Papierchromatographischer Nachweis von Rapsöl in Speiseöl

Autor(en): **Hadorn, H. / Biefer, K.W.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 2

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983955

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3 — (étranger fr. 4.—)

BAND - VOL. 47 1956 HEFT - FASC. 2

Papierchromatographischer Nachweis von Rapsöl in Speiseöl

Von *H. Hadorn* und *K. W. Biefer*
(Laboratorium VSK, Basel)

I. Einleitung

Raps wird seit dem letzten Kriege in der Schweiz wiederum in grösseren Mengen angebaut und aus den Samen Speiseöl gewonnen. Rapsöl ist bei den Konsumenten wegen seines oft fischigen Geruchs und Geschmacks, der hauptsächlich nach längerer Lagerung und im erhitzten Öl beobachtet wird, nicht besonders beliebt.

Ein zuverlässiger Nachweis von Rapsöl in Pflanzenölen, etwa in Erdnuss- oder Sonnenblumenöl, oder auch in beliebigen als «Speiseöl» bezeichneten Mischungen wäre daher sehr erwünscht. Das Problem des Rapsöl-Nachweises ist schon wiederholt bearbeitet worden, bis heute ist jedoch noch keine zuverlässige Methode bekannt. Alle in der Literatur beschriebenen Verfahren gründen sich auf den Nachweis der Erucasäure, einer einfach ungesättigten, festen Fettsäure der Formel $C_{22}H_{41}COOH$. Diese Säure, welche im Rapsöl zu ca. 50 % enthalten ist, kommt nur in den Ölen der Brassica-Arten (Raps- und Senfsamenöl), sonst in keinem der üblichen Speiseöle vor.

Grossfeld [1]) hat die Erucasäure, welche ein in Alkohol schwer lösliches Bleisalz bildet, durch fraktionierte Fällung mit Bleiacetat abgeschieden und aus dem Jodverbrauch der isolierten Fettsäuren den Gehalt an Erucasäure berechnet. Er hat sein Verfahren mehrfach überarbeitet und modifiziert. Bei der Überprüfung der Grossfeldschen Vorschriften, sowie einer eigenen, verbesserten Methode [2]) zeigte sich, dass Rapsölmengen unter 20 % mittels des Bleisalzverfahrens nicht mehr mit Sicherheit nachweisbar sind.

Kaufmann und *Fiedler* [3]) empfehlen eine Methode, welche auf der selektiven Oxydation der Erucasäure durch alkalische Permanganatlösung beruht. Erucasäure soll dabei zu Dioxy-behensäure oxydiert werden, während die aus der Ölsäure primär entstandene Dioxy-stearinsäure sofort weiter oxydiert werde zu Nonylsäure und Azelainsäure.

Sowohl *Bucher* [4]) als auch wir [5]) haben mit dieser Methode keine befriedigenden Resultate erhalten. Entweder wurden neben der Dioxy-behensäure stets grosse Mengen Dioxy-stearinsäure erhalten, oder die Oxydation der Erucasäure verlief weiter zu den niedriger molekularen Oxydationsprodukten.

Alle die verschiedenen, z.T. recht komplizierten chemischen Methoden sind entweder unzuverlässig oder dann zu wenig empfindlich, so dass sich in Speiseölmischungen Rapsölgehalte zwischen 10 und 20 % dem Nachweis entziehen können.

In derartigen Fällen, wo es gilt, nahe verwandte chemische Verbindungen sauber zu trennen, leistet die Papierchromatographie oft vorzügliche Dienste.

Kürzlich haben *Kaufmann* und *Nitsch* [6])[7]) genaue Angaben über die Trennung der höheren Fettsäuren veröffentlicht, so dass wir die Methodik übernehmen konnten. Kurz vor Abschluss unserer Versuche ist eine Arbeit von *Bernhard* und Mitarbeitern [8]) erschienen, in welcher über den Nachweis von Erucasäure im Körperfett von mit Rapsöl gefütterten Ratten berichtet wird. Auch diese Autoren verwenden im Prinzip die von *Kaufmann* und *Nitsch* beschriebene Methodik, arbeiten aber nach dem absteigenden Verfahren.

II. Besprechung der Ergebnisse

a) Trennung bekannter Fettsäuregemische

Nach der Methode, wie sie *Kaufmann* und *Nitsch* beschreiben, lassen sich höhere Fettsäuren einwandfrei trennen. In Figur 1 werden das Chromatogramm eines Gemisches von je 100 γ Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure, sowie die Flecken der einzelnen reinen Fettsäuren wiedergegeben. Das Gemisch ist sauber getrennt, die Flecken entstehen genau an der entsprechenden Stelle wie diejenigen der reinen Säuren (gleiche Rf-Werte).

Reine Ölsäure stand uns leider nicht zur Verfügung. Es zeigte sich aber, dass die Fettsäuren aus Olivenöl auf dem Chromatogramm nur einen einzigen Fleck ergaben und sich somit wie reine Ölsäure verhielten. Dazu muss bemerkt werden,

Fig. 1

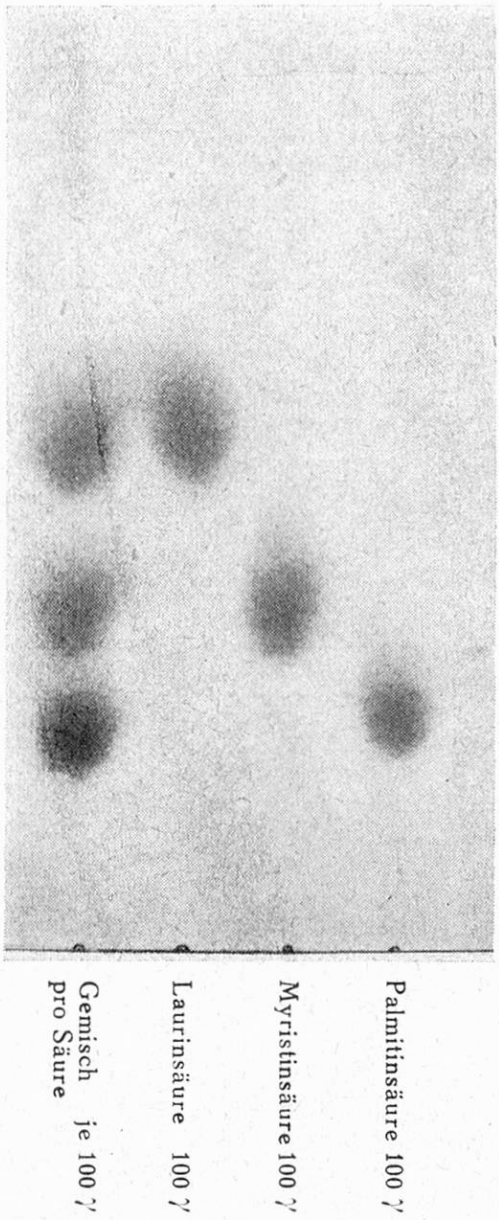
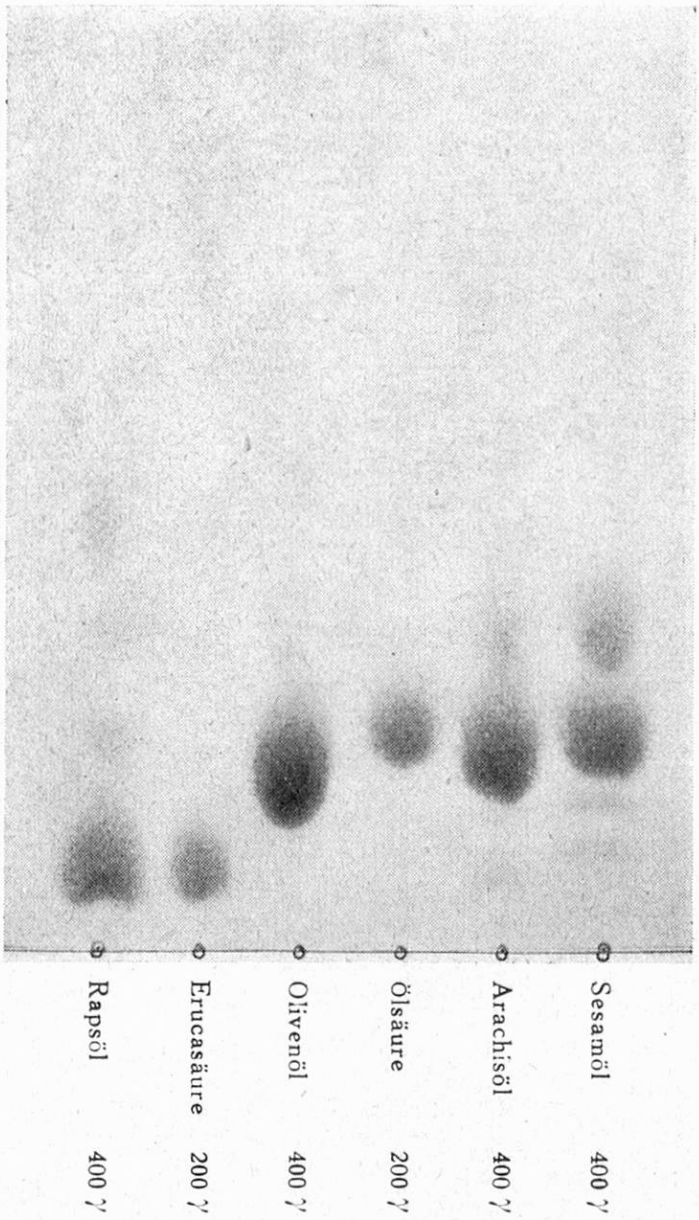


Fig. 2



dass nach *Bernhard* und Mitarbeitern die Flecken für Palmitin- und Ölsäure zusammenfallen, so dass diese beiden Säuren nicht unterschieden werden können, was aber für unsere Zwecke ohne Bedeutung ist.

Reine Erucasäure, welche wir [9]) uns selbst hergestellt haben, gibt im untersten Teil des Chromatogramms einen kräftigen, ziemlich scharf begrenzten, kreisrunden Fleck.

Flecken mit reiner Arachin- oder Stearinsäure lassen sich nach der Methode *Kaufmann* nicht in befriedigender Weise herstellen. Diese Säuren kristallisieren nach dem Auftragen der benzolischen Lösung auf dem Papier aus und sind dann in der mobilen Phase (90 %ige Essigsäure) ziemlich schwer löslich. Auf dem

Fig. 3

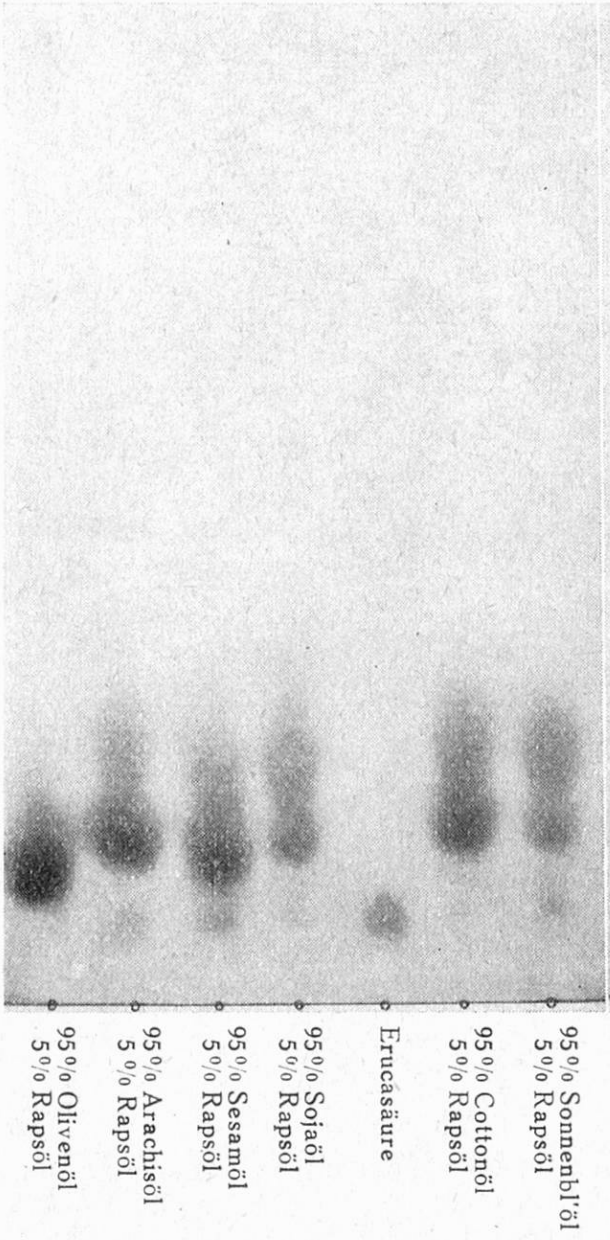
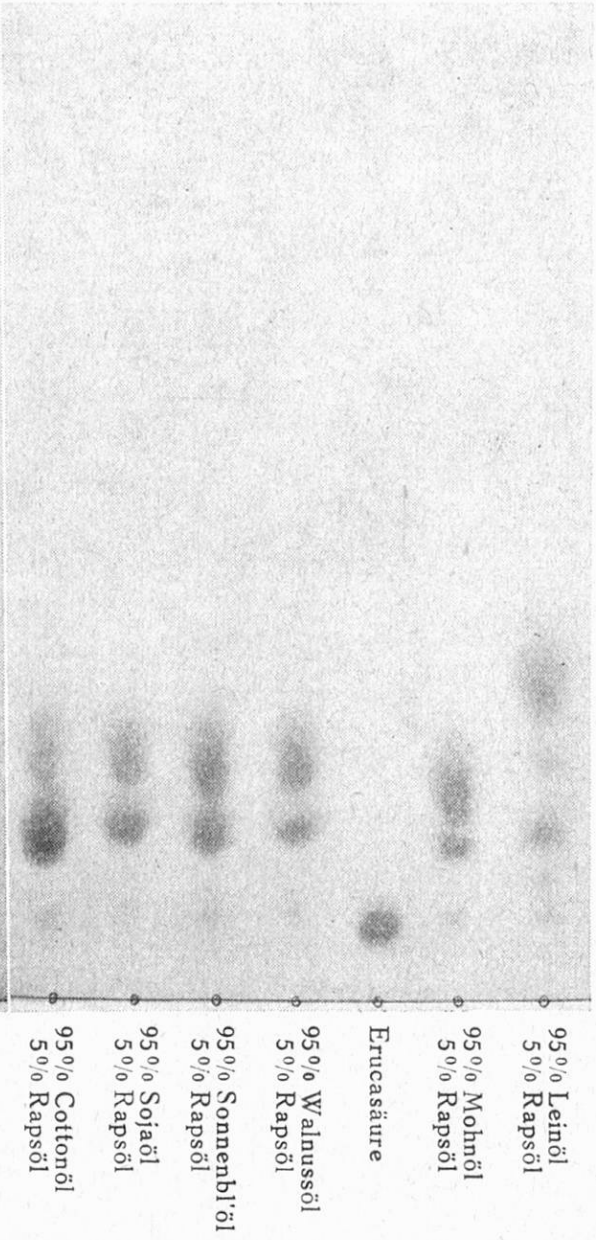
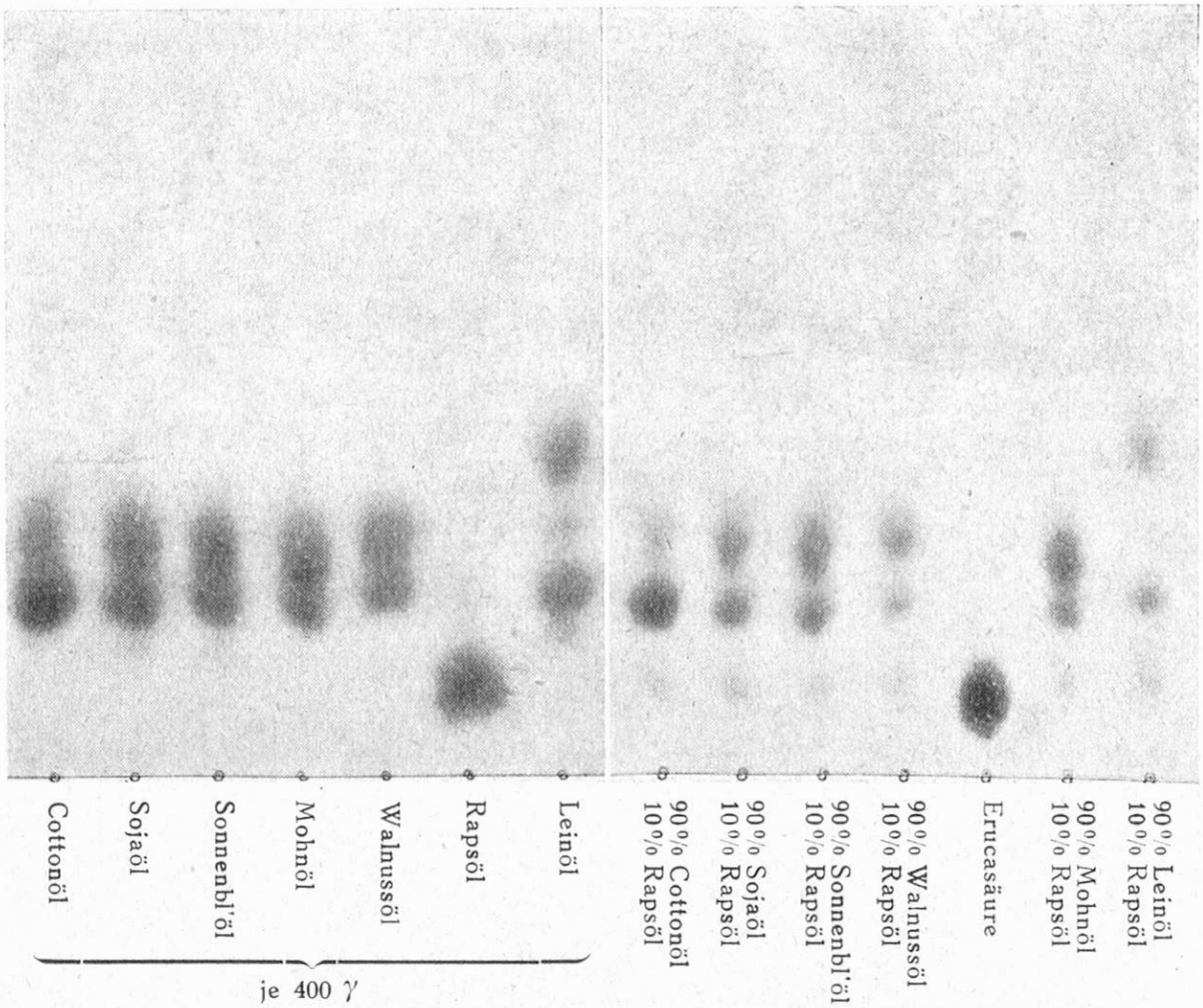


Fig. 4



Chromatogramm entstehen daher lange «Schwänze». Wir haben deshalb die Arachinsäure und Stearinsäure mit Ölsäure, bzw. den Fettsäuren des Olivenöles gemischt und diese flüssige Ölmischung, gelöst in Benzol, aufgetragen und chromatographiert. Man erhält auf diese Weise gut ausgebildete Flecken für Arachin- und Stearinsäure, wie auf Figur 7 ersichtlich ist. Der Fleck der Stearinsäure befindet sich direkt unter demjenigen der Ölsäure. Arachinsäure gibt einen ganz schwachen Fleck unterhalb der Stearinsäure. Die Flecken für Arachin- und Erucasäure fallen praktisch zusammen, so dass ihre Unterscheidung nach der Methode *Kaufmann* nicht möglich ist. Der Arachinsäuregehalt der Erdnussöle ist jedoch nur gering (ca. 2—5 %) und der Arachinsäureflecken im Chromato-

Fig. 5 Fig. 6



gramm der Fettsäuren vom Erdnussöl kaum erkennbar. Eine ins Gewicht fallende Störung beim Nachweis von Rapsöl ist deshalb durch die Arachinsäure, bzw. durch den Erdnussöl-Zusatz zu Speiseölen nicht zu befürchten.

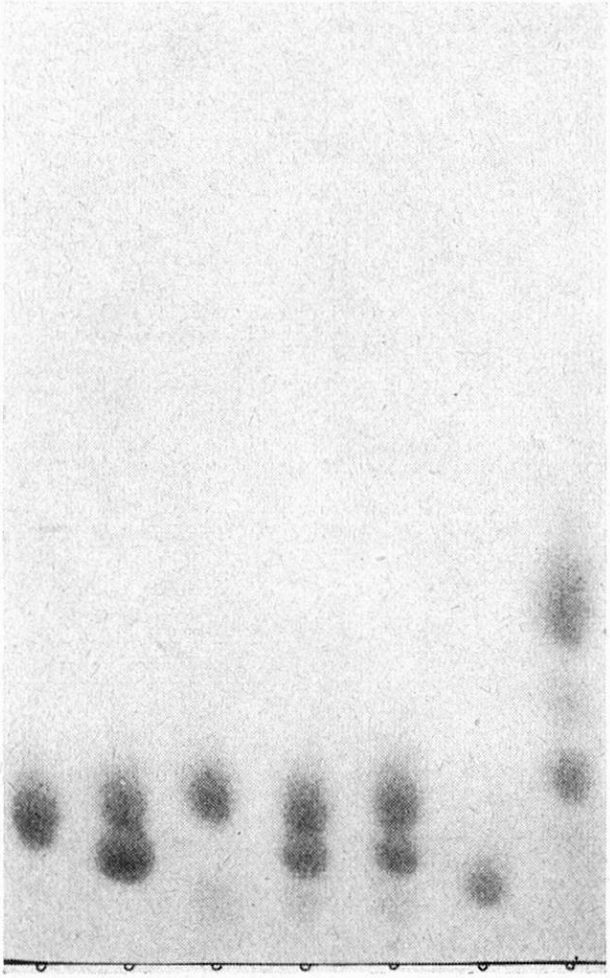
Auf der gleichen Figur 7 befindet sich noch ein Chromatogramm der Fettsäuren aus Leinöl. Man erkennt deutlich von oben nach unten: sehr kräftiger Fleck der Linolensäure, darunter schwächer die Linolsäure, darunter kräftiger Fleck der Ölsäure und zu unterst sehr schwach die Stearinsäure.

b) Chromatogramme der Gesamtfettsäuren pflanzlicher Öle

Wir haben nun aus verschiedenen Pflanzenölen die vom Unverseifbaren befreiten Fettsäuren isoliert und diese Gemische chromatographiert. Gleichzeitig liessen wir auch reine Erucasäure mitlaufen.

Charakteristisch ist das Chromatogramm der Rapsöl-Fettsäuren, welches in den Figuren 2 und 5 abgebildet ist. Man erkennt darauf folgende 5 Flecken: Zu unterst befindet sich sehr stark ausgeprägt der Fleck der Erucasäure. Er liegt in

Fig. 7



Leinöl-Fetts. 200 γ

Erucasäure 50 γ

Olivenöl-Fetts. 200 γ + Stearins. 50 γ
+ Arachins. 20 γ + Erucas. 50 γ

Olivenöl-Fetts. 200 γ + Stearins. 50 γ
+ Arachins. 20 γ

Olivenöl-Fetts. 200 γ + Arachins. 20 γ

Olivenöl Fetts. 200 γ + Stearins. 100 γ

Olivenöl-Fetts. 200 γ

genau gleicher Höhe wie derjenige der reinen Erucasäure. Darüber ist schwach der Fleck der Ölsäure und weiter oben sind sehr schwach ausgeprägt die Flecken der Linol- und Linolensäure erkennbar.

Die Chromatogramme der Fettsäuren von Cotton-, Soja-, Sonnenblumen-, Mohn- und Walnussöl sind in Figur 5 abgebildet. Bei all diesen Ölen sind die Flecken der Öl- und Linolsäure sehr stark ausgebildet. Die Trennung der beiden Säuren ist nicht sehr scharf, weil die aufgetragene Substanzmenge von je 400 γ zu hoch war. Das Chromatogramm der Leinölfettsäuren ist auf diesem Streifen (Fig. 5), wo 400 γ Fettsäuren aufgetragen wurden, eher deutlicher als auf dem Chromatogramm der Figur 7 mit 200 γ Fettsäurengemisch. Bei einzelnen Ölen (Soja-, Sonnenblumen-, Leinöl) ist unmittelbar unter der Ölsäure noch ein ganz schwacher Fleck der Stearinsäure erkennbar. Im untersten Teil des Chromatogramms, an der Stelle, wo die Flecken der Erucasäure auftreten, sind alle Chromatogramme leer. Erucasäure oder andere Säuren, welche den Nachweis stören könnten, sind somit in den genannten Ölen nicht vorhanden.

Die Chromatogramme der Fettsäuren von Oliven-, Arachis- und Sesamöl sind in Figur 2 neben demjenigen von Rapsöl, sowie von reiner Eruca- und annähernd reiner Ölsäure abgebildet. Bei Arachis- und Sesamöl sind wiederum die Flecken der Ölsäure sehr stark und diejenigen der Linolsäure stark ausgeprägt. Darunter erscheinen noch schwächere Flecken von Stearinsäure und bei Arachisöl ein Fleck der Arachinsäure. Auch beim Sesamöl ist im untersten Teil des Chromatogramms ein schwach ausgeprägter Fleck einer nicht identifizierten Säure sichtbar.

c) Nachweis von Erucasäure in Speiseöl-Mischungen

Wir haben nun zu verschiedenen Pflanzenölen bekannte Mengen Rapsöl zugesetzt (5 % bzw. 10 %), aus diesen Gemischen die Fettsäuren isoliert und chromatographiert. Besonders instruktiv sind die Figuren 5 und 6. In den Chromatogrammen auf Figur 5 ist, wie erwähnt, bei den 6 untersuchten pflanzlichen Ölen keine Erucasäure vorhanden. In Figur 6 sind die Chromatogramme der gleichen Öle, aber mit je 10 % Rapsöl-Zusatz dargestellt. Die Flecken der Erucasäure sind überall deutlich erkennbar. Die Figuren 3 und 4 stellen Chromatogramme verschiedener Öle mit je 5 % Rapsöl-Zusatz dar. Die Flecken der Erucasäure sind noch deutlich wahrnehmbar, die Methode gestattet somit den Nachweis von 5 % Rapsöl in pflanzlichen Ölmischungen.

III. Methoden

Prinzip. Das durch Verseifen erhaltene und vom Unverseifbaren befreite Fettsäurengemisch wird auf einem mit einer Petrolfraktion imprägnierten Papier nach dem aufsteigenden Verfahren mit 90 %iger Essigsäure als mobiler Phase chromatographiert.

Isolieren der Fettsäuren. 10 g Öl werden mit 3 g festem Kaliumhydroxyd (Plätzchen) und 30 ml 90 %igem Alkohol am Rückflusskühler verseift. Die noch warme Seifenlösung wird quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt, mit 60 ml Wasser versetzt und zur Entfernung des Unverseifbaren zweimal mit je 100 ml und einmal mit 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die Seifenlösung wird anschliessend angesäuert und die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung wird abgedampft, die freien Fettsäuren in entsprechender Konzentration in Benzol gelöst und auf das Papier aufgetragen.

Imprägnierung des Papiers. Das Papier Schleicher und Schüll Nr. 2043b wird in der Pfeilrichtung des Wasserzeichens in Streifen von 14 cm Breite und 36 cm Länge geschnitten.

Zur Imprägnierung der zugeschnittenen Streifen dient eine durch Destillation aus käuflichem Petroleum erhaltene Fraktion mit den Siedegrenzen von 180 bis 210°. Man zieht die Streifen langsam durch die Flüssigkeit und lässt abtropfen. Das so getränkte Papier wird 20 Minuten zwischen sauberem Filtrierpapier und 2 Holzplatten von 20 mm Dicke abgepresst. Die obere Platte wird mit einem Gewicht von 6 kg beschwert.

Auftragen der Fettsäuren. Die Fettsäuren werden in Benzol gelöst und als 1- bis 4 %ige Lösung in Mengen von 100 bis 400 γ mittelst einer Mikropipette aufgetropft. Bei Mischungen mit geringen Rapsölgehalten haben wir die Mengen bis 600 γ erhöht. Wir sind dabei so vorgegangen, dass wir jeweils 0,01 ml der Lösung, welche 100 oder 200 γ Fettsäuren enthielten, auftrugen, das Lösungsmittel verdampfen liessen und erst dann wieder die neue Portion auftropften.

Herstellung der mobilen Phase. 90 %ige Essigsäure wird bei 20° $\pm$ 2° mit der Petrolfraktion durch 15 Minuten langes Schütteln gesättigt. Nach erfolgter Schichtentrennung wird die abgetrennte polare Phase (1 Liter) mit 50 ml 90 %iger Essigsäure versetzt, um eine geringe Unterschreitung der Sättigung zu erreichen. Es wird dadurch bei Temperaturschwankungen eine Entmischung verhindert.

Laufzeit. Bei gleichbleibender Temperatur von ca. 20° und ungefähr gleicher Imprägnierung des Streifens steigt die mobile Phase in 18 bis 20 Stunden ca. 240 bis 280 mm hoch.

Identifizierung der Flecken. Nach dem Herausnehmen der Streifen wird die Lösungsmittelfront markiert und das Papier während einer halben Stunde bei 120° getrocknet. Anschliessend wird das Chromatogramm in eine 0,5 %ige Kupferacetatlösung gelegt (Entwicklungsschale). Nach ca. 15 Minuten erscheinen auf dem Papier sehr blasse, blaugrüne Flecken der Cu-salze der Fettsäuren. Nach gründlichem Auswaschen des Kupferüberschusses in Wasser, dem man vorteilhaft auf 10 Liter 1 ml Eisessig zugibt, werden die blass blaugrünen Flecken der fettsauren Kupfersalze durch Behandlung mit einer

3 %igen Kaliumferrocyanidlösung fixiert. Die Flecken färben sich dabei braun-rot, während das übrige Papier höchstens leicht rotstichig angefärbt wird. Das überschüssige Fixiermittel wird mit Wasser ausgewaschen und die Streifen an der Luft getrocknet. Die rotbraunen Flecken auf nahezu weissem Untergrund sind unbegrenzt haltbar.

Bei allen gesättigten und den einfach ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure, Erucasäure) erscheinen die Flecken rötlichbraun-violett. Bei den zweifach und dreifach ungesättigten Säuren (Linol- und Linolensäure) sind die Flecken etwas heller rotbraun mit einem Stich ins orange. Man kann also die mehrfach ungesättigten Fettsäuren sofort an der Farbe ihrer Flecken erkennen.

Zusammenfassung

Die von *Kaufmann* und *Nitsch* beschriebene chromatographische Trennungsmethode der höheren Fettsäuren wird zum Nachweis von Rapsöl in Speiseöl herangezogen. Rapsöl kann auf Grund seines Erucasäuregehaltes (ca. 50 %) in Speiseölmischungen in Mengen bis zu 5 % nachgewiesen werden.

Résumé

Pour la recherche de l'huile de colza dans les huiles comestibles on a utilisé la méthode de séparation chromatographique des acides gras supérieurs décrite par *Kaufmann* et *Nitsch*. Grâce à la teneur élevée de l'huile de colza en acide érucique (env. 50 %) on peut déceler une addition de 5 % de cette huile au minimum dans des mélanges d'huiles comestibles.

Summary

A method is described for the detection of higher fatty acids by paper chromatography.

The method has been used for the study of the erucic acid content and the detection of rape-seedoil in mixtures of edible oils.

Literatur

1) *J. Grossfeld*, Z.U.L. **73**, 412 (1937).
2) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **44**, 453 (1953).
3) *H. P. Kaufmann* und *H. Fiedler*, Fette und Seifen **45**, 465 (1938).
4) *K. E. Bucher*, Die Verwendbarkeit von Fett-Prüfungsmethoden für Arzneibuchzwecke. Diss. Univ. Bern (1951).
5) *H. Hadorn, R. Jungkunz* und *K. W. Biefer*, Z.U.L. **97**, 365 (1953).
6) *H. P. Kaufmann* und *W. H. Nitsch*, Fette und Seifen **56**, 154 (1954).
7) *H. P. Kaufmann* und *W. H. Nitsch*, Fette und Seifen **57**, 473 (1955).
8) *H. Wagner, L. Abisch* und *K. Bernhard*, Helv. chim. Acta **38**, 1536 (1955).
9) *H. Hadorn* und *K. W. Biefer*, diese Mitt. (im Druck).