

Untersuchungen an synthetischem Olivenöl. 2. Mitteilung, Die Isomerisierung der Oelsäure beim Verestern

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **50 (1959)**

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983413>

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.

Untersuchungen an synthetischem Olivenöl

II. Mitteilung:

Die Isomerisierung der Oelsäure beim Verestern

Von *M. Staub* und *Rose Widmer*

(Aus dem kantonalen Laboratorium Zürich)

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir die Vermutung ausgesprochen, dass beim Verestern von Olivenölfettsäuren mit Glycerin isomere Oelsäuren gebildet werden. Für eine Verschiebung der Doppelbindung oder eine Cis-trans-Konfigurationsänderung an der Doppelbindung der Oelsäure sprachen der nach *Twit-chell* festgestellte erhöhte Gehalt an festen Fettsäuren im synthetischen Olivenöl und grosse Unterschiede in der Geschwindigkeit der Peroxydbildung zwischen echtem und synthetischem Olivenöl. In dieser Arbeit werden die Vorgänge beim Verestern näher untersucht.

Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, untersuchten wir zunächst das Verhalten reiner Oelsäure unter den Bedingungen der Veresterung. Diese Modellversuche beschränkten wir auf Oelsäure als Hauptbestandteil, da der Linolsäuregehalt von Olivenöl mit etwa 5 % des Oelsäuregehaltes quantitativ stark zurücktritt.

Ueber die Darstellung der Isoölsäuren ist folgendes bekannt. Der wohl interessanteste Vertreter ist die Elaidinsäure, die durch Cis-trans-Isomerisierung aus Oelsäure beim Erhitzen auf 100–200° C mit Katalysatoren (Se) entsteht. Schmelzpunkt der Elaidinsäure = 44°. Daneben bilden sich eine oder mehrere andere Isoölsäuren, deren Doppelbindung nicht in 9, 10-Stellung liegt. Im *Beilstein*²⁾ findet sich eine Zusammenstellung von auf verschiedenem Wege gewonnenen Isoölsäuren, von der Heptadecen-1-carbonsäure bis zur Heptadecen-11-carbonsäure mit Schmelzpunkten von 6 bis 59°.

Da bei der Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin Katalysatoren verwendet werden bei Temperaturen von ungefähr 225°, ist zu erwarten, dass auch bei der Veresterung von Oelsäure mit Glycerin Isomerie eintritt, wie dies beim Erhitzen von Oelsäure mit Katalysatoren allein der Fall ist.

I. Versuche mit reiner Oelsäure

1. Oelsäure puriss. JZ = 84,2

Erhitzen auf 215 bis 220° bei 40 mm im Stickstoffstrom während einer Stunde. JZ bleibt bei 84,2.

Da alle folgenden Versuche im Stickstoffstrom unter Lichtabschluss durchgeführt wurden, zeigt Versuch 1, dass unter diesen Bedingungen eine Peroxydbildung nicht eintritt; die Doppelbindung bleibt also erhalten.

Werden die ursprüngliche und die erhitzte Oelsäure mit Infrarot in offener Schale an der Luft 3 Stunden lang bestrahlt, nimmt die Leazahl um 27,5 bzw. 27,7 zu. Es bilden sich nur 2 % feste Fettsäuren. Die unerhitzte Oelsäure enthielt bereits schon 1,7 % feste Fettsäuren. Eine Hemmung der Peroxydbildung ist bei der geringen Menge fester Fettsäuren auch nicht zu erwarten.

2. Erhitzen mit Katalysatoren.

a) Mit Zink erhitzte Oelsäure zeigt eine Verlangsamung der Peroxydbildung.

b) 50 g Oelsäure werden mit 0,5 g p-Toluolsulfonsäure im Stickstoffstrom bei 40 mm eine Stunde lang auf 230° erhitzt.

Die ursprüngliche Lea-Zahl von 1,25 stieg nach 4 Stunden Infrarotbestrahlung nur auf 3,0 an. Bei der nicht behandelten Oelsäure steigt die Lea-Zahl auf 11,5.

c) Aus der Oelsäure von Versuch b) konnten 11,4 % feste Fettsäuren isoliert werden vom Schmelzpunkt 33–34°, d.h. praktisch dieselbe Menge, die aus dem synthetischen Olivenöl erhalten wurde.

Die JZ der festen Fettsäuren betrug nur um 72,4 statt 89,9. *Beilstein* (loc. cit) bestätigt für verschiedene Isoölsäuren eine stark erniedrigte JZ.

Anmerkung: Es ist zu beachten, dass p-Toluolsulfonsäure in grösseren Mengen die Peroxydbildung völlig verhindern kann beim Bestrahlen mit Infrarot.

II. Veresterungen

1. Darstellung von Triolein: 51,5 g Oelsäure, 5,4 g Glycerin und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure werden im Stickstoffstrom bei 40 mm eine Stunde auf 225° erhitzt.

		Literaturwerte
n_D^{60}	1,4561	1,4561
VZ	193,5	190,2
JZ	83,3	86

Nach 2stündiger Infrarotbestrahlung steigt die Lea-Zahl von 2,0 auf nur 2,75 an; bei einem analogen Versuch mit Zink aber auf 35.

2. Da wir über Glycerin und Fettsäuren verfügten, aus denen das in unserer ersten Mitteilung erwähnte synthetische Olivenöl hergestellt war, führten wir mit Zink als Katalysator die Veresterung durch und erhielten ein Oel mit folgenden Kennzahlen:

NB. die Veresterung verläuft vollständiger mit 3 % überschüssigen Fettsäuren.

Produkt der Veresterung		Geliefertes synthetisches Oel
VZ	189,1	190,7
JZ	81,7	81,1

Die üblichen festen Fettsäuren zeigen nach der Umkristallisation einen Schmelzpunkt von 52° . Im synthetischen Oel fanden wir seinerzeit $53,8^{\circ}$ und im authentischen Olivenöl $52,7^{\circ}$. Es handelt sich vermutlich in allen drei Oelen um dieselben festen Fettsäuren, die nur in der Menge variieren.

III. Identifizierung der festen Fettsäuren

1. UV-Spektren.

In Oelsäure puriss. wurde das Spektrum im UV aufgenommen, ebenso in Oelsäure, die nach dem Verestern zu Triolein wieder verseift wurde. Die Unterschiede der beiden Kurven sind nicht gross; immerhin sinkt die Kurve von Oelsäure zwischen 265 und 270 μ , während sie bei veresterter Oelsäure steigt.

2. Mehr Aussicht auf Erfolg gewährte die Molekulargewichtsbestimmung.

a) Feste Fettsäuren aus Oelsäure mit p-Toluolsulfonsäure gewonnen. Äquivalentgewicht durch Titration ermittelt: 278,1 (Theorie 282,3) unter Berücksichtigung der p-Toluolsulfonsäure.

b) Aber auch polymerisierte Oelsäuren würden denselben Titrationswert liefern. Wir ermittelten deshalb das absolute Molekulargewicht mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung in Campher:

Feste Fettsäuren aus

a) mit Katalysator erhitzter Oelsäure: M.G. = 273

b) synthetischem Olivenöl : M.G. = 330 *)

NB. Dieses Oel enthält ausser Oelsäure noch etwas höher molekulare Fettsäuren.

Da beim Erhitzen im Stickstoffstrom die Doppelbindung der Oelsäure erhalten bleibt, bestehen die isolierten festen Fettsäuren zur Hauptsache aus Isoölsäuren. Dieser Befund wird durch die ermittelten Molekular-Gewichte gestützt.

Eine Abnahme der Jodzahl wurde beim Erhitzen von Oelsäure allein schon beobachtet. Aber auch das gelieferte synthetische Olivenöl wie das von uns hergestellte zeigen eine niedrigere Jodzahl als das authentische Olivenöl. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Täufel, Franzke und Hoppe*³⁾ wird gezeigt, dass erhitztes Leinöl zu polymeren Produkten führt. Dadurch könnte die Abnahme der Jodzahl erklärt werden. Wir finden aber in den festen Fettsäuren praktisch das Molekular-Gewicht von Oelsäure. Vielleicht wird die Jodaddition durch Verschiebung der Doppelbindung in Oelsäure beim Isomerisieren beeinflusst.

*) Die Mikrohydrierzahl gab einen Wert von 0,84 statt 1,0. Es ist somit möglich, dass rund 10 % der Isoölsäure polymerisiert sind. Die Bestimmung führte Herr *A. Grossmann*, Schaffhausen, durch, wofür wir ihm verbindlich danken.

IV. Die stabilisierende Wirkung der Isoölsäuren

Die folgenden beiden Tatsachen sind durch zahlreiche Versuche, von denen jeweils nur einige typische Vertreter angeführt wurden, erhärtet:

1. Die Zunahme fester, als Isoölsäuren identifizierter Fettsäuren.
2. Die auffallende Beständigkeit synthetischer Oele gegen Peroxydbildung bei der Infrarotbestrahlung.

Die Annahme lag nun nahe, dass Isoölsäuren eine fettstabilisierende Wirkung besitzen. Darüber berichten folgende Versuche.

- a) Olivenöl aus dem Handel. Lea-Zahl = 11,0
Nach 3stündiger Bestrahlung Lea-Zahl = 29,0
- b) Dasselbe Oel (10 ml + 0,2 g feste Fettsäuren aus Oelsäure)
Nach 3stündiger Bestrahlung Lea-Zahl = 25,0
- c) Ein anderes Handels-Olivenöl. Lea-Zahl = 4,3
(3 g Oel + 0,3 g feste Fettsäuren).
Lea-Zahl nach 3stündiger Bestrahlung = 18,5
- d) Selbst verestertes Olivenöl
Lea-Zahl = 12,5
nach 4stündiger Bestrahlung Lea-Zahl = 69,0
- e) Oel von Versuch d) (10 ml Oel + 0,2 g feste Fettsäuren)
Nach 4stündiger Bestrahlung Lea-Zahl = 52,5

Eine deutliche Hemmung in der Peroxydbindung ist festgestellt. Die Hemmung ist aber im synthetischen Olivenöl noch stärker.

V. Allfälliger Einfluss des Katalysators auf die Bildung fester Fettsäuren

Werden Olivenölfettsäuren mit Glycerin ohne Katalysator verestert, so steigt die anfängliche Lea-Zahl von 1,75 nach 4stündiger Bestrahlung nur auf 5,5.

Anschliessend konnte eine ganz merkwürdige Beobachtung gemacht werden. In den für das synthetische Olivenöl verwendeten Fettsäuren konnten nach *Twit-chell* etwa 13 % feste Fettsäuren isoliert werden. Diese festen Säuren waren sehr beständig (Lea-Zahl = 2,0; nach 3stündiger Bestrahlung 3,0). Diese Beobachtung kann nur so gedeutet werden, dass bei der Raffination der Fettsäuren durch Destillation sich bereits so viele feste Fettsäuren bilden, wie im synthetischen Oel unter Berücksichtigung der Glycerinmenge gefunden werden. Aus dieser Tatsache und Versuch II₂ ergibt sich, dass die Menge fester Fettsäuren im synthetischen Oel durch den Katalysator nicht beeinflusst wird. Ferner zeigte auch ein Olivenöl aus dem Handel nach Erhitzen ohne Katalysator eine deutliche Verlangsamung der Peroxydbildung.

VI. Diskussion der Ergebnisse

1. Beim Erhitzen von reiner Oelsäure werden nur 0,3 % feste Fettsäuren gebildet. Eine Hemmung der Peroxydbildung wurde nicht festgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass für die Hemmung grössere Mengen fester Fettsäuren nötig sind.
2. Mit Zink als Katalysator erhitzte Oelsäure zeigt bereits eine Abnahme in der Geschwindigkeit der Peroxydbildung.
3. Erhitzt man Oelsäure mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator, nimmt die Menge fester Fettsäuren von 1,7 auf 11,4 % zu, d.h. soviel wie im synthetischen Olivenöl vorhanden. Somit konnte gezeigt werden, dass bei der Veresterung von Oelsäure beachtliche Mengen fester Fettsäuren entstehen, die zur Hauptsache aus Isoölsäure bestehen. Hingegen wird durch grössere Mengen p-Toluolsulfonsäure die Peroxydbildung beim Bestrahlen verhindert, was übrigens auch mit Schwefelsäure der Fall ist.
4. Aus Olivenölfettsäuren und Glycerin kann beim Verestern mit Zink als Katalysator ein Glycerid gewonnen werden, das dieselben Kennzahlen wie das synthetische Olivenöl (siehe unsere 1. Arbeit) aufweist. Die Jodzahl ist etwas niedriger als im authentischen Olivenöl, was vielleicht mit der Isoölsäurebildung zusammenhängt.
5. Die festen Fettsäuren, die beim Erhitzen von Oelsäure unter Veresterungsbedingungen gewonnen werden, konnten als Isoölsäuren identifiziert werden. Auch beim synthetischen Olivenöl ist die Zunahme an festen Fettsäuren vermutlich auf Isoölsäurebildung zurückzuführen. Dieselben Isoölsäuren werden auch aus dem synthetischen Olivenöl isoliert. Gegenüber authentischem Olivenöl enthält synthetisches Olivenöl etwa 50 % mehr feste Fettsäuren. Natürliche Olivenöle enthalten aber etwas Stearin- und Palmitinsäure, die auch zu den festen Fettsäuren gehören.
6. Isoölsäuren besitzen eine hemmende Wirkung auf die Peroxydbildung. Beim Zusatz fester Fettsäuren zu Olivenöl ist aber die hemmende Wirkung nicht so stark, wie in einem Oel, in dem die Isoölsäuren durch Erhitzen oder Verestern entstanden sind.
7. Interessanterweise enthalten schon die raffinierten Fettsäuren der synthetischen Oelfabrikation erhöhte Mengen fester Fettsäuren und sind sehr beständig gegen Peroxydbildung. Der für die Veresterung benützte Katalysator ist offenbar für die erhöhte Resistenz nicht von Bedeutung.
8. Die auffallende Zunahme fester Fettsäuren beim Erhitzen von Oelsäure mit Katalysator, beim Verestern und offenbar auch beim Raffinieren von Olivenölfettsäuren gibt eine Möglichkeit, mit Hilfe der quantitativen Bestimmung der festen Fettsäuren synthetische Olivenöle als solche zu erkennen.
9. Die festen Fettsäuren aus synthetischem Olivenöl und aus mit Katalysator erhitzter Oelsäure besitzen praktisch dasselbe Molekulargewicht wie die Oelsäure.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass beim Verestern von Oelsäure mit Glycerin und beim Erhitzen von Oelsäure unter Veresterungsbedingungen beträchtliche Mengen fester Fettsäuren entstehen, die als Isoölsäuren identifiziert werden konnten. Diese Isoölsäuren sind auch in synthetischem Olivenöl nachgewiesen worden in einer Menge, die rund 50 % über derjenigen in authentischem Olivenöl liegt. Schon bei der Raffination von Olivenölfettsäuren entstehen diese erhöhten Mengen Isoölsäuren. Für den Nachweis synthetischer Olivenöle kann somit die quantitative Bestimmung fester Fettsäuren herangezogen werden. In weiteren Versuchen soll abgeklärt werden, ob die beobachtete Hemmung der Peroxybildung quantitativ ausgewertet werden kann.

Résumé

On a pu montrer qu'il se forme des quantités considérables d'acides gras solides lors de l'estérification de l'acide oléique avec la glycérine ainsi que lors du chauffage de l'acide oléique dans les conditions utilisées pour l'estérification; ces acides gras solides ont pu être identifiés: ce sont des acides iso-oléiques. On a pu aussi mettre en évidence la présence de ces acides iso-oléiques dans l'huile d'olive synthétique et ce en quantité dépassant de 50 % celle rencontrée dans l'huile d'olive authentique. On peut ainsi faire appel au dosage quantitatif des acides gras solides pour déceler les huiles d'olive synthétiques. Des recherches ultérieures montreront si l'on peut aussi utiliser quantitativement dans ce but le retard observé dans la formation des peroxydes.

Summary

It is shown that synthetic olive oils contain large amounts of solid fatty acids, at least 50 % more than those present in natural olive oils. These fatty acids are iso-oleic acids; their quantitative determination affords a means of detecting synthetic olive oils.

Literatur

- 1) I. Mitteilung: diese Mitt. **49**, 61 (1958).
- 2) *Beilstein*, II 196 (1929) Ergänzungsband.
- 3) *Täufel, Franzke und Hoppe*: Deutsche Lebensm. Rdschau **54**, 245 (1958).