

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 44 (1953)

Heft: 6

Artikel: Nachweis und annähernde Bestimmung von Cruciferenölen in Speiseölen nach dem Bleisalzverfahren

Autor: Hadorn, H. / Jungkuntz, R.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982866>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 22.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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. 44

1953

HEFT — FASC. 6

Nachweis und annähernde Bestimmung von Cruciferenölen in Speiseölen nach dem Bleisalzverfahren

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

I. Einleitung

Die Samenfette der Cruciferen zeichnen sich durch einen ziemlich hohen Gehalt an Erucasäure aus. Nach *Hilditch*¹⁾ sollen die Fettsäuren einiger Brassica-Arten im allgemeinen enthalten:

ca. 40 — 50 % Erucasäure
30 % Ölsäure
15 % Linol- und Linolensäure
5 % Palmitin-Behen- und Lignocerinsäure.

Von den Fetten dieser Familie haben bei uns nur das Rüb- oder Rapsöl, gelegentlich auch das Senföl, als Speiseöle eine gewisse Bedeutung. Sie zeichnen sich vor allem infolge des hohen Erucasäuregehaltes durch eine auffallend niedrige Verseifungszahl (min. 176) aus. Die Erucasäure ($C_{22}H_{42}O_2$) ist eine bei

Zimmertemperatur feste, ungesättigte Fettsäure. Sie schmilzt bei 33,5⁰ und hat eine Jodzahl von 74,7. Ihr Nachweis gründet sich einesteils darauf, dass sie ein in Äther und Alkohol wenig lösliches Bleisalz liefert, andererseits bei der alkalischen Oxydation mit Permanganat in Dioxy-Behensäure übergeführt werden kann.

Nach *Hilditch*²⁾ und *Grossfeld*³⁾ befriedigen beide Verfahren nicht in jeder Hinsicht. Letzterer bezeichnete die Oxydation der ungesättigten Säuren als «eine ziemlich umständliche Massnahme», und es erscheine ihm dieser Weg praktisch wenig aussichtsreich.

Später haben *Kaufmann* und *Fiedler*⁴⁾ auf Grund des Oxydationsverfahrens eine Arbeitsvorschrift für den Rapsölnachweis veröffentlicht, welche als recht empfindlich empfohlen worden ist. Sowohl *Bucher*⁵⁾ als auch wir⁶⁾ haben damit jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt.

Die von *Grossfeld*⁷⁾⁸⁾⁹⁾ mehrfach bearbeitete und modifizierte Methode, basierend auf der Abscheidung der Erucasäure mittels Bleiacetat und nachfolgender Jodtitration soll in der vorliegenden Arbeit auf ihre Zuverlässigkeit hin überprüft werden. In seiner ersten Arbeit¹⁰⁾ vom Jahre 1930, in welcher *Grossfeld* und *Simmer* die Bestimmung der festen Fettsäuren in Speisefetten behandelten, beschrieben die Verfasser in einem speziellen Abschnitt auch den Nachweis von Rüböl auf Grund des Erucasäuregehaltes. Sie haben die näheren Bedingungen für die Bestimmung der Isoölsäure bzw. Erucasäure ausgearbeitet und dabei festgestellt, dass bei der Kristallisation der Bleisalze aus Alkohol sich eine *restlose Abtrennung* von den anderen ungesättigten Fettsäuren als *nicht erreichbar* erwies.

Im Handbuch gibt *Grossfeld* zu dieser ersten Methode einen Kommentar, wonach rund 16 % Rüböl dem Nachweis entgehen können. Später, im Jahre 1937, kommt *Grossfeld*¹¹⁾ noch einmal auf alle Fragen des Cruciferenöl-Nachweises zurück und durchgeht dabei die verschiedenen Möglichkeiten. Zur besseren Übersichtlichkeit führen wir alle Vorschriften und Varianten, wie sie von *Grossfeld* empfohlen worden sind, in Tabelle 1 in gekürzter Form an. Im Folgenden wird dann die jeweilige Methode nach Entstehungsjahr und Variante, a oder b, bezeichnet.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, scheint es *Grossfeld* selbst nicht leicht gefallen zu sein, sich restlos für eine seiner sechs Varianten zu entscheiden. Bei seiner letzten Vorschrift «1937^b», welche in das Handbuch¹²⁾ aufgenommen wurde, empfiehlt er schliesslich noch, das Ergebnis nicht als % Erucasäure, sondern im Sinne einer Kennzahl als «Erucasäurezahl» anzugeben, wobei er dafür folgende Definition vorschlägt:

«Die Erucasäurezahl gibt an, wieviel Kubikzentimeter 0,1n-Jodlösung nach dem beschriebenen Verfahren aus 500 mg Öl durch einmalige mehrtägige Kristallisation bei Gegenwart von etwa 500 mg Laurinsäure in essigsaurer wässrig-alkoholischer Lösung erhaltenen Bleiniederschlag gebunden werden.»

Tabelle 1

Die verschiedenen Vorschriften für die Erucasäurebestimmung nach Grossfeld

	Vorschrift 1930		Vorschrift 1935		Vorschrift 1937	
	a	b	a	b	a	b
Einwaage	2,5 g	1,0 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Zusatz an Fettsäure	keinen	1,25 g Palmitinsäure	keinen	0,25 g Palmitinsäure	keinen	0,5 g Laurinsäure
cm ³ Bleiacetat 5 % ige Lösung in 80 % igem Alkohol	100 cm ³	100 cm ³	20 cm ³	30 cm ³	20 cm ³	50 cm ³
= Bleiacetatmenge pro Versuch	5 g	5 g	1 g	1,5 g	1 g	2,5 g
pro 1 g Öl	2 g	5 g	2 g	3 g	2 g	5 g
Essigsäure 96 % ige	5 cm ³	5 cm ³	1 cm ³	2 cm ³	1 cm ³	2,5 cm ³
Wasser	20 cm ³	20 cm ³	3 cm ³	5 cm ³	3 cm ³	10 cm ³
Stehenlassen	über Nacht bei 22/23° erste Fällung	über Nacht bei 22/23° erste Fällung	über Nacht	über Nacht	2 Tage	2—3 Tage
Einfache oder doppelte Fällung	doppelt	doppelt	einfache	einfache	einfache	einfache
Jod-Titration in den Fettsäuren nach Hanus	+	+				
der Bleisalze nach Margosches			+	+	+	+

Zusammenfassend macht er dazu in der Originalarbeit folgende Angaben: Für 8 Speiseöle des Handels wurde diese Erucasäurezahl zu 3,8 bis 4,9 gefunden; Titrationwerte unter 5,0 deuten nicht mehr auf Erucasäure bzw. Cruciferenöle hin. Rüböle besitzen Erucasäurezahlen um 12.

II. Eigene Versuche

Um uns selbst ein Urteil über die von Grossfeld für den Rübölnachweis vorgeschlagenen Arbeitsweisen bilden zu können, begannen wir eine Versuchsreihe mit 4 Cruciferenölen (3 Raps- und 1 Senföl) nach Vorschrift 1930^a und erhielten damit die folgenden Erucasäuregehalte:

- | | | |
|-------------------------|---|--------|
| 1. einheimisches Rapsöl | = | 39,2 % |
| 2. einheimisches Rapsöl | = | 37,2 % |
| 3. schwedisches Rapsöl | = | 46,6 % |
| 4. schwedisches Senföl | = | 38,0 % |

Ein ähnlicher Versuch wurde dann nach der neuesten Vorschrift 1937^b (mit Zusatz von Laurinsäure) mit Rapsöl Nr. 1 sowie je mit einem Haselnussöl und einem spanischen Olivenöl durchgeführt. Die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Titrationswerte sind zu Vergleichszwecken auch in % Erucasäure umgerechnet worden (1 cm³ 0,1n-Jod = 16,9 mg Erucasäure).

	Titrationwert	% Erucasäure
Rapsöl Nr. 1	12,1	40,9
Haselnussöl	3,7	12,5
Olivenöl span.	10,0	33,8

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, wird durch den Laurinsäurezusatz beim Rapsöl kein wesentlich höheres Resultat erzielt. Beim Haselnussöl entspricht das Ergebnis dem von *Grossfeld* angegebenen Titrationswert für erucasäurefreie Speiseöle. Das spanische Olivenöl dagegen ergab einen viel zu hohen Titrationswert; er kommt dem eines reinen Rapsöles nahe.

Um ferner allgemein den Einfluss von Fettsäurezusätzen auf die Bleifällung zu verfolgen, wurden Bestimmungen mit dem gleichen Rapsöl, nach derselben Vorschrift, jedoch mit anderen Fettsäuren durchgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Rapsöl Nr. 1 ohne Zusatz	ergab	39,2 % Erucasäure
Rapsöl Nr. 1 mit Zusatz von 0,5 g Laurinsäure	ergab	40,9 % Erucasäure
Rapsöl Nr. 1 mit Zusatz von 1,0 g Kokosfett	ergab	31,0 % Erucasäure
Rapsöl Nr. 1 mit Zusatz von 0,5 g Palmitinsäure	ergab	17,9 % Erucasäure
Rapsöl Nr. 1 mit Zusatz von 0,5 g Stearinsäure	ergab	19,0 % Erucasäure

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich beim Rapsöl ausser Laurinsäure ein Fettsäurezusatz im allgemeinen ungünstig auswirkt. Bei Verwendung eines unreinen Laurinsäurepräparates könnte demnach mit Verlusten gerechnet werden. Darin dürfte eventuell der Grund zu suchen sein, warum auch *Iselin*¹³⁾ bei der Untersuchung eines Rapsöles nach der Variante 1937^b keine befriedigenden Ergebnisse erhalten hat.

Da nach unseren Versuchen keine deutlichen Unterschiede zwischen Cruciferenölen und gewissen Speiseölen (Olivenöl) nach Variante 1937^b erhältlich waren, verliessen wir diese wieder und versuchten es mit der einfachsten und kürzesten Ausführungsweise (1935^a) ohne Fettsäurezusatz. Es wurden damit 11 Cruciferenöle und 18 verschiedene Speiseöle untersucht. Aus den Ergebnissen in der Tabelle 2 geht hervor, dass die Variante «1935^a» bei allen geprüften Rapsölen Zahlenwerte ergibt, welche höher ausfallen als diejenigen nach der Variante 1937^b mit Laurinsäurezusatz. Während *Grossfeld* mit letzterer bei Rübölen Titrationswerte um 12 erhielt, stellten wir mit Variante «1935^a» solche von 12,9 bis 15,7 fest. Die Arbeitsweise 1935^a hätte uns vollkommen befriedigt, wenn wir nicht bei einigen erucasäurefreien Speiseölen auffallend hohe Titrationswerte bis zu 9,2 erhalten hätten. Besonders Olivenöl und Haselnussöl wiesen auch dieses

Tabelle 2

Nr.	Bezeichnung	Titra- tions- wert cm ³	Eruca- säure ‰	Nr.	Bezeichnung	Titra- tions- wert cm ³	Eruca- säure ‰
1	Einheim. Rapsöl Ernte 1949	14,0	47,3	1	Cottonöl	0,6	2,0
2	Einheim. Rapsöl, Lager	13,8	46,7	2	Erdnussöl	3,7	12,5
3	Einheim. Rapsöl Ernte 1951	12,9	43,6	5	Haselnussöl	9,2	32,0
4	Einheim. Rapsöl Ernte 1950	13,9	47,0	6	Maisöl holl.	1,8	6,1
5	Einheim. Rapsöl	13,8	46,7	7	Maisöl belg.	2,3	7,8
6	Einheim. Rapsöl	14,1	47,7	8	Nussöl	2,8	9,5
7	Einheim. Rapsöl	15,6	52,7	9	Olivenöl franz.	4,1	13,9
8	Schwed. Rapsöl Ernte 1949	13,8	46,7	—	Olivenöl span.	8,6	29,1
9	Schwed. Rapsöl Ernte 1949	15,7	53,1	10	Sesamöl	4,2	14,2
10	Schwed. Senföl Ernte 1949	13,7	46,3	12	Sonnenblumenöl	1,4	4,7
11	Schwed. Senföl Ernte 1949	14,3	48,3	14	Sojaöl	2,6	8,8
				15	Sojaöl	2,9	9,8
				18	Teesamenöl	0,8	2,7

Mal ungünstige Werte auf. *Grossfeld* machte mit seiner Variante 1930^a ähnliche Beobachtungen, und dies veranlasste ihn zu der Vermutung, dass «vielleicht die Erucasäure in grösserer Verbreitung vorkommt, als man bisher angenommen hat».

Einfluss der Bleiacetatmenge

Diese Umstände führten uns zur Überlegung, ob nicht durch Verminderung der Bleiacetatmenge bei Speiseölen Titrationswerte zu erhalten wären, welche wesentlich unter 5,0 blieben, ohne aber dass dieselben für Rapsöl herabgesetzt würden. In der Variante 1935^a schreibt *Grossfeld* für die Fällung von 0,5 g Öl 1 g Bleiacetat vor, eine Menge, welche u.E. ausreicht, um neben der Erucasäure auch grössere Mengen anderer Fettsäuren mitzufällen. Stöchiometrisch sind auf eine Einwaage von 0,5 g Rapsöl 0,14 g Bleiacetat nötig, um die Erucasäure in ihr Bleisalz überzuführen. Da ein gewisser Bleiacetatüberschuss vorhanden sein muss, wählten wir daher Mengen von 0,5 und 0,25 g Bleiacetat pro 0,5 g Öl. In diesem Sinne prüften wir je ein Rapsöl, ein Cottonöl, ein spanisches Olivenöl und ein Haselnussöl, von welchen besonders die beiden letzteren bisher Schwierigkeiten verursacht hatten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Bei geringerem Überschuss an Bleiacetat sind die Titrationswerte allgemein zurückgegangen. Bei Rapsöl bleibt derselbe selbst bei der geringen Bleiacetatmenge von 0,25 g noch relativ hoch (12,9 statt 15,7), bei Olivenöl und Haselnussöl dagegen geht er sehr stark zurück, beim Haselnussöl beispielsweise von 9,2 auf 0,5. Bei Cottonöl ergab sich, unabhängig von der Bleiacetatmenge, ein konstanter Titrationswert von 0,6. Diese neue Arbeitsvorschrift liefert bei Rapsölen ungefähr

Tabelle 3
Einfluss verschiedener Bleiacetatsmengen
 (Einwaage = 500 mg Öl)

Bezeichnung	Rapsöl		Cottonöl		Olivenöl		Haselnussöl	
	Titra- tions- wert	Eruca- säure ‰	Titra- tions- wert	Eruca- säure ‰	Titra- tions- wert	Eruca- säure ‰	Titra- tions- wert	Eruca- säure ‰
Bleiacetat gelöst in je 20 cm ³ 80 Vol.‰ Alkohol								
1,0 g	15,7	53,1	0,6	2,0	8,6	29,1	9,2	32,0
0,5 g	14,6	49,4	0,6	2,0	5,2	17,5	4,0	13,5
0,25 g	12,9	43,6	0,6	2,0	0,7	2,4	0,5	1,7

die gleichen Werte wie die komplizierte *Grossfelds*che Variante 1937^b, während man für die übrigen Speiseöle wesentlich niedrigere Werte erhält. Die Unterschiede zwischen Cruciferenölen und den übrigen Speiseölen sind somit nach unserer Modifikation bedeutend ausgeprägter. Vorversuche haben ergeben, dass unsere Methode auch bei Mischungen von Speiseöl und Rapsöl brauchbare Werte liefert. Ferner ist zu erwähnen, dass der Umschlag bei der Jodtitration der Fettsäuren nach unserer Abänderung bedeutend schärfer ist als bei den *Grossfelds*chen Vorschriften, bei welchen durch die grossen Blei- und Fettsäuremengen (Palmitin- bzw. Laurinsäure) der Umschlag von blau in gelb nur sehr schleppend erfolgt.

Versuche mit der eigenen Methode

Nachdem durch die bisherigen Versuche die Bedingungen für einen Cruciferenölnachweis in Speiseölen allgemein festgelegt waren, haben wir unsere Methodik auf Raps-, Senf- und Speiseöle, sowie Mischungen derselben untereinander angewandt. Gleichzeitig sind auch die Verseifungszahlen mitbestimmt worden. Die Bezeichnung «Erucasäurezahl», entsprechend einer Anregung *Grossfelds*, haben wir in seinem Sinne übernommen:

Unter Erucasäurezahl (Er.Z.) versteht man die Anzahl cm³ 0,1n-Jodlösung, welche bei der Titration der aus 0,5 g Öl abgeschiedenen Bleisalze verbraucht werden.

In den nachfolgenden Tabellen 4 und 5 sind die Verseifungszahlen und die Titrationswerte von 12 verschiedenen Rapsölen, 2 Senfölen und 18 diversen Speiseölen wiedergegeben, wie sie nach unserer Vorschrift erhalten worden sind.

Tabelle 4
Cruciferenöle

Nr.	Bezeichnung	Verseifungs- zahl	Titrationwert Erucasäurezahl
1	Rapsöl, einheimische Ernte 1949	172,6	11,0
2	Rapsöl, einheimische Ernte 1949	174,3	10,5
3	Rapsöl, einheimische Ernte 1951	173,6	10,0
4	Rapsöl, einheimische Ernte 1950	168,7	10,5
5	Rapsöl, einheimisches	172,9	11,0
6	Rapsöl, einheimisches	175,4	10,2
7	Rapsöl, einheimisches	176,4	11,0
8	Rapsöl, einheimische Ernte 1953	175,0	11,0
9	Rapsöl, schwedisches	169,4	12,7
10	Rapsöl, schwedisches	175,7	10,6
11	Rapsöl, raff. holländische Ernte 1949	171,2	12,2
12	Rapsöl, raff. holländische Ernte 1950	172,2	12,8
13	Rapsöl, selbst extrahiert, aus Sommerraps (Fettgehalt 37,0 %)*)	172,4	11,3 11,2
14	Senföl, Ernte 1949	172,9	9,0
15	Senföl, schwedische Ernte 1949	177,1	10,3
16	Senföl, weiss, selbst extrahiert, aus Saat- senf 1952, Sinapis alba (Fettgehalt 29,4 %)*)	175,5	9,1 9,2

*) Nach *Grün-Halden*: Chemie der Fette und Wachse, Bd. 1, Seite 44 und 51, Verlag J. Springer, Berlin (1929) ergeben gewöhnliche Rübsamen europ. Provenienz 33—45% Öl und Weißsenfsaat 25—36% Öl

Tabelle 5
Speiseöle

Nr.	Bezeichnung	Verseifungs- zahl	Titration- wert
1	Cottonöl	190,4	0,7
2	Erdnussöl	187,6	0,5
3	Erdnussöl	—	0,6
4	Erdnussöl	—	0,5
5	Haselnussöl	188,3	0,6
6	Maisöl, holländisch	188,3	0,7
7	Maisöl, belgisch	187,6	0,6
8	Nussöl	190,4	0,5
9	Olivenöl	188,3	0,7
10	Sesamöl	189,7	0,7
11	Sesamöl	186,9	0,6
12	Sonnenblumenöl, ungarisch	189,2	0,5
13	Sonnenblumenöl	189,7	0,5
14	Sojaöl	188,3	0,8
15	Sojaöl	188,3	0,8
16	Sojaöl	190,4	0,6
17	Sojaöl	190,4	0,6
18	Teesamenöl, Ernte 1948	193,2	0,6

Demnach schwanken die betr. Zahlenwerte bei den verschiedenen Ölen innerhalb folgender Grenzen:

Tabelle 6

	Anzahl untersuchter Muster	Verseifungszahlen	Titrationwerte (Erucasäurezahl)	ber. als % Erucasäure
Rapsöle	13	168,7—175,7	10,0—12,8	33,8—43,3
Senföle	3	172,9—177,1	9,0—10,3	30,4—34,8
Speiseöle	18	186,9—193,2	0,5— 0,8	1,7— 2,7

Es sind somit die Unterschiede zwischen den Cruciferenölen und den übrigen Speiseölen nach unserer einfachen und wesentlich weniger Zeit beanspruchenden Methode ziemlich ausgesprochen. Von den zahlreichen untersuchten erucasäurefreien Speiseölen verhielt sich keines abnorm, und sämtliche Titrationswerte lagen unter 1,0. In der Tabelle 6 sind die Titrationswerte der verschiedenen Öle interessehalber auch auf % Erucasäure umgerechnet worden, wobei aber ausdrücklich zu betonen ist, dass diese Gehaltswerte infolge der beträchtlichen Löslichkeit des

Tabelle 7
Rapsöhlhaltige Speiseölmischungen

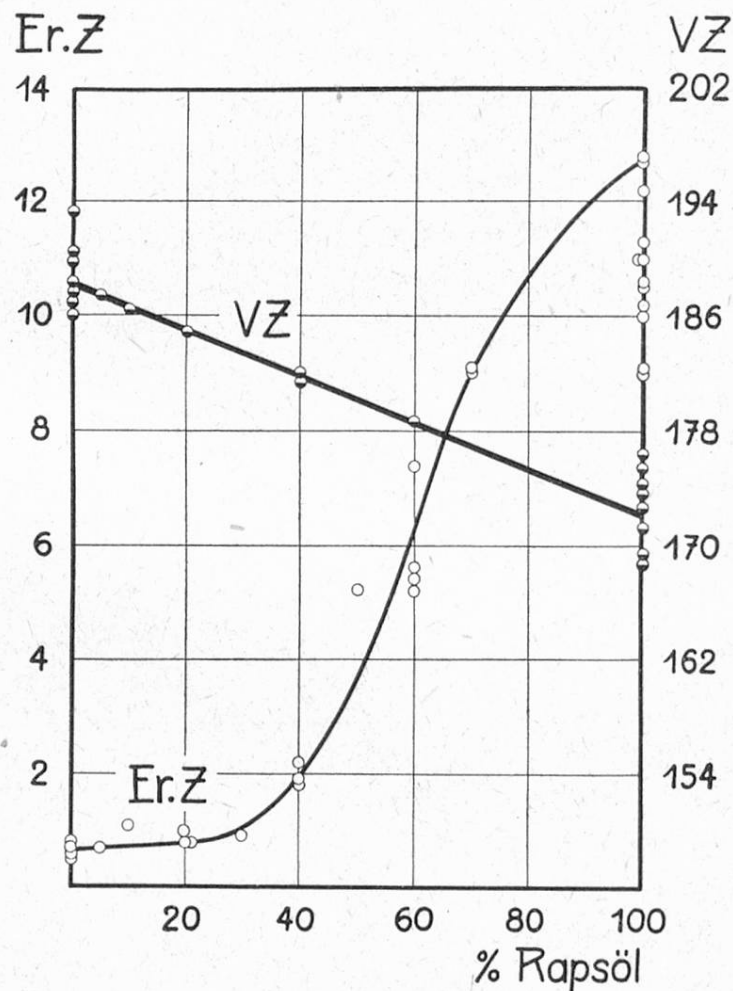
	V.Z.	Titrationwert (Erucasäurezahl)
Rapsöl, rein	169,4	12,7
Olivenöl, rein	188,3	0,7
Olivenöl mit 5 % Rapsöl	—	0,7
Olivenöl mit 10 % Rapsöl	—	1,1
Olivenöl mit 20 % Rapsöl	184,8	1,0
Olivenöl mit 40 % Rapsöl	182,0	2,2
Olivenöl mit 50 % Rapsöl	—	5,2
Olivenöl mit 60 % Rapsöl	178,5	5,6
Erdnussöl, rein	187,6	0,5
Erdnussöl mit 20 % Rapsöl	184,8	0,8
Erdnussöl mit 40 % Rapsöl	181,3	1,9
Erdnussöl mit 60 % Rapsöl	175,7	5,4
Sojaöl, rein	190,4	0,6
Sojaöl mit 20 % Rapsöl	186,2	0,8
Sojaöl mit 40 % Rapsöl	182,7	1,8
Sojaöl mit 60 % Rapsöl	178,5	5,2
Haselnussöl, rein	—	0,6
Haselnussöl mit 30 % Rapsöl	—	1,4
		1,4
Baumwollsamensöl, rein	—	0,7
Baumwollsamensöl mit 70 % Rapsöl	—	9,1
		9,0

Bleierucats zu niedrig sind. Bei den erucasäurefreien Speiseölen wird ein geringer Erucasäuregehalt vorgetäuscht, herrührend von ölsaurem Blei, welches bei der Bleifällung mit in den Niederschlag gelangt.

Nachdem die Erucasäurezahlen für die verschiedenen reinen Öle vorlagen, sollte an einigen Mischungen der Beweis für die Brauchbarkeit der neuen Methode erbracht werden. Die betr. Ergebnisse sind aus Tabelle 7 ersichtlich.

Durch Zusatz von Rapsöl zu anderen Ölen steigt die Erucasäurezahl an, und die Verseifungszahl (VZ) geht zurück. Rapsölmengen unter 20 % geben allerdings nur eine minime Erhöhung der Erucasäurezahl. Dies ist darauf zurückzuführen, dass, wie bereits betont, Bleiacetat in Alkohol merklich löslich ist.

Werden die erhaltenen Zahlenwerte graphisch dargestellt (Figur 1), so zeigt es sich, dass die Kurve bis zu einem Rapsölgehalt von ca. 30 % nur langsam ansteigt, dann bis zu 70 % steil verläuft und im letzten Teil wieder etwas flacher wird.



Figur 1

Bei der Untersuchung von Speiseölmischungen unbekannter Zusammensetzung kann auf Grund der Erucasäurezahl der ungefähre Rapsölgehalt aus der graphischen Darstellung in Figur 1 entnommen werden. Rapsölmengen unter 20 % lassen sich jedoch aus den erwähnten Gründen nicht mehr mit Sicherheit nachweisen.

Versuche nach Methode Bucher

In neuester Zeit hat *Bucher*⁵⁾ in seiner Dissertation «Die Verwendbarkeit von Fettprüfungsmethoden für Arzneibuchzwecke» u.a. auch eine Methode zum Nachweis von Rapsöl beschrieben, welche ungefähr dem Bleifällungsverfahren von *Grossfeld* angepasst ist. Dabei kristallisiert er die erste Bleifällung nochmals aus 70 vol.-%igem Alkohol um, filtriert wieder ab und isoliert hernach aus den Bleisalzen die Fettsäuren. Von den gewogenen Fettsäuren wird dann schliesslich noch die Jodzahl bestimmt, die bei Abwesenheit von Cruciferenöl nicht über 8 liegen darf. Wir haben schliesslich diesen Nachweis ebenfalls in unsere Arbeit aufgenommen, obwohl gewisse Bedenken, speziell wegen der zweiten Kristallisation, dagegen vorlagen. Schon *Grossfeld*³⁾ berichtet diesbezüglich:

«An Vorversuchen wurde zunächst ermittelt, dass bei zweimaliger Kristallisation die Verluste an Erucasäure unerträglich gross werden. Es blieb also nur *eine* Kristallisation zulässig.»

Und an anderer Stelle⁷⁾ (S. 254) erwähnt er wörtlich:

«Die gefundene, ziemlich beträchtliche Löslichkeit des Bleierucats bedingt, dass die Ergebnisse besonders bei kleinen Rübölzusätzen unsicher werden müssen.»

Unsere Versuche erstreckten sich auf 3 reine Speiseöle und 3 Mischungen von Erdnussöl mit Rapsöl. In der folgenden Tabelle 8 sind die betr. Ergebnisse zusammengestellt, welche von zwei Analytikern bei mehrfacher Ausführung erhalten worden sind:

Tabelle 8
Rapsölnachweis nach Bucher
(Jodzahlen der isolierten Fettsäuren)

Bezeichnungen der Öle resp. der Mischungen	Jodzahlen			
	1. Bestimmung	2. Bestimmung	3. Bestimmung	4. Bestimmung
Erdnussöl, rein	1,8	—	—	—
Haselnussöl, rein	6,1	2,2	4,8	—
Olivenöl, span., rein	2,2	—	—	—
Rapsöl, rein	62,9	49,7	—	—
Erdnussöl + 5 % Rapsöl	2,4	1,1	2,2	—
Erdnussöl + 10 % Rapsöl	3,1	1,9	2,8	4,0
Erdnussöl + 20 % Rapsöl	6,5	1,6	4,0	5,1

Auf Grund obiger Feststellungen streuen die ermittelten Jodzahlen bei Parallelversuchen ziemlich stark, was auf die kurze Kristallisationsdauer (1 Std.) bei der zweiten Kristallisation zurückzuführen sein dürfte. 20 % Rapsöl in Erdnussöl lassen sich nicht mit Sicherheit nachweisen, da die betr. Jodzahlen der abgeschiedenen Fettsäuren den von *Bucher* festgelegten Grenzwert (Jodzahl = 8) nicht erreichen. Die Genauigkeit der *Bucherschen* Modifikation ist daher nicht grösser als die der bisher bekannten Vorschriften. Zudem ist sie bedeutend umständlicher und zeitraubender als unsere in der vorliegenden Arbeit niedergelegte Methodik.

III. Methodik

Prinzip: Die in den Cruciferenölen in Mengen um 40 % enthaltene Erucasäure wird nach dem Verseifen des Öles durch alkoholische Bleiacetatlösung gefällt, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Nach dem Lösen der Bleiseife in Alkohol-Essigsäure wird die freigemachte, ungesättigte Erucasäure jodometrisch bestimmt. Die Fällung der Erucasäure ist nicht quantitativ.

Reagenzien:

0,5n-alkohol. Kalilauge.

Bleiacetatlösung: 12,5 g kristallisiertes Bleiacetat + 2 cm³ 96%ige Essigsäure mit 80 vol.%igem Alkohol auf 1 Liter gelöst.

Alkohol-Essigsäure: Mischung gleicher Raumteile von 96 vol.%igem Alkohol und 96%iger Essigsäure.

0,2n-alkoholische Jodlösung nach Margosches: 25,4 g Jod auf 1 Liter 96 vol.%igen Alkohol.

0,1n-Thiosulfat.

Alkohol, 70 vol.%ig.

Arbeitsvorschrift: 500 mg Speiseöl werden in einem 50-cm³-Stehkölbchen mit 5 cm³ 0,5n-alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 15 Minuten in leichtem Sieden gehalten (Siedesteinchen!). Zu der noch warmen Seifenlösung gibt man 20 cm³ Bleiacetatlösung, 1 cm³ 96%ige Essigsäure und 3 cm³ dest. Wasser. Dann erhitzt man erneut am Rückflusskühler, bis die Lösung vollkommen klar erscheint. Man verschliesst das Kölbchen mit einem Kork und lässt es ohne Umschütteln auf Zimmertemperatur erkalten und über Nacht bei ca. 20° C stehen.

Am nächsten Tag filtriert man mittelst einer Porzellannutsche, deren Filterfläche einen Durchmesser von ca. 4 cm aufweist, durch ein passendes Rundfilter, das zuvor mit 70 vol.%igem Alkohol befeuchtet und gut angedrückt worden ist. Man wirbelt den Inhalt des Kölbchens durch leichtes Umschwenken auf und bringt ihn in einem Guss aufs Filter und saugt ab. Sobald gut abgetropft ist, spült man das Kölbchen und Filter zweimal mit je 5 cm³ 70 vol.%igem Alkohol und saugt scharf ab. Das Filterscheibchen mit Inhalt

lässt sich dann mit einem spitzen Messer oder einer Pinzette leicht abheben. Man gibt es in einen 300-cm³-Erlenmeyer und wischt eventuell zurückgebliebene Bleiseifenpartikel mit einer Federfahne in den Erlenmeyer. Hernach löst man die Bleiseife mit 20 cm³ Alkohol-Essigsäure, indem man zum Sieden erhitzt, und zieht das Filterscheibchen mit einem Drahthäkchen an den Rand des Kolbens, wo es mit wenig heissem Alkohol abgespült und dann entfernt wird.

Zur abgekühlten alkoholischen-essigsäuren Fettsäurelösung lässt man aus einer Pipette 20 cm³ 0,2n-alkoholische Jodlösung zufließen, mischt durch und gibt sofort ca. 150 cm³ dest. Wasser hinzu, lässt 3—5 Minuten im Dunkeln einwirken und titriert dann den Jodüberschuss mit 0,1n-Thiosulfat, unter Verwendung von 2%iger Stärkelösung als Indikator, zurück. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 20 cm³ Alkohol-Essigsäuremischung und 20 cm³ Jodlösung angesetzt.

Berechnung: Die Differenz zwischen Blind- und Hauptversuch entspricht dem Titrationswert oder der Erucasäurezahl.

Erucasäurezahl (Er.Z) = cm³ 0,1nJ. pro 500 mg Öl.

Zusammenfassung

1. Es wird eine kleine Übersicht über die Möglichkeiten des Cruciferenöl-Nachweises auf Grund ihres Erucasäuregehaltes gegeben.
2. Für die annähernde quantitative Bestimmung werden die verschiedenen auf der Abscheidung des erucasäuren Bleies beruhenden Methoden von *Grossfeld* und Mitarbeitern herangezogen und deren Ergebnisse kritisch beleuchtet.
3. Keine der 6 von *Grossfeld* und Mitarbeitern angegebenen Varianten liefert durchwegs befriedigende Werte, weil bei einzelnen erucasäurefreien Speiseölen (Haselnuss- und Olivenöl) viel zu hohe Titrationswerte (Erucasäurezahlen = Er.Z.) erhalten werden. Es hat sich gezeigt, dass der in gewissen Vorschriften angegebene Zusatz von Palmitin- oder Laurinsäure unnötig oder sogar schädlich ist. Ferner ist die in den Vorschriften von *Grossfeld* und Mitarbeitern angegebene Bleiacetatmenge zu hoch bemessen, so dass neben der Erucasäure oft beträchtliche Mengen Ölsäure mitausgefällt werden.
4. Eine auf dem gleichen Prinzip beruhende, modifizierte Vorschrift zur Bestimmung der Erucasäure wird beschrieben und an 11 Cruciferenölen und 13 Speiseölen, sowie an einigen Mischungen erprobt.
5. Unter der modifizierten Erucasäurezahl (Er.Z.) versteht man die Anzahl cm³ 0,1n-Jodlösung, welche bei der Titration der aus 500 mg Öl nach unserer Methode abgetrennten Bleisalze verbraucht werden. Die verschiedenen Öle ergaben folgende Erucasäurezahlen:

Speiseöle	unter 1,0
Senföle	9 — 10
Rapsöle	10 — 13.
6. Die Verseifungszahl wird durch die Anwesenheit von Cruciferenölen in Speiseölen herabgesetzt.

Résumé

1. On passe brièvement en revue les possibilités de détection de l'huile de crucifères sur la base de leur teneur en acide érucique.
2. On a eu recours, pour les dosages quantitatifs approchés, aux diverses méthodes de *Grossfeld* et de ses collaborateurs, basées sur la séparation de l'acide érucique comme sel de plomb. Ces diverses méthodes sont soumises à un examen critique.
3. Aucune des 6 variantes indiquées par *Grossfeld* et ses collaborateurs n'a donné, de manière générale, des valeurs satisfaisantes. C'est ainsi qu'on a trouvé des valeurs de titrage (indice d'acide érucique) beaucoup trop élevées pour certaines huiles alimentaires exemptes d'acide érucique (huile de noisette, huile d'olive). On a constaté que l'addition d'acide palmitique ou d'acide laurique, indiquée dans certains modes opératoires, est inutile ou même nuisible. De plus, la quantité d'acétate de plomb indiquée dans les modes opératoires de *Grossfeld* et de ses collaborateurs est trop élevée, si bien que souvent des quantités élevées d'acide oléique précipitent avec l'acide érucique.
4. Un mode opératoire modifié et reposant sur le même principe est décrit pour le dosage de l'acide érucique. Il a été appliqué à 11 huiles de crucifères et à 13 huiles alimentaires ainsi qu'à quelques mélanges d'huiles.
5. On entend par indice d'acide érucique modifié le nombre de cm³ de solutoin d'iode 0,1N consommés lors du titrage des acides gras des sels de plomb isolés de 500 mg d'huile par notre méthode. Les diverses huiles examinées ont donné les indices d'acide érucique suivants:

huiles alimentaires	moins de 1,0
huiles de moutarde	9 — 10
huile de colza	10 — 13.

6. L'indice de saponification des huiles alimentaires se trouve abaissé en présence d'huiles de crucifères.

Summary

The various procedures of *Grossfeld* and coworkers for the determination of cruciferous oils, on the basis of their erucic acid content, have been critically tested and found unsatisfactory. A modified procedure, based on the same principle (precipitation of erucic acid as lead salt, followed by titration with iodine in a mixture of alcohol and acetic acid) has given satisfactory results with pure cruciferous oils as well as with mixtures of edible oils and cruciferous oils.

Literatur

- 1) *T. P. Hilditch*: Hefter-Schönfeld: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, I. Bd., S. 80, Verlag J. Springer, Wien (1936).
- 2) *T. P. Hilditch*: daselbst S. 61 und 62.
- 3) *J. Grossfeld*: Z.U.L. **73**, 412 (1937).
- 4) *H. P. Kaufmann* und *H. Fiedler*: Fette und Seifen **45**, 465 (1938).
- 5) *K. Bucher*: Inaugural-Dissertation 1951, Universität Bern, Buchdruckerei Dr. J. Weiss, Affoltern a/A.
- 6) *H. Hadorn*, *R. Jungkunz* und *K. W. Bießer*: Z.U.L. **97**, 365 (1953).

- 7) *J. Grossfeld* und *A. Simmer*: Z.U.L. **59**, 237 (1930).
 8) *J. Grossfeld*: Chem. Ztg. **59**, 935 (1935).
 9) *J. Grossfeld*: Z.U.L. **73**, 409 (1937).
 10) *J. Grossfeld* und *A. Simmer*: Z.U.L. **59**, 237 (1930).
 11) *J. Grossfeld*: Z.U.L. **73**, 412 (1937).
 12) Handbuch der Lebensmittelchemie, IV. Bd., S. 211, Verlag J. Springer, Berlin (1939).
 13) *E. Iselin*: Pharm. Acta Helv. **14**, 263 (1944).
 14) *K. Bucher*: Inaugural-Dissertation 1951, Buchdruckerei Dr. J. Weiss, Affoltern a/A.
 15) *J. Grossfeld*: Z.U.L. **73**, 414 (1937).
 16) *J. Grossfeld*: Z.U.L. **59**, 254 (1930).

Sensibilité du goût envers les fruits secs sulfités

Par *P. Balavoine*, Genève

Bien que tous les fruits secs ne soient pas, heureusement, tous traités par l'acide sulfureux, certaines sortes telles que les abricots et les pêches, destinées à être consommées en compote cuite, n'échappent pas à cette opération pratiquée depuis longtemps. On sait, toutefois, que notre législation limite à 200 mg par 100 g de fruits secs, la quantité maxima de cet antiseptique.

Les fruits traités à cette dose sont inconsommables tels quels: il est connu d'une part que l'acide sulfureux est nocif, d'autre part, que sa présence se traduit par une saveur extrêmement désagréable. Ils ne peuvent donc être consommés qu'après cuisson avec l'eau bouillante, opération culinaire qui est supposée suffisante pour débarrasser les fruits de l'acide sulfureux. Le problème qui se pose alors est celui-ci: quelle quantité d'acide sulfureux reste-t-elle dans la compote préparée selon les règles usuelles culinaires? et s'il en reste une quantité suffisante pour être nocive, la saveur peut-elle mettre en garde le consommateur? Telle est la question que je suis efforcé de résoudre pour suppléer à l'impossibilité de doser chaque fois l'acide sulfureux résiduel.

Sur le premier point, il n'y a pas de doute que les fruits secs sulfités ne perdent pas par la cuisson usuelle tout l'acide sulfureux dont ils ont été imprégnés. Plusieurs travaux ont établis qu'il en reste près de la moitié¹⁾²⁾. Moi-même, j'ai constaté expérimentalement les chiffres suivants sur des fruits faiblement sulfités:

	mg SO ₂ dans 100 g
abricots secs crus	18
abricots cuits	7
pêches sèches crues	25
pêches cuites	10

On a objecté que SO₂ est lié organiquement dans les denrées alimentaires et qu'il est sous cette forme beaucoup moins toxique. Cette question a déjà été largement débattue à propos du vin sulfité; j'ai exposé les faits précédemment³⁾