Untersuchungen an synthetischem Olivenöl. 1. Vorläufige Mitteilung aus dem kantonalen Laboratorium Zürich

Autor(en): **Staub, M. / Widmer, Rose**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **49 (1958)**

Heft 1

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982525

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

Untersuchungen an synthetischem Olivenöl

I. Vorläufige Mitteilung
aus dem kantonalen Laboratorium Zürich

Von *M. Staub* und *Rose Widmer*

Veranlassung zu diesen Untersuchungen gab eine Arbeit von *Doro* und *Sadini* [1]) über regeneriertes und esterifiziertes Olivenöl. Wir prüften die analytischen Möglichkeiten, esterifiziertes, d.h. synthetisches Olivenöl als solches zu identifizieren, wobei wir zum Vergleich selbst hergestellte Olivenöle benutzten.

1. Untersuchungsmaterial

Die authentischen Oele wurden aus italienischen Oliven auf folgende Weise hergestellt:

Die Oliven wurden in der Handpresse ohne Quetschung der Kerne ausgepresst. Die Oelschicht wurde von der wässerigen Phase abgetrennt, zentrifugiert und im Eisschrank aufbewahrt. Für die Untersuchung wurde nur das zuerst, mit leichter Pressung gewonnene Oel verwendet.

Bei der Aufarbeitung französischer Oliven wurden vor dem Pressen die Kerne entfernt. Weitere Aufarbeitung wie oben.

Synthetische Oele: Durch Vermittlung eines hiesigen Chemikers erhielten wir synthetisches Olivenöl aus Italien, sowie aus Olivenöl gewonnenes Glycerin und die entsprechenden Fettsäuren (Oel I).

Der Kantonschemiker von Lugano stellte uns ein synthetisches Oel zu, das wie folgt bezeichnet war: Olio esterificato da oleïne di olio d'oliva lampante (Oel II).

2. Arbeitshypothese

Natürliches Olivenöl wird in der Pflanze aus Kohlenhydraten gebildet. Synthetisches Olivenöl wird aber durch direkte Veresterung von Glycerin und Fettsäuren gewonnen. Somit können folgende möglichen Unterschiede zwischen echtem und synthetischem Oel diskutiert werden:

1. Unterschiede in den Begleitstoffen
2. Unterschiede im Aufbau der Triglyceride
3. Verschiebungen von Doppelbindungen bei der künstlichen Veresterung.

3. Untersuchungsergebnisse

Zunächst wurden die hauptsächlichsten Kennzahlen des echten, italienischen und des synthetischen Olivenöls bestimmt, die in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst sind.

Tabelle 1

	Italienisches Olivenöl authentisch	Synthetisches Oel I
Fluoreszenz unter Quarzlampe	bläulich	stärker bläulich
Viscosität nach *Höppler* bei 20°	70,0 C.P.	86,6 C.P.
Thermozahl	Literaturangabe: 44	43
Löslichkeit in Aether, Petroläther, Benzin, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen (1 ml Oel + 0,15 ml Lösungsmittel)	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich
Löslichkeit in 95% igem Aethylalkohol (0,5 g Oel in 55 ml Alkohol bei 50—55° gelöst)	beim Abkühlen langsames Ausfallen; bei 29° Trübung	keine völlige Lösung; schon bei 40° Trübung
Polarisation	praktisch 0	praktisch 0
Künstliche Färbung	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Zirkularchromatographie der Fettsäuren	bei beiden Oelen identisch	
Valentazahl (Lösungstemperatur in Eisessig)	55° (Französisches authentisches Oel = 72°)	81—82°
Verseifungszahl	190,2	190,7
Jodzahl	87,1	81,1
Reichert-Meissl-Zahl	0,4	0,6
Polenske-Zahl	0,5	0,5
Schmelzpunkt der Fettsäuren	23,5°	27,5°; erstarrt bedeutend rascher
Jodzahl der Fettsäuren	69,4	85,0
Unverseifbares	1,2 %	1,5 %
Unverseifbares mit Essigsäureanhydrid gekocht	löslich; fällt beim Erkalten ölig aus	löslich; fällt als Kristallblei aus
Squalenzahl	446	322
Schmelzpunkt der unter Luftabschluss dargestellten Fettsäuren	23—23,5°	26,8°
Trennung der Fettsäuren nach *Twitchell:* Gehalt an festen Fettsäuren	7,6 %	11,7 %
Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	52,7°	53,8°
Siedepunkt der flüssigen Fettsäuren im Vacuum (in N_2-Atmosphäre)	225—228° 16 mm	222—225° 15 mm
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren (innere Jodzahl)	102,7	100,5
Flüssige Fettsäuren mit HNO_2 in Elaidinsäure übergeführt; Schmelzpunkt der festgewordenen Fettsäure	44°	44°

Die Refraktion von authentischem und synthetischem Oel lag für beide innerhalb der in der Literatur angegebenen Schwankungen, z.B.

authentisches Oel n_D^{40} = 1,4618
synthetisches Oel n_D^{40} = 1,4628

Für kaltgepresstes Oel gibt die Literatur n_D^{40} = 1,4605 — 1,4635.

Diskussion der Ergebnisse

Die Unterschiede in der Viscosität, der Löslichkeit in Aethylalkohol und der Valentazahl könnten vermuten lassen, dass bei der Veresterung zu synthetischem Oel die entstehenden Glyceride verschieden sind. Leider liess sich diese Frage nicht abklären, weil auch bei tiefen Temperaturen eine fraktionierte Kristallisation der Glyceride nicht möglich war.

Auf Grund der Schmelzpunktsdifferenz der Fettsäuren, der Unterschiede im Gehalt an festen Fettsäuren nach *Twitchell* und der Schmelzpunktsdifferenz der unter Luftabschluss dargestellten Fettsäuren vermuten wir eine Isomerisierung der Oelsäure beim Verestern. Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei der Prüfung der Leazahl (siehe weiter unten).

Auffällig ist der Unterschied in der Squalenzahl. Dass das synthetische Oel überhaupt Squalen enthält, beruht vermutlich auf dem Umstand, dass Squalen bei 275° (15 mm) siedet, während die Fettsäuren des Olivenöls etwas niedriger sieden. Es ist anzunehmen, dass bei der Destillation der Olivenölfettsäuren zwecks Reinigung auch etwas Squalen mitdestillieren kann.

Das Verhalten der Leazahl beim Belichten mit Infrarot

Nicht nur bei der Fetthärtung treten Verschiebungen der Doppelbindungen der Oelsäure auf (*Viollier* und *Iselin* [2])), sondern auch bei der Peroxydbildung wurden Isomerisierungen beobachtet. Es lag deshalb nahe, die Peroxydbildung etwas näher zu untersuchen.

Ein Vorversuch gab folgendes Ergebnis:

Leazahl des authentischen Olivenöls	=	38,0
Nach 1stündiger Infrarotbestrahlung	=	50,0
Leazahl des synthetischen Olivenöls	=	2,1
Nach 1stündiger Infrarotbestrahlung	=	2,8

Für die genauere Untersuchung verwendeten wir ein authentisches Oel aus italienischen Oliven, das im Dunkeln im Eisschrank aufbewahrt worden war und eine verhältnismässig niedrige Leazahl aufwies.

Tabelle 2

	Leazahl nach Bestrahlung	Dauer
Authentisches Olivenöl aus italienischen Oliven: Leazahl = 5,5	8,5	1 Stunde
	11,0	2 Stunden
	17,0	3 Stunden
	26,0	4 Stunden
Bestrahlung nach jeder Stunde unterbrochen; Oel jeweils im Eisschrank aufbewahrt	13,5	1 + 1 Stunde
	16,0	1 + 1 + 1 Stunde
	23,0	1 + 1 + 1 + 1 Stunde
	19,0	2 Stunden + 1 Stunde
	26,0	3 Stunden + 1 Stunde

Tabelle 3

	Leazahl	Dauer
Synthetisches Olivenöl mit Leazahl 1,7	1,75	1 Stunde
	3,5	2 Stunden
	3,5	3 Stunden
	3,5	4 Stunden
	3,4	3 Stunden + 1 Stunde

NB. Die Bestrahlung erfolgte in weissen Porzellanschalen mit einer 250-Watt-Philips-Infrarotglühlampe in 35 cm Distanz.

Zum Vergleich wurde authentisches, aus französischen Oliven selbst gepresstes Oel untersucht:

Ursprüngliche Leazahl = 5,3. Nach 1stündiger Belichtung mit Infrarot stieg die Leazahl auf 12,5.

Olio esterificato vom kantonalen Laboratorium Lugano:

Ursprüngliche Leazahl	=	2,35
Nach 1stündiger Belichtung mit Infrarot	=	2,4
Leazahl von Olivenöl aus dem Handel	=	5,5
Nach 1stündiger Bestrahlung mit Infrarot	=	18,2

Ergebnis: Beide synthetischen Oele zeigen bei Infrarotbestrahlung eine sehr geringe Zunahme der Leazahl. Die authentischen Oele, ebenso ein Olivenöl aus dem Handel zeigen eine in der Grössenordnung ähnliche, starke Zunahme der Leazahl. Dieser Befund spricht für eine Isomerisierung der Oelsäure bei der künstlichen Veresterung. Auch die Absorptionskurven im UV zeigen starke Unterschiede, sind aber nach eingehenden Versuchen von Dr. *H. Forster*, Zürich,

vorsichtig zu bewerten, da je nach Alter und Art der Reinigung eines Oeles mit Verlagerungen der Absorptionsmaxima zu rechnen ist.

Es sei noch beigefügt, dass bei der Zirkularchromatographie der aus natürlichen und synthetischen Olivenölen dargestellten Fettsäuren keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

Zusammenfassung

Bei der Gegenüberstellung zahlreicher Kennzahlen von authentischem und synthetischem, sog. esterifiziertem Olivenöl zeigte sich als vorläufiges Ergebnis, dass beim Verestern vermutlich ähnliche Glyceride entstehen, hingegen Isomerisierungen der Oelsäure auftreten. Diese Annahme wird durch Beobachtungen bei der Peroxydbildung gestützt. Das weitere Studium des Veresterungsvorganges soll zeigen, ob Geschwindigkeitsunterschiede in der Peroxydbildung die Unterscheidung zwischen synthetischem und echtem Olivenöl ermöglichen.

Résumé

On a comparé de nombreux indices d'huiles d'olive authentiques avec ceux donnés par des huiles d'olive synthétiques (estérifiées) et constaté que les glycérides formés par l'estérification semblent être les mêmes que ceux rencontrés dans l'huile d'olive naturelle. Par contre, une isomérisation de l'acide oléique a lieu au cours de l'estérification, ce que montre la mesure de la vitesse de formation des peroxydes. Un examen ultérieur montrera si l'on peut se servir de la vitesse différente de formation des peroxydes pour distinguer une huile synthétique d'une huile naturelle.

Summary

Comparative examination of natural and synthetic olive oils. The glycerides found in the synthetic product seem to be similar to those encountered in the natural one. However, isomerization of oleic acid takes place, as shown by the determination of the speed of formation of peroxydes; it seems possible that the latter determination offers a possibility of distinguishing a synthetic olive oil from a natural one.

Literatur

[1]) *B. Doro* und *U. Sadini*, Boll. labort. chim. provinciali **7**, 93 (1956).
[2]) *Viollier* und *Iselin*, diese Mitt. **29**, 1 (1938).