode, die die Konzentration des Hexanals am stärksten beeinflusste. Hexanal wurde bei dieser Methode in der größten Menge gefunden (1,14 mg/kg Öl) (siehe Tabelle 21). Das zeigt, dass die Lipidoxidation stärker unter industriellen Bedingungen stattfindet als unter konventionellen Bedingungen. Dafür ist höchstwahrscheinlich die eingesetzte Ölröstung und dort als entscheidender Parameter das eingesetzte Sonnenblumenöl verantwortlich. Burrioni et al. (1997); Ng et al. (2008) haben festgestellt, dass die Aldehyde die Off-Flavor-Komponenten sind, die während der Lipidoxidation entstehen können.

Tab. 21: Die flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Erdnüsse (E4).

Retentionszeit (min)	Verbindungen	Erdnuss								
		R	N ₂	CO ₂	L	TR	V	M / 600 W	HL	Öl / 145 °C
6,00	Hexan	0,21±0,09	0,15±0,05	0,64±0,12	3,59±0,08	0,41±1,7	0,77±0,54	0,88±0,11	1,28±0,74	8,20±0,85
7,11	Methylcyclopentan	0,23±0,19	0,10±0,02	0,17±0,07	0,24±0,14	0,35±0,06	0,28±0,09	0,27±0,03	0,26±0,01	0,57±0,04
9,17	1 Penten-3-ol	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
9,61	Pentanal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
9,23	Heptan	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	1,48±0,63	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
10,43	Methylcyclohexan	0,0±0,0	0,31±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
12,7	Hexamethyl- cyclotrisiloxan	0,17±0,07	0,0±0,0	0,11±0,02	0,14±0,08	0,17±0,03	0,15±0,12	0,14±0,09	0,15±0,04	0,0±0,0
13,16	Hexanal	0,10±0,07	0,20±0,11	0,15±0,02	0,55±0,40	0,32±0,03	0,21±0,01	0,21±0,03	0,59±0,07	1,14±0,02
15,17	(z)-2-Hexenal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
16,32	4-Ethyl-4-H-1,2,4- triazol-3-amine	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,25±0,12	0,26±0,05	0,0±0,0	0,22±0,11	0,0±0,0	0,0±0,0
22,06	3-Ethyl-2,5,dimethyl pyrazine,	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,15±0,09	0,0±0,0
22,85	Nonanal	0,22±0,08	0,30±0,03	0,30±0,25	2,92±0,12	0,39±0,01	0,31±0,19	0,27±0,09	0,35±0,06	0,38±0,14

Bei Nonanal zeigten die unter Luft gerösteten Proben unter Laborbedingungen (L) die höchste Konzentration mit 2,92 mg/kg Öl, während die Konzentrationswerte bei den anderen Röstmethoden zwischen 0,27 und 0,38 mg/kg Öl lagen. Reed et al. (2002) berichteten, dass die Zunahme der Nonanalkonzentration als Folge der Röstung und auch nach der Lagerung der ölsäurereichen Erdnüsse höher war als die anderer Aldehyde.

4.3.2.3.6 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Tocopherole sind antioxidativ wirksame Verbindungen. Nach Rieblinger kann die Abnahme des Tocopherolgehalts als Hinweis auf den Oxidationsgrad der gerösteten Nüsse dienen (Rieblinger, 2000 I, II).

Bei den untersuchten Erdnüssen wurden α - und γ -Tocopherol nachgewiesen. Die Veränderung des Gehalts an α - und γ -Tocopherol bei der Röstung von Erdnüssen ist in Abbildung 56 dargestellt.

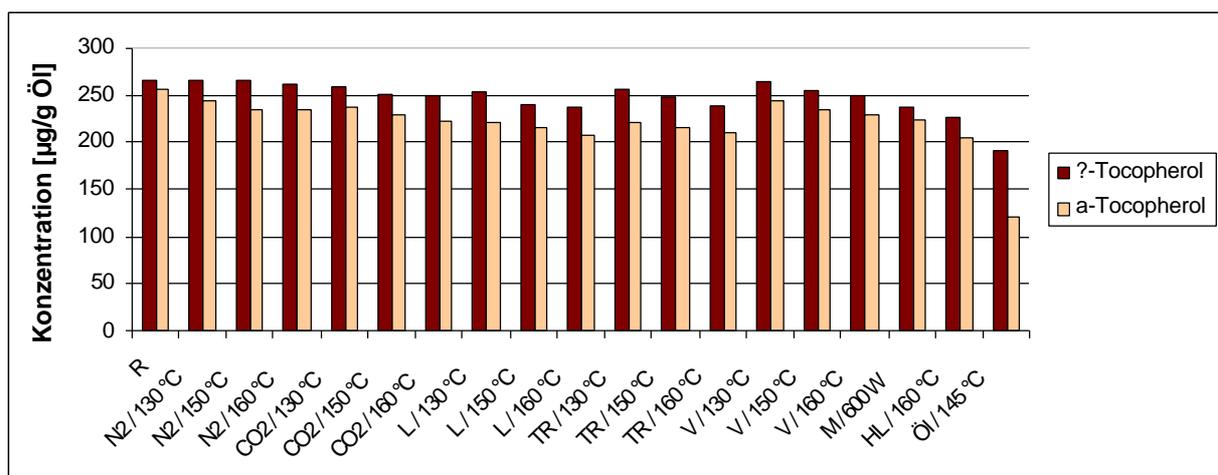


Abb. 56: Veränderung der Menge des in Erdnüssen (E4) enthaltenen α - und γ -Tocopherols durch Röstung.

Die Öl-Röstung zeigte im Vergleich zu anderen Röstmethoden den stärksten Abbau der beiden Tocopherole. Der Abbau betrug für γ -Tocopherol 28 % und für α -Tocopherol 52 %. Da die Oxidation bei der Ölröstung begünstigt ist, entstehen während des Röstens mehr freie Radikale, die durch die Tocopherole abgefangen werden und dabei abgebaut werden. Die Luft-Röstung unter industriellen Bedingungen ergibt einen höheren Abbau der Tocopherole als die Luft-Röstung unter Laborbedingungen.

Aus der konventionellen Röstung in Gegenwart von Luft resultiert genauso wie bei Röstung im Trockenschrank eine Abnahme des Tocopherols, die durch Erhöhung der Rösttemperatur noch verstärkt wird. Bei der Mikrowellenröstung war die Veränderung des Tocopherolgehalts nach 6 min Röstzeit relativ gering, hier war ein Abbau um ca. 11 % für γ -Tocopherol und 13 % für α -Tocopherol zu beobachten.

Diese Ergebnisse stimmten mit denen bei Yoshida (Yoshida et al., 2002) für Sonnenblumenöl, für Erdnüsse (Yoshida et al., 2003) und für Sojaöl (Yoshida et al., 1991) überein.

Am geringsten wurde das in den Erdnüssen enthaltene Tocopherol durch die Röstung im Vakuum abgebaut. Auch der Einfluss der Rösttemperatur ist hier nur minimal. Auch die N_2 - und die CO_2 -Atmosphäre scheinen sich günstig auf den Tocopherolabbau während der Röstung auszuwirken. Es wird weniger Tocopherol abgebaut als bei der Röstung unter Luft, allerdings unter CO_2 -Atmosphäre mehr als unter N_2 -Atmosphäre. Der Abbau des α -Tocopherols war immer stärker als derjenige des γ -Tocopherols.

Die Gründe dafür liegen zum einen in der höheren Radikalstabilität der entstehenden γ -Tocopherolradikale und zum anderen darin, dass die in der Abbruchreaktion entstehenden Produkte des α -Tocopherols – anders als die des γ -Tocopherols – nicht mehr antioxidativ wirksam sind (Baltes, 1975).

Barrera-Arellano et al., (1999); Yoshida et al. (1993) berichteten, dass α -Tocopherol das bei hohen Temperaturen am wenigsten stabile Homologe ist.

4.3.2.3.7 Bestimmung der antioxidativen Aktivität der Erdnüsse

Durch das Rösten finden in den Nüssen neben den schon beschriebenen Veränderungen der Fettinhaltsstoffe auch Veränderungen in Bezug auf ihre nachweisbare antioxidative Aktivität statt. Durch Abbau bzw. Verbrauch von endogenen Antioxidantien und/oder durch Bildung von neuen antioxidativ wirksamen Komponenten im Zuge der Maillard-Reaktion mit höherer oder auch niedrigerer Aktivität ist das Ergebnis nur schwer vorhersagbar (Makris und Rossiter, 2001).

Der Einfluss der verschiedenen Röstbedingungen auf die antioxidative Aktivität von Erdnüssen wurde exemplarisch mit Hilfe der ESR-Spektroskopie unter Verwendung von stabilisierten Radikalen untersucht. Das verwendete stabilisierte Radikal Galvinoxyl wird umso stärker bzw. schneller abgebaut, je höher die antioxidative Aktivität der Nüsse ist.

Der Abbau des Galvinoxylradikals durch bei 160 °C mit verschiedenen Methoden gerösteten Erdnüssen ist in Abbildung 57 im Vergleich zur ungerösteten Probe dargestellt.

Die sich für alle untersuchten Proben ergebenden ähnlichen Kurvenverläufe lassen den Schluss zu, dass der Abbau des stabilisierten Radikals in allen Proben nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft.

Die unbehandelten Nüsse besitzen ganz eindeutig die höchste antioxidative Aktivität gegenüber dem Galvinoxylradikal. Nach 20 min sind ca. 54 % des eingesetzten Radikals abgefangen worden (siehe Abb. 57). Das kann durch die relativ große Menge an endogenen Antioxidantien, die in den frischen Nüssen vorhanden sind, erklärt werden. Yen und Duh (1994) berichteten, dass die antioxidative Kapazität von Erdnussschalenextrakt als Radikalfänger (DPPH) auf ihren hohen Gehalt an phenolischen Substanzen zurückzuführen ist.

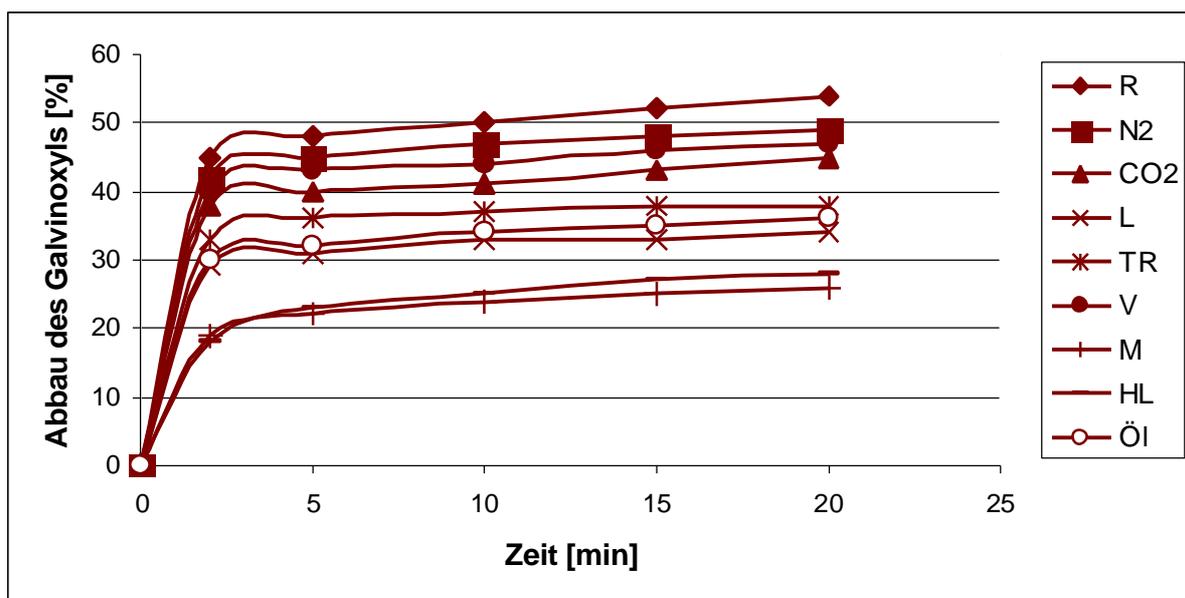


Abb. 57: Abbau des Galvinoxylradikals in Prozent durch verschieden geröstete Erdnüsse (E4) bei 160 °C.

Die verschiedenen Röstungen führten in allen untersuchten Nüssen zu einer Verringerung ihrer antioxidativen Wirksamkeit. Dabei können die Röstmethoden anhand ihres Einflusses auf die antioxidative Aktivität in drei Gruppen unterteilt werden. Die Röstverfahren im Vakuum und unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) führen nur zu einer geringeren Verringerung von bis zu 9 %.

konventionellen Bedingungen (L und TR) bzw. die mit Öl gerösteten Nüsse zeigten eine Abnahme von ca. 31 %. Die dritte Gruppe enthält die Mikrowellenröstung bzw. die Röstung in Gegenwart von Luft unter industriellen Bedingungen, die zu einer starken Verringerung von ca. 50 % führen. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen zu den Fettkennzahlen (siehe Kap. 4.3.2.3.2, 4.3.2.3.4) und denjenigen für Tocopherolgehalt (Kap. 4.3.2.3.6) konnte man sehen, dass die Öl-Röstung die Qualität des Erdnussöls am stärksten negativ beeinflusst. Da die antioxidative Aktivität der im Öl gerösteten Nüsse ähnlich der unter Luft (L und TR) gerösteten war, ist dieses wahrscheinlich auf zusätzliche Antioxidantien des verwendeten Öls zurückzuführen.

Eine andere Erklärung wäre, dass die Peroxidradikale aus dem Fettverderb auch mit Galvinoxylradikalen reagieren könnten und so das Ergebnis verfälschen. Während des Röstens wird der Anteil von natürlichen Antioxidantien wie Tocopherole und Polyphenole reduziert, jedoch gleichzeitig werden antioxidative Melanoidine durch die Maillard-Reaktion gebildet (Cämmerer und Kroh, 2008). Die Maillard-Reaktionsprodukte, die beim Erhitzen entstehen, können einen positiven Einfluss auf den Röstprozess haben. Die antioxidativen Eigenschaften der Maillard-Reaktionsprodukte, besonders Melanoidine, können die oxidative Stabilität der Nüsse verbessern. (Manzocco et al., 2001; Rizzi, 2003 ; Cämmerer und Kroh, 2008).

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Veränderung der antioxidativen Aktivität durch die Röstung und der Entstehung von antioxidativ wirksamen Maillard-Reaktionsprodukten nachzuweisen, wurde die Bildung von α -Dicarbonylverbindungen als Zwischenstufen der Reaktion bei im Probenröster (unter Luft, unter N_2 und unter CO_2) bei 160 °C gerösteten Proben bestimmt.

In den unter inerten Bedingungen (N_2 - bzw. CO_2 -Atmosphäre) sowie in der Mikrowelle gerösteten Erdnüssen konnten nur geringe Konzentrationen an α -Dicarbonylverbindungen im Vergleich zur Luft-Röstung nachgewiesen werden. Gleiche Mengen an α -Dicarbonylverbindungen von 3 $\mu\text{g/g}$ Nuss entstanden durch die Röstung unter N_2 bzw. unter CO_2 . In den in der Mikrowelle gerösteten Proben erhöhten sich die Konzentrationen an α -Dicarbonylverbindungen (ca. 4,7 $\mu\text{g/g}$ Nuss). Die Röstung unter Luftzutritt führte zur Erhöhung der Mengen an gebildeten Dicarbonylen auf 17 $\mu\text{g/g}$ Nuss. (Cämmerer und Kroh, 2008) berichteten, dass die Konzentration der α -Dicarbonylverbindungen mit der Zunahme des Röstgrads zunimmt.

Die geringen α -Dicarbonylkonzentrationen bei der Mikrowellenröstung im Vergleich zu der normalen sollten auf die kurzen Röstzeiten zurückzuführen sein, da die Bildung von Maillard-Reaktionsprodukten bekanntermaßen mit der Reaktionszeit ansteigt (Hwang et al., 2001).

Im Vergleich der Ergebnisse der antioxidativen Aktivitäten (α -Dicarbonylverbindungen) mit denen aus den Ergebnissen der Untersuchungen zu den Fettkennzahlen (siehe Kap. 4.3.2.3.2, 4.3.2.3.4) und denen für den Tocopherolgehalt (Kap 4.3.2.3.6) konnte kein einfacher Zusammenhang zwischen gebildeten Intermediaten der Maillard-Reaktion und der oxidativen Stabilität der Nüsse festgestellt werden.

4.3.2.3.8 Sensorik

Durch ein ungeschultes sensorisches Panel wurde eine sensorische Analyse der ungerösteten Erdnüsse im Vergleich zu den bei 130 °C, 150 °C und 160 °C gerösteten Erdnüssen durchgeführt. Außerdem erfolgte ein Vergleich der durch verschiedene Röstmethoden erhaltenen Nüsse mit den in der Mikrowelle erhitzten Nüssen. Die Bewertungskriterien sind im Anhang E2 ausführlich dargestellt.

Aussehen:

Die Röstung der Nüsse bei 130 °C hat keinen Einfluss auf das Aussehen, erst bei einer Rösttemperatur von 150 °C konnten Veränderungen beobachtet werden.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Röstmethoden ergaben die Methoden „Luft“ und „Trockenschrank“ die besten Ergebnisse. Die Aussehen der Nüsse nach Röstung in Stickstoffatmosphäre wurden als am besten bewertet (siehe Tab. E2.e im Anhang E2). Eine weitere Steigerung der Rösttemperatur auf 160 °C manifestierte sich auch in einer Verbesserung des Aussehens. Das beste Ergebnis wurde bei der Röstung im Trockenschrank gefunden. Auch die Methoden „Stickstoff“, „Vakuum“, und „CO₂“ erhielten gute Noten zwischen 7,25 (Stickstoff und CO₂) und 7,50 (Vakuum).

Hingegen zeigten die Nüsse der Mikrowellen- und der Luft-Röstung ein unerwünschtes Aussehen. Nach Mikrowelle-Röstung waren die Nüsse farblich inhomogen (je nach Lage in der Mikrowelle dunkler oder blasser). Aufgrund der Temperatur wurde ein Teil der Nüsse bei der Röstung unter Luft im Röster sehr dunkel. Obwohl die Nüsse nicht verbrannt sind, macht ihr Aussehen einen „verbrannten“ Eindruck.

Die beiden industriellen Röstmethoden erzeugten ein gutes Aussehen des Produkts. Das Aussehen nach Luft-Röstung wurde mit der Note 6,75, die Öl-Röstung sogar mit der Note 7,75 bewertet.

Geschmack:

Bei Anwendung der niedrigsten Rösttemperatur hatten erstaunlicherweise die Nüsse aus der Mikrowellen-Röstung die besten Geschmacksergebnisse im Vergleich zu den anderen Röstmethoden.

Die unter Luftzufuhr gerösteten Nüsse besaßen ebenfalls einen guten Geschmack, im Vergleich dazu zeigten Vakuum, CO₂ und Stickstoff geröstete Nüsse eine geringere Akzeptanz. Die schlechtesten Noten erhielten die im Trockenschrank gerösteten Proben. Auch bei einer Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C waren sowohl die unter Luftzutritt als auch die in der Mikrowelle gerösteten Ergebnisse auf hohem Akzeptanzniveau. Die Bewertung der Nüsse aus der Trockenschrank-Röstung verbesserte sich stark im Vergleich zur niedrigeren Rösttemperatur. Der Geschmack der Nüsse nach CO₂- und Vakuum-Röstung wurde durch die Temperaturerhöhung nicht verbessert.

Nach Behandlung bei einer Rösttemperatur von 160 °C, die in der Literatur als optimal für die Erdnuss-Röstung beschrieben wird, zeigten die Nüsse aus allen Röstmethoden einen guten Geschmack. Der beste Geschmack wurde bei Trockenschrank- und Vakuum-Röstung erhalten.

Bei der Röstung unter industriellen Bedingungen gab es signifikante Unterschiede im Geschmack zwischen Öl-Röstung (bei 145 °C) und Luft-Röstung (bei 160 °C). Die Öl-Röstung zeigte einen besseren Geschmack.

Textur:

Bei 130 °C wurde mit der Mikrowelle-Röstung die beste Textur erzielt. Für die anderen Röstmethoden war diese Rösttemperatur zu schwach, um eine erkennbare Veränderung der Textur der Erdnüsse hervorzurufen. Die Noten lagen zwischen 3 und 4,75.

Nach Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C wiesen die Nüsse aus der Luft- und der Mikrowelle-Röstung die beste Textur auf. Durch die Trockenschrank- und die Stickstoff-Röstung wurde die Textur der Erdnüsse in gleicher Weise verändert. Beide Röstmethoden erhielten die Note 6,25.

Die als optimal angesehene Textur erhielten die Nüsse unabhängig von den Röstmethoden bei einer Rösttemperatur von 160 °C. Am besten wurden die Nüsse aus der Luft-Röstung (Note 8), am schlechtesten die aus der Stickstoff-Röstung (Note 7) bewertet.

Bezüglich der Textur konnten keine signifikanten Unterschiede bei der Röstung unter industriellen Bedingungen nachgewiesen werden.

Akzeptanz:

Beim Vergleich der unterschiedlichen Röstmethoden ergab die Röstung in der Mikrowelle das beste Ergebnis mit Note 7,25, während die Röstung im Trockenschrank bei 130 °C die schlechteste Akzeptanz mit Note 2,75 zeigte.

Nüsse der Luft- und CO₂- Röstung besaßen, verglichen mit denen aus Vakuum- und N₂-Röstung, ebenfalls einen guten Geschmack.

Nach Erhöhung der Prozesstemperatur auf 150 °C lagen alle Nüsse im akzeptablen Bereich. Die besten Ergebnisse wurden für die Röstmethoden „Mikrowelle“ und „Luft“ erhalten. Die beste Akzeptanz aller bei unterschiedlichen Methoden gerösteten Nüsse wurde bei einer Rösttemperatur von 160 °C gefunden.

Mit beiden industriellen Röstmethoden konnten Nüsse mit guter Akzeptanz erzeugt werden, die Öl-Röstung war dabei geringfügig besser als die Luft-Röstung. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit Öl geröstete Erdnüsse eine bessere Akzeptanz besitzen als ohne Öl geröstete (Grosso und Resurreccion, 2002; Nepote, 2004, 2006; Ryan, 2008).

4.3.3 Lagerung der traditionell gerösteten Erdnüsse bei 20 °C und 60 °C

Die Lagerungsbedingungen haben Einfluss auf die Qualität der Nüsse und ihre Haltbarkeit. Der entscheidende Faktor dabei ist die Begrenzung des Sauerstoffzutritts. Die Erdnussproben wurden dazu unter Vakuum und unter Luft gelagert, um den Einfluss der Anwesenheit von Sauerstoff und damit die oxidative Stabilität der Nüsse für diese beiden Lagerungsbedingungen zu untersuchen.

Die Erdnüsse E 2 und E 2 a wurden unter Vakuum und unter Luft gelagert. Sie wurden sowohl vierzehn Wochen bei 60 °C gelagert und alle zwei Wochen analysiert als auch neun Monate bei 20 °C gelagert und alle drei Monate analysiert.

Probenbezeichnungen und Röstbedingungen sind in Tab. 22 aufgeführt.

Tab. 22: Probenbezeichnungen der rohen und traditionell gerösteten, gelagerten Erdnüsse.

Probenbezeichnungen	Beschreibung
RV	roh, gelagert unter Vakuum
RL	roh, gelagert unter Luft
GV	geröstet, gelagert unter Vakuum
GL	geröstet, gelagert unter Luft

4.3.3.1 Lagerung der traditionell gerösteten Nüsse bei 60 °C

Der Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Nüsse bei 60 °C und einer Lagerungsdauer von vierzehn Wochen wurde untersucht.

4.3.3.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Die POZ gibt Hinweise auf den Oxidationsgrad der Probe. Sie misst die primären Oxidationsprodukte wie Hydroperoxide und geringe Mengen an anderen Peroxiden als Folge von Oxidation, insbesondere Autoxidation (Pardun, 1976; Matissek et al., 1992). In Abbildung 58 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei unbehandelten Erdnüssen im Vergleich zu traditionell bei 170 °C gerösteten Erdnüssen und während der Lagerung unter Vakuum und Luft bei jeweils 60 °C dargestellt.

Die Peroxidzahl der unbehandelten Proben betrug 2,8 meq O₂/kg Öl, stieg aber nach der Röstung an und betrug dann 8,1 meq O₂/kg Öl.

Bei den ungerösteten Proben (E2) zeigte die Vakuum-Lagerung bis zum Ende der Lagerung eine hohe Stabilität gegen Oxidation. Die Peroxidzahl betrug am Ende der Lagerung 7,5 meq O₂/kg Öl. Bei der Luft-Lagerung zeigte sich eine etwas niedrigere Stabilität gegen Oxidation im Vergleich zur Vakuum-Lagerung. Die Peroxidzahl betrug im Maximum nach 12 Wochen Lagerung 10,1 meq O₂/kg Öl. Danach sank die Peroxidzahl nach 14 Wochen Lagerung auf 3,7 meq O₂/kg Öl vermutlich aufgrund des Abbaus der Hydroperoxide. Die hohe oxidative Stabilität der unter Vakuum gelagerten Erdnüsse im Vergleich zu unter Luft gelagerten könnte damit erklärt werden, dass die geöffnete Verpackung fast unbegrenzten Zugang von Sauerstoff erlaubt.

Die gerösteten Proben (E2a) zeigten bereits nach zwei Wochen Lagerung bei beiden Lagerungsarten eine höhere Peroxidzahl und zwar 15,1 meq O₂/kg Öl bei Vakuum-Lagerung und 28,2 meq O₂/kg Öl bei Luft-Lagerung.

Die Peroxidzahl war in beiden Fällen über dem Grenzwert, bei Luft-Lagerung (GL) jedoch höher als bei Vakuum Lagerung (GV). Der Röstprozess beeinflusst stark die oxidative Stabilität.

Lee und Krochta (2002) berichteten, dass die Vakuum-Lagerung die Haltbarkeit der Erdnüsse verlängern könnte.

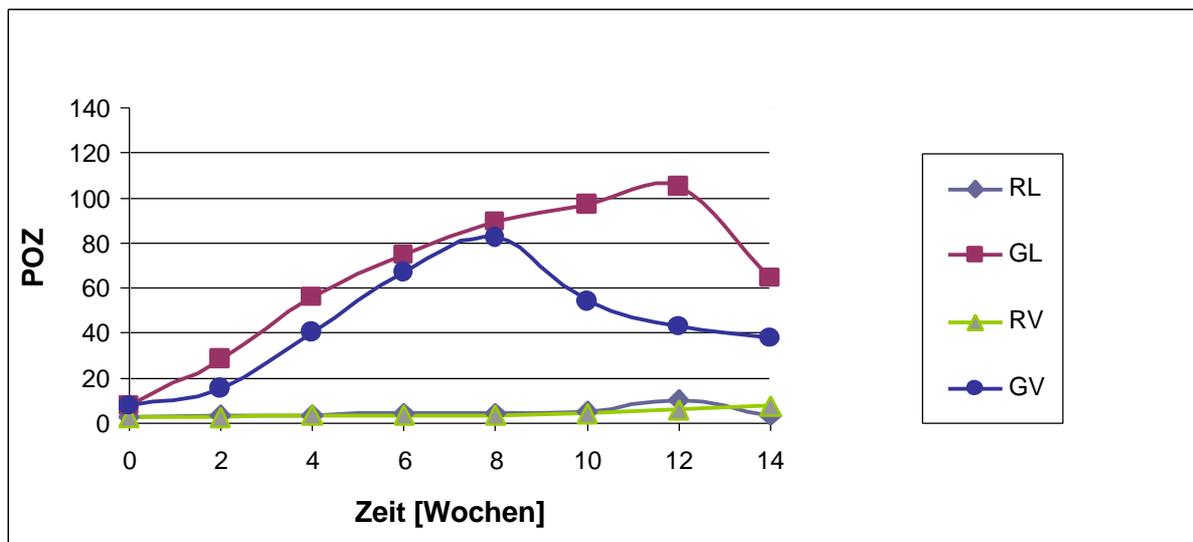


Abb. 58: Veränderung der Peroxidzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.

4.3.3.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Oxidation ungesättigter Fettsäuren ist mit der Zunahme konjugierter Diene verbunden, die über ihre UV-Absorption quantifiziert werden können. Hardon und Zürcher (1966) berichteten, dass die UV-Absorptionszunahme von konjugierten Dienem proportional zur Zunahme an gebundenem Sauerstoff und an Peroxiden während der Frühstadien des Fettverderbs ist. Während der Fettoxidation entstehen durch intramolekulare Verschiebung von Doppelbindungen konjugierte Trienfettsäuren.

Die Veränderungen der Absorption bei 232 und 270 nm sind Folge der Entstehung von primären und sekundären Oxidationsprodukten. Die Veränderung der Absorption bei 232 nm bei ungerösteten und gerösteten Nüssen (E2 und E2a) für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) sind in Abbildung 59 und 60 dargestellt.

Die Veränderung der Absorption bei 232 nm bei ungerösteten und gerösteten Erdnüssen für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) ist in Abbildung 59 dargestellt.

Mit Zunahme der Lagerungszeit wurde ein Anstieg der UV-Absorption bei 232 nm bei ungerösteten Proben festgestellt. Der Anstieg bei Vakuum-Lagerung (RV) war bis zum Ende der Lagerungszeit geringfügig, während er bei der Luft-Lagerung (RL) nur bis zur zehnten Woche geringfügig war, danach konnte ein starker Anstieg festgestellt werden. Das bedeutet, dass der Anteil an konjugierten Dienem infolge von Spaltung und Umlagerung der Fettsäuren zunimmt.

Die UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten, Luft gelagerten Proben (GL) war von Beginn an sehr stark, während bei der Vakuum-Lagerung (GV) eine starke Zunahme erst ab der achten Woche zu beobachten war.

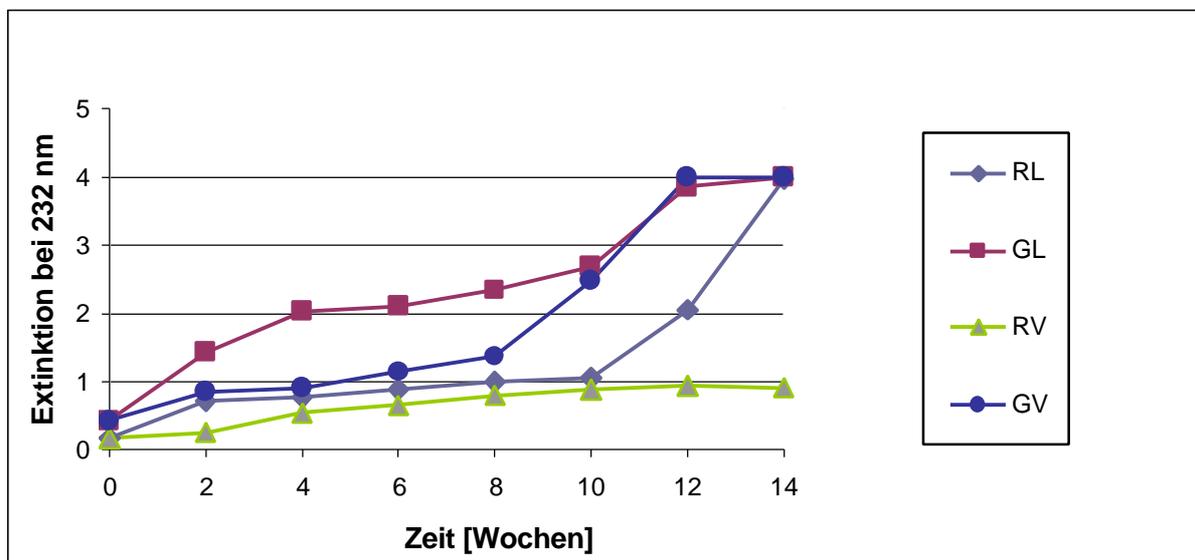


Abb. 59: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.

Die Veränderung der Absorption bei 270 nm bei ungerösteten und gerösteten Erdnüssen (E2, E2a) für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) ist in Abbildung 60 dargestellt.

Durch den Abbau der Hydroperoxide entstanden konjugierte Trien-Fettsäuren. Während der Lagerung zeigten sowohl die ungerösteten als auch die gerösteten Proben eine UV-Absorptionszunahme bei 270 nm.

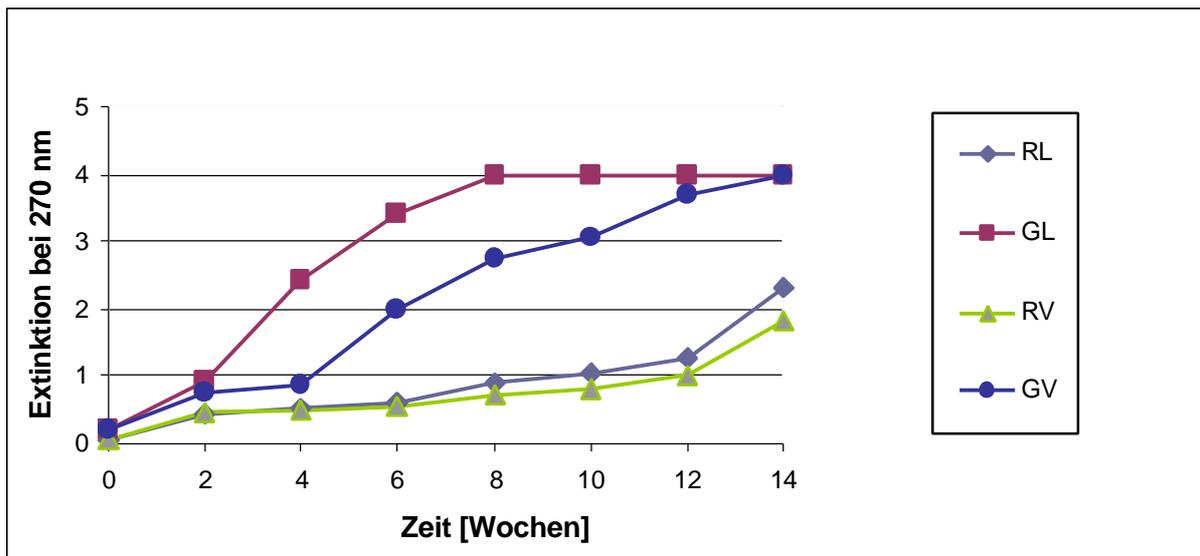


Abb. 60: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.

Bei den ungerösteten Proben (E2) zeigte sich ein stetiger Anstieg des Trien-Gehaltes und zwar bei Luft-Lagerung (RL) etwas höher als bei Vakuum-Lagerung (RV). Bei gerösteten Proben zeigte sich bei Vakuum-Lagerung (GV) eine starke UV-Absorptionszunahme ab der vierten Woche, während bei Luft-Lagerung diese schon ab der zweiten Woche zu verzeichnen war.

4.3.3.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung bei 60 °C ist in Abbildung 61 dargestellt.

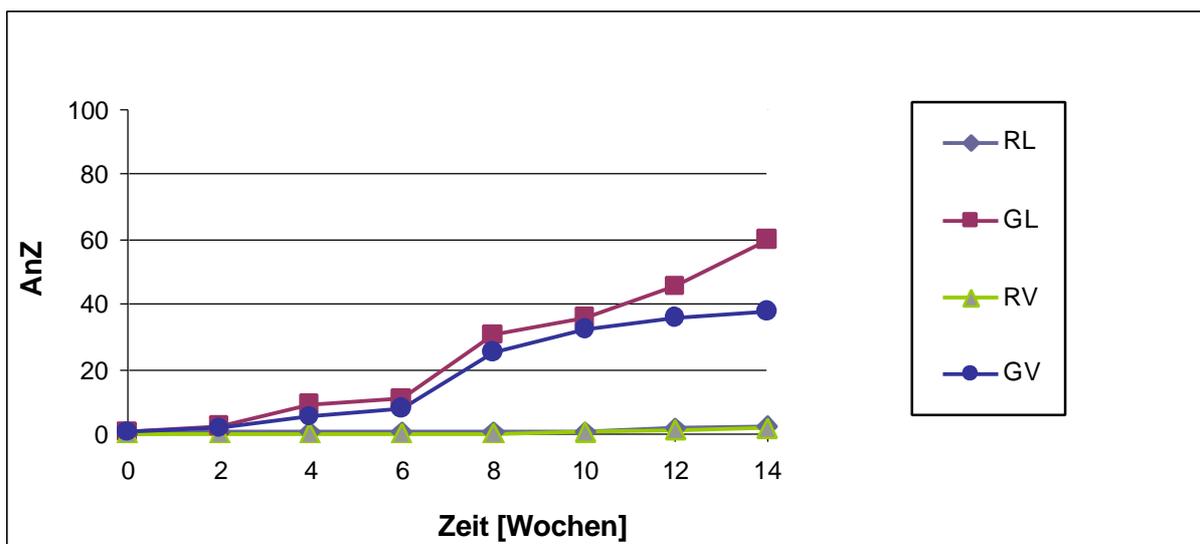


Abb. 61: Veränderung der Anisidinzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 60 °C Lagerung.

Die ungerösteten Proben zeigten eine große Stabilität gegen Oxidation, während die gerösteten Proben nach zwei Wochen Lagerung bei beiden Lagerungsmethoden (GV, GL) einen starken Anstieg der Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerungszeit erkennen ließen.

4.3.3.1.4 Bestimmung der Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) ist ein Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren in Fetten. Es werden neben den freien Fettsäuren auch möglicherweise vorliegende Mineralsäuren und organische Säuren in Lebensmitteln miterfasst, dagegen nicht die gebundenen Fettsäuren (Pardun, 1976; Matissek et al., 1992).

Die Abbildung 62 zeigt die Veränderung der Säurezahl bei Erdnüssen während der Lagerung bei 60 °C.

Die Röstung führte zu einer sehr geringen Verminderung der Säurezahl.

Die Veränderung der Säurezahl bei unbehandelten Proben bei Vakuum-Lagerung (RV) war bis zur zwölften Lagerungswoche sehr gering. Danach gab es einen deutlichen Anstieg der Säurezahl; sie betrug am Ende der Lagerungszeit 2,63. Bei der Luft-Lagerung (RL) zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Säurezahl schon nach acht Wochen Lagerung. Bei den gerösteten Proben zeigte sich bei beiden Lagerungsmethoden (GV, GL) ein hoher Anstieg der Säurezahl schon nach zwei Wochen Lagerung.

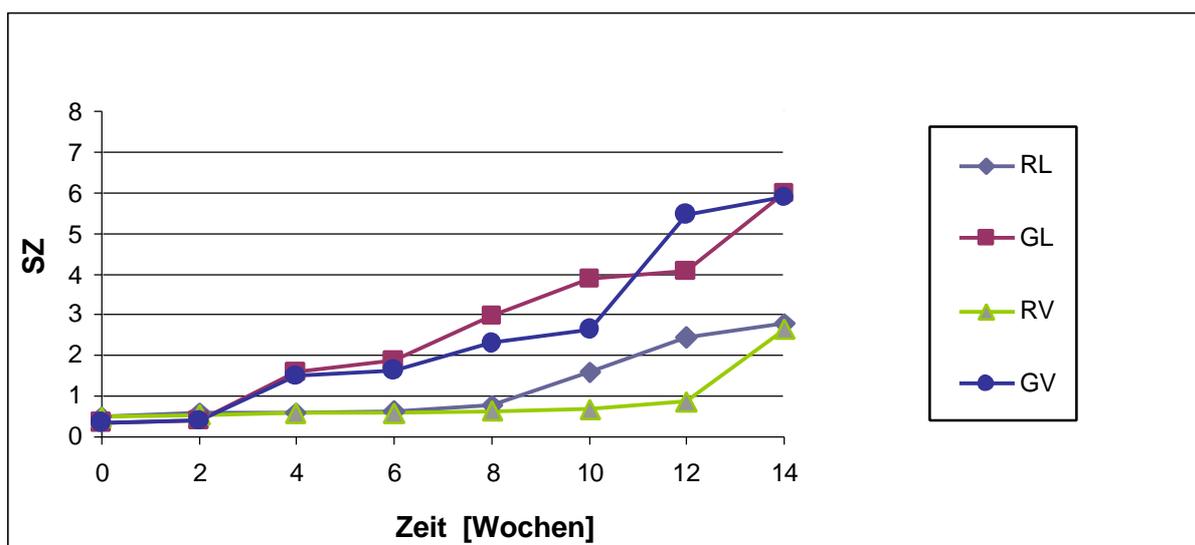


Abb. 62: Veränderung der Säurezahl bei Erdnüssen bei (E2, E2a) 60 °C Lagerung.

4.3.3.1.5 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Bei Erdnüssen wurden α - und γ -Tocopherol zum etwa gleichen Anteil gefunden (200 $\mu\text{g/g}$ Öl für α -Tocopherol und 210 $\mu\text{g/g}$ Öl für γ -Tocopherol).

In Abbildung 63 ist der Abbau des γ -Tocopherols bei ungerösteten Erdnüssen (E2) während der Lagerung bei 60 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

In den ersten zwei Wochen Lagerung wurde bei beiden Lagerungsmethoden geringe Veränderungen des γ -Tocopherolgehalts gefunden. Danach sank der Gehalt bei Luft-Lagerung (RL) bis zum Ende der Lagerungszeit stärker als bei Vakuum-Lagerung (RV). Ab der zehnten Lagerungswoche war der Abbau des γ -Tocopherols bei beiden Lagerungsmethoden merkbar. Am Ende der Lagerung betrug der Abbau des γ -Tocopherols bei Vakuum-Röstung 52 % und bei Luft-Lagerung 73 %.

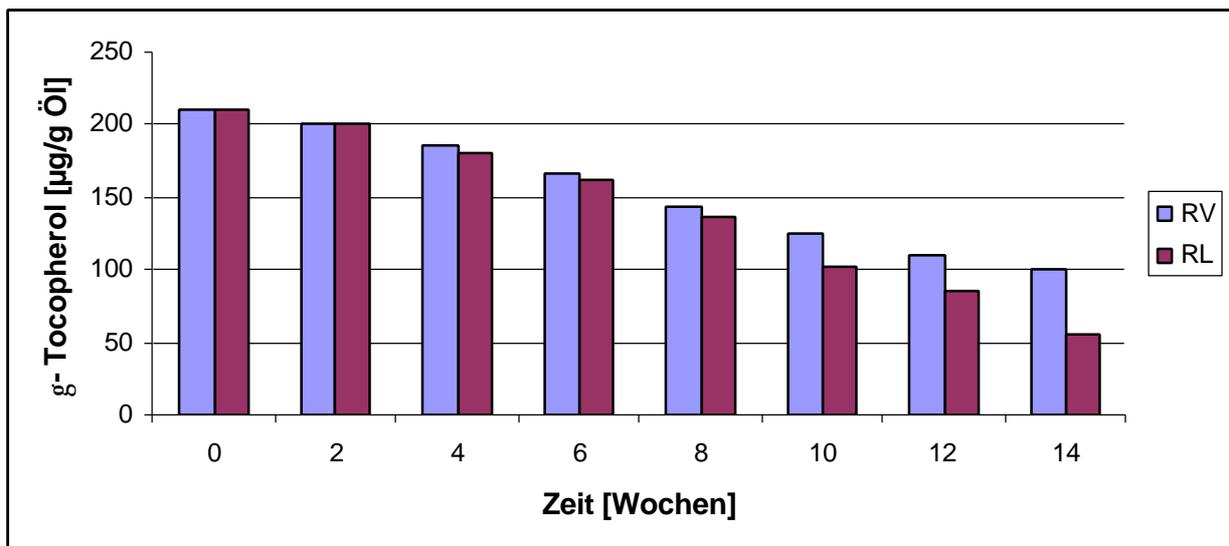


Abb. 63: Der Abbau des γ -Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 60 °C Lagerung.

In Abbildung 64 ist der Abbau des α -Tocopherols bei ungerösteten Erdnüssen (E2) während der Lagerung bei 60 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

α -Tocopherol wurde schneller abgebaut als γ -Tocopherol. Der α -Tocopherolgehalt verringerte sich bei Vakuum-Lagerung (RV) am Ende der Lagerung auf 84 $\mu\text{g/g}$ Öl. Nach vierzehn Wochen war kaum noch α -Tocopherol bei Luft-Lagerung (RL) nachweisbar.

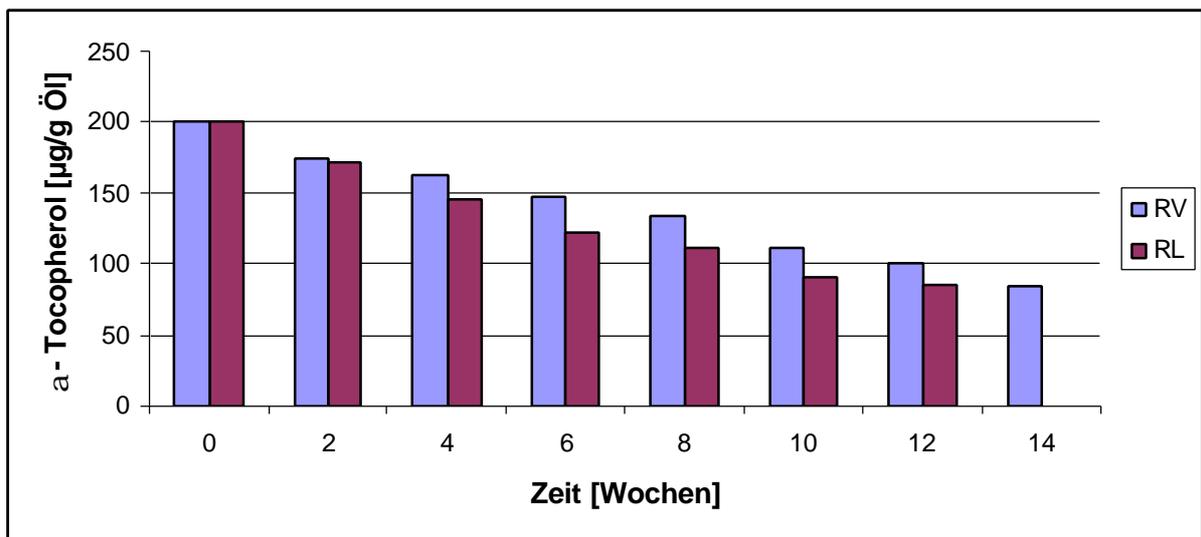


Abb. 64: Der Abbau des α -Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 60 °C Lagerung.

In den Abbildung 65 und 66 ist der Abbau der α - und γ -Tocopherole bei gerösteten Erdnüssen (E2a) während der Lagerung bei 60 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

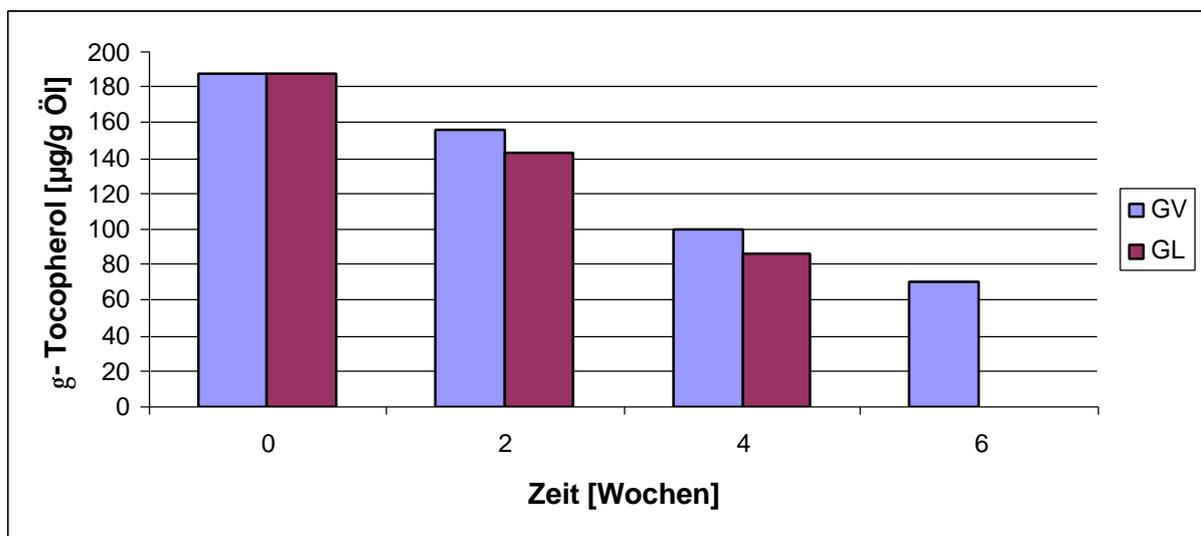


Abb. 65: Der Abbau des γ -Tocopherols bei gerösteten Erdnüssen (E2a) bei 60 °C Lagerung.

Der Röstprozess führte zu einem starken Abbau des γ -Tocopherols. Die Konzentration der Tocopherole betrug nach der Röstung 171,62 % für α -Tocopherol und 187,65 % für γ -Tocopherol. Nach vier Wochen Lagerung zeigten beide Lagerungsmethoden einen starken Abbau der Tocopherole und bei Luft-Lagerung (GL) mehr als bei Vakuum-Lagerung (GV).

Der Abbau betrug bei Vakuum-Lagerung 53 % für α -Tocopherol und 47 % für γ -Tocopherol, während er bei Luft-Lagerung 65 % für α -Tocopherol und 54 % für γ -Tocopherol betrug. Bei unter Luft gelagerten gerösteten Proben wurden nach sechs Wochen Lagerung keine Tocopherole mehr gefunden.

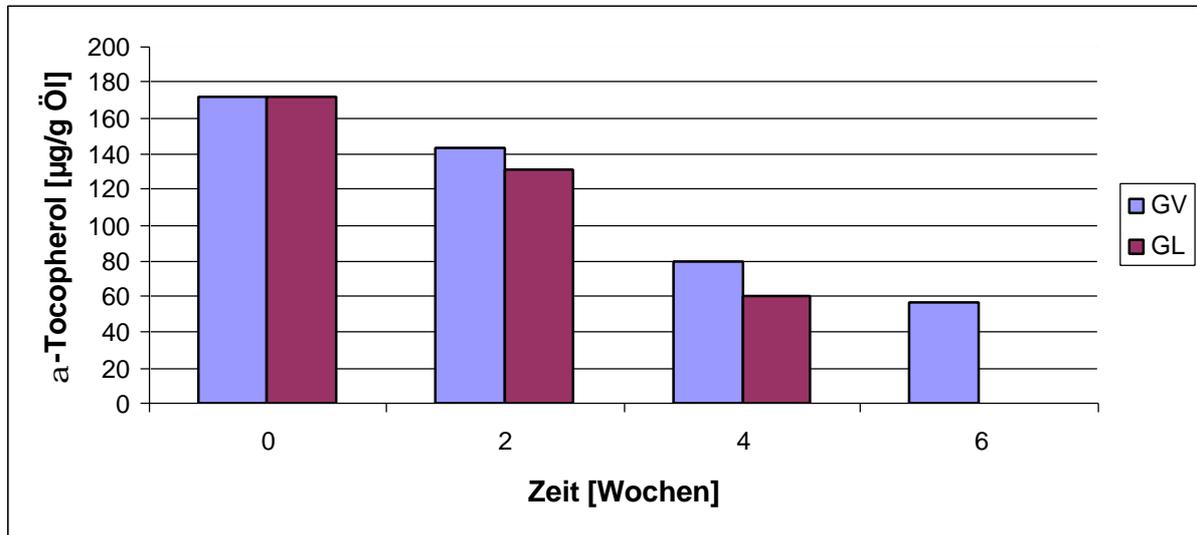


Abb. 66: Der Abbau des α -Tocopherols bei gerösteten Erdnüssen (E2a) bei 60 °C Lagerung.

4.3.3.2 Lagerung der traditionell gerösteten Nüsse bei 20 °C

Der Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Nüsse bei Raumtemperatur und einer Lagerungsdauer von neun Monaten wurde untersucht.

4.3.3.2.1 Bestimmung der Peroxidzahl

In Abbildung 67 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei unbehandelten Erdnüssen im Vergleich zu traditionell bei 170 °C gerösteten Erdnüssen und während der Lagerung unter Vakuum und Luft bei jeweils 20 °C dargestellt.

Die Peroxidzahl der unbehandelten Proben (E2) betrug 2,8 meq O₂/kg Öl, stieg aber nach der Röstung an und betrug dann 8,1 meq O₂/kg Öl.

Bis zum Ende der Lagerungszeit zeigten ungeröstete Erdnüsse bei beiden Lagerungsmethoden eine oxidative Stabilität. Die Veränderung der Peroxidzahl der ungerösteten Erdnüsse war bis zum Ende der Lagerung niedriger als bei gerösteten Erdnüssen. Die Peroxidzahl der rohen Proben betrug am Ende der Lagerung 8,5 meq O₂/kg Öl für Vakuum-Lagerung (RV) und 9,7 meq O₂/kg Öl für Luft-Lagerung

(RL). Die Anstiegsrate der Peroxidzahl bei gerösteten Erdnüssen war signifikant schneller als bei rohen Erdnüssen bei beiden Lagerungsmethoden, was die niedrige oxidative Stabilität der gerösteten Erdnüssen zeigte. Lee et al. (2003) zeigten, dass Röstung Erdnüsse empfindlich für Lipidoxidation macht aufgrund des hohen Gehalts an ungesättigten Fettsäuren. Die gerösteten Nüsse zeigten nach drei Monaten Lagerung und bei beiden Lagerungsarten eine niedrige Lagerungsstabilität. Die Peroxidzahl war bei Luft-Lagerung (GL) höher als bei Vakuum-Lagerung (GV). Wie aus der Abbildung 67 zu erkennen ist, verzögert die Vakuum-Lagerung die Lipidoxidation bei rohen und gerösteten Erdnüssen. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Chun et al. (2005) gefunden. Die Peroxidzahl bei unter Vakuum gelagerten (GV) gerösteten Proben betrug nach drei Monaten Lagerung 33,9 meq O₂/kg Öl, während sie bei unter Luft gelagerten gerösteten Proben (GL) 57,0 meq O₂/kg Öl betrug.

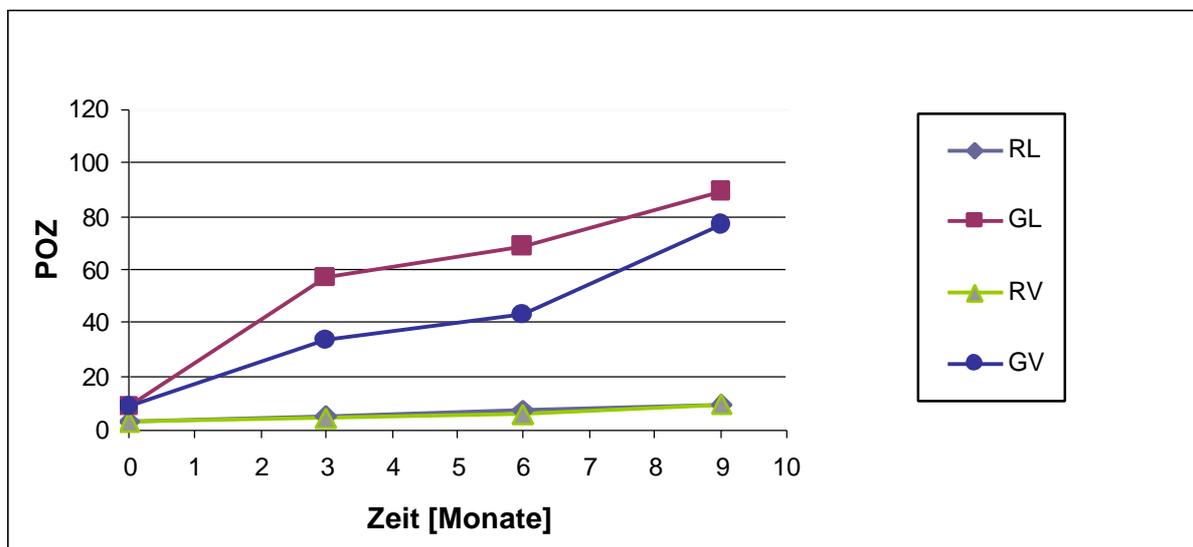


Abb. 67: Veränderung der Peroxidzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.

Da der akzeptable Grenzwert der Peroxidzahl der gerösteten Erdnüsse von 20 bis 30 meq O₂/kg Öl und die genießbare Qualität der gerösteten Erdnüsse verloren geht, wenn die Peroxidzahl gleich oder größer als 42 bis 47 meq O₂/kg Öl ist (Angelo et al., 1977; Narasimhan et al., 1986; Evranuz, 1993; Chun et al., 2005), könnten die Ergebnisse zeigen, dass die Qualität der Erdnüsse während der drei Monate Lagerung verbessert wurde, wenn die Vakuum-Lagerung verwendet wurde.

4.3.3.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Veränderung der Absorption bei 232 nm bei ungerösteten und gerösteten Nüssen (E2 und E2a) für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) sind in den Abbildungen 68 und 69 dargestellt.

Mit Zunahme der Lagerungszeit wurde bei ungerösteten und gerösteten Proben eine UV-Absorptionszunahme bei 232 nm aufgrund der Entstehung von Dien-Verbindungen gefunden. Bis zum Ende der Lagerungszeit bei 20 °C war die Anstiegsrate des Dien-Gehaltes bei Vakuum gelagerten Proben (RV) gering, während die Luft gelagerten, unbehandelten Proben (RL) nach neun Monaten Lagerung eine deutliche UV-Absorptionszunahme zeigten. Die gerösteten Proben zeigten nach drei Monaten Lagerung einen hohen Dien-Gehalt und zwar bei Luft-Lagerung (GL) signifikant höher als bei Vakuum-Lagerung (GV). Ähnliche Ergebnisse wurden bei Chun et al. (2005) nach zwölf Wochen Lagerung der gerösteten Erdnüsse gefunden. Eine UV-Absorptionszunahme bei 270 nm aufgrund der Entstehung von Trien-Verbindungen wurde bei ungerösteten und gerösteten Proben gefunden. Bei unbehandelten Proben war die UV-Absorptionszunahme bei 270 nm bei Vakuum-Lagerung (RV) etwas geringer als bei Luft-Lagerung (RL).

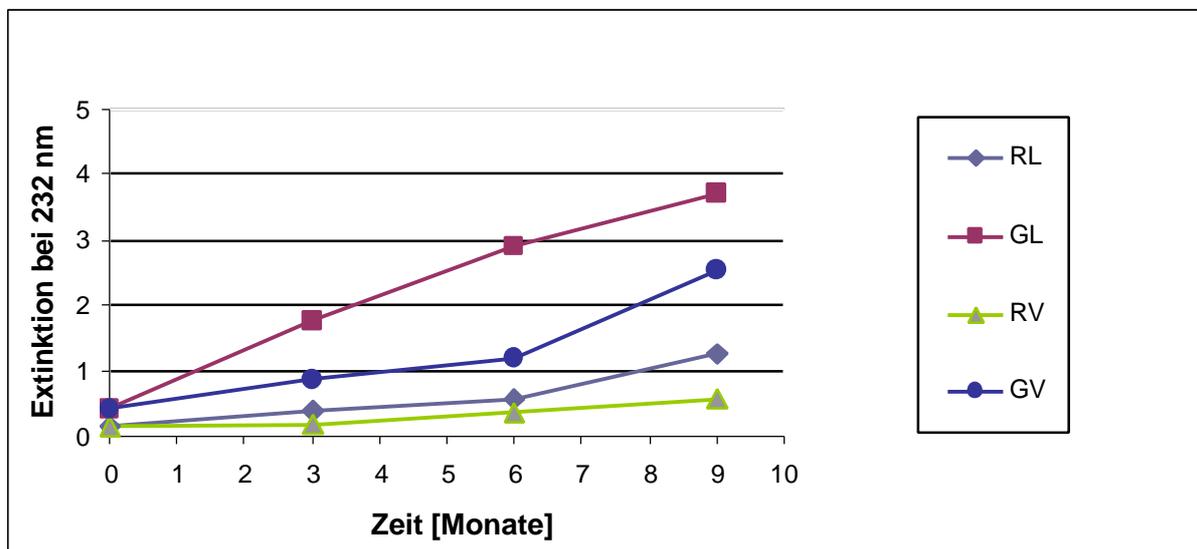


Abb. 68: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.

Während der Lagerung zeigten die gerösteten Proben eine UV-Absorptionszunahme höher als bei ungerösteten Proben und zwar bei Luft-Lagerung (GL) höher als bei Vakuum-Lagerung (GV).

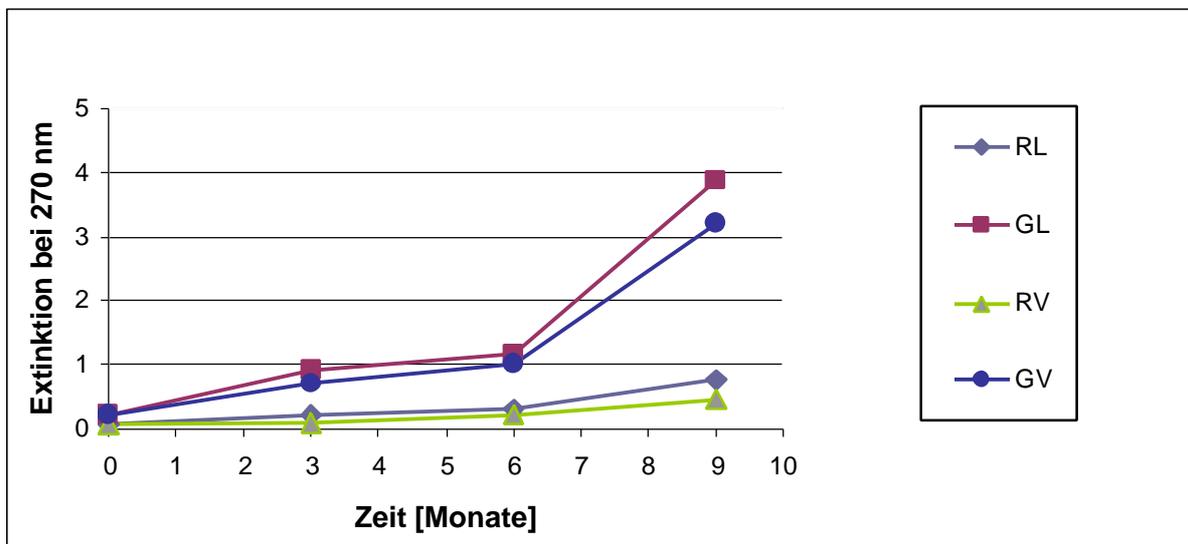


Abb. 69: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.

4.3.3.2.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung bei 20 °C ist in Abbildung 70 dargestellt.

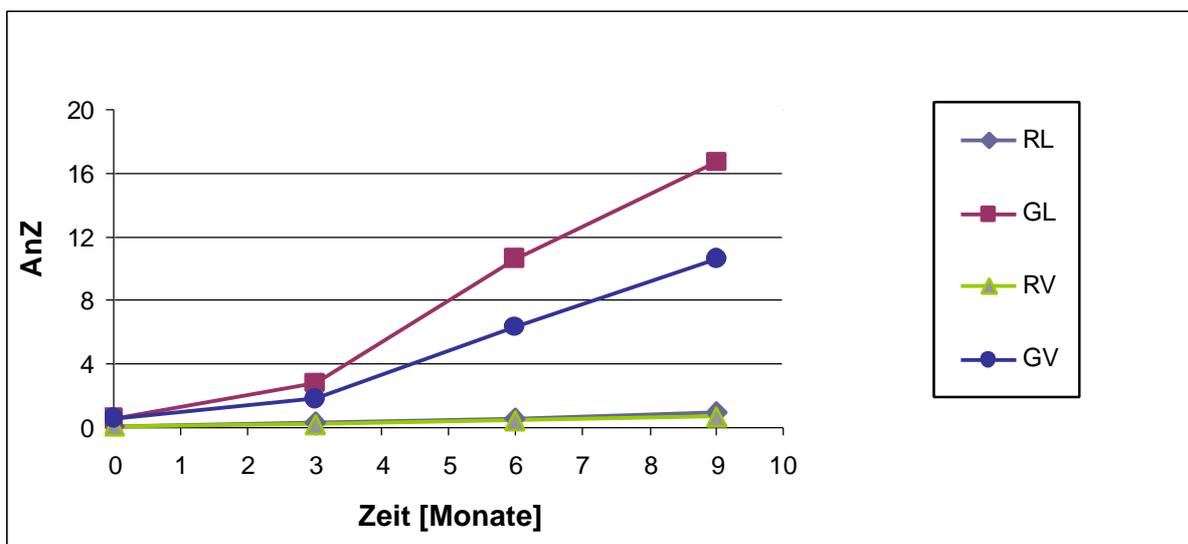


Abb. 70: Veränderung der Anisidinzahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.

Der Anstieg der Anisidinzahl bei den unbehandelten Proben war während der Lagerung sehr gering. Bei gerösteten Proben bei beiden Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) war der Anstieg der Anisidinzahl nach drei Monaten Lagerung stark.

4.3.3.2.4 Bestimmung der Säurezahl

Die Veränderung der Säurezahl bei der Lagerung bei 20 °C ist in Abbildung 71 dargestellt. Der Anstieg der Säurezahl war bei den ungerösteten Proben bei beiden Lagerungsmethoden (RV, RL) bis zum Ende der Lagerung gering.

Bei den gerösteten Proben lag die Säurezahl nach drei Monaten bei beiden Lagerungsmethoden (GV, GL) deutlich über 1.

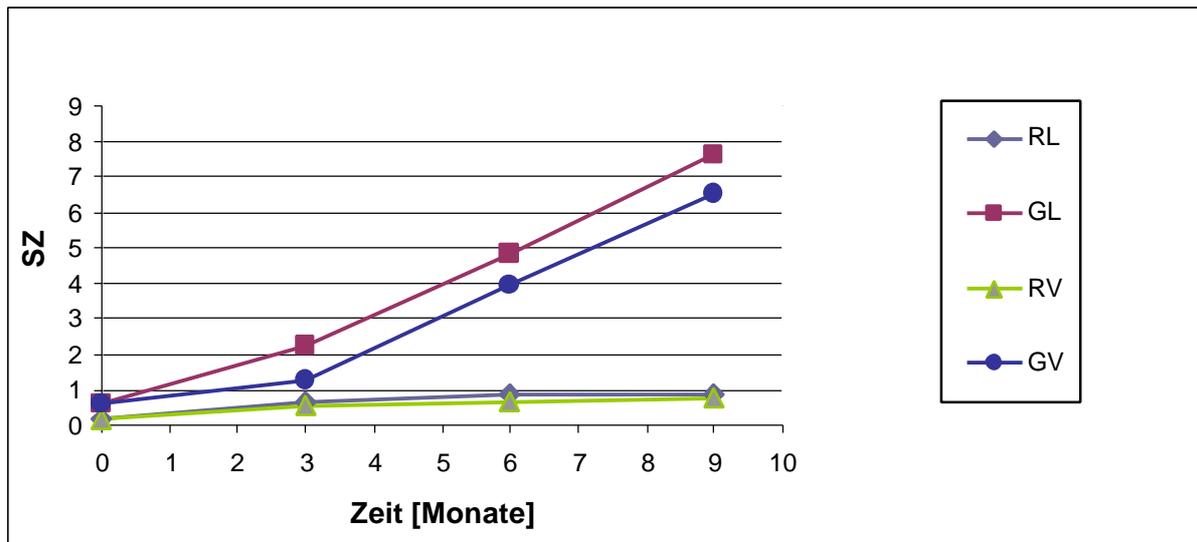


Abb. 71: Veränderung der Säurezahl bei Erdnüssen (E2, E2a) bei 20 °C Lagerung.

4.3.3.2.5 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

In Abbildung 72 und 73 ist der Abbau der γ - und α -Tocopherole bei ungerösteten Erdnüssen während der Lagerung bei 20 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

Bis zum Ende der Lagerung gab es bei den ungerösteten Proben bei beiden Lagerungsmethoden einen geringen stetigen Abbau der α - und γ -Tocopherole.

Der Abbau der α - und γ -Tocopherole bei Luft-Lagerung (RL) war etwas stärker als bei Vakuum-Lagerung (RV).

Bei gelagerten gerösteten Erdnüssen (E2a) wurden nach drei Monaten keine α - und γ -Tocopherole gefunden. Chun et al. (2005) berichteten über einen starken Abbau der α - (90 %) und γ -Tocopherole (70 %) bei unter Luft gelagerten gerösteten Erdnüssen (GL) nach 12 Wochen Lagerung bei 20 °C.

Man kann aus den Abbildungen 72 und 73 sehen, dass die Vakuum-Verpackung den Abbau der Tocopherole bei rohen Erdnüssen während der Lagerung vermindern kann. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Chun et al. (2005) für ungeröstete und geröstete Erdnüsse gefunden.

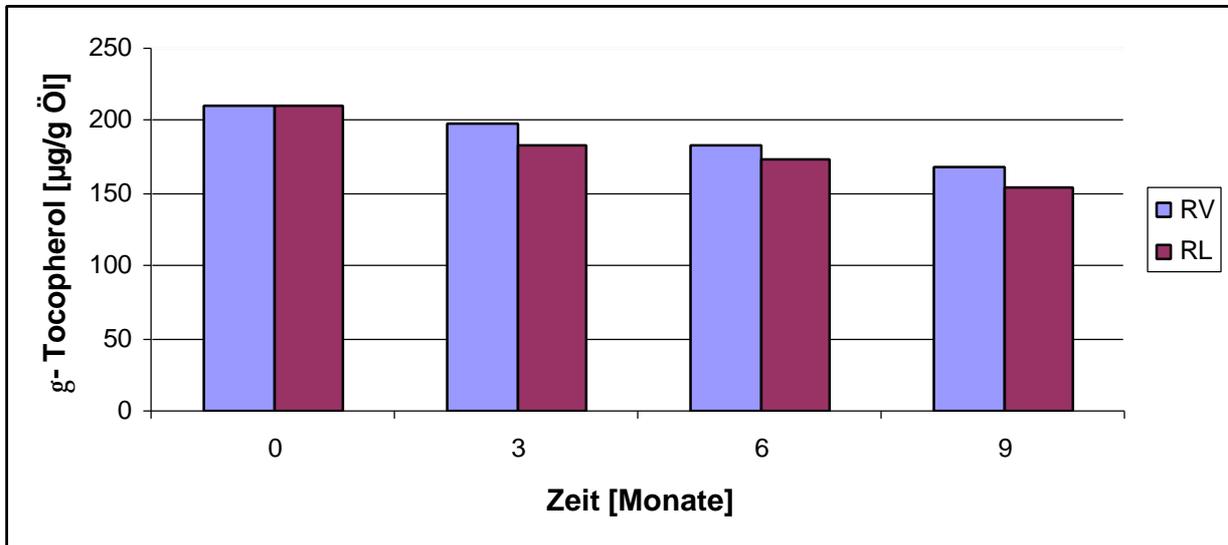


Abb. 72: Der Abbau des γ -Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 20 °C Lagerung.

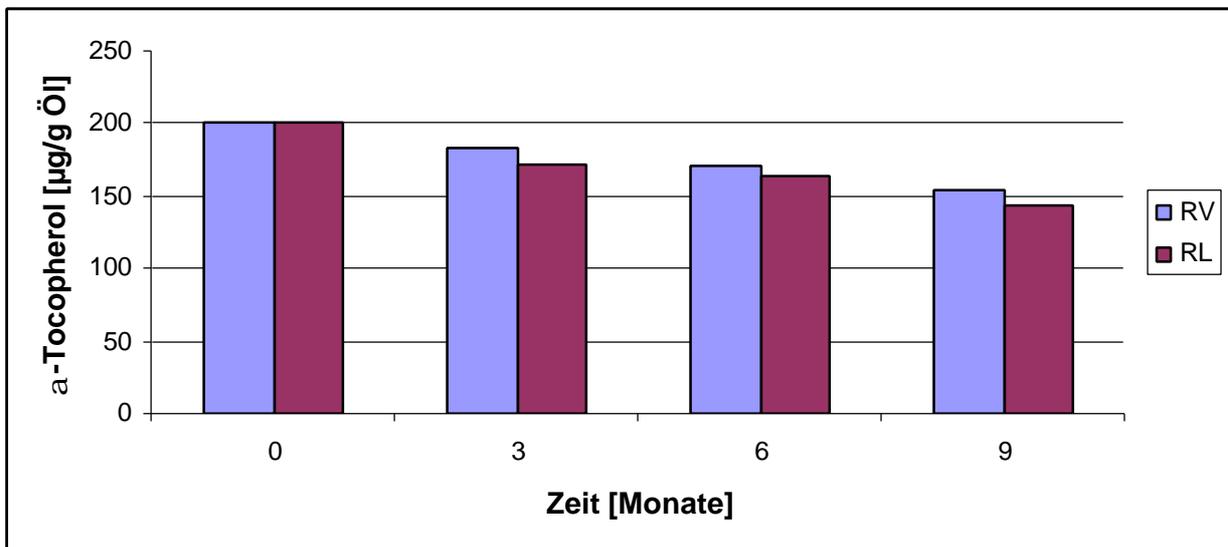


Abb. 73: Der Abbau des α -Tocopherols bei rohen Erdnüssen (E2) bei 20 °C Lagerung.

Mehr als 70 % der beiden Tocopherole blieben bei rohen Erdnüssen nach 36 Wochen Lagerung bei beiden Lagerungsmethoden erhalten. Diese Ergebnisse stimmten mit den Ergebnissen bei Chun et al. (2005) für 38 Wochen rohe gelagerte Erdnüsse überein.

Tocopherol-Abbau war stark korreliert mit der Lipidoxidation auf der Grundlage von POZ und UV-Absorption für gelagerte Erdnüsse, was die antioxidative Funktion von Vitamin E in Lipidoxidation zeigte (Chun et al. 2005).

4.3.4 Lagerung der unter Laborbedingungen gerösteten Erdnüsse

4.3.4.1 Lagerung der bei verschiedenen Temperaturen und Röstzeiten gerösteten Nüsse

Um festzustellen, ob die Erhöhung die Rösttemperatur und Verringerung der Röstzeit oder umgekehrt besser für die Lagerungsstabilität der Erdnüsse ist, wurden die bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Erdnüsse gelagert.

4.3.4.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

In Abbildung 74 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei ungerösteten und gerösteten Erdnüssen während der Lagerung bei 60 °C dargestellt.

Die ungerösteten Proben zeigten bis zum Ende der Lagerung eine hohe oxidative Stabilität. Die Peroxidzahl betrug am Ende der Lagerung 4,3 meq O₂/kg Öl.

Der Anstieg der Peroxidzahl war bei den gerösteten Proben bis zum Ende der Lagerung höher als bei ungerösteten Proben. Mit Erhöhung der Rösttemperatur stieg die Peroxidzahl bei gelagerten Erdnüssen an. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denen bei Mostafa (1987).

Der Anstieg der Peroxidzahl könnte auf die Entstehung der Hydroperoxide zurückzuführen sein (Fourie und Basson, 1989).

Die bei 125 °C für 10 min gerösteten Proben zeigten bis zum Ende der Lagerung eine hohe oxidative Stabilität, während bei einer Röstzeit von 20 min die Proben nach vier Wochen Lagerung eine Peroxidzahl über 30 meq O₂/kg Öl zeigten. Bei einer Röstzeit von 30 min wurde nach drei Wochen Lagerung eine Peroxidzahl über 30 meq O₂/kg Öl festgestellt (Abb. 74).

Da der akzeptable Grenzwert der Peroxidzahl der gerösteten Erdnüsse oder des Erdnussöls zwischen 20 bis 30 meq/kg Öl liegt und die genießbare Qualität der gerösteten Erdnüsse verloren geht, wenn die Peroxidzahl gleich oder größer als 42 bis 47 meq/kg Öl ist (Angelo et al. 1977; Narasimhan et al. 1986; Evranuz, 1993; Chun et al. 2005) könnten die Ergebnisse zeigen, dass die Qualität der Erdnüsse während der Lagerung verschlechtert wurde, wenn die Röstzeit anstieg.

Die Peroxidzahl bei 20 min Röstung betrug nach vier Wochen Lagerung 38,6 meq/kg Öl und bei 30 min 40,1 meq/kg Öl.

Die bei 145 °C für 5 und 15 min gerösteten Proben zeigten bis zum Ende der drei Wochen Lagerung eine Peroxidzahl unter dem Grenzwert von 20 meq O₂/kg Öl, während die bei 25 min gerösteten Proben diese Werte überschritten. Bei 145 °C zeigten die gerösteten Proben bei allen Röstzeiten nach vier Wochen Lagerung eine Peroxidzahl über 47 meq O₂/kg Öl und die Qualität der Erdnüsse verschlechterte sich aufgrund der hohen Peroxidzahl.

Bei 165 °C war der Anstieg der Peroxidzahl während der ersten zwei Wochen bei 5 min Röstung sehr gering, danach nahm die Peroxidzahl deutlich zu. Nach drei Wochen Lagerung lagen die Peroxidzahlen bei allen Röstzeiten in dem Grenzwertbereich (zwischen 20 und 30 meq O₂/kg Öl). Nach vier Wochen Lagerung zeigten alle Proben bei allen Röstzeiten eine Peroxidzahl über 47 meq O₂/kg Öl.

Bei 185 °C lagen die Peroxidzahlen bei allen Röstzeiten nach drei Wochen Lagerung zwischen 20 und 30 meq O₂/kg Öl, während nach vier Wochen Lagerung eine sehr starke Zunahme der Peroxidzahl gefunden wurde.

Bei Erhöhung der Rösttemperatur auf 195 °C war der Anstieg der Peroxidzahl größer als bei 185 °C und 165 °C. Bei 195 °C erhöhte sich bei allen Röstzeiten die Peroxidzahl nach drei Wochen Lagerung sehr stark. Diese Proben zeigten im Vergleich zu den Proben, die bei niedrigeren Temperaturen geröstet wurden, eine geringere oxidative Stabilität (Abb. 74).

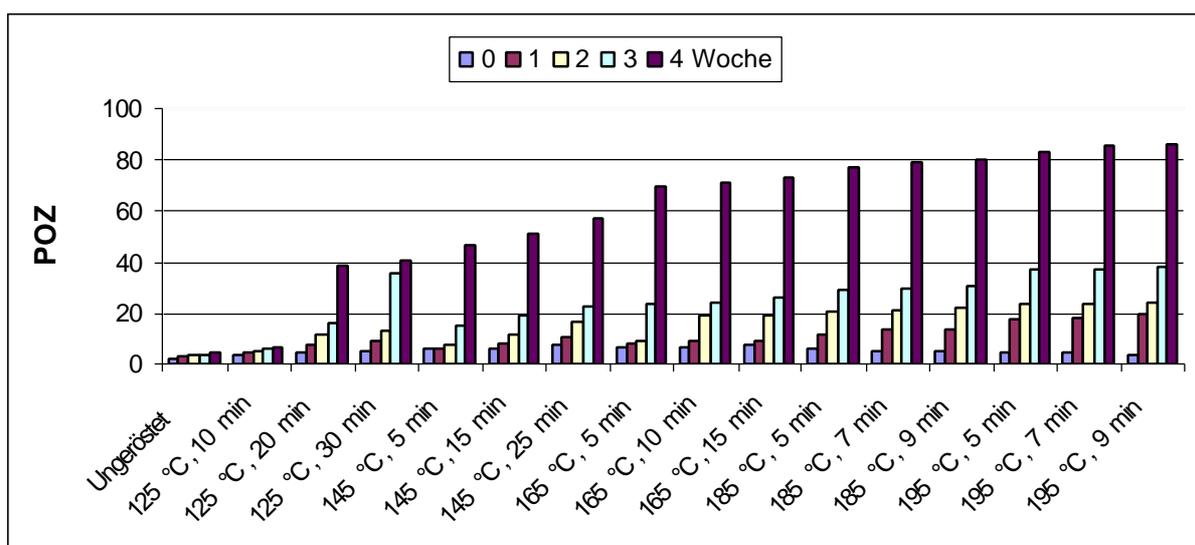


Abb. 74: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

Die Röstung wurde in Abständen von 5 min bei 165 °C und von 2 min bei 185 °C und 195 °C durchgeführt. Dies führte zu einem geringeren Anstieg der Peroxidzahl bei allen Rösttemperaturen, während die Veränderung der Peroxidzahl bei einem Röstzeitabstand von 10 min bei 125 °C und 145 °C deutlich stärker war.

Özdemir (2001); Richardson und Ebrahim (1996) sind zu ähnlichen Ergebnissen mit Haselnüssen gekommen, die zeigten, dass die Rösttemperatur und Röstzeit die Peroxidzahl der gerösteten und gelagerten Haselnüsse deutlich beeinflusst. Im Gegensatz dazu zeigten Jung (1997); Yen und Shyu (1989), dass eine oxidative Stabilität von Sojabohnen und Sesamölen aufgrund der nicht enzymatischen Bräunungsreaktion mit zunehmender Röstungstemperatur signifikant höher war.

4.3.4.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Veränderung der Absorption bei 232 nm von ungerösteten und gerösteten Erdnüssen bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten bei 60 °C Lagerung ist in Abbildung 75 dargestellt.

Mit Verlängerung der Lagerungszeit wurde eine Zunahme der UV-Absorption bei 232 nm in ungerösteten und gerösteten Proben festgestellt. Die Zunahme der UV-Absorption bei ungerösteten Proben war bis zum Ende der Lagerungszeit niedriger als bei den gerösteten.

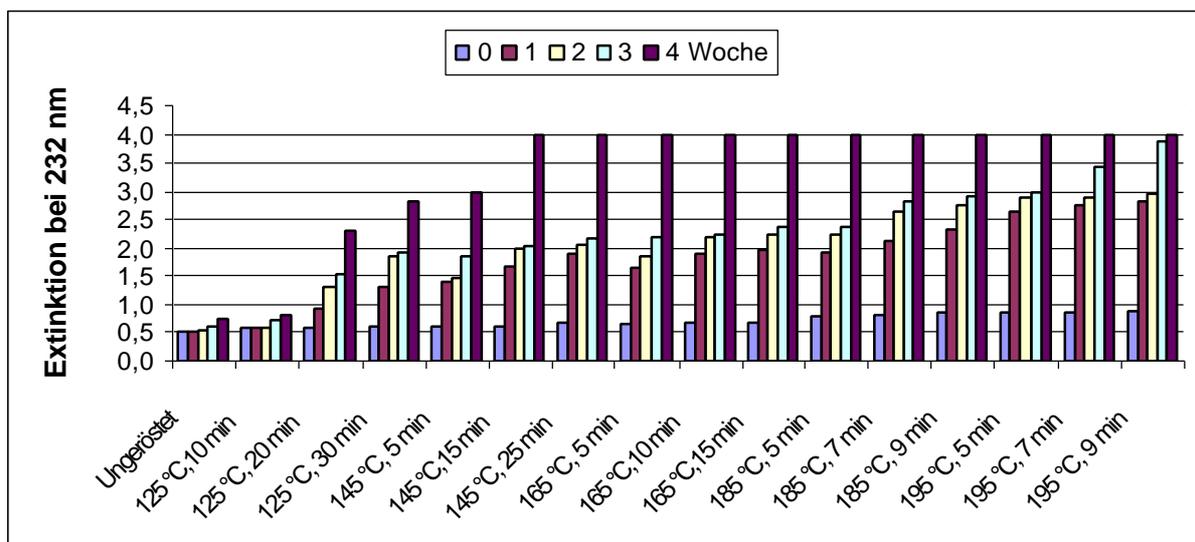


Abb. 75: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

Bei den gerösteten Erdnüssen wurde während der Lagerung ein Zusammenhang zwischen Rösttemperatur und der Zunahme des Diengehaltes festgestellt. Je höher die Rösttemperatur, desto stärker nahm die UV-Absorption zu.

Bei den bei 125 °C gerösteten Proben stand die Zunahme der UV-Absorption während der Lagerung in Zusammenhang mit der Zunahme der Röstzeit (Abb. 75). Bei 10 min Röstung blieb die Absorption in den ersten zwei Wochen Lagerung relativ konstant. Danach wurde eine stetige Zunahme der UV-Absorption bis zum Ende der Lagerung gefunden. Bei 20 und 30 min Röstung zeigte die Erdnussprobe nach vier Lagerungswochen eine sehr hohe Absorptionszunahme. Bei einer Röstzeit von 5 min war die Zunahme der UV-Absorption abhängig von der Rösttemperatur. Je höher die Rösttemperatur war, desto stärker nahm die UV-Absorption im Laufe der Lagerungszeit zu. Bei 195 °C war die Zunahme der Dien-Konzentration bei dieser Röstzeit im Vergleich zu niedrigeren Rösttemperaturen am stärksten.

Bei 145 °C und 5 min Röstzeit war die Veränderung der UV-Absorption bis zum Ende der Lagerungszeit geringer als bei 15 und 25 min. Geringere Veränderung der UV-Absorption wurde in den ersten zwei Lagerungswochen bei 5 min Röstung gefunden, während sie bei 15 und 20 min bereits nach einer Woche Lagerung festgestellt wurde. Bei einer Röstzeit von 15 und 25 min zeigten die Proben nach vier Lagerungswochen einen Messwert oberhalb des Messbereichs.

Bei 165 °C war die Zunahme der UV-Absorption weniger stark als bei 185 °C und 195 °C. Eine Zunahme der UV-Absorption konnte bei jeder der drei Temperaturen mit Steigerung der Röstzeit festgestellt werden. Bei 195 °C für 9 min war die UV-Absorption am höchsten. Die Zunahme der Dien-Konzentration in Fettproben ist mit der Zunahme der Oxidation an ungesättigten Fettsäuren verbunden. Die intramolekulare Verschiebung von Doppelbindung bewirkt die Zunahme der Dien-Konzentration und deutet auch den Beginn der Fettoxidation an.

4.3.4.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung von Erdnüssen bei 60 °C ist in Abbildung 76 dargestellt.

Die ungerösteten Proben zeigten eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zu gerösteten Proben. Die Anisidinzahl der ungerösteten Proben war am Anfang der Lagerung bei 0,5 und erreichte am Ende der Lagerung 0,9.

Bei gerösteten Proben war ein deutlicher Anstieg der Anisidinzahl mit der Zunahme der Rösttemperatur und Röstzeit erkennbar. Bei 125 °C bei 10 min Röstzeit stieg die

Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung leicht an. Nach vier Wochen Lagerung stieg die Anisidinzahl auf 1. Bei einer Röstzeit von 20 min war der Anstieg der Anisidinzahl nach drei Wochen Lagerung erheblich. Nach vier Wochen Lagerung betrug sie 3,4. Bei einer Röstzeit von 30 min war der Anstieg der Anisidinzahl nach drei Wochen Lagerung stärker als bei 20 min. Nach vier Wochen Lagerung stieg die Anisidinzahl auf 4,9.

Bei 145 °C zeigten die Proben bei allen Röstzeiten bis zum Ende der drei Wochen Lagerung einen stetigen Anstieg der Anisidinzahl, der sich mit der Zunahme der Röstzeit fortsetzte. Nach vier Wochen Lagerung war die Anisidinzahl bei allen Proben hoch und betrug bei 5 min 5,6, bei 15 min 6,2 und bei 25 min 10,1.

Bei 165 °C nahm die Anisidinzahl bei allen Röstzeiten bis Ende der drei Wochen Lagerung stetig zu und erreichte nach vier Wochen Lagerung ein Maximum (Abb. 76). Die Anisidinzahl überstieg bei allen Röstzeiten einen Wert von 10.

Bei 185 °C und 195 °C war der Anstieg der Anisidinzahl nach einer Woche Lagerung stark. Der Anstieg wurde mit der Zunahme der Röstzeiten bei beiden Rösttemperaturen während der Lagerung festgestellt.

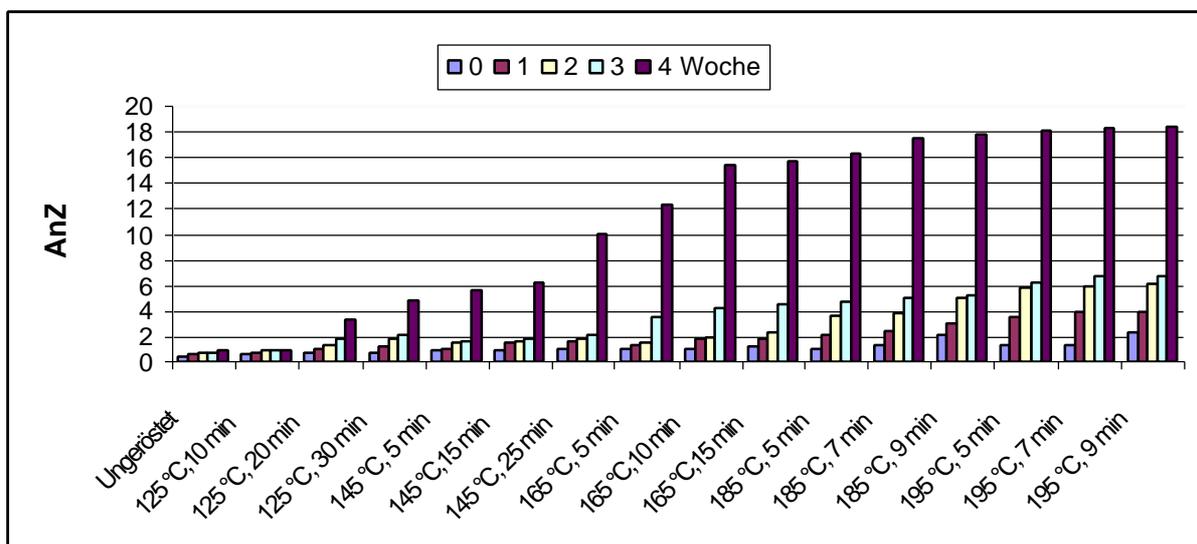


Abb. 76: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Erdnüssen (E3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.3.4.1.4 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Abbildungen 77 und 78 zeigen den Abbau der Tocopherole von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Erdnüssen.

Bis zum Ende der Lagerung zeigten die ungerösteten Erdnüsse einen geringeren Abbau des Tocopherols im Vergleich zu den gerösteten Proben. Bei ungerösteten Proben gab es einen stetigen Abbau der α - und γ -Tocopherole. Am Ende der Lagerungszeit betrug der Abbau des α -Tocopherols 34,1 % und des γ -Tocopherols 24,8 %.

Bei den gerösteten Proben verringerte sich der α - und γ -Tocopherolgehalt während der Lagerung. Je höher die Rösttemperatur und Röstzeit der Proben war, desto stärker war der Abbau der Tocopherole. Der Abbau des γ -Tocopherolgehalts während der Lagerung war bei allen Proben langsamer als beim α -Tocopherol.

Bei 125 °C zeigte die 10 min-Röstung den niedrigsten Abbau der Tocopherole im Vergleich zu längeren Röstzeiten. Der Abbau des α -Tocopherols nach drei Wochen Lagerung betrug 25,2 %, während er bei 20 und 30 min 27,9 % und 32,3 % war. Nach sechs Wochen Lagerung betrug der Abbau des α -Tocopherols bei 10 min Röstung 40,4 %, bei 20 min 74,1 % und 30 min 100 %. Der Abbau des γ -Tocopherols nach drei Wochen Lagerung betrug 22 %, während er bei 20 und 30 min 25,2 % und 30,2 % war. Nach sechs Wochen Lagerung betrug der Abbau des γ -Tocopherols bei 10 min Röstung 27,4 %, bei 20 und 30 min 67,2 % und 87,3 %.

Bei 145 °C war der Abbau der Tocopherole nach vier Wochen Lagerung bei allen Röstzeiten stark. Der Abbau des α -Tocopherols lag bei allen Röstzeiten über 45 %, beim γ -Tocopherol über 41 %. Am Ende der Lagerung betrug der Abbau des α -Tocopherols bei 5 min Röstung 75,9 %, bei 15 min 85,6 %. Der Abbau des γ -Tocopherols betrug am Ende der Lagerung bei 5 min Röstung 74,4 %, während er bei 15 min bei 79,1 % lag. Bei einer Röstzeit von 25 min wurden am Ende der Lagerung keine Tocopherole mehr gefunden (Abb. 77).

Die Proben bei 165 °C zeigten nach vier Wochen der Lagerung einen starken Abbau des α -Tocopherols. Der Abbau des α -Tocopherols bei 5 und 10 min Röstzeit betrug 61 % bzw. 83,1 %, während bei 15 min Röstung kein α -Tocopherol mehr gefunden wurde. Nach fünf Lagerungswochen betrug der Abbau des α -Tocopherols bei 5 min Röstung 76,7 %, wohingegen es sich bei 10 min Röstzeit völlig abgebaut hat. Der Abbau des γ -Tocopherolgehalts während der Lagerung war bei allen Röstzeiten langsamer als beim α -Tocopherol. Nach vier Lagerungswochen betrug der Abbau des γ -Tocopherols bei 5, 10 und 15 min Röstzeit 46,1 %, 63,9 % bzw. 67,8 %. Nach fünf Wochen Lagerung wurde ein sehr starker Abbau des γ -Tocopherols bei 5, 10 und

15 min Röstzeit gefunden (73,7 %, 84,7 % und 100 %). Bei 185 °C verringert sich der Tocopherolgehalt bei allen Röstzeiten nach vier Wochen Lagerung sehr stark. Der Abbau des γ -Tocopherols war bei 5 und 7 min Röstung über 70 %, während es sich bei 9 min Röstung völlig abgebaut hat.

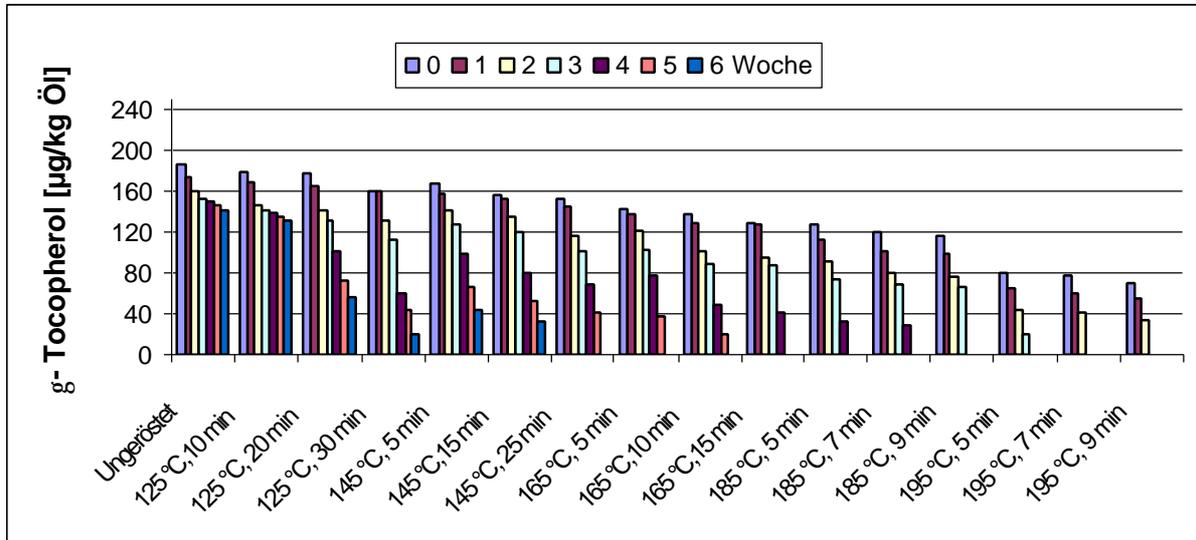


Abb. 77: Der Abbau des γ -Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Erdnüssen (E3).

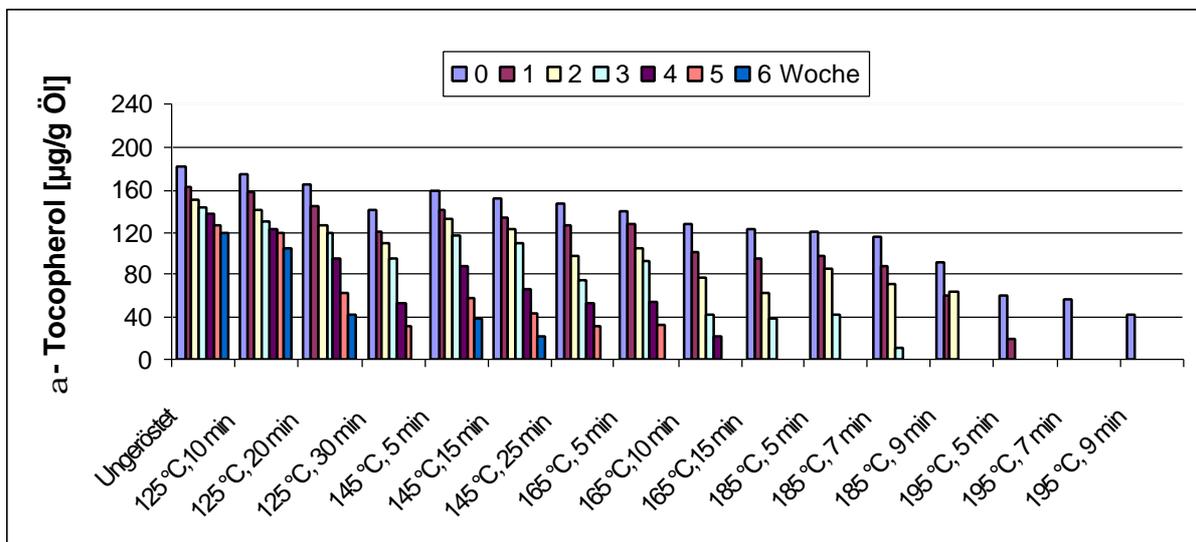


Abb. 78: Der Abbau des α -Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Erdnüssen (E3).

Für alle Röstzeiten wurde nach fünf Wochen Lagerung kein γ -Tocopherol mehr gefunden. α -Tocopherol war bereits nach vier Wochen Lagerung nicht mehr nachweisbar. Während der Lagerung war der Abbau der Tocopherole bei 195 °C am stärksten. Über 45 % des γ -Tocopherolgehalts waren nach zwei Wochen Lagerung bei allen Röstzeiten abgebaut, während zu diesem Zeitpunkt kein α -Tocopherol mehr gefunden wurde.

4.3.4.2 Lagerung der im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, im Probenröster und in der Mikrowelle gerösteten Nüsse

Die Lagerstabilität der rohen und bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Erdnüsse wurde untersucht, um die richtigen Röstmethoden anhand festgestellter chemischer Veränderungen sowie des Abbaus der Antioxidantien (Tocopherole) und der ermittelten Lag-time zu finden.

Ein Teil der rohen Erdnüsse E 4 sowie der industriell gerösteten Proben dieser Rohware (E 4a und E 4b) wurde unzerkleinert über einen Zeitraum von zwei Monaten bei 40 °C gelagert, sie wurden alle zwei Wochen analysiert.

Der andere Teil der Proben wurde gemahlen und dann in PBN-Lösung bei 40 °C gelagert. Die Proben wurden einen Monat lang jeden zweiten Tag mit ESR analysiert.

4.3.4.2.1 Bestimmung der UV-Absorption

Zur Bestimmung des Ausmaßes des Fettverderbs während der Lagerung wurde u. a. die Veränderung der UV-Absorption der Dienbande der ungesättigten Fettsäurehydroperoxide herangezogen. Abbildung 79 zeigt die Extinktion der Dien-bande in Abhängigkeit von der Lagerzeit von Erdnüssen bei 40 °C Lagertemperatur.

Bei den unbehandelten Proben wurde in den ersten sechs Wochen der Lagerung nur eine unerhebliche Erhöhung der Dien-Konzentration beobachtet, die erst nach acht Wochen geringfügig stärker zunahm. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei den bei 130 °C im Probenröster unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre und unter Vakuum gerösteten Proben beobachtet werden. Bei den Proben der Luftröstung (L und TR) war der Anstieg der Dienkonzentration höher als bei denen in inerter Atmosphäre gerösteten Proben und bereits nach zwei Wochen Lagerung konnte ein starker Anstieg bei im Röster (L) gerösteten Proben nachgewiesen werden, der sich über die Lagerzeit stetig fortsetzte. Der Grund dafür ist in der Reaktion mit dem Sauerstoff zu finden.

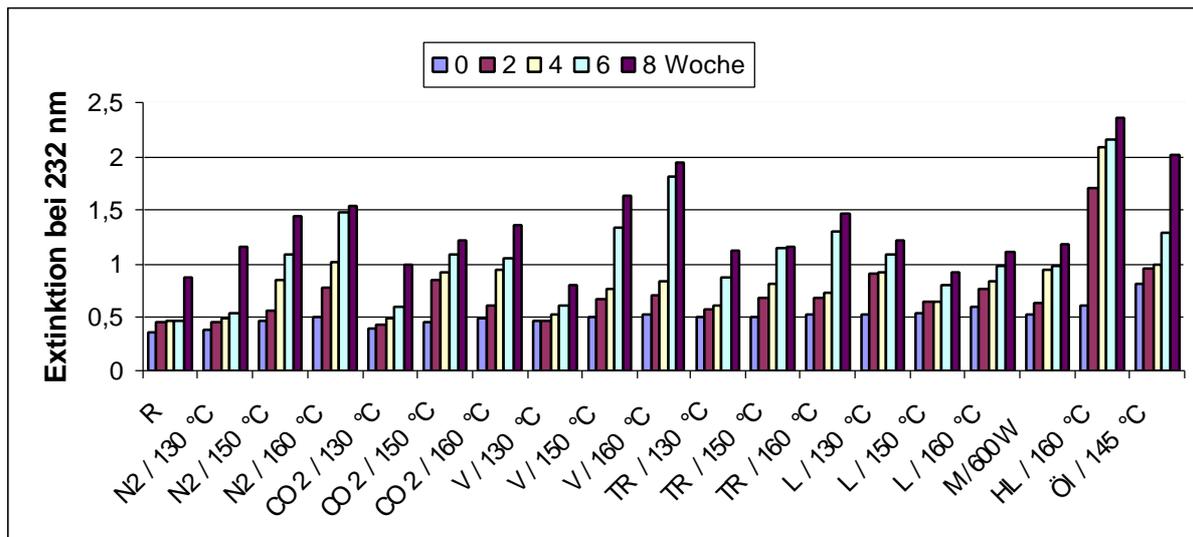


Abb. 79: Veränderung der UV-Absorption von verschiedenen gerösteten Erdnüssen (E4) während der Lagerung bei 40 °C.

Bei im Probenröster unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre und unter Vakuum gerösteten Proben war der Anstieg der Dienkonzentration bei der höheren Rösttemperatur größer. Die Erhöhung der Dien-Konzentration nach sechs Wochen Lagerung bei den bei 150 °C und 160 °C gerösteten Proben unter Vakuum war stärker als bei unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre gerösteten. Die unter Luft gerösteten Proben zeigten, wie bei der Anisidinzahl, eine mit Erhöhung der Rösttemperatur geringere Veränderung der Dien-Konzentration im Vergleich zu den im Trockenschrank gerösteten. Der Anstieg der Dienkonzentration bei den Proben aus der Mikrowellen-Röstung bzw. bei mit Öl gerösteten Proben während der Lagerung stimmte mit den Ergebnissen der Anisidinzahl überein (siehe Kap. 4.3.4.2.2).

Die Proben, die unter Luftzutritt unter industriellen Bedingungen geröstet wurden, zeigten schon nach zwei Wochen Lagerung eine sehr starke Zunahme des Dingenhalts und damit die geringste oxidative Stabilität im Vergleich.

4.3.4.2.2 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Anisidinzahl gilt als Maß für Aldehyde, die in Öl entstehen als Folge der Oxidation (Porim, 1995).

Die Abbildung 80 zeigt die Veränderungen der Anisidinzahl (AnZ) von Erdnüssen (E4) während der Lagerung bei 40 °C.

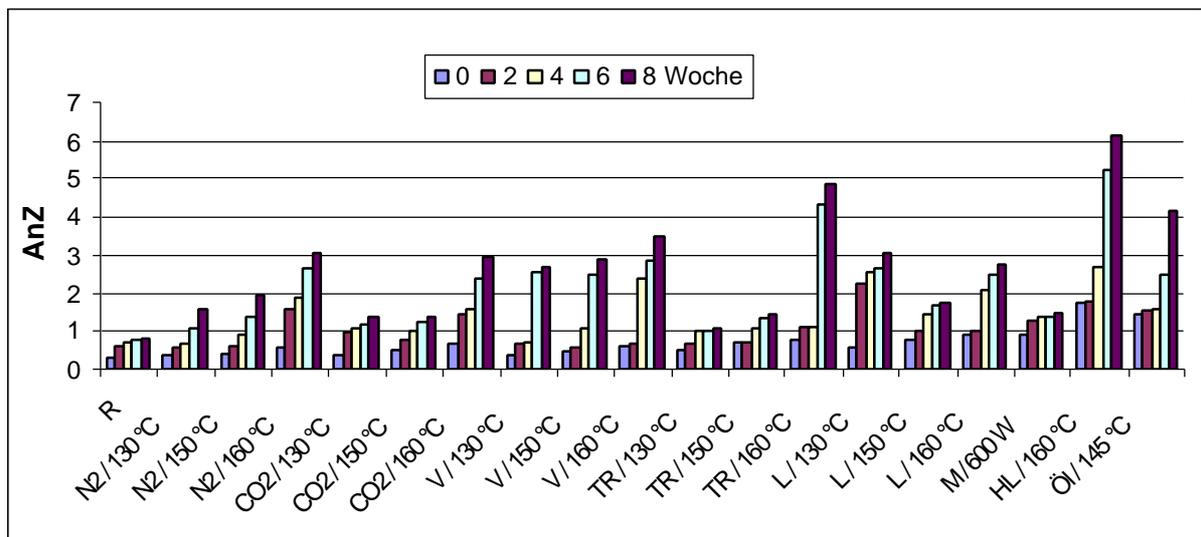


Abb. 80: Veränderung der Anisidinzahl von verschiedenen gerösteten Erdnüssen (E4) während der Lagerung bei 40 °C.

Die Veränderung der Anisidinzahl bei ungerösteten Proben war bis zum Ende der Lagerung sehr gering. Im Gegensatz dazu zeigten die gerösteten Proben deutliche Unterschiede in der Anisidinzahl. Der Anstieg der Anisidinzahl war höher bei unter Luftzutritt gerösteten Proben als bei unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) bzw. unter Vakuum gerösteten. Die Zunahme der Anisidinzahl war stärker mit der Zunahme der Rösttemperatur.

Eine Ausnahme war die bei 130 °C unter Luftzutritt im Probenröster geröstete Probe, die während der Lagerung die stärkste Zunahme der Anisidinzahl im Vergleich zu den gerösteten Proben der Versuchsreihen bei 150 °C und 160 °C zeigte. Die unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) gerösteten Proben zeigten bis zum Ende der Lagerung geringere Anisidinzahlen und damit eine höhere oxidative Stabilität als die unter Vakuum gerösteten, die nach sechs Wochen Lagerung einen starken Anstieg der Anisidinzahl zeigten. Mit der Erhöhung der Rösttemperatur auf 160 °C zeigte sich ebenso bei der Röstung unter Vakuum nach vier Wochen Lagerung eine starke Zunahme der Anisidinzahl. Bei der Lagerung der unter Luftzutritt gerösteten Proben zeigten die unter industriellen Bedingungen sowie die im Trockenschrank gerösteten Proben die stärkste Zunahme der Anisidinzahl im Vergleich zu unter Luftzutritt im Probenröster gerösteten Proben. Eine starke Erhöhung der Anisidinzahl wurde bei beiden Röstmethoden (HL und TR) nach sechs Wochen Lagerung gefunden. Dass die Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Proben unter

Luftzutritt (L) geringer war als bei HL und TR, könnte auf Maillard-Reaktionsprodukte zurückzuführen sein, die bei dieser Röstmethode nachgewiesen wurden (siehe Kap. 4.3.2.3.7). Eine geringe Änderung der Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung wurde bei in der Mikrowelle gerösteten Proben gefunden. Trotz der hohen Ausgangsanisidinzahl bei den mit Öl gerösteten Proben war der Anstieg der Anisidinzahl erst nach sechs Wochen Lagerung merkbar.

4.3.4.2.3 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Abnahme der endogenen Antioxidantien in den Nüssen ist ein Indiz für eintretende Fettveränderungen. Deshalb wurden die Auswirkungen der Röstmethoden auf die Tocopherolkonzentration während der Lagerung untersucht.

Die Abbildungen 81 und 82 zeigen den Abbau der γ - und α -Tocopherole während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Erdnüssen.

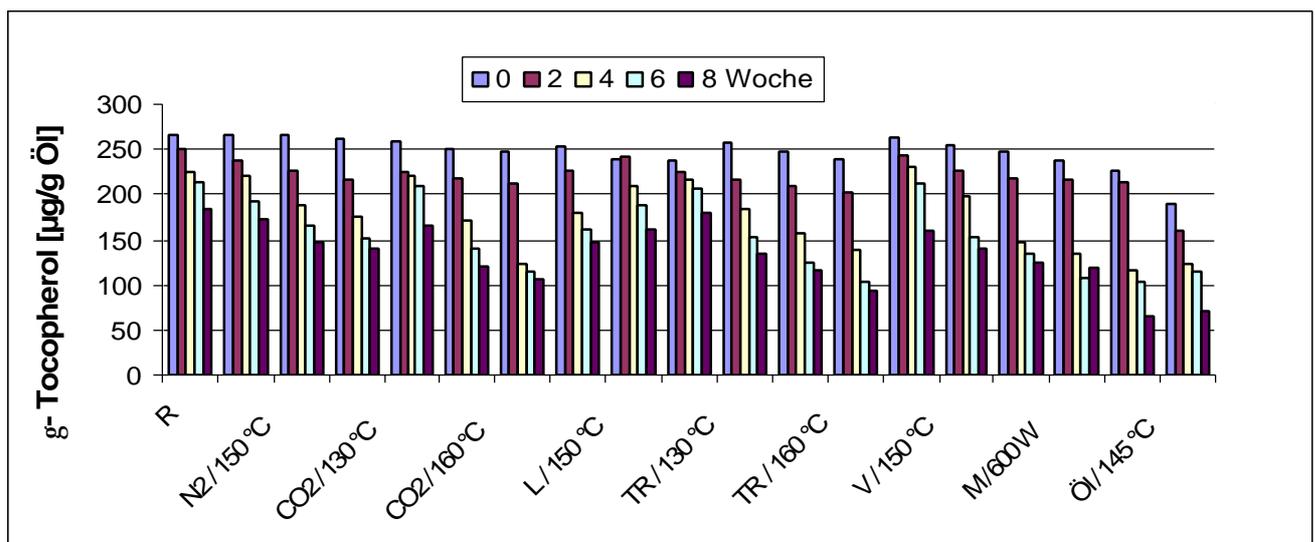


Abb. 81: Der Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Erdnüssen (E4).

In allen Proben konnte während der Lagerung eine Verringerung der α - und γ -Tocopherolgehalte nachgewiesen werden. Während in den unbehandelten Proben der Abbau des γ -Tocopherolgehalts bis zum Ende der Lagerung ca. 31 % betrug, verringert sich in den unter N₂ bzw. CO₂ und unter Vakuum gerösteten Proben die Menge an Tocopherol mit der Steigerung der Rösttemperatur und unter CO₂ stärker

als unter N₂ bzw. unter Vakuum. Der Abbau des α-Tocopherols war stärker als der Abbau des γ-Tocopherols.

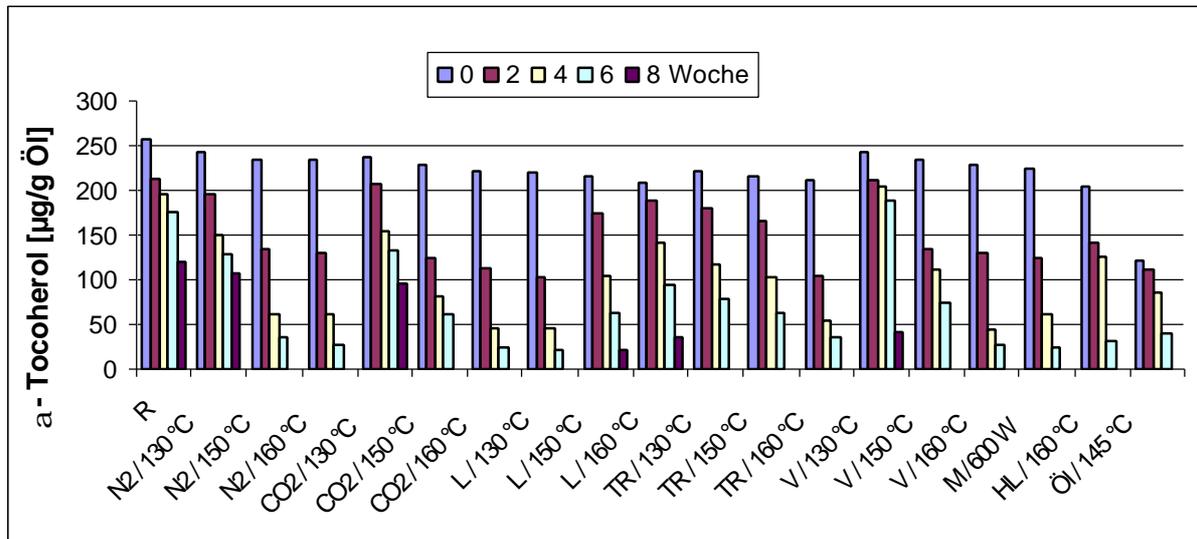


Abb. 82: Der Abbau des α-Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Erdnüssen (E4).

Pokorný et al. (2003) haben ähnliche Ergebnisse bei der Lagerung von ölsäurereichen Erdnüssen gefunden. Nach acht Wochen Lagerung wurde kein α-Tocopherol bei den bei 150 °C und 160 °C unter N₂ bzw. CO₂ und unter Vakuum gerösteten Proben gefunden. Die bei 150 °C und 160 °C unter Luftzutritt gerösteten Proben im Probenröster (L) zeigten im Vergleich zu den im Trockenschrank (TR) gerösteten Proben einen geringeren Abbau der α- und γ-Tocopherolgehalte, während bei den bei 130 °C gerösteten Proben nach vier Wochen Lagerung eine deutliche Verringerung des γ-Tocopherols bei unter Luftzutritt gerösteten Proben im Probenröster (L) im Vergleich zu im Trockenschrank (TR) gerösteten Proben gefunden wurde.

Bei α-Tocopherol war der Abbau bereits nach zwei Wochen Lagerung merkbar. Bei den Proben der Mikrowellen-Röstung war der Abbau der α- und γ-Tocopherole schon nach vier Wochen sehr stark und betrug mehr als 40 % für γ-Tocopherol und mehr als 70 % für α-Tocopherol.

Im Vergleich der unter Luftzutritt unter industriellen Bedingungen (HL) gerösteten Proben zu unter Luftzutritt unter Laborbedingungen (L, TR) zeigte sich bei (HL) gerösteten Proben ein starker Abbau des γ-Tocopherols nach vier Wochen Lagerung.

Die γ -Tocopherolkonzentration verringerte sich nach vier Wochen Lagerung auf etwa 48 % und zeigte damit den stärksten Abbau des γ -Tocopherols bei unter Luftzutritt gerösteten Proben. Die mit Öl gerösteten Proben zeigten am Ende der Lagerung einen Abbau des γ -Tocopherols von mehr als 60 %, während kein α -Tocopherol mehr gefunden wurde.

4.3.4.2.4 Bestimmung der Lagerstabilität über die lag time (PBN) mit ESR

Die oxidative Stabilität der unter den verschiedenen Bedingungen gerösteten Erdnüsse während der Lagerung wurde mittels ESR-Spektroskopie/lag time-Methode bestimmt. Der Anstieg der Kurve markiert den Zeitpunkt, an dem die endogenen Antioxidantien nicht mehr in der Lage sind, die Fettautoxidation aufzuhalten. Die Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Erdnüsse bei 40 °C wurde in Abb. 83 und Tab. C2 (siehe Anhang C) dargestellt.

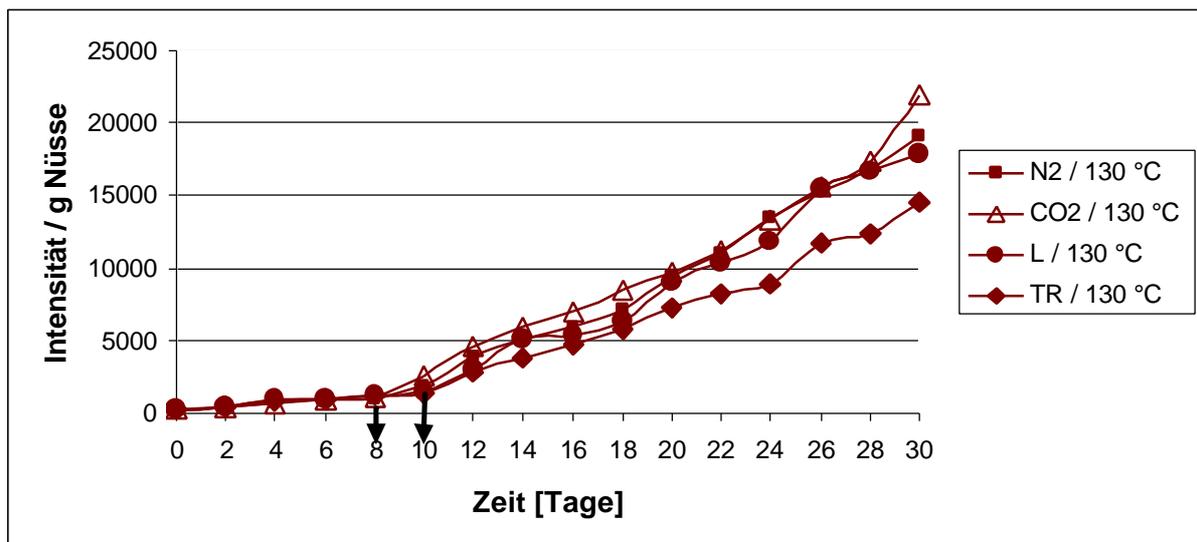


Abb. 83: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Erdnüsse (E4) bei 40 °C.

Die lag-time wurde bestimmt über den Schnittpunkt der beiden Tangenten mit der jeweiligen Kurve.

Wie aus der Abb. 83 zu erkennen ist, unterscheidet sich die Lagerfähigkeit der unter Luft gerösteten Nüsse (L und TR) von denen der unter Schutzgas gerösteten (N₂ und CO₂). Die lag-time war bei unter Schutzgas gerösteten Proben ca. 1,3 bis 2,4 Tage

kürzer als bei im Trockenschrank gerösteten Proben. Die lag-time betrug für die Trockenschrank-Röstung 10,6 Tage, für die N₂-Röstung 9,3 Tage und für die CO₂-Röstung 8,2 Tage. Bei unter Luft gerösteten Nüssen (L) zeigte sich eine ähnliche Signalintensität der unter Schutzgas gerösteten (N₂) und damit die geringere oxidative Stabilität als bei im Trockenschrank gerösteten. Diese Ergebnisse stimmten mit den Ergebnissen der UV-Absorption (siehe Kap. 4.3.4.2.1) und Anisidinzahl (siehe Kap. 4.3.4.2.2) überein. Die Ergebnisse wiesen darauf hin, dass während der Lagerung die bei 130 °C gerösteten Proben unter Luft (L) eine niedrigere oxidative Stabilität als die unter Luft im Trockenschrank (TR) gerösteten Proben zeigten. Wahrscheinlich werden bei dieser Temperatur nicht mehr so viele antioxidative wirksame Verbindungen oder verstärkt Verbindungen mit geringerer Aktivität gebildet. Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die während der Röstung im Zuge der Maillard-Reaktion antioxidativ wirksamen Verbindungen, die für die längere Haltbarkeit gerösteter Nüsse verantwortlich sind, unter Luft im Röster bei 130 °C weniger entstanden.

Die Erhöhung der Rösttemperatur auf 160 °C (siehe Abb. 84) bringt eine leichte Verbesserung der oxidativen Stabilität der Nüsse. Die lag-time der gerösteten Proben stieg bei allen Röstmethoden um ca. 1,5 - 1,8 Tage. Bei der Trockenschrank-Röstung betrug die lag-time 12,4 Tage, bei der Luft-Röstung 10,9 Tage. Tendenziell zeigte sich damit eine Verbesserung gegenüber den ungerösteten Proben.

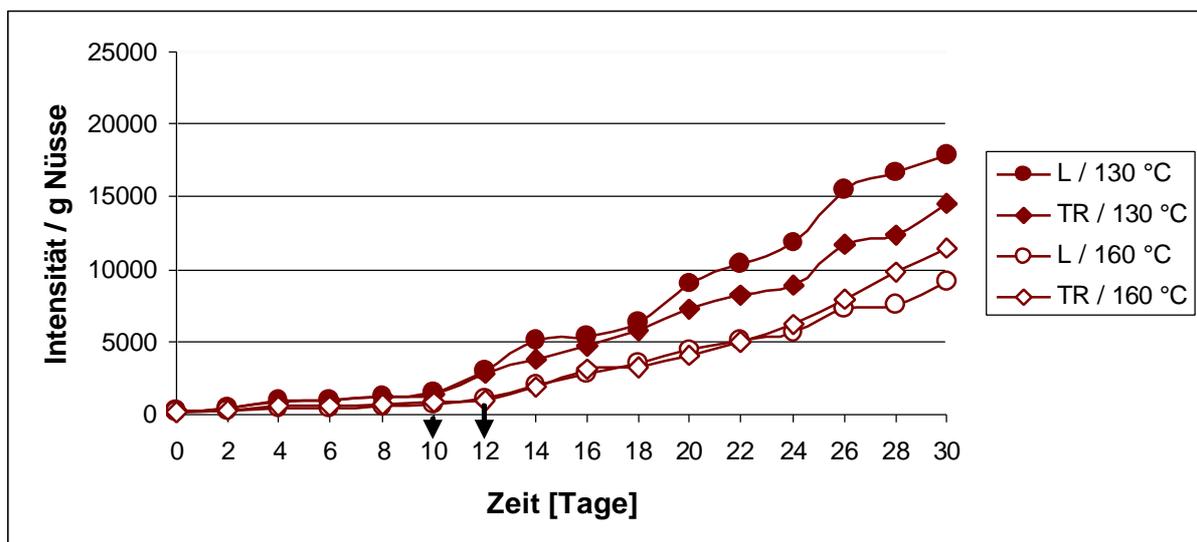


Abb. 84: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der bei 130 °C und bei 160 °C unter Luftzutritt (L und TR) gerösteten Erdnüsse (E4) bei 40 °C.

Wie aus der Abb. 84 zu erkennen ist, verbessert sich die oxidative Stabilität der unter Luft gerösteten Nüsse mit der Steigerung der Rösttemperatur erkennbar. Wahrscheinlich werden bei dieser Temperatur viele antioxidativ wirksame Verbindungen gebildet.

Chiou (1992); Bolton und Sanders (2002) fanden, dass die Zunahme der antioxidativen Stabilität der gerösteten Erdnüsse auf die Entstehung antioxidativ wirksamer Verbindungen der Maillard-Reaktion zurückzuführen ist.

Talcott et al. (2005b) berichteten, dass die antioxidative Aktivität von Erdnüssen nach der Röstung stark stieg. Es ist bekannt, dass die Bildung antioxidativer Maillard-Reaktionsprodukte abhängig von Temperatur und Reaktionszeit ein Optimum durchläuft. Die für die Dicarbonyle erhaltenen Ergebnisse können aufgrund der nachgewiesenen hohen Mengen (siehe Kap. 4.3.2.3.7) die oxidative Stabilität der unter Luft gerösteten Erdnüsse bei hoher Rösttemperatur 160 °C erklären.

Die Ergebnisse der Mikrowellenröstung (siehe Tab. C2 im Anhang C) entsprechen denen für die ungerösteten Nüsse. Allerdings waren aufgrund des relativ hohen Energieeintrags der Methode und der damit möglichen Zerstörung von Zellen sogar schlechtere Ergebnisse zu erwarten gewesen (die lag-time betrug 10,5 Tage).

Auch die ESR-Messung (siehe Tab. C2 im Anhang C) zeigte, dass die lag-time bei der Luft-Röstung (HL) und der Öl-Röstung (Öl) ca. 11 Tage betrug (HL: 10,9 Tage, Öl: 10,7 Tage). Es wurde keine Korrelation zwischen der ESR-Messung und den Ergebnissen der UV-Absorption (siehe Kap. 4.3.4.2.1) und der Anisidinzahl (Kap. 4.3.4.2.2) gefunden. Die oxidative Stabilität bei der Öl-Röstung war höher als bei denen unter industriellen Bedingungen.

4.4 Pistazie

4.4.1 Röstung der Pistazien nach traditioneller syrischer Röstmethode

Um den Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Pistazien zu ermitteln, wurden sie traditionell geröstet (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die Pistazien wurden bei 100 °C für eine Röstzeit von 8 - 10 min geröstet.

Die Parameter der traditionellen Röstung sind sehr individuell und hängen neben den eingesetzten Geräten stark von der Person des Rösters ab; daher waren die Auswirkungen der traditionellen Röstung nicht im Fokus der Untersuchung.

Die Lagerfähigkeit der Produkte der traditionellen Röstung ist allerdings parallel zu den unter Laborbedingungen gerösteten Proben untersucht worden.

4.4.2 Röstung der Pistazien unter Laborbedingungen

4.4.2.1 Röstung im Laborröster bei traditionellen Temperaturen

Einfluss der Röstbedingungen auf die flüchtigen Verbindungen der Pistazien

Die syrischen Pistazien wurden auf ihre flüchtigen Verbindungen untersucht. Dazu wurde das aus den gerösteten Pistazien gewonnene Öl vor und nach der Röstung unter Laborbedingungen (unter Luft und unter Stickstoff) sowie unter traditionellen syrischen Röstbedingungen (unter Luft) auf seine flüchtigen Verbindungen untersucht. Die Röstbedingungen (Temperatur und die Art der Röstung) wurde in Kapitel 3.2.2.1 für die traditionelle syrische Röstung und für die Laborröstung in Kapitel 3.2.2.4, Versuchsreihe 1 beschrieben. Die aus ihnen extrahierten Öle wurden mit Headspace-GC/MS untersucht. Die Unterschiede zwischen den Röstmethoden (traditionell unter Luft sowie unter Laborbedingungen mit oder ohne Luft) in Bezug auf ihren Einfluss auf die Konzentration flüchtiger Verbindungen, die für Nussaroma und mögliche Aromafehler verantwortlich sind, wurden untersucht.

Für die Bestimmung flüchtiger Verbindungen wurde ein Teil der Pistazien P 2 im Probenröster unter Luft und unter Stickstoff 10 min bei 100 °C geröstet. Die aus Pistazien (unter Labor- sowie unter traditionellen Röstbedingungen) extrahierten Öle wurden mit Headspace-GC-MS untersucht.

Probenbezeichnungen und Röstbedingungen sind in Tab. 23 aufgeführt.

Tab. 23: Probenbezeichnungen der gewonnenen Öle aus rohen und der 10 min bei 100 °C unter Laborbedingungen sowie unter traditionellen Bedingungen gerösteten Pistazien.

Probenbezeichnung	Beschreibung
P 2	Pistazien roh
P 2b (N ₂)	unter Stickstoff geröstete Pistazien
P 2b (L)	unter Luft geröstete Pistazien
P 2b (TL)	unter Luft traditionell geröstete Pistazien

Die flüchtigen Verbindungen, die aus den rohen und gerösteten Pistazien-Ölproben isoliert und mittels GC getrennt wurden, wurden in Tabelle 24 aufgelistet. Die Verbindungen wurden mittels GC/MS getrennt und soweit identifiziert. Die Ergebnisse wurden durch Vergleich mit Standardsubstanzen abgesichert. Zur Quantifizierung wurde die relative prozentuale Konzentration der jeweiligen Verbindungen auf die Konzentration von Toluol-D8 bezogen.

Die Ergebnisse dieser qualitativen und quantitativen Untersuchungen geben Aufschlüsse über Oxidationsprodukte, die bei verschiedenen Röstbedingungen entstehen können.

In der ungerösteten Probe sind hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Alkohole enthalten. In rohen Pistazien wurden Alkohole in der größten Konzentration gefunden. Cantalejo (1997) hat auch Alkohole als Hauptbestandteile der flüchtigen Verbindungen in ungerösteten Mandeln gefunden.

Die Haupt-Alkoholverbindungen waren 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol und 2-Pentanol.

2-Methyl-2-pentanol wurde dabei in der höchsten Konzentration von 1,30 mg/kg Öl gefunden, gefolgt von 3-Methyl-3-pentanol (0,71 mg/kg Öl) und 2-Pentanol (0,47 mg/kg Öl). Alkane wie Pentan, Hexan und Oktan und Aldehyde wie Hexanal, 2-Dimethyl-2-pentanal und Nonanal, treten in kleiner Konzentration in rohen Pistazien auf. Es wird vermutet, dass diese Verbindungen durch eine enzymatisch-oxidative Spaltung ungesättigter Fettsäuren entstanden sind. (Grosch, 1987).

Olías et al. (1993) berichteten, dass die Entstehung dieser Verbindungen auf enzymatischem Weg erfolgt, wobei die Bildung der C6-Komponenten aus den Hydroperoxiden der Linölsäure und Linolensäure gegenüber der Bildung von C9-Komponenten bevorzugt wird.

Terpene wie α -Pinen, die in der Literatur (Flamini et al., 2004; Alma et al., 2004; Nickavar et al., 2004; Chahed et al., 2007; Tsokou et al., 2007) in größeren Mengen gefunden wurden, wurden hier in kleiner Konzentration von 0,86 mg/kg gefunden.

Während der Röstung wurde das Aroma der Pistazien entwickelt (Kahyaoglu, 2008). Die Anzahl und Konzentrationen der Verbindungen stiegen unter traditionellen Röstbedingungen insgesamt deutlich an. Als Folge der Röstung entstanden 16 neue Verbindungen: Alkohole, Alkane, Aldehyde, Furane und Terpene. Die Tabelle enthält eine Reihe von Fettabbauprodukten, die aus der Fettoxidation bekannt sind.

Hierzu gehören Propanal, 2-Dimethyl-2-pentanal, Hexanal, Heptanal, (Z)-2-Heptenal, Nonanal, und Hexansäure.

Die Verbindung 2-Methyl-2-pentanol, die eine Hauptkomponente der rohen Pistazien war, stieg in ihrer Konzentration nach der Röstung an. Ihre Konzentration hatte ihr Maximum unter Luft-Röstung im Laborröster 8,83 mg/kg Öl, während sich ihre Konzentration bei traditioneller Röstung auf 4,24 mg/kg Öl verringerte. Die Abnahme der Konzentration bei der traditionellen Röstung könnte auf Verdampfung während des starken Röstprozesses im Vergleich zur Röstung im Laborröster zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu zeigte die traditionelle Röstung eine stärkere Zunahme der Konzentration im Vergleich zu anderen Röstmethoden. Mit einer Konzentration von 9,13 mg/kg Öl war 4-Methyl-3-hexanol der Hauptbestandteil der gemessenen flüchtigen Verbindungen. Alkohole wie 2-Pentanol wurden auch in oxidiertem, nicht chemisch raffiniertem Olivenöl gefunden (Morales et al., 1997).

Kochhar (1993) berichtete, dass aliphatische Alkohole, einen kleinen Beitrag zu den Aromen leisten, weil ihre Geschmacksschwellenwerte deutlich höher als die der entsprechenden Aldehyde sind.

Es wurde auch eine merkliche Zunahme der Konzentration des 2-Dimethyl-2-pentanal auf 2,28 mg/kg Öl bei traditioneller Röstung gefunden. Neben Aldehyden und Alkoholen wurden Trichlormethan und Hexansäure nur bei traditionellen Röstbedingungen gefunden. Das Trichlormethan könnte auf die im Umfeld der Röstung verwendeten Reinigungsmittel zurückzuführen sein.

Aliphatische Säuren wie Hexansäure entstehen wahrscheinlich durch weitere Oxidation der entsprechenden Aldehyde (Hexanal). Ähnliche Ergebnisse wurden für Olivenöl gefunden (Morales et al., 1997).

Die traditionellen Röstbedingungen beeinflussen die Verteilung der flüchtigen Verbindungen sehr stark, insbesondere die Zunahme der Konzentrationen der Aldehyde und Alkohole, die als Fettoxidation-off-Flavour-Produkte gelten. Da Pistazien reich an Fett sind, besonders an ungesättigten Fettsäuren, sind sie anfällig für Lipidoxidation (Miraliakbari und Shahidi, 2008a).

Die Monohydroperoxide der Linölsäureoxidation sind Grundstoffe für flüchtige Zersetzungsprodukte wie Aldehyde, wobei das vorherrschende Aldehyd Hexanal ist (Min et al., 1989).

Die N₂-Röstung zeigte die niedrigsten Veränderungen der flüchtigen Verbindungen im Vergleich zur Luft-Röstung. Das zeigte, dass die Röstung unter Abwesenheit von Sauerstoff die Bildung sowohl der Aroma-Produkte als auch der Off-Flavour-Komponenten verringerte, weil Sauerstoff der wichtigste Faktor bei der Oxidation der ungesättigten Fettsäuren ist.

Eine Ausnahme war Propanal mit einer Konzentration von 2,42 mg/kg Öl, das nur unter Röstung mit N₂ gefunden wurde. Propanal ist ein Abbauprodukt der α -Linolensäure. Da syrische Pistazien einen höheren Anteil an α -Linolensäure (0,40 %) besitzen, könnte das die Bildung dieses Aldehyds als Folge der Oxidation der α -Linolensäure im Pistazienöl erklären.

Tab. 24: Die Veränderung der flüchtigen Verbindungen bei Pistazien (P2) während der Röstung.

Retentionszeit (min)	Verbindungen	Pistazie			
		P2	P2 b (N ₂)	P2 b (L)	P2 b (TL)
4,10	Pentan	0,21±0,05	0,65±0,02	0,81±0,32	0,99±0,03
4,29	Propanal	0,0±0,0	2,42±0,07	0,0±0,0	0,0±0,0
6,05	Hexan	0,30±0,08	0,36±0,02	0,45±0,29	0,78±0,07
7,25	Trichloromethan	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	1,22±0,07
7,80	Methan, oxybis[chloro-	0,0±0,0	0,33±0,05	0,38±0,01	0,80±0,05
9,81	2-Pentanol	0,47±0,09	0,13±0,03	0,49±0,01	0,15±0,08
10,93	2-Methyl-2-pentanol	1,30±0,05	2,16±0,09	8,83±0,32	4,24±0,11
11,67	3-Methyl-3-pentanol	0,71±0,08	0,97±0,06	1,11±0,20	1,97±0,46
11,69	Heptanal	0,0±0,0	0,53±0,08	0,75±0,06	1,04±0,3
12,70	Octan	0,25±0,05	0,11±0,03	0,23±0,09	0,51±0,05
13,24	Hexanal	0,12±0,03	0,23±0,09	0,37±0,03	0,63±0,03
14,00	3-Methyl-1,3,5-pentantriol	0,0±0,0	0,27±0,07	0,28±0,04	0,29±0,02
15,27	4-Ethyl-4-heptanol	0,0±0,0	0,0±0,0	0,17±0,08	0,21±0,06
16,87	4-Methyl-3-hexanol	0,0±0,0	0,26±0,08	0,91±0,05	9,13±0,05
17,22	4-Oxo-Pentansäuremethylester	0,0±0,0	0,13±0,08	0,22±0,07	0,85±0,07
17,53	2-Dimethyl-2-pentanal	0,04±0,03	0,26±0,02	0,27±0,08	2,28±0,06
17,70	α -Pinen	0,86±0,05	0,94±0,07	1,00±0,05	1,25±0,08
18,68	(Z)-2-Heptenal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,11±0,06	0,20±0,04
19,10	Hexansäure	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,11±0,06
19,27	2-Pentylfuran	0,0±0,0	0,0±0,0	0,09±1,02	0,11±0,05
20,09	3-Caren	0,0±0,0	0,0±0,0	0,09±0,04	0,32±0,09
20,71	D-Limonen	0,10±0,08	0,17±0,07	0,21±0,03	0,52±0,06
21,22	5-Methyl-5-hexen-3-in-2-ol	0,0±0,0	0,11±0,04	0,43±0,05	0,63±0,11
22,90	Nonanal	0,10±0,08	0,12±0,06	0,13±0,01	0,13±0,05
22,12	4-Methyl-2-propylfuran,	0,0±0,0	0,0±0,0	0,17±0,04	0,21±0,01

Das Monoterpen D-Limonen, das in geringeren Konzentrationen bei ungerösteten Nüssen gefunden wurde, war auch in den gerösteten Proben mit Konzentrationen von 0,17 mg/kg Öl unter N₂, 0,21 mg/kg Öl unter Luft und 0,52 mg/kg Öl bei der traditionellen Röstung nachweisbar. Die Zunahme der Hexanalkonzentration, der Hauptkomponente der flüchtigen Verbindungen aus der Oxidation der Linolsäure (Miraliakbari und Shahidi, 2008a) war bei allen Röstmethoden gering.

Möglicherweise waren 100 °C als Rösttemperatur zu gering um die Reaktion im größeren Maßstab zu ermöglichen, wobei hinzukam, dass Pistazien einen geringeren Gehalt an Linolsäure im Vergleich zur Ölsäure besitzen. Baggenstoss et al. (2008) haben festgestellt, dass die Bildung und die Konzentration des Hexanals bei der Kaffee-Röstung eine Funktion der Rösttemperatur ist.

4.4.2.2 Röstung im Laborröster bei verschiedenen Temperaturen und Röstzeiten

Beim Röstprozess sind Temperatur und Röstzeit für die Qualität und die sensorischen Eigenschaften der Nüsse die entscheidenden Faktoren. Eine Optimierung der Röstzeit und Rösttemperatur wurde bei Pistazien unter Laborbedingungen durchgeführt, um geeignete Röstparameter zu finden, die geringe chemische Veränderungen des Nussöls durch Oxidation, eine Verbesserung des Geschmacks und anderer sensorischer Eigenschaften herbeiführen.

Tab. 25: Probenbezeichnungen, Rösttemperaturen und Röstzeiten der Pistazien.

Probenbezeichnung	Rösttemperatur	Röstzeit
125 °C, 10 min	125 °C	10 min
125 °C, 20 min		20 min
125 °C, 30 min		30 min
145 °C, 5 min	145 °C	10 min
145 °C, 15 min		15 min
145 °C, 25 min		25 min
165 °C, 5 min	165 °C	5 min
165 °C, 10 min		10 min
165 °C, 15 min		15 min
185 °C, 5 min	185 °C	5 min
185 °C, 7 min		7 min
185 °C, 9 min		9 min
195 °C, 5 min	195 °C	5 min
195 °C, 7 min		7 min
195 °C, 9 min		9 min

Zur Optimierung dieser Parameter wurden die Pistazien (P 3) im Probenröster bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Röstzeiten geröstet. Probenbezeichnungen, Temperaturen und Röstzeiten sind in Tab. 25 aufgeführt.

4.4.2.2.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Mit Hilfe der Peroxidzahl können die primären Oxidationsprodukte gemessen werden, deshalb gibt die Peroxidzahl Hinweise auf den Oxidationsgrad der Probe (Matissek, 1992).

Die Abbildung 85 zeigt die Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Pistazien unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Die Peroxidzahl der Pistazien war von Anfang an relativ hoch und betrug 4,4 meq O₂/kg Öl. Nach der Röstung wurde ein deutlicher Anstieg der Peroxidzahl bei allen Rösttemperaturen und Röstzeiten gefunden. Die Steigerung der Röstzeit bei Pistazienproben hatte einen großen Einfluss auf die Veränderung der Peroxidzahl und die Qualität der Pistazien.

Bei 125 °C Röstung stieg die Peroxidzahl mit der Zunahme der Röstzeiten stark an. Die Peroxidzahl betrug bei 10 min Röstung 7,5 meq O₂/kg Öl und stieg auf 12,9 meq O₂/kg Öl bei 20 min und auf 14,2 meq O₂/kg Öl bei 30 min.

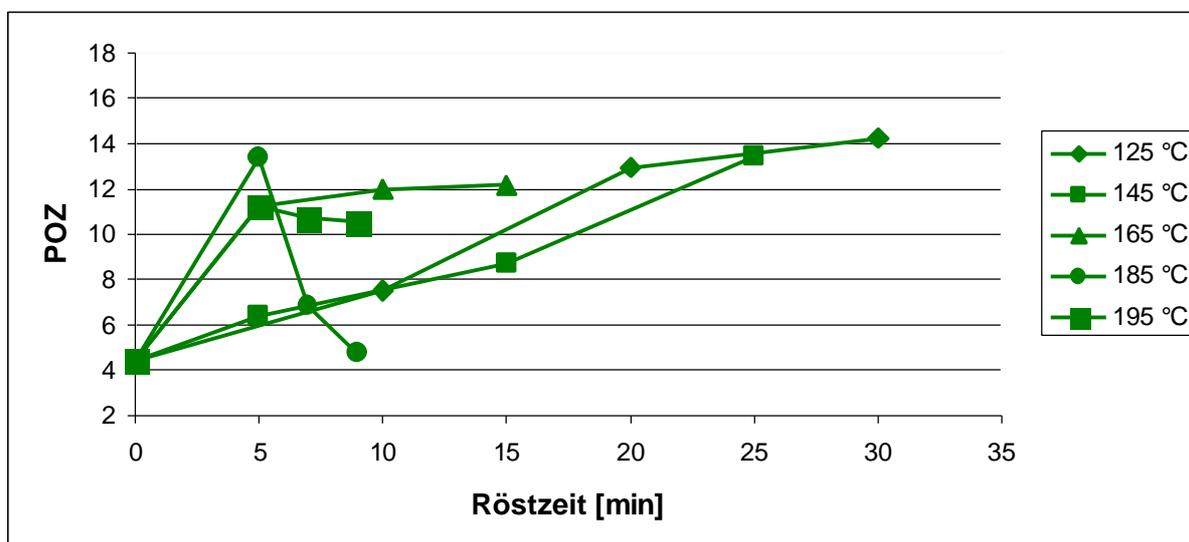


Abb. 85: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Trotz der Erhöhung der Rösttemperatur auf 145 °C war der Anstieg der Peroxidzahl bei 5 min und 15 min Röstung geringer als bei 125 °C für 10 und 20 min. Die Peroxidzahl bei 5 min Röstung betrug 6,4 meq O₂/kg Öl und bei 15 min 8,7 meq O₂/kg Öl. Das könnte darauf hindeuten, dass die Röstzeiten von 5 min oder 15 min die Struktur der Nüsse nicht ausreichend beschädigen, um den Sauerstoffzutritt zu verursachen, der dann die Oxidationsprozesse beschleunigt. Bei einer Röstzeit von 25 min betrug die Peroxidzahl 13,4 meq O₂/kg Öl. Es konnte für die Versuche bei 125 °C und 145 °C gezeigt werden, dass der Einfluss der Röstzeit auf die Veränderung der Peroxidzahl charakteristischer ist als der Einfluss der Rösttemperatur.

Im Vergleich zu der Röstung bei 145 °C verändert sich die Peroxidzahl bei 165 °C bei einer Röstzeit von 5 min deutlich. Die Peroxidzahl betrug für diese Versuchsparameter 11,5 meq O₂/kg Öl. Der Röstzeitabstand wurde für diese Versuchsreihe auf 5 min verkürzt, deswegen war die Veränderung der Peroxidzahl gering. Eine Röstung bei hohen Temperaturen von 185 °C beeinflusst die Peroxidzahl sehr stark. Die Peroxidzahl erreichte ihr Maximum bei einer Röstzeit von 5 min (13,4 meq O₂/kg Öl), danach wurde eine Abnahme der Peroxidzahl bei weiteren Röstzeiten aufgrund des Abbaus der Hydroperoxide zu sekundären Oxidationsprodukten gefunden. Bei 195 °C wurde eine Abnahme der Peroxidzahl mit der Zunahme der Röstzeit gefunden.

4.4.2.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Intensität der UV-Absorption der Dienbande der Fettsäurehydroperoxide gilt als Parameter für den Nachweis einer Fettveränderung.

Die Abbildung 86 zeigt die Veränderungen der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Pistazien unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

Bei den gerösteten Pistazienproben stieg die Absorption bei 232 nm mit der Zunahme der Röstzeit und der Temperatur an. Die UV-Absorption bei 165 °C sowie bei 125 °C und 145 °C gerösteten Proben zeigte bei allen Röstzeiten nur geringe Veränderungen. Bei 185 °C wurden, wie bei 165 °C, bei einer Röstzeitdifferenz von 2 min geringe Veränderungen der UV-Absorption beobachtet. Bei 195 °C war die Zunahme der UV-Absorption trotz eines Beobachtungsrasters von 2 min Röstabstand aufgrund der Zunahme konjugierter Diene und Oxidation der Fettsäuren signifikant.

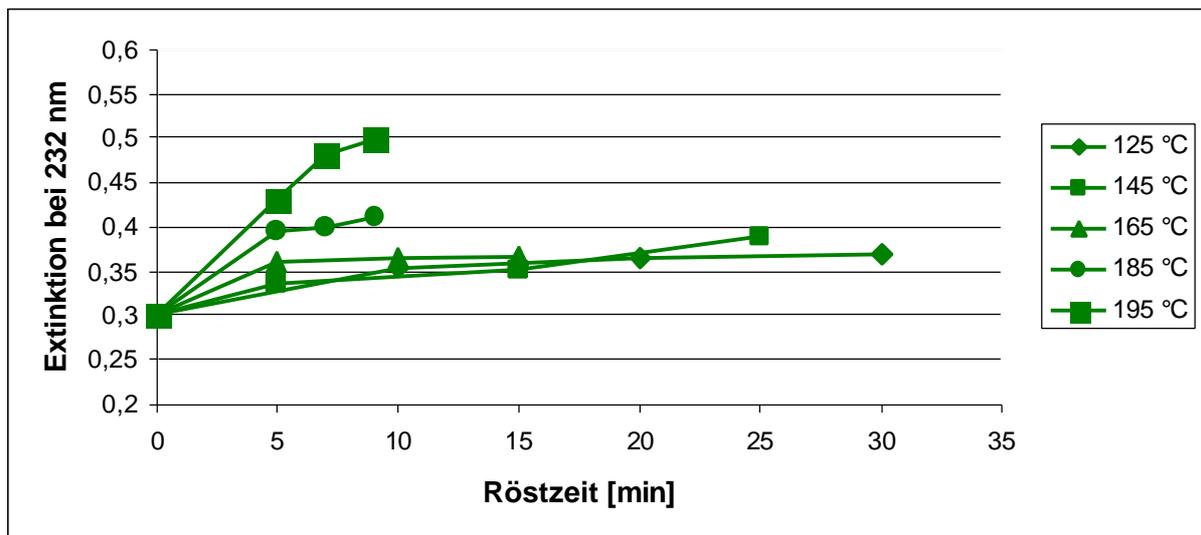


Abb. 86: Veränderung der UV-Absorption bei 232 nm bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

4.4.2.2.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Mit Hilfe der Anisidinzahl können die sekundären Oxidationsprodukte gemessen werden.

Die Veränderung der Anisidinzahl bei Pistazien bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten ist in Abbildung 87 dargestellt.

Die Anisidinzahl für ungeröstete Pistazien betrug 0,5. Sie stieg mit der Zunahme der Rösttemperatur an und erreichte ihr Maximum bei 195 °C nach einer Röstzeit von 9 min.

Bei 125 °C Röstung stieg die Anisidinzahl mit der Zunahme der Röstzeiten (10 min und 20 min) gering an. Die Anisidinzahl betrug bei 10 min Röstung 0,7 und bei 20 min stieg sie auf 0,8. Bei 30 min war der Anstieg der Anisidinzahl deutlich. Sie stieg auf 1,0 an.

Trotz der Erhöhung der Rösttemperatur auf 145 °C war der Anstieg der Anisidinzahl bei 5 min Röstzeit gering und betrug 0,5. Mit der Zunahme der Röstzeit stieg die Anisidinzahl proportional an. Bei 15 min Röstung stieg die Anisidinzahl auf 0,8. Bei einer Röstzeit von 25 min betrug die Anisidinzahl 1,2.

Bei einer Rösttemperatur von 165 °C veränderte sich die Anisidinzahl mit der Zunahme der Röstzeit im Vergleich zum Ausgangswert nur wenig. Die Anisidinzahl betrug bei 5 min 0,6 und blieb danach nahezu konstant. Dass der Anstieg der

Anisidinzahl in den ersten 15 min der Röstung bei 125 °C, 145 °C und 165 °C niedrig war, lässt sich dahingehend deuten, dass die Entstehung der sekundären Oxidationsprodukte trotz der Erhöhung der Rösttemperatur gering war.

Eine Röstung bei hohen Temperaturen von 185 °C und 195 °C beeinflusst die Anisidinzahl im Gegenteil dazu deutlich stärker. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer deutlichen Steigerung der entstehenden sekundären Oxidationsprodukte in kürzerer Zeit.

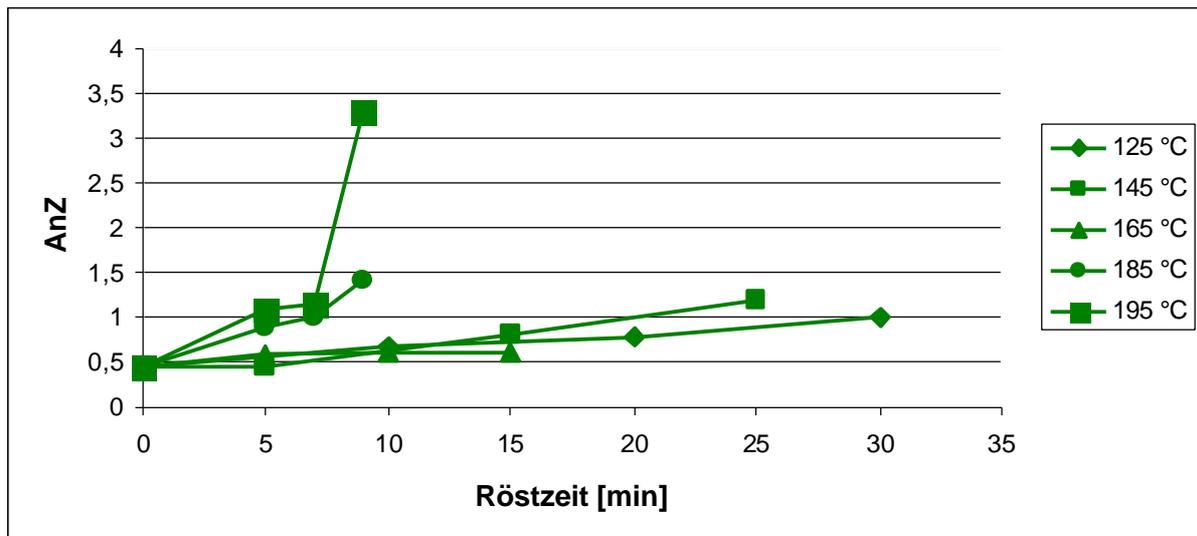


Abb. 87: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

4.4.2.2.4 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

In den Pistazienproben wurde γ -Tocopherol als Haupttocopherolhomologes gefunden. Die Konzentration des γ -Tocopherols in unbehandelten Proben betrug 413,06 $\mu\text{g/g}$ Öl. In der Abbildung 88 ist der Abbau des γ -Tocopherols bei gerösteten Pistazien und bei verschiedenen Rösttemperaturen dargestellt.

Mit zunehmenden Röstzeiten wurde bei gerösteten Pistazien bei allen Rösttemperaturen ein deutlicher Abbau des γ -Tocopherols gefunden. Der Abbau des γ -Tocopherols war bei 195 °C bei 9 min Röstung am stärksten und betrug 45 %. Die Zunahme der Röstzeit beeinflusst den Abbau des γ -Tocopherols erkennbar. Je höher die Röstzeit, desto stärker der Abbau des γ -Tocopherols. Bei einer Erhöhung der Rösttemperatur auf 145 °C und auf 5 min verkürzte Röstzeit wurde ein geringerer

Abbau des γ -Tocopherols im Vergleich zur niedrigeren Rösttemperatur von 125 °C und einer Röstzeit von 10 min beobachtet. Bei einer konstanten Röstzeit von 5 min war der Abbau des γ -Tocopherols eine Funktion der Rösttemperatur. Bei dieser Röstzeit wurden Proben bei 145 °C, 165 °C, 185 °C und 195 °C untersucht.

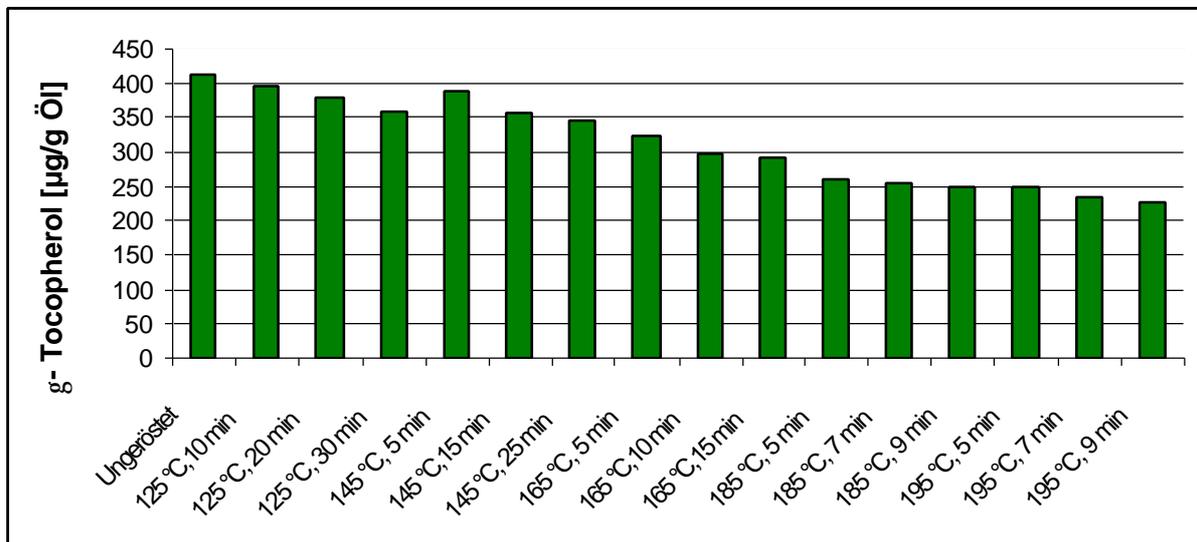


Abb. 88: Der Abbau des γ -Tocopherols bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten.

4.4.2.3 Röstung im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, im Probenröster und in der Mikrowelle

Um herauszufinden, welche Röstmethode in Bezug auf geringe chemische Veränderung und die sensorischen Eigenschaften zu guten Qualitäten führt, wurden Pistazien bei verschiedenen Röstmethoden verglichen.

Die Pistazien P 4 wurden 15 min bei 130 °C und bei 150 °C unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster, unter Luft im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank sowie in der Mikrowelle für 6 min geröstet.

Für rohe Pistazien wurde in den Abbildungen die Probenbezeichnung R verwendet.

Probenröster

Die Pistazien P 4 wurden bei 130 °C und 150 °C unter Luft, Stickstoff und Kohlendioxid im Probenröster geröstet. Probenbezeichnungen, Temperaturen und Röstbedingungen sind in Tab. 26 aufgeführt.

Tab. 26: Probenbezeichnungen der im Probenröster 15 min gerösteten Pistazien P 4.

Probebezeichnung	Beschreibung
L / 130 °C	Bei 130 °C unter Luft geröstet
L / 150 °C	Bei 150 °C unter Luft geröstet
N ₂ / 130 °C	Bei 130 °C unter Stickstoff geröstet
N ₂ / 150 °C	Bei 150 °C unter Stickstoff geröstet
CO ₂ / 130 °C	Bei 130 °C unter Kohlendioxid geröstet
CO ₂ / 150 °C	Bei 150 °C unter Kohlendioxid geröstet

Trockenschrank und Vakuumtrockenschrank

Die Proben P 4 wurden 15 min im Trockenschrank bei 130 °C und bei 150 °C unter Luft geröstet (TR / 130 °C, TR / 150 °C) sowie 15 min im Vakuumtrockenschrank bei 130 °C und bei 150 °C unter Luft geröstet (V / 130 °C, V / 150 °C).

Röstung in der Mikrowelle

Die Pistazien P 4 wurden 6 min bei 600 W in der Mikrowelle geröstet (Probenbezeichnung: M / 600 W). Diese Röstzeit ergab sich als optimale Einstellung im Hinblick auf die Qualität (Geschmack und Farbe). Weniger als 6 min Röstzeit hatten keine Geschmacks- und Farbveränderungen zur Folge, eine Röstzeit von über 6 min führte zu einem verbrannten Geschmack und zu dunklen Aussehen.

4.4.2.3.1 Fettsäurezusammensetzung

Die antioxidative Stabilität von Ölen ist stark von ihrer Fettsäurezusammensetzung abhängig, da mehrfach ungesättigte Fettsäuren besonders empfindlich gegen Autoxidation sind.

Anhand des Gesamtfettsäurespektrums können Aufschlüsse über Veränderungen der Fettsäuren von gerösteten Nüssen im Vergleich zu unbehandelten Nüssen gezogen werden.

Für diese Bestimmung wurden die Öle von bei 150 °C gerösteten Pistazien untersucht.

In Tabelle 27 sind die Fettsäurezusammensetzungen der mit unterschiedlichen Methoden gerösteten Pistazien im Vergleich zu einer ungerösteten Probe dargestellt.

Die Zusammensetzung der Fettsäuren stimmte in etwa überein mit der Fettsäurezusammensetzung von iranischen Pistazien (Agar et al., 1997).

Ölsäure war die wichtigste der einfach ungesättigten Fettsäuren mit 62,52 %, gefolgt von Linolsäure mit 34,12 % und Linolensäure mit 0,96 %.

Die gesättigte Hauptfettsäure war Palmitinsäure mit 10,73 %. Auch Stearinsäure wurde mit 1,06 % gefunden. Es zeigte sich nach der Röstung in allen Proben ein geringer Verlust an Linolsäure und ein relativ geringer Anstieg des Ölsäure-Gehalts.

Tab. 27: Die Fettsäurezusammensetzung der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Pistazien (P4) aus drei Wiederholungsmessungen.

Fettsäure	R	N ₂	CO ₂	L	TR	V	M / 600 W
C6:0	0,71±0,16	0,38±0,11	0,30±0,15	0,27±0,11	0,34±0,22	0,42±0,01	0,29±0,02
C12:0	0,14±0,11	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
C14:0	0,23±0,11	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
C16:0	10,73±0,1	10,80±0,32	10,63±0,21	10,33±0,3	10,45±0,01	10,88±0,17	10,45±0,32
C16:1	0,92±0,31	0,93±0,28	0,96±0,15	0,95±0,03	0,94±0,04	0,98±0,09	0,95±0,1
C18:0	1,05±0,01	1,15±0,01	1,06±0,02	1,03±0,01	1±0,03	1,08±0,01	1,02±0,04
C18:1 n-9	62,52±0,03	62,33±0,03	63,31±0,02	63,02±0,04	62,33±0,01	62,73±0,04	62,52±0,05
C18:2 n-6	34,12±0,21	32,86±0,11	31,90±0,14	32,14±0,23	32,53±0,21	32,86±0,01	33,04±0,03
C18:3 n-6	0,96±0,02	0,53±0,01	0,47±0,01	0,53±0,04	0,51±0,02	0,53±0,06	0,52±0,02
C18:3 n-3	0,49±0,02	0,41±0,01	0,89±0,04	0,74±0,11	0,84±0,21	0,65±0,15	0,76±0,01
C20:4 n-6	0,28±0,11	0,0±0,0	0,0±0,0	0,17±0,32	0,0±0,0	0,0±0,0	0,19±0,21
C22:0	0,0±0,0	0,21±0,13	0,27±0,21	0,0±0,0	0,13±0,3	0,31±0,11	0,0±0,0
C22:1 n-9	0,0±0,0	0,0±0,0	0,23±0,11	0,0±0,0	0,31±0,21	0,0±0,0	0,0±0,0
C22:6	0,54±0,11	0,60±0,12	0,60±0,23	0,62±0,11	0,6±0,27	0,0±0,0	0,61±0,31
C24:0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,11±0,01	0,29±0,05	0,0±0,0	0,09±0,02

Abbau des Linolsäure-Gehalts während der Röstung:

1. Röster: N₂: 3,70 %.
 CO₂: 6,51 %
 Luft: 5,80 %
2. Trockenschrank: 4,66 %
3. Vakuum: 3,70 %
4. Mikrowelle: 3,16 %.

Die Abnahme der Linolsäure und die Zunahme der Ölsäure wurde auch nach der Röstung von Kürbiskernen in der Mikrowelle bei Yoshida et al. (2006) und nach der Röstung von Haselnüssen bei Amaral et al. (2006) beobachtet.

4.4.2.3.2 Bestimmung der Peroxidzahl

Die Peroxidzahl misst die primären Oxidationsprodukte (Augustin und Berry, 1983). In Abbildung 89 wird für Pistazien die Veränderung der Menge des peroxidisch gebundenen Sauerstoffs durch die Röstung, ausgedrückt als meq O₂/kg Öl, dargestellt.

Die Erhöhung der Peroxidzahl im Vergleich zur ungerösteten Probe war bei den im Probenröster gerösteten Nüssen größer als bei den im Trockenschrank gerösteten Nüssen. Sie stieg von 4,2 meq O₂/kg Öl auf 5,9 meq O₂/kg Öl bei 130 °C Rösttemperatur und auf 6,2 meq O₂/kg Öl bei einer weiteren Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C. Die Veränderungen der Peroxidzahl der im Trockenschrank gerösteten Nüsse zeigten die gleiche Temperaturabhängigkeit, allerdings stiegen sie nicht so stark an wie bei der Röstung im Probenröster.

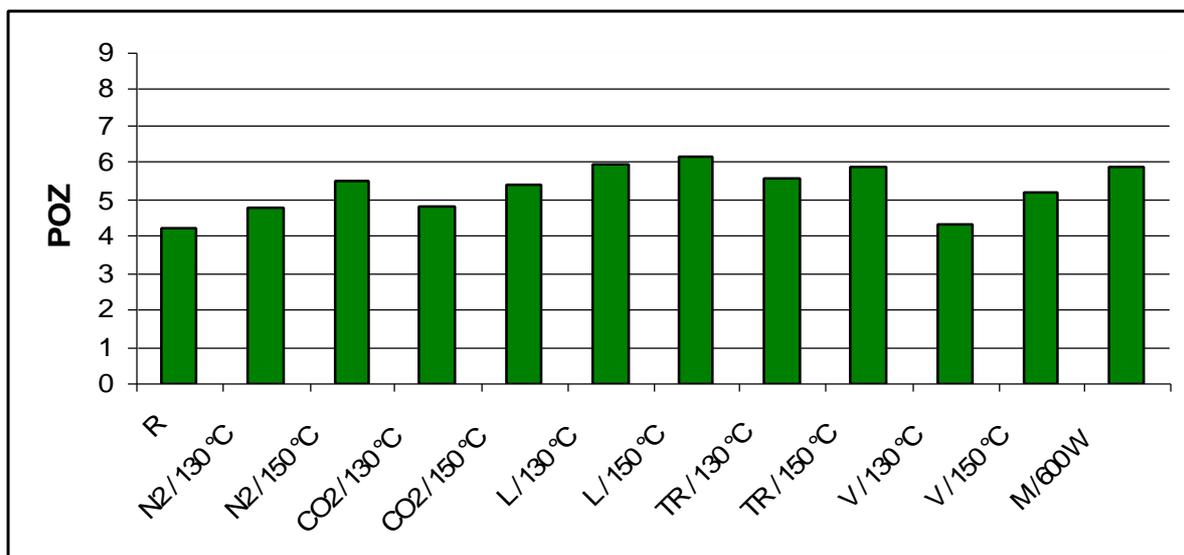


Abb. 89: Veränderung der Peroxidzahlen bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien (P4) und in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.

Die Veränderungen der Peroxidzahl bei der niedrigeren Rösttemperatur bei der Röstung unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) bzw. im Vakuum (Vakuumtrockenschrank) im Vergleich zu der ungerösteten Probe waren gering.

Besonders zeigte die Röstung unter Vakuum bei 130 °C kaum Veränderung der Peroxidzahl im Vergleich zu der Röstung unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre).

Erst nach Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C konnte, bei allen drei Verfahren ähnlich, eine etwa 19%ige Erhöhung der Peroxidzahl nachgewiesen werden.

Die Röstung in der Mikrowelle resultiert ebenfalls in einer Erhöhung der Peroxidzahl von 4,2 meq O₂/kg Öl für ungeröstete Nüsse auf 5,9 meq O₂/kg Öl, die in etwa mit den Ergebnissen der Röstung im Trockenschrank bei 150 °C vergleichbar ist. Im Vergleich dazu fanden Yoshida et al. (2006) bei Kürbiskernen nach 6minütiger Röstung in der Mikrowelle keine signifikante Veränderung der Peroxidzahl (Yoshida et al., 2006). Die in den Nüssen nachgewiesene hohe Peroxidzahl unter Luftzutritt und Mikrowellen-Röstung kann durch den freien Sauerstoffzutritt bei den Behandlungen erklärt werden. Andererseits wird wahrscheinlich durch die Einwirkung der Mikrowellenstrahlung die Struktur der Fettzellen zerstört und somit die Oxidation der Fette erleichtert. Allerdings liegen die Peroxidwerte für die mit Mikrowelle gerösteten Nüsse immer noch im Bereich der mit dem Trockenschrank bei 150 °C gerösteten Nüsse.

4.4.2.3.3 Bestimmung der UV-Absorption

Als weiterer Qualitätsparameter für eine Fettveränderung der Pistazien durch Röstung wurde die UV-Absorption der Dienbande herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 90 dargestellt.

Bei den unter Luftzutritt gerösteten Proben (L und TR) nimmt schon bei 130 °C Rösttemperatur die Dienabsorption und damit im Verlauf der Fettoxidation der Diengehalt bedeutend zu und steigt mit Erhöhung der Rösttemperatur weiter an, was gut mit den Veränderungen in der Peroxidzahl übereinstimmt. Bei den unter Luftausschluss gerösteten Proben zeigen die in CO₂-Atmosphäre behandelten Pistazien die höchsten Werte, die N₂-Atmosphäre erwies sich am effektivsten bei Schutz des Fettes vor Oxidation. Bei der Röstung unter Vakuum war die Zunahme der UV-Absorption im Vergleich zur Röstung unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) am geringsten. Durch die Röstung in der Mikrowelle (M / 600 W) nimmt der Diengehalt in den Proben stark zu. Die Zunahme des Diengehalts durch die Röstung in der Mikrowelle wurde in der Literatur für Sonnenblumenkerne bei Anjum et al. (2006) und für Erdnüsse bei Megahad (2001) gefunden. Im Gegensatz dazu haben Yoshida et al. (2000) für Sojabohnen gezeigt, dass die Röstung zu einer signifikanten

Abnahme des Diengehalts führt. Albi et al. (1997) berichteten, dass die Röstung in der Mikrowelle die Qualität des Öls negativer beeinflusst als die konventionelle Röstung.

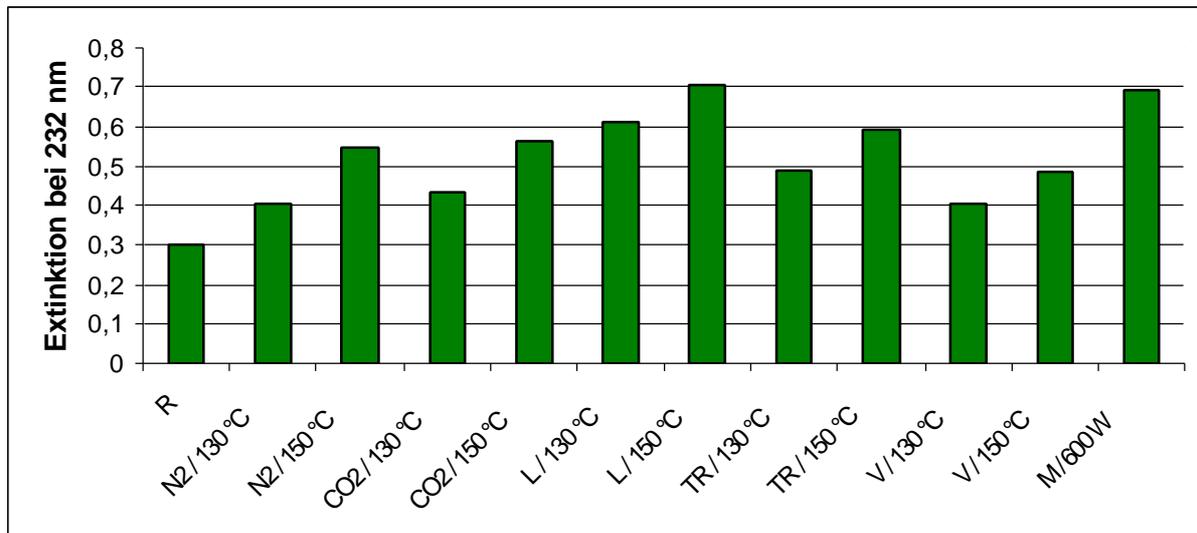


Abb. 90: Veränderung des Gehaltes an Diengehalt von nach verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien (P4).

4.4.2.3.4 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Anisidinzahl stellt eine sehr sensible Methode für den Nachweis eines fortgeschrittenen Fettverderbs dar. Mit ihrer Hilfe werden die Endprodukte der Fettoxidation, z. B. sensorisch aktive Alkenale quantifiziert.

Die Abbildung 91 zeigt die durch Röstung hervorgerufenen Veränderungen in der Anisidinzahl von Pistazien.

In ihrer Tendenz entsprechen sie dem schon für die Peroxidzahl und die Dienabsorption nachgewiesenen Anstieg mit steigender Rösttemperatur.

Die Zunahme der Anisidinzahl war bei der Röstung unter Luftzutritt unter Laborbedingungen (L) am stärksten. Im Gegensatz dazu zeigten die Proben, die unter N₂ oder CO₂ bzw. im Vakuum geröstet wurden, geringere Anisidinzahlen. Die Vakuum-Röstung wies die geringste Anisidinzahl auf.

Die Anisidinzahl der in der Mikrowelle gerösteten Nüsse war kleiner als die Anisidinzahl der im Trockenschrank gerösteten. Im Gegensatz dazu hat Yoshida für Kürbiskerne gezeigt, dass eine Röstzeit von 6 min in der Mikrowelle zu keiner signifikanten Veränderung der Anisidinzahl führte (Yoshida et al., 2006).

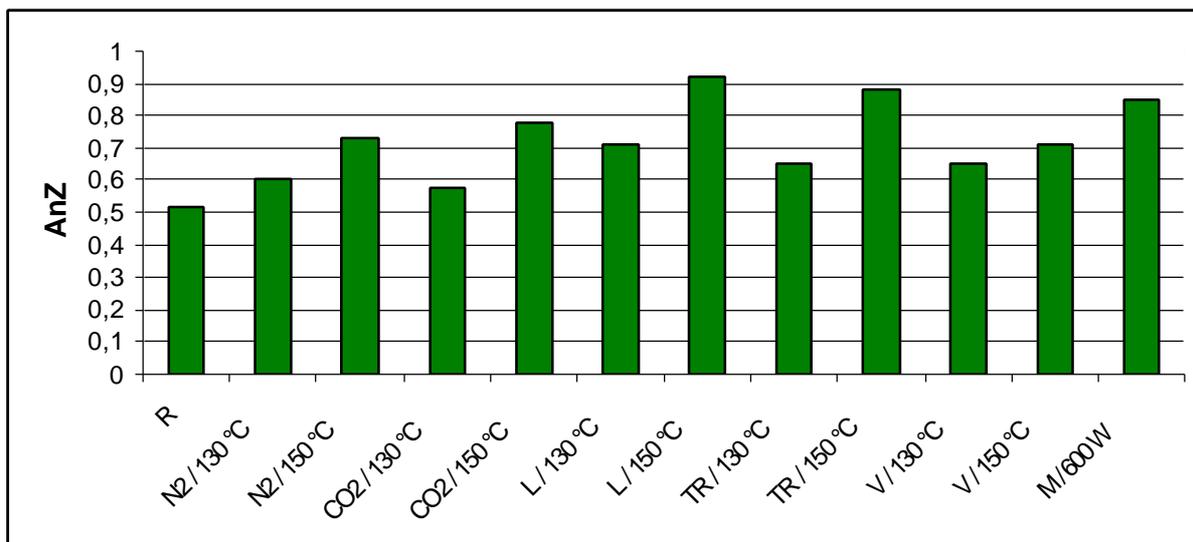


Abb. 91: Veränderung der Anisidinzahl bei mit verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien (P4) in Abhängigkeit von der Rösttemperatur.

4.4.2.3.5 Flüchtige Verbindungen

Die bei der Autoxidation primär entstehenden Hydroperoxide sind geruch- und geschmacklos und haben keinen Einfluss auf die sensorische Qualität der Öle bzw. Fette. Diese ändert sich erst, wenn die Hydroperoxide zersetzt werden. Dabei entstehen aromaintensive flüchtige Verbindungen, meist Aldehyde unterschiedlicher Kettenlänge. Aus Ölsäure entstehen hauptsächlich Aldehyde mit 8 oder 9 C-Atomen (Octanal, Nonanal), aus Linolsäure Aldehyde mit 5 bis 10 C-Atomen, die teilweise ungesättigt sind (z. B. Hexanal, 2-cis-4-trans-Octenal), aus α -Linolensäure entstehen vor allem ungesättigte Aldehyde (z. B. 2-trans-4-cis-Heptadienal), die z. T. einen besonders intensiven Geruch aufweisen. Der leichte Verderb α -Linolensäure-reicher Produkte ist folglich nicht nur durch die geringe Oxidationsstabilität dieser Fettsäure, sondern auch auf die schon in Spuren wahrnehmbaren flüchtigen Aldehyde zurückzuführen (Ludikhuyze et al., 1996).

Die flüchtigen Verbindungen der ungerösteten und gerösteten Pistazien wurden in Tabelle 28 dargestellt.

Neben Heptan, Octan, Aldehyden, Alkenalen, Furan, 2,4-Dienalen, Alkoholen, Ketonen und Terpenen wurden in ungerösteten und gerösteten Pistazienproben Säuren gefunden. Die Aldehyde haben einen großen Anteil an der Gesamtmenge gebildeter flüchtiger Verbindungen der rohen und gerösteten Pistazien.

Bei den Pistazien nahm bei 150 °C Rösttemperatur im Vergleich zu ungerösteten Proben die Konzentration an flüchtigen Verbindungen stark zu.

Hexanal war das Haupt-Aldehyd in allen Proben. Die Konzentration des Hexanals war abhängig von den Röstbedingungen und lag zwischen 1,27 mg/kg Öl und 6,39 mg/kg Öl. Die Luft-Röstung (L) zeigte die höchste Konzentration an Hexanal, während die Mikrowellen-Röstung die geringste Menge an Hexanal im Vergleich zu den anderen Röstmethoden zeigte. (Z)-2-Heptenal hatte die zweithöchste Konzentration nach Hexanal. Die (Z)-2-Heptenal-Konzentration lag zwischen 1,05 mg/kg Öl und 2,60 mg/kg Öl. In den Proben der Luft-Röstung wurden die höchsten Konzentrationen an (Z)-2-Heptenal gefunden.

Bei der Mikrowellen-Röstung bildeten sich weniger flüchtige Verbindungen als bei allen anderen Röstmethoden, nur (Z)-2-Heptenal bildete sich stärker als unter Vakuum- und N₂-Röstung. Die Konzentration an (Z)-2-Heptenal betrug 1,66 mg/kg Öl bei Mikrowellen-Röstung, während die (Z)-2-Heptenal-Konzentration bei der N₂-Röstung 1,29 mg/kg Öl und bei der Vakuum-Röstung 1,40 mg/kg Öl betrug. Albi et al. (1997) berichteten, dass bei der Röstung in der Mikrowelle die Bildung von Aldehyden und Ketonen aufgrund der inneren Reibung der Moleküle größer ist als bei der konventionellen Röstung.

2-Undecenal, 2-Decenal folgte nach (Z)-2-Heptenal. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,66 mg/kg und 1,98 mg/kg Öl für 2-Undecenal und für 2-Decenal zwischen 0,89 mg/kg Öl und 1,57 mg/kg Öl.

Octanal, Nonanal, Decanal wurden ebenfalls in den gerösteten Proben gefunden. Nonanal wurde im Vergleich zu den anderen zwei Aldehyden in größerer Menge gefunden, während Decanal die niedrigste Konzentration aufwies. Decanal wurde in Proben der N₂-Röstung nicht gefunden.

Die Konzentrationen an Nonanal lag zwischen 0,46 mg/kg Öl und 1,42 mg/kg Öl, die Octanalkonzentrationen zwischen 0,37 mg/kg Öl und 1,18 mg/kg Öl, die Konzentrationen für Decanal zwischen 0,46 mg/kg Öl und 1,03 mg/kg Öl. Für Nonanal und Octanal zeigten die Luft-Röstung und die Röstung im Trockenschrank die höchsten Konzentrationen dieser beiden Aldehyde.

Tab. 28: Die flüchtigen Verbindungen der bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Pistazien (P4).

Retentionszeit (min)	Verbindungen	Pistazie						
		R	N ₂	CO ₂	L	TR	V	M / 600 W
5,09	Ameisensäure	0,79±0,53	1,13±0,87	1,35±0,94	1,97±0,97	1,85±0,83	1,87±1,21	1,03±0,93
6,37	Essigsäure	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	1,24±0,78	1,18±0,98	0,75±0,35	1,91±1,1
7,11	Methylcyclopentan	0,0±0,0	0,85±0,05	0,0±0,0	0,44±0,19	0,0±0,0	0,0±0,0	1,87±1,34
9,17	1Penten-3-ol	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,90±0,13	0,0±0,0
9,62	Pentanal	1,12±0,75	1,61±1,11	0,0±0,0	2,30±1,20	1,97±1,00	1,15±0,99	1,60±0,87
9,23	Heptan	1,55±0,98	1,91±1,14	1,20±0,87	2,18±1,18	0,54±0,13	0,22±0,1	1,77±1,13
12,68	Octan	0,29±0,13	1,06±0,56	2,18±1,07	2,74±1,12	2,77±1,0	1,16±0,88	0,67±0,31
13,16	Hexanal	1,27±0,96	2,70±0,43	3,60±1,96	6,39±4,91	4,04±2,34	2,93±1,0	1,70±0,94
15,16	2-(Z)-Hexanal	0,58±0,23	0,0±0,0	0,89±0,39	0,0±0,0	0,44±0,21	0,90±0,65	0,39±0,12
16,57	Heptanal	0,93±0,43	1,13±0,65	1,70±0,85	1,88±1,09	1,57±0,78	1,24±0,76	1,26±0,76
17,64	Ethanon,1-(1-cyclohexen-1-yl)	0,0±0,0	0,0±0,0	0,21±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,79±0,32
17,66	1S-alpha-Pinen	0,0±0,0	0,59±0,23	0,22±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
18,58	(Z)-2-Heptenal	1,05±0,59	1,29±0,56	1,72±0,87	2,60±1,24	2,16±1,22	1,40±0,87	1,66±0,76
18,85	Hexansäure	0,17±0,06	0,0±0,0	0,85±0,31	0,0±0,0	1,46±0,89	0,0±0,0	0,0±0,0
19,01	1-Octen-3-ol	0,63±0,15	1,11±0,73	0,0±0,0	1,57±0,89	1,54±0,99	1,23±0,32	1,28±0,65
19,22	2-Pentylfuran	0,66±0,23	0,0±0,0	1,22±0,31	1,87±0,97	0,65±0,23	1,62±0,98	0,45±0,32
19,81	Octanal	0,37±0,17	0,60±0,74	0,79±0,23	1,18±0,79	1,13±1,11	0,83±0,32	0,60±0,23
19,34	2-Octanon	0,0±0,0	0,0±0,0	0,31±0,1	0,78±0,28	0,0±0,0	0,34±0,13	0,0±0,0
20,64	D-Limonen	1,11±0,73	2,95±1,75	1,09±0,89	1,28±0,93	0,19±0,09	0,33±0,11	1,12±0,32
21,04	3-Octen-2-one	0,76±0,11	0,0±0,0	1,03±0,76	2,52±1,02	1,43±0,89	0,66±0,21	0,40±0,12
21,69	(Z)-2-Octenal	0,07±0,00	1,80±0,99	1,78±1,1	1,23±0,59	1,47±0,98	1,51±0,86	0,70±0,21
21,94	n-Caprönsäurevinylester	2,49±1,39	0,0±0,0	0,74±0,29	1,29±0,69	0,38±0,12	1,06±0,73	0,0±0,0
22,73	cis-3-methylpent-3-ene-5-ol	0,0±0,0	0,0±0,0	0,65±0,31	1,28±0,97	0,87±0,32	0,0±0,0	0,0±0,0
22,82	Nonanal	0,46±0,18	0,82±0,21	1,17±0,73	1,42±0,86	1,34±0,99	0,85±0,21	0,97±0,32
24,48	Octansäure	0,17±0,09	0,0±0,0	1,22±0,9	1,41±0,78	1,87±0,98	0,48±0,12	0,23±0,14
24,61	(Z)-2-Nonenal	0,53±0,17	0,0±0,0	0,0±0,0	1,10±0,89	0,58±0,13	0,71±0,13	0,29±0,13
25,63	Decanal	0,0±0,0	0,0±0,0	0,46±0,31	1,03±0,86	0,58±0,13	0,48±0,23	0,16±0,09
27,12	Nonansäure	0,0±0,0	0,90±0,23	1,52±1,1	1,71±0,84	0,69±0,31	0,0±0,0	0,17±0,07
27,35	2-Decenal	0,66±0,20	0,79±0,12	1,25±0,89	1,98±0,92	1,33±0,98	0,91±0,32	1,05±0,76
28,88	2,4-Decadienal,(E,E)	0,24±0,13	0,0±0,0	0,45±0,32	0,67±0,32	0,16±0,08	0,0±0,0	0,0±0,0
29,69	2-Undecenal	0,89±0,39	0,94±0,43	1,21±0,99	1,57±0,91	1,49±1,12	0,83±0,42	0,0±0,0
31,13	2-Cyclohexen-1-one	3,55±2,35	0,0±0,0	0,0±0,0	2,14±1,17	0,73±0,12	1,99±1,19	0,0±0,0

Die CO₂-Röstung zeigte eine hohe Konzentration an allen flüchtigen Verbindungen, sie folgte also hinsichtlich ihrer Konzentration an flüchtigen Verbindungen den Röstmethoden Luft-Röstung und Trockenschrank-Röstung.

D-Limonen wurde in allen Proben gefunden, N₂-Röstung zeigte sehr hohe Konzentrationen an D-Limonen im Vergleich zu den anderen Röstmethoden. Die D-Limonen-Konzentration betrug bei N₂-Röstung 2,95 mg/kg Öl. Die niedrigste Konzentration fand sich bei der Röstung im Trockenschrank. Limonen ist empfindlich gegenüber Licht, Sauerstoff, Wärme und Säuren. Welche Einflüsse die gefundenen Ergebnisse erzeugen, kann unter den getroffenen Versuchsparametern nicht genau festgestellt werden. Allerdings kann der Sauerstoffentzug als einziger Parameter für das Zustandekommen dieses Befundes ausgeschlossen werden.

1S- α -Pinen wurden in geringeren Mengen nur bei N₂- und CO₂-Röstung gefunden.

Die Luft-Röstung war die Methode, die die Konzentration der flüchtigen Verbindungen am stärksten beeinflusste. Der Gehalt an Hexanal (das Hauptabbauprodukt der Linolsäure) nahm bei dieser Methode stark zu. Der in der sensorischen Prüfung gefundene schlechte Geschmack der Pistazien für diese Röstmethode (siehe Kap. 4.4.2.3.8) könnte auf die Zunahme der Hexanal-Konzentration zurückzuführen sein.

4.4.2.3.6 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Tocopherole sind antioxidativ wirksame Verbindungen. Nach Rieblinger kann die Abnahme des Tocopherolgehalts als Hinweis für den Oxidationsgrad der gerösteten Nüsse dienen (Rieblinger, 2000 I, II).

Bei den untersuchten Pistazien konnte als Haupttocopherol γ -Tocopherol nachgewiesen werden. Die Konzentration des γ -Tocopherols betrug 538,8 %. Ähnliche Werte für γ -Tocopherolgehalt wurden bei Arranz et al. (2008a) gefunden.

Die Veränderung des Gehalts an γ -Tocopherol bei der Röstung von Pistazien ist in Abbildung 92 dargestellt. Bei der konventionellen Röstung in Anwesenheit von Luft resultiert, ähnlich wie bei Röstung im Trockenschrank, eine Abnahme des Tocopherols, die durch Erhöhung der Rösttemperatur noch zunimmt. Bei der Mikrowellenröstung ist ein Abbau um ca. 19 % zu beobachten. Damit war der Abbau des Tocopherols bei dieser Methode am stärksten. Im Gegensatz dazu hat Yoshida (Yoshida et al. 2006) für Kürbiskerne gezeigt, dass eine Röstzeit von 6 min in der Mikrowelle zu keiner signifikanten Veränderung des Tocopherolgehalts führte.

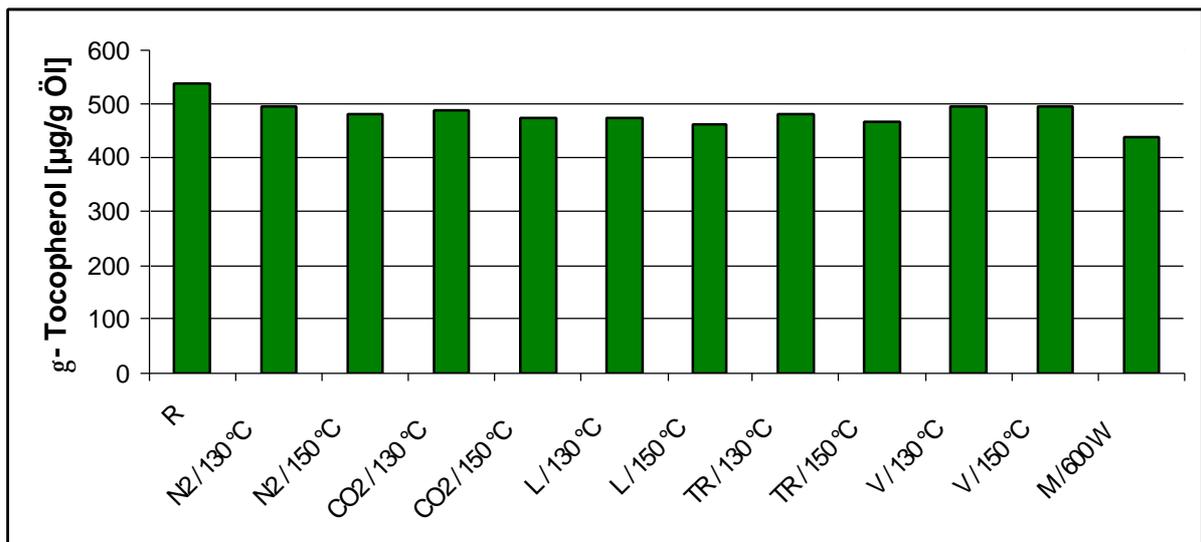


Abb. 92: Veränderung der Menge der in Pistazien (P4) enthaltenen γ -Tocopherols durch Röstung.

Am geringsten wurde das in den Pistazien enthaltene Tocopherol durch die Röstung im Vakuum abgebaut. Auch die N₂- und die CO₂-Atmosphäre schienen sich günstig auf den Tocopherolabbau während der Röstung auszuwirken. Es wird weniger Tocopherol abgebaut als bei der Röstung unter Luft, allerdings bei CO₂-Atmosphäre mehr als unter der N₂-Atmosphäre.

4.4.2.3.7 Bestimmung der antioxidativen Aktivität der Pistazien

Durch das Rösten finden in den Nüssen neben den schon oben beschriebenen Veränderungen der Fettinhaltsstoffe auch Veränderungen in Bezug auf ihre nachweisbare antioxidative Aktivität statt. Durch Abbau bzw. Verbrauch von endogenen Antioxidantien und/oder durch Bildung von neuen antioxidativ wirksamen Komponenten im Zuge der Maillard-Reaktion mit höherer oder auch niedrigerer Aktivität ist das Ergebnis nur schwer vorhersagbar (Makris und Rossiter, 2001).

Der Einfluss der verschiedenen Röstbedingungen auf die antioxidative Aktivität von Pistazien wurde exemplarisch mit Hilfe der ESR-Spektroskopie unter Verwendung von stabilisierten Radikalen untersucht. Das verwendete stabilisierte Radikal Galvinoxyl wird umso stärker bzw. schneller abgebaut, je höher die antioxidative Aktivität der Nüsse ist.

Der Abbau des Galvinoxylradikals durch bei 150 °C mit verschiedenen Methoden gerösteten Pistazien ist in Abbildung 93 im Vergleich zur ungerösteten Probe dargestellt.

Der Abbau des stabilisierten Radikals in allen Proben verläuft nach einem ähnlichen Mechanismus. Die unbehandelten Nüsse besitzen ganz eindeutig die höchste antioxidative Aktivität gegenüber dem Galvinoxylradikal. Nach 20 min sind ca. 64 % des eingesetzten Radikals abgefangen wurden. Das kann durch die relativ große Menge an endogenen Antioxidantien, die in den frischen Nüssen vorhanden sind, erklärt werden (siehe Abb. 93). Die hohe antioxidative Aktivität der Pistazien gegenüber den anderen Radikalen wie DPPH wurde von Arranz et al. (2008a) festgestellt. Sie fanden heraus, dass Antioxidantien wie Tocopherole für diese hohe antioxidative Aktivität verantwortlich sein könnten.

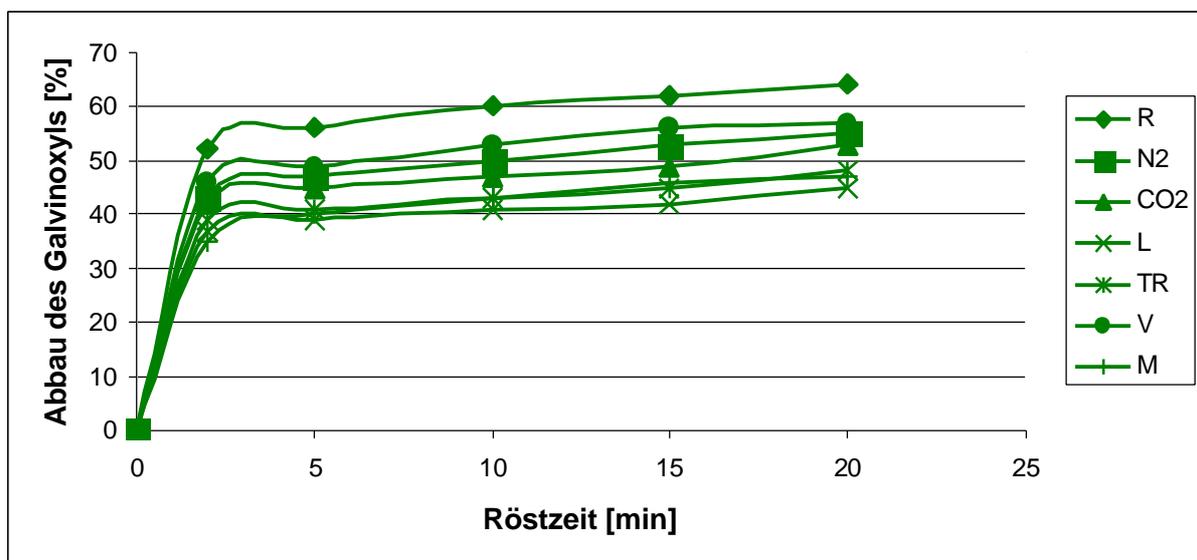


Abb. 93: Abbau des Galvinoxylradikals in Prozent durch verschieden geröstete Pistazien (P4) bei 150 °C.

Die verschiedenen Röstungen führten in allen untersuchten Nüssen zu einer Verringerung ihrer antioxidativen Wirksamkeit. Dabei können die Röstmethoden anhand ihres Einflusses auf die antioxidative Aktivität grob in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Röstverfahren im Vakuum und unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) führen zu einer Verringerung von bis zu 17 %, wohingegen der Abfall als Ergebnis der Mikrowellenröstung bzw. der Röstung in Gegenwart von Luft mit

25 – 30 % bedeutend größer ausfällt. Die in der Mikrowelle gerösteten Nüsse zeigten einen relativ schnellen Abbau des Galvinoxylradikals im Vergleich zu den unter Luft im Probenröster gerösteten Nüssen.

Während des Röstens wird der Anteil von natürlichen Antioxidantien wie Tocopherolen und Polyphenolen reduziert, jedoch gleichzeitig werden antioxidant aktive Melanoidine durch die Maillard-Reaktion gebildet (Cämmerer und Kroh, 2008). Maillard-Reaktionsprodukte, die beim Erhitzen entstehen, können einen positiven Einfluss auf den Röstprozess haben. Die antioxidative Eigenschaften der Maillard-Reaktionsprodukte, besonders Melanoidine, können die oxidative Stabilität der Nüsse verbessern (Manzocco et al., 2001; Rizzi, 2003; Cämmerer und Kroh, 2008).

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Veränderung der antioxidativen Aktivität durch die Röstung und der Entstehung von antioxidativ wirksamen Maillard-Reaktionsprodukten nachzuweisen, wurde die Bildung von α -Dicarbonylverbindungen als Zwischenstufen der Reaktion bestimmt. In den verschiedenen gerösteten Pistazien konnten α -Dicarbonylverbindungen nachgewiesen werden. Die höchsten Mengen an gebildeten Dicarbonylen wurden bei der Luft-Röstung mit einer Konzentration von ca. 13 $\mu\text{g/g}$ Nuss gefunden. Ähnliche Mengen von ca. 3 $\mu\text{g/g}$ Nuss entstanden durch die Röstung in der Mikrowelle bzw. unter N_2 , wohingegen in den unter CO_2 gerösteten Nüssen ca. 5 $\mu\text{g/g}$ Nuss an gebildeten Dicarbonylen gefunden wurden.

Die geringen Mengen an gebildeten Dicarbonylen bei der Mikrowellenröstung im Vergleich zu der normalen Röstung unter Luftzutritt sollten auf die kurzen Röstzeiten zurückzuführen sein, da die Bildung von Maillard-Reaktionsprodukten bekanntermaßen mit der Reaktionszeit ansteigt.

Aufgrund der Vielzahl der Einflüsse bzw. des komplexen Mechanismus ist keine einfache Korrelation zwischen der Menge an gebildeten Intermediaten der Maillard-Reaktion und der oxidativen Stabilität der Nüsse während der Lagerung zu erwarten.

4.4.2.3.8 Sensorik

Es wurde eine sensorische Analyse der bei 130 °C und 150 °C gerösteten Pistazien durchgeführt. Die sensorischen Tests wurden mit einem ungeschulten Panel durchgeführt. Es wurden geröstete Nüsse im Vergleich zu ungerösteten sensorisch getestet. Es wurde bei jeder Rösttemperatur ein Vergleich der verschiedenen Röstmethoden mit der Methode „Mikrowelle“ durchgeführt.

Die Bewertungskriterien sind im Anhang E2 ausführlich dargestellt.

Aussehen:

Das beste Aussehen wurde bei ungerösteten Pistazien gefunden.

Bei den gerösteten Proben bei 130 °C zeigten die beiden Methoden „Luft“ und „Vakuum“ ein gutes Aussehen im Vergleich zu den anderen Röstmethoden. Stickstoff“ und „CO₂“-Röstung zeigten ein besseres Aussehen als „Trockenschrank“ und „Mikrowelle“.

Bei 150 °C wurde das beste Aussehen bei der Röstung in Trockenschrank gefunden. „Stickstoff“, „CO₂“, „Mikrowelle“ und „Vakuum“ zeigten ein gutes Aussehen.

Luft-Röstung wurde am schlechtesten bewertet mit Note 5,25. Es könnte bei dieser Methode im Vergleich zu anderen Röstmethoden ein größerer Verlust an Chlorophyll stattfinden. Albi et al. (1997) hat bei seiner Untersuchung verschiedener essbarer Öle auch berichtete, dass die konventionelle Röstung eine größere Abnahme des Chlorophylls als die Röstung in der Mikrowelle verursachte.

Ein anderer Grund dafür könnte der ständige Kontakt der Proben mit den Schaufeln des Rösters sein. Daraus resultierte eine starke Verschlechterung im Aussehen.

Geschmack:

Die sensorische Geschmacksprüfung ergab für die mit den Methoden „Luft“ und „CO₂“ gerösteten Nüsse ähnliche Ergebnisse, die bei beiden Rösttemperaturen den schlechtesten Geschmack zeigten.

Der Geschmack der in der Mikrowelle sowie unter Vakuum behandelten Proben war besser als der unter „Luft“ und „CO₂“ bei 130 °C. Der beste Geschmack wurde bei Trockenschrank-Röstung gefunden.

Bei mit 150 °C gerösteten Proben wurde der beste Geschmack mit der „Trockenschrank-Methode“, „Vakuum“, „Stickstoff“ und „Mikrowelle“ erreicht.

„Luft“ und „CO₂“ führten zu einem ähnlichen Geschmack, der schlechter als bei anderen Röstmethoden und besser als bei ungerösteten Proben war.

Behera et al. (2004) konnten ähnliches für Kreuzkümmelsamen feststellen, deren Geschmack nach Behandlung in der Mikrowelle besser war als die konventionell gerösteten Proben.

Textur:

Bei 130 °C wurde die beste Textur bei Mikrowelle und Vakuum-Röstung gefunden. „Trockenschrank“ zeigte bessere Textur als die „Luft“- und „CO₂“-Methoden. Stickstoff-Röstung zeigte die schlechteste Textur.

Bei 150 °C zeigten die Methoden „Trockenschrank“, „Vakuum“, „Stickstoff“, „Mikrowelle“ die beste Textur im Vergleich zu CO₂- und Luft-Röstung. Die Textur war bei unbehandelten Proben am schlechtesten.

Akzeptanz:

Die Röstungen unter Vakuum und in der Mikrowelle zeigten bei 130 °C die beste Akzeptanz im Vergleich zu Trockenschrank- und Luft-Röstungen, die eine gute Akzeptanz zeigten. Die niedrigste Akzeptanz bestand bei unbehandelten Proben, Stickstoff- und CO₂-Röstung. Bei 150 °C zeigten alle Röstmethoden eine gute Akzeptanz.

CO₂- und Luft-Röstungen zeigten eine niedrigere Akzeptanz im Vergleich zu den anderen Röstmethoden. Die niedrigste Akzeptanz wurde jedoch bei der ungerösteten Probe gefunden. Unter Luft-Röstung wurde die Pistazie sehr stark sensorisch beeinflusst, da diese Methode bei der Röstung bei 150 °C zu einer dunkleren Farbe, schlechtem Geschmack und schlechter Textur führte. Im Vergleich zu anderen Methoden könnte diese Methode als schlechteste Röstmethode beurteilt werden.

Es wurde auch mit den Ergebnissen der chemischen Analysen bestätigt (siehe Kap. 4.4.2.3.1 bis 4.4.2.3.7), dass bei dieser Methode die Qualität des Pistazienöls stark negativ beeinflusst wurde.

4.4.3 Lagerung der traditionell gerösteten Pistazien bei 20 und 60 °C

Die Lagerungsbedingungen haben Einfluss auf die Qualität der Nüsse und ihre Haltbarkeit. Der entscheidende Faktor dabei ist die Begrenzung des Sauerstoffzutritts. Die Pistazienproben wurden dazu unter Vakuum und unter Luft gelagert, um den Einfluss der Anwesenheit von Sauerstoff und damit die oxidative Stabilität der Nüsse für diese beiden Lagerungsbedingungen zu untersuchen.

Die Pistazie P 2 und P 2 a wurden unter Vakuum und unter Luft gelagert. Sie wurden sowohl vierzehn Wochen bei 60 °C gelagert und alle zwei Wochen analysiert als auch neun Monate bei 20 °C gelagert und alle drei Monate analysiert.

Probenbezeichnungen und Röstbedingungen sind in Tab. 29 aufgeführt.

Tab. 29: Probenbezeichnungen der rohen und traditionell gerösteten, gelagerten Pistazien.

Probenbezeichnungen	Beschreibung
RV	roh, gelagert unter Vakuum
RL	roh, gelagert unter Luft
GV	geröstet, gelagert unter Vakuum
GL	geröstet, gelagert unter Luft

4.4.3.1 Lagerung der traditionell gerösteten Nüsse bei 60 °C

Der Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Nüsse bei 60 °C und einer Lagerungsdauer von vierzehn Wochen wurde untersucht.

4.4.3.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

Die POZ gibt Hinweise auf den Oxidationsgrad der Probe. Sie misst die primären Oxidationsprodukte, wie Hydroperoxide und geringe Mengen an anderen Peroxiden als Folge von Oxidation, insbesondere Autoxidation (Pardun, 1976; Matissek et al., 1992).

In Abbildung 94 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei unbehandelten Pistazien im Vergleich zu traditionell bei 100 °C gerösteten Pistazien und während der Lagerung unter Vakuum und Luft bei jeweils 60 °C dargestellt.

Eine Röstung bei 100 °C führte zu einem Anstieg der Peroxidzahl von 1,2 meq O₂/kg Öl auf 5,7 meq O₂/kg Öl. Die unter Vakuum gelagerten ungerösteten Proben (RV) zeigten bis zum Ende der Lagerungszeit eine gute Qualität. Die Peroxidzahl betrug im Maximum nach 14 Wochen Lagerung 9,3 meq O₂/kg Öl. Die unter Luft gelagerten Proben (RL) hatten bis zur 12. Woche eine ähnliche oxidative Stabilität. Die Peroxidzahl betrug 9,5 meq O₂/kg Öl, danach stieg sie sehr stark an und erreichte nach 14 Wochen Lagerung ihr Maximum bei 30,7 meq O₂/kg Öl.

Bei den gerösteten Nüssen zeigte die Vakuum-Lagerung (GV) eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zur Luft-Lagerung (GL). Die Peroxidzahl betrug nach sechs Wochen Lagerung im Vakuum 10,1 meq O₂/kg Öl, während man bei Luft-Lagerung bereits nach zwei Wochen eine Peroxidzahl von 10,3 meq O₂/kg Öl erhielt. Nach acht Wochen Lagerung waren signifikant höhere Werte als bei der Vakuum-Lagerung zu beobachten.

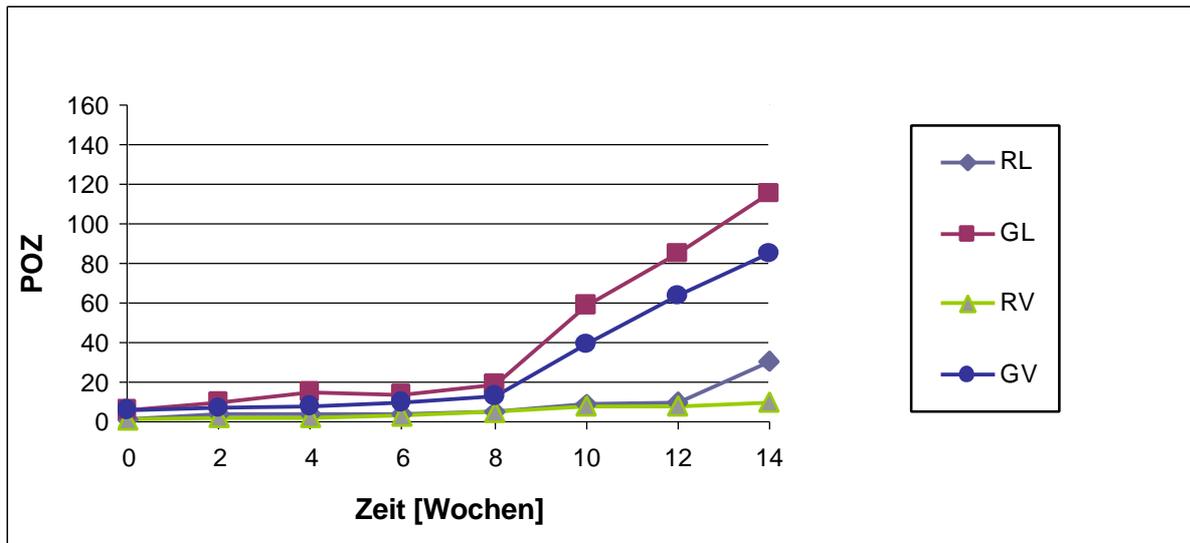


Abb. 94: Veränderung der Peroxidzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung.

4.4.3.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Oxidation ungesättigter Fettsäuren ist mit der Zunahme konjugierter Diene verbunden, die über ihre UV-Absorption quantifiziert werden können. Hardon und Zürcher (1966) berichteten, dass die UV-Absorptionszunahme von konjugierten Dienen proportional zur Zunahme an gebundenem Sauerstoff und an Peroxiden während der Frühstadien des Fettverderbs ist. Während der Fettoxidation entstehen durch intramolekulare Verschiebung von Doppelbindungen konjugierte Trienfettsäuren.

Die Veränderungen der Absorption bei 232 und 270 nm sind Folge der Entstehung von primären und sekundären Oxidationsprodukten.

Die Veränderung der Absorption bei 232 nm bei ungerösteten und gerösteten Pistazien für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) ist in Abbildung 95 dargestellt.

Die UV-Absorptionszunahme bei 232 nm war bei unbehandelten Proben bei Vakuum-Lagerung (RV) bis zum Ende der Lagerung niedrig. Bei Luft-Lagerung (RL) war die UV-Absorptionszunahme bis zur zehnten Woche ebenso niedrig, danach war ein UV-Absorptionsanstieg festzustellen. Bei gerösteten Proben zeigten beide Lagerungsmethoden eine Absorptionszunahme ab der vierten Lagerungswoche.

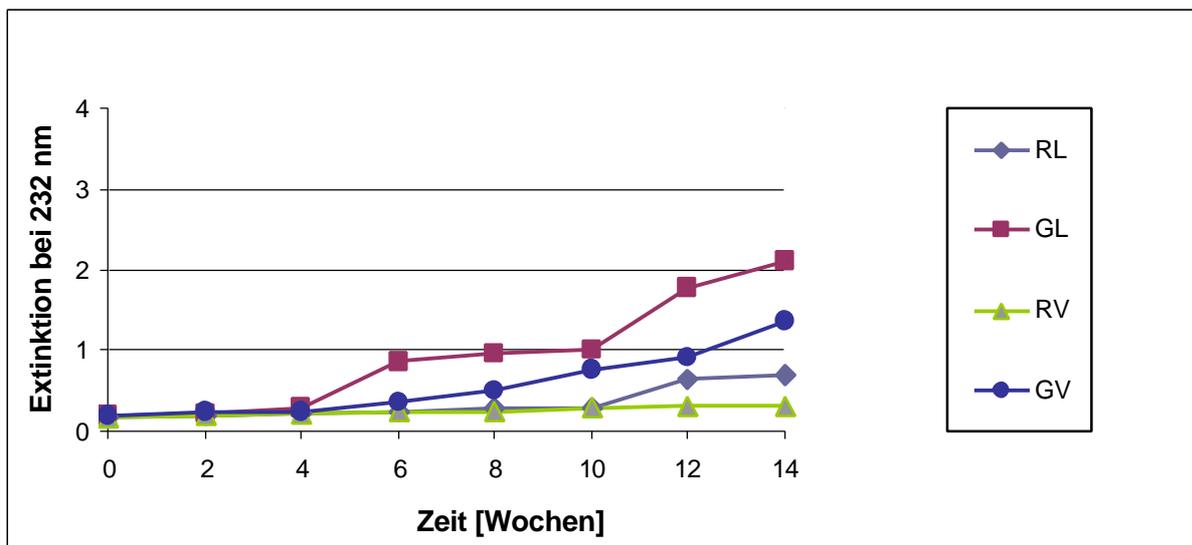


Abb. 95: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung.

Die Veränderung der Absorption bei 270 nm bei ungerösteten und gerösteten Pistazien für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) ist in Abbildung 96 dargestellt.

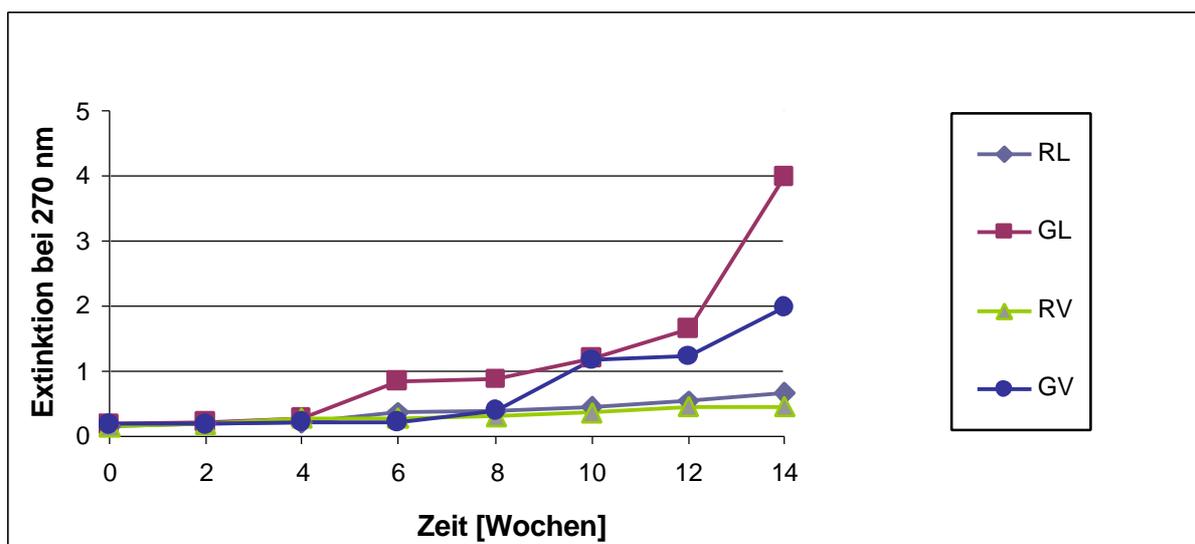


Abb. 96: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung.

Die UV-Absorptionszunahme bei 270 nm war bei unbehandelten Proben bei beiden Lagerungsmethoden bis zum Ende der Lagerung niedrig.

Bei gerösteten Proben zeigte sich bei Vakuum-Lagerung (GL) eine höhere UV-Absorptionszunahme erst ab der achten Woche, während bei Luft-Lagerung (GL) sich diese schon ab der vierten Woche zeigte. Bei Luft-Lagerung zeigte sich also eine niedrigere oxidative Stabilität als bei Vakuum-Lagerung.

Die UV-Absorptionszunahme der ungerösteten Probe bei Vakuum-Lagerung bei 232 nm (Abb. 95) verlief parallel zur UV-Absorptionszunahme der ungerösteten Probe bei der Vakuum-Lagerung bei 270 nm (Abb. 96).

4.4.3.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung bei 60 °C ist in Abbildung 97 dargestellt.

Die ungerösteten Proben zeigten eine große Stabilität gegen Oxidation. Die Anisidinzahl war am Anfang der Lagerung bei 0,1 und erreichte am Ende bei Vakuum-Lagerung 1,4 und bei Luft-Lagerung 1,7. Bei gerösteten Proben war ein deutlicher Anstieg der Anisidinzahl nach sechs Wochen bei Luft-Lagerung (GL) und nach acht Wochen bei Vakuum-Lagerung (GV) erkennbar. Wie man sieht, verzögert die Vakuum-Verpackung den Oxidationsvorgang bei gerösteten Proben, während bei ungerösteten Proben der Einfluss nicht sehr groß ist, da die Struktur der Nüsse noch vollkommen intakt ist und der Sauerstoff daher nicht so schnell eindringen kann.

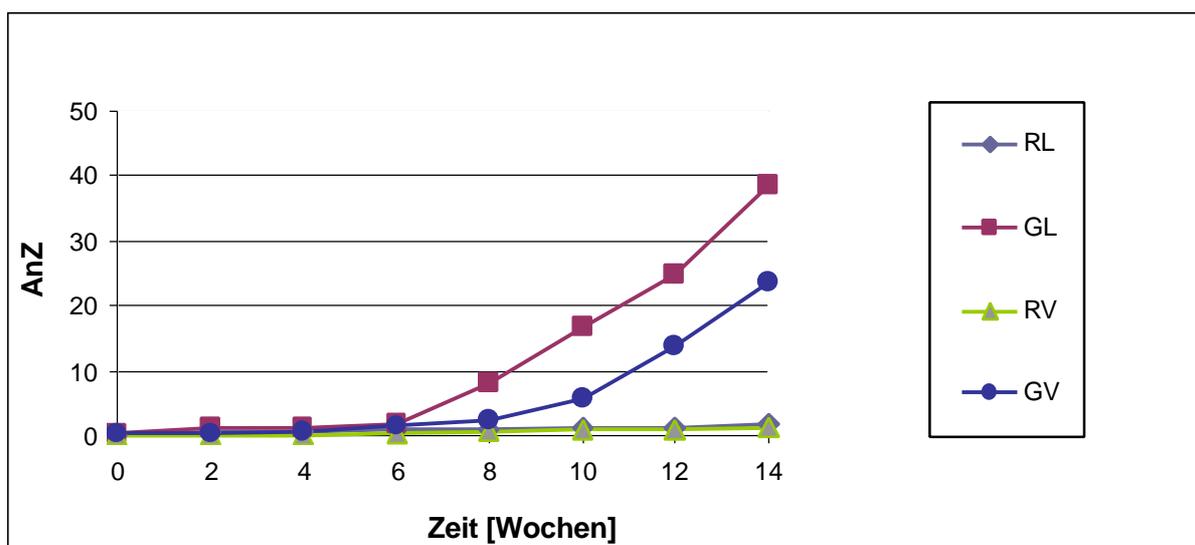


Abb. 97: Veränderung der Anisidinzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung.

4.4.3.1.4 Bestimmung der Säurezahl

Der Gehalt an freier Fettsäure ist ein Indikator für Fett-Hydrolyse (Nejad et al., 2003). Die Abbildung 98 zeigt die Veränderung der Säurezahl bei Pistazien während der Lagerung bei 60 °C.

Die Säurezahlen der unbehandelten Proben bei Vakuum- und Luft-Lagerung lagen nach 12 Wochen bei 0,8 und 0,9. Danach stieg die Säurezahl bei Luft-Lagerung (RL) stärker an als bei Vakuum-Lagerung (RV). Die Säurezahl betrug nach 14 Wochen bei Luft-Lagerung 1,6, bei Vakuum-Lagerung 1.

Bei den gerösteten Proben war der Anstieg der Säurezahl bei Luft-Lagerung (GL) höher als bei Vakuum-Lagerung (GV) und nach 12 Wochen lag sie deutlich über 1.

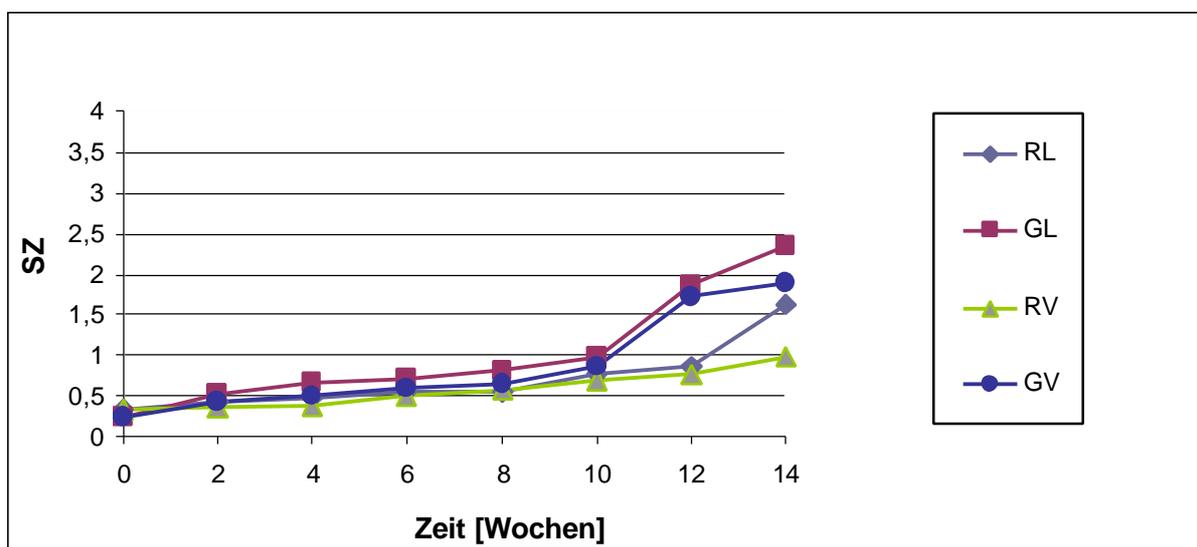


Abb. 98: Veränderung der Säurezahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 60 °C Lagerung.

4.4.3.1.5 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

In diesem Versuch wurde bei Pistazien nur γ -Tocopherol gefunden (443,61 $\mu\text{g/g}$ Öl).

In den Abbildungen 99 und 100 ist der Abbau des γ -Tocopherols bei ungerösteten und gerösteten Pistazien während der Lagerung bei 60 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

Der Abbau des γ -Tocopherols bei den unbehandelten Proben (P2) war bis Ende der zwölften Woche eher gering. Danach zeigte sich bei Vakuum-Lagerung (RV) am Ende der Lagerung ein geringer Abbau von 16 %.

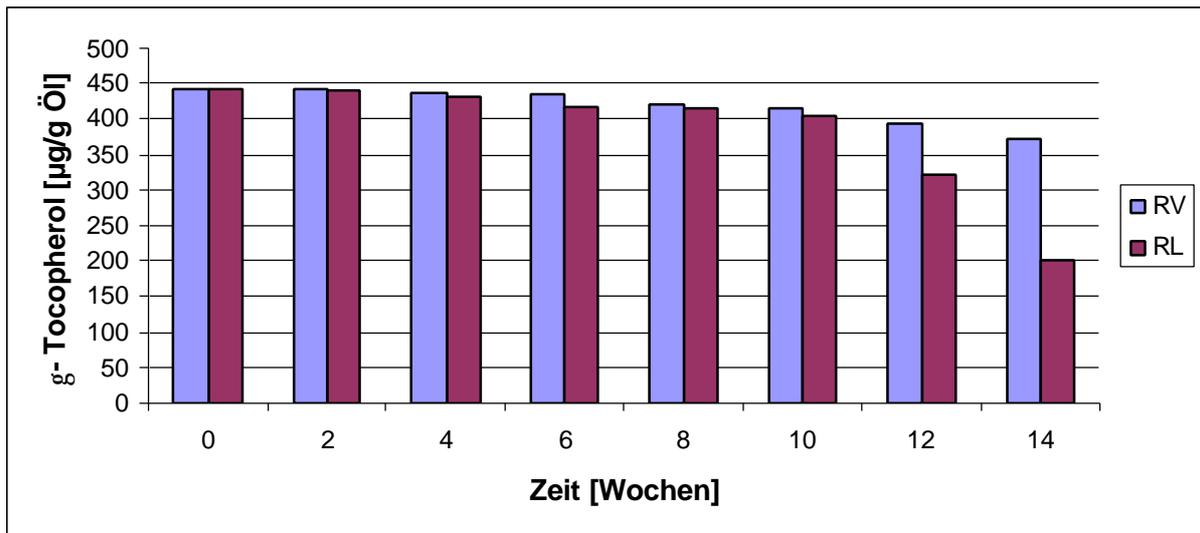


Abb. 99: Der Abbau des γ -Tocopherols bei rohen Pistazien (P2) bei 60 °C Lagerung.

Bei Luft-Lagerung (RL) zeigte sich nach zwölf Wochen ein deutlicher Abbau des γ -Tocopherols von ca. 28 %. Am Ende der Lagerung betrug der Abbau bei Luft-Lagerung 55 %.

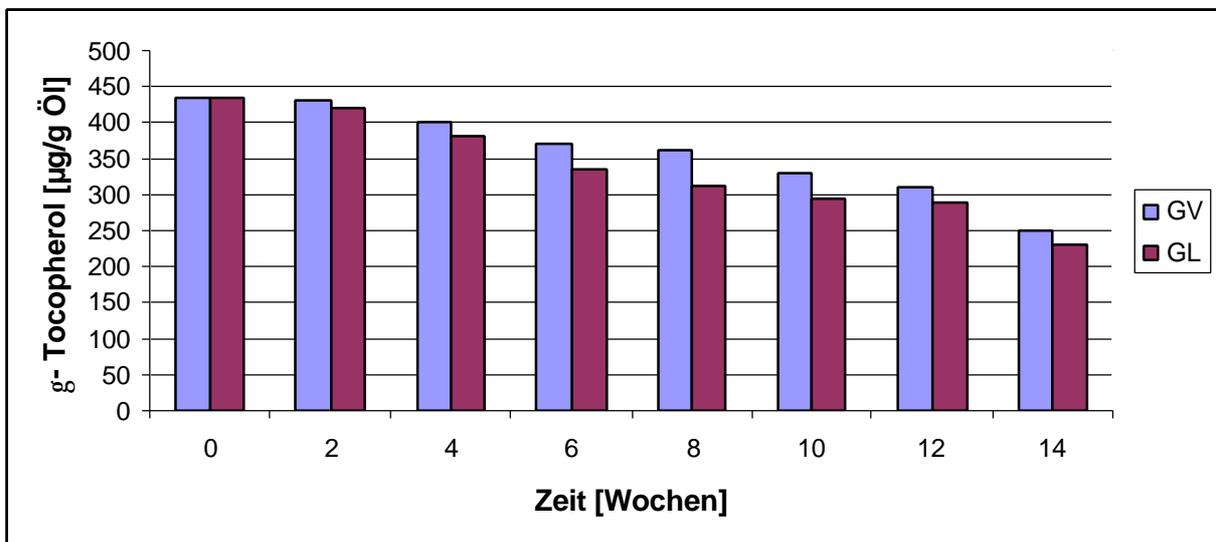


Abb. 100: Der Abbau des γ -Tocopherols bei gerösteten Pistazien (P2a) bei 60 °C Lagerung.

Bei einer Rösttemperatur von 100 °C wurde bei Pistazien kaum Veränderung des γ -Tocopherols gefunden.

Der Abbau des γ -Tocopherols bei der Lagerung gerösteter Proben war merkbar nach 4 Wochen und war bei Vakuum-Lagerung (GV) geringer als bei Luft-Lagerung (GL). Der Abbau betrug am Ende der Lagerungszeit 42,4 % bei Vakuum-Lagerung und 46,9 % bei Luft-Lagerung.

4.4.3.2 Lagerung der traditionell gerösteten Nüsse bei 20 °C

Der Einfluss der Lagerungsmethoden auf die Qualität und die Lagerfähigkeit der syrischen Nüsse bei Raumtemperatur und einer Lagerungsdauer von neun Monaten wurde untersucht.

4.4.3.2.1 Bestimmung der Peroxidzahl

In Abbildung 101 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei unbehandelten Pistazien im Vergleich zu traditionell bei 100 °C gerösteten Pistazien und während der Lagerung unter Vakuum und Luft bei jeweils 20 °C dargestellt.

Eine Röstung bei 100 °C führte zu einem Anstieg der Peroxidzahl von 1,2 meq O₂/kg Öl auf 5,7 meq O₂/kg Öl.

Bis zum Ende der Lagerungszeit zeigten ungeröstete Pistazien bei beiden Lagerungsmethoden eine oxidative Stabilität. Die Veränderung der Peroxidzahl der ungerösteten Nüsse war bis zum Ende der Lagerung niedrig. Die Peroxidzahl betrug am Ende der Lagerung 4,5 meq O₂/kg Öl für Vakuum-Lagerung und 5,5 meq O₂/kg Öl für Luft-Lagerung.

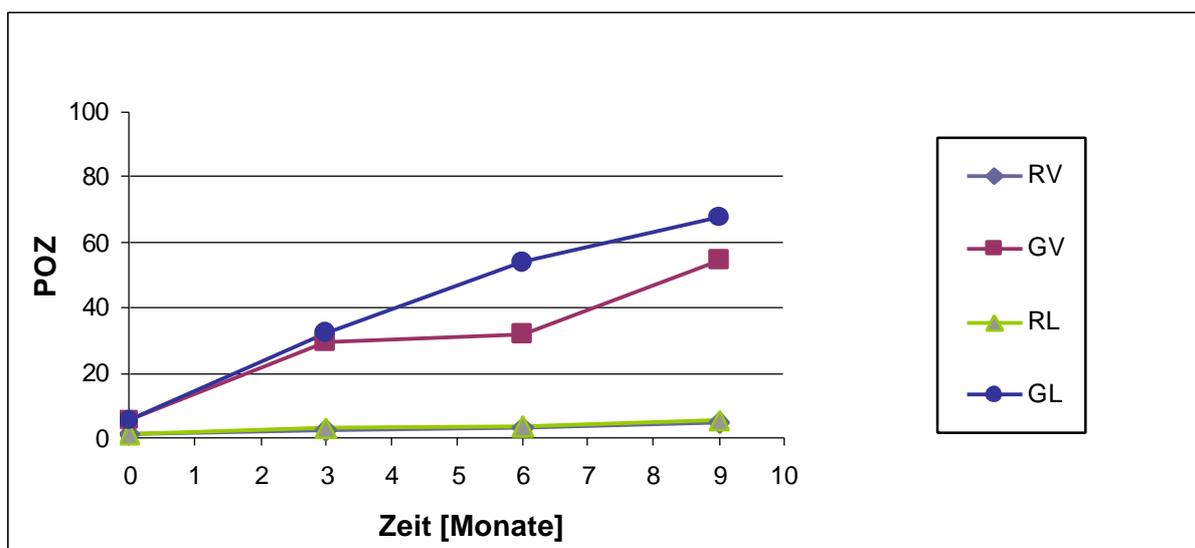


Abb. 101: Veränderung der Peroxidzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung.

Die oxidative Stabilität der rohen Pistazien könnte auf ihren hohen Gehalt an Ölsäure, die gegen Oxidation stabiler ist, zurückzuführen sein (Yildiz et al., 1998).

Sauerstoff ist notwendig für Autoxidation. Bei sehr geringer Menge an Sauerstoff verläuft der Oxidationsprozess langsam. Daher zeigte die Begrenzung von Sauerstoffzutritt durch Vakuum-Lagerung eine protektive Wirkung gegen Oxidation (Maskan und Karatas, 1999).

Die gerösteten Pistazien zeigten nach drei Monaten Lagerung und bei beiden Lagerungsarten eine niedrige Lagerungsstabilität. Die Peroxidzahl war bei beiden Lagerungsmethoden sehr hoch (ca. 30 meq O₂/kg Öl).

4.4.3.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Veränderungen der Absorption bei 232 nm und bei 270 nm bei ungerösteten und gerösteten Nüssen für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) sind in den Abbildungen 102 und 103 dargestellt.

Mit Zunahme der Lagerungszeit wurde bei ungerösteten und gerösteten Proben eine UV-Absorptionszunahme bei 232 nm aufgrund der Entstehung von Dien-Verbindungen gefunden. Bei ungerösteten Proben (RV, RL) während der ersten drei Monate der Lagerung blieb die Extinktion auf niedrigem Niveau relativ konstant, nahm danach stetig zu bis zum Ende der Lagerungszeit. Bei gerösteten Proben (GV, GL) konnte ein deutlicher Anstieg der UV-Absorption bei beiden Lagerungsmethoden während der Lagerung festgestellt werden.

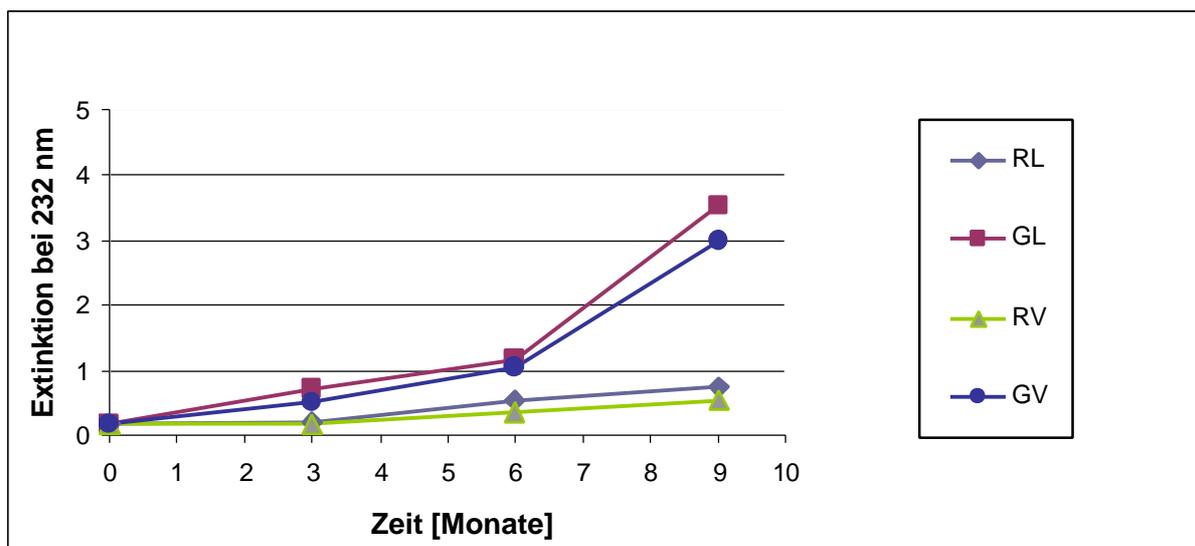


Abb. 102: Veränderung des Dien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung.

Eine starke UV-Absorptionszunahme bei 232 nm wurde bei gerösteten Proben nach sechs Monaten gefunden.

Die UV-Absorptionszunahme bei 270 nm war bei unbehandelten Proben bei beiden Lagerungsmethoden bis zum Ende der Lagerung niedrig. Bei den gerösteten Proben wurde nach sechs Monaten Lagerung ein starker Anstieg der Trien-Absorption bei beiden Lagerungsmethoden gefunden.

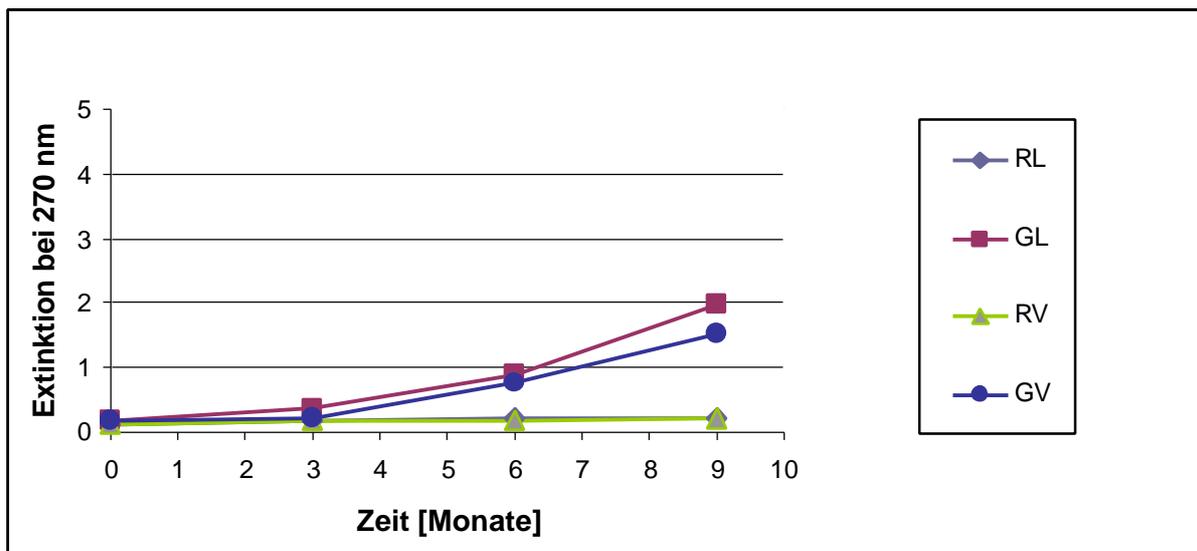


Abb. 103: Veränderung des Trien-Gehaltes bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung.

4.4.3.2.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung bei 20 °C ist in Abbildung 104 dargestellt.

Der Anstieg der Anisidinzahl bei der unbehandelten Probe während der Lagerung war gering. Bei gerösteten Proben bei beiden Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) war der Anstieg der Anisidinzahl nach drei Monaten Lagerung deutlich.

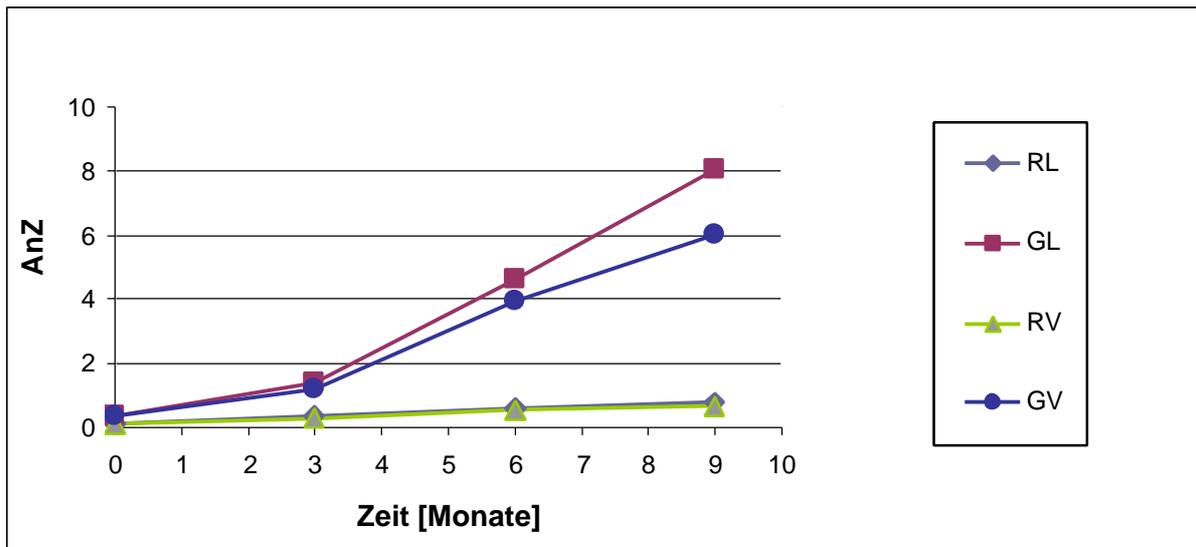


Abb. 104: Veränderung der Anisidinzahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung.

4.4.3.2.4 Bestimmung der Säurezahl

Die Veränderung der Säurezahl bei der Lagerung bei 20 °C ist in Abbildung 105 dargestellt. Der Anstieg der Säurezahl war bei den unbehandelten Proben bei beiden Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) bis zum Ende der Lagerung gering.

Bei gerösteten Proben konnte ein deutlicher Anstieg der Säurezahl bei beiden Lagerungsmethoden nach drei Monaten festgestellt werden.

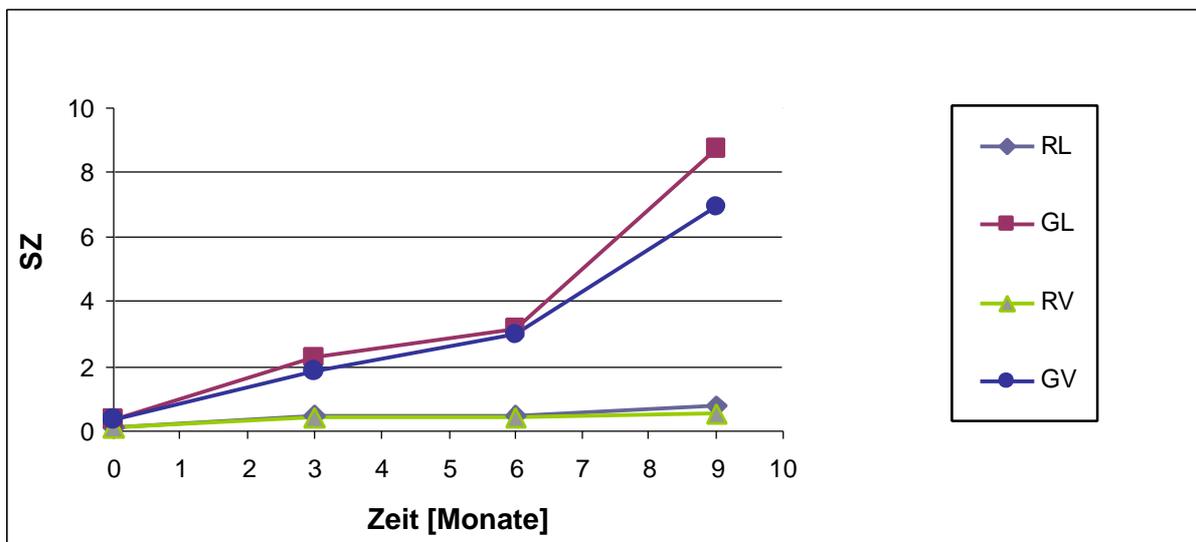


Abb. 105: Veränderung der Säurezahl bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung.

4.4.3.2.5 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

In der Abbildung 106 ist der Abbau des γ -Tocopherols bei ungerösteten und gerösteten Pistazien während der Lagerung bei 20 °C für beide Lagerungsmethoden (Vakuum und Luft) dargestellt.

Der Abbau des γ -Tocopherols bei den ungerösteten Proben war bei Vakuum-Lagerung (RV) bis zum Ende der Lagerung gering, während der Abbau des γ -Tocopherols bei der Luft-Lagerung (RL) nach sechs Monaten Lagerung merkbar war. Ein starker Abbau des γ -Tocopherols wurde nach drei Monaten bei den gerösteten Proben gefunden. Beide Lagerungsmethoden zeigten am Ende der Lagerung einen Abbau des γ -Tocopherols von mehr als 60 %.

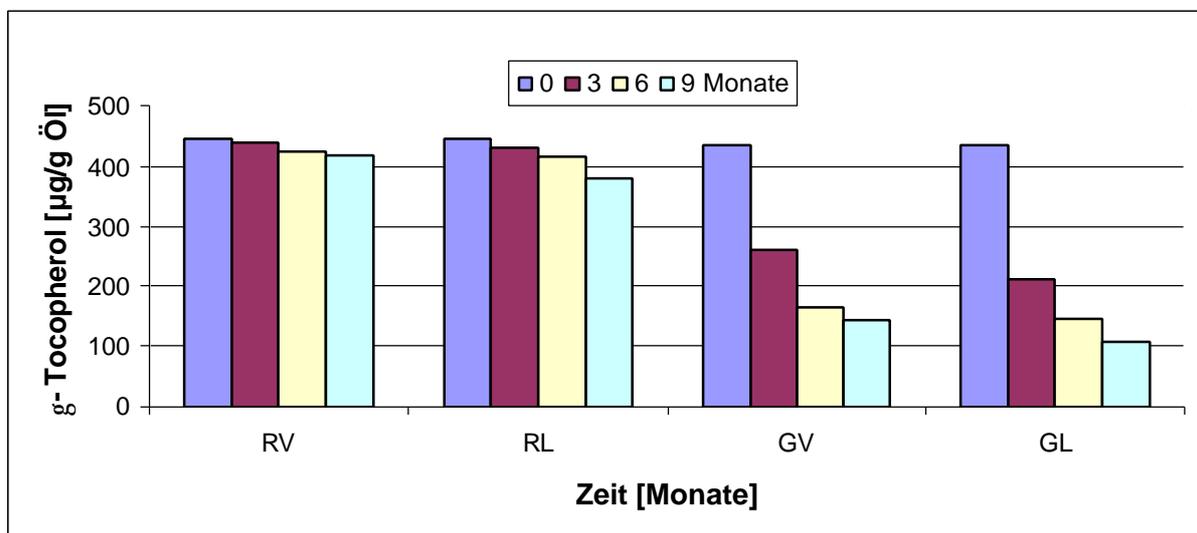


Abb. 106: Der Abbau des γ -Tocopherols bei Pistazien (P2, P2a) bei 20 °C Lagerung.

4.4.4 Lagerung der unter Laborbedingungen gerösteten Pistazien

4.4.4.1 Lagerung der bei verschiedenen Temperaturen und Röstzeiten gerösteten Nüsse

Um festzustellen, ob die Erhöhung der Rösttemperatur und Verringerung der Röstzeit oder umgekehrt besser für die Lagerungsstabilität der Pistazien ist, wurden die bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten gerösteten Pistazien gelagert.

4.4.4.1.1 Bestimmung der Peroxidzahl

In Abbildung 107 sind die Veränderungen der Peroxidzahl bei ungerösteten und gerösteten Pistazien während der Lagerung bei 60 °C dargestellt.

Während der Lagerung zeigten die unbehandelten Proben eine größere oxidative Stabilität als die gerösteten Proben. Die Anstiegsrate der Peroxidzahl war bei gerösteten Proben signifikant höher als bei unbehandelten Proben. Bis zum Ende der Lagerung zeigten die unbehandelten Proben eine große oxidative Stabilität. Die Peroxidzahl betrug am Ende der Lagerung 9,2 meq O₂/kg Öl.

Die gerösteten Proben zeigten mit zunehmenden Rösttemperaturen und zunehmenden Röstzeiten deutlich ansteigende Peroxidzahlen. Bei 125 °C zeigte die Probe bei 10 min Röstzeit eine größere oxidative Stabilität als bei anderen Röstzeiten. Nach vier Wochen Lagerung stieg die Peroxidzahl stark an und betrug 20 meq O₂/kg Öl. Bei Röstzeiten von 20 und 30 min war die Peroxidzahl von Anfang an hoch und stieg mit der Lagerungszeit. Bei einer Röstzeit von 30 min wurde eine Abnahme der Peroxidzahl aufgrund des Abbaus der Hydroperoxide nach vier Wochen Lagerung gefunden. Bei 145 °C bei 5 min Röstung war der Anstieg der Peroxidzahl bis Ende der zwei Wochen Lagerung gering.

Nach drei Wochen Lagerung stieg die Peroxidzahl über 10 meq O₂/kg Öl. Die Probe, die bei 15 min geröstet wurde, zeigte schon nach zwei Wochen Lagerung eine Peroxidzahl über 10 meq O₂/kg Öl. Bei einer Röstzeit von 25 min war die Peroxidzahl von Anfang an hoch und stieg mit der Lagerungszeit stark an.

Eine Abnahme der Peroxidzahl aufgrund des Abbaus der Hydroperoxide wurde nach vier Wochen Lagerung gefunden. Bei 165 °C bei 5 min stieg die Peroxidzahl nach einer Woche Lagerung auf 11,6, während die Proben bei höheren Röstzeiten von Anfang an niedrigere oxidative Stabilitäten zeigten. Die Peroxidzahl lag über 10 meq O₂/kg Öl und wurde mit fortschreitender Lagerungszeit höher. Bei 185 °C und 195 °C wurde eine starke Zunahme der Peroxidzahl mit der Zunahme der Lagerungszeit gefunden. Diese Ergebnisse stimmten mit denen bei Özdemir (2001); Richardson und Ebrahim (1996) für geröstete Haselnüsse überein. Sie haben berichtet, dass die Erhöhung der Rösttemperatur zu einer Zunahme der Peroxidzahl führte.

Der Grund für die Zunahme der Peroxidzahl mit der Erhöhung der Rösttemperatur könnte auf die Zerstörung der Mikrostruktur der Haselnuss und Erhöhung der Sauerstoff-Diffusion in den Kernen zurückzuführen sein (Perren und Escher, 1996).

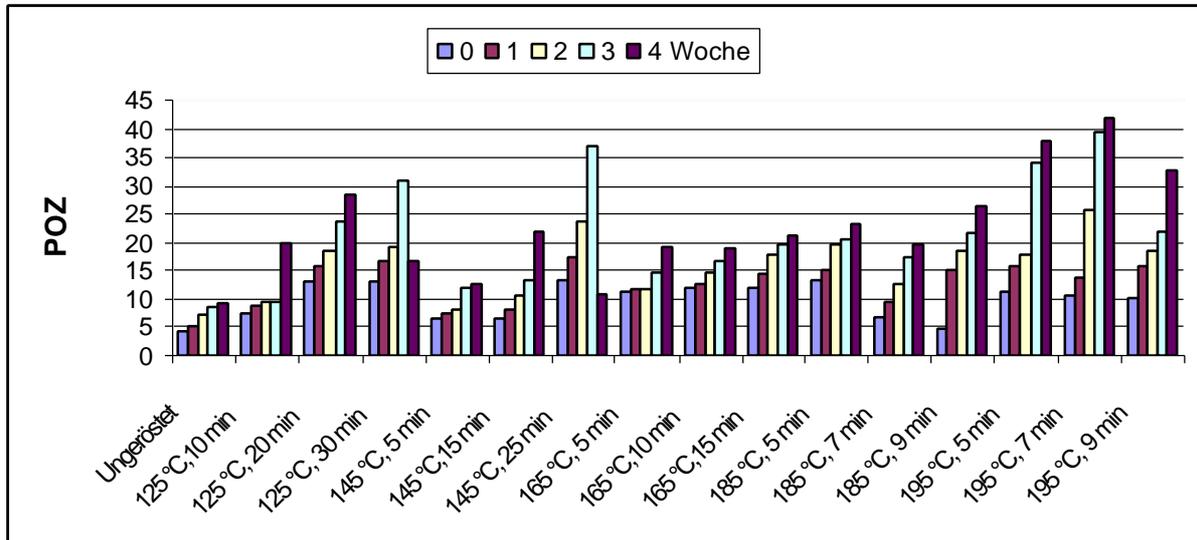


Abb. 107: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.4.4.1.2 Bestimmung der UV-Absorption

Die Veränderung der Absorption bei 232 nm von ungerösteten und gerösteten Pistazien bei verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten ist in Abbildung 108 dargestellt.

Mit Zunahme der Lagerungszeit wurde eine Zunahme der UV-Absorption bei 232 nm in ungerösteten und gerösteten Proben festgestellt. Die Zunahme der UV-Absorption bei ungerösteten Proben war bis zum Ende der Lagerungszeit niedriger als bei gerösteten.

Bei 125 °C gerösteten Proben war die Zunahme der UV-Absorption während der Lagerung eine Funktion der Zunahme der Röstzeit. Bei 30 min Röstung zeigte die Pistazienprobe nach vier Lagerungswochen eine sehr hohe Absorptionszunahme und der Messwert war oberhalb des Messbereichs (Abb. 108).

Bei einer Röstzeit von 5 min war die Zunahme der UV-Absorption abhängig von der Rösttemperatur. Je höher die Rösttemperatur war, desto stärker nahm die UV-Absorption im Laufe der Lagerungszeit zu. Bei 195 °C war die Zunahme der

Dienkonzentration bei dieser Röstzeit im Vergleich zu niedrigerer Rösttemperatur am stärksten.

Bei 145 °C und 5 min Röstzeit war die Veränderung der UV-Absorption bis zum Ende der Lagerungszeit geringer als bei 15 und 25 min. Bei einer Röstzeit von 25 min zeigte die Probe einen hohen Dien-Gehalt nach drei Lagerungswochen. Nach vier Lagerungswochen war der Messwert oberhalb des Messbereichs.

Bei 165 °C war die Zunahme der UV-Absorption weniger stark als bei 185 °C und 195 °C. Eine Zunahme der UV-Absorption konnte bei jeder der drei Temperaturen mit Steigerung der Röstzeit festgestellt werden. Bei 195 °C für 9 min war die UV-Absorption am höchsten.

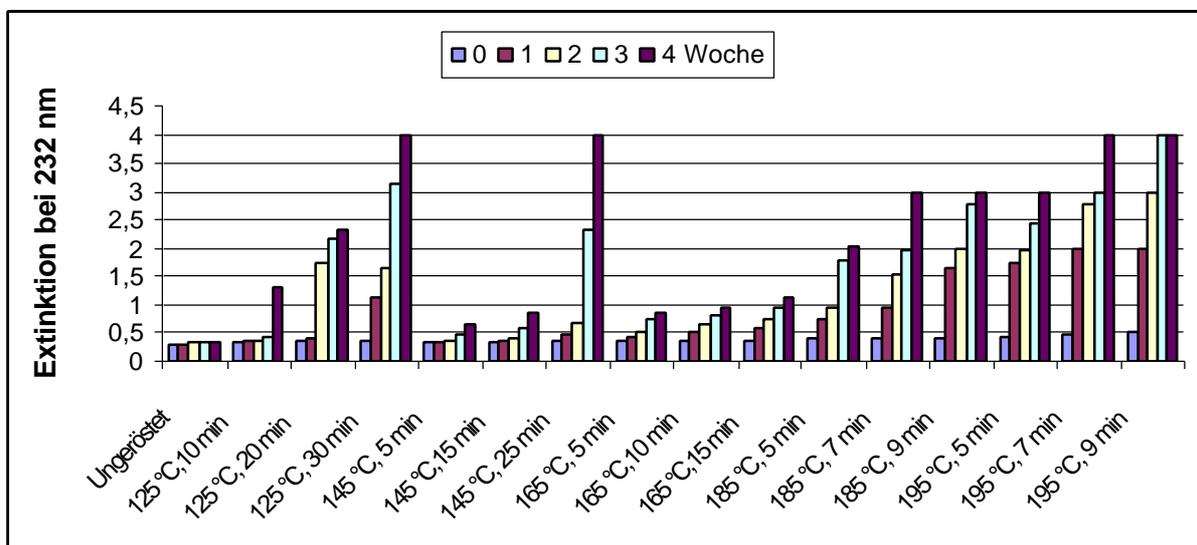


Abb. 108: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.4.4.1.3 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Veränderung der Anisidinzahl bei der Lagerung von Pistazien bei 60 °C ist in Abbildung 109 dargestellt. Die ungerösteten Proben zeigten eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zu den gerösteten Proben. Die Anisidinzahl der ungerösteten Proben lag am Anfang der Lagerung bei 0,5 und erreichte am Ende der Lagerung 0,9. Bei den gerösteten Proben war ein deutlicher Anstieg der Anisidinzahl mit der Zunahme der Rösttemperatur und Röstzeit erkennbar. Bei 125 °C und 10 min Röstzeit war der Anstieg der Anisidinzahl bis zum Ende von zwei Wochen Lagerung gering und

stieg danach an. Nach vier Wochen Lagerung stieg die Anisidinzahl auf 2,2. Bei einer Röstzeit von 20 min war der Anstieg der Anisidinzahl nach vier Wochen Lagerung deutlich. Bei einer Röstzeit von 30 min hat sich der Wert der Anisidinzahl nach zwei Wochen Lagerung verdoppelt.

Die drei Wochen lang gelagerten Proben zeigten ein vergleichbares Verhalten. Bei 145 °C zeigte die Probe bei einer Röstzeit von 5 min bis zum Ende der Lagerungszeit einen geringen Anstieg der Anisidinzahl, während für die Röstzeit von 15 min ein starker Anstieg nach vier Wochen Lagerung gefunden wurde. Bei einer Röstzeit von 25 min zeigte die Probe schon nach zwei Wochen Lagerung einen deutlichen Anstieg der Anisidinzahl. Sie betrug 2,6. Bei 165 °C zeigten die Proben mit 5 min Röstung einen deutlichen Anstieg der Anisidinzahl nach drei Wochen Lagerung, bei zunehmenden Röstzeiten bereits nach einer Woche Lagerung.

Bei 185 °C und 195 °C war der Anstieg der Anisidinzahl bei allen Röstzeiten nach einer Woche Lagerung stark.

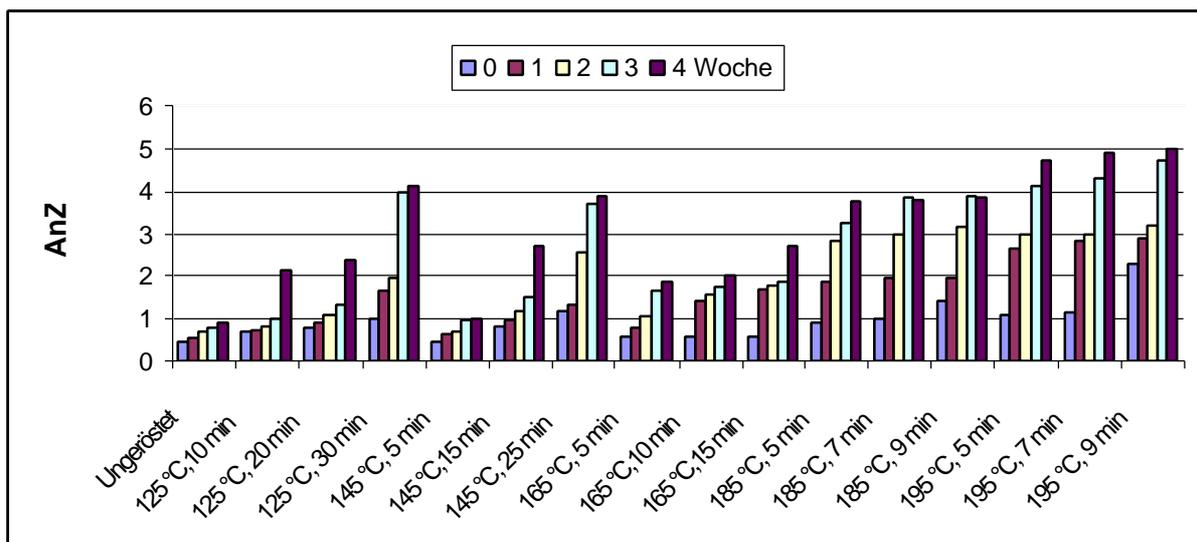


Abb. 109: Veränderung der Anisidinzahl bei gerösteten Pistazien (P3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

4.4.4.1.4 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Abbildung 110 zeigt den Abbau der γ -Tocopherole von gelagerten Pistazien bei 60 °C.

Bis zum Ende der Lagerung zeigten die ungerösteten Pistazien einen geringeren Abbau des γ -Tocopherols im Vergleich zu den gerösteten Proben. Bei den ungerösteten Proben gab es einen geringen, aber stetigen Abbau des γ -Tocopherols. Am Ende der Lagerungszeit betrug der Abbau des Tocopherols 20 %. Bei den gerösteten Proben verringerte sich der γ -Tocopherolgehalt während der Lagerung. Je höher die Rösttemperatur und Röstzeit der Proben war, desto stärker war der Abbau des γ -Tocopherolgehalts.

Bei 125 °C zeigte eine 10 min-Röstung den niedrigsten Abbau des Tocopherols im Vergleich zu längeren Röstzeiten. Der Abbau des γ -Tocopherols nach drei Wochen Lagerung betrug 33 %, während er bei 20 und 30 min 36 % und 41 % betrug. Nach sechs Wochen Lagerung betrug der Abbau des γ -Tocopherols bei 10 min Röstung 47 %, bei 20 und 30 Minuten 51 % und 72 %.

Bei 145 °C lag der Abbau des γ -Tocopherols bei allen Röstzeiten am Ende der Lagerung über 50 %. Bei 5 min Röstung zeigte die Probe einen Abbau des γ -Tocopherols von 57 %, während bei 15 und 25 min der Abbau 62 % und 64 % betrug.

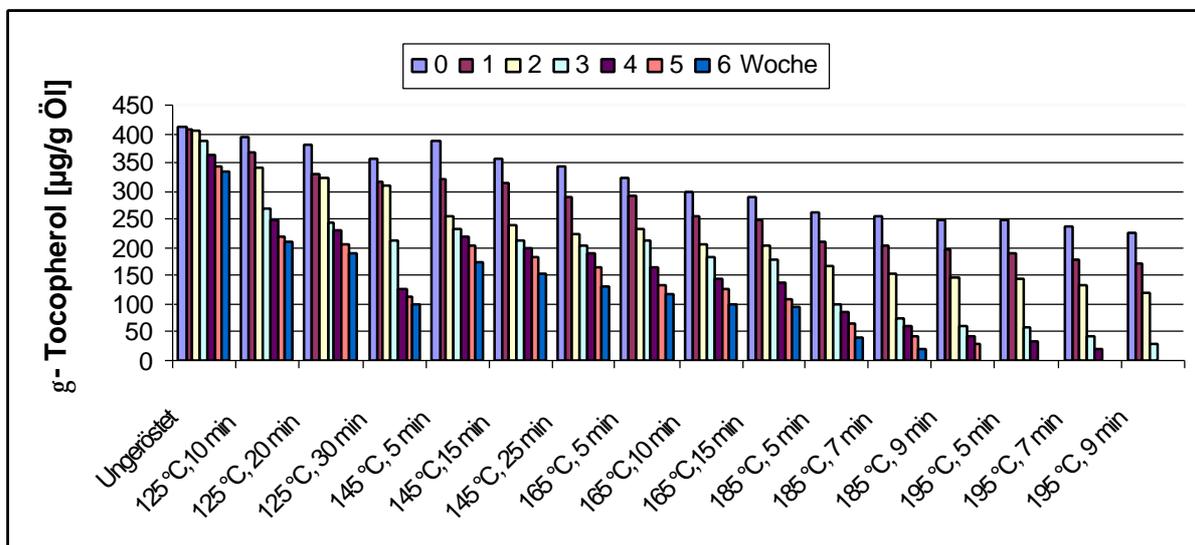


Abb. 110: Der Abbau des γ -Tocopherols von bei 60 °C gelagerten unterschiedlich gerösteten Pistazien (P3).

Die Proben bei 165 °C zeigten in Bezug auf den Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung bei allen Röstzeiten fast gleiches Verhalten. Hier spielte die Röstzeit augenscheinlich keine entscheidende Rolle beim Abbau des Tocopherols. Der Abbau

des γ -Tocopherols betrug bei 5, 10 und 15 min Röstzeit nach drei Wochen Lagerung 34 %, 39 % und 39 % und am Ende der Lagerung 64 %, 66 % und 67 %. Der Abbau des Tocopherols ist von der Rösttemperatur abhängig. Bei 5 min Röstung betrug der Abbau des γ -Tocopherols für 145 °C am Ende der Lagerung 55 %, bei 165 °C 64 %, bei 185 °C 84 %, bei 195 °C 100 %.

Bei 185 °C verringert sich der Tocopherolgehalt bei allen Röstzeiten nach drei Wochen Lagerung sehr stark. Nach sechs Wochen Lagerung bei einer Röstzeit von 9 min wurde kein Tocopherol mehr gefunden. Bei 195 °C war der Abbau des γ -Tocopherols stärker als bei 185 °C. Nach fünf Wochen Lagerung wurde kein Tocopherol für die Röstzeiten von 5 und 7 min mehr gefunden, bei 9 min Röstzeit sogar bereits nach vier Wochen Lagerung.

4.4.4.2 Lagerung der im Trockenschrank, im Vakuumtrockenschrank, im Probenröster und in der Mikrowelle gerösteten Nüsse

Die Lagerstabilität der rohen und bei verschiedenen Röstmethoden gerösteten Pistazien wurde untersucht, um die richtige Röstmethode anhand festgestellter chemischer Veränderungen sowie des Abbaus der Antioxidantien (Tocopherole) und der ermittelten lag-time zu finden.

Ein Teil der rohen Pistazien P 4 wurde unzerkleinert über einen Zeitraum von einem Monat bei 40 °C gelagert; sie wurden jede Woche analysiert.

Der andere Teil der Proben wurde gemahlen und dann in PBN-Lösung bei 40 °C gelagert. Die Proben wurden einen Monat lang jeden zweiten Tag mit ESR analysiert. Die selbst gerösteten Proben dieser Rohware wurden unter den gleichen Bedingungen gelagert und analysiert.

4.4.4.2.1 Bestimmung der UV-Absorption

Zur Bestimmung des Ausmaßes des Fettverderbs während der Lagerung wurde u. a. die Veränderung der UV-Absorption der Dienbande der ungesättigten Fettsäurehydroperoxide herangezogen.

Abbildung 111 zeigt die Extinktion der Dienbande in Abhängigkeit von der Lagerzeit von Pistazien bei 40 °C Lagertemperatur.

Bei den unbehandelten Proben wurde in der ersten Woche der Lagerung nur eine unerhebliche Erhöhung der Dien-Konzentration beobachtet, die erst nach zwei

Wochen gering zunahm und bis zum Ende der drei Wochen Lagerung relativ konstant blieb. Nach vier Wochen Lagerung wurde eine deutliche Zunahme der UV-Absorption gefunden.

Bei den gerösteten Proben war der Anstieg der Dienkonzentration bei der höheren Rösttemperatur größer. Die unter Luftzutritt gerösteten Proben zeigten im Vergleich mit unter N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre gerösteten Proben und bei beiden Rösttemperaturen bei 130 °C und 150 °C während der Lagerung einen hohen Diengehalt. Die Proben aus der Mikrowellen-Röstung sind hinsichtlich der Bildung von Dienen vergleichbar mit den bei 150 °C im Probenröster gerösteten Proben. Der Anstieg der Dienkonzentration ist im Vergleich etwas verzögert.

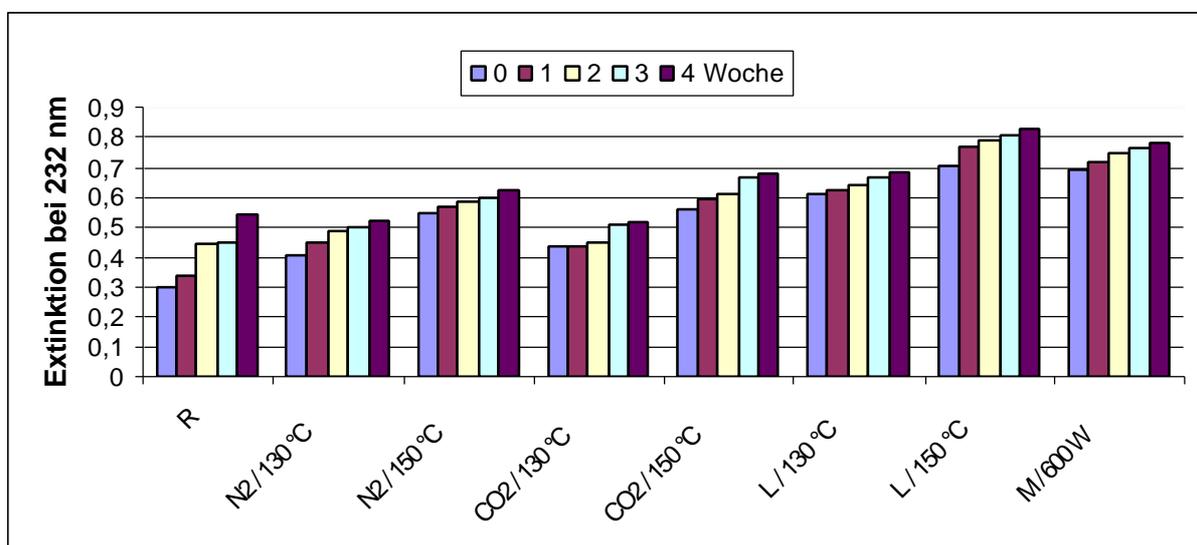


Abb. 111: Veränderung der UV-Absorption von verschiedenen gerösteten Pistazien (P4) während der Lagerung bei 40 °C.

4.4.4.2.2 Bestimmung der Anisidinzahl

Die Anisidinzahl gilt als Maß für Aldehyde, die als Folge der Oxidation in Ölen entstehen (Porim, 1995).

Die Abbildung 112 zeigt die Veränderungen der Anisidinzahl (AnZ) von Pistazien während der Lagerung bei 40 °C. Die geringste Veränderung und damit die größte Stabilität zeigten die ungerösteten Proben. Die Anisidinzahl blieb während drei Wochen Lagerung gering, danach stieg sie an und betrug nach vier Wochen 1,4.

Deutliche Unterschiede in der Anisidinzahl konnten zwischen den unter Luftzutritt und unter Luftausschluss gerösteten Proben nachgewiesen werden. Zum einen besitzen

die unter Luftzutritt gerösteten Proben (130 °C und 150 °C) schon höhere Ausgangsanisidinzahlen, außerdem zeigten die unter inerten Bedingungen (N₂- bzw. CO₂-Atmosphäre) im Probenröster gerösteten Proben während der Lagerung geringere Anisidinzahlen und damit eine höhere oxidative Stabilität als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten. Bei den bei 130 °C unter N₂ bzw. CO₂ gerösteten Proben war der Anstieg der Anisidinzahl bis zum Ende der Lagerung geringer als bei Luft-Röstung.

Bei der Lagerung der bei 150 °C gerösteten Proben zeigte sich bei der Luft-Röstung nach vier Wochen Lagerung eine starke Erhöhung der Anisidinzahl. Die Anisidinzahl erhöhte sich bei der Luft-Röstung auf 2,3, während sie unter N₂- und unter CO₂-Röstung 1,5 für N₂ und 1,4 für CO₂ betrug.

Bei der Mikrowellen-Röstung zeigte sich in den ersten zwei Lagerungswochen nur eine geringe Veränderung der Anisidinzahl. Nach drei Wochen Lagerung war der Anstieg der Anisidinzahl ebenfalls sehr gering. Deutliche Veränderungen wurden nach vier Wochen Lagerung gefunden.

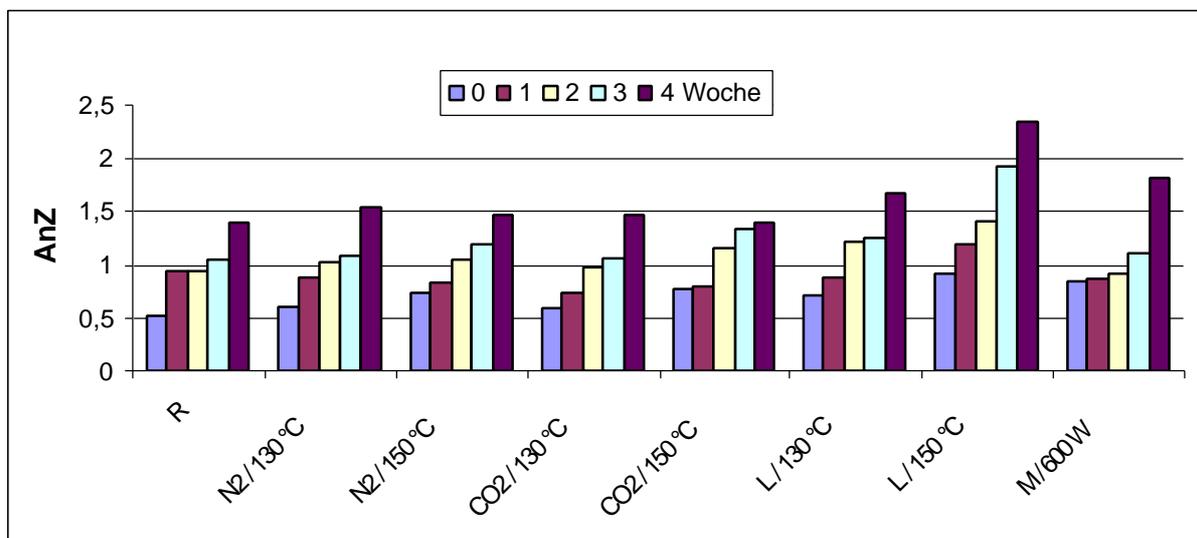


Abb. 112: Veränderung der Anisidinzahl von verschiedenen gerösteten Pistazien (P4) während der Lagerung bei 40 °C.

4.4.4.2.3 Bestimmung von Tocopherolen mit HPLC

Die Abnahme der endogenen Antioxidantien in den Nüssen ist ein Indiz für eintretende Fettveränderungen. Deshalb wurden die Auswirkungen der Röstmethoden auf die Tocopherolkonzentration während der Lagerung untersucht.

Abbildung 113 zeigt den Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Pistazien.

In allen Proben konnte während der Lagerung eine Verringerung des γ -Tocopherolgehaltes nachgewiesen werden. Den niedrigsten Tocopherolgehalt zu Beginn der Lagerung zeigten die im Probenröster unter Luftzutritt und die in der Mikrowelle gerösteten Proben. Während in den unbehandelten Proben der Abbau des γ -Tocopherolgehalts bis zum Ende der Lagerung ca. 29 % betrug, verringerte sich in den luftgerösteten Proben die Menge an γ -Tocopherol auf 35 - 40 % der Ausgangskonzentration je nach Rösttemperatur.

Die unter N_2 bzw. CO_2 gerösteten Proben zeigten Unterschiede bezüglich der Veränderung ihres γ -Tocopherolgehalts während der Lagerung. Der merkbare Abbau erfolgt nach zwei Wochen Lagerung bei unter N_2 gerösteten Proben und nach drei Wochen Lagerung bei unter CO_2 gerösteten Proben. Der Abbau des γ -Tocopherols war stärker mit der Erhöhung der Rösttemperatur.

Bei den Proben der Mikrowellen-Röstung war der Abbau des γ -Tocopherols bis zum Ende der drei Wochen Lagerung sehr gering, danach verringerte sich der γ -Tocopherolgehalt auf 18 %.

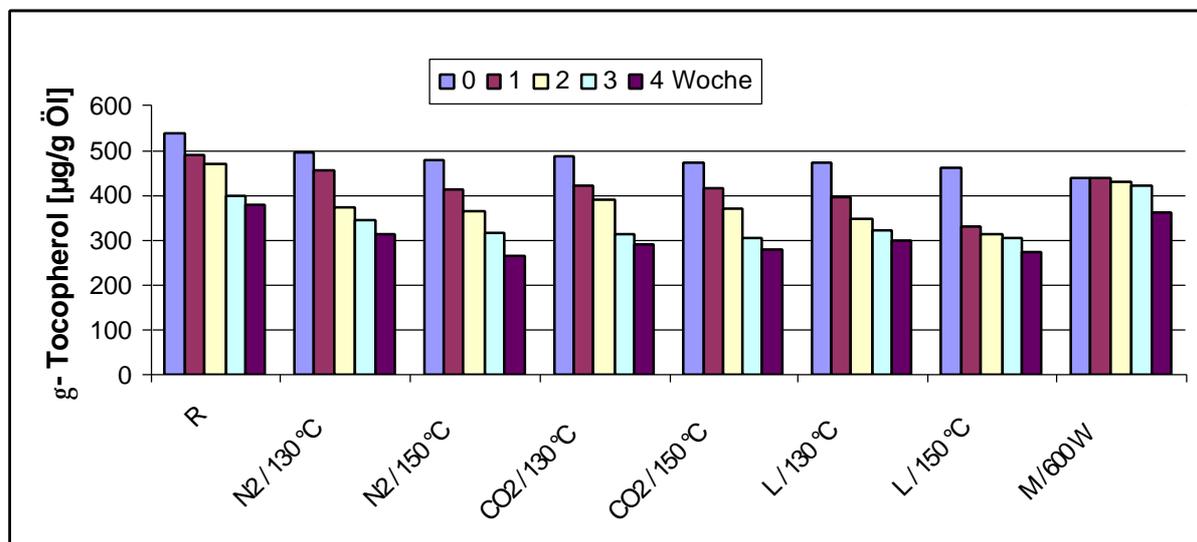


Abb. 113: Der Abbau des γ -Tocopherols während der Lagerung von unter verschiedenen Bedingungen gerösteten Pistazien (P4).

4.4.4.2.4 Bestimmung der Lagerstabilität über die lag-time (PBN) mit ESR

Die oxidative Stabilität der unter den verschiedenen Bedingungen gerösteten Pistazien während der Lagerung wurde mittels ESR-Spektroskopie/lag-time-Methode bestimmt. Der Anstieg der Kurve markiert den Zeitpunkt, an dem die endogenen Antioxidantien nicht mehr in der Lage sind, die Fettautoxidation aufzuhalten.

Die Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Pistazien bei 40 °C wurde in Abb. 114 und Tab. C3 (siehe Anhang C) dargestellt.

Die lag-time wurde bestimmt über den Schnittpunkt der beiden Tangenten mit der jeweiligen Kurve.

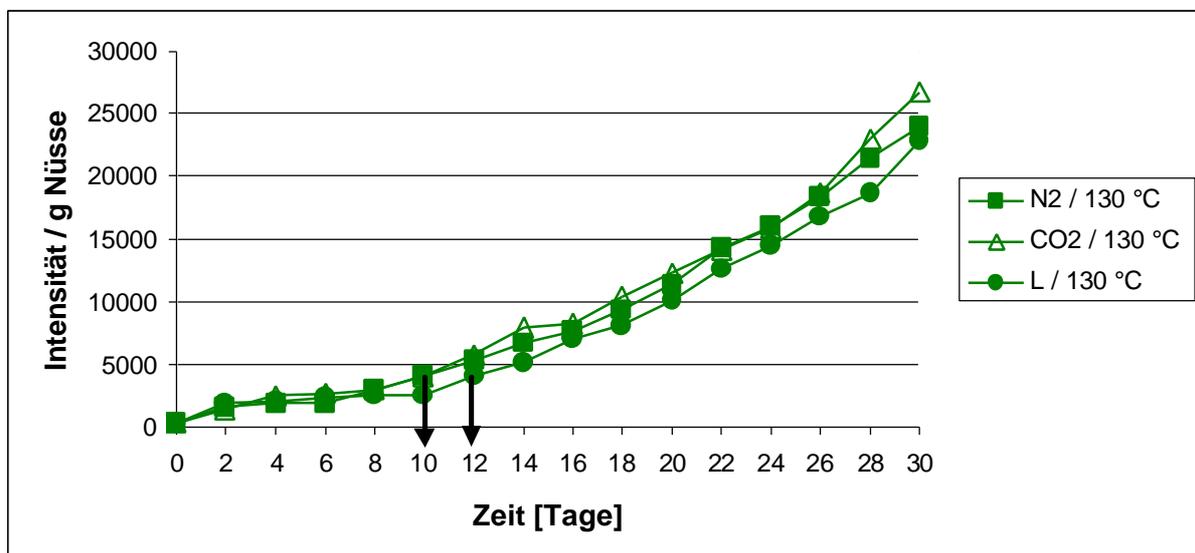


Abb. 114: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Pistazien (P4) bei 40 °C.

Wie aus der Abb. 114 zu erkennen ist, unterscheidet sich die Lagerfähigkeit der in Luft gerösteten Nüsse von denen der unter Schutzgas gerösteten, deren lag-time ca. zwei Tage kürzer ist, obwohl der nach der Röstung unter N₂ verbleibende Gehalt an Tocopherol höher ist als der Gehalt an Tocopherol nach der Röstung unter Luft. Die unter Luft gerösteten Proben sind auch stabiler als die ungerösteten Pistazien. Diese Ergebnisse machen wahrscheinlich, dass während der Röstung im Zuge der Maillard-Reaktion antioxidativ wirksame Verbindungen entstehen, die für die längere

Haltbarkeit dieser so gerösteten Nüsse verantwortlich sind. Bei den unter Stickstoff- und CO₂-Atmosphäre gerösteten Nüssen ist kein positiver Einfluss von während der Röstung gebildeten Produkten auf die oxidative Stabilität zu erkennen.

Möglicherweise läuft unter diesen Bedingungen eine für die Bildung spezieller antioxidativ wirksamer Produkte verantwortliche Reaktion nur verzögert ab oder wird in eine andere Richtung gedrängt. Die sehr geringen Mengen von während der Röstung als Intermediate der Maillard-Reaktion gebildeten α -Dicarbonylverbindungen lassen keine Korrelation mit der oxidativen Stabilität der Nüsse zu (siehe Kap. 4.4.2.3.7).

Die Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C (Abb. 115) bringt eine leichte Verbesserung der oxidativen Stabilität der Nüsse. Die lag-time der unter Schutzgas gerösteten Proben stieg um ca. einen Tag. Die lag-time betrug bei N₂ 11 Tage und bei CO₂ 10,7 Tage. Tendenziell zeigt sich damit auch eine Verbesserung gegenüber den ungerösteten Nüssen. Auch verbessert sich die oxidative Stabilität der unter Luft gerösteten Nüsse mit der Erhöhung der Rösttemperatur auf 150 °C. Die lag-time stieg um ca. 1,5 auf 12,5 Tage. Wahrscheinlich werden bei dieser Temperatur mehr antioxidiv wirksame Verbindungen gebildet. Es ist bekannt, dass die Bildung antioxidativer Maillard-Reaktionsprodukte abhängig von Temperatur und Reaktionszeit ein Optimum durchläuft.

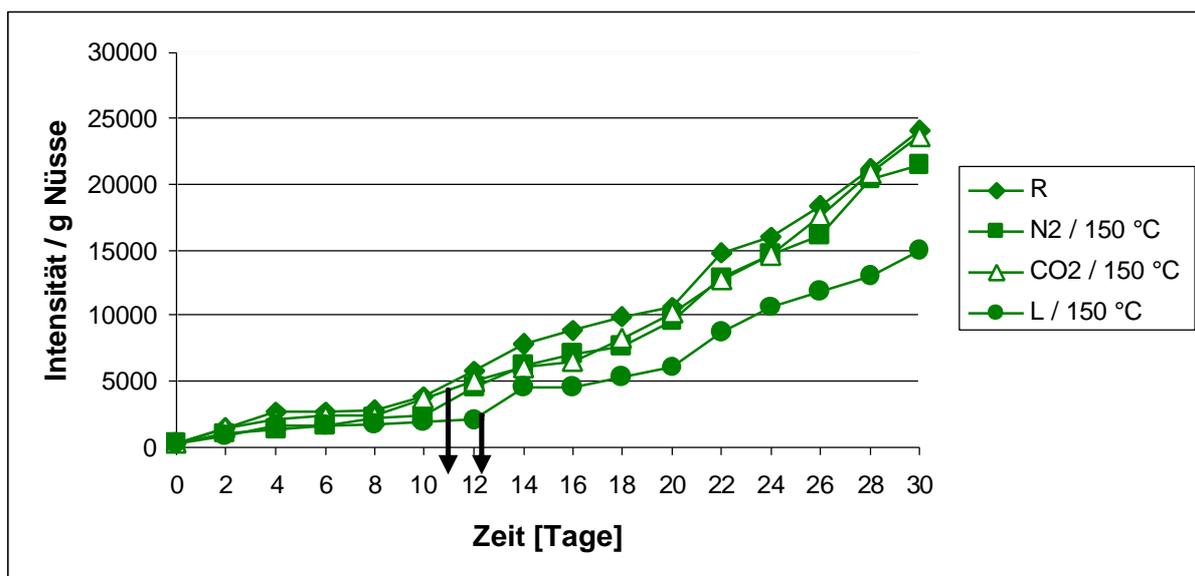


Abb. 115: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der Pistazien (P4) bei 40 °C.

Die Ergebnisse der ESR-Messung bei der Mikrowellen-Röstung korreliert gut mit den Ergebnissen während der Lagerung für UV-Absorption, AnZ und Tocopherol-Abbau, während kein direkter Zusammenhang zwischen den gebildeten Dicarbonylen und der mittels ESR bestimmten antioxidativen Aktivität besteht.

Es zeigte sich eine geringe Zunahme der Dienkonzentration und eine zunehmende Menge an gebildeten Carbonylverbindungen während der Lagerung der in der Mikrowelle gerösteten Proben (siehe Kap. 4.4.4.2.1 und 4.4.4.2.2) sowie eine leichte Abnahme der Antioxidanten (siehe Kap. 4.4.4.2.3), obwohl hierbei ein niedriger Anfangswert des Tocopherolgehalts bei den in der Mikrowelle gerösteten Proben zu beobachten war. Die lange lag-time zeigte aber eine starke Verbesserung der oxidativen Stabilität der Nüsse.

Die geringen Mengen von während der Röstung als Intermediate der Maillard-Reaktion gebildeten α -Dicarbonylverbindungen lassen keine Korrelation mit der oxidativen Stabilität der Nüsse zu (siehe Kap. 4.4.2.3.7).

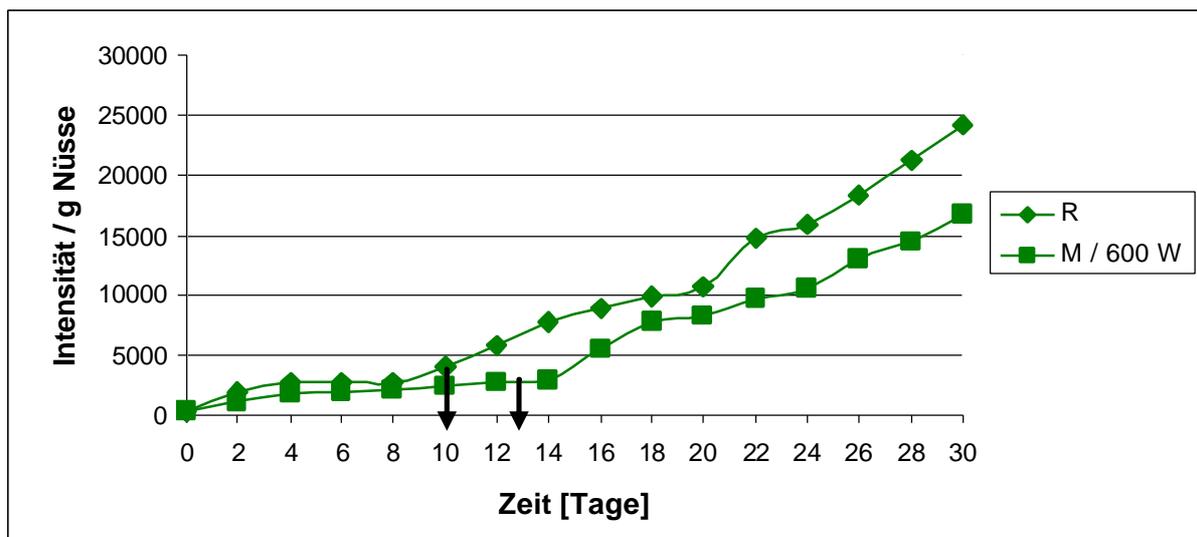


Abb. 116: Veränderung der Signalintensität des PBN-Radikal-Adduktes während der Lagerung der gerösteten Pistazien (P4) in der Mikrowelle im Vergleich zu ungerösteten Proben bei 40 °C.

5 Zusammenfassung

Nüsse werden roh oder geröstet verzehrt. Aufgrund ihres hohen Gehalts an Fett und ungesättigten Fettsäuren ist Ranzigkeit der wichtigste Faktor, der die Qualität der Nüsse beeinflusst und die Haltbarkeit der Nüsse verkürzt.

Mit chemisch-analytischen Methoden können die Veränderungen der Nüsse, ihre Fettzusammensetzung, die entstehenden sekundären Produkte (in erster Linie die Aldehyde, die für das charakteristische Nussaroma, aber auch für Fehleraromen verantwortlich sind), die natürlichen Antioxidantien (Tocopherole), die antioxidative Aktivität (α -Dicarbonylverbindungen), die ESR-lag-time (die die Oxidationsstabilität der Nüsse vor und während der Röstung und während der nachfolgenden Lagerung erfasst) bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden drei Nusssorten – Walnuss, Erdnuss und Pistazie – untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die drei untersuchten Nusssorten roh bei verschiedenen Temperaturen gelagert (4 °C, 20 °C und 50 °C). Hierbei wurde der Einfluss der Lagertemperatur auf die chemische Veränderung der Nussöle untersucht. Während der Lagerung der rohen Nüsse wurde mit steigender Lagerungstemperatur eine Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit gefunden, besonders die Walnuss, die einen hohen Gehalt an Linolsäure hat, war empfindlicher gegen Oxidation als Erdnuss und Pistazie, die Ölsäure als Hauptfettsäure besitzen.

Die 50 °C-Walnussprobe zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Nusssorten während der ersten zwei Lagerwochen einen Anstieg der Peroxidzahl. Die Walnussprobe ist daher bei 50 °C nicht lagerfähig.

Erdnüsse sowie Pistazien haben einen niedrigen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, im Vergleich zu Walnüssen. Daher verderben Walnüsse schon während der ersten Lagerungswochen. Die maximale Peroxidzahl ist nach zwei Wochen erreicht. Danach steigt die Peroxidzahl aber nicht weiter an, sondern durchläuft ein Plateau bis zum Ende der Lagerung. Wahrscheinlich ist, bedingt durch die hohe Temperatur, der weitere Zerfall zu Sekundärprodukten und damit die Einstellung von einer Art Gleichgewicht zwischen Peroxidzerersetzung und Peroxidbildung. Es handelt sich hier aber nicht um ein eigentliches Plateau, sondern um einen wiederholten langsamen Anstieg; dieser entspricht in etwa dem der anderen Proben über die gesamte Lagerzeit.

Die Erdnuss- und Pistazienproben waren bis zum Ende der Messung unverdorben (kein erhöhter Peroxidanstieg). Bei 20 °C sind Erdnüsse und Pistazien ebenfalls, wie man erwarten würde, bis zum Ende der Lagerung in Ordnung. Walnüsse andererseits verderben nach ca. sechs bis acht Monaten.

Die auf 4 °C gekühlten Proben besaßen die beste oxidative Stabilität. Hier ist auch die Walnussprobe bis zum Ende der Lagerperiode unverdorben. Anhand der Fettkennzahl und des Tocopherolabbaus konnte festgestellt werden, dass die rohen Nüsse bei 4 °C Lagerung 18 Monate haltbar sind.

Syrische Pistazien waren im Vergleich zu den Erdnüssen lagerstabiler, das könnte auf den höheren Gehalt an Ölsäure von 68,9 % im Vergleich zum Ölsäuregehalt der Erdnüsse mit 52,31 % sowie auf den hohen Gehalt an γ -Tocopherol (432,3 $\mu\text{g/g}$ Öl) im Vergleich zum Tocopherolgehalt der syrischen Erdnüsse, der sich aus einem α -Tocopherolanteil (220,2 $\mu\text{g/g}$ Öl) und einem etwa gleich großen Anteil an γ -Tocopherol (228,1 $\mu\text{g/g}$ Öl) zusammensetzt, zurückzuführen sein. Die niedrige Stabilität der Walnüsse könnte auf ihren hohen Gehalt an Linolsäure (56,92 %) sowie den niedrigen Gehalt an α -Tocopherol zurückzuführen sein. Sie enthalten γ -Tocopherol als Haupt-Tocopherol mit einer Konzentration von 358,5 $\mu\text{g/g}$ Öl.

Die Röstung ist der wichtigste Schritt der Nussverarbeitung. Die Qualität der gerösteten Nüsse ist von den Röstbedingungen abhängig. Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der traditionellen Röstbedingungen auf die Qualität der Nüsse untersucht, ebenso wie der Einfluss der Lagerungsmethode (unter Vakuum und unter Luft jeweils bei 20 °C und 60 °C) auf die Lagerstabilität der Nüsse. Die Röstverfahren sowie die Röstbedingungen wurden in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben. Der Einfluss der Röstung auf die Qualität der Walnüsse wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit untersucht.

Es wurde gezeigt, dass die traditionelle Röstung zu einer Verminderung der Oxidationsstabilität der Nüsse bei Walnüssen und Erdnüssen führte, während eine Röstung bei 100 °C bei Pistazien keine größere Veränderung verursachte. Die Vakuum-Lagerung hat keinen größeren Einfluss auf die Oxidation ungerösteter Walnüsse bei der Lagerung bei 60 °C. Die gelagerten Walnüsse unter Luft und unter Vakuum zeigten in beiden Fällen bis zur achten Woche ein ähnliches Verhalten gegen Oxidation, danach zeigten beide Lagerungsmethoden eine geringere oxidative Stabilität.

Bei gerösteten Walnüssen hatte die Vakuum-Lagerung keine Bedeutung, weil die Nüsse nach zwei Wochen ranzig waren. Bis zum Ende der Lagerungszeit zeigten ungeröstete Nüsse bei der Vakuum-Lagerung bei 20 °C eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zu gerösteten Nüssen. Die luftgelagerten, unbehandelten Proben zeigten schon nach sechs Monaten Lagerung einen Verderb. Die gerösteten Walnüsse zeigten nach drei Monaten bei beiden Lagerungsarten eine niedrige Lagerungsstabilität, die Peroxidzahl war sehr hoch.

Die Vakuum-Lagerung hat einen größeren Einfluss auf die Oxidation ungerösteter Erdnüsse bei der Lagerung bei 60 °C. Die ungerösteten, unter Vakuum gelagerten Erdnussproben zeigten bis zum Ende der Lagerung eine hohe Stabilität gegen Oxidation. Bei der Luft-Lagerung zeigte sich eine niedrigere Stabilität gegen Oxidation im Vergleich zur Vakuum-Lagerung und zwar nach zehn Monaten Lagerung.

Die hohe oxidative Stabilität der unter Vakuum gelagerten Erdnüsse im Vergleich zu unter Luft gelagerten erklärt sich aus dem unbeschränkten Zugang von Sauerstoff durch die offene Verpackung.

Der Röstprozess beeinflusst die oxidative Stabilität stark. Die ungerösteten Proben zeigten eine große Stabilität gegen Oxidation, während die gerösteten Proben bereits nach zwei Wochen Lagerung bei beiden Lagerungsmethoden eine geringere oxidative Stabilität zeigten.

Die Vakuum-Lagerung bei 20 °C verzögert die Lipidoxidation bei rohen und gerösteten Erdnüssen. Die ungerösteten Proben zeigten bei beiden Lagerungsmethoden bis zum Ende der Lagerungsperiode von 9 Monaten eine oxidative Stabilität.

Die Qualität der gerösteten Erdnüsse verbesserte sich während der ersten drei Monate Lagerung, wenn die Vakuum-Lagerung verwendet wurde.

Bei den Pistazien zeigten die unter Vakuum gelagerten ungerösteten Proben bei 60 °C bis zum Ende der Lagerungszeit eine gute Qualität, während die unter Luft gerösteten nach 12 Wochen Lagerung eine geringere oxidative Stabilität zeigten. Die Vakuum-Verpackung verzögert den Oxidationsvorgang bei gerösteten Proben deutlich, während bei ungerösteten Proben der Einfluss nicht sehr groß ist, da die Struktur der Nüsse noch vollkommen intakt ist und der Sauerstoff daher nicht so schnell eindringen kann.

Bei den gerösteten Nüssen zeigte die Vakuum-Lagerung eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zur Luft-Lagerung. Bei der Vakuum-Lagerung konnte anhand der Anisidinzahl ein Verderb nach ca. acht bis zehn Wochen festgestellt werden, bei Luft-Lagerung nach sechs Wochen.

Bei 20 °C Lagerung zeigten ungeröstete Pistazien bei beiden Lagerungsmethoden bis zum Ende der Lagerungszeit eine oxidative Stabilität, während geröstete Proben schon nach drei Monaten Lagerung bei beiden Lagerungsmethoden einen Verderb zeigten.

Die oxidative Stabilität der rohen Pistazien ist auf ihren hohen Gehalt an Ölsäure, die gegen Oxidation stabiler ist, zurückzuführen.

Sauerstoff ist notwendig für die Autoxidationsreaktion. Bei geringen Mengen an Sauerstoff verläuft der Oxidationsprozess langsam. Daher ist die Begrenzung des Sauerstoffzutritts durch Vakuum-Lagerung die protektive Wirkung gegen Oxidation.

Im Weiteren wurde ein Vergleich zwischen der traditionellen Röstung, der Röstung unter Laborbedingungen, unter Luft sowie unter Stickstoff in bezug auf die flüchtigen Verbindungen, die das Nussaroma, aber auch Aromafehler mitbestimmen, durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die N₂-Röstung geringere Veränderungen der flüchtigen Verbindungen im Vergleich zur Luft-Röstung zeigte. Die Röstung unter Abwesenheit von Sauerstoff verringerte die Bildung sowohl der Aroma-Produkte als auch der Off-Flavour-Komponenten. Diese Komponenten bestehen weitgehend aus Aldehyden und Alkoholen, weil Sauerstoff als wichtigster Faktor der Oxidation der ungesättigten Fettsäuren fehlte.

Die Zunahme der Hexanalkonzentration, die Hauptkomponente der flüchtigen Verbindungen aus der Oxidation der Linölsäure, war bei Walnuss am höchsten. 4-Methyl-3-Hexanol wurde in der höchsten Konzentration bei den Erdnüssen und Pistazien gefunden. Propanal wurde nur unter Röstung mit N₂ bei Pistazien gefunden. Propanal ist ein Abbauprodukt der α -Linolensäure. Da syrische Pistazien einen höheren Anteil der α -Linolensäure (0,40 %) besitzen, könnte das die Bildung dieses Aldehyds als Folge der Oxidation der α -Linolensäure im Pistazienöl erklären.

Eine Optimierung der Röstbedingungen (Temperatur und Zeit) wurde durchgeführt um festzustellen, welche Rösttemperatur und -dauer zur besten sensorischen und gegenüber dem oxidativen Fettverderb stabilsten Qualität führt; dabei wurden verschiedene Temperaturen und Röstzeiten getestet.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die maximale Rösttemperatur für Walnüsse bei 145 °C und einer korrespondierenden Röstdauer von fünf Minuten liegen sollte. Die beste sensorische Qualität der Walnüsse wurde unter den untersuchten Bedingungen mit einer Rösttemperatur von 125 °C und dreißig Minuten Röstdauer erzielt. Der Einfluss der Rösttemperatur auf die Walnussqualität ist eindeutig stärker ausgeprägt als der der Röstzeit.

Der Grund dafür könnte auf die Zerstörung der Mikrostruktur der Walnuss und die damit verbundene Erhöhung der Sauerstoff-Diffusion in die Kerne zurückzuführen sein.

Die Qualität der Pistazien war von der Rösttemperatur und Röstzeit abhängig. Pistazien liefern bei einer fünfminütigen Röstung bei 145 °C eine gute sensorische Qualität, bessere Ergebnisse konnten aber bei einer Erhöhung der Rösttemperatur auf 165 °C und fünf Minuten Röstdauer erzielt werden.

Der Einfluss der Rösttemperatur auf die Erdnussqualität ist eindeutig stärker ausgeprägt als der, der Röstzeit.

Erdnüsse erlauben einen größeren Temperaturbereich für die Röstung. Das beste Ergebnis wurde bei der fünf Minuten dauernden Röstung bei 185 °C erhalten, aber auch die Röstung für fünf Minuten bei 165 °C lieferte bereits gute Ergebnisse. Die bessere Stabilität gegenüber Oxidation während der Lagerung für Erdnüsse und Pistazien wurde bei den niedrigen Rösttemperaturen gefunden.

Die Versuchsreihe bei 195 °C erwies sich als ungeeignete Rösttemperatur und zeigte, dass der Röstprozess durch Temperaturerhöhung die Oxidation nicht beliebig beschleunigen kann, da die Sensorik negativ beeinflusst wird.

Die für diese Versuchsreihe ausgewählten Prüfpersonen waren normale Verbraucher. Ihre Beurteilung zeigte daher eine größere Schwankungsbreite, erwies sich im Mittel aber als schlüssig und konsistent.

Im letzten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Röstmethode auf die Qualität von Nüssen untersucht. Hierbei werden verschiedene Röstmethoden im Labor verwendet (im Röster unter Luft, CO₂ und Stickstoff, in der Mikrowelle, im Trockenschrank und im Vakuumtrockenschrank). Röstung unter CO₂ und Stickstoff wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit verwendet um zu versuchen eine neue Röstmethode zu entdecken, die zur Verbesserung der oxidativen Stabilität der Nüsse führen können.

Bei den Erdnüssen werden zusätzlich Heißluft- und Ölröstung unter industriellen Bedingungen verwendet.

Die unter Vakuum, N₂ und CO₂ gerösteten Walnussproben zeigten im Vergleich zu den unter Luft sowie in der Mikrowelle gerösteten geringere Veränderungen anhand der chemischen Analysen.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen zu den Fett-Kennzahlen sowie zur Tocopherol-Bestimmung lässt sich schlussfolgern, dass die unter N₂ und CO₂ gerösteten Nüsse eine höhere oxidative Stabilität als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten Walnüsse während der Lagerung besitzen sollten. Die Röstung in der Mikrowelle sowie die unter Luft-Röstung zeigte die schlechteste Lagerungsstabilität, bei Mikrowelle sogar schlechter als bei Luft-Röstung.

Aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem dipolaren Wassermolekül und dem dielektrischen Feld bei der Röstung in der Mikrowelle wird in den Nüssen intermolekulare Reibungswärme erzeugt. Auch durch Mikrowellen-Exposition können sich freie Radikale bilden und damit erhöhte sich der Oxidationsreaktionsverlauf.

Bei der Mikrowellen-Röstung erhöhte sich die Lipide-Hydrolyse und damit der Gehalt an freien Fettsäuren, die die Oxidation beschleunigen. Auch die oxidativen Veränderungen während der Mikrowellen-Röstung hängen von dem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sowie dem Tocopherolgehalt ab. Der hohe Gehalt an Linolsäuren bei Walnüssen und ihre weiche Struktur könnte der Grund für die geringere oxidative Stabilität der bei dieser Methode gerösteten Walnüsse sein.

Aufgrund der Vielzahl der Einflüsse bzw. des komplexen Mechanismus ist keine einfache Korrelation zwischen der Menge an gebildeten Intermediaten der Maillard-Reaktion und der oxidativen Stabilität der Nüsse während der Lagerung zu erwarten.

Im Vergleich der unterschiedlichen Röstmethoden erhielten die in der Mikrowelle, im Röster in Gegenwart von Luft und im Trockenschrank gerösteten Nüsse die besten Bewertungen. Sensorisch stellten sich die Röstungen mit Stickstoff und mit CO₂ als die Methoden mit den schlechtesten Ergebnissen heraus.

Da beim ständigen Kontakt mit den Schaufeln des Trommelrösters eine starke Verschlechterung im Aussehen der Walnüsse bedingt durch ihre weiche Struktur sowie schlechter Geschmack auf Grund der Hydrolyse unter CO₂-Röstung und eine schlechte Textur bei beiden Röstmethoden (unter N₂-und CO₂-Röstung) entstand,

könnten diese Gründe für die schlechte sensorische Bewertung der Proben verantwortlich sein, die unter diesen beiden Methoden geröstet wurden.

Durch die Röstung der Erdnüsse unter N_2 - bzw. CO_2 -Atmosphäre oder im Vakuum wird der vorhandene Sauerstoff limitiert. Die so entstehenden Produkte sind damit oxidativ stabiler als die unter freiem Sauerstoffzutritt gerösteten.

Die Unterschiede der beiden unter Luftzutritt gerösteten Chargen (Probenröster und Trockenschrank) sollte sich ebenfalls über eine Limitierung des vorhandenen Sauerstoffs erklären lassen. Während im Probenröster die Nüsse ständig umgewirbelt werden und so der Sauerstoff ungehindert reagieren kann, begrenzt im Trockenschrank die statische Schichtung der Nüsse den Sauerstoffzutritt. Die niedrige oxidative Stabilität bei der Mikrowellen-Röstung kann zum einen ebenfalls durch den freien Sauerstoffzutritt bei der Behandlung erklärt werden. Andererseits wird wahrscheinlich durch die Einwirkung der Mikrowellenstrahlung die Struktur der Fettzellen stark zerstört und somit die Oxidation der Fette erleichtert.

Im Vergleich zu anderen Röstmethoden zeigten die Röstungen unter industriellen Bedingungen die am stärksten negative Beeinflussung der Erdnussqualität. Die niedrigere oxidative Stabilität der in der Industrie verwendeten Luft-Röstung im Vergleich zur Luftröstung im Laborröster entsteht aus dem verwendeten Heizverfahren. Während die Wärmeübertragung bei der Röstung im Laborröster vornehmlich durch Konduktion und Wärmestrahlung erfolgt, wird die Wärme beim Luftröstungsverfahren durch Konvektion übertragen. Dabei wird die Probe im deutlich stärkeren Maße dem Luftsauerstoff ausgesetzt, der bei diesem Verfahren aktiv über das Röstgut geleitet wird.

Bei der Öl-Röstung finden viele chemische Reaktionen statt. Neben der Autoxidation finden beim Frittieren der Erdnüsse auch thermische Oxidationsprozesse und Hydrolysereaktionen statt, die den Fettverderb beschleunigen. Eine wichtige Einflussgröße bei diesem Verfahren ist die Qualität des Röstöls. Öle mit einem hohen Gehalt an Linolsäure können die Qualität der gerösteten Nüsse negativ beeinflussen. Im Vergleich der Ergebnisse der antioxidativen Aktivität (α -Dicarbonylverbindungen) mit den Ergebnissen der Untersuchungen zu den Fettkennzahlen und denen für Tocopherolgehalt konnte kein einfacher Zusammenhang zwischen den gebildeten Intermediaten der Maillard-Reaktion und der oxidativen Stabilität der Nüsse abgeleitet werden.

Die besten sensorischen Eigenschaften aller bei unterschiedlichen Methoden gerösteten Nüsse wurden bei einer Rösttemperatur von 160 °C gefunden.

Mit beiden industriellen Röstmethoden konnten Nüsse mit guter sensorischer Qualität erzeugt werden, die Öl-Röstung war dabei geringfügig besser als die Luft-Röstung.

Während der Lagerung zeigten die unter Luft gerösteten Proben (im Probenröster) bei 150 °C und 160 °C Röstung eine höhere oxidative Stabilität im Vergleich zu denjenigen unter inerten Bedingungen.

Die Bildung antioxidativer Maillard-Reaktionsprodukte durchläuft abhängig von Temperatur und Reaktionszeit ein Optimum. Die für die Dicarbonyle erhaltenen Ergebnisse können aufgrund der nachgewiesenen hohen Mengen die oxidative Stabilität der unter Luft gerösteten Erdnüsse bei hoher Rösttemperatur von 160 °C erklären. Diese oxidative Stabilität der unter Luft gerösteten Erdnüsse konnte mittels ESR-Messung/Lag-time bestimmt werden.

Unter industriellen Bedingungen zeigten beide Röstmethoden eine geringere oxidative Stabilität während der Lagerung.

Die geringere Veränderung der in der Mikrowelle gerösteten Proben während der Lagerung konnte auf den niedrigen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sowie auf ihren Gehalt an beiden Tocopherolen (α und γ) zurückzuführen sein.

Bei Pistazien ergab die Röstung unter Anwesenheit von Luft sowie die Röstung in der Mikrowelle durch den freien Sauerstoffzutritt stärkere Veränderungen durch Oxidation als bei den unter Luftausschluss gerösteten. Bei der Röstung unter Vakuum waren Oxidationsvorgänge im Vergleich zu den unter inerten Bedingungen (N_2 bzw. CO_2 -Atmosphäre) am geringsten. Die N_2 -Atmosphäre erwies sich als effektiver beim Schutz des Fettes vor Oxidation als die CO_2 -Atmosphäre. Dieses Verhalten lässt sich durch einen aus der Probe stammenden, verbleibenden Sauerstoffpartialdruck in den Schutzgas-Atmosphären erklären, während beim Vakuum sämtliche Gase weitgehend entfernt werden. Das Kohlendioxid ineffizienter die Oxydation hemmt wird damit begründet, dass der saure Charakter zu einer ionisch katalysierten Oxydation führen kann.

Die unter Luftzutritt gerösteten Proben zeigten im Vergleich mit unter N_2 - bzw. CO_2 -Atmosphäre gerösteten Proben und bei beiden Rösttemperaturen bei 130 °C und 150 °C während der Lagerung eine niedrigere oxidative Stabilität.

Die Ergebnisse der ESR-Messung bei der Mikrowellen-Röstung korrelierten gut mit den Ergebnissen während der Lagerung für AnZ und Tocopherol-Abbau und zeigten, dass die Lag-time länger war als für die anderen Röstmethoden und die Probe damit eine höhere oxidative Stabilität zeigte, während kein direkter Zusammenhang zwischen den gebildeten Dicarbonylen und der mittels ESR bestimmten antioxidativen Aktivität nachgewiesen werden konnte. Die Proben der CO₂- und Luft-Röstungen zeigten niedrigere Akzeptanz im Vergleich zu den anderen Röstmethoden. Unter Luft-Röstung wurde die Pistazie sehr stark sensorisch beeinflusst, da diese Methode bei der Röstung bei 150 °C zu einer dunkleren Farbe, schlechterem Geschmack und schlechterer Textur im Vergleich zu den anderen Methoden führte. Diese Methode wurde als schlechteste Röstmethode beurteilt; dies korrelierte mit den Ergebnissen der chemischen Analysen. Bei dieser Methode wurde die Qualität des Pistazienöls stark negativ beeinflusst.

Walnüsse zeigten sich, ob roh oder geröstet, im Vergleich zu Erdnüssen und Pistazien am wenigsten stabil gegen Oxidation während der Lagerung. Das resultiert aus ihrem hohen Fett- und Linolsäure-Gehalt, ihrer weichen Struktur, die mehr Sauerstoff aufnehmen kann, ihrem hohen Wassergehalt sowie der niedrigen antioxidativen Aktivität in ihrem Öl.

Ihre Herkunft beeinflusst die Pistazien stark. Die syrischen Pistazien zeigten eine höhere oxidative Stabilität als die Pistazien aus dem Iran. Die Ursachen sind nicht vollkommen geklärt.

Im Vergleich zu Erdnüssen zeigten die gerösteten Pistazien niedrigere Stabilität. Die Stabilität der Erdnüsse nach der Röstung und während der Lagerung konnte auf die bei der Maillard-Reaktion entstehenden antioxidativ wirksamen Verbindungen sowie ihren Gehalt an γ -Tocopherol und α -Tocopherol, das als effektiverer Sauerstofffänger fungiert, zurückgeführt werden. Aufgrund der genannten Substanzen blieben die Erdnussproben während der Lagerung relativ stabil.

6 Literaturverzeichnis

- Abegaz E.G., Kerr W.L., Koehler P.E (2004): The role of moisture in flavor changes of model peanut confections during storage. *Lebensm Wiss Technol.*, **37**: 215-225.
- Açkurt F., zdemir M., Biringen M., Lker G. (1998): Effect geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Food Chem*, **65**: 309-313.
- Adebisi A.P., Adeyemi I.A., Olorunda A.O. (2002): Effects of processing conditions and packaging material on the quality attributes of dry-roasted peanuts. *J Sci Food Agric*, **82**: 1465-1471.
- Adnan M., Argoudelis C.J., Rodda E., Tobias J. (1981): Lipid oxidative stability of reconstituted partially defatted peanuts. *Peanut Sci*, **8**: 13-15.
- Agar I.T., Kafkas S., Kaska N. (1998): Characteristics of Turkish and Iranian pistachio kernels. *Acta Horti*, **470**: 378-386.
- Agar I.T., Kafkas S., Kaska N., Sheibani A. (1997): Lipid characteristics of Turkish and Iranian pistachio kernels. II International Symposium on pistachios and almond. *Int J Horti Sci*, **470**: 24-29.
- Agar I.T., Kaska N., Kafkas S. (1995): Effect of different ecologies on the fat content and fatty acid composition of different *Pistacia vera* varieties grown in different parts of Turkey. *Acta Horti*, **419**: 411-415.
- Agbo O.F., Anderson J.C., Singh B. (1992): Lipid oxidation of edible peanut pastes during storage with variation of environmental and processing factors. *Peanut Sci*, **19**: 101-105.
- Ahmed E.H., Young C.T. (1982): Composition, nutrition and flavor of peanut. In: Pattee H.E., Young C.T. (eds.): *Peanut Science and Technology*. American Peanut Research and Education Society, Yoakum: 655-687.
- Aidos I., Lourenco S., Van Der Padt A., Luten J.B., Boom R. M. (2002): Stability of crude herring oil produced from fresh byproducts: influence of temperature during storage. *J Food Sci*, **67**: 3314-3320.
- Albert C.M., Gaziano J.M., Willett W.C., Manson J.E. (2002): Nut consumption and decreased risk of sudden cardiac death in the Physicians' Health Study. *Arch Intern Med*, **162**:1382-1387.

- Albi T., Lanzón A., Guinda A., Pérez-Camino M.C., León M. (1997): Microwave and conventional heating effects on some physical and chemical parameters of edible fats. *J Agric Food Chem*, **45**: 3000-3003.
- Alma M.H., Nitz S., Kollmannsberger H., Digrak M., Efe F.T., Yilmaz N. (2004): Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from the gum of Turkish pistachio (*Pistacia vera* L.). *J Agric Food Chem*, **52**: 3911-3914.
- Almario R.U., Vonghavaravat V., Wong R., Kasim-Karakas S.E. (2001): Effects of walnut consumption on plasma fatty acids and lipoproteins in combined hyperlipidemia. *Am J Clin Nutr*, **74**: 72-79.
- Amaral J.S., Alves M., Seabra R., Oliveira B. (2005): Vitamin E composition of walnuts (*Juglans regia* L.): a 3-year comparative study of different cultivars. *J Agric Food Chem*, **53**: 5467-5472.
- Amaral J.S., Casal S., Pereira J., Seabra R., Oliveira B. (2003): Determination of sterol and fatty acid compositions, oxidative stability, and nutritional value of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars grown in Portugal. *J Agric Food Chem*, **51**: 7698-7702.
- Amaral J.S., Casal S., Seabra R.M., B.P. Oliveira (2006): Effects of roasting on hazelnut lipids. *J Agric Food Chem*, **54**: 1315-1321.
- Anderson K.J., Teuber S.S., Gobeille A., Cremin P., Waterhouse A.L., Steinberg F.M. (2001): Walnut polyphenolics inhibit in vitro human plasma and LDL oxidation. *J Nutr*, **131**: 2837-2842.
- Angelo A.J., Kuck J.C., Ory R.L. (1977): Enzymes and oxidative stability of peanut products. In: Ory R.L., Angelo A.J.St. (eds.): *Enzymes in food and beverage processing*. American Chemical Society, Washington, D.C: 229-243.
- Angelo A.J., Lovegren N.V., Vinnett C.H. (1984): Volatile "fingerprint" profile of raw peanuts as an indicator of quality. *Peanut Sci*, **11**: 40-42.
- Angelo A.J.St. (1996): Lipid oxidation in foods. *CRC Cr Rev Food Sci*, **36**: 175-224.
- Anjum F., Anwar F., Jamil A., Iqbal M. (2006): Microwave roasting effects on the physico-chemical composition and oxidative stability of sunflower seed oil. *J Am Oil Chem Soc*, **83**: 777-784.

- Arens M., Schulte E., Weber K. (1994): Fettsäuremethylester, Umesterung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (Schnellverfahren). *Fett Wiss Technol*, **96**: 67-68.
- Arranz S., Cert R., Pérez-Jiménez J., Cert A., Saura-Calixto F. (2008a): Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. *Food Chem*, **110**: 985-990.
- Arranz S., Pérez-Jiménez J., Saura-Calixto F. (2008b): Antioxidant capacity of walnut (*Juglans regia L.*): contribution of oil and defatted matter. *Eur Food Res Technol*, **227**: 425-431.
- Augustin M.A., Berry S.K. (1983): Effectiveness of antioxidants in refined, bleached, and deodorized palm olein. *J Am Oil Chem Soc*, **60**: 105-108.
- Baggenstoss J., Poisson L., Kaegi R., Perren R., Escher F. (2008): Coffee roasting and aroma formation: application of different time-temperature conditions. *J Agric Food Chem*, **56**: 5836-5846.
- Baker G.L., Sims C.A., Gorbet D.A., Sanders T.H., O'keefe S.E. (2002): Storage water activity effect on oxidation and sensory properties of high-oleic peanuts. *J Food Sci*, **67**: 1600-1603.
- Baldioli M., Servili M., Perretti G., Montedoro G. F. (1996): Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc*, **73**: 1589-1593.
- Baltes J. (1975): Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, Berlin:Parey.
- Barrera-Arellano D., Ruiz-Méndez V., Ruiz G.M., Dobarganes C. (1999): Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature. *J Sci Food Agric*, **79**: 1923-1928.
- Behera S., Nagarajan S., Jagan Mohan Rao L. (2004): Microwave heating and conventional roasting of cumin seeds (*Cuminum cyminum L.*) and effect on chemical composition of volatiles. *Food Chem*, **87**: 25-29.
- Belitz H. D., Grosch W. (1992): Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 4. Auflage; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg.
- Bett K.L., Boylston T.D. (1992): Effect of storage of roasted peanut quality. In: Angelo A.J.St. (ed.): Lipid oxidation in food. American Chemical Society, Washington, D.C: 322-343.

- Bland J.M., Lax A.R. (2000): Isolation and characterization of a peanut maturity associated protein. *J Agric Food Chem*, **48**: 3275-3279.
- Blomhoff R., Carlsen M.H., Andersen L.F., David R., Jacobs J.r. (2006): Health benefits of nuts: potential role of antioxidants. *Br J Nutr*, **96**: 52-60.
- Bolton G.E., Sanders T.H. (2002): Effect Of roasting oil composition on the stability of roasted high-oleic peanuts. *J Am Oil Chem Soc*, **79**: 129-132.
- Bonvehi J.S., Coll F.V. (1993): Oil content, stability and fatty acid composition of the main varieties of catalonian hazelnuts. *Food Chem*, **48**: 237-241.
- Borrelli R.C., Visconti A., Mennella C., Anese M., Fogliano V. (2002): Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *J Agric Food Chem*, **50**: 6527-6533.
- Boutrif E. (1997): Prevention of aflatoxin in pistachios. Conference, 27-28 October, Rome, Italy.
- Bovell-Benjamin A.C., Allen L.H., Frankel E.N., Guinard J.X. (1999): Sensory quality and lipid oxidation of maize porridge as affected by iron amino acid chelates and EDTA. *J Food Sci*, **65**: 371-376.
- Braddock J.C., Sims F.C., O'Keefe S.F. (1995): Flavor and oxidative stability of roasted high oleic acid peanuts. *J Food Sci*, **60**: 489-493.
- Brannan G.L., Koehler P.E., Ware G.O. (1999): Physicochemical and sensory characteristics of defatted roasted peanuts during storage. *Peanut Sci*, **26**:44-53.
- Brown D.F., Senn V.J., Dollear F.G., Stanley J.B. (1971): Concentrations of some aldehydes and ketones found in raw and roasted peanuts. *Am Oil Chem Soc*, **50**: 16-20.
- Brown D.F., Senn V.J., Dollear F.G. (1973): Comparison of carbonyl compounds on roasted and non-roasted Spanish and runner peanuts. *J Agric Food Chem*, **21**: 463-467.
- Burrioni L.V., Grosso N.R., Guzman C.A. (1997): Principal volatile components of raw, roasted, and fried Argentinean peanut flavors. *J Agric Food Chem*, **45**: 3190-3192.
- Caglarirmak N., Batkan A.C. (2005): Nutrients and biochemistry of nuts in different consumption types in Turkey. *J Food Process Preserv*, **29**: 407-423.

- Cämmerer B., Kroh L.W. (2006): Antioxidant activity of coffee brews. *Eur Food Res Technol*, **223**: 469-474.
- Cämmerer B., Kroh L.W. (2009): Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. *Lebensm Wiss Technol*, **42**: 545-549.
- Cantalejo M.J. (1997): Analysis of volatile components derived from raw and roasted earth-Almond (*Cyperus esculentus* L.). *J Agric Food Chem*, **45**: 1853-1860.
- Carpenter D.L., Lehmann J., Mason B.S., Slover H.T. (1976): Lipid composition of selected vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, **53**: 714-718.
- Casini C., Dardanelli Julio L., Martinez M., Balzarini M., Borgogno Carmen S., Nassetta M. (2003): Oil quality and sugar content of peanuts (*Arachis Hypogaea*) grown in Argentina: their relationship with climatic variables and seed yield. *J Agric Food Chem*, **51**: 6309-6313.
- Castillo M.D.D., Ames J.M., Gordon M.H. (2002): Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *J Agric Food Chem*, **50**: 3698-3703.
- Chahed T, Dhifi W, Hamrouni I, Msaada K, Bellila A, Kchouk ME, Marzouk B. (2007): Comparison of pistachio hull essential oils from different Tunisian localities. *Ital J Biochem*, **56**: 35-9.
- Chen C.Y., Milbury P.E., Lapsley K., Blumberg J.B. (2005): Flavonoids from almond skins are bio available and act synergistically with vitamins C and E to enhance hamster and human LDL resistance to oxidation. *J Nutr*, **135**: 1366-1373.
- Chiou R.Y.Y. (1992): Antioxidative activity in oils prepared from peanut kernels subjected to various treatments and roasting. *J Agric Food Chem*, **40**: 1958-1962.
- Choe E., Min D.B. (2006): Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *CRFSFS*, **5**: 169-186.
- Chun J., Lee J., Eitenmiller R. R. (2005): Vitamin E and oxidative stability during storage of raw and dry roasted peanuts packaged under air and vacuum. *J Food Sci*, **70**: 292-297.
- Clark R.G., Nursten H.E. (1976): Volatile flavour components of walnuts (*Juglans regia* L). *J Sci Food Agric*, **27**: 902-908.

- Clark R.G., Nursten H.E. (1977): The sensory analysis and identification of volatiles from walnut (*Juglans regia* L.) Headspace. *J Sci Food Agric*, **28**: 69-77.
- Crews C., Hough P., Godward J., Brereton P., Lees M., Guiet S., Winkelmann W. (2005): Study of the main constituents of some authentic walnut oils. *J Agric Food Chem*, **53**: 4853-4860.
- Crowe T.D., White P.J. (2003): Oxidation, flavour and texture of walnuts reduced in fat content by supercritical carbon dioxide. *J Am Oil Chem Soc*, **80**: 569-574.
- Dadgar F.: Salting and roasting pistachios in Iran. http://www.momtazan.com/Iran_Roasting_Pistachios.pdf.
- Damame S.V., Chavan J.K., Kadam S.S. (1990): Effects of roasting and storage on proteins and oil in peanut kernels. *Plant Foods Hum Nutr*, **40**: 143-148.
- Decareau R.V. (1985): *Microwave in the Food Processing Industry*, Academic Press, Inc., New York.
- Dogan M., Akgul A. (2005): Fatty acid composition of some walnut (*Juglans regia* L.) cultivars from east Anatolia. *Grasas Aceites*, **56**: 328-331.
- Domínguez I.L., Azuara E., Vernon-Carter E.J., Beristain C.I. (2007): Thermodynamic analysis of the water activity on the stability of macadamia nut. *J Food Eng*, **81**: 566-571.
- Dostálová J., Hanzlík P., Réblová Z., Pokorný J. (2005): Oxidative changes of vegetable oils during microwave heating. *Czech Journal of Food Sci*, **23**: 230-239.
- Duke J.A. (1992): *Handbook of phytochemical constituents of GRAS herbs and other economic plants*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Duncan C.E., Gorbet D.W., Talcott S.T. (2006): Phytochemical content and antioxidant capacity of water-soluble isolates from peanuts (*Arachis hypogaea* L.). *Food Res Intern*, **39**: 898-904.
- Duru M.E., Cakir A., Kordali S., Zengin H., Harmandar M., Izumi S., Hirata C. T. (2003): Chemical composition and antifungal properties of essential oils of three Pistacia species short report. *Fitoterapia* **74**: 170-176.

- Ehling S., Shibamoto T. (2005): Correlation of acrylamide generation in thermally processed model systems of asparagine and glucose with color formation, amounts of pyrazines formed, and antioxidative properties of extracts. *J Agric Food Chem*, **53**: 4813-4819.
- Elmore S.J., Nisyrios I., Mottram D.S. (2005): Analysis of the headspace aroma compounds of walnuts (*Juglans regia* L.). *Flavour Frag J*, **20**: 501-506.
- Espin J.C., Soler-Rivas C., Wichers H.J. (2000): Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. *J Agric Food Chem*, **48**: 648-656.
- Evranuz E.Ö. (1993): The effects of temperature and moisture content on lipid peroxidation during storage of unblanched salted roasted peanuts: shelf life studies for unblanched salted roasted peanuts. *Int J Food Sci Technol*, **28**: 193-199.
- Fakourelis N., Lee E.C., Min D.B. (1987): Effects of chlorophyll and β -carotene on the oxidation stability of olive oil. *J Food Sci*, **52**: 234-235.
- Fiedler T., Kroh L.W. (2007): Formation of discrete molecular size domains of melanoidins depending on the involvement of several α -dicarbonyl compounds: part 2. *Eur Food Res Technol*, **225**: 473-481.
- Fiedler T., Moritz T., Kroh L. W. (2006): Influence of α -dicarbonyl compounds to the molecular weight distribution of melanoidins in sucrose solutions: part 1. *Eur Food Res Technol*, **223**: 837-842.
- Flamini G., Bader A., Cioni P.L., Katbeh-Bader A., Morelli I. (2004): Composition of the essential oil of leaves, galls, and ripe and unripe fruits of Jordanian *Pistacia palaestina* boiss. *J Agric Food Chem*, **52**: 572-576.
- Fliedner I., Wilhelmi F. (1993): Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik, 2. Auflage. Behr's Verlag, Hamburg.
- Fourie P.C., Basson D.S. (1989): Changes in the tocopherol content of almond, pecan and macadamia kernels during storage. *J Am Oil Chem Soc*, **66**: 1113-1115.
- Francisco M.L.L.D., Resurreccion A.V.A. (2009): Total phenolics and antioxidant capacity of heat-treated peanut skins. *J Food Compost Anal*, **22**: 16-24.

- Franke G. (1994): Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen Bd.3: Spezieller Pflanzenbau. Verlag Eugen Ulmer Stuttgart. Erdnuss: 287.
- Franke W. (1989): "Nutzpflanzenkunde". Thieme-Verlag.
- Frankel E.N. (1982): Volatile lipid oxidation products. *Prog Lipid Res*, **22**: 1-33.
- Frankel E.N. (1984): Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. *J Am Oil Chem Soc*, **61**: 1908-1912.
- Frankel E.N. (1993): In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends Food Sci Technol*, **4**: 220-225.
- Frankel E.N. (1996): Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. *Food Chem*, **57**: 51-55.
- Frankel E.N. (1998): Photooxidation of Unsaturated Fats. In: *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Dundee, Scotland: 43-54.
- Frankel E.N., German J.B., Davis P.A. (1992): Head-space gas chromatography to determine low density lipoprotein oxidation. *Lipids*, **27**: 1047-1051.
- Fraser G.E. (1999): Associations between diet and cancer, ischemic heart disease, and all-cause mortality in non-Hispanic white California Seventh-day Adventists. *Am J Clin Nutr*, **70**: 532-538.
- Fraser G.E., Bennett H.W., Jaceldo K.B., Sabate J. (2002): Effect on body weight of a free 76 Kilojoule (320 calorie) daily supplement of almonds for six months. *J Am Coll Nutr*, **21**: 275-83.
- Friedrich G., Schuricht W. (1988): Nüsse und Quitten, Aquarelle u. Zeichn. Ernst Halwaß.- 1. Aufl.-Leipzig; Radebeul: Neumann Verlag.
- Fukuda T., Ito H., Yoshida T. (2003): Antioxidative polyphenols from walnuts (*Juglans regia* L.). *Phytochemistry*, **63**: 795-801.
- Gamli Ö.F., Hayoglu I. (2007): The Effect of the different packaging and storage conditions on the quality of pistachio nut paste. *J Food Eng*, **78**: 443-448.
- Garcia-Pascual P., Mateos M., Carbonell V., Salazar D.M. (2003): Influence of storage conditions on the quality of shelled and roasted almonds. *Biosystems Eng*, **87**: 201-209.

- Gardner P.T., Mcphail D.B., Crozier A., Duthie G.G. (1999): Electron spin resonance (ESR) spectroscopic assessment of the contribution of quercetin and other flavonols to the antioxidant capacity of red wines. *J Sci Food Agric*, **79**: 257-262.
- Gentile C., Tesoriere L., Butera D., Fazzari M., Massimo M., Mario A., Maria A. L. (2007): Antioxidant activity of Sicilian pistachio (*Pistacia vera* L. Var. Bronte) Nut extract and its bioactive components. *J Agric Food Chem*, **55**: 643-648.
- Giese J. (1992): Advances in microwave food processing. *Food Technol*, **46**: 118-123.
- Gonzalez C.A., Salas-Salvado J. (2006): The potential of nuts in the prevention of cancer. *Br J Nutr*, **96**: 87-94.
- Greve C., Mcgranahan G., Hasey J., Synder R., Kelly K., Goldhamerer D., Labavitch J. (1992): Variation in polyunsaturated fatty acids composition of Persian walnut. *J Am Soc Hortic Sci*, **117**: 518-522.
- Grosch W. (1987): In: Chan H.W.S. (ed.): Autoxidation of unsaturated lipids. Academic Press, London: 95-139.
- Grosso N.R., Nepote V., Guzmàn C.A. (2000): Chemical composition of some wild peanut species (*Arachis* L.) seeds. *J Agric Food Chem*, **48**: 806-809.
- Grosso N.R., Resurreccion A.V.A., (2002): Predicting consumer acceptance ratings of cracker-coated and roasted peanuts from descriptive analysis and hexanal measurements. *J Food Sci*, **67**: 1530-1537.
- Grosso NR., Guzman C.A. (1995): Chemical composition of aboriginal peanut (*A. hypogaea*) seeds from Peru. *J Agric Food Chem*, **43**: 102-105.
- Guillen M.D., Cabo N. (2002): Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem*, **77**: 503-510.
- Hadorn H, Zürcher K (1966): Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptions-Analyse für die Beurteilung von Speiseölen. *Mitt Gebiete Lebensm Hyg* **57**: 189-229.
- Halvorsen B.L., Carlsen M.H., Phillips K.M., Bohn S.K., Holte K., Jacobs D.R., Blomhoff R. (2006): Content of redox-active compounds (i.e., antioxidants) in foods consumed in the United States. *Am J Clin Nutr*, **84**: 95-135.

- Hashim I.B., Koehler P.E., Eitenmiller R.R. (1993): Tocopherols in runner and Virginia peanut cultivars at various maturity stages. *J Am Oil Chem Soc*, **70**: 633-635.
- Hassanein M.M., EL-Shami S.M., Al-Mallah M.H. (2003): Changes occurring in vegetable oils composition due to microwave heating. *Grasas Aceites*, **54**: 343-349.
- Heier A. (2006): Nachweis der geografischen Herkunft von Pistazien anhand der Stabilisotopen-verhältnisse. Dissertation vorgelegt von Diplom-Lebensmittelchemikerin von der Fakultät III-Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin.
- Heiss R. (2004): Lebensmitteltechnologie Chemische, mechanische und thermische Verfahren der Lebensmittelverarbeitung, 6. Auflage; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest.
- Heiss R., Eichner K. (1995): Haltbarmachen von Lebensmitteln Chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Verfahren, 3. Auflage; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest.
- Hidalgo F.J., Gomez G., Navarro J.L., Zamora R. (2002): Oil stability prediction by high-resolution¹³ C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Agric Food Chem*, **50**: 5825-5831.
- Hinds M. J., Riaz M. N., Moe D., Scott D. D. (2006): Fatty acid and volatile flavor profiles of textured partially defatted peanut. In: Shahidi F., Weenen H. (eds.): *Food Lipids Chemistry, Flavor, and Texture*. American Chemical Society, Chapter **15**: 191-195.
- Ho C.T., Lee M.H., Chang S.S. (1981): Isolation and identification of volatile compounds from roasted peanuts. *J Food Sci*, **47**: 127-133.
- Hoffpauir C.L. (1953): Peanut composition: relation to processing and utilization. *J Agric Food Chem*, **10**: 668-671.
- Hollnagel A., Kroh L.W. (2000): Degradation of oligosaccharides in non enzymatic browning by formation of α -dicarbonyl compounds via a "peeling off" mechanism. *J Agric Food Chem*, **48**: 6219-6226.

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Erdnuss>, 18.04.2009.
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Pistazie>. 18.04.09.
- Hu F.B., Stampfer M.J., Manson J.E., Rimm E.B., Colditz G.A., Rosner B.A., Speizer F.E., Hennekens C.H., Willett W.C. (1998): Frequent nut consumption and risk of coronary heart disease in women: prospective cohort study. *Br Med J*, **317**: 1341-1345.
- Hwang J.Y., Shue Y.S., Chang H.M. (2001): Antioxidative activity of roasted and defatted peanut kernels. *Food Res Intern*, **34**: 639-647.
- Ito H., Okuda T., Fukuda T., Hatano T., Yoshida T. (2007): Two novel dicarboxylic acid derivatives and new dimeric hydrolysable tannin from walnuts. *J Agric Food Chem*, **55**: 672-679.
- Jan M., Langerak D.I., Wolters T.G., Farkas J., Kamp H.J.V.D., Muuse B.G.(1988): The effect of packaging and storage conditions on the keeping quality of walnuts treated with disinfection doses of gamma rays. *Acta Aliment*, **17**: 13-31.
- Javanmard M. (2008): Shelf life of whey protein-coated pistachio kernel (*Pistacia Vera* L.). *J Food Eng*, **31**: 247-259.
- Jenab M., Ferrari P., Slimani N., Norat T., Casagrande C., Overad K., Olsen A., Stripp C., Tjonneland A, Boutron-Ruault M.C., Clavel-Chapelon F., Kesse E., Nieters A., Bergmann M., Boeing H., Naska A., Trichopoulou A., Palli D., Krogh V., Celentano E., Tumino R., Sacerdote C., Bueno-de-Mesquita H.B., Ocké M.C., Peeters P.H., Engeset D., Quirós J.R., González C.A., Martínez C., Chirlaque M.D., Ardanaz E., Dorronsoro M., Wallström P., Palmqvist R, Van Guelpen B., Bingham S., San Joaquin M.A., Saracci R., Kaaks R., Riboli E. (2004): Association of nut and seed intake with colorectal cancer risk in the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, **13**: 1595-1603.
- Jensen P.N., Sorensen G., Engelsen S.B., Bertelsen G. (2001): Evaluation of quality changes in walnut kernels (*Juglans regia* L.) by Vis/NIR spectroscopy. *J Agric Food Chem*, **49**: 5790-5796.
- Jensen P.N., Sorensen G.B., Brockhoff P., Bertelsen G. (2003): Investigation of packaging systems for systems for shelled walnuts based on oxygen absorbers. *J Agric Food Chem*, **51**: 4941-4947.

- Jiang R., Manson J.E., Stampfer M.J., Liu S., Willett W.C., Hu F.B. (2002): Nut and peanut butter consumption and risk of type 2 diabetes in women. *JAMA*, **288**: 2554-2560.
- Johnsen P.B., Civille G.V., Vercellotti J.R., Sanders T.H., Dus C.A. (1988): Development of a lexicon for the description of peanut flavor. *J Sens Stud*, **3**: 9-17.
- Johnson F.C. (1971): A critical review of the safety of phenolic antioxidants in foods. *CRC Crit Rev Food Tech*, **2**: 267-304.
- Jonnala R.S., Dunford N.T., Dashiell K. E. (2005): New high-oleic peanut cultivars grown in the southwestern united states. *J Am Oil Chem Soc*, **82**: 125-128.
- Jung M. Y., Bock J.Y., Back S.O., Lee T.K., Kim J.H. (1997): Pyrazine contents and oxidative stabilities of roasted soybean oils. *Food Chem*, **60**: 95-102.
- Jung M.Y., Yoon S.H., Min D.B. (1989): Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc*, **66**: 118-120.
- Kader A.A., Labaviteh S.M. (1989): *Harvesting and Postharvest Handling Systems for tree Nuts and Dehydrated Fruits*. Publication 170A, University of California, Department of Pomology.
- Kahyaoglu T. (2008): Optimization of the pistachio nut roasting process using response. *Lebensm Wiss Technol*, **41**: 26-33.
- Kamal-Eldin A. (2006): Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, **58**: 1051-1061.
- Kamal-Eldin A., Appelqvist L.A. (1996): The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, **31**: 671-701.
- Kamal-Eldin A., Moreau R.A. (2009): *Tree Nut Oils*. In: *Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils*. AOCS Press: 127-149.
- Kashani G.G., Valadon L.R.G. (1983): Effect of salting and roasting on lipids of Iranian pistachio kernels. *Int J Food Sci Techno*, **18**: 461-467.
- Kashani G.G., Valadon L.R.G. (1984): Effect of salting and roasting on carbohydrates and proteins of Iranian pistachio kernels. *Int J Food Sci Techno*, **19**: 247-253.

- Kashaninejad M., Mortazavi A., Safekordi A., Tabil L.G. (2007): Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *J Food Eng*, **78**: 98-108.
- Kelly J.H. Jr., Sabate J. (2006): Nuts and coronary heart disease: an epidemiological perspective. *Br J Nutr*, **96**: 61-67.
- Kikuzaki H., Hisamoto M., Hirose K., Akiyama K., Taniguchi H. (2002): Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds. *J Agric Food Chem*, **50**: 2161-2168.
- Kochhar S.P. (1993): Oxidative pathways to the formation of off-flavours. In: Saxby M.J. (ed.): *Food Taints and Off-Flavours*. Blackie Academic and Professional: London: 150-201.
- Kochhar S.P., Gertz C. (2004): New theoretical and practical aspects of the frying process. *Eur J Lipid Sci Technol*, **106**: 722-727.
- Koksak A., Artik N., Simsek A., Gunes N. (2006): Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey. *Food Chem*, **99**: 509-515.
- Kornsteiner M., Wagner K.H., Elmadfa I. (2006): Tocopherol and total phenolics in 10 different nut types. *Food Chem*, **98**: 381-387.
- Koroglu M. (1997): The effects of some rootstocks, irrigation and pollinating species on oil contents and fatty acids compositions of some pistachio varieties. Ankara: Ankara Univ. Institute of Natural and Applied Science.
- Koyuncu M.A., Askin M.A. (1999): Studies on the storage of some walnut types grown around Van Lake. *Turk J Agric For*, **23**: 785-796.
- Koyuncu M.A., Islam A., Küçük M. (2005): Fat and fatty acid composition of hazelnut kernels in vacuum packages during storage. *Grasas Aceites*, **56**: 263-266.
- Koyuncu M.A., Koyuncu F., Bakr N. (2003): Selected drying conditions and storage period and quality of walnut selections. *J Food Process Preserv*, **27**: 87-99.
- Kris-Etherton P.M, Zhao G., Binkoski A.E., Coval S.M., Etherton T.D. (2001): The effects of nuts on coronary heart disease risk. *Nutr Rev*, **59**:103-111.
- Kris-Etherton P.M., Yu-Poth S., Sabaté J., Ratcliffe H.E., Zhao G., Etherton T.D. (1999): Nuts and their bioactive constituents: effects on serum lipids and other factors that affect disease risk. *Am J Clin Nutr*, **70**: 504-511.

- Kristensen D., Skibsted L.H. (1999): Comparison of three methods based on electron spin resonance spectrometry for evaluation of oxidative stability of processed cheese. *J Agric Food Chem*, **47**: 3099-3104.
- Kristott J. (2000): Fats and Oils. In: Kilcast D., Subramaniam P. (eds.): *The Stability and Shelf life of Food*: 279-309.
- Küçüköner E., Yurt B. (2003): Some chemical characteristics of *Pistacia vera* varieties produced in Turkey. *Eur Food Res Technol*, **217**: 308-310.
- Küçüköner E., Yurt B. (2000): *Standard*, **39**: 38-42.
- Labuckas D.O., Maestri D.M., Perellö M., Martinez M.L., Lamarque A.L. (2008): Phenolics from walnut (*Juglans regia* L.) kernels: Antioxidant activity and interactions with proteins. *Food Chem*, **107**: 607-612.
- Labuza P. (1971): Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Crit Rev Food Tech*, **2**: 355-405.
- Labuza T.P. (1982): *Shelf Life Dating of Foods*. Food and Nutrition Press Inc, Westport, CT, USA: 41-148.
- Lavedrine F., Ravel A., Poupard A., Alary J. (1997): Effect of geographic origin, variety and storage on tocopherol concentrations in walnuts by HPLC. *Food Chem*, **58**: 135-140.
- Lavedrine F., Ravel A., Villet A., Ducros V., Alary J. (2000): Mineral composition of two walnut cultivars originating in France and California. *Food Chem*, **68**: 347-351.
- Lee C.M., Resurreccion A.V.A. (2004): Descriptive profiles of roasted peanuts stored at varying temperatures and humidity conditions. *J Sens Stud*, **19**: 433-456.
- Lee L.S., Cucullu A.F., Franz Jr.A.O., Pons W. A. Jr. (1969): Destruction of aflatoxins in peanuts during dry and oil roasting. *J Agric Food Chem*, **17**: 451-453.
- Lee S.C., Jeong S.M., Kim S.Y., Park H.R., Nam K.C., Ahn D.U. (2006): Effect of far infrared radiation and heat treatment on the antioxidant activity of water extracts from peanut hulls. *Food Chem*, **94**: 489-493.
- Lee S.Y., Krochta J.M. (2002): Accelerated shelf life testing of whey protein coated peanuts analyzed by static headspace gas chromatography. *J Agric Food Chem*, **50**: 2022-2028.

- Lee S.Y., Trezza T. A., Guinard J.-X., Krochta J. M. (2002): Whey-protein-coated peanuts assessed by sensory evaluation and static headspace gas chromatography. *J Food Sci*, **67**: 1212-1218.
- Lee Y.C., Kim I.H., Chang J., Rhee Y.K., Oh H.I., Park H.K. (2004a): Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared with expeller from safflower seeds roasted at different temperatures. *J Food Sci*, **69**: 33-38.
- Lee Y.C., Oh S.W., Chang J., Kim I.H. (2004b): Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. *Food Chem*, **84**: 1-6.
- Lehmann J., Slover H.T. (1976): Relative antioxidative and photolytic stabilities of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, **11**: 853-857.
- Leunissen M., Davidson V.J., Kakuda Y. (1996): Analysis of volatile flavor compounds in roasted peanuts using supercritical fluid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J Agric Food Chem*, **44**: 2694-2699.
- Li L., Tsao R., Yang R., Kramer J.K.G., Hernandez M. (2007): Fatty acid profiles, tocopherol contents, and antioxidant activities of heartnut (*Juglans ailanthifolia* var. *cordiformis*) and Persian walnut (*Juglans regia* L.). *J Agric Food Chem*, **55**: 1164-1169.
- Li L., Tsao R., Yang R., Liu C.M., Zhu H.H., Young J.C. (2006): Polyphenolic profiles and antioxidant activities of heartnut (*Juglans ailanthifolia* var. *cordiformis*) and Persian walnut (*Juglans regia* L.). *J Agric Food Chem*, **54**: 8033-8040.
- Lopez A., Pique M.T., Boatella J., Romero A., Ferran A., Garcia J. (1997c): Influence of drying conditions on the hazelnut quality: III. Browning. *Dry Technol*, **15**: 989-1002.
- Lopez A., Pique M.T. (1995): Influence of cold-storage conditions on the quality of unshelled walnuts. *Int J Refrig*, **18**: 544-549.
- Lopez A., Pique M.T., Boatella J., Parcerisa J., Romero A., Ferran A., Garcia J. (1997a): Influence of drying on the hazelnut quality. 1. Lipid oxidation. *Dry Technol*, **15**: 965-977.
- Lopez A., Pique M.T., Ferran A., Romero A., Boatella J., Garcia J. (1997b): Influence of drying on the hazelnut quality. II. Enzymatic activity. *Dry Technol*, **15**: 979-988.

- Lopez A., Pique M.T., Romero A., Aleta N. (1998): Modelling of walnut sorption isotherms. *Ital J Food Sci*, **10**: 67-74.
- Lovegren N.V., Vinnett C.H., Angelo A.J. (1982): Gas chromatographic profile of good quality raw peanuts. *Peanut Sci*, **9**: 93-96.
- Lovejoy J.C. (2005): The impact of nuts on diabetes and diabetes risk. *Curr Diab Rep*, **5**: 379-384.
- Ludikhuyze L., De Cordt S., Weemaes C., Hendrickx M., Tobback P. (1996): Kinetics for heat and pressure-temperature inactivation of *Bacillus subtilis* alpha-amylase. *Food Biotechnol*, **10**: 105-129.
- Lugasi A., Hovari J. (2003): Antioxidant properties of commercial alcoholic and non alcoholic beverages. *Nahrung*, **2**: 79-86.
- Luh B.S., Wung W.S., El-Shimini N.E. (1982): Effect of processing on some chemical constituents of pistachio nuts. *J Food Qual*, **5**: 33-41.
- Maguire L.S., O'Sullivan S.M., Galvin K., O'Connor T.P., O'Brien N.M. (2004): Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. *Int J Food Sci Nutr*, **55**: 171-178.
- Makris D.P., Rossiter J.T. (2001): Domestic processing of onion bulbs (*Allium cepa*) and asparagus spears (*Asparagus officinalis*): effect on flavonol content and antioxidant status. *J Agric Food Chem*, **49**: 3216-3222.
- Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M. C., Lericci C. R. (2001): Review of nonenzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci Technol*, **11**: 340-346.
- Martínez M.L., Maestri D.M. (2008): Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina. *Eur J Lipid Sci Technol*, **110**: 1183-1189.
- Martínez M.L., Mattea, M., Maestri D.M. (2006): Varietal and crop year effects on lipid composition of walnut (*Juglans regia*) genotypes. *Am Oil Chem Soc*, **83**:791-796.
- Maskan M., Gogus F. (1997): The fittings of various models to water sorption isotherms of pistachio nut paste. *J Food Eng*, **33**: 227-237.
- Maskan M., Karatas S. (1998): Fatty acid oxidation of pistachio nuts stored under various atmospheric conditions and different temperatures. *J Sci Food Agric*, **77**: 334-340.

- Maskan M., Karatas S. (1999): Storage stability of whole-split pistachio nuts (*Pistachia vera* L.) at various conditions. Food Chem, **66**: 227-233.
- Mate J.I., Saltveit M.E., Krochta, J.M. (1996): Peanut and walnut rancidity; Effects of oxygen concentration and relative humidity. J Food Sci, **61**: 465-469.
- Matissek R., Schnepel F.M., Steiner G. (1992): Lebensmittelanalytik, 2. Auflage; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest.
- Matushita S., Tereo J. (1980): Singlet Oxygen-Initiated Photo-oxidation of Unsaturated Fatty Acid Esters and Inhibitory Effects of Tocopherols and β -Carotene. In: Simic M.G., Karel M. (eds.): Autoxidation in Food and Biological Systems. Plenum Press, New York: 27-44.
- Mc Phail D.B., Hartley R.C., Gardner P.T., Duthie G.G. (2003): Kinetic and stoichiometric assessment of the antioxidant activity of flavonoids by electron spin resonance spectroscopy. J Agric Food Chem, **51**: 1684-1690.
- Megahad M.G. (2001): Microwave roasting of peanuts: Effects on oil characteristics and composition. Nahrung, **45**: 255-257.
- Mercer L.C., Wynne J.C., Young C.T. (1990): Inheritance of fatty acid content in peanut oil. Peanut Sci, **17**: 17-21.
- Mexis S.F., Badeka A.V., Riganakos K.A., Karakostas K.X., Kontominas M.G. (2008): Effect of packaging and storage conditions on quality of shelled walnuts. Food Control, **20**: 743-751.
- Min D.B., Lee S.H., Lee E.C. (1989): Singlet oxygen oxidation of vegetable oils. In: Min D.B., Smouse T.H. (eds.): Flavor Chemistry of Lipid Foods. AOCS, Champaign, IL: 57-97.
- Miraliakbari H., Shahidi F. (2008a): Oxidative stability of tree nut oils. J Agric Food Chem, **56**: 4751-4759.
- Miraliakbari H., Shahidi F. (2008b): Antioxidant activity of minor components of tree nut oils. Food Chem, **111**: 421-427.
- Miraliakbari H., Shahidi F. (2008c): Lipid class composition, tocopherols and sterols of tree nut oils extracted with different solvents. J. Food Lipids, **15**: 81-96.
- Mistry B.S., Min D.B. (1992): Oxidized flavor compounds in edible oils, in: Charalambous G. (ed.): Off-flavors in foods and beverages. Elsevier Sci. Pub., New York.

- Morales M.T., Rios J.J., Aparicio R. (1997): Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors. *J Agric Food Chem*, **45**: 2666-2673.
- Morgan J.M., Horton K., Reese D., Carey C., Walker K., Capuzzi D.M. (2002): Effects of walnut consumption as part of a low-fat, low-cholesterol diet on serum cardiovascular risk factors. *Int J Vitam Nutr Res*, **72**: 341-347.
- Mostafa M.M. (1987): Nutritional aspects of thermal and irradiation processing of peanut kernels and their oil. *Food Chem*, **26**: 31-45.
- Münzel T., Afanas'ev I.B., Kleschyov A.L., Harrison D.G. (2002): Detection of superoxide in vascular tissue. *Thromb Vasc Biol*, **22**: 1761-1768.
- Muñoz S., Merlos M., Zambón D., Rodríguez C., Sabaté J., Ros E., Laguna J.C. (2001): Walnut-enriched diet increases the association of LDL from hypercholesterolemic men with human HepG2 cells. *J Lipid Res*, **42**: 2069-2076.
- Narasimhan S., Raghuvver K.G., Arumugham C., Bhat K.K., Sen D.P. (1986): Oxidative rancidity of groundnut oil-evaluation by sensory and chemical indices and their correlation. *J Food Sci Tech*, **23**: 273-277.
- Nawar W.W. (1993): Lipids. In: Fennema O.R. (ed.): *Food Chemistry*, Zaragoza Acribia: 157-274.
- Nebesny E., Budryn G. (2003): Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. *Eur Food Res Technol*, **217**: 157-163.
- Nejad M.K., Tabil L.G., Mortazavi A., Safe Kordi A. (2003): Effect of drying methods on quality of pistachio nuts. *Dry Technol*, **21**: 821-838.
- Nepote V., Grosso N.R., Guzman C.A. (2005): Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. *J Sci Food Agric*, **85**: 33-38.
- Nepote V., Grosso N.R., Guzman C.A., (2002): Extraction of antioxidant components from peanut skins. *Grasas Aceites*, **54**: 391-395.
- Nepote V., Mestrallet M.G., Accietto R.H., Galizzi M., Grosso N.R. (2006a): Chemical and sensory stability of roasted high-oleic peanuts from Argentina. *J Sci Food Agric*, **86**: 944-952.

- Nepote V., Mestrallet M.G., Grosso N.R. (2006b): Oxidative stability in fried-salted peanuts elaborated with high oleic and regular peanuts from Argentina. *Int J Food Sci Technol*, **41**: 900-909.
- Nepote V., Mestrallet M.G., Grosso, N. R. (2004): Natural antioxidant effect from peanut skins in honey-roasted peanuts. *J Food Sci*, **69**: 295-300.
- Ng E.C., Dunford N. T., Chenault K. (2008): Chemical characteristics and volatile profile of genetically modified peanut cultivars. *J Biosci Bioeng*, **106**: 350-356.
- Nickavar B., Dolat-Abadi, R., Mojab F., Motamed S.M. (2004): Volatile constituents of the fruit husk of *Pistacia vera* L. from Iran. *J Essent Oil Bear Plants*, **7**: 171-174.
- Nicoli M.C., Elizalde B. E., Pitotti A., Lericci C.R. (1991): Effect of sugars and maillard reaction products on polyphenol oxidase and peroxidase activity in food. *J Food Biochem*, **15**: 169-184.
- Nollet L.M.C. (1996): *Handbook of food analysis*, 2-Dekker Verl.-New York.
- Norden A.J., Gorbet D.W., Knauff D.A., Young C.T. (1987): Variability in oil quality among peanut genotypes in the florida breeding program. *Peanut Sci*, **14**: 7-11.
- *Nut Grower's Guide* (2005): *The Complete Handbook for Producers and Hobbyists*. Landlinks Press, Chapter **15**: Pistachios: 175-188.
- O'Keefe S.F., Wiley V.A., Knauff D.A. (1993): Comparison of oxidative stability of high- and normal-oleic peanut oils. *J Am Oil Chem Soc*, **70**: 489-492.
- Olías J.M., Pérez A.G., Ríos J.J., Sanz L.C. (1993): Aroma of virgin olive oil: Biogenesis of the "green" odor notes. *J Agric Food Chem*, **41**: 2368-2373.
- Olson W.H., Coates W.W. (1985): Maturation, harvesting and nut quality. In: Ramos D.E. (ed.): *Walnut Orchard Management*. USDA Pub: 172-174.
- Ory R.L., Crippen K.L., Lovegren N.V. (1992): Off-flavors in peanuts and peanut products. In: Charalambous G, (ed.): *Developments in Food Science v. 29: Off-Flavors in Foods and Beverages*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers: 57-75.
- Özcan M., Seven S. (2003): Physical and chemical analysis and fatty acid composition of peanut, peanut oil and peanut butter from ÇOM and NC-7 cultivars. *Grasas Aceites*, **54**: 12-18.

- Özçelik B., Evranuz O. (1998): Lipid oxidation in oilseed: Effective factors and measurement methods. *Food Technol*, **23**: 221-227.
- Özdemir M. (2001): Mathematical analysis of color changes and chemical parameters of roasted hazelnuts, Ph.D. Thesis. Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology.
- Özdemir M., Seyhan F.G., Bakan A.K., Ilter S., Ozay G., Devres O. (2001): Analysis of internal browning of roasted hazelnuts. *Food Chem*, **73**: 191-196.
- Ozkan G., Koyuncu M.A. (2005): Physical and chemical composition of some walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Turkey. *Grasas Aceites*, **56**: 141-146.
- Pala M., Açkurt F., Löker M. (1994): The composition of pistachio nut paste produced in Turkey. *Food Technol Rev*, **6**: 405-409.
- Pardun H. (1976): Spektralphotometrische Analysen. In: "Handbuch der Lebensmittelchemie".
- Parkhurst R.M., Skinner W.A., Sturm P.A. (1968): The effect of various concentrations of tocopherols and tocopherol mixtures on the oxidative stability of a sample of lard. *J Am Oil Chem Soc*, **45**: 641-642.
- Pastorelli S., Torr L., Rodriguez A., Valzacchi S., Limbo S., Simoneau C. (2007): Solid-phase micro-extraction (SPME-GC) and sensors as rapid methods for monitoring lipid oxidation in nuts. *Food Addit Contam*, **24**: 1219-1225.
- Pastorelli S., Valzacchi S., Rodriguez A., Simoneau A. (2006): Solid-phase micro-extraction method for the determination of hexanal in hazelnuts as an indicator of the interaction of active packaging materials with food aroma compounds. *Food Addit Contam*, **23**: 1236-1241.
- Pattee H.E. (1984): A rapid colorimetric test for alcohol and aldehyde concentrations in peanuts. *Peanut Sci*, **11**: 102-104.
- Pattee H.E., Isleib T.G., Moore K.M., Gorbet D.W., Giesbrecht F.G. (2002): Effect of high-oleic trait and paste storage variables on sensory attributes stability of roasted peanuts. *J Agric Food Chem*, **50**: 7366-7370.
- Pattee H.E., Singleton J.A., Cobb W.Y. (1969): Volatile components of raw peanuts: Analysis by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *J Food Sci*, **34**: 625-627.

- Pattee H.E., Singleton J.A., Johns E.B., Mullin B.C. (1970): Changes in the volatile profile of peanuts and relationship to enzyme activity levels during maturation. *J Agric Food Chem*, **18**: 353-356.
- Pattee H.E., Yokoyama W.H., Collins M.F., Giesbrecht F.G. (1990): Interrelationships between headspace volatile concentration, marketing grades, and flavor in runner-type peanuts. *J Agric Food Chem*, **38**: 1055-1060.
- Payne T.J. (2004): Nuts in: Barrett D.M., Somogyi L., Ramaswamy H. (eds.): *Processing Fruits: Science and Technology*, Second Edition. CRC Press Boca Raton, London, New York, Washington, D.C: 765-809.
- Pellegrini N., Serafini M., Salvatore S., Del Rio D., Bianchi M., Brighenti F. (2006): Total antioxidant capacity of spices, dried fruits, nuts, pulses, cereals and sweets consumed in Italy assessed by three different in vitro assay. *Mol Nutr Food Res*, **50**: 1030-1038.
- Pennington J. A.T. (2002): Food composition databases for bioactive food components. *J Food Compost Anal*, **15**: 419-434.
- Pereira J.A., Oliveira I., Sousa A., Ferreira I.C., Bento A., Estevinho L. (2008): Bioactive properties and chemical composition of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. *Food Chem Toxicol*, **46**: 2103-2111.
- Perren R., Escher F. (1996): Optimierung der Heissluftfröstung von Hazelnüssen zur Verbesserung der Oxidationstabilität, *Lebensmittel Technologie*, **29**: 1-2.
- Piironen V.I. (2000): Determination of tocopherols and tocotrienols in foods and tissues in: Song W.O., Beecher G.R., Eitenmiller R.R. (eds.): *Modern Analytical Methodologies in Fat- and Water-Soluble Vitamins*. John Wiley and Sons, INC.
- Pinnel V., Vandegans J. (1996): GC-MS headspace analysis of the volatile components of soya oil without heating the sample. *J High Resolut Chromatogr*, **19**: 263-266.
- Pokorný J., Parkányiová L., Réblová Z., Trojaková L., Sakurai H., Uematsu T., Miyahara M., Yano T. (2003): Changes on storage of peanut oils containing high levels of tocopherols and β -carotene. *Czech Journal of Food Sci*, **21**: 19-27.
- Porim (1995): In Siew W. L., *PORIM test methods*: 72-75, 40-42, 33-36, 37-39, 64-65, and 92-101. Kuala Lumpur, Malaysia: Palm.

- Prasad R.B.N. (1994): Walnuts and Pecans, in *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Academic Press, London: 4828-4831.
- Prasad R.B.N. (2003): Walnuts and pecans. In: *Encyclopaedia of Food Science and Nutrition*. Academic Press, London (UK): 6071-6079.
- Pratt D.E., Miller E.E. (1984): A flavonoid antioxidant in Spanish peanuts (*Arachis hypogaea*). *J Am Oil Chem Soc*, **61**: 1064-1067.
- Prineas R.J., Kushi L.H., Folsom A.R., Bostick R.M., Wu Y. (1993): Walnuts and serum lipids. *N Engl J Med*, **329**: 359-360.
- Rahmani M., Saari Csallany A. (1998): Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc*, **75**: 837-43.
- Rajaram S., Burke K., Connell B., Myint T., Sabate J. (2001): A monounsaturated fatty acid-rich pecan-enriched diet favorably alters the serum lipid profile of healthy men and women. *J Nutr*, **131**: 2275-2279.
- Rajaram S., Sabate J. (2006): Nuts, body weight and insulin resistance. *Br J Nutr*, **96**: 79-86.
- Ramadan M.F., Mörsel J.T. (2002): Direct isocratic normal phase assay of fat-soluble vitamins and b-carotene in oilseeds. *Eur Food Res Technol*, **214**: 521-527.
- Reed K.A., Sims C.A., Gorbet D.W., O'Keefe S.F. (2002): Storage water activity affects flavour fade in high and normal oleic peanuts. *Food Res Intern*, **35**: 769-774.
- Reische D. W., Lillard D. A., Eitenmiller R. R. (2002): Antioxidants. In: Akoh C.C., Min D.B. (eds.): *Food lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. Second Edition, New York, Marcel Dekker: 489-516.
- Reiter R.J., Manchester L.C., Dun-xian Tan M.D. (2005): Melatonin in walnuts: influence on levels of melatonin and total antioxidant capacity of blood. *Nutrition*, **21**: 920-924.
- Rice-Evans C., Bourne L. (1998): Considerations for the efficacy of phenolic phytochemicals as nutritional antioxidants. *Pathophysiology*, **5**: 267.
- Rice-Evans C.A., Miller N. J., Paganga G. (1997): Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci*, **2**: 152-159.

- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. (1996): Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolics acids. *Free Radic Biol Med*, **20**: 933-956.
- Richardson D.G., Ebrahim K. (1996): Hazelnut kernel quality as affected by roasting temperatures and duration. *Acta Hortic*, **445**: 301-304.
- Rieblinger K., Schwingshadl I., Ziegleder G. (2000): Das Nussöl kann ranzig werden. *Zucker u. Süßwaren* Teil II., **53**: 125-126.
- Rieblinger K., Schwingshadl I., Ziegleder G. (2000): Nüsse reagieren mit Sauerstoff. *Zucker u. Süßwaren*, Teil I, **53**: 104-106.
- Rizzi G.P. (2003): Free radicals in the Maillard reaction. *Food Rev Int*, **19**: 375-395.
- Rockland L.B., Swarthout D.M., Johnson R.A. (1961): Studies on English (Persian) walnuts, *Juglans regia*. III. Stabilization of kernels. *Food Technol*, **14**: 112-115.
- Rohdewald P., Rice-Evans, C.A., Packer L. (1998): *Flavonoids in Health and Disease*. Marcel Dekker Inc., New York, 405-420.
- Rohn G.B., Douglas M.L., Nam Y., Merrill G.B., Roitman J.N. (2000): Volatile components of green walnut husks. *J Agric Food Chem*, **48**: 2858-2861.
- Ros E. (2003): Dietary cis-monounsaturated fatty acids and metabolic control in type2 Diabetes. *Am J Clin Nutr*, **78**: 617-625.
- Ros E., Núñez I., Pérez-Heras A., Serra M., Gilabert R., Casals E., Deulofeu R. (2004): A walnut diet improves endothelial function in hypercholesterolemic subjects: a randomized crossover trial. *Circulation*, **109**:1609-1614.
- Rösch D. (2004): Isolierung, Strukturaufklärung und antioxidative Kapazität phenolischer Verbindungen aus Sanddorn und Quitte - ein Beitrag zu Struktur-Aktivitätsbeziehungen phenolischer Antioxidantien. Dissertationen - Technischen Universität Berlin
- Ruttloff H., Proll J., Leuchtenberger A. (1996): *Lebensmittel- Biotechnologie und Ernährung Probleme und Lösungsansätze*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest.

- Ryan L.C., Mestrallet M.G., Nepote V., Conci S., Grosso N.R. (2008): Composition, stability and acceptability of different vegetable oils used for frying peanuts. *Int J Food Sci Technol*, **43**: 193-199.
- Sabate J., Cordero-Macintyre Z., Siapco G., Torabian S., Haddad E. (2005): Does regular walnut consumption lead to weight gain? *Br J Nutr*, **94**: 859-64.
- Saklar S., Katnas S., Ungan S. (2001): Determination of optimum hazelnut roasting conditions. *Int J Food Sci Technol*, **36**: 271-281.
- Saldeen T., Li D., Mehta J.L. (1999): Differential effects of alpha and gamma-tocopherol on low-density lipoprotein oxidation, superoxide activity, platelet aggregation and arterial thrombogenesis. *J Am Coll Cardiol*, **34**: 1208-1215.
- Sanders T. H., McMichael R.W., Hendrix K.W. (2000): Occurrence of resveratrol in edible peanuts. *J Agric Food Chem*, **48**: 1243-1246.
- Savage G.P., Dutta P.C., McNeil D.L. (1999): Fatty acid, tocopherol content and oxidative stability of walnut oils. *J Am Oil Chem Soc*, **76**: 1059-1063.
- Savage G.P., McNeil D., Österberg K. (2001): Oxidative stability of walnuts during long term storage. IV International Walnut Symposium. *Acta Horti*, **544**: 591-597.
- Savage G.P., McNeil D.L., Dutta P.C. (1998): Vitamin E content and oxidative stability of fatty acids in walnut oils. *Proc Nutr Soc New Zeal*, **23**: 64-69.
- Schirack A.V (2006): The effect of microwave blanching on the flavor attributes of peanuts. A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- Seeram N.P., Zhang Y., Henning S.M., Lee R., Niu Y., Lin G., Heber D. (2006): Pistachio skin phenolics are destroyed by bleaching resulting in reduced antioxidative capacities. *J Agric Food Chem*, **54**: 7036-7040.
- Seferoglu S., Seferoglu H. G., Tekintas F. E., Balta F. (2006): Biochemical composition influenced by different locations in Uzun pistachio cv. (*Pistacia vera* L.) grown in Turkey. *J Food Compos Anal*, **19**: 461-465.
- Segura R., Javierre C.M., Lizarraga A., Ros E. (2006): Other relevant components of nuts: phytosterols, folate and minerals. *Br J Nutr*, **96**: 36-44.
- Selke E., Frankel E.N. (1987): Dynamic headspace capillary gas chromatographic analysis of soybean oil volatiles. *J Am Oil Chem Soc*, **64**: 749-753.

- Seo A., Morr C.V. (1985): Activated carbon and ion exchange treatments for removing phenolics and phytate from peanut protein products. *J Food Sci*, **50**: 262-263.
- Shahidi F., Spurvey S.A. (1996): Oxidative stability of fresh and heated-processed dark and light muscles of mackerel (*Scomber scombrus*). *J Food Lipids*, **3**: 13-25.
- Shokraii E. H., Esen A. (1988): Composition, solubility and electrophoretic patterns of protein isolated from kerman pistachio nuts (*Pistacia vera* L.). *J Agric Food Chem*, **36**: 425-429.
- Shokraii E.H. (1977): Chemical composition of the pistachio nuts (*Pistacia vera* L.) of Kerman, Iran. *J Food Sci*, **42**: 244-245.
- Shyu S.L., Yen G.C. (1992): Nonenzymatic browning reaction of roasted peanut kernels and its effect on oxidative stability of peanut oil. *Zhongguo Nongye Huaxue Huizhi*, **30**: 59-70.
- Slover H.T., Lehmann J. (1972): Effect of fumigation on wheat in storage. IV. Tocopherols. *Cereal Chem*, **49**: 412-415.
- Smith J.S. Jr., Blankenship P.D., McIntosh F.P. (1995): Advances in peanut handling, shelling and storage from farmer stock to processing. In: Pattee H.E., Stalker H.T. (eds): *Advances in Peanut Science*. American Peanut Research and Education Society: 500-527.
- Stanner S.A., Hughes J., Kelly C.N., Buttriss J. (2004): A review of the epidemiological evidence for the 'antioxidant hypothesis'. *Public Health Nutrition* **7**:407-22.
- Stark C., McNeil D.L., Savage G. P. (2000): The effect of storage conditions on the stability of peroxide values of New Zealand grown walnuts. *Proc Nutr Soc New Zeal*, **25**: 43-54.
- Steffen L.M., Kroenke C.H., Yu X., Pereira M.A., Slattery M.L., Horn L.V., Gross M.D., Jacobs D.R. (2005): Associations of plant food, dairy product, and meat intakes with 15-y incidence of elevated blood pressure in young black and white adults: the Coronary Artery Risk Development in Young Adults (CARDIA) Study. *Am J Clin Nutr*, **82**:1169-1177.

- Sze-Tao K.W.C., Sathe S. K. (2000): Walnut (*Juglans regia* L.): Proximate composition, protein solubility, protein amino acid composition and protein in vitro digestability. *J Sci Food Agric*, **80**: 1393-1401.
- Talcott S.T., Duncan C.E., Pozo-Insfran D.D., Gorbet D.W. (2005a): Polyphenolic and antioxidant changes during storage of normal, mid, and high oleic acid peanuts. *Food Chem*, **89**: 77-84.
- Talcott S.T., Passeretti S., Duncan C.E., Gorbet D.W. (2005b): Polyphenolic content and sensory properties of normal and high oleic acid peanuts. *Food Chem*, **90**: 379-388.
- Tao F., Gao H., Chen H., Chen W., Song L., Ge L. (2008): Relation between types of packaging and lipid oxidation in walnut (*Carya Cathayensis* Sarg.). *Acta Horti*, **804**: 531-534.
- Tokusoglu O., Unal M.K., Yemis F. (2005): Determination of the phytoalexin resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) in peanuts and pistachios by high-performance liquid chromatographic diode array (HPLC-DAD) and gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). *J Agric Food Chem*, **53**: 5003-5009.
- Topçu G., Ay M., Bilici A., Sarikürkcü C., Öztürk M., Ulubelen A. (2007): A new flavone from antioxidant extracts of *Pistacia terebinthus*. *Food Chem*, **103**: 816-822.
- Torres M.M, Martínez M.L., Maestri D.M. (2005): A multivariate study of the relationship between fatty acids and volatile flavour components in olive and walnut Oils. *Am Oil Chem Soc*, **82**: 105-110.
- Tsokou A., Georgopoulou K., Melliou E., Magiatis P., Tsitsa E. (2007): Composition and enantiomeric analysis of the essential oil of the fruits and the leaves of *Pistacia vera* from Greece. *Molecules*, **12**: 1233-1239.
- Uysal N., Sumnu G., Sahin S. (2009): Optimization of microwave–infrared roasting of hazelnut. *J Food Eng*, **90**: 255-261.
- Vanhanen L.P., Savage G.P. (2006): The use of peroxide value as a measure of quality for flour stored at five different temperatures using three different types of packaging. *Food Chem*, **99**: 64-69.
- Velasco J., Dobarganes C. (2002): Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol*, **104**: 661-676.

- Waliking A.E., Goetz A.G. (1983): Instrumental determination of flavor stability of fatty foods and its correlation with sensory flavor responses. *CRC Cr Rev Food Sci*, **19**: 99-132.
- Wambura P., Yang W., Walker L.T., Wang Y., Williams L. (2006a): Improvement of oxidative stability of roasted peanuts by edible coatings and ultrasonication. *J Food Process Preserv*, **32**: 469-485.
- Wambura P., Yang W., Williams L., Feng H. Rababah T.M. (2006b): Shelf life extension Of roasted peanuts by surface lipid removal. *Trans. Asabe* **50**: 1315-1321.
- Wang J., Yuan X., Jin Z., Tian Y., Song H. (2007): Free radical and reactive oxygen species scavenging activities of peanut skins extract. *Food Chem*, **104**: 242-250.
- Warner K., Eskin N.A.M. (1995): Methods to asses quality and stability of oils and fat-containing foods. Champaign, IL: AOCS Press.
- Warner K.J.H., Dimick P.S., Ziegler G.R., Mumma R.O., Hollender R. (1996): 'Flavor-fade' and off-flavors in ground roasted peanuts as related to selected pyrazines and aldehydes. *J Food Sci*, **61**: 469-472.
- Wells B.J., Mainous A.G., Everett C.J. (2005): Association between dietary arginine and C-reactive protein. *Nutrition*, **21**: 125-30.
- Wien M.A., Sabate J.M., Ikle D.N., Cole S.E., Kandeel F.R. (2003): Almonds vs complex carbohydrates in a weight reduction program. *Int J Obes Relat Metab Disord*, **27**:1365-1372.
- Wilkinson J (2005): *Nut Grower's Guide, the Complete Handbook for Producers and Hobbyists*. Landlinks Press, Chapter **16**, Walnuts: 189-209.
- Willard H.H., Merritt L.L., Dean J.A. (1974): Instrumental methods of analysis.
- Wisker E., Bergmann H., Schmelzer C., Treutter D., Rimbach G. (2006): *Grundlagen der Lebensmittellehre*, 1. Auflage; Behr`s Verlag.
- Wolf G. (1997): Gamma-tocopherol: an efficient protector of lipids against nitric oxide-initiated peroxidative damage. *Nutr Rev*, **55**: 376-378.
- Woodroof J.G. (1983): *Peanuts Production, Processing, Products*, 3rd Edition, Avi Publishing Company, Westport, CT.

- Wu X Beecher G.R., Holden J.M., Haytowitz D.B., Gebhardt S., Prior R.L. (2004): Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the united states. *J Agric Food Chem*, **52**: 4026-4037.
- Wyatt C.J., Pérez Carballido S., Méndez R.O. (1998): α -and γ -Tocopherol content of selected foods in the mexican diet: Effect of cooking losses. *J Agric Food Chem*, **46**: 4657-4661.
- Yaacoub R., Saliba R., Bilal N., Khalaf G., Birlouez-Aragon Es. (2008): Formation of lipid oxidation and isomerization products during processing of nuts and sesame seeds. *J Agric Food Chem*, **56**: 7082-7090.
- Yanagimoto K., Lee K., Ochi H., Shibamoto T. (2002): Antioxidative activity of heterocyclic compounds found in coffee volatiles produced by the Maillard reaction. *J Agric Food Chem*, **50**: 5480-5484.
- Yang W.T.S., Min D.B. (1994): Chemistry of singlet oxygen oxidation of foods. In: Ho C.T., Hartmand T.G. (eds.): *Lipids in food flavors*. American Chemical Society, Washington D.C: 15-29.
- Yazdanpanah H., Mohammadi T., Abouhossain G., Cheraghali A.M. (2005): Effect of roasting on degradation of aflatoxins in contaminated pistachio nuts. *Food Chem Toxicol*, **43**: 1135-1139.
- Yeh J.Y., Esurreccion A.V.A., Phillips R.D., Hung Y.C. (2002): Overall acceptability and sensory profiles of peanut spreads fortified with protein, vitamins, and minerals. *J Food Sci*, **67**: 1979-1985.
- Yen G.C., Duh P.D. (1994): Scavenging effects of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active-oxygen species. *J Agric Food Chem*, **42**: 62-632.
- Yen G.C., Shyu S.L. (1989): Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. *Food Chem*, **31**: 215-224.
- Yildiz M., Gürcan S.T., Özdemir M. (1998): Oil composition of pistachio nuts (*Pistacia vera* L.) from Turkey. *Fett/Lipid*, **100**: 84-86.
- Yoshida H., Abe S., Hirakawa Y., Takagi S. (2001): Roasting effects on fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in sesame (*Sesamum indicum*) seeds. *J Sci Food Agric*, **81**: 620-626.

- Yoshida H., Hirakawa Y., Abe S., Mizushina Y. (2002): The content of tocopherols and oxidative quality of oils prepared from sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds roasted in a microwave oven. *Eur J Lipid Sci Technol*, **104**: 116-122.
- Yoshida H., Hirakawa Y., Tomiyama Y., Mizushina Y. (2006): Microwave roasting effects on the oxidative stability of oils and molecular species of triacylglycerols in the kernels of pumpkin (*Cucurbita spp.*) seeds. *J Food Compost Anal*, **19**: 330-339.
- Yoshida H., Hirakawa Y., Tomiyama Y., Nagamizu T., Mizushina Y., (2005): Fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in peanut seeds (*Arachis hypogaea* L.) following microwave treatment. *J Food Compost Anal*, **18**: 3-14.
- Yoshida H., Hirooka N., Kajimoto G. (1991): Microwave heating effects on relative stabilities of tocopherols in oils. *J Food Sci*, **56**:1042-1046.
- Yoshida H., Kajimoto G., Emura S. (1993): Antioxidant effects of d-tocopherols at different concentrations in oils during microwave heating. *J Am Oil Chem Soc*, **70**: 989-995.
- Yoshida H., Shigezaki J., Takagi S., Kojimoto G. (1995): Variations in the composition of various acyl lipids, tocopherols and lignans in sesame seed oils roasted in a microwave oven. *J Sci Food Agric*, **68**: 407-415.
- Yoshida H., Takagi S. (1996): Vitamin E and oxidative stability of soybean oil prepared with beans at various moisture contents roasted in a microwave oven. *J Sci Food Agric*, **72**: 111-119.
- Yoshida H., Takagi S. (1997): Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *J Sci Food Agric*, **75**: 19-26.
- Yoshida H., Takagi S. (1999): Microwave roasting and molecular species of triacylglycerols in soybean embryonic axes. *J Am Oil Chem Soc*, **76**: 1065-1071.
- Yoshida H., Takagi S., Hirakawa Y. (2000): Molecular species of triacylglycerols in the seed coats of soybeans (*Glycine max* L.) following microwave treatment. *Food Chem*, **70**: 63-69.

- Yoshida H., Tomiyama Y., Hirakawa Y., Mizushima Y. (2003): Effects of microwave treatment on the oxidative stability of peanut (*Arachis hypogaea*) oils and the molecular species of their triacylglycerols. *Eur J Lipid Sci Technol*, **105**: 351-358.
- Young C.T., Hovis A.R. (1990): A Method for the rapid analysis of headspace volatiles of raw and roasted peanuts. *J Food Sci*, **55**: 279-280.
- Yu J., Ahmedna M., Goktepe I. (2005): Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. *Food Chem*, **90**: 199-206.
- Yu J., Ahmedna M., Goktepe I., Dai J. (2006): Peanut skin procyanidins: Composition and antioxidant activities as affected by processing. *J Food Compos Anal*, **19**: 364-371.
- Zambiasi R., Rui C., Przybylski R. (1998): Effect of endogenous minor components on the oxidative stability of vegetable oils. *Lipid Technol*, **10**: 58-62.
- Zacheo G., Cappello M.S., Gallo A., Santino A., Cappello A.R. (2000): Changes associated with post-harvest ageing in almonds seeds. *Lebensm Wiss Technol*, **33**: 415-423.
- Zhang Z., Liao L., Moore J., Wu T., Wang Z. (2009): Antioxidant phenolic compounds from walnut kernels (*Juglans regia* L.). *Food Chem*, **113**:160-165.

7 Anhang

Anhang A

GC-MS Parameter für die Bestimmung der flüchtigen Verbindungen

OVEN

Initial temp: 50 °C (On)
Initial time: 1.80 min

Maximum temp: 350 °C
Equilibration time: 0.50 min

Ramps:

#	Rate	Final temp	Final time
1	5.80	200	0.00
2	12.00	300	3.00
3	0.0(Off)		

Post temp: 0 °C
Post time: 0.00 min
Run time: 39.00 min

Inlet

Mode: Split
Initial temp: 280 °C (On)
Pressure: 196.8 kPa (On)
Split ratio: 1:1
Split flow: 2.5 mL/min
Total flow: 8.0 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

COLUMN

Capillary Column
Model Number: JW voc45
30db5+15db1701
Max temperature: 300 °C
Nominal length: 45.0 m
Nominal diameter: 250.00 µm
Nominal film thickness: 0.25 µm

Mode: ramped flow
Initial flow: 2.5 mL/min
Initial time: 2.00 min

Average velocity: 30 cm/sec	#	Rate	Final flow	Final time
Inlet: Front Inlet	1	0.50	1.0	0.00
Outlet: MSD	2	0.0(Off)		

Headspace Sampler

Configuration

Headspace Device:	Agilent G1888 Headspace Sampler
Communications Mode:	IP Address: Port = 10.1.1.103
Vial Size, mL:	20
Handshake Mode:	Headspace Wait (High for APG)
Oven Stabilization Time, min:	1
Pressure Units:	psi
Carrier Connection:	Back Inlet (manual)
Vial EPC:	(None)

Method

Agilent G1888 Headspace Sampler	
Multi HS Extr:	OFF
Extractions Per Vial:	2
GC Cycle Time (Min):	30.2
Inject Time (Min):	1.00
Loop Equilibration Time (Min):	0.10
Loop Fill Time (Min):	0.20
Loop Temperature:	100
Oven Temperature:	85
Shake:	HIGH
Transfer Line Temperature:	150
Vial Equilibration Time (Min):	15.0
Vial Pressurization Time (Min):	0.40
Carrier:	10
Vial:	5

Anhang B

Abbildungen

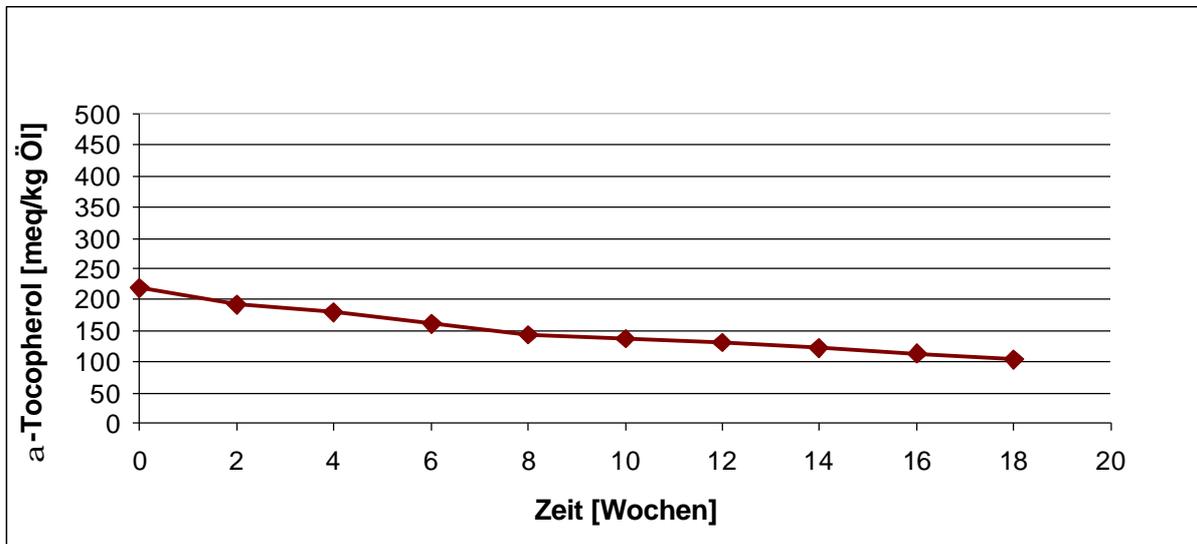


Abb. B1: Der Abbau des α -Tocopherols bei E1 bei 50 °C Lagerung.

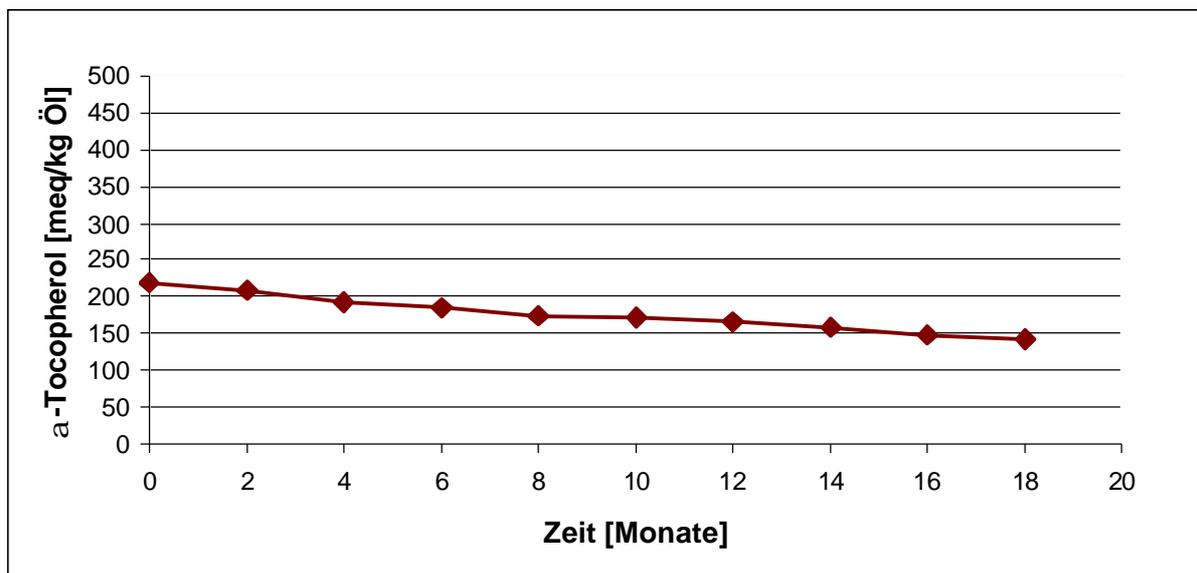


Abb. B2: Der Abbau des α -Tocopherols bei E1 bei 20 °C Lagerung.

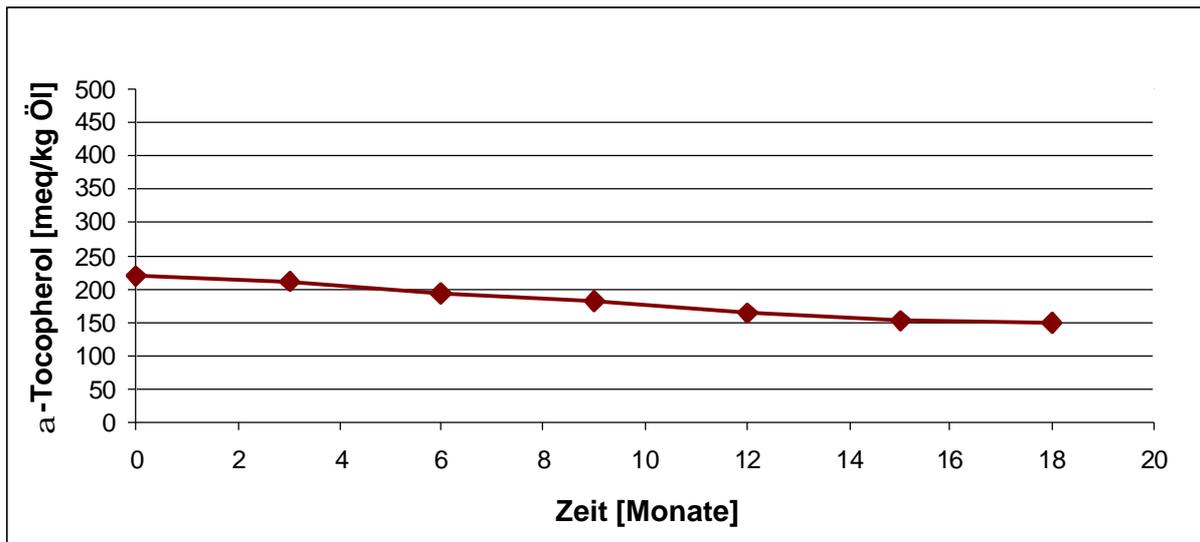


Abb. B3: Der Abbau des α -Tocopherols bei E1 bei 4 °C Lagerung.

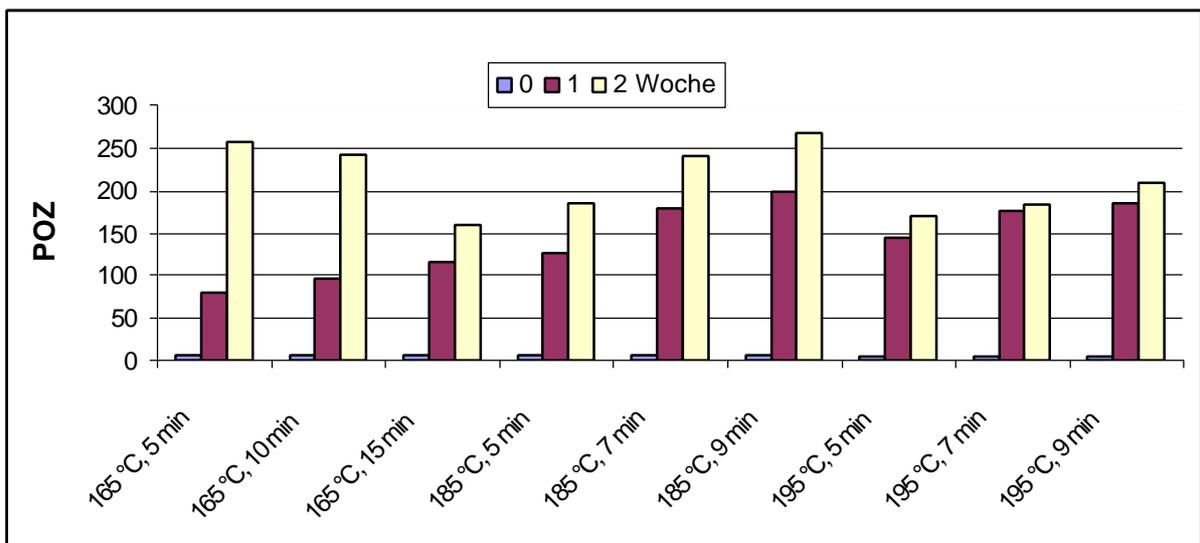


Abb. B4: Veränderung der Peroxidzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

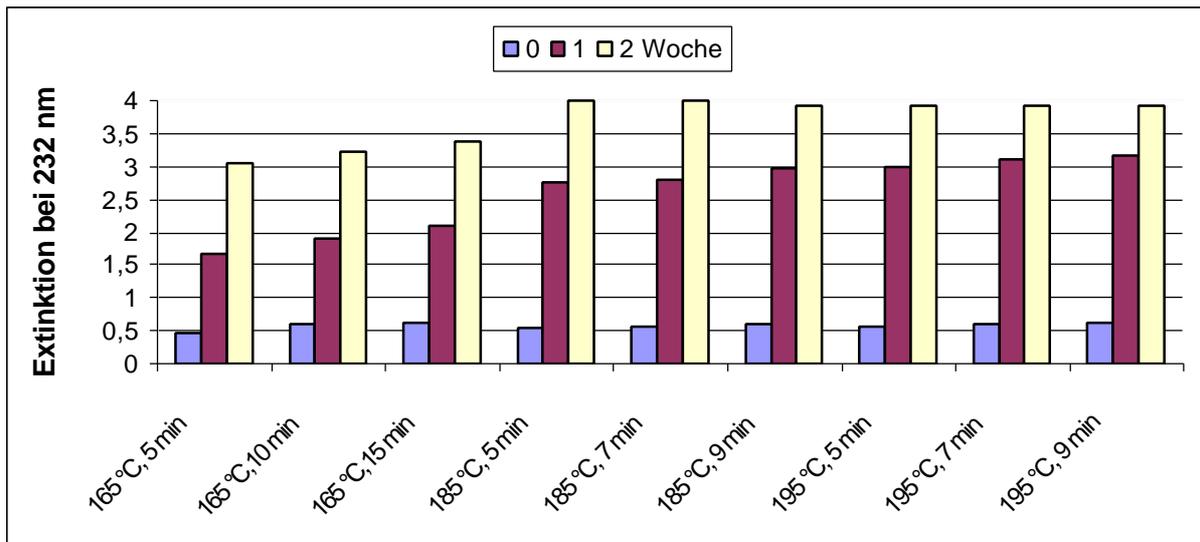


Abb. B5: Veränderung der Absorption bei 232 nm bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

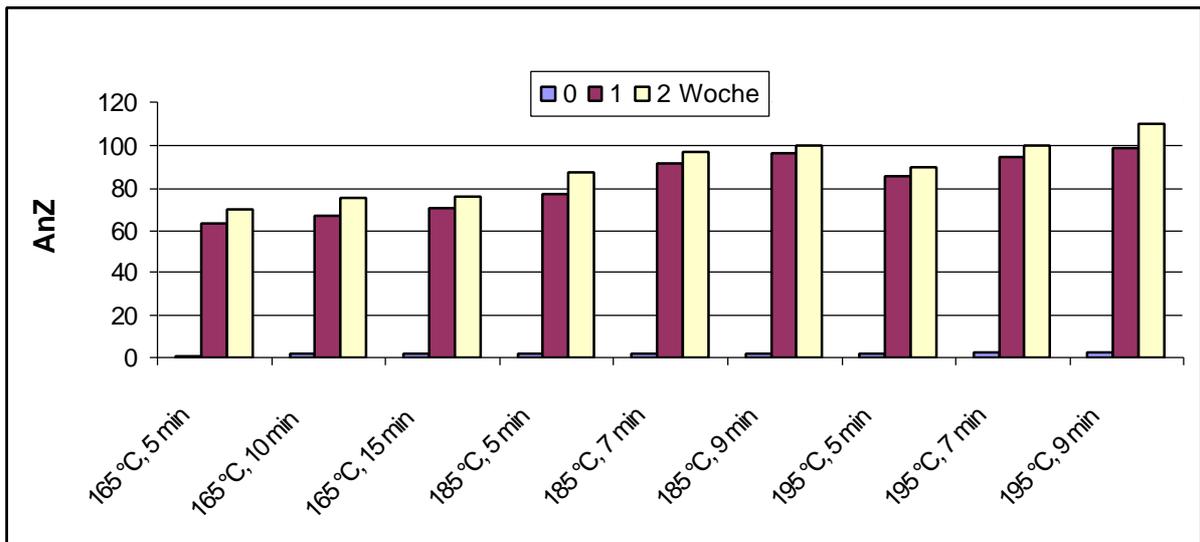


Abb. B6: Veränderung der Anisidanzahl bei gerösteten Walnüssen (W3) unter verschiedenen Rösttemperaturen und Röstzeiten während der Lagerung bei 60 °C.

Anhang C

Ergebnisse der ESR-Messung

Tab. C1: Bestimmung der Lagerstabilität bei Walnüssen über die lag time (PBN) mit ESR.

Röstmethode	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
R	280	1050	1760	1850	2000	2800	4880	5720	6360	7640	8600	11000	12400	12630	13000	13700
N ₂ / 130 °C	400	1630	1920	2000	2200	3280	4360	5640	6640	7440	9240	10680	11960	13360	16000	17640
N ₂ / 150 °C	360	980	1600	1700	1900	2240	2860	4020	5360	6080	7600	8900	10700	12300	14000	15900
CO ₂ / 130 °C	360	1250	1280	1600	2000	2800	4440	5640	6240	7440	9360	11780	12360	14500	16570	17890
CO ₂ / 150 °C	480	870	940	1000	1440	2060	3200	4520	4640	6080	7620	9080	10440	11200	13840	15920
L / 130 °C	640	800	920	1200	1400	1600	2440	3240	3560	3920	4840	5800	6520	7680	7960	8840
L / 150 °C	480	660	820	980	1000	1200	2000	2680	3000	3290	3500	4500	4920	5640	5920	6080
M / 600 W	360	770	1200	2040	2280	3440	4440	5600	6000	6800	7720	7800	7920	8080	9800	11000

Tab. C2: Bestimmung der Lagerstabilität bei Erdnüssen über die lag time (PBN) mit ESR.

Röstmethode	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
R	200	240	450	520	640	720	1960	3360	4080	5040	6400	7760	8920	10920	12600	16120
N ₂ / 130 °C	200	440	690	890	970	1880	3960	5120	5980	7080	9440	11060	13480	15360	16780	19060
N ₂ / 150 °C	240	400	670	820	890	1000	3080	3720	4800	5960	8240	9080	12040	12960	14720	17760
N ₂ / 160 °C	240	430	620	780	840	960	1400	2560	3920	4740	7040	8040	9080	11040	12000	15200
CO ₂ / 130 °C	240	420	620	890	1050	2500	4540	5960	6960	8440	9640	11160	13240	15640	17320	21880
CO ₂ / 150 °C	240	400	600	800	850	1080	2800	3840	4880	5760	7520	8720	10480	13040	15440	16520
CO ₂ / 160 °C	240	350	500	630	720	760	1920	3080	3240	3800	5520	6560	8020	9000	10040	11600
L / 130 °C	240	400	900	980	1200	1440	2920	5120	5400	6320	9060	10380	11840	15400	16600	17920
L / 150 °C	160	250	450	500	650	720	1960	3000	3480	4320	6200	7040	7700	9520	10040	10920
L / 160 °C	200	280	380	450	530	640	1020	2020	2760	3440	4440	5080	5600	7200	7480	9120
V / 130 °C	240	480	760	820	1000	1380	3120	4280	5320	6360	8240	10040	10560	11280	13200	15600
V / 150 °C	240	380	580	650	780	920	2120	3320	4120	4560	5800	7640	7960	9920	11000	13680
V / 160 °C	280	320	560	600	670	840	1840	2760	3000	3600	4520	5360	6280	8560	8640	10640
TR / 130 °C	240	450	820	1000	1200	1400	2800	3800	4760	5760	7200	8240	8880	11760	12360	14480
TR / 150 °C	200	280	460	640	800	720	2200	3080	3800	4560	6020	6480	7480	8960	10880	12000
TR / 160 °C	200	240	520	580	640	840	1000	1860	3060	3220	4000	5020	6240	7960	9760	11400
HL / 160 °C	240	380	500	650	720	760	1200	1760	2280	3600	4560	5040	5480	6000	6760	7910
Öl / 145 °C	400	800	1140	1400	1600	1880	3160	3720	4880	5840	7000	7320	8440	10280	12360	12780
M / 600 W	240	320	480	520	680	720	2160	3040	3480	4560	6360	7280	8360	9960	11080	12920

Tab. C3: Bestimmung der Lagerstabilität bei Pistazien über die lag time (PBN) mit ESR.

Röstmethode	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
R	360	2000	2680	2700	2800	4000	5760	7800	8880	9920	10640	14720	15920	18320	21200	24120
N ₂ / 130 °C	240	1610	1840	1890	2970	3980	5300	6720	7640	8040	10280	14240	16080	18280	21400	24000
N ₂ / 150 °C	240	1100	1400	1640	2190	2360	4600	6280	7080	7720	9640	12920	14680	16080	20400	21480
CO ₂ / 130 °C	320	1330	2440	2600	2900	4080	5700	7880	8280	9340	11280	14120	15920	18720	23000	26700
CO ₂ / 150 °C	320	1500	2020	2000	2300	3700	5000	6000	6540	8240	10160	12700	14600	17640	20880	23680
L / 130 °C	360	1920	2020	2400	2480	2560	4020	5090	7040	8080	10040	12560	14400	16780	18700	22800
L / 150 °C	280	920	1560	1640	1700	1880	2000	4560	4600	5320	6120	8760	10600	11880	12970	14990
M / 600 W	320	1100	1800	1900	2100	2400	2700	3000	5440	7800	8200	9800	10600	13040	14480	16700

Anhang D

Ergebnisse der Bildung von Dicarbonylverbindungen in gerösteten Nüssen bei 150 °C (Walnüsse und Pistazien) und bei 160 °C bei Erdnüssen.

Probenbezeichnung

Walnuss

W: Roh
WL: Geröstet unter Luft
WN: Geröstet unter N₂
WC: Geröstet unter CO₂
WM: Geröstet in der Mikrowelle

Erdnuss

E: Roh
EL: Geröstet unter Luft
EN: Geröstet unter N₂
EC: Geröstet unter CO₂
EM: Geröstet in der Mikrowelle

Pistazie

P: Roh
PL: Geröstet unter Luft
PN: Geröstet unter N₂
PC: Geröstet unter CO₂
PM: Geröstet in der Mikrowelle

1. Walnuss

Peak Report 110608.K21 08/06/12 06:41:28

keine relevanten Peaks

W

** Peak Report ** 110608.K17 08/06/12 03:38:50

WL

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
9	1	12.431	86437	1,4-DDH	0,01	0,21
12	1	16.687	33722	Megly	0,03	0,63
14	1	18.236	176067	Diacetyl	0,13	2,5

** Peak Report ** 110608.K04 08/06/11 17:45:17

WN

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
4	1	7.507	31560	3-DH	0,04	0,83
12	1	14.282	28133	Glyoxal	0,02	0,47
17	1	16.843	128357	Megly	0,12	2,4

** Peak Report ** 110608.K05 08/06/11 18:30:58

WC

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
4	1	8.776	17288	?		
12	1	15.618	14679	?		

** Peak Report ** 110608.K13 08/06/12 00:36:13

WM

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
13	1	15.16	16842			
17	1	17.528	43008	Megly	0,04	0,8

2. Erdnuss

Peak Report 110608.K18 08/06/12 04:24:29

keine relevanten Peaks E

** Peak Report ** 110608.K12 08/06/11 23:50:33 EL

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
10	1	12.441	224508	V 1,4-DDH	0,27	5,4
16	1	15.175	479639	1,4-DDP	0,58	11,5

** Peak Report ** 110608.K11 08/06/11 23:04:54 EN

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
8	1	12.483	96966	V 1,4-DDH	0,12	2,3
12	1	15.238	30237	1,4-DDP	0,04	0,7

** Peak Report ** **110608.K09** 08/06/11 21:33:35 EC

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
3	1	7.798	31532	3-DH	0,04	0,8
10	1	12.572	69135	V 1,4-DDH	0,08	1,7
14	1	15.372	24303	1,4-DDP	0,03	0,5

** Peak Report ** **110608.K08** 08/06/11 20:47:56 EM

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
4	1	7.796	40472	3-DH	0,05	1,1
11	1	12.599	119588	1,4-DDH	0,14	2,9
15	1	15.414	28200	1,4-DDP	0,03	0,7

3. Pistazie

** Peak Report ** 110608.K20 08/06/12 05:55:50

P

PKNO ChNO TIME AREA NAME

keine relevanten Peaks

** Peak Report ** 110608.K16 08/06/12 02:53:11

PL

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
5	1	12.297	416165	1,4-DDH	0,5	10,0
8	1	14.962	115605			
11	1	16.613	154421	MeGly	0,14	2,9

** Peak Report ** 110608.K03 08/06/11 16:59:38

PN

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
5	1	7.805	20699	3-DH	0,03	0,5
13	1	14.520	84602	Glyoxal	0,07	1,4
17	1	17.298	61279	MeGly	0,06	1,1

** Peak Report ** 110608.K07 08/06/11 20:02:17

PC

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
1	1	6.179	50817	1-DH	0,09	1,8
8	1	12.580	58672	1,4-DDH	0,06	1,6
14	1	15.432	65299	1,-DDP	0,08	1,6

** Peak Report ** 110608.K15 08/06/12 02:07:33

PM

PKNO	ChNO	TIME	AREA	NAME	mg/100mL	µg/g Nuss
3	1	6.020	26709			
10	1	15.026	72887			
13	1	17.208	180951	Megly	0,18	3,36

Anhang E

Sensorische Testsfragebögen und Messdaten

Anhang E1

Einfache beschreibende Prüfung

1. Fragebogen für die „Einfache beschreibende Prüfung“

Prüfgut: Geröstete Walnüsse bzw. Erdnüssen oder Pistazien

Datum:

Name des Prüfers:

Die Proben werden nach sensorische Eigenschaften (Aussehen, Geruch, Geschmack und Textur) bewertet. In Tabelle E1.a wurde für jede sensorische Eigenschaft 10 Beschreibung.

Bitte geben Sie jede Prüfprobe die entsprechende Merkmaleigenschaft von Merkmalbereich.

Ergänzende Beschreibung oder Bemerkungen dürfen angegeben werden.

Tab. E1.a: Beschreibung der sensorischen Merkmale.

Aussehen	Geruch	Geschmack	Textur
blaß dunkel fleckig matt hell stumpf ungleichmäßig harmonisch entfärbt verfärbt	alt aromatisch brandig erdig neutral nüssig Röstgeruch rauchig ranzig unauffällig	bitter verbrannt neutral harmonisch Röstgeschmack süßlich roh rauchig ranzig scharf	bißfest fein fest knackig hart ölig plastisch spröde trocken weich

Tab. E1.b: Formular der sensorischen Prüfung:

Prüfproben-Nr	Merkmal/Merkmalsbereich	Merkmalseigenschaften	Bemerkungen
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			

2. Ergebnisse der Sensorische Prüfung der Nussproben

Proben der Rösttemperatur 125 °C

Nüsse aller drei Sorten, die bei 125 °C geröstet wurden, zeigten nach 10 und 20 min Röstzeit keine klar definierbaren Veränderungen in Vergleich zu den unbehandelten Proben. Erst nach 30 min Röstzeit beginnt sich der typische Röstgeruch und -geschmack zu entwickeln und die Farbe wird dunkler. Die Proben behalten allerdings vornehmlich den Geschmack des Rohproduktes.

Proben der Rösttemperatur 145 °C

Bei einer Rösttemperatur von 145 °C für 5, 15 und 25 min zeigen die Walnuss- und Pistazienproben im Verhältnis zu den Erdnussproben deutlichere Veränderungen in Abhängigkeit zur Röstzeit.

Die Erdnussproben hatten nach allen drei Röstzeiten einen nur leichten Röstgeruch und -geschmack und zeigten auch nur geringe farbliche Veränderungen. Die Textur war bissfest.

Die Pistazienproben wurden vom Röstprozess bei dieser Temperatur stärker beeinflusst als die Erdnussproben. Nach 5 min Röstung war der Geschmack fruchtig mit schwachem Röstgeschmack. Der Röstgeruch war nur leicht wahrnehmbar, einige der Prüfpersonen stufte den Röstgeruch als unauffällig ein.

Nach einer Röstzeit von 15 min gab es einen großen Unterschied im Vergleich zu den nur 5 min gerösteten Proben. Der Geschmack wurde jetzt als rauchig, leicht bitter oder seifig beschrieben. Der Röstgeruch wurde allerdings als angenehm wahrgenommen. Die Textur wurde als fein empfunden. Mit einer auf 25 min erhöhten Röstzeit wurden die Geschmacksempfindungen ähnlich wie bei 15 min beurteilt, aber stärker wahrgenommen. Erste Eindrücke von verbrannten Nüssen traten auf. Der Röstgeruch wurde als alt, ranzig oder würzig eingestuft. Die Textur wurde immer noch als fein und die Farbe als hell eingestuft.

Die Walnussproben zeigten sich am empfindlichsten gegenüber den bei der Röstung ablaufenden Prozessen. Schon nach einer Röstzeit von 5 min wurde der Geschmack als ranzig wahrgenommen, der Röstgeruch aber als nussig empfunden. Die Textur war knackig und die Farbe war dunkler als die Originalprobe. Nach 15 min Röstung wurde der Geschmack als unangenehm, bitter oder ranzig wahrgenommen, während der Geruch ähnlich beurteilt wurde wie bei der Röstdauer von 5 min. Das Röstaroma

wurde als würzig klassifiziert. Die Textur wurde als hart/trocken beschrieben. Nach einer Erhöhung der Röstzeit auf 25 min konnte eine deutliche Verminderung der sensorischen Qualitäten durch die Prüfpersonen festgestellt werden. Die Farbe veränderte sich gegenüber der Röstzeit von 15 min nicht signifikant.

Die Ergebnisse der sensorischen Prüfung legen nahe, dass für Walnüsse bei einer Rösttemperatur von 145 °C die Röstzeit von 5 min nicht wesentlich überschritten werden sollte, da der Geschmack bei längeren Röstzeiten als unangenehm beschrieben wurde. Bei einer Röstzeit von 25 min kam hinzu, dass die Textur der Walnüsse sich negativ in Richtung trocken und hart veränderte.

Proben der Rösttemperatur 165 °C

Bei einer Temperatur von 165 °C wurden die Walnussproben bereits nach einer Röstzeit von 5 min als ranzig, bitter, unangenehm, leicht verbrannt und von dunkler Farbe klassifiziert. Die Textur der Walnussproben wurde von den Prüfpersonen als fest, der Geruch als alt beschrieben. Nach einer Röstzeit von 10 und 15 min wurde der Geruch dann als alt, seifig, rauchig, der Geschmack als seifig, leicht bitter, verbrannt beschrieben. Die Textur wurde für die höheren Röstzeiten als fest oder knackig beschrieben. Aus sensorischer Sicht muss die Rösttemperatur von 165 °C für die Walnussproben als nicht geeignet betrachtet werden.

Die Pistazienproben zeigten bei dieser Rösttemperatur und einer Röstdauer von 5 min einen sehr aromatischen Geschmack. Mit zunehmender Röstzeit auf 10 min wurde der Geschmack als leicht bitter, etwas alt wahrgenommen, nach einer Röstdauer von 15 min nahm dieser Sinneseindruck noch zu. Der Röstgeruch wurde bei 5 min Röstung als gut, teilweise als schwach beschrieben, die Textur wurde für diese Röstzeit allgemein als fein empfunden. Nach 10 min Röstzeit änderte sich der Geruch zu würzig, brandig, holzig, die Textur war weich. Nach einer Röstdauer von 15 min wurde der Röstgeruch als würzig bis verbrannt und die Textur als mürbe beschrieben. Die Ergebnisse der sensorischen Prüfung für die Pistazienproben zeigen, dass bei einer Rösttemperatur von 165 °C die Röstdauer im Bereich von 5 min liegen sollte, da die Geschmacksbeurteilung sich bei höheren Röstzeiten über bitter und alt zu verbrannt verändert.

Der Geschmack der Erdnussproben wurde bei 165 °C nach einer Röstdauer von 5 min als gut, süßlich oder angenehm beurteilt und ein leichter Röstgeruch

wahrgenommen. Die Textur wurde als fest, knackig beschrieben. Bei den Proben mit einer Röstzeit von 10 min war die geschmackliche und olfaktorische Beurteilung unverändert, die Textur wurde als bissfest beschrieben. Die Farbe war dem Röstprozess entsprechend dunkler als die rohe Probe.

15 min geröstete Erdnussproben zeigten einen würzigen, schwach rauchigen Geschmack, einen stark würzigen bis ranzigen Geruch und eine feste, knackige Textur. Bei dieser Röstdauer zeigen Erdnüsse aber auch schon erste Qualitätsverluste.

Proben der Rösttemperatur 185 °C

Die Röstung von Erdnussproben bei 185 °C ergab nach 5 min einen von den Prüfpersonen als sehr gut eingestuften Geschmack. Der Geruch wurde als lecker, süßlich beurteilt, die Farbe wurde als angenehm, dem Röstprozess angemessen angesehen. Schon nach 7 min wurde der Geschmack aber als ranzig, bitter und die Textur als trocken beschrieben. Bei einer Röstdauer von 9 min wurde der Geschmack der Proben als ungenießbar und der Geruch als verbrannt wahrgenommen. Die Farbe nach 7 und 9 min war zu dunkel.

Erdnussproben erhielten die beste sensorische Beurteilung bei einer Rösttemperatur von 185 °C und einer Röstzeit von 5 min.

Die Röstung der Pistazienproben bei 185 °C und 5 min Röstdauer wurden durch die Prüfpersonen gustatorisch als bitter, ranzig, olfaktorisch als leicht verbrannt, farblich als dunkel und von der Textur her als fein, weich beurteilt. Bei einer Röstdauer von 7 min wurde der Geschmack als sehr rauchig mit einem starken Röstgeruch und einer trockenen Textur klassifiziert. Nach 9 min wurde der Geschmack als ungenießbar, die Textur der Probe als weich beschrieben.

Die Röstung von Pistazien bei 185 °C führte bereits bei einer Röstdauer von nur 5 min zu einem mangelhaften sensorischen Ergebnis, eine Verlängerung der Röstdauer führt erwartungsgemäß zu noch schlechteren Ergebnissen.

Die Walnussproben zeigten bei einer Rösttemperatur von 185 °C schon bei der kurzen Röstdauer von 5 min einen verbrannt-ranzigen Geruch, einen ranzig-bitteren Geschmack und eine trockene Textur. Die Ergebnisse für die höheren Röstdauern waren entsprechend schlechter.

Proben der Rösttemperatur 195 °C

Eine Rösttemperatur von 195 °C resultierte bei allen eingesetzten Proben unabhängig von der Nusssorte schon nach 5 min in einem bitteren, verbrannten Geschmack und Geruch. Nach 7 und 9 min Röstdauer wurden die Proben als ungenießbar und verbrannt beurteilt.

Die für diese Versuchsreihe ausgewählten Prüfpersonen waren normale Verbraucher. Ihre Beurteilung zeigte daher eine größere Schwankungsbreite, erwies sich im Mittel aber als in sich schlüssig und konsistent.

Anhang E2

Hedonische Prüfung (Beliebtheitsprüfung)

1. Fragebogen für „Hedonische Prüfung“ (Beliebtheitsprüfung)

Prüfgut: Sensorische Eigenschaften von Walnüssen bzw. Erdnüssen oder Pistazien

Datum:

Name des Prüfers:

Sie erhalten 7 Proben (1, 2, 3, 4, 5, 6, und 7).

Bitte geben Sie jeder Probe eine Bewertungsnummer (von 1 bis 9) nach dieser Skala:

Note	Prädikat
9	gefällt außerordentlich
8	gefällt sehr
7	gefällt einigermaßen
6	gefällt geringfügig
5	weder gefällt noch missfällt
4	missfällt geringfügig
3	missfällt einigermaßen
2	missfällt sehr
1	missfällt außerordentlich

Probennummer	Aussehen	Geruch	Geschmack	Textur	Akzeptanz
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

2. Ergebnisse der Beliebtheitsprüfung von Nüssen

Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der erzielten Werte wurde mit dem PC-Programm ONEWAY ANOVA durchgeführt. Die jeweiligen Daten wurden mit Hilfe des LSD-Tests auf signifikante Unterschiede geprüft.

Die Ergebnisse sind als Mittelwerte mit den zugehörigen Standardabweichungen (ermittelt mit Microsoft Excel) dargestellt.

Ergebnisse der Beliebtheitsprüfung von Walnüssen

Tab. E2.a: Aussehen der Walnüsse.

Walnuss / Aussehen		
Roh	8 ± 0,22	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	8 ± 0,12	7,75 ± 0,22
Vakuumtrockenschrank	7 ± 0,41	7,25 ± 0,24
Probenröster (Luft)	4 ± 0,21	6 ± 0,16
Probenröster (N ₂)	3 ± 0,22	4 ± 0,14
Probenröster (CO ₂)	4 ± 0,20	4 ± 0,11
Mikrowelle	6,5 ± 0,11	6,5 ± 0,11
LSD (0.05)	0,83	0,83

Tab. E2.b: Geschmack der Walnüsse.

Walnuss / Geschmack		
Roh	$6 \pm 0,12$	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	$6,5 \pm 0,24$	$8 \pm 0,14$
Vakuumtrockenschrank	$5,5 \pm 0,22$	$6,75 \pm 0,21$
Probenröster (Luft)	$6,5 \pm 0,18$	$7 \pm 0,22$
Probenröster (N ₂)	$4,5 \pm 0,45$	$6,5 \pm 0,14$
Probenröster (CO ₂)	$3 \pm 0,29$	$4,25 \pm 0,11$
Mikrowelle	$7 \pm 0,21$	$7 \pm 0,21$
LSD (0.05)	0,83	0,83

Tab. E2.c: Textur der Walnüsse.

Walnuss / Textur		
Roh	$5,5 \pm 0,2$	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	$6 \pm 0,21$	$8 \pm 0,22$
Vakuumtrockenschrank	$5,5 \pm 0,12$	$6,5 \pm 0,21$
Probenröster (Luft)	$6 \pm 0,19$	$7,5 \pm 0,27$
Probenröster (N ₂)	$5 \pm 0,20$	$7 \pm 0,14$
Probenröster (CO ₂)	$4,5 \pm 0,12$	$5,25 \pm 0,22$
Mikrowelle	$7 \pm 0,27$	$7 \pm 0,27$
LSD (0.05)	0,83	0,83

Tab. E2.d: Akzeptanz der Walnüsse.

Walnuss / Akzeptanz		
Roh	6,5 ± 0,24	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	7 ± 0,22	7,75 ± 0,11
Vakuumtrockenschrank	6 ± 0,14	6,75 ± 0,22
Probenröster (Luft)	6 ± 0,21	7,5 ± 0,14
Probenröster (N ₂)	4,5 ± 0,42	6,5 ± 0,22
Probenröster (CO ₂)	3,75 ± 0,28	5,25 ± 0,70
Mikrowelle	7 ± 0,14	7 ± 0,14
LSD (0.05)	0,83	0,83

Ergebnisse der Beliebtheitsprüfung von Erdnüssen

Tab. E2.e: Aussehen der Erdnüsse.

Erdnuss / Aussehen			
Roh	6 ± 0,19		
Röstmethode	130 °C	150 °C	160 °C
Trockenschrank	6,25 ± 0,1	7,25 ± 0,21	8 ± 0,14
Vakuumtrockenschrank	6,5 ± 0,55	6,75 ± 0,22	7,5 ± 0,21
Probenröster (Luft)	6,5 ± 0,72	7,75 ± 0,12	6,25 ± 0,28
Probenröster (N ₂)	6,25 ± 0,24	7 ± 0,12	7,25 ± 0,55
Probenröster (CO ₂)	6,25 ± 0,21	6,75 ± 0,22	7,25 ± 0,21
Mikrowelle	6,25 ± 0,14	6,25 ± 0,14	6,25 ± 0,14
LSD (0.05)	0,7	0,7	0,83

Tab. E2.f: Geschmack der Erdnüsse.

Erdnuss / Geschmack			
Roh	$3 \pm 0,20$		
Röstmethode	130 °C	150 °C	160 °C
Trockenschrank	3 ± 12	$6,25 \pm 0, 20$	$8 \pm 0,22$
Vakuumentrockenschrank	$4,75 \pm 14$	$5,5 \pm 0, 12$	$8 \pm 0,51$
Probenröster (Luft)	$6 \pm 0,24$	$7,25 \pm 0,10$	$6,75 \pm 0,61$
Probenröster (N ₂)	$4,75 \pm 0,54$	$6,5 \pm 0,2$	$7 \pm 0,94$
Probenröster (CO ₂)	$4,5 \pm 0,25$	$4,75 \pm 0,28$	$7,25 \pm 0,24$
Mikrowelle	$7 \pm 0,17$	$7 \pm 0,17$	$7 \pm 0,17$
LSD (0.05)	0,7	0,7	0,83

Tab. E2.g: Textur der Erdnüsse.

Erdnuss / Textur			
Roh	$3 \pm 0,14$		
Röstmethode	130 °C	150 °C	160 °C
Trockenschrank	$3 \pm 0,22$	$6,25 \pm 0,12$	$7,75 \pm 0,24$
Vakuumentrockenschrank	$4,5 \pm 0,12$	$5,5 \pm 0,22$	$7,75 \pm 0,24$
Probenröster (Luft)	$4,75 \pm 0,11$	$7,25 \pm 0,56$	$8 \pm 0,24$
Probenröster (N ₂)	$3,75 \pm 0,24$	$6,25 \pm 0,54$	$7 \pm 0,24$
Probenröster (CO ₂)	$4 \pm 0,22$	$4,5 \pm 0,21$	$7,75 \pm 0,11$
Mikrowelle	$7,25 \pm 0,15$	$7,25 \pm 0,15$	$7,25 \pm 0,15$
LSD (0.05)	0,44	0,7	0,83

Tab. E2.h: Akzeptanz der Erdnüsse.

Erdnuss / Akzeptanz			
Roh	3 ± 0,28		
Röstmethode	130 °C	150 °C	160 °C
Trockenschrank	2,75 ± 0,40	7,25 ± 0,24	8 ± 0,52
Vakuumtrockenschrank	4,5 ± 0,19	5,77 ± 0,47	8 ± 0,22
Probenröster (Luft)	5 ± 0, 20	7,75 ± 0,54	7,5 ± 0,14
Probenröster (N ₂)	4,25 ± 0,44	5,75 ± 0,24	7 ± 0,16
Probenröster (CO ₂)	5 ± 0,74	5,25 ± 0,14	7,75 ± 0,40
Mikrowelle	7,25 ± 0,54	7,25 ± 0,54	7,25 ± 0,54
LSD (0.05)	0,63	0,83	0,83

Tab. E2.i: Sensorische Eigenschaften der unter industriellen Bedingungen gerösteten Erdnüsse.

Erdnuss	<i>Aussehen</i>	<i>Geschmack</i>	<i>Textur</i>	<i>Akzeptanz</i>
Roh	6 ± 0,19	3 ± 0,20	3 ± 0,14	3 ± 0,28
Öl-Röstung	7,75 ± 0,26	7 ± 0,14	7,25 ± 0,22	7,75 ± 0,24
Luft-Röstung	6,75 ± 0,24	5,25 ± 0,22	7,5 ± 0,14	6 ± 0,21
LSD (0.05)	0,87	0,87	0,87	0,87

Ergebnisse der Beliebtheitsprüfung von Pistazien

Tab. E2.j: Aussehen der Pistazien.

Pistazie / Aussehen		
Roh	8 ± 0,12	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	6,75 ± 0,24	7,5 ± 0,22
Vakuumtrockenschrank	7,25 ± 0,25	6,25 ± 0,11
Probenröster (Luft)	7,25 ± 0,14	5,25 ± 0,15
Probenröster (N ₂)	7 ± 0,21	6,5 ± 0,22
Probenröster (CO ₂)	7 ± 0,14	6,75 ± 0,17
Mikrowelle	6,75 ± 0,27	6,75 ± 0,27
LSD (0.05)	0,83	0,83

Tab. E2.k: Geschmack der Pistazien.

Pistazie / Geschmack		
Roh	5,5 ± 0,14	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	8 ± 0,22	7,75 ± 0,15
Vakuumtrockenschrank	7 ± 0,27	7,25 ± 0,24
Probenröster (Luft)	4 ± 0,21	6,25 ± 0,12
Probenröster (N ₂)	3 ± 0,11	7 ± 0,24
Probenröster (CO ₂)	4 ± 0,22	6,25 ± 0,14
Mikrowelle	6,5 ± 0,21	7,25 ± 0,21
LSD (0.05)	0,83	0,83

Tab. E2.I: Textur der Pistazien.

Pistazie / Textur		
Roh	$5 \pm 0,22$	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	$6,5 \pm 0,22$	$7,75 \pm 0,12$
Vakuumtrockenschrank	$7 \pm 0,24$	$7,5 \pm 0,11$
Probenröster (Luft)	$5,5 \pm 0,21$	$6,5 \pm 0,16$
Probenröster (N ₂)	$4,75 \pm 0,21$	$7,25 \pm 0,14$
Probenröster (CO ₂)	$5,25 \pm 0,24$	$6,75 \pm 0,22$
Mikrowelle	$7,5 \pm 0,11$	$7 \pm 0,11$
LSD (0.05)	0,83	0,83

Tab. E2.m: Akzeptanz der Pistazien.

Pistazie / Akzeptanz		
Roh	$5,5 \pm 0,14$	
Röstmethode	130 °C	150 °C
Trockenschrank	$6,5 \pm 0,11$	$7,75 \pm 0,22$
Vakuumtrockenschrank	$7 \pm 0,26$	$7,5 \pm 0,28$
Probenröster (Luft)	$6,25 \pm 0,17$	$6,5 \pm 0,20$
Probenröster (N ₂)	$5 \pm 0,54$	$7,25 \pm 0,22$
Probenröster (CO ₂)	$5,25 \pm 0,14$	$6,75 \pm 0,11$
Mikrowelle	$7 \pm 0,14$	$7 \pm 0,14$
LSD (0.05)	0,83	0,83