Zur Gesamtfettbestimmung in Lebensmitteln

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Högl, O.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **35 (1944)**

Heft 6

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983563

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

ZUR GESAMTFETTBESTIMMUNG IN LEBENSMITTELN

Von Dr. *Th. von Fellenberg*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. O. Högl)

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Fettbestimmung je nach der angewendeten Methode sehr verschiedene Resultate geben kann. In einzelnen Fällen liegt dies ohne weiteres auf der Hand. Dass beispielsweise die Fettbestimmung in Brot bei der gewöhnlichen Ätherextraktionsmethode niedrigere Werte liefert als nach dem Aufschluss mit Salzsäure, rührt vor allem daher, dass der beim Backen koagulierende Kleber und die gequollene Stärke den Austausch des reinen und des mit Fett beladenen Lösungsmittels ausserordentlich hemmen. Es ist auch klar, dass die Extraktion sehr erschwert werden muss, wenn die fetthaltigen Zellen des Untersuchungsmaterials wegen ungenügend feiner Mahlung nicht offen daliegen.

Juckenack[1]) hat schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts festgestellt, dass aus Eierteigwaren durch Äther nur das freie Lezithin herausgelöst wird, während man durch längeres Erhitzen mit Alkohol das an Vitellin gebundene Lezithin abspalten und in Lösung bringen kann. Auf diese Arbeit *Juckenacks* gründete *Arragon*[2]) sein Verfahren der Lezithinphosphorsäurebestimmung in Teigwaren, welches in das schweizerische Lebensmittelbuch übergegangen ist.

Grossfeld[3]) stellte fest, dass bei Gebäcken eine Extraktion mit Alkohol-Benzol höhere und richtigere Werte gibt als die Ätherextraktion, indem eine Bindung des Fettes an die Gebäckkolloide durch den Alkohol zerlegt wird, ähnlich wie die Bindung des Lezithins an Vitellin im Eidotter durch Alkohol gespalten wird. *Terrier*[4]) hat beobachtet, dass ein kurzes vorgängiges Erhitzen mit Alkohol die Fettausbeute beträchtlich steigern kann. *Grossfeld* und *Schroeder*[5]) beobachteten bei weiterer Verfolgung der Benzol-Alkoholextraktion, dass dieses Verfahren in denjenigen Fällen nicht geeignet ist, wo das Fett so eingeschlossen ist, dass das Lösungsmittel bei der Extraktion das Fett nicht berührt, wie bei manchen fettarmen Zuckerwaren. Es zeigte sich bei der Untersuchung von Voll-

eipulver, dass eine Aufspaltung der Phosphatide in dem mit Alkohol-Benzol erhaltenen Rohfett durch 10 Minuten langes Kochen mit 10—38%iger Salzsäure erfolgen kann. *Grossfeld* und *Hess*[6]) berechneten aus der Menge der durch Hydrolyse mit Salzsäure entstehenden freien Fettsäuren die hierbei gespaltenen Phosphatide.

Reichert[7]) stellte ebenfalls fest, dass bei Hefe durch Kochen mit Alkohol bedeutend höhere Fettmengen erhalten werden als bei der Ätherextraktion und dass ein Teil der Lipoide, und zwar die Phosphatide, an Eiweiss gebunden ist und durch Erhitzen mit 95%igem Äthyl- oder Methylalkohol abgespalten wird.

Wir sehen aus diesen Angaben, dass in allen Fällen, wo gebundenes Lezithin vorhanden ist, sich die gesamten Lipoide nicht durch Ätherextraktion ausziehen lassen. Wenn man unter Fett die Summe der Glyceride, Phosphatide, Sterine und eventuelle weitere unverseifbare Bestandteile verstehen will, so ist der Ätherextrakt nicht identisch mit Fett. Man sollte daher, wo einfach mit Äther ausgezogen wird, den Ausdruck Ätherextrakt und nicht den Ausdruck Fett brauchen, es sei denn, dass im gegebenen Fall beide Werte gleich seien.

Ich habe kürzlich[8]) Trockeneiuntersuchungen ausgeführt und war anfänglich erstaunt über das grosse Defizit, welches nach Addition von Wasser, Protein und Ätherextrakt auftrat. Dieses Defizit erklärte sich dann ohne weiteres nach den vorhin zitierten Arbeiten aus dem gebundenen Lezithin.

Massgebend war mir zunächst die Arbeit von *Reichert* über Trockenhefe. Allerdings liess sich bei Trockenei nicht gut in genau gleicher Weise arbeiten. Es traten dabei gewisse Misstände, vor allem ein starkes Stossen ein. Ich wich auch von vorneherein in bezug auf die Ätherextraktion bewusst von *Reichert* ab. Er kocht 1 g Hefe mit 20 cm³ 95%igem Methylalkohol 1 Stunde am Rückflusskühler, dampft den CH_3OH ab, trocknet den Rückstand bei 95°, extrahiert 12 Stunden im Soxhletapparat mit Äther, erhitzt ein zweitesmal 1 Stunde mit Methylalkohol und extrahiert nochmals 12 Stunden mit Äther. Nach meinen Beobachtungen lässt sich das einmal abgespaltene Lezithin wenigstens bei Trockenei viel leichter herauslösen, als man nach dieser Vorschrift meinen könnte. Ich versuchte überhaupt, ob die Methode nicht bei Trockenei und einigen andern Materialien, die uns gerade interessierten, vereinfacht werden könnte. Im folgenden mögen meine Versuche kurz mitgeteilt werden.

Experimentelles

Fettbestimmung in Trockenei

1. Da *Terrier* ein 5 Minuten langes Erhitzen mit Alkohol vorschreibt, *Reichert* ein einstündiges Erhitzen mit Äthyl- oder besser Methylalkohol, kochte ich zunächst je 0,5 g Trockenei verschieden lang mit je 10 cm³ CH_3OH. Der CH_3OH wurde dann unter energischem Umschütteln im Wasserbad abdestilliert, wobei die nur 5 Minuten lang erhitzte Probe äusserst stark, die 15 Minuten

lang erhitzte mässig und die übrigen Proben nicht mehr spritzten. Man trocknete nun den Kolben 15 Minuten bei 105° und extrahierte ihn 6mal mit Äther unter einfachem Aufkochen, Abgiessen und Zentrifugieren. Man erhielt dabei folgende Resultate, wobei zum Vergleich der Extraktionswert der nicht mit CH_3OH erhitzten, sondern nur kalt mit Äther extrahierten Probe gegeben wird.

Erhitzungszeit in Min.	0	5	15	30	60	90
% Fett	36,95	37,70	41,48	40,00	41,06	38,78

Die Werte sind unregelmässig. Man sieht aber doch, dass hier bereits nach 15 Minuten langem Kochen ein Maximum abgespalten ist. Wie wir noch sehen werden, entspricht dieses Maximum aber noch längst nicht dem eigentlichen Lipoidgehalt des Trockeneis. Weshalb die Werte dann wieder abnehmen, worauf speziell die starke Abnahme nach 90 Minuten langem Erhitzen beruht, ist nicht recht klar. Man hat aber den Eindruck, dass das gebundene Lezithin in unserm Fall derart von Fett eingehüllt ist, dass der Methylalkohol nicht genügend daran herankommen kann. Darauf beruht es offenbar, dass ein noch so langes Erhitzen nicht weiter wirkt.

2. Bei dem nächsten Versuch ging man so vor, dass eine Probe von 1 g Trockenei zunächst durch Perkolation mit Äther von ihrem Fett und freien Lezithin befreit und darauf erst 4 mal hintereinander je 15 Minuten mit 10 cm^3 Methylalkohol am Rückflusskühler erhitzt wurde. Nach jedem Erhitzen kochte man den CH_3OH im Wasserbad ab, trocknete den Rückstand 15 Minuten bei 105° und extrahierte ihn wie beim vorhergehenden Versuch 4—6 mal mit Äther. Man fand:

	1.	2.	3.	4.	5.
Erhitzung:	direkt extr.	15 Min.	2×15 Min.	3×15 Min.	4×15 Min.
% Fett	36,95	5,50	2,65	1,20	0,30
Summe	—	41,45	45,10	46,30	46,60

Der Wert ist hier von 41,5 % beim vorigen Versuch auf 46,6 % gestiegen. Man sieht, dass gemäss der Vorschrift *Reicherts* auch hier ein langes Erhitzen mit Methylalkohol notwendig ist, um das Maximum an Lipoiden herauszuholen. Man sieht aber auch, dass dieses Erhitzen erst dann wirksam ist, wenn das freie Fett zunächst entfernt ist.

3. Beim nächsten Versuch wird das vorextrahierte Trockenei zweimal 1 Stunde mit CH_3OH gekocht. Im übrigen wird gleich gearbeitet wie bei Versuch 2. Man findet:

	1.	2.	3.
Erhitzen:	direkt extr.	1 Std.	2 Std.
% Fett:	36,76	8,00	1,66
	—	44,76	46,42

Der Gesamtwert, aber auch schon der Kaltextraktionswert ist hier etwas niedriger als bei Versuch Nr. 2, was auf mangelhafte Mischung des Trockeneis zurückgeführt werden dürfte. Die Fetterhöhung durch die CH_3OH-Behandlung ist mit 9,66 gegenüber 9,65 % genau gleich wie vorher.

Während bei Versuch 2 nach einstündigem Erhitzen bereits das Maximum erreicht war — ein 5. Erhitzen hätte kaum noch mehr als Spuren Fett ergeben —, fehlen bei Versuch 3 nach 1 Stunde noch 1,66 %. Die bessere Wirkung bei Versuch 2 ist nun offenbar einfach darauf zurückzuführen, dass nach jeder Viertelstunde das wieder frei gewordene Fett entfernt worden ist, womit sich auch die starke Überlegenheit des 2. Versuchs gegenüber dem 1. erklärt.

Bei den 3 Fraktionen des Versuches 3 wurde nun die Lezithin-Phosphorsäure bestimmt. Man fand nach der Methode von *Dusserre* und *Chavan*[9]):

	cm^3 0,1 n-NaOH	mg P_2O_5	% P_2O_5	in % des Ganzen
1. Fraktion	10,00	2,95	0,295	38,7
2. Fraktion	13,38	3,94	4,91	61,3
3. Fraktion	2,51	0,74	4,48	

Es sind 38,7% des Lezithins in freier Form in der 1. Fraktion enthalten, während 61,3 % gebunden gewesen sind. Der Prozentgehalt der 2. und 3. Fraktion an P_2O_5 ist annähernd derselbe und macht ungefähr halb soviel aus wie derjenige von Lezithin. Für Eierlezithin würden sich nach der Formel $C_{42}H_{78}NPO_9$ 9,21 % P_2O_5 berechnen. Man hat den Eindruck, dass ausser Lezithin noch ein anderer Lipoidbestandteil in ungefähr gleicher Grössenordnung abgespalten wird. *Reichert* fand bei seinen Versuchen mit Trockenhefe in Alkoholauszug äquivalente Mengen N und P, was dafür spricht, dass keine andern stickstoffhaltigen Bestandteile ausser Lezithin darin enthalten sind; hingegen war auch bei ihm der Phosphorgehalt um etwa 20 % niedriger, als wenn alles Extrahierte nur Lezithin gewesen wäre.

4. Bei dem nächsten Versuch wurden 0,5 g Trockenei zunächst 2 mal je 30 Minuten mit 95%igem Äthylalkohol extrahiert und zwar in einem Extraktionsapparat nach *Besson*[10]) in einem kleinen, zu 60° Trichteröffnung gefalteten Filter, da eine Extraktionshülse bei dieser kleinen Materialmenge nicht praktisch gewesen wäre. Nach der Extraktion wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand 10 Minuten bei 105° getrocknet, um die letzten Reste Alkohol zu entfernen und nun wiederholt mit Äther aufgenommen, wobei eine kleine Menge Unlösliches durch Zentrifugieren entfernt wurde. Man fand:

1. Extraktion, Fett	47,90 %
2. Extraktion, Fett	0,10 %
Summe	48,00 %

Unter diesen Umständen, also bei ständiger Entfernung des freigewordenen Lezithins, genügen schon 30 Minuten Extraktionszeit, um das gesamte Lezithin abzuspalten und herauszulösen. In einem Soxhletapparat wäre dieses Resultat wohl nicht zu erreichen gewesen; der Apparat von *Besson* arbeitet bedeutend rascher und wirkt kontinuierlich. Zudem befindet sich das Extraktionsgut im heissen Dampf.

Das Ergebnis ist bei diesem Versuch um etwa 1,5 % höher als bei dem 2. und 3. Versuch. Die Gesamtanalyse des Trockeneis ist folgende, wobei der Wert für die Kohlenhydrate schätzungsweise nach *J. König* eingesetzt ist.

Analyse von Trockenei

		%	
Wasser		5,17	
Asche		1,66	davon 1,27 % P_2O_5
Kohlenhydrate		2,66	
Protein		43,14	
Ätherextrakt	36,95		
Gebundenes Lezithin (und Fett)	11,05		
Gesamtfett		48,00	davon 0,91 % P_2O_5
		100,63	

Die Summe ist etwas zu hoch, weil die Phosphorsäure und der Stickstoff des Lezithins doppelt gerechnet sind, die Phosphorsäure in der Asche und im Fett, das Lezithin im Protein und im Fett. Wir müssen somit die 0,91 % P_2O_5 der Lezithinphosphorsäure und die äquivalente Menge Stickstoff, d. i. 0,017 % als Protein = 1,02 % von der Summe subtrahieren und erhalten dann als wirkliche Summe 99,61 %, einen Wert, der zeigt, dass nun wirklich das gesamte Fett extrahiert worden ist.

Weizenkeime

Ich verwendete hier wieder verschiedene Verfahren, u. a. auch das Salzsäureverfahren des Lebensmittelbuches. Nach *Grossfeld* und nach *Reichert* muss der Salzsäureaufschluss zu niedrige Werte geben, weil das Lezithin durch die Säure gespalten wird. Es entstehen dabei 35 % wasserlösliche Bestandteile, die verloren gehen, Glycerin, Phosphorsäure, Cholin, Amino-Äthylalkohol. Nun spricht allerdings *Reichert* von einem Erhitzen mit 10%iger (2,9n-)Salzsäure, während nach dem Lebensmittelbuch 5 Minuten lang mit n-HCl gekocht wird. Ich füge gleich bei, dass ich das Becherglas nach dem Kochen noch 15 Minuten auf ein siedendes Wasserbad stelle, um das Filtrieren zu erleichtern. Wie weit bei dieser viel mildern Behandlung das Lezithin angegriffen wird, musste noch festgestellt werden.

Unser mildes Salzsäureverfahren ist nun eigentlich in erster Linie für Brot und allenfalls für Mehl in Aussicht genommen, also für sehr fettarme Materia-

lien. Es ist nicht gesagt, dass es sich für beliebige fettreiche Materialien ebenfalls eignet. Es könnte sein, dass dann der Gehalt an Rohfaser nicht mehr genügt, das Fett bei der Filtration zurückzuhalten. Es ist ferner möglich, dass bei hohen Lezithingehalten eine vollständige oder doch weitgehende Zerstörung des Lezithins direkt Vorbedingung zum Gelingen der Bestimmung ist; denn Lezithin ist ja nicht nur lipoidlöslich, sondern auch kolloidal wasserlöslich. Es besteht somit die Gefahr, dass es schon aus diesem Grunde, ganz abgesehen von dem Rohfasergehalt des Materials, bei der Filtration in die wässrige Phase geht. Wir stossen also bei dem Salzsäureverfahren theoretisch auf gewisse Schwierigkeiten, welche bei den nachfolgenden Versuchen nicht ausser acht gelassen werden dürfen.

Es wurden folgende Versuche gemacht:

1. 5 g Weizenkeime werden 30 Minuten im Bessonapparat mit Äther extrahiert. Man erhielt 13,17 % Ätherauszug.

Das extrahierte Material wird nun mit 50 cm³ HCl(1+9) 5 Minuten leicht gekocht und weitere 15 Minuten auf einem siedenden Wasserbad erhitzt und durch eine Siebplatte mit etwas aufgeschwemmtem Filtrierpapier filtriert. Das Filtrat ist braun, aber vollständig klar. Es sind keine Anzeichen vorhanden, dass Fett durch das Filter gegangen wäre. Man wäscht den Rückstand mit HCl aus, verreibt ihn zur Trocknung mit dem doppelten Volumen wasserfreien Natriumsulfats und extrahiert im Bessonapparat zweimal 30 Minuten mit Äther, wobei das zweitemal nur noch 0,01 % Rückstand erhalten wird.

Man findet 0,38 % oder unter Zuzählung des direkt Extrahierten 13,55 % Fett.

2. Man erhitzt die Weizenkeime diesmal ohne Vorextraktion direkt mit Salzsäure (1+9) und filtriert wie angegeben. Das Filtrat ist diesmal leicht trüb, auch beim Erhitzen opalesziert es noch. Man sucht das allfällig darin vorhandene Fett im Scheidetrichter mit Äther zu extrahieren und erhält dabei eine hartnäckige Emulsion, die trotz Zusatz von Kochsalz und Stehenlassen bis am nächsten Tag erst durch mässigen Alkoholzusatz beseitigt werden kann. Man erhält:

Extraktion des Filters mit Äther	13,18
Extraktion des Filtrats mit Äther	0,65
Gesamtausbeute	13,83 % Fett

3. Man erhitzt die Keime zweimal je 30 Minuten im Bessonapparat mit Methylalkohol, kocht jedesmal das Lösungsmittel ab und extrahiert den getrockneten Rückstand mit Äther. Man findet:

1. Methylalkoholextraktion	14,37
2. Methylalkoholextraktion	0,73
Summe	15,10 % Fett

Die Ausbeute beträgt hier 1,3—1,5 % mehr als bei der Salzsäurebehandlung, wodurch bestätigt wird, dass durch die Salzsäure Lezithin zerstört worden ist. Das geht auch aus dem Phosphorgehalt des erhaltenen Fettes hervor. Man erhielt bei

	% P_2O_5		% Lezithin
Versuch 1	0,035	entsprechend	0,381
Versuch 2	0,045	»	0,490
Versuch 3	0,104	»	1,134

Die Differenzen im Phosphorsäuregehalt entsprechen Differenzen von 0,753 % Lezithin zwischen dem 1. und 3. und 0,644 % Lezithin zwischen dem 2. und dem 3. Versuch. Wenn davon 35 % nach *Reichert* in Lösung gegangen sind, so betragen die daherrührenden Gewichtsdifferenzen 0,265 % zwischen dem 1. und 3. und 0,225 zwischen dem 2. und 3. Versuch. Die tatsächlichen Differenzen sind 1,55 und 1,27 %, also bedeutend höher.

Weizen

Das Material wurde in einer Handmühle fein gemahlen. Eine Vorextraktion vor der Salzsäurebehandlung wurde angesichts des niedrigen zu erwartenden Fettgehaltes nicht vorgenommen. Nach allen frühern Erfahrungen kommt es bei Mehl nicht vor, dass Lezithin oder Fett durch das Filter geht. Allerdings werden die Filtrate während der Filtration durch die Abkühlung trüb; sie klären sich aber beim Erwärmen wieder, die Trübungen rühren nicht von durchgegangenem Fett her. Man führte folgende Versuche aus:

1. Verkochen von 10 g Weizen mit 100 cm^3 HCl (1+9). Man erhält bei 3 Versuchen mit etwas modifizierter Arbeitsweise 2,225, 2,220 und 2,265, im Mittel 2,24 % Fett.

2. Extraktion mit Äthylalkohol im Bessonapparat, zweimal je 30 Minuten, Ausäthern des Abdampfrückstandes, ferner Ätherextraktion des mit Alkohol ausgezogenen und getrockneten Materials. Man findet:

1. Alkoholextraktion	1,588
2. Alkoholextraktion	0,152
Ätherextraktion	0,080
Summe	1,82 % Fett

3. Extraktion mit Methylalkohol. Da die Ausbeute beim 2. Versuch offenbar zu niedrig ausgefallen ist, ändert man das Vorgehen, indem man das Mehl 2mal mit der 40 fachen Menge Methylalkohol 30 Minuten am Rückfluss kocht, die Lösungen abgiesst, abdampft und den gliadinhaltigen Rückstand ausäthert. Auf die Methylalkoholextraktionen folgt nach dem Trocknen des ausgezogenen Materials noch eine gründliche Ätherextraktion.

Man findet zusammen 2,06 % Fett.

Die Phosphorsäuregehalte betragen bei den 3 Versuchen:

	% P_2O_5
1. HCl-Verfahren	0,015
2. Äthylalkoholextraktion	0,021
3. Methylalkoholextraktion	0,025

Obschon bei der Salzsäurebehandlung theoretisch mit einem gewissen Fehler gerechnet werden muss, ist die Ausbeute doch erheblich höher als bei den beiden Alkoholextraktionen. Sie ist bei der Extraktion im Bessonapparat (Versuch 2) niedriger als bei dem direkten Kochen mit Alkohol. Ob Methyl- oder Äthylalkohol verwendet wird, dürfte dabei nicht von Bedeutung sein.

Man wird nun annehmen müssen, dass die Minderwerte bei dem 2. und 3. Versuch mit der ungenügenden Vermahlung des Weizens in der Handmühle zusammenhängen. Falls die Kleiepartikelchen nicht genügend fein zerteilt und die Zellen nicht geöffnet sind, ist eine vollständige Extraktion nicht gewährleistet, während die Salzsäurebehandlung durch Auflösen der Stärke und des Klebers die Bedingungen zu einem Freilegen des Fettes schafft.

Man könnte nun allerdings noch den Einwand machen, die Salzsäurebehandlung liefere zu hohe Resultate. Es ist bekannt, dass das nach dieser Behandlung extrahierte Fett stets etwas dunkler ist als direkt extrahiertes Fett. Es könnte sein, dass aus Proteinen oder aus Stärke mittels der Salzsäurebehandlung gewisse ätherlösliche Stoffe entstehen könnten, welche Fett vortäuschen. Man wird da vielleicht in erster Linie an Furfurol oder seine Derivate denken können. Um dies nachzuprüfen, wurden einige Modellversuche mit Stärke, Saccharose, Kleber und mit Kleie als furfurollieferndem Material vorgenommen.

Modellversuch mit Kartoffelstärke

10 g Kartoffelstärke werden mit 100 cm³ HCl (1+9) nach Vorschrift verarbeitet und zwar unter Zusatz von aufgeschwemmtem Filtrierpapier. Man erhielt ein farbloses Filtrat. Es wurde durch Ätherextraktion des getrockneten Filters eine winzige Menge eines hellgelben Öls erhalten. Sie machte 0,0037 g, also 0,037 % aus.

Den Eigenschaften nach schien es sich wirklich um ein Öl und nicht um ein ätherlösliches Derivat der Stärke zu handeln; aber auch im letztern Fall wäre die Menge zu niedrig, um das Resultat der Fettbestimmung erheblich zu beeinflussen.

Modellversuch mit Saccharose

Saccharose kommt ja im Getreide nur in ganz geringer Menge vor; hingegen enthält Roggen ein Trifructosan, welches allenfalls in Betracht fallen könnte. Wenn wir Saccharose verarbeiteten, war es uns nicht um den Glucoseanteil zu tun, der ebensowenig verändert wird wie die Stärke, sondern um die viel säureempfindlichere Fructose.

2 g Saccharose, entsprechend einem Gehalt von 10 % Fructose bei Verwendung von 10 g Material, wurden wiederum mit 100 cm³ Salzsäure verkocht.

Durch Extraktion des getrockneten Papierbreis mit Äther erhielt man 1,2 mg Rückstand, was 0,06 % der Saccahrose ausmacht.

Um zu prüfen, ob das gelbe Filtrat ätherlösliche Bestandteile enthalte, wurde dieses mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der braune Rückstand, der 8,0 mg betrug, löste sich nicht mehr vollständig in Äther. Der ätherlösliche Anteil betrug 0,4 %, der ätherunlösliche 0,27 % der Saccharose. Nach dem Trocknen bei 105° waren beide Rückstände tiefbraunschwarz und lösten sich nun weder in Äther, noch in Öl.

Aus der Saccharose bilden sich also tatsächlich bei der Salzsäurebehandlung geringe Mengen ätherlöslicher Stoffe, die aber im Filtrat sind und auch, falls sie in den Niederschlag gelangten, das Resultat nicht wesentlich beeinflussen würden und die durch Umlösen nach dem Trocknen abgetrennt werden könnten.

Modellversuche mit Saccharose und Astrafett

Es war nun möglich, dass die aus Saccharose entstandenen braunen ätherlöslichen Stoffe bei Gegenwart von Fett sich in diesem lösen und somit nicht in das Filtrat gehen könnten. Man prüfte dies nach durch Verarbeitung von 2 g Saccharose und 0,5 g Astrafett. Die Fettmenge war nun hier allerdings so gross, dass sie nicht vollständig auf dem Filter zurückgehalten wurde. Man konstatierte aber, dass das durch Ätherextraktion aus dem getrockneten Filter erhaltene Fett nicht etwa dunkel gefärbt war. Es hatte einen leichten Stich ins Gelbliche. Wesentliche Mengen störender Körper waren somit unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht in das Fett gelangt.

Modellversuch mit Kleber

Es wurden 2 g Kleber mit 100 cm³ HCl (1 + 9) in gewohnter Weise verkocht. Man erhielt 0,75 % anscheinend reines, hellgelbes Öl.

Dunkel gefärbte Stoffe waren somit aus dem Kleber nicht entstanden. Das Filtrat war auch hellgelb gefärbt. Das gefundene Fett muss tatsächlich im Kleber vorhanden gewesen sein. Es sind also keine Anzeichen vorhanden, dass die Anwesenheit von Kleber das Resultat der Fettbestimmung nach dem Salzsäureverfahren erhöhen würde.

Modellversuch mit vorextrahierter Kleie

2,5 g Kleie wurden im Bessonapparat 1 Stunde mit Äther ausgezogen. Man fand 3,06 % Ätherextrakt.

Man extrahierte nun eine weitere Stunde im Bessonapparat mit 95%igem Äthylalkohol und fand durch Ätherextraktion des alkoholischen Rückstandes noch 0,92 % Fett.

Die extrahierte Kleie ist ein äusserst pentosanreiches Material. Falls Furfurolbildung zur Verunreinigung des Fettes beitragen sollte, müsste sie hier auftreten. Man verkochte die extrahierte Kleie in gewohnter Weise mit 100 cm^3 HCl und fand 1,12 % fast farbloses Fett, welches nicht den Eindruck erweckte, irgendwie verunreinigt zu sein. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass nach unsrer vorsichtigen Salzsäurebehandlung aus Pentosanen keine störenden Stoffe in das Fett gelangen.

Störungen liessen sich also nur von Fructoseresten feststellen, und auch da in nur sehr geringem, nicht in Betracht fallendem Mass.

Bei unsrer Kleie haben wir im ganzen 5,10 % Fett gefunden, davon sind 1,12 % weder durch die Äther-, noch durch die Alkoholextraktion, sondern erst durch die Salzsäurebehandlung erhalten worden. Wir haben hier denselben Fall wie bei dem selbstgemahlenen Weizen, dass eine quantitative Ausbeute erst erhalten wird, wenn die Zellen durch die Salzsäurebehandlung freigelegt sind.

Interessant ist die Vergleichung des Fettes und der Lezithinphosphorsäure bei dem Ätherextrakt und dem Alkoholextrakt der Kleie. Man fand:

	% Fett	% P_2O_5 der Kleie	% P_2O_5 des Fettes
1. Ätherextrakt	3,06	0,003	0,01
2. Alkoholextrakt	0,92	0,014	1,52

Direkte Salzsäurebehandlung der Kleie

2,5 g Kleie wurden nun direkt mit Salzsäure verkocht. Man fand diesmal nur 4,59 % Fett, also 1/10 weniger als bei der successiven Behandlung. Der Phosphorsäuregehalt des Fettes beträgt 0,0009 % der Kleie oder 0,019 % des Fettes. Wir haben hier wiederum eine starke Zerstörung der Lezithinphosphorsäure und damit eine Herabsetzung des Fettgehaltes.

Aus unsern Versuchen geht hervor, dass bei Materialien, bei welchen Fett in Zellen eingeschlossen ist, eine Salzsäurebehandlung unerlässlich ist, dass aber dieser Behandlung eine Alkoholbehandlung, am besten sogar eine Äther- und darauf eine Alkoholbehandlung vorauszugehen hat, damit sich die schädigende Wirkung der Salzsäure auf das Lezithin nur noch auf den geringen Anteil erstreckt, der nach diesen beiden Vorextraktionen noch vorhanden ist.

Das beste Verfahren der Fettbestimmung in Mahlprodukten besteht demnach darin, hintereinander eine Ätherextraktion, eine Methyl- oder auch Äthylalkoholextraktion und schliesslich einen Salzsäureaufschluss vorzunehmen. Der Verlust durch Zerstörung von Lezithin tritt dann nur bei dem kleinen Rest ein, der durch den Salzsäureaufschluss noch gewonnen wird und macht sehr wenig mehr aus. Man könnte aber auch hier noch eine Korrektur nach *Grossfeld* (l. c.) vornehmen durch Titration des Fettes und Berechnung des zerstörten Lezithins aus dem Fettsäuregehalt, da das Lezithin bei der Spaltung in Stearinsäure übergeht.

Wenn wir für Lezithin die Formel von *Diakonow*[11]) $C_{44}H_{90}O_9NP$ annehmen, wobei es aus 2 Molekülen Stearinsäure, 1 Molekül Cholin, 1 Molekül Phosphorsäure und 1 Molekül Glycerin besteht, so tritt bei der Hydrolyse als einzige ätherlösliche Komponente Stearinsäure auf, und zwar in einer Ausbeute von 70,4 %. Die fehlenden 29,6 % liessen sich aus dem Säuregrad des nach dem Salzsäureverfahren erhaltenen Fettes berechnen, aber nur, wenn eine Extraktion mit Äther oder Methylalkohol vorausgegangen wäre. Wendet man den Salzsäureaufschluss allein an, so kann das Resultat natürlich durch allfällig bereits im Fett vorhandene Fettsäuren beeinflusst werden.

Das soeben skizzierte Verfahren der Fettbestimmung ist natürlich für die Praxis viel zu umständlich. Bei dem nicht sehr hohen Lezithingehalt des Backmehls dürfte das Salzsäureverfahren allein in der Regel genügen, wenn nicht ganz besondere Fragestellungen vorliegen.

Enthält Backmehl wesentliche Mengen unverdauliches Fett?

Die Oberfläche mancher Pflanzenteile enthält eine Wachsschicht, die zusammen mit dem Fett ausgezogen wird, physiologisch aber nicht als Fett zu bewerten ist. Da das gegenwärtige Backmehl eine ziemliche Menge Kleie enthält, wollte ich mir Rechenschaft geben über seinen Anteil an Unverseifbarem. Sollte dieser unverhältnismässig hoch sein, so würde es sich empfehlen, das Unverseifbare abzuziehen, falls die Analysenzahlen zur Berechnung des Nährwertes unserer Nahrung mitverwendet werden.

Es wurden 25 g Backmehl mit Äther, darauf mit Methylalkohol extrahiert und schliesslich mit Salzsäure aufgeschlossen. Man fand:

	im Äther-extrakt	im Methyl-alkoholextrakt	im HCl-Aufschluss	Summe
% Fett	2,49	0,37	0,18	3,04
% Unverseifbares	0,11	0,0090	0,0037	
% Unverseifbares auf das Fett berechnet	4,41	2,43	2,08	
% Lezithin - P_2O_5	0,0016	0,0046	0,0014	
% Lezithin - P_2O_5 auf das Fett berechnet	0,066	1,24	0,077	

Der Gehalt an Unverseifbarem ist im Ätherextrakt mit 4,4 % bereits etwas hoch, aber nicht derart, dass sich seine Berücksichtigung notwendig machen würde. Im Methylalkoholextrakt und im Salzsäureaufschluss beträgt er nur etwa 2 %.

Die Lezithin-Phosphorsäure ist wiederum hauptsächlich im Methylalkoholauszug enthalten.

Schliesslich sei die Methode der Fettbestimmung im Salzsäureaufschluss noch kurz wiedergegeben. Ich habe an der Methode des Lebensmittelbuches einige Änderungen vorgenommen, welche die Bestimmung vereinfachen. Es wird etwas länger erhitzt und das Auswaschen des Filters wird nicht mehr mit Kochsalzlösung, sondern mit Salzsäure vorgenommen. Es tut nichts, wenn der Rückstand auf dem Filter beim Verreiben mit Na_2SO_4 noch salzsauer ist. Gleichzeitig mit der Entfernung des Wassers entweicht auch die Salzsäure. Die Extraktion des Fettes aus dem getrockneten Rückstand nehme ich im Extraktionsapparat von *Besson* vor.

Methode der Fettbestimmung in Mahlprodukten nach dem Salzsäureverfahren

10 g Mehl werden in einem Becherglas mit 130 cm^3 Salzsäure (1+9) vorsichtig aufgekocht. Um Überschäumen zu verhüten, erhitzt man zunächst unter kräftigem Umrühren mit kleiner Flamme, bis das Schäumen aufgehört hat, kocht nun unter Bedecken mit einem Uhrglas und gelegentlichem Umrühren im ganzen 6 Minuten und stellt dann das Becherglas auf ein Wasserbad. Nach 5—10 Minuten giesst man den Brei durch eine Porzellansiebplatte von etwa 4 cm Durchmesser, die mit etwas Filtrierpapierbrei bedeckt ist. Man saugt so weit ab wie möglich, wobei ein Aufrühren mit einem Spatel gute Dienste leistet und wäscht, wieder unter Aufrühren des Niederschlages, mit 10—20 cm^3 heisser Salzsäure (1+9) einmal nach. Der möglichst trocken gesaugte Niederschlag wird nun vom Filter genommen. Man kann ihn auf der untern Seite von einem Teil des Filtrierpapiers befreien, soweit dies gut geht, ohne etwas vom Niederschlag mit zu entfernen. Man verreibt nun den Niederschlag samt Papiermasse mit etwa dem doppelten Volumen wasserfreiem Natriumsulfat, bringt ihn nach etwa 10 Minuten in eine Extraktionshülse und extrahiert ihn im Bessonapparat.

Die Extraktionsdauer hängt natürlich sehr vom Grad des Siedens ab und wird am besten ein für allemal ausprobiert. Bei ziemlich heftigem Sieden des Äthers genügt 1 Stunde nach meinen Erfahrungen vollkommen.

Der Äther wird in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen abdestilliert und das Kölbchen nach 40 Minuten langem Erhitzen auf 100° gewogen.

Zusammenfassung

1. Es wird darauf hingewiesen, dass Ätherextrakt und Fett in vielen Fällen nicht identisch sind.

2. Versuche der Abspaltung des gebundenen Lezithins durch Kochen mit Äthyl- oder Methylalkohol nach *Reichert* zeigen, dass bei fettreichen Materialien eine vorangehende Ätherextraktion angebracht ist, weil sonst der Alkohol nicht genügend einwirken kann. Auch ist eine kontinuierliche Alkoholextraktion im Apparat von *Besson* einem stufenweisen Verkochen mit Alkohol vielfach vorzuziehen.

3. Es wird gezeigt, dass die Salzsäurebehandlung auch in ihrer milden Form, wie sie das Lebensmittelbuch angibt, eine weitgehende Spaltung des Lezithins unter Verlust seiner wasserlöslichen Komponenten, also einen Verlust an Gesamtfett bewirkt.

4. Erhöhung des Fettgehaltes durch bei der Salzsäurebehandlung entstehende ätherlösliche Stoffe ist nicht zu befürchten. Proteine, Stärke, Pentosane bilden keine solchen störenden Stoffe. Aus Fructoseresten entstehen sie in ganz geringer Menge, so dass das Fett dadurch wohl etwas dunkler gefärbt, seine Ausbeute aber nicht merkbar erhöht wird.

5. Bei pflanzlichen Materialien, bei welchen die ölhaltigen Zellen nicht vollständig frei liegen, kann das Salzsäureverfahren trotz des erwähnten Mangels höhere Werte liefern als das Äther-Alkoholverfahren, weil letzteres nicht genügend wirkt. Bei solchen Materialien wird der Fehler weitgehend reduziert, wenn die Salzsäurebehandlung erst auf eine Alkohol-, eventuell auf eine Äther- und eine Alkoholextraktion folgt.

Für die gewöhnliche analytische Praxis genügt bei Mahlprodukten das Salzsäureverfahren für sich allein auch. Es wird eine etwas abgeänderte Vorschrift dafür gegeben.

Résumé

1⁰ On attire l'attention sur le fait que l'extrait éthéré et la graisse ne sont pas, dans beaucoup de cas, identiques.

2⁰ Des essais de séparation de la lécithine combinée, par chauffage avec de l'alcool éthylique ou méthylique d'après *Reichert*, montrent que pour des substances riches en graisses une extraction préalable à l'éther est indiquée, sinon l'alcool ne peut pas agir suffisamment. De même une extraction continue à l'alcool dans l'appareil de *Besson* est souvent préférable à un chauffage discontinu avec l'alcool.

3⁰ On démontre que le traitement à l'acide chlorhydrique, même fait d'une façon douce, ainsi que l'indique le Manuel suisse des denrées alimentaires, provoque une profonde séparation de la lécithine, avec perte de ses composants solubles dans l'eau, donc une perte en graisse totale.

4⁰ Il n'y a pas à craindre une augmentation de la teneur en graisse par l'action de substances solubles dans l'éther produites lors du traitement par l'acide chlorhydrique. Les protéines, l'amidon, les pentosanes ne donnent aucune substance gênante de ce genre. Il peut par contre s'en former en très petites quantités, à partir de restes de fructose, de telle sorte que la graisse en est bien quelque peu colorée, mais la quantité n'est pas sensiblement augmentée.

5⁰ En opérant sur du matériel végétal, dans lequel les cellules contenant de l'huile ne sont pas entièrement libres, la méthode à l'acide chlorhydrique peut donner malgré les défauts cités des valeurs plus élevées que la méthode à l'alcool

et l'éther, du fait que celle-ci n'agit pas suffisamment. L'erreur est fortement diminuée avec de telles substances, surtout lorsque l'on fait le traitement à l'acide chlorhydrique seulement après une extraction à l'alcool, éventuellement à l'alcool et à l'éther.

Dans la pratique analytique ordinaire la méthode à l'acide chlorhydrique suffit amplement pour les produits de la mouture. Une manière d'opérer ainsi, légèrement modifiée, est donnée.

Literatur

[1]) *A. Juckenack*, Z. U. N. G. *3*, 1, 1900.
[2]) *Ch. Arragon*, Z. U. N. G. *12*, 455, 1906.
[3]) *J. Grossfeld*, Z. U. L. *80*, 1, 1940.
[4]) *J. Terrier*, Diese Mitt. *32*, 237, 1941.
[5]) *J. Grossfeld* und *Barbara Schroeder*, Z. U. L. *85*, 225, 1943.
[6]) *J. Grossfeld* und *Hildegard Hess*, Z. U. L. *85*, 497, 1943.
[7]) *Rolf Reichert*, Helv. Chim. act. *27*, 961, 1944.
[8]) *Th. von Fellenberg*, Diese Mitt. *35*, 347, 1944.
[9]) *C. Dusserre* et *P. Chavan*, Diese Mitt. *4*, 261, 1913.
[10]) Chem. Ztg. *39*, 860, 1915.
[11]) Siehe *Abderhalden*, Biochem. Handlex. 3. Bd. S. 230.