Über den Gehalt an Unverseifbarem und Gesamtsterinen in Speisefetten und Speiseölen

Autor(en): **Hadorn, H. / Jungkunz, R.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **45 (1954)**

Heft 5

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-984036

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

Über den Gehalt an Unverseifbarem und Gesamtsterinen in Speisefetten und Speiseölen

Von *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*
(Laboratorium VSK, Basel)

Einleitung

Das Unverseifbare der Fette und Öle enthält eine Reihe verschiedenartiger, natürlicherweise darin vorkommender Verbindungen, wie Sterine, Kohlenwasserstoffe, Wachsalkohole usw. Die Bestimmung des Unverseifbaren drängt sich gewöhnlich dann auf, wenn man einen einzelnen unverseifbaren Bestandteil, etwa Kohlenwasserstoff- oder Steringehalt, ermitteln will. Es ist daher erwünscht, über den Gehalt an Unverseifbarem und Sterinen der verschiedenen Öle und Fette orientiert zu sein. Man findet in der einschlägigen Literatur oft nur allgemein gehaltene Angaben; z.B. im Handbuch der Lebensmittelchemie [1]) etwa die folgende über den Gehalt an Unverseifbarem: «Seine Menge ist bei den natürlichen Fetten und Ölen (Glyceriden) nur gering (0,2—2 %)» usw. Über die einzelnen Gehaltszahlen sind nur wenige und seit einer Reihe von Jahren nicht mehr ergänzte Angaben zu finden. So z.B. führt das erwähnte Handbuch [2]) das Unverseifbare von 19 Speiseölen und -fetten an. Im *Berl-Lunge* [3]) werden ungefähr ebenso viele ältere Analysen angeführt. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bezüglich der Steringehalte. Ein wesentlicher Faktor bei der Ermittlung des Unverseifbaren, welchem früher oft zu wenig Beachtung geschenkt wurde, ist die Wahl des Lösungsmittels. Für die quantitative Erfassung der gesamten unverseifbaren Bestandteile muss mit Äthyläther mehrfach ausgeschüttelt werden. Ferner ist durch sorgfältiges Auswaschen der ätherischen Lösung oder besser durch eine zweite Verseifung dafür zu sorgen, dass das Unverseifbare nicht durch verseifbare Fettstoffe verunreinigt ist. Aus den Literaturangaben ist nicht immer ersichtlich, ob die veröffentlichten Werte nach der Äthermethode oder der nicht quantitativen Petroläthermethode bestimmt worden sind.

Wir haben daher die Bestimmung des Unverseifbaren in einer Reihe von Speiseölen- und Fetten, z.T. in solchen, die in der Literatur noch nicht aufgeführt worden waren, nach der zuverlässigen Äthermethode durchgeführt und anschliessend im Gesamt-Unverseifbaren den Steringehalt ermittelt. Bezüglich der Untersuchungsverfahren wäre folgendes zu bemerken: Für die Verseifung lehnten wir uns eng an die Verseifungsvorschriften an, wie wir sie in unserer Arbeit [4]) «Bestimmung des Olivenöles auf Grund seines Squalen-Gehaltes» angegeben haben. Von besonderer Wichtigkeit ist die doppelte Verseifung und die erschöpfende Ausschüttelung mit Äthyläther. Was die Sterinbestimmung anbelangt, so benutzten wir die von uns modifizierte gravimetrische Digitoninmethode [5]). Weitere Einzelheiten siehe unter Methodik.

I. Das Unverseifbare

In der Tabelle 1 haben wir unsere Ergebnisse, sowie die Zahlenwerte der Literatur einander gegenübergestellt. Wie daraus ersichtlich ist, liegen die von uns ermittelten Werte für das Unverseifbare innerhalb der in der Literatur angeführten Grenzwerte. Im allgemeinen betrachtet, dürften aber die dort angeführten Maximalwerte für Speiseöle zu hoch sein. Es mag dies daher kommen, weil die betreffenden Untersuchungen rund 40 Jahre zurückliegen und aus einer Zeit stammen, da die Raffination der Speisefette und Öle noch nicht so intensiv durchgeführt worden ist wie heute. Den höchsten Gehalt fanden wir beim Sesamöl mit 1,58 %, womit der Befund von *Berg* und *Angerhausen* [6]) bestätigt worden ist. Dieser hohe Gehalt rührt daher, weil Sesamöl im Unverseifbaren ausser Phytosterin noch 2 weitere Körper enthält, nämlich das Sesamin und das Sesamol. Ebenso hohe Werte für das Unverseifbare ergab Maisöl mit 1,69 %, was auf den sehr hohen Steringehalt desselben zurückzuführen ist. Ein weiteres Öl, welches einen bedeutenden Gehalt an Unverseifbarem aufweist, ist das Teesamenöl. Dieses während der Kriegszeit auf dem Markt erschienene Speiseöl enthält, wie wir [7]) zeigen konnten, ausser verhältnismässig geringen Phytosterinmengen ein Diterpenderivat, das Theasin, welches ca. 1/3 des Unverseifbaren ausmacht. Im übrigen kann der Tabelle 1 entnommen werden, dass Pflanzenfette allgemein mehr Unverseifbares enthalten, als Tierfette.

II. Sterine

Nach *Hefter-Schönfeld* [8]) unterscheidet man ihrer Herkunft nach folgende Sterine:

a) Zoosterine (Sterine der Tiere), z.B. Cholesterin, Koprosterine usw.
b) Phytosterine (Sterine der Phanerogamen), z.B. Sitosterin, Stigmasterin usw.
c) Mykosterine (Sterine der Kryptogamen, besonders der Pilze), z.B. Ergosterin, Fungisterin usw.

Cholesterin und Phytosterin weisen in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Konstitution weitgehende Ähnlichkeit auf; vor allem besitzen sie die charakteristische Eigenschaft, mit dem Saponin-Digitonin eine schwer lösliche Verbindung einzugehen. Auf dieser Eigenschaft fussen auch die neueren gravimetrischen Bestimmungsverfahren. Es erübrigt sich hier, auf die ganze Entwicklung der Sterinabscheidung einzugehen; es sei aber doch hervorgehoben, dass für die Gewinnung der gesamten Sterine eine vorherige Verseifung stattzufinden hat, weil Sterinester mit Digitonin nicht fällbar sind. Unsere Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst, wobei auch wieder die in der Literatur aufgeführten Werte angegeben worden sind. Dabei schwanken die Gehalte an Cholesterin zwischen 60 und 280 mg% und diejenigen an Phytosterin zwischen 130 und 700 mg%.

Tabelle 1

	Unverseifbares				Sterine			
	eigene Werte %	nach Handbuch S. 248 %	nach Handbuch S. 268 %	nach *Berl-Lunge* S. 482 %	eigene Werte Ges.Sterine mg %	nach Handbuch S. 266 mg %	nach Handbuch S. 268 mg %	nach *Berl-Lunge* S. 476 mg %
A. Flüssige Pflanzenöle								
Baumwollsamenöl	0,82	0,7 — 1,6	0,50	0,7 — 1,6	330	311,2	260	—
Erdnussöl	0,64	0,4 — 0,9	0,32	0,3 — 1,5	270	247,9	190	248
Maisöl	1,14	1,3 — 2,9	—	1,3 — 2,5	670	—	—	—
Maisöl	1,69	—	—	—	700	—	—	—
Mandelöl	0,54	—	—	0,1 — 0,3	250	—	—	—
Mohnöl	0,74	0,4 — 0,6	—	0,5 — 0,7	310	247,9	—	—
Nussöl	0,47	—	—	0,2 — 0,9	216	—	—	—
Nussöl	0,44	—	—	—	215	—	—	—
Olivenöl	0,82	0,5 — 1,4	0,82	0,5 — 1,4	240	133,7	210	133
Rapsöl	0,73	0,5 — 1,2	0,77	0,5 — 1,5	420	345	440	344
Senföl	1,20	—	—	über 1	630	—	—	—
Sesamöl	1,58	0,9 — 1,3	1,44	0,9 — 1,7	500	549,4	520	549
Sonnenblumenöl	0,86	—	—	0,3 — 1,2	370	—	—	—
Soyaöl	0,67	—	—	0,5 — 1,5	260	—	—	—
Teesamenöl	0,97	—	—	—	160	—	—	—
Teesamenöl	0,87	—	—	—	149	—	—	—
B. Feste Pflanzenfette								
Kakaobutter	0,53	—	0,33	0,2 — 0,8	230	—	170	—
Kokosfett, roh	0,42	—	0,15	0,2 — 0,3	130	79,8*	80*	—
Rapsöl, gehärtet	0,77	—	—	—	380	—	—	—
C. Tierfette								
Butterfett	0,65	0,4 — 0,7	0,31	0,3 — 0,5	280	75	240	75
Rindsfett (Premier Jus I)	0,35	0,1 — 0,3	0,21	0,3	100	75	140	—
Rindsfett (Premier Jus II)	0,27	0,1 — 0,3	0,21	0.3	90 92	—	—	—
Rindsfett	0,46	0,1 — 0,3	0,21	0,3	100	—	—	—
Schweinefett	0,37	0,1 — 0,3	0,09	0,1 — 0,4	60	74,5—126	50	74
Schweinefett (franz. Prov.)	0,38	0,1 — 0,3	—	0,1 — 0,4	120	—	—	—
Waltran, gehärtet	0,80	—	0,90	0,7 — 3,7	120	—	—	—

* Betrifft raffiniertes Kokosfett

Ein Vergleich der von uns festgestellten Zahlenwerte mit denjenigen der Literatur ergibt, dass sie grössenordnungsgemäss recht gut miteinander übereinstimmen. Sehr hohe Phytosteringehalte besitzen Maisöle, während, gemessen am Unverseifbaren, Teesamen- und Olivenöl relativ geringe Sterinmengen aufweisen. Es ist dies wohl dadurch zu erklären, dass einesteils Teesamenöl, wie bereits erwähnt, Theasin und andererseits Olivenöl Squalen neben Phytosterin enthält. Wie wir [9]) zeigen konnten, besitzen die diversen Provenienzen Olivenöl Gehalte von 230—400 mg% Squalen, während alle anderen pflanzlichen Öle (mit Ausnahme des Öles der Paranuss) nur Spuren davon aufweisen.

Die Gründe, welche uns dazu geführt haben, die Sterinbestimmungsmethode des Schweiz. Lebensmittelbuches [10]) zu verlassen, lagen darin, dass sowohl *Terrier* [11]) als auch wir [5]) festgestellt haben, dass zurückbleibende Digitonin- und Fettsäurereste zu hohe Steringehalte vortäuschen können. Bei allen unseren Bestimmungen traten nicht die geringsten Schwierigkeiten auf, und Doppelbestimmungen, von verschiedenen Analytikern ausgeführt, ergaben gute Übereinstimmung.

III. Methodik

Bestimmung des Unverseifbaren

Erste Verseifung: 20 g Öl oder Fett werden in einem 250-cm³-Stehkolben mit 7 g KOH-Plätzchen und 40 cm³ 90%igem Alkohol versetzt und während einer Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Die noch nicht ganz erkaltete Seifenlösung wird in einen 1/2 Liter fassenden Scheidetrichter übergeführt und mit 120 cm³ warmem dest. Wasser verdünnt. Nach guter Abkühlung wird dreimal mit Äthyläther ausgeschüttelt, und zwar ein erstes Mal mit 200 cm³ und zweimal mit ca. 150 cm³ *). Es muss jedesmal gute Schichtentrennung abgewartet werden. Die vereinigten Ätherauszüge werden dann abdestilliert.

Zweite Verseifung: Diese erfolgt mit 20 cm³ alk. 0,5n-KOH während 20 Minuten. Nach Versetzen mit 60 cm³ warmem dest. Wasser wird einmal mit 150 cm³ und dann noch zweimal mit je 80 cm³ Äthyläther ausgeschüttelt, worauf die vereinigten Ätherauszüge dreimal mit je 20 cm³ H_2O alkalifrei gewaschen werden (Kontrolle mit Phenolphthalein). Die vereinigten Ätherlösungen werden in einem gewogenen Kolben bis auf wenige cm³ abdestilliert, mit 6 cm³ Aceton versetzt und die Lösungsmittel auf dem kochenden Wasserbad abdestilliert. Schliesslich wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Bestimmung der Gesamt-Sterine

Das gewogene Unverseifbare löst man in 10 cm³ Aceton und versetzt mit der dreifachen Menge Digitonin, gelöst in 80 vol.%igem Alkohol (z.B. gewogen 70

*) *Bömer* [12]) benutzt zur Ausschüttelung von 100 g Fett beim ersten Mal 800 cm³ und dann dreimal je 400 cm³, im gesamten also 2 Liter Äthyläther.

mg Unverseifbares mal 3 = 210 mg Digitonin = 20 cm³ 1%ige Digitoninlösung). Die übrigen Operationen werden genau nach den in unserer Arbeit [5]) angegebenen Anweisungen durchgeführt.

Zusammenfassung

1. Da über die Gehalte an Unverseifbarem und Sterinen in der einschlägigen Literatur nur ältere und unvollständige Angaben vorliegen, sind dieselben in 16 pflanzlichen und 4 tierischen Fetten bzw. Ölen überprüft und ergänzt worden.
2. Im allgemeinen ist festgestellt worden, dass speziell die Maxima für das Unverseifbare in der Literatur für die heutigen Verhältnisse zu hoch angegeben sind, während die Werte für die Steringehalte als normal angesehen werden dürfen.

Résumé

1. La littérature ne donnant que des indications incomplètes et, par ailleurs, anciennes quant à la teneur des graisses végétales et animales en insaponifiable et en stérines on a analysé, à ce point de vue, 16 graisses et huiles végétales et 4 graisses animales.
2. On a constaté, en général, que les maxima indiqués dans la littérature pour l'insaponifiable sont trop élevés, les matières grasses étant mieux raffinées aujourd'hui qu'autrefois. Quant aux valeurs trouvées pour les stérines elles peuvent être considérées comme normales.

Summary

The unsaponifiable matter and the sterols contents of 16 vegetable oils and fats and of 4 animal fats have been determined. It has been found that the maximum values given in the literature for the unsaponifiable matter are generally too high, owing to the better present fat and oil refining.

Literatur

[1]) Handbuch der Lebensmittelchemie, IV. Band, Verlag J. Springer, Berlin (1939), 238.

[2]) Handbuch der Lebensmittelchemie, IV. Band, Verlag J. Springer, Berlin (1939), 248 und 268.

[3]) *Berl-Lunge,* Chemisch - technische Untersuchungsmethoden, IV. Band, Verlag J. Springer, Berlin (1933), S. 482 f.

[4]) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz,* diese Mitt. **40**, 61 (1949).

[5]) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz,* diese Mitt. **42**, 451 (1951).

[6]) *P. Berg* und *J. Angerhausen,* Z.U.L. **27**, 723 (1914); Z.U.L. **28**, 73 (1914).

[7]) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz,* diese Mitt. **39**, 259 (1948).

[8]) *Hefter-Schönfeld,* Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, 2. Aufl., Verlag J. Springer, Wien (1936), Bd. I, S. 111.

[9]) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz,* diese Mitt. **11**, 61 (1949).

[10]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. rev. Aufl., Verlag Zimmermann & Cie. AG, Bern 1937), S. 141.

[11]) *J. Terrier,* diese Mitt. **28**, 190 (1937).

[12]) *A. Bömer,* Z.U.L. **1**, 21 (1898).