

Ueber den Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Oelen

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **15 (1924)**

Heft 5

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984388>

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.

auf dem grossen Gehalt an Vitamin B, das nach neuern Versuchen anregend auf die Tätigkeit der Verdauungsdrüsen wirkt.

Dass Milch und ihre Bestandteile eine ausgezeichnete Ergänzung zu den Körnerfrüchten bilden, gilt selbstverständlich auch für den Menschen, und ich möchte mit einem Ausspruch schliessen, den die bekannten an der Wisconsiner Universität wirkenden Vitaminforscher *Steenbock* und *Hart* in einer ihrer volkstümlichen Schriften taten:

«Milch ist mehr als ihr Energiegehalt besagt; als Ergänzung zu unsern aus Getreide hergestellten Nahrungsmitteln ist sie der grosse Sicherheitsfaktor, der die unzureichende Beschaffenheit jener auszugleichen hat. Milch sollte nicht nur den Kindern, sondern auch den Erwachsenen als Bestandteil ihrer Kost reichlich zur Verfügung stehen.»

Ueber den Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Oelen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Nach den Untersuchungen von *E. Ritsert*¹⁾ ist das Ranzigwerden der Fette ein direkter Oxydationsvorgang, durch den Sauerstoff der Luft bedingt ohne Mitwirkung von Mikroorganismen oder Fermenten. Der Prozess verläuft um so rascher, je grösser die Intensität der gleichzeitigen Lichtwirkung ist. Im Dunkeln wird reines Fett trotz Luftzutritt nicht ranzig.

Neueste Untersuchungen von *A. Tschirch* und *A. Barben*²⁾ haben ergeben, dass «Geruchsranzigkeit» nur auftritt, wenn Wasser im Fett oder in der Luft zugegen ist, «vor allem aber nur dann, wenn das Fett ungesättigte Fettsäuren enthält und zwar wird ein und dasselbe Fett prozentual zu der Menge der vorhandenen ungesättigten Fettsäuren ranzig».

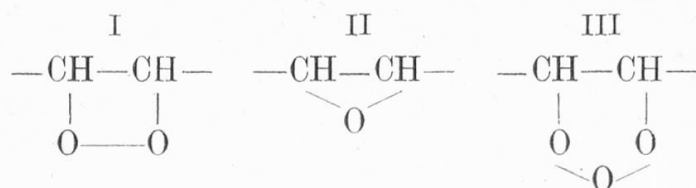
Tschirch und *Barben* stellten fest, dass bei der Wasserdampfdestillation von ranzigen Fetten flüchtige Körper übergehen, welche Aldehyde oder Ketone sein müssen. Auf dem Nachweis von Aldehyden im Wasserdampfdestillat beruht ja auch die Verdorbenheitsreaktion nach *Schmid* in der zweiten Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches.

Ueber den Mechanismus des Ranzigwerdens machen sich die genannten Autoren folgende Vorstellung. An die doppelte Bindung der ungesättigten Säure lagert sich Sauerstoff an; es entsteht ein Peroxyd (I). Dieses Peroxyd wird durch Wasser allmählig zerlegt in ein Oxyd (II)

¹⁾ Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette, Inauguraldissertation, Bern, 1890.

²⁾ Ueber das Ranzigwerden der Fette, Schweiz. Apoth.-Ztg., 1924, 62, 293 u. 281.

und H_2O_2 , wobei auch Ozon entsteht; denn Ozon entsteht immer da, wo Wasserstoffperoxyd auftritt. Das Ozon bildet ein Ozonid (III).



In Gegenwart von Wasser kann nun das Molekül aufgespalten werden unter Bildung einerseits von Ketonen und Aldehyden mit kürzerer Kohlenstoffkette, andererseits von Säuren, ebenfalls mit kürzerer Kohlenstoffkette. Aus der Oelsäure würden so entstehen Nonylaldehyd und Nonylketon und aus dem Nonylaldehyd weiter Azelinaldehyd, ferner Pelargonsäure und daraus weiter Azelainsäure mit dem Schmelzpunkt 106° . Das Aldehyd- und Ketongemisch bedingt den Geruch des ranzigen Fettes, die hochschmelzenden Säuren erhöhen dessen Viscosität.

Zum Nachweis der Verdorbenheit ist man somit darauf angewiesen, die entstehenden Aldehyde und Ketone nachzuweisen. H_2O_2 und Ozon sind ja nur Uebergangskörper und lassen sich nach *Tschirch* und *Barben* nicht leicht fassen. Auch für das Oelsäure-Peroxyd, -Oxyd und -Ozonid dürfte ein Nachweis nicht leicht zu finden sein. Da auch die Ketone im allgemeinen schwerer nachzuweisen sind, als die Aldehyde, wird man sein Augenmerk besonders auf die letztere Körperklasse zu richten haben.

Das schweizerische Lebensmittelbuch schreibt für den Nachweis der Verdorbenheit die Reaktion von *Kreis* vor. 1 cm^3 Oel oder geschmolzenes Fett und 1 cm^3 Salzsäure (1,19) werden während einer Minute geschüttelt, hierauf mit 1 cm^3 kalt gesättigter Benzol-Resorcinlösung versetzt und einmal kräftig durchgeschüttelt. Talgig gewordene oder gebleichte Fette und Oele färben die Säure stark rotviolett. Verwendet man statt Resorcin eine 1% ätherische Phloroglucinlösung, so erhält man leuchtend rote Färbungen.

Acetaldehyd gibt diese Reaktion nicht; auch eine 15 Jahre alte, verdorbene Oelsäure, welche nach der unten zu beschreibenden Aldehydreaktion stark positiv reagierte, gab sie nicht. Die Reaktion scheint demnach im allgemeinen durch aliphatische Aldehyde nicht hervorgerufen zu werden. Allerdings liefert Formaldehyd mit dem Reagens eine schöne Rotfärbung. Dieser Aldehyd kondensiert sich aber unter dem Einfluss der konzentrierten Salzsäure, so dass es unsicher ist, ob er selbst reagiert, oder sein Kondensationsprodukt. Nun aber geben aromatische Aldehyde Färbungen mit Resorcin-Salzsäure und zwar erhielt man folgende Reaktionen:

Benzaldehyd	orangerot	Vanillin	himbeerrot
p-Oxybenzaldehyd	orangerot	Furfurol	braun
Zimmtaldehyd	orangerot		

Die Fette und Oele geben mancherlei Färbungen mit dem Reagens, braune, orangerote, rote, violette und grüne. Ich halte es für möglich, dass bei dem Ranzigwerden Körper entstehen, vermutlich aromatische Aldehyde, welche ausserhalb der von *Tschirch* und *Barben* skizzierten Reaktionsreihe liegen und aus irgendwelchen Nebenbestandteilen noch unbekannter Natur hervorgehen und dass diese nach *Kreis* reagieren.

Uns kam es aber darauf an, vor allem die aliphatischen Aldehyde zu fassen, die durch jenen stufenweisen Oxydationsverlauf entstehen müssen, und deshalb sahen wir uns nach einer andern Aldehydreaktion um. Wir suchten, wie *Kreis*, die Reaktion mit dem Fett selbst durchzuführen und nicht mit dem Wasserdampfdestillat, weil damit, abgesehen von der Umständlichkeit der Ausführung, eine starke Verdünnung verbunden ist und weil doch auch schwer oder nicht flüchtige Aldehyde in Betracht fallen könnten.

Das für unsere Zwecke geeignete Reagens fanden wir in der altbekannten Fuchsin-schwefligen Säure³⁾. Bei der Behandlung mit diesem Reagens verbindet sich bekanntlich das Fuchsin mit den Aldehyden zu Farbstoffen, welche meist mehr gegen violett und blau hin gefärbt sind, als Fuchsin selbst. Diese Farbstoffe sind zum Teil bedeutend säurebeständiger als Fuchsin selbst, und vor allem unterscheiden sie sich von ihrem Ausgangsfarbstoff dadurch, dass sie durch schweflige Säure nicht entfärbt werden. Die aromatischen Aldehyde reagieren teilweise. Benzaldehyd gibt eine violette, Zimtaldehyd eine violettrote, Furfurol eine rote Färbung; p-Oxybenzaldehyd und Vanillin reagieren nicht.

Man erhält bei den Fetten und Oelen zum Teil wasserlösliche, zum Teil wasserunlösliche, aber fettlösliche Farbstoffe. Offenbar entstehen erstere aus niedrig molekularen Aldehyden, letztere aus solchen mit längerer Kohlenstoffkette, wohl etwa von C₅ an. Die Löslichkeit der Farbstoffe dürfte ungefähr der Löslichkeit der Aldehyde entsprechen. Wasserlösliche Färbungen deuten also darauf hin, dass niedrige Aldehyde zugegen sind, dass also nach der Annahme von *Tschirch* und *Barben* die aufgesprengte Doppelbindung nahe am Ende der Kohlenstoffkette lag.

Dass die Reaktion bei den Fetten und Oelen wirklich durch Aldehyde hervorgerufen wird, lässt sich beweisen. Schüttelt man ein ranziges Oel mit derselben Menge Bisulfitlösung, lässt einige Zeit, etwa 20 Minuten, stehen und fügt dann Fuchsin-schweflige Säure hinzu, so erhält man eine bedeutend schwächere Reaktion, als wenn man unmittelbar nach dem Bisulfitzusatz die Fuchsin-schweflige Säure zufügt. Die Aldehyde haben sich also zum Teil mit dem Bisulfit verbunden und haben dadurch ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Fuchsin verloren. Dies

³⁾ Uebrigens reagieren damit nicht nur Aldehyde, sondern, was für unseren Fall besonders günstig ist, auch gewisse Ketone. Siehe *L. Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen.

Resultat ist auffallend. Es zeigt uns, dass in der Fuchsin-schwefligen Säure beide Komponenten, das Fuchsin und die schweflige Säure, sich mit dem Aldehyd verbinden. Der Anteil des Aldehyds, welcher mit der schwefligen Säure in Reaktion getreten ist, geht für das Fuchsin verloren. Demnach müsste man die stärksten Reaktionen erhalten, wenn man die schweflige Säure überhaupt auf der Seite liesse. Das kann man auch. Fuchsinlösung lässt sich auch durch Salzsäure entfärben. Auch die Fuchsin-Salzsäure reagiert mit Aldehyden, also auch mit ranzigen Oelen. Nur muss die Lösung ganz frisch sein; am nächsten Tag ist sie schon völlig unwirksam.

Praktisch ist also dieses Reagens nicht brauchbar. Der Vorzug der schwefligen Säure besteht darin, dass sie das Fuchsin nur schwach bindet, so dass es aus dieser Bindung wieder leicht an den Aldehyd abgegeben wird, während Salzsäure es viel fester bindet. Die schweflige Säure selbst ist aber bei der eigentlichen Reaktion weder unbedingt notwendig, noch erwünscht. Das Fuchsin verbindet sich auch direkt mit den Aldehyden.

Man suchte die schweflige Säure nun so zu umgehen, dass das Oel zuerst mit einer Fuchsinlösung geschüttelt wurde. Nach ungefähr einer Minute, als der Aldehyd durch den Farbstoff gebunden war, fügte man unter starkem Umschütteln tropfenweise Salzsäure (1:1) hinzu. Frisches, nicht ranziges Oel entfärbte sich dabei allmählig, während ranziges Oel, welches schon mit dem Fuchsin eine blaustichigere Färbung angenommen hatte, intensiv blauviolett wurde.

Diese Ausführungsform der Reaktion bewährte sich indes auch nicht. Die Entfärbung des reinen Oeles durch die Salzsäure erforderte ein ziemlich anhaltendes Schütteln und war besonders bei etwas dickeren Oelen schwierig. Man kam daher wieder zur Fuchsin-schwefligen Säure zurück, nachdem man nun ihre Wirksamkeit etwas gründlicher, als bisher erkannt hatte. Die Art der Zusammensetzung des Reagens ist von grösster Wichtigkeit. Man stellte Versuche an mit einer ganzen Reihe von Mischungen mit mehr oder weniger Fuchsin, Säure und Sulfit. Je nach der Zusammensetzung treten die Färbungen früher oder später auf und werden intensiver oder weniger intensiv, bald mehr rötlich, bald mehr blauviolett.

Leichte Färbungen wurden auch bei Oelen erhalten, die frisch bezogen und geschmacklich vollständig normal waren. Die Reaktion ist also ausserordentlich empfindlich. Um sie nicht überempfindlich zu gestalten, wählte man eine Fuchsin-schweflige Säure, welche nicht allzu starke, aber doch in allen Fällen genügende Färbungen liefert. Da die Reaktion bei schwach ranzigen Fetten erst allmählig eintritt, muss man die Beobachtung in einem bestimmten Zeitpunkt vornehmen. Eine spätere Beobachtung würde auch unverdorben Oele als verdorben erscheinen lassen.

Bei den ersten Versuchen glaubte man, es sei von Vorteil, das Reaktionsgemisch mit Aether oder Benzol oder andern organischen Lösungsmitteln zu verdünnen. Bei Fetten muss ja eine Verdünnung vorgenommen werden, da mit unserm Reagens nicht in der Hitze gearbeitet werden darf. Es zeigte sich dann, dass Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, alle mit Fuchsin-schwefliger Säure starke Färbungen geben. Schüttelt man diese Lösungsmittel mit Bisulfit und lässt sie einige Zeit stehen, so bleibt die Reaktion bei Benzol und Chloroform aus, bei Aether und Amylalkohol erhält man sie aber nach wie vor. Man könnte also zum Lösen der Fette mit Bisulfit gereinigtes Benzol verwenden. Ich zog aber vor, bei den Fetten Petrol zu benützen, welches ohne Reinigung verwendbar ist. Von einer Verdünnung oder Ausschüttlung der Oele hingegen sah ich ab.

Die Fuchsin-schweflige Säure hat folgende Zusammensetzung:

5 g Fuchsin,
12 g kristallisiertes Natriumsulfit,
100 cm³ n-Salzsäure.

Man löst das Fuchsin in der Wärme in ungefähr 800 cm³ Wasser, kühlt ab, fügt das Sulfit in konzentrierter Lösung und darauf die Salzsäure zu und füllt zum Liter auf. Wenn nötig, wird filtriert. Das Reagens kann erst am nächsten Tage benützt werden. Es ist im Dunkeln, beziehungsweise in einer mit schwarzem Papier überklebten Flasche, aufzubewahren.

Die Ausführung der Reaktion geschieht folgendermassen:

1 cm³ Oel oder 1 cm³ geschmolzenes, mit derselben Menge Petrol verdünntes Fett wird mit 1 bis 2 cm³ Fuchsin-schwefliger Säure $\frac{1}{2}$ Minute lang kräftig geschüttelt, 10 Minuten stehen gelassen und dann beobachtet. Ist keine Färbung entstanden, so ist das Produkt unverdorben, bei starken Färbungen der Fettschicht oder der wässrigen Schicht ist es unbedingt zu beanstanden. Bei den schwächsten Färbungen wird man die Degustation und die übrigen Analysenresultate bei der Beurteilung mitsprechen lassen.

Unter «schwächsten Färbungen» verstehe ich solche, welche ungefähr 10—20 γ (Millionstel Gramm) Acetaldehyd entsprechen, also 10—20 mg Aldehyd im Liter. Durch Vergleichen mit Acetaldehydtyp-lösungen, die man gleichzeitig mit dem Versuch ansetzt, kann man die Farbstärke oder den Aldehydgehalt, ausgedrückt in Acetaldehyd, einigermaßen ermitteln. Von genauen Bestimmungen kann natürlich keine Rede sein, da man es erstens mit andern Aldehyden zu tun hat, als mit Acetaldehyd, zweitens zum Teil mit fettlöslichen, deren Reaktion in der Aufsicht betrachtet werden muss, während sich die klaren Acetaldehydfärbungen mehr für die Beobachtung in der Durchsicht eignen. Da die Färbungen nicht immer dem Rot der Acetaldehydreaktion entsprechen, sondern oft bedeutend bläustichiger sind, wendet man in den letzteren

Fällen Farbfilter von 2—5%igen Kupfervitriollösungen an, die man hinter das Reagensgläschen stellt, welches die Typfärbung enthält.

Auf diese Weise, durch Vergleichen mit gleichzeitig angesetzten Acetaldehydtypen verschiedenen Gehaltes, wurden die in der Tabelle angegebenen Zahlen ermittelt, um die Fette und Oele danach ordnen zu können. Es soll aber nicht etwa vorgeschlagen werden, diese Vergleichung regelmässig vorzunehmen, da zwei Analytiker kaum dieselben Werte erhalten würden. Wohl aber sollte die Grenze von ca. 20 mg Aldehyd im Liter irgendwie festgelegt werden. Da man sich Acetaldehydlösungen nicht so bequem bei Bedarf schnell herstellen kann, verwendet man als Vergleichslösung für die Oele eine frisch bereitete Permanganatlösung, welche in 10 cm³ 0,6 cm³ $\frac{n}{100}$ -KMnO₄ enthält. Die Färbung dieser Lösung entspricht in der Stärke und im Ton ziemlich genau der Färbung, welche 20 γ Acetaldehyd, gelöst in 1 cm³ Fuchsin-schwefliger Säure, nach 10 Minuten liefern. Für die Fette, welche ja um die Hälfte mit Benzol verdünnt und mit 2 cm³ Reagens versetzt werden, muss ein entsprechend schwächerer Typ genommen werden und zwar einer, der in 10 cm³ 0,25 cm³ $\frac{n}{100}$ -KMnO₄ enthält.

Dass die Typlösungen nicht im Verhältnis 1:2 stehen, rührt daher, dass die Farbstärke nicht proportional dem Aldehydgehalt zunimmt, sondern viel stärker. Je geringer der Aldehydgehalt, desto grösser ist unter sonst gleichen Verhältnissen der Ueberschuss an schwefliger Säure. Wie wir gesehen haben, bindet aber die schweflige Säure einen Teil des Aldehydes. Es scheint nun, dass in den sehr verdünnten Aldehydlösungen die schweflige Säure, offenbar, da ihr Anion weit beweglicher ist, als das Fuchsinmolekül, verhältnismässig mehr Aldehydmoleküle abfangen kann, als in den konzentrierteren Lösungen, wo die Chancen für das Zusammentreffen zwischen Aldehyd- und Fuchsinmolekülen doch weniger ungünstig liegen.

Wir haben 50 Oele und Fette mit unserer Reaktion geprüft und den Aldehydgehalt in der geschilderten Weise approximativ bestimmt. Daneben führte man auch die Reaktion nach *Kreis* aus. Die meisten Oele stammen aus der Sammlung des eidgenössischen Gesundheitsamtes und sind von recht verschiedenem, unbekanntem Alter. Einige Proben waren ausserordentlich viscos, besonders da, wo wenig Material in einer grossen Flasche aufbewahrt worden war. Alle diese Proben sind in einem Schrank mit Rolladen, also nahezu im Finstern, aufbewahrt worden. Die Fette sind mir grösstenteils vom bernischen Kantonschemiker, Herrn Dr. von *Weber*, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden. Eine Reihe von Oelen wurde vor 3 Monaten in einem hiesigen Geschäft gekauft und seither am Tageslicht in angebrochenen Flaschen aufbewahrt. Einige Oele und Fette wurden auch frisch bezogen.

Die folgende Zusammenstellung gibt unsere Resultate wieder. Die Oele und Fette sind besonders, nach steigendem Aldehydgehalt aufgeführt.

Vergleichung der Fuchsin-Schwefligsäure-Reaktion und der Resorcin-Salzsäure-Reaktion nach Kreis mit der Degustation bei Oelen und Fetten.

Oele	Nach v. Fellenberg			Nach Kreis			Degustation	
	Fettschicht	Wässrige Lösung	mg Aldehyd im Liter	Fettschicht	Wässrige Lösung	Resultat	Geruch	Geschmack
1. Olivenöl	farblos	farblos	0	farblos	farblos	—	normal	normal
2. Olivenöl	»	»	0	»	hellviolett	(+)	»	»
3. Erdnussöl	»	»	0	»	farblos	—	»	»
4. Erdnussöl	»	»	0	»	Spur violett	(+)	»	»
5. Erdnussöl	»	»	0	»	hellviolett	(+)	»	»
6. Sesamöl	»	»	0	»	hellgrün	—	»	»
7. Sesamöl	»	»	0	»	farblos	—	»	»
8. Sesamöl	»	»	0	»	hellgrünlich	—	»	»
9. Mandelöl	»	»	0	»	tiefviolettrot	+	»	»
10. Rizinusöl	»	»	0	»	farblos	—	»	»
11. Leinöl, roh	»	»	0	»	»	—	anscheinend normal	anscheinend normal
12. Sesamöl	blassrosa	»	15	»	malachitgrün	—	normal	normal
13. Sesamöl	blassviolett	»	15	»	violett	+	»	»
14. Baumwollöl	»	»	15	»	rötlich	(+)	leicht ranzig	ranzig
15. Mohnöl	rötlich	»	15	»	farblos	—	kaum merkbar unnormal	etwas bitterlich, kratzend
16. Erdnussöl	Spur bläulich	»	20	»	violett	(+)	normal	normal
17. Sesamöl	rötlich	»	20	»	farblos	—	»	leicht ranzig
18. Olivenöl	graubläulich	»	30	»	hellviolett	(+)	»	ganz leicht ranzig
19. Olivenöl	rötlich	»	25	»	farblos	—	kaum merkbar unnormal	kaum merkbar unnormal
20. Sesamöl	grünlich	hellviolett	20	grünlichgelb	grünlich mit rötlichem Stich	(+)	ganz leicht stechend	ganz leicht ranzig
21. Mohnöl	rot	farblos	30	farblos	farblos	—	leicht ranzig	kratzend ranzig
22. Leinöl, gekocht	rötlich	»	35	hellrot	kirschrot	(+)	etwas stechend	anscheinend normal
23. Lebertran	grünlich	Spur rötlich	35	gelbbraun	gelbbraun	—	unangenehm	leicht ranzig
24. Speiseöl	bläulich	farblos	40	farblos	tiefviolett	+	kaum merkbar abnormal	»
25. Olivenöl	rötlich	rötlich	60	braun	farblos	—	unangenehm	ranzig

26. Erdnussöl	farblos	violett	70	grüngelb	rötlich	(+)	talgig, etwas stechend	säuerlich-talgig-ranzig	
27. Nussöl	»	violettrot	70	farblos	rötlichgelb	(+)	stechend	säuerlich-ranzig	
28. Mohnöl	»	»	75	braun	farblos	—	sehr stechend	kratzend ranzig	
29. Olivenöl	violett	farblos	80	farblos	orange	—	stechend	säuerlich-ranzig	
30. Olivenöl	»	»	80	grünlich	grüngelb	—	etwas stechend	talgig-ranzig	
31. Mohnöl	farblos	violett	90	orange	rötlich	(+)	stechend	säuerlich-ranzig	
32. Nussöl	hellgrau-violett	tiefrot	100	rötlichgelb	rötlichgelb	(+)	»	»	
33. Olivenöl	violett	hellviolett	140	hellgrün	tiefrot	+	»	talgig-ranzig	
34. Sesamöl	»	farblos	140	schmutziggrün	smaragdgrün	—	etwas stechend	»	
35. Nussöl	farblos	tiefrot	150.	braun	rötlich	(+)	stechend	ranzig	
36. Erdnussöl	violett	»	175	bräunlichgelb	kaum merkbar rötlich	(+)	»	»	
37. Rüböl	farblos	violettrot	175	dunkelbraun	hellbraun	—	»	'bitterlich-ranzig	
Fette.									
38. Frische Butter . . .	farblos	farblos	0	farblos	farblos	—	normal	normal	
39. Alte Butter, innen .	»	»	0	»	»	—	nicht degustiert	—	
39a. Dasselbe, aussen .	violett	»	60	»	bräunlichgelb	—	—	—	
40. Hydriertes Oel . . .	farblos	»	0	»	farblos	—	normal	normal	
41. Kakaobutter	»	»	0	»	»	—	»	»	
42. Nierenfett	»	»	0	»	»	—	»	»	
43. Kokosnussfett	»	Spur violett	10	»	»	—	»	»	
44. Schweinefett	»	»	20	»	»	—	etwas überhitzt	etwas überhitzt	
45. Schweinefett	hellviolett	farblos	50	hellgrünlich	tiefviolett	+	etwas stechend	ziemlich normal	
46. Schweinefett	violett	»	60	grünlichgelb	braunrot	(+)	talgig	talgig-ranzig	
47. Schweinefett	farblos	violett	60	farblos	geringe Spur rötlich	(+)	verdorben	unangenehm, nicht ausgespr ranzig	
48. Kokosnussfett	violett	farblos	60	»	farblos	—	talgig	säuerlich-ranzig	
49. Pflanzenfett	»	»	70	»	bräunlichgelb	—	»	»	
50. Kokosnussfett	»	»	100	hellgrünlich	tiefviolett	(+)	etwas ranzig	leicht verdorben	

Der bessern Uebersicht halber wurden gelbe Färbungen, die etwa bei der Resorcin-Salzsäure-Reaktion auftraten, vernachlässigt und als farblos gebucht. Bei der Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion werden die Fette durch die schweflige Säure meist wirklich gebleicht. Ausnahmen bilden etwa Leinöl und Butter.

Die Oele Nr. 1—11 gaben keine Reaktion innert 10 Minuten, ebenso die Fette Nr. 38—42 mit Ausnahme der ranzigen Butter Nr. 39a. Alle diese Produkte sind auch im Geruch und Geschmack als normal befunden worden.

Unter den Oelen haben wir drei Proben, Nr. 12, 13 und 16, welche ganz leichte Färbungen gaben — der Aldehydgehalt ist mit 15—20 mg angegeben — und die bei der Degustation doch nichts Auffälliges erkennen liessen. Das sind Grenzfälle, bei welchen es von dem Ausfall der übrigen Analyse, von den Begleitumständen, von der Erfahrung des Begutachters abhängt, ob er sie beanstanden will oder nicht. Bei einer kürzern Beobachtungszeit als 10 Minuten wären diese Oele in der Farbenreaktion noch normal ausgefallen. Die Zeitdauer von 10 Minuten ist aber doch richtig gewählt: denn einige andere Oele, Nr. 14, 15 und 17, welche dieselben leichten Färbungen aufweisen, sind auch nach dem Befund der Degustation bereits etwas verdorben.

Je weiter wir in unserer Tabelle vorrücken, desto stärker werden die Färbungen und desto ungünstiger wird im allgemeinen auch der Befund der Degustation. Im grossen und ganzen stimmt die Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion recht befriedigend mit der Degustation überein. Es gibt zwar auch Fälle, wo die Farbenreaktion ein geschmacklich stärker verdorbenes Fett hätte erwarten lassen, wie bei Nr. 50 oder wo umgekehrt nach dem Geschmack eine stärkere Farbenreaktion erwartet worden wäre, wie etwa bei Nr. 15 und 16. Ein völliger Parallelismus war aber auch gar nicht zu erwarten, da es eben verschiedene Arten von Ranzigkeit gibt, wie auch aus dem Befund unserer Degustation hervorgeht.

Eine Anzahl Oele zeichneten sich durch einen besonders starken, stechenden Geruch aus, der an Acrolein oder Formaldehyd erinnerte. Diese Oele geben speziell in der wässrigen Schicht intensive Färbungen. Mehrere Oele, gerade auch von den stechend riechenden, sind ausserordentlich viscos. Es sind dies Nr. 26, 27, 29, 31 und 32. Sie alle, und nur sie, zeichnen sich durch einen säuerlich-ranzigen Geschmack aus. Die Säurebildung und die Viscosität stehen offenbar im Zusammenhang miteinander, was ja mit der Annahme von *Tschirch* und *Barben*, dass auch Säuren mit sehr hohem Schmelzpunkt sich bilden, im Einklang steht.

Im allgemeinen sind die Oele, welche im wässrigen Anteil eine Färbung geben, nach der Degustation verdorbener, als die, bei welchen die Oelschicht gefärbt ist. Das ist auch begreiflich, da wasserlösliche Körper auf den Geschmacksinn stärker einwirken dürften, als solche, die nur durch den Speichel emulgiert werden.

Man vermutete, der oben erwähnte stechende Geruch gewisser Oele könnte von Formaldehyd herrühren und prüfte auf diesen Körper. Unsere Prüfung beruhte darauf, dass Formaldehyd wasserlöslich und mit Wasserdampf flüchtig ist und dass er mit Fuchsin-schwefliger Säure bereits in verhältnismässig sehr saurer Lösung reagiert, unter Bedingungen, unter denen die übrigen bekannten aliphatischen Aldehyde nicht reagieren. Auf diesem Unterschied beruht bekanntlich der Methylalkohol-nachweis nach *Dénigès*⁴⁾. Man sagte sich, dass beim Zusammentreffen dieser Eigenschaften Formaldehyd da sein könne, aber nicht müsse, dass er aber ausgeschlossen sei, wenn eine dieser Eigenschaften fehlt.

Einige ranzige Oele mit besonders hervortretendem stechendem Geruch, Nr. 28, 35 und 37 unserer Tabelle, wurden mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung gab mit Fuchsin-schwefliger Säure überall eine Rotfärbung. Nun wurde die Hauptmenge der Lösungen destilliert und der erste Anteil des Destillates einerseits direkt, andererseits nach Zugabe von $\frac{1}{10}$ des Volumens an konzentrierter Schwefelsäure mit demselben Volumen Fuchsin-schwefliger Säure versetzt. In den nicht angesäuerten Proben entstand überall eine starke Rotfärbung, in den angesäuerten blieb sie aus. Somit besteht der wasserlösliche, flüchtige Aldehyd in keinem der drei untersuchten Oele aus Formaldehyd.

Die *Kreis*'sche Reaktion weist grosse Unregelmässigkeiten auf. In der Vorschrift heisst es, dass verdorbene Fette und Oele die Säure stark violettrot färben. Wir haben in der Tabelle solche Reaktionen mit + bezeichnet; diejenigen, welche schwach rot oder violett ausgefallen sind, also streng genommen negativ wären, wollten wir in dieser Zusammenstellung aber doch hervorheben und haben sie mit (+) angeführt. Eine ausgesprochene positive Reaktion gaben nur 5 Oele, darunter das Mandelöl Nr. 9, welches sowohl nach der Degustation, als auch nach meiner Reaktion als vollständig normal befunden worden ist, ferner ein ranziges Fett. Schwach positiv reagierten 14 Oele, davon 3 als normal befundene, ferner 3 verdorbene Fette. Unter den negativen rangieren 11 Oele und 4 Fette, die sicher verdorben sind. Die Reaktion befriedigt also nicht.

Wie eingangs erwähnt, dürften nach *Kreis* zum Teil ganz andere Körper reagieren, als mit Fuchsin-schwefliger Säure. Ferner scheint es, dass eine positive Reaktion gelegentlich durch andere Färbungen vollständig verdeckt werden könnte. Wir haben in einzelnen Fällen intensive grüne und braune Färbungen, neben welchen eine rote ganz gut verschwinden könnte.

Wir glauben, dass wir durch unsere Reaktion die Erkennung ranziger Fette und Oele ganz wesentlich erleichtert haben. Bei richtiger Ausführung (Herstellung der Fuchsin-schwefligen Säure genau nach Vorschrift und Einhalten der Beobachtungszeit) dürfte sie den Anforderungen

⁴⁾ Siehe Schweizer. Lebensmittelbuch, S. 343.

genügen, welche an eine solche qualitative Reaktion zu stellen sind. In gewissen Fällen dürfte es möglich sein, durch Ausdehnung der Beobachtungszeit auch bei unverdorbenen Oelen und Fetten feinste Qualitätsunterschiede festzustellen, welche sich auf andere Weise bisher kaum nachweisen lassen, da die Reaktion eher noch empfindlicher ist, als der Geschmack.

Ein Spezialfall, mit dem wir uns hier noch nicht weiter befasst haben, abgesehen von der Untersuchung zweier Proben, ist die Ranzigkeit der Butter. Hier, bei diesem idealen Nährboden für Mikroorganismen, gilt nicht, was *Ritsert* für die reinen Fette festgestellt hat, dass Bakterien und Enzyme am Ranzigwerden nicht beteiligt seien. Es sei hier nur auf das Referat einer Arbeit von *Stokoe*⁵⁾ verwiesen. Gelegentlich soll unsere Reaktion auch bei Butter eingehender geprüft werden.

Fettbestimmung in Würsten nach dem acid-butyrometrischen Verfahren.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch¹⁾ bestimmt man in Würsten das Fett nach *Kreis*²⁾, indem man dasselbe dem von der Wasserbestimmung verbleibenden Rückstand mit Benzol entzieht. Dieses, sowie das in die «Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln» aufgenommene Verfahren, welches darin besteht, das Fleisch möglichst vollkommen zu trocknen, hierauf zu pulvern und im Soxhlet mit wasserfreiem Aether zu extrahieren, sind umständlich und zeitraubend, sodass eine einfachere Fettbestimmungsmethode wünschenswert wäre. Deshalb versuchte *von Fellenberg*³⁾ schon vor mehreren Jahren, die *Soxhlet*'sche Extraktionsmethode durch eine rascher zum Ziele führende zu ersetzen, und ging so vor, dass er die Wurstmasse in einem *Bondzynski*'schen Fettbestimmungsrohr mit Salzsäure aufschloss, das abgeschiedene Fett in Aether aufnahm und die Aetherfettlösung von der salzsauren Schicht durch Zentrifugieren trennte. Dieses Verfahren bedeutet gegenüber den bis dahin üblichen zwar eine Vereinfachung, benötigt aber doch noch ziemlich viel Zeit, da es mehrere Wägungen und Ausschüttlungen, das Abdestillieren des Aethers und das Trocknen des Rückstandes (Fett) bei 100° verlangt.

⁵⁾ Schweizer. Apoth.-Ztg., 1924, 24, 350.

¹⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 68 (1917).

²⁾ Chem.-Ztg., 32, 1042 (1908).

³⁾ Diese Mitteilungen, IX, 150 (1918).