Vergleichende Untersuchungen über ätherische Oelbestimmung in Gewürzen

Autor(en): **Hadorn, H.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **53 (1962)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982550

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

Vergleichende Untersuchungen über ätherische Oelbestimmung in Gewürzen

Gemeinschaftsarbeit
ausgeführt von nachstehenden Laboratorien:

Pharmakognostische Abteilung des Pharmazeutischen Institutes der ETH, Zürich
Kantonales Laboratorium Basel
Kantonales Laboratorium Lugano
Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

Berichterstatter: *H. Hadorn*
(Laboratorium VSK, Basel)

Von der Eidg. Lebensmittelbuch-Kommission (Präsident: Herr Prof. *Högl*), welche die 5. Auflage des Lebensmittelbuches vorbereitet, wurde die 10. Subkommission beauftragt, das Kapitel «Gewürze» neu zu bearbeiten.

Anläßlich der Sitzung vom 10. März 1961 kam die Kommission zur Ansicht, daß von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele für das Lebensmittelbuch eigentlich nur 2 Methoden vorgeschlagen werden können und daher nochmals überprüft werden sollten. Es handelt sich dabei um die Methode von Professor *Flück* [1] der Ph. Helv. V Suppl. III, welche eine modifizierte *Clevenger*sche [2] Destillationsmethode darstellt, und die Diffusionsmethode von *Hadorn, Jungkunz* und *Biefer* [3], die auf der Bichromatoxydation der ätherischen Oele beruht.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile und sind empirisch, wie übrigens alle Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele. Die Resultate lassen sich daher nicht ohne weiteres miteinander vergleichen.

Ueber die bereits bekannten Vor- und Nachteile der Methoden orientiert die Tabelle 1.

Um Erfahrungen mit den beiden vorgeschlagenen Methoden zu sammeln und die Versuchsstreuungen vergleichen zu können, wurde von der Subkommission beschlossen, vergleichende Untersuchungen in 4 Laboratorien durchzuführen.

Untersuchungsmaterial

Am 23. April 1961 wurden vom VSK in gut verschlossenen Flaschen an alle beteiligten Laboratorien folgende Gewürzproben verschickt:

1. Schwarzer Pfeffer (Piper nigrum), Durchschnittsmuster aus einer handelsüblichen Mahlung.
2. Gewürznelken (Cariophyllae), Durchschnittsmuster aus einer handelsüblichen Mahlung.

Tabelle 1

Gegenüberstellung der Destillationsmethode und der Diffusionsmethode

	Destillationsmethode Ph. Helv. V Suppl. III	Diffusionsmethode *Hadorn*
Einwaage	ziemlich große Einwaage, viel Substanzverbrauch (2—50 g)	geringe Einwaage, wenig Substanzverbrauch (20—100 mg)
Durchschnittsmuster	Das Analysenresultat entspricht bei gleichem Zerkleinerungsgrad meistens einem guten Durchschnittsmuster.	Die Analysenwerte entsprechen nur bei feiner Mahlung und guter Vermischung einem Durchschnittsmuster.
Anforderungen an den Analytiker	Die Methode ist einfach und liefert auch in der Hand von Ungeübten brauchbare Resultate.	Es muß peinlich sauber gearbeitet werden, die Methode erfordert eine gewisse Einarbeitung.
Einfluß der Apparatur	Die Resultate sind abhängig von den Dimensionen der Apparatur. Im Kühlersystem können die ätherischen Oele teilweise verharzen.	Resultate wenig abhängig von der Apparatur.
Beurteilung der Resultate	Die Methode gibt die Summe aller wasserdampfflüchtigen lipophilen Stoffe. Außer ätherischen Ölen werden beispielsweise auch freie Fettsäuren erfaßt. Die Methode gibt meistens bedeutend höhere Werte als die Diffusionsmethode.	Die Methode erfaßt nur leicht flüchtige Stoffe (ätherische Oele). Sie liefert meistens niedrigere Werte als die Destillationsmethode.

Methodisches

Die Gewürzproben sollten möglichst bald nach dem Eintreffen in die Laboratorien untersucht werden. Betreffend Apparaturen und Arbeitsvorschriften wurde auf die Literatur verwiesen. Lediglich für die Methode *Flück* wurden folgende Präzisierungen gegeben.

Schwarzer Pfeffer: Einwaage 10 g.
Ablesung nach erschöpfender Destillation.

Gewürznelken: Einwaage 2 g.
Destillationszeit 2 Stunden.

Diskussion der Resultate

Die in den 4 Laboratorien, meistens von mehreren Analytikern gefundenen Einzelwerte sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Hieraus wurden die Mittelwerte und die Versuchsstreuung (Standard-Abweichung) berechnet.

Tabelle 2

Gehalt an ätherischen Oelen von schwarzem Pfeffer

	Pharmazeutisches Labor ETH 1 Analytiker	Kantonales Labor Basel 3 Analytiker	Kantonales Labor Lugano 1 Analytiker	Labor VSK 2 Analytiker	Durchschnitt aus allen Laboratorien
1. *Diffusionsmethode Hadorn*					
Einzelwerte Gew.%	1,80 2,11 1,85 1,92 2,06	1,72 1,70 1,65 1,79 1,62 1,60 1,58 1,60 1,46	1,63 1,91 1,98 1,75 1,94 2,04	1,58 1,75 1,58 1,63 1,76 1,59 1,71 1,77 1,69 1,79 1,92 1,61 1,73	
Anzahl Bestimmungen N	5	9	6	13	33
Mittelwert $\bar{x}$	**1,95**	**1,64**	**1,875**	**1,69**	**1,75**
Standard-Abweichung s	± 0,13	± 0,095	± 0,15	± 0,08	± 0,16
Relative Standard-Abweichung s%	± 6,6 %	± 5,8 %	± 8,2 %	± 4,75 %	± 9,0 %
2. *Destillationsmethode Flück*					
Einzelwerte Vol./100 g	2,55 2,52 2,59 2,48 2,59	2,30 2,40 2,20 2,20	2,4 2,5 2,5 2,4 2,4 2,5	2,50 2,50 2,45	
Anzahl Bestimmungen N	5	4	6	3	18
Mittelwert $\bar{x}$	**2,55**	**2,275**	**2,45**	**2,48**	**2,44**
Standard-Abweichung s	± 0,046	± 0,096	± 0,055	± 0,03	± 0,115
Relative Standard-Abweichung s%	± 1,8 %	± 4,2 %	± 2,2 %	± 1,2 %	± 4,7 %

Tabelle 3

Gehalt von ätherischen Oelen von Nelken

	Pharmazeutisches Labor ETH 1 Analytiker	Kantonales Labor Basel 3 Analytiker	Kantonales Labor Lugano 1 Analytiker	Labor VSK 2 Analytiker	Durchschnitt aus allen Laboratorien
1. *Diffusionsmethode Hadorn*					
Einzelwerte Gew.%	14,8 17,5 17,2 17,3 15,8	15,6 15,7 16,1 15,5 15,7 15,8 15,8 17,2	14,8 15,7 15,8 16,8 14,6 15,4 15,6 16,3	15,2 15,6 16,1 15,1 15,0 15,3 16,1 16,0 15,7 16,1 16,2 15,9 15,7	
Anzahl Bestimmungen N	5	8	8	13	34
Mittelwert $\bar{x}$	**16,5**	**15,9**	**15,6**	**15,6**	**15,8**
Standard-Abweichung s	± 1,18	± 0,55	± 0,72	± 0,45	± 1,07
Rrelative Standard-Abweichung s%	± 7,2 %	± 3,5 %	± 4,6 %	± 2,9 %	± 6,8 %
2. *Destillationsmethode Flück*					
Einzelwerte Vol./100 g	14,5 15,0 15,1	15,0 14,8 14,5	15,5 15,8 15,8 15,5 15,8 16,0	14,0 15,0 15,0 14,7 16,0 15,7	
Anzahl Bestimmungen N	3	3	6	6	18
Mittelwert $\bar{x}$	**14,9**	**14,8**	**15,7**	**15,1**	**15,2**
Standard-Abweichung s	± 0,32	± 0,25	± 0,195	± 0,71	± 0,96
Relative Standard-Abweichung s%	± 2,2 %	± 1,7 %	± 1,2 %	± 4,7 %	± 6,3 %

Nach der *Diffusionsmethode Hadorn* wurden beim Pfeffer relativ große Streuungen beobachtet. Innerhalb einer größeren Serie von Parallelbestimmungen im gleichen Laboratorium (5 bis 13 Bestimmungen) befinden sich meistens 1 bis 2 Resultate, die aus noch unabgeklärten Gründen auffallend stark vom Mittelwert abweichen. Die Wiederholbarkeit dieser Methode, d.h. die relative Standard-Abweichung der Resultate eines Analytikers beträgt auf Grund obiger Versuche etwa 5 bis 8 %. Die Reproduzierbarkeit der Methode, d.h. die relative Standard-Abweichung berechnet aus sämtlichen Einzelwerten aus allen 4 Laboratorien, beträgt beim Pfeffer ± 9,0 %. Die Streuung ist recht hoch. Bei einzelnen Sorten Pfeffer werden bekanntlich nach allen Methoden ziemlich stark schwankende Werte gefunden, wofür man eigentlich noch keine Erklärung hat.

Bei den Gewürznelken wurden fast durchwegs besser übereinstimmende Werte gefunden. Die Wiederholbarkeit, d.h. die relative Standard-Abweichung der Werte eines einzelnen Laboratoriums oder Analytikers beträgt ± 2,9 bis ± 7,2 %. Die Reproduzierbarkeit, d.h. die relative Standard-Abweichung aus sämtlichen Werten der 4 Laboratorien beträgt ± 6,8 %.

Nach der *Destillationsmethode Flück* wurden im allgemeinen höhere Werte, aber weniger große Streuungen erhalten als nach der Diffusionsmethode. Die Reproduzierbarkeit, d.h. die relative Standard-Abweichung berechnet aus sämtlichen Resultaten der 4 Laboratorien beträgt beim schwarzen Pfeffer ± 4,7 % und bei den Gewürznelken ± 6,3 %. Die bessere Uebereinstimmung ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Destillationsmethode auch in den Händen von Ungeübten recht gute Resultate liefert, während bei der Diffusionsmethode eine gewisse Einarbeitung und Uebung erforderlich ist, um gut übereinstimmende Resultate zu erhalten. Dies belegen die nach der Diffusionsmethode gefundenen Einzelwerte für die Gewürznelken aus dem Labor VSK, wo diese Methode seit einigen Jahren immer wieder benutzt wird. Die relative Standard-Abweichung der im VSK-Laboratorium erhaltenen Werte beträgt bei Gewürznelken ± 2,9 %, was für eine ätherische Oelbestimmung als gut bezeichnet werden darf.

Ueber Erfahrungen mit der Diffusionsmethode im Labor VSK

Die Diffusionsmethode wird im VSK-Labor seit mehr als 7 Jahren für routinemäßige Gewürzuntersuchungen verwendet.

In der nachstehenden Tabelle 4 sind die im Laufe der Jahre von 5 Analytikern an zahlreichen Gewürzproben gefundenen Resultate zusammengestellt. Dieses statistische Zahlenmaterial gibt zunächst einen Ueberblick über die Gehalte an ätherischen Oelen von handelsüblichen Gewürzen. Aus den Doppel- und Mehrfachbestimmungen läßt sich die Versuchsstreuung (relative Standard-Abweichung) wie folgt berechnen:

Für jede Gewürzprobe wurde vorerst aus den verschiedenen Einzelbestimmungen (2 bis 9 Analysen) der Mittelwert berechnet. Dieser Mittelwert wurde

Tabelle 4

Aetherischer Oelgehalt von Gewürzen nach der Diffusionsmethode (USK-Labor)

(Einzelresultate und relative Standard-Abweichung)

Probe Nr.	Gewürz	Datum der Analyse	Einzelresultate			Anzahl Proben m	Anzahl Bestimmungen n	Relative Standard-Abweichung s%
1	Pfeffer schwarz	1954	2,51	2,40	2,45			
2	» »	8. 6. 54	1,53	1,58				
3	» »	24. 9. 54	1,68	1,68				
4	» »	25. 10. 54	1,59	1,57				
5	» »	28. 2. 57	2,13	2,08				
6	» »	3. 1. 61	1,70	1,72		6	13	± 1,67 %
1	Pfeffer weiß	19. 3. 54	0,71	0,73				
2	» »	19. 3. 54	1,63	1,69				
3	» »	6. 5. 54	3,27	3,41				
4	» »	2. 9. 54	1,39	1,36				
5	» »	2. 9. 54	1,56	1,68				
6	» »	2. 9. 54	2,47	2,38				
7	» »	7. 9. 54	0,77	0,76				
8	» »	7. 9. 54	0,74	0,76				
9	» »	12. 10. 54	1,65	1,58				
10	» »	25. 4. 58	0,37	0,40				
11	» »	30. 4. 58	1,61	1,66				
12	» »	30. 4. 58	0,86	0,93				
13	» »	30. 4. 58	0,56	0,51				
14	» »	28. 9. 59	0,65	0,66				
15	» »	12. 11. 59	1,85	1,92				
16	» »	14. 11. 60	1,26	1,29				
17	» »	23. 3. 61	1,44	1,39				
18	» »	18. 4. 61	0,93	0,93				
19	» »	18. 4. 61	0,98	0,99				
20	» »	18. 4. 61	0,84	0,85				
21	» »	13. 6. 61	1,36	1,32	1,28			
22	» »	6. 7. 61	1,09	0,99				
23	» »	6. 7. 61	1,17	1,16				
24	» »	4. 8. 61	1,03	1,08		24	49	± 3,28 %
1	Muskatnüsse	1954	3,18	2,95	2,96			
			3,12	3,22	2,89			
2	»	18. 4. 61	3,85	3,87				
3	»	18. 4. 61	3,80	3,76				
4	»	18. 4. 61	3,34	3,30				
5	»	18. 4. 61	3,58	3,46				
6	»	13. 6. 61	5,75	5,69				
7	»	11. 10. 61	5,75	5,74		7	18	± 3,18 %

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Gewürz	Datum der Analyse	Einzelresultate	Anzahl Proben m	Anzahl Bestimmungen n	Relative Standard-Abweichung s%
1	Nelken	1954	19,4 18,7 19,1 17,7 18,9 18,6 18,9			
2	»	9. 8. 61	18,3 18,4			
3	»	1. 3. 62	16,0 16,2	3	11	± 2,48 %
1	Zimt	1954	2,64 2,98 2,86 2,74 2,71 2,58 2,71 2,68 2,73			
2	»	20. 2. 57	3,18 2,91			
3	»	13. 4. 61	2,56 2,54			
4	»	15. 5. 61	2,50 2,61	4	15	± 4,39 %
1	Zitronenschalen	1954	2,86 2,75 2,74 2,73 2,71 2,74	1	6	± 2,76 %

gleich 100 gesetzt und dann die relative Standard-Abweichung der Einzelwerte in % berechnet. Die relative Standard-Abweichung für sämtliche Proben einer Gewürzsorte (z.B. Pfeffer) läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$s\% = \sqrt{\frac{\Sigma (x-\bar{x})^2}{n-m}}$$

$(x-\bar{x})$ = prozentuale Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert
m = Anzahl Gewürzproben
n = Analysen

Tabelle 5

Zusammenstellung der nach der Diffusionsmethode berechneten Standard-Abweichungen für verschiedene Gewürze (USK-Labor)

Gewürz	Anzahl Proben m	Anzahl Bestimmungen n	Relative Standard-Abweichung s%
Pfeffer schwarz	6	13	± 1,67 %
Pfeffer weiß	24	49	± 3,28 %
Muskatnüsse	7	18	± 3,18 %
Nelken	3	11	± 2,48 %
Zimt	4	15	± 4,39 %
Zitronenschalen	1	6	± 2,76 %

Eine Zusammenstellung der Werte der relativen Standard-Abweichungen für die verschiedenen Gewürze findet man in Tabelle 5. Die relative Standard-Abweichung beträgt je nach Gewürzart 1,7 bis 4,4 %. Die Streuung dieser im Laufe mehrerer Jahre erhaltenen Werte ist demnach wesentlich geringer, als dies bei den vergleichenden Untersuchungen in den 4 Laboratorien der Fall war.

Für die Praxis ergibt sich, daß man nach der Diffusionsmethode grundsätzlich Doppelbestimmungen ausführen soll, um einigermaßen zuverlässige Werte zu erhalten. Wenn die erhaltenen Werte nicht mehr als 5 % voneinander abweichen, darf der Mittelwert gebildet und als recht gesichertes Resultat angenommen werden. Werden wesentlich größere Differenzen zwischen Doppelbestimmungen erhalten, so muß das Resultat durch weitere Bestimmungen gesichert werden.

Zusammenfassung

1. In 4 Laboratorien wurden vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen von schwarzem Pfeffer und Gewürznelken nach 2 Methoden ausgeführt.
2. Aus den nach der *Diffusionsmethode Hadorn* und den nach der *Destillationsmethode Flück* gefundenen Resultaten wurden Mittelwerte, Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit (relative Standard-Abweichung) berechnet.
3. Es werden zahlreiche im Laufe von 6 Jahren im VSK-Labor gesammelte Analysen von verschiedenen Gewürzproben mitgeteilt und daraus die relative Standard-Abweichung berechnet. Bei diesen Analysen aus einem Labor war die Versuchsstreuung wesentlich geringer als bei den vergleichenden Untersuchungen in 4 Laboratorien.

Résumé

Examen comparatif du dosage des huiles essentielles dans le poivre noir et les clous de girofle par la méthode de *Hadorn* (diffusion) et par celle de *Flück* (distillation); ces dosages ont été faits dans 4 laboratoires. Les valeurs moyennes et la déviation standard relative (fidélité) de ces deux méthodes ont été calculées. Pour la méthode basée sur la diffusion, on a constaté, que les valeurs obtenues dans le laboratoire de la S.C.S.C. présentaient une dispersion sensiblement plus faible que celle observée dans les 3 autres laboratoires.

Summary

Comparative determination of the essential oils in black pepper and cloves by two methods (*Hadorn's:* diffusion; *Flück's:* distillation) in 4 laboratories and calculation of the mean values and of the standard deviation.

Literatur

[1]) Methode der Ph. Helv. V Suppl. III 1. Serie 1. 2. 1958; vgl. auch *H. Flück, R. Hegnauer* und *F. Hoffmann,* Festschrift P. Casparis (1949).

[2]) *J. F. Clevenger,* Journ. Assoc. Official Agr. Chem. **17**, 70, 371 (1934); **18**, 611 (1935) Methods of Analysis AOAC 9. Aufl. 406 (1960).

[3]) *H. Hadorn, R. Jungkunz* und *K. W. Biefer,* diese Mitt. **45**, 217 (1954).