

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 67 (1976)
Heft: 2

Artikel: Neuere Methoden zur Untersuchung von Mandeln, Aprikosenkernen, Haselnüssen und Erdnüssen
Autor: Zürcher, K. / Hadorn, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982957>

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: 20.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Neuere Methoden zur Untersuchung von Mandeln, Aprikosenkernen, Haselnüssen und Erdnüssen

K. Zürcher und H. Hadorn

Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

Einleitung

Die obengenannten Samen zeichnen sich durch ihren hohen Ölgehalt (45 bis 65%) aus. Sie werden in Bäckereien und Confisereien sowie in der Schokoladenindustrie als wichtige Rohmaterialien verwendet.

In der einschlägigen Literatur beispielsweise in den Tabellen von *Souci* (1) findet man Angaben über den Eiweiß-, Fett-, Kohlenhydrat- und Mineralstoffgehalt sowie Werte über Aschenzusammensetzung, Aminosäurenverteilung der Proteine und über Vitamingehalte. Diese Analysenzahlen geben jedoch noch keine zuverlässige Auskunft über die Qualität und die Haltbarkeit der Ware. In unserem Laboratorium sind in letzter Zeit verschiedene neuere Methoden entwickelt worden, die sich zur Qualitätsbeurteilung und zur Charakterisierung ölreicher Produkte eignen dürften. Wir haben versucht, diese Methoden auf Haselnüsse (2), Mandeln, Aprikosenkerne und Erdnüsse anzuwenden. In den isolierten Ölen haben wir den Gehalt an freien Fettsäuren (ffa) und die Induktionszeit bestimmt sowie die UV-Differenzkurven aufgenommen. Diese Zahlen erlauben Schlußfolgerungen über den Frischezustand, die Haltbarkeit und eine eventuell erfolgte Alterung der Ware. Durch die Fettsäurenverteilung können die einzelnen Öle charakterisiert werden. Hohe Linolsäuregehalte verschlechtern in der Regel die Haltbarkeit des Produktes. Die im Unverseifbaren enthaltenen Sterine wurden gaschromatographisch getrennt und charakterisiert. In den oben genannten Samen sind etwa 5% verschiedene Zucker enthalten. Ueber die Natur dieser Zuckerarten fanden wir in der Literatur nur spärliche Angaben. Mittels einer von uns ausgearbeiteten gaschromatographischen Methode ist es möglich, die einzelnen Zuckerarten zu trennen und annähernd quantitativ zu bestimmen.

In allen Samen sind zahlreiche Enzyme enthalten, welche aktiv werden, sobald die Pflanzenzellen verletzt werden (2). Im geraspelten oder gemahlten Material können bei Gegenwart von Feuchtigkeit unter dem Einfluß dieser Enzyme unerwünschte chemische Reaktionen ablaufen. Mittels einfacher Methoden haben wir einige Enzyme nachgewiesen.

In dieser Arbeit sollen die mit den verschiedenen Untersuchungsmethoden an Mandeln, Aprikosenkernen, Haselnüssen und Erdnüssen erzielten Resultate mitgeteilt und diskutiert werden.

Diskussion der Resultate

In der Tabelle 1 sind die Analysenresultate von Mandeln, Aprikosenkernen, Haselnüssen und Erdnüssen zusammengestellt.

Untersuchung des Fettes

Zunächst wurde das mit Petroläther aus den gemahlten Kernen isolierte Fett näher untersucht.

Freie Fettsäuren (ffa)

Der Gehalt an freien Fettsäuren im frisch isolierten Oel ist bei allen in der Tabelle 1 untersuchten Mustern niedrig.

Wir haben im Verlauf des letzten Jahres zahlreiche Proben von Haselnüssen (2), Mandelmehlen und Mandelsplittern untersucht. Die Haselnüsse stammten aus Spanien, Italien und der Türkei. Bei den Mandelmehlen handelte es sich zur Hauptsache um kalifornische, zum Teil auch um italienische und spanische Ware. Aufgrund dieser Untersuchungen ergaben sich folgende Werte für die freie Säure im extrahierten Oel:

Ganze Haselnüsse frisch	0,1—0,3% ffa
Ganze Mandeln frisch	ca. 0,1 % ffa
Mandelmehl und Mandelsplitter, gute Handelsware	0,2—3,0% ffa

In Abbildung 1 ist die Häufigkeitsverteilung der Säuregehalte der aus Mandelmehl isolierten Oele dargestellt. Bei Mandelmehl guter Handelsqualität darf nach unseren internen Anforderungen der Säuregehalt im Maximum 3,0% ffa betragen. Von 86 untersuchten Mustern lag der Säuregehalt bei 64 Proben (74%)

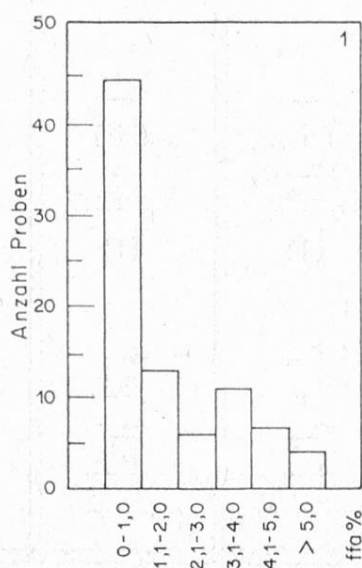


Abb. 1. Mandelmehl. Häufigkeitsverteilung der freien Säure (ffa) in Mandelöl (86 Proben von Mandelmehlen des Handels).

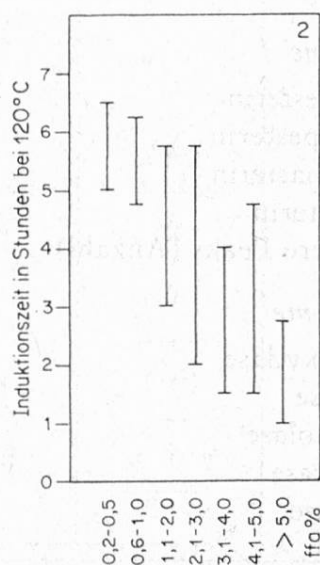


Abb. 2. Beziehung zwischen ffa und Induktionszeit (Oele aus 86 Proben Mandelmehl).

Tabelle 1. Analysen von Mandeln,

	Mandeln, süß		
	Kalifornische Select Sheller	Kalifornische Non Pareil Supreme	Spanische Valencias
<i>Untersuchung des Fettes</i>			
ffa ber. in % Oelsäure	0,14	0,14	0,42
Induktionszeit bei 120°C in Stunden	5 ¼	5	5 ½
Diene E $\frac{1\%}{1\text{cm}}$	0,28	0,20	0,30
<i>Fettsäurenverteilung in %</i>			
Palmitinsäure C16	6,2	6,4	6,2
Palmitoleinsäure C16:1	0,4	0,4	0,3
Stearinsäure C18	1,3	1,2	2,0
Oelsäure C18:1	71,2	68,8	71,5
Linolsäure C18:2	20,9	23,2	20,0
Linolensäure C18:3			
Gadoleinsäure C20:1			
Behensäure C22			
Lignocerinsäure C24			
<i>Zuckerarten in %</i>			
Fructose	Spur	Spur	Spur
Glucose	Spur	Spur	Spur
Saccharose	4,6	4,9	3,9
Melibiose	0,3	0,3	0,3
Raffinose	0,5	0,7	0,5
Melezitose			
Amygdalin			
<i>Sterine</i>			
Cholesterin	—	—	—
Campesterin	(+)	(+)	(+)
Stigmasterin	—	—	—
Sitosterin	+++	+++	+++
weitere Peaks (Anzahl)	(1)	(1)	(1)
<i>Enzyme</i>			
Peroxydase	++	++	+++
Lipase	+	+	—
Phenolase	—	—	—
Esterase	++	++	++
Urease	+++	+++	+++

Legende: — nicht nachweisbar
(+) Spur

+ positiv
++ stark positiv

Aprikosenkernen, Haselnüssen und Erdnüssen

Bittermandeln	Aprikosenkerne			Haselnüsse	Erdnüsse	
	(wild) Iranische	Iranische	Pakistanische	Italienische Römer	Israelische geröstet	Israelische roh
0,56	0,80	0,56	1,10	0,23	0,14	0,14
5 1/4	8 3/4	9 3/4	8 3/4	9	4 1/2	5 3/4
1,78	0,45	0,40	0,36	0,23	0,28	0,61
8,5	4,8	5,3	5,1	5,5	10,3	10,3
0,4	0,9	0,8	0,8	0,2	Spur	Spur
2,4	1,2	1,1	1,4	2,1	2,5	2,6
67,6	68,1	70,9	68,9	82,1	48,4	50,1
21,1	25,0	21,9	23,9	10,1	34,6	33,5
					1,2	1,1
					0,9	0,8
					2,0	1,6
					0,5	0,5
0	0,4	0,6	0,7	Spur	Spur	Spur
0,7	0,5	0,6	0,7	Spur	Spur	Spur
3,0	4,6	4,6	3,8	4,1	4,5	4,2
0,3		0,5		Spur	0,1	0,1
0,5	Spur	0,1	Spur	0,2	0,1	0,1
0,3	Spur		Spur			
20/0						
—	—	—	—	—	—	—
(+)	+	+	+	+	+	+
—	—	—	—	—	(+)	(+)
+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
(1)	1	1	1	1	2	2
+++	+	(+)	+	+++	+++	—
—	+	(+)	+++	++	(+)	—
—	—	—	—	(+)	—	—
++	+	+	+	++	+++	—
++	—	—	—	—	++	—

+++ sehr stark positiv

unter diesem Grenzwert. Die Mehrzahl der übrigen Proben stammte aus einer schlechten Partie. Infolge ungünstiger Lager- und Transportbedingungen war das Mandelmehl nachteilig verändert. In vielen Proben machte sich bereits ein Nebengeschmack bemerkbar.

Die von uns aus *Aprikosenkernen* und *Erdnüssen* isolierten Oele (siehe Tabelle 1) wiesen ebenfalls niedrige Säuregehalte auf.

Induktionszeit

Die Induktionszeit ist ein Maß für die Anfälligkeit der Oele auf Autoxidation. Oele mit hoher Induktionszeit besitzen in der Regel eine längere Haltbarkeit.

In Abweichung zu unserer früheren Arbeit (2), in welcher wir die Induktionszeit bei 110°C bestimmt hatten, wurde neuerdings bei 120°C gearbeitet. Um die Werte miteinander vergleichen zu können, müssen die bei 120°C bestimmten Induktionszeiten mit 2 multipliziert werden.

Die aus ganzen *Mandeln* und *Erdnüssen* isolierten Oele haben Induktionszeiten zwischen $4\frac{1}{2}$ und $5\frac{3}{4}$ Stunden (siehe Tabelle 1). Wesentlich höher sind die Induktionszeiten der *Aprikosen-* und *Haselnußöle* ($8\frac{3}{4}$ — $9\frac{3}{4}$ Std.).

Zwischen Säuregehalt des Oeles und der Induktionszeit besteht eine lockere, negative Korrelation. In Abbildung 2 sind die Resultate von 86 Proben Mandelmehl dargestellt.

Hieraus folgt, daß gleichzeitig mit der Abspaltung von freien Fettsäuren aus den Triglyceriden noch andere, vermutlich autoxidative Reaktionen ablaufen, welche die Haltbarkeit der Ware verkürzen. Der ffa-Wert und die Induktionszeit sind somit brauchbare Größen, um nachteilige Veränderungen frühzeitig zu erkennen.

Die Induktionszeit wird unter anderem auch durch die Fettsäurezusammensetzung beeinflusst.

Bei der Untersuchung einer größeren Zahl von frisch isolierten Haselnußölen (2) ergab sich eine deutlich negative Korrelation zwischen Linolsäuregehalt und Induktionszeit. Die an Haselnüssen gefundenen Zahlenwerte lassen sich nicht direkt auf andere Oele übertragen. Hoher Linolsäuregehalt bedingt nicht generell eine verkürzte Induktionszeit. Diese ist stark von der Oelsorte abhängig und wird durch andere Faktoren wie beispielsweise natürlich vorkommende Antioxidantien beeinflusst. So zeigen etwa Erdnußöle mit relativ hohem Linolsäuregehalt (33%) gleiche Induktionszeit wie Mandelöle mit nur 20% Linolsäure. Aprikosenkernöle haben annähernd gleiches Fettsäurespektrum wie Mandelöle, besitzen jedoch doppelt so lange Induktionszeit.

Dien-Extinktion

Die Dien-Extinktion ist ein Maß für die konjugierten Diene, welche in frischen Oelen nicht oder nur in Spuren vorkommen, jedoch während der Autoxidation durch Verschiebung von Doppelbindungen entstehen. Bei 37 Oelen aus

frischen *Haselnüssen* der Ernte 1974 bewegte sich die Dien-Extinktion $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ zwischen 0,08 und 0,24.

Die Oele aus den süßen Mandeln, aus ungerösteten Haselnüssen und Erdnüssen zeigen kaum erhöhte Dien-Extinktion. Leicht erhöhte Werte fanden wir im Aprikosenkernöl ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 0,40$) und im Oel aus den gerösteten Haselnüssen ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 0,61$). Eine stark erhöhte Dien-Bande ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1,78$) zeigte das Oel aus den bitteren Mandeln.

Fettsäurenverteilung

Durch die Fettsäurenverteilung lassen sich viele Oele charakterisieren. In den letzten Jahren haben wir zahlreiche authentische Oele gaschromatographisch untersucht. Die beobachteten Schwankungsbreiten der einzelnen Fettsäuren von Mandel-, Aprikosen-, Haselnuß- und Erdnußöl sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Fettsäurenverteilung der aus Samen extrahierten Oele (Schwankungsbreite)

Fettsäure		Mandeln (14 Proben)	Aprikosen- kerne (3 Proben)	Haselnüsse (90 Proben)	Erdnüsse (11 Proben)
Name	Symbol				
Palmitinsäure	16	6,2— 7,1	4,8— 5,3	4,0— 6,1	8,5—12,9
Palmitoleinsäure	16:1	0,3— 0,5	0,8— 0,9	0,1— 0,5	Spur— 0,1
Stearinsäure	18	1,1— 2,2	1,1— 1,4	1,2— 3,4	2,3— 4,1
Oelsäure	18:1	66,7—71,5	68,1—70,9	72,9—85,5	41,2—63,0
Linolsäure	18:2	20,0—24,8	21,9—25,0	6,2—20,5	17,9—34,8
Linolensäure	18:3	—	—	Spur	1,1— 1,2
Arachinsäure	20	—	—	—	1,0— 2,1
Gadoleinsäure	20:1	—	—	—	0,8— 0,9
Behensäure	22	—	—	—	2,0— 4,2
Lignocerinsäure	24	—	—	—	1,4— 2,0

Die aus süßen und bitteren Mandeln und Aprikosenkernen isolierten Oele zeigen alle sehr ähnliche Fettsäurenspektren. Geringe Unterschiede sind lediglich beim Palmitinsäuregehalt zu beobachten. Aufgrund des Fettsäurenspektrums lassen sich demnach Mandel- und Aprikosenkernöle nicht mit Sicherheit unterscheiden. Haselnußöle zeigen je nach Sorte stark verschiedene Fettsäurenspektren. Gewisse Haselnußöle unterscheiden sich im Fettsäurenspektrum praktisch nicht vom Mandel- und Aprikosenkernöl. Erdnußöle dagegen zeigen deutlich verschiedene Fettsäurenspektren. Der Oelsäuregehalt ist meistens viel niedriger als in den anderen Oelen. In Erdnußölen findet man regelmäßig Linolsäure, außerdem stets etwas Gadolein-, Behen- und Lignocerinsäure.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Fettsäurespektrum zum Nachweis von Verfälschungen wenig geeignet ist. Ein Zusatz von Aprikosenkernen zu Mandeln, etwa in einer Marzipanmasse, würde die Fettsäurenverteilung kaum verändern. Durch eine Beimischung von Haselnüssen oder Erdnüssen würde das Fettsäurespektrum des isolierten Oeles leicht verschoben, ein sicherer Nachweis ist jedoch kaum möglich.

Sterine

Die Gaschromatogramme des Unverseifbaren (Sterinfraktion) waren bei allen untersuchten Proben sehr ähnlich. Hauptbestandteil ist überall das Sitosterin. Wir haben keine quantitativen Sterinbestimmungen durchgeführt, sondern die Mengenverhältnisse nur durch Symbole angedeutet (siehe Tabelle 1). In den Gaschromatogrammen stimmten die Retentionszeiten der einzelnen Peaks mit denjenigen von Campesterin, Stigmasterin und Sitosterin überein. Ein weiterer, unbekannter Peak erschien nach dem des Sitosterins. Auf eine genauere Identifizierung der Sterine wurde verzichtet, weil wir nicht über die erforderlichen Vergleichssubstanzen verfügten. Nach Literaturangaben (3) bildet Sitosterin die Hauptkomponente der Sterinfraktion der meisten Pflanzenöle. Weder im Handbuch (3) noch in den Tabellen von Souci (1) sind Angaben über den Steringehalt von Mandeln, Aprikosen und Haselnüssen zu finden.

Der Nachweis einer etwaigen Verfälschung von Mandelmasse mit Aprikosenkernen, Haselnüssen oder Erdnüssen über das Sterinspektrum ist nicht möglich, weil alle diese Produkte die gleichen Sterine enthalten.

Zuckerarten

Alle untersuchten Produkte enthalten Zucker in der Größenordnung von 4—6% Gesamtzucker, wobei Saccharose stets überwiegt (siehe Tabelle 1). Fructose und Glucose findet man in Spuren bis zu 0,7% in allen untersuchten Produkten mit Ausnahme der Bittermandeln, die 0,7% Glucose aber keine Fructose enthalten. In süßen Mandeln, Haselnüssen und Erdnüssen kommen Fructose und Glucose höchstens in Spuren vor (unter 0,1%). Unsere Befunde decken sich nicht mit den Angaben der Souci-Tabellen (1), in welchen viel höhere Werte für reduzierende Zucker zu finden sind (Mandeln 9,73%, Haselnüsse 0,48%). Zweifellos handelt es sich bei diesen Werten um ältere, mit mangelhaften Methoden erhaltene Analysenergebnisse. Wie wir im experimentellen Teil zeigen, müssen bei der Untersuchung besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, damit während der Aufarbeitung keine Saccharose enzymatisch gespalten wird.

Die Saccharosegehalte schwanken in den untersuchten Produkten zwischen 3,0 und 4,9%. Andere Di- und Trisaccharide konnten in Spuren bis zu 0,7% nachgewiesen werden (siehe Tabelle 1).

Ein weiterer Peak im Gaschromatogramm des wässrigen Auszuges der Bittermandeln konnte als Amygdalin (2,3%) identifiziert werden. Nach Literaturangaben (4) enthalten bittere Mandeln 1,7—3,5% Amygdalin.

Wir haben nach den gleichen Methoden, die in unserer Haselnußarbeit (2) beschrieben wurden, qualitativ auf einige Enzyme geprüft.

Peroxidase und Esterase waren in allen Produkten nachweisbar. Urease fehlt in Haselnüssen und Aprikosenkernen, dagegen zeigen Mandeln und Erdnüsse stark positive Ureaseaktivität.

Phenolase fehlt in den meisten Produkten. Haselnüsse zeigen je nach Sorte ganz unterschiedliche Phenolaseaktivität (2).

Im Enzymgehalt unterscheiden sich Aprikosenkerne und Haselnüsse deutlich von Mandeln. Mandelmehl ließe sich aufgrund seiner Ureaseaktivität mit Sicherheit in Aprikosen- oder Haselnußmasse nachweisen. Dieser Nachweis ist aber uninteressant. Im umgekehrten Fall, der aus preislichen Gründen interessant wäre — Verfälschung von Mandelmasse mit Aprikosenkernen oder Haselnüssen —, gelingt der Nachweis nicht.

Experimentelles

Die meisten Untersuchungen wurden nach bekannten oder kürzlich von uns veröffentlichten Methoden durchgeführt (siehe Abschnitt Arbeitsvorschriften).

Bei der gaschromatographischen Trennung der Sterine und der gaschromatographischen Zuckerbestimmung mußten die Methoden angepaßt und überprüft werden. Die Versuche sollen an dieser Stelle kurz mitgeteilt werden.

Gaschromatographische Trennung der Sterine

Vor der Trennung der Sterine muß zunächst das Unverseifbare aus dem Oel isoliert werden. Die Ausschüttelungsmethoden im Scheidetrichter sind zeitraubend, ungenau und erfassen meistens nicht die gesamten Sterine (5). Wir haben daher eine säulenchromatographische Methode zur Isolierung des Unverseifbaren ausgearbeitet (6). Zur vollständigen Verseifung wird das Fett oder Oel mit isopropalischer Kalilauge gekocht. Anschließend werden durch Zusatz von Bariumchlorid die Bariumseifen hergestellt, die gesamte Masse mit Celite vermischt und getrocknet. In einem Chromatographierohr wird das Unverseifbare aus der wasserfreien Masse mit Aethylmethylketon eluiert. Im unteren Teil des Chromatographierohres befindet sich eine Schicht mit Anionen- und Kationenaustauscher, welche Spuren von freien Fettsäuren oder Seife zurückhält. Der Abdampfrückstand des Eluates enthält die gesamten Sterine. Durch Nachelution der Säule mit weiteren 20 ml Aethylmethylketon ließen sich keine weiteren Sterine eluieren. Der Rückstand wurde in wenig Aethylmethylketon gelöst und ein aliquoter Teil in den Gaschromatographen eingespritzt.

Die Identifizierung der Peaks erfolgte aufgrund der Retentionszeiten.

Die Abbildung 3 zeigt das Gaschromatogramm einer Modellmischung mit Cholesterin, Stigmasterin und Sitosterin, die Abbildung 4 das Gaschromatogramm des Unverseifbaren eines Aprikosenkernöles.

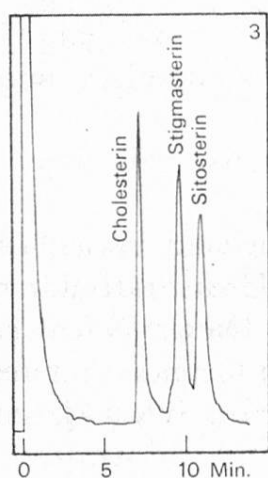


Abb. 3. GC einer Modellmischung bestehend aus Cholesterin, Stigmasterin und Sitosterin.

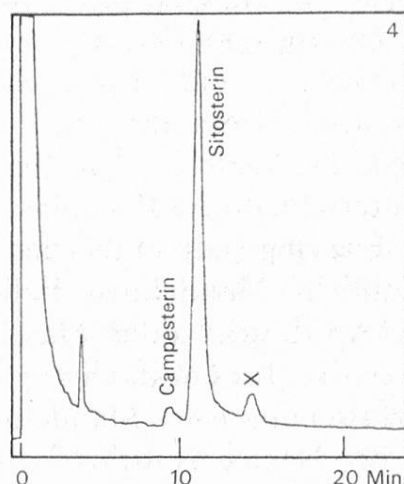


Abb. 4. GC des Unverseifbaren von Aprikosenkernöl (pakistanisch).

Ueber die quantitative gaschromatographische Bestimmung der Sterine soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir im säulenchromatographisch aus je 500 mg Aprikosenkernöl isolierten Unverseifbaren die Sterine nach der bewährten Digitonid-Methode (7) gefällt und gravimetrisch bestimmt. Dabei fanden wir die in der Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3. Unverseifbares und Steringehalte von Aprikosenkernöl

	Aprikosenkerne pakistanisch	Aprikosenkerne iranisch
Unverseifbares in %	1,0	1,0
Mit Digitonin fällbare Sterine %	0,32	0,30

Das Unverseifbare enthält demnach 30—32% Sterine. Diese Werte stimmen mit denen aus früheren Untersuchungen (8) für pflanzliche Öle überein.

Von einem Handelspräparat β -Sitosterin «für biologische Zwecke» haben wir 16,2 mg abgewogen und nach der gleichen Methode die Sterin-Digitonide hergestellt. Die Ausbeute an fällbaren Sterinen betrug nur 84%. Das Handelspräparat erwies sich auch bei der gaschromatographischen Prüfung als unrein.

Versuche zur Identifizierung und Bestimmung der Zuckerarten

Die Zuckerbestimmung in enzymhaltigen pflanzlichen Produkten ist recht problematisch. Vor Jahren wurde bei der Analyse von Weizenkeimen gezeigt, daß

beim Herauslösen des Zuckers mit Wasser ein beträchtlicher Teil der Saccharose enzymatisch gespalten und auch Stärke verzuckert wird (9). Um zuverlässige Resultate zu erhalten, müssen die Enzyme inaktiviert werden. Bei der Untersuchung von Weizenkeimen hat sich Quecksilber-II-chlorid bewährt.

In einigen Modellversuchen haben wir von geraspelten Haselnüssen den Zucker unter verschiedenen Bedingungen gelöst und dann nach unserer vereinfachten gaschromatographischen Methode (10) bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Lösen des Zuckers unter verschiedenen Bedingungen

Je 5,00 g geraspelte Aprikosenkerne wurden unter wechselnden Bedingungen mit Wasser oder Methanol behandelt. Die wässrige Lösung anschließend mit je 5 ml Carrez I und II geklärt, auf 100 ml aufgefüllt und filtriert. Je 1 ml Filtrat wurde eingedampft und silyliert und die Zucker gaschromatographisch bestimmt.

Versuch Nr.	Bedingungen	Fructose %	Glucose %	Saccharose %	Melibiose %	Raffinose %	Summe aller Zucker %
1	mit Wasser mixen 5 min (20°C)	0,70	0,86	3,63	0,46	0,07	5,72
		0,70	0,88	3,60	0,46	0,20	5,84
2	mit Wasser mixen 30 min (50°C)	2,72	3,28	0,28	0,42	0	6,70
		2,70	3,24	0,28	0,41	0	6,63
3	mit 0,1 g Quecksilberacetat und Wasser 30 min mixen (50°C)	1,42	2,04	2,92	0,56	0	6,94
		1,40	2,04	2,90	0,58	0	6,92
4	mit 50% Methanol 5 min mixen (20°C)	0,43	0,48	3,81	0,46	0,12	5,30
		0,42	0,48	3,81	0,45	0,12	5,28
5	frisch geraspelte Aprikosenkerne in ca. 25 ml kochendes Wasser streuen, leicht aufkochen und 30 min mixen (ca. 50°C), mit Methanol auffüllen	0,38	0,37	4,78	0,60	0,42	6,55
		0,37	0,37	4,80	0,64	0,36	6,54

Beim Lösen mit Wasser fanden wir viel zu hohe Werte für Fructose und Glucose und einen zu niedrigen Saccharosegehalt (Versuche 1 und 2). Zweifellos ist unter diesen Bedingungen Saccharose invertiert worden. Auch ein Zusatz von 0,1 g Quecksilberacetat erwies sich als zu wenig wirksam (Versuch 3). Beim Herauslösen der Zucker mit 50%igem Methanol erhielten wir annähernd richtige Werte für Fructose und Glucose (Versuch 4). Die Saccharose- und Raffinosewerte sind niedriger als in Versuch 5, bei welchem das Untersuchungsmaterial in ko-

chendes Wasser eingetragen und dann gemixt wurde. Anscheinend werden durch das Methanol die Saccharose und Raffinose nicht vollständig herausgelöst.

Als am günstigsten erwies sich die kombinierte Methode, wobei das Untersuchungsmaterial in kochendes Wasser eingetragen und dann während 3 min gekocht wurde. Dabei werden die Enzyme durch die Hitze inaktiviert. Anschließend wurde 5 min gemixt, mit Methanol versetzt und nach der am Schluß angegebenen gaschromatographischen Methode weitergearbeitet.

In einigen Proben haben wir die Zucker auch *enzymatisch* nach den Vorschriften von *Boehringer* (11) bestimmt. Das Untersuchungsmaterial wurde ebenfalls in kochendes Wasser eingetragen, gemixt, dann nach Carrez geklärt und mit Wasser (ohne Zusatz von Methanol) im Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Aliquote Teile des Filtrates wurden nach entsprechender Verdünnung für die enzymatische Bestimmung der Fructose, Glucose und Saccharose benutzt. Die enzymatische und die gaschromatographische Methode gaben zum Teil sehr schön übereinstimmende Werte (siehe Tabelle 5). Lediglich bei den Aprikosenkernen lieferte die enzymatische

Tabelle 5

Vergleich der gaschromatographischen und der enzymatischen Zuckerbestimmung

Zuckerart	Haselnußkerne, Montana		Aprikosenkerne, iranisch	
	gaschromatographisch	enzymatisch	gaschromatographisch	enzymatisch
Fructose 0/0	0,04	0,04	0,44	0,29
Glucose 0/0	0,04	0,04	0,48	0,50
Saccharose 0/0	4,56	4,47	4,60	5,81
Raffinose 0/0	0,16	—	—	—

Methode einen wesentlich höheren Saccharosewert (5,81^{0/0}) als die gaschromatographische Methode (4,60^{0/0}). An der Richtigkeit der gaschromatographischen Werte ist kaum zu zweifeln, dagegen dürfte die enzymatische Methode mit einem systematischen Fehler behaftet sein. Abbildung 5 zeigt ein Eich-Gaschromatogramm mit 7 Zuckerarten. In Abbildung 6 ist das Gaschromatogramm der Zucker-oxim-silylderivate aus Aprikosenkernen wiedergegeben. Neben Fructose, Glucose und Saccharose, die sich enzymatisch bestimmen lassen, erkennt man eine ganze Anzahl weiterer Peaks. Bei dem Peak unmittelbar vor dem der Fructose könnte es sich aufgrund der Retentionszeit um Sorbit handeln. Hinter der Glucose finden wir einen gut ausgeprägten Peak eines nicht identifizierten Monosaccharids. Hinter der Saccharose erscheint wiederum ein ziemlich großer Peak eines Disaccharids. Auch bei den Trisacchariden erschienen einige kleinere Peaks, deren Retentionszeit für die Raffinose und Melezitose stimmte. Falls eine dieser nicht identifizierten Zuckerarten Fructose in β -fructosidischer Bindung enthält, wird diese analog wie in der Saccharose enzymatisch abgespalten und mitbestimmt, was nach der Methode *Boehringer* einen zu hohen Saccharosewert verursachen würde.

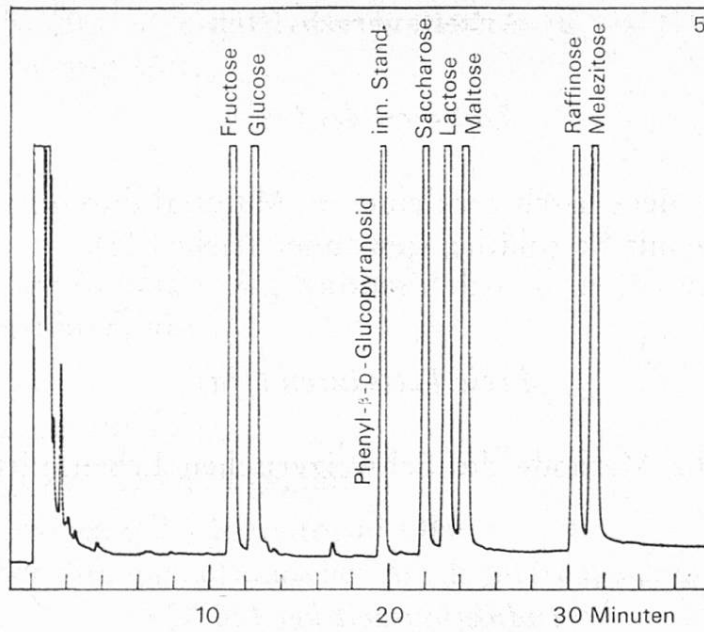


Abb. 5. GC eines Eich-Chromatogrammes einer Modellmischung mit 7 Zuckerarten und innerem Standard.

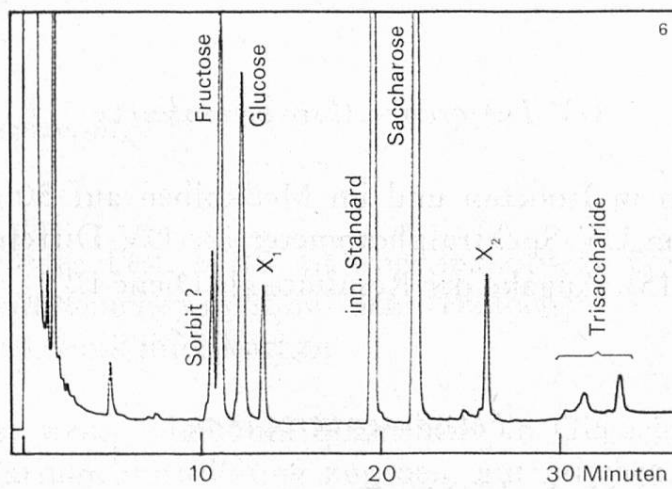


Abb. 6. GC der Zucker-oxim-silyl-derivate von Aprikosenkernen (pakistanisch).

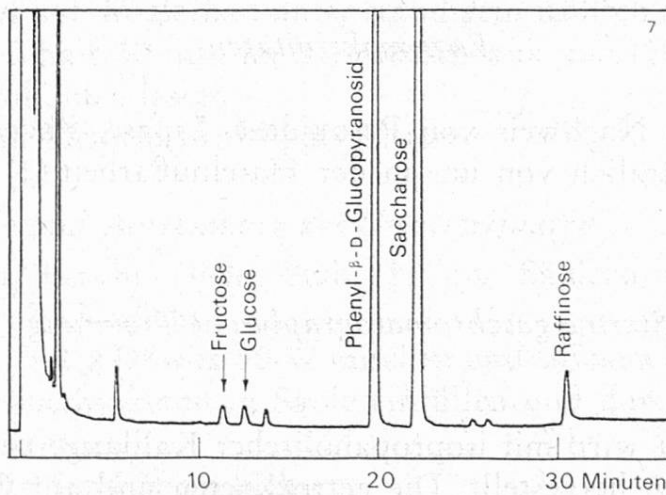


Abb. 7. GC der Zucker-oxim-silyl-derivate von Haselnußkernen (Tarragona, Montana).

Arbeitsvorschriften

Isolieren des Oeles

Das Oel wird aus dem frisch zerkleinerten Material durch Extraktion (Soxhlet-Hülse) in der Wärme mit Petroläther gewonnen (siehe [2]).

Freie Fettsäuren (ffa)

Wir benutzten die Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches (12) Methode 7/A 32.

Induktionszeit bei 120°C

2,5 g des isolierten Oeles wurden in ein speziell gereinigtes Reaktionsgefäß eingewogen und weiter verfahren, wie in der Originalmethode beschrieben (13).

UV-Differenz-Absorptionskurve

250 mg Oel lösen in Isooctan und im Meßkolben auf 50 ml verdünnen. Mit dieser Lösung wird im UV-Spektralphotometer die UV-Differenzkurve registriert nach Vorschrift (14, 15). Angabe der Resultate als Diene $E_{1\text{cm}}^{1\%}$.

Fettsäurenverteilung

Nach der Universal-Methode (16, 17).

Enzymaktivitäten

Zum qualitativen Nachweis von Peroxidase, Lipase, Phenolase, Esterase und Urease dienen die kürzlich von uns in der Haselnußarbeit (2) beschriebenen Methoden.

Sterine gaschromatographische Trennung

Prinzip

Das Oel oder Fett wird mit isopropanolischer Kalilauge verseift und anschließend die Bariumseifen hergestellt. Die getrockneten und auf Celite aufgezogenen Bariumseifen werden in eine Säule eingefüllt und das Unverseifbare mit Aethyl-

methylketon eluiert. Zur Trennung der Sterine wird das Unverseifbare in den Gaschromatographen eingespritzt.

Reagenzien

0,5-n isopropanolische Kalilauge 7 g Kaliumhydroxid in 250 ml Isopropanol unter Rühren (Magnetrührer) lösen.

Celite 545

Aethylmethylketon zur Analyse

Seesand mit Säure gewaschen und gegläht

Dowex 3 20/50 mesh (gequellt) Ionenform: OH^-

schwach basischer Anionenaustauscher mit primären, sekundären und tertiären Aminogruppen.

Dowex 50 W X8 20/50 mesh (gequellt) Ionenform H^+

stark saurer Kationenaustauscher mit Sulfosäuren als funktionelle Gruppen

Bariumchlorid-Lösung 20 %.

Ausführung der Bestimmung

a) *Verseifung*

- 500 mg Oel oder Fett + 10 ml isopropanolische 0,5-n KOH + 0,5 ml Wasser + Siedesteinchen in 50-ml-Schliffkölbchen
- 1 Std. am Rückflußkühler kochen
- abkühlen
- mit möglichst wenig Methanol quantitativ in Glasschale überspülen
- 1 ml 20% Bariumchloridlösung zugeben, gut mischen (dicke Fällung von Bariumseifen)
- 2 g Celite zugeben mit Glasstab gut vermischen
- Lösungsmittel auf Wasserbad unter ständigem Rühren abdampfen
- Schale samt Inhalt 30 min im Trockenschrank auf 120°C erhitzen und im Exsikkator abkühlen lassen.
- Rückstand mit kleinem Pistill pulverisieren.

b) *Aufbau der Säule und Abtrennung des Unverseifbaren*

- Chromatographierohr (siehe Abb. 8) am Säulenausgang mit lockerem Wattepfropf abschließen
- 2 g Dowex 3 + 2 g Dowex 50 W mischen und trocken einfüllen
- 10 ml Aethylmethylketon in Säule einfüllen und durch Klopfen sämtliche Luftblasen entfernen
- Dowex mit 3 g Sand überschichten
- Lösungsmittel langsam abtropfen lassen und Hahn schließen

- nochmals 10 ml Aethylmethylketon langsam und sorgfältig ohne den Sand aufzuwirbeln zugeben
- auf Celite aufgezogene trockene und fein pulverisierte Bariumseife in kleinen Portionen einfüllen. Glasschale mit max. 5 ml Aethylmethylketon nachspülen
- Celit-Schicht mit 3 g Sand überschichten
- Hahn öffnen und Aethylmethylketon langsam in Kölbchen ausfließen lassen (ca. 1 Tropfen pro sek) bis obere Sandschicht eben noch bedeckt
- Tropftrichter mit 20 ml Aethylmethylketon auf Säule aufsetzen und Säule eluieren (ca. 1 Tropfen pro sek)
- nach vollständigem Eluieren Lösungsmittel aus Kölbchen am Rotationsverdampfer abdampfen.
- Rückstand in ca. 0,5 ml Aethylmethylketon lösen 1 μ l davon in Gaschromatographen einspritzen.

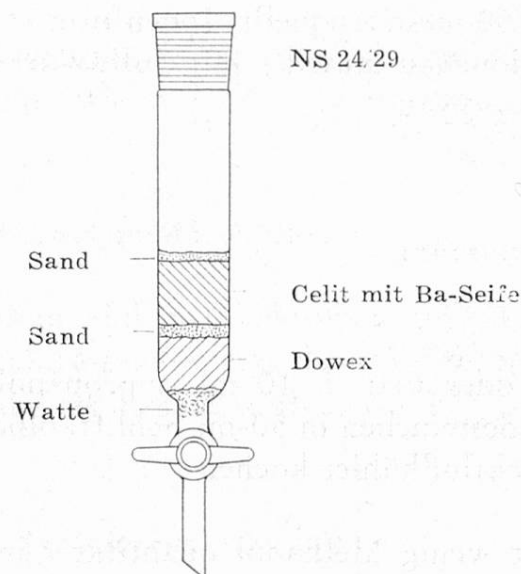


Abb. 8. Aufbau der Säule zur Isolierung des Unverseifbaren.

c) *Gaschromatographische Bedingungen*

Stahlsäule 1,5 m \times $\frac{1}{8}$ " Durchmesser

Säulenfüllung 3% SE 30 auf Varaport-30, 100—120 mesh

Einspritzmenge 2 μ l

Trägergas $N_2 = 30$ ml/min

Flammenionisationsdetektor (FID)

Empfindlichkeit $16 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Temperaturprogramm: Isotherm bei 280°C

Injektor und Detektor-Temperatur: 300°C.

Zucker

Aufarbeitung des Untersuchungsmaterials für die gaschromatographische Zuckerbestimmung

Prinzip

Das geraspelte Untersuchungsmaterial wird zur raschen und vollständigen Inaktivierung der Enzyme in kochendes Wasser eingetragen und gemixt. Anschließend wird nach Carrez geklärt, mit Methanol verdünnt und filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird zur Trockne verdampft. Anschließend werden die Zucker-oxim-silylderivate hergestellt und gaschromatographisch getrennt.

Reagenzien

Carrez-Lösung I (150 g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ gelöst im Liter) und Carrez II (300 g $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ gelöst im Liter)

Methanol

Geräte

Ultraschall-Stabmixer. Wir benutzten ein Schall- und Ultraschall-Homogenisiergerät POLYTRON® Labor-Stativgerät Typ PT 20 St «OD» (Pat. Prof. Willems). Lieferant Kinematica, Luzern.

Ausführung

- ca. 5 g (genau gewogen) frisch geraspeltes Untersuchungsmaterial in 100-ml-Becherglas in 25 ml kochendes Wasser eintragen
- 3 min kochen
- 5 min mit Polytron-Stabmixer mixen
- mit max 15 ml Wasser Mixer abspülen und Becherglas-Inhalt quantitativ in 100-ml-Meßkolben überspülen
- mit je 5 ml Carrez I und II klären
- mit Methanol zur Marke auffüllen. (Das Methanol kann zum Nachspülen des Mixers und des Becherglases benützt werden.)
- Filtrieren durch Faltenfilter. Die ersten 20 ml Filtrat verwerfen
- 1,0 ml des klaren Filtrates in einem Serva-Reaktionsröhrchen am Rotationsverdampfer unter Vakuum bei ca. 70°C Wasserbadtemperatur zur Sirupkonsistenz eindampfen.
- ca. 0,5 ml Isopropanol zugeben und am Rotationsverdampfer unter Vakuum vollständig zur Trockne verdampfen.

— Herstellung der Oxime und Silylderivate siehe Methode «Zuckerbestimmung gaschromatographisch».

Zuckerbestimmung (gaschromatographisch) (10)

Reagenzien

Isopropanol, rein

Pyridin, rein

Phenyl-β-D-Glucopyranosid, purum (Fluka)

Hydroxylamin-Hydrochlorid zur Analyse

Trimethylchlorsilan (TMCS)

N-Methyl-N-Trimethylsilyl-heptafluor-butyramid (MSHFBA)

Bezugsquelle: Hans Mohler & Co., Laborbedarf, Basel. Die Herstellerfirma macht folgende Angaben zum konfektionierten Präparat:

Um dem Verbraucher eine zweckmäßige Verpackungsform zu bieten, haben wir uns für den Bördelkappenverschluß mit teflon-beschichteter Gummischeibe (Septum) entschieden. Bitte bewahren Sie die Präparate möglichst im Kühlschrank bei +4°C auf und beachten Sie, daß durchstochene Septa nicht mehr absolut dicht sind. In diesem Falle raten wir, den Ampulleninhalt schnellstmöglichst aufzubrauchen oder aber zumindest die Ampullen stehend aufzubewahren. Nach Durchstich der Teflonbeschichtung kommt bei liegender Aufbewahrungsweise der Ampulleninhalt mit dem Gummimaterial in Kontakt und verunreinigt den Inhalt bis zur Unbrauchbarkeit.

Oxim- und innerer Standard-Reagenz

1,25 g Hydroxylamin-hydrochlorid zur Analyse

0,3000 g Phenyl-β-D-Glucopyranosid mit Pyridin rein auf genau 50,00 g stellen
1 g enthält 25 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 6 mg Phenyl-β-D-Glucopyranosid.

Zucker-Modellmischung für die Bestimmung der Korrekturfaktoren

Von nachstehenden Zuckerarten werden die angegebenen Mengen eingewogen, so daß die Mischung je 1,000 g Trockensubstanz von jedem Zucker enthält. In einem 100-ml-Meßkolben werden die Zucker zunächst in 50 ml Wasser gelöst und dann bei 20°C mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Die Einwaagen betragen:

Fructose = 1,000 g, Glucose = 1,000 g, Saccharose = 1,000 g, Lactosehydrat = 1,0526 g, Maltosehydrat = 1,0526 g, Raffinosepentahydrat = 1,1784 g, Melezitosedihydrat = 1,0714 g. 1 ml dieser Lösung enthält je 10,00 mg von jeder Zuckerart.

Geräte

Serva-Reaktionsröhrchen für die Derivatisierung. Länge 60 mm; Durchmesser 9 mm, mit Septum und passender Kunststoffverschraubung (siehe Abbildung 13)

in «Mitteilungen» **66**, Seite 112). Herstellerfirma: Serva Feinbiochemica, Heidelberg. Schweizer-Vertretung: Chemie Brunschwig AG, Basel.

Ausführung der Bestimmung

a) *Eindampfen der Zuckerlösung*

- 0,20 ml Zucker-Modellmischung für die Korrekturfaktoren am Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 70°C Wasserbadtemperatur zur Sirupkonsistenz eindampfen.
- ca. 0,5 ml Isopropanol zugeben und am Rotationsverdampfer unter Vakuum vollständig zur Trockne verdampfen.

b) *Auszüge aus Lebensmitteln*

Bei Zuckerbestimmungen in Lebensmitteln pipettiert man einen aliquoten Teil einer wässerigen oder methanolischen Lösung, die nötigenfalls nach Carrez geklärt wurde, in das Reaktionsröhrchen und entwässert wie oben. Das Volumen wird so bemessen, daß darin 0,5 bis 3 mg der zu bestimmenden Zuckerarten enthalten sind.

c) *Herstellung der Oxime und Silylderivate*

- Das mit Septum verschlossene trockene Reaktionsröhrchen auf der Analysenwaage wägen.
- 0,3 ml Oxim- und innerer Standard-Reagenz mit Injektionsspritze durch das Septum in das Reaktionsröhrchen geben.
- Reaktionsröhrchen auf Analysenwaage wägen
- Aus der Gewichts-differenz die genaue Menge innerer Standard berechnen. (100 mg Reagenz enthalten 0,600 mg innerer Standard.)
- Reaktionsröhrchen während 30 min im Wärmeschrank auf 80°C erwärmen und abkühlen.
- Mittels einer Injektionsspritze durch das Septum zugeben:
 - 0,3 ml MSHFBA
 - 0,1 ml TMCS
- während 30 min auf 80°C erwärmen und abkühlen.
- Mit der Injektionsspritze für die Gaschromatographie durch das Septum stechen und Proben entnehmen.

d) *Gaschromatographische Bedingungen*

Stahlsäule 2,5 m × 1/8" Durchmesser
Säulenfüllung 5% OV-17 auf Varaport-30, 80/100 mesh
Einspritzmenge 2 µl
Trärgas N₂ = 25 ml/min
Flammenionisationsdetektor (FID)
Empfindlichkeit 32 · 10⁻¹⁰ Amp.

Temperaturprogramm 130°C + 6°C/min → 300°C.
Injektor- und Detektor-Temperatur 310°C.

Berechnung

Aus dem Eichchromatogramm (siehe Abb. 5) mit 7 Zuckerarten und dem Peak des inneren Standards berechnet man die Korrekturfaktoren für jede einzelne Zuckerart.

Bei der Auswertung der Gaschromatogramme von Lebensmitteln wird jede Peakfläche zunächst mit dem Korrekturfaktor der betreffenden Zuckerart multipliziert und anschließend der Zuckergehalt über den inneren Standard berechnet.

Um die Berechnung leichter verständlich darzustellen, wird sie hier in drei Einzelschritten beschrieben.

a) Berechnung der Korrekturfaktoren aus dem Eich-GC

Es gilt folgende Proportion:

$$F_{st} \cdot 1,00 : F_z \cdot f_z = a_{st} : a_z$$

aufgelöst nach Korrekturfaktor (f_z) für Zucker:

$$f_z = \frac{F_{st} \cdot a_z}{F_z \cdot a_{st}}$$

wobei:

F_{st} = Peakfläche des inneren Standards

F_z = Peakfläche des Zuckers

f_z = Korrekturfaktor des betr. Zuckers

a_{st} = Menge an innerem Standard im Silylierungsansatz, in mg

a_z = Menge Zucker im Silylierungsansatz in mg

b) Berechnung der im Silylierungs-Ansatz enthaltenen Mengen Zucker (aus Analysen-GC)

Die Peakflächen (oder Integratorimpulse) jeder Zuckerart werden zunächst mit dem entsprechenden Korrekturfaktor multipliziert. Aus den derart korrigierten Werten und der Peakfläche des inneren Standards sowie dessen Menge läßt sich die im Ansatz vorhandene Zucker-Menge (a) berechnen. Es gilt folgende Proportion:

$$F_z \cdot f_z : F_{st} = a_z : a_{st}$$

$$\text{Zuckermenge } (a_z) \text{ im Ansatz in mg} = \frac{F_z \cdot f_z \cdot a_{st}}{F_{st}}$$

c) Berechnung des Zuckergehaltes

Es gilt folgende Formel:

$$\text{Zuckergehalt des Untersuchungsmaterials, in \%} = \frac{a_z \cdot V \cdot 100}{E \cdot v \cdot 1000} = \frac{a_z \cdot V}{E \cdot 10 \cdot v}$$

wobei:

- a_z = im Silylierungsansatz gefundene Zuckermenge in mg
- V = Volumen der Stammlösung in ml (nach Vorschrift 100 ml)
- v = für die Silylierung abpipettierte Menge in ml (nach Vorschrift 0,5 oder 1,0 ml)
- E = Einwaage in g

Enzymatische Zuckerbestimmungen

Prinzip

In einem geklärten wässrigen Auszug werden die Zucker enzymatisch bestimmt. Prinzip der enzymatischen Reaktionen siehe Arbeitsvorschriften von Boehringer.

Ausführung

- 5 g frisch gemahlene Untersuchungsmaterial im 100-ml-Becherglas in 50 ml kochendes Wasser einstreuen
- 3 min kochen
- 5 min mit Polytron Stabmixer mixen
- quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben überspülen
- mit je 5 ml Carrez I und II klären und mit destilliertem Wasser zur Marke auffüllen
- durch Faltenfilter filtrieren. Die ersten 20 ml Filtrat verwerfen.

Für die *Fructose*- und *Glucose*bestimmung werden je 0,1 ml des Filtrates abpipettiert (Set für Fructose/Glucose).

Für die *Saccharose*bestimmung werden 25 ml Filtrat auf 100 ml verdünnt, davon 0,1 ml abpipettiert (Set für Glucose/Saccharose). Im weiteren wird nach den Vorschriften von Boehringer (11) gearbeitet.

Dank

An den analytischen Arbeiten haben sich beteiligt: Frau *Gertrud Stoerr*, Fräulein *Odette Rychen* und *Charles Strack*. Wir möchten an dieser Stelle allen Beteiligten für die sorgfältig durchgeführten Untersuchungen bestens danken.

Zusammenfassung

1. Einige neuere Methoden der Fettchemie wurden herangezogen zur Qualitätsbeurteilung von Mandeln, Aprikosenkernen, Haselnüssen und Erdnüssen.
Im extrahierten Öl haben wir die freien Fettsäuren, die Induktionszeit und die Dien-Extinktion bestimmt. Diese Zahlen erlauben es, Alterungsvorgänge zu erkennen und Schlüsse über die Haltbarkeit zu ziehen.
2. Die Fettsäurenverteilung von selbst extrahierten Mandel-, Aprikosenkern-, Haselnuß- und Erdnußölen wird mitgeteilt.
3. Mittels gaschromatographischer Methoden wurden die Sterine getrennt. In allen Produkten ist Sitosterin vorherrschend, daneben findet man geringe Mengen Campesterin, in Erdnüssen außerdem Spuren von Stigmasterin.
4. Die verschiedenen Zuckerarten wurden quantitativ gaschromatographisch bestimmt. In allen Produkten findet man als Hauptzuckerart Saccharose, wechselnde Mengen Fructose und Glucose sowie Melibiose und Raffinose.
5. Qualitativ wurde auf einige Enzyme geprüft. Urease findet sich in Mandeln und Erdnüssen, ist jedoch in Aprikosenkernen und Haselnüssen abwesend.

Résumé

1. On recourt à quelques nouvelles méthodes d'analyse des corps gras pour apprécier la qualité des amandes douces et amères, des amandes d'abricot, des noisettes et des cacahouètes.
L'huile est extraite et analysée. On y détermine les acides gras libres, le temps d'induction et on mesure l'extinction due aux diènes. Les chiffres obtenus permettent de reconnaître les processus d'altération et de tirer des conclusions concernant la conservation de ces différentes graines.
2. La composition en acides gras de l'huile d'amande, d'amande d'abricot, de noisette et de cacahouète extraite au laboratoire même est donnée.
3. On procède également à la séparation des stérols à l'aide de méthodes de chromatographie en phase gazeuse. Dans tous les échantillons le sitostérol est prédominant, le campestérol s'y trouve en quantité minime et il n'y a que les cacahouètes qui contiennent en plus des traces de stigmastérol.
4. Les différentes sortes de sucre sont dosées quantitativement par CGL. Le saccharose est le principal sucre trouvé. Le fructose et le glucose, le mélibiose et le raffinose y sont en quantités variables.
5. La présence d'enzymes est recherchée qualitativement. L'uréase se trouve dans les amandes et les cacahouètes, mais est absente dans les amandes d'abricot et les noisettes.

Literatur

1. Souci, S. W., Fachmann, W. und Kraut, H.: Die Zusammensetzung der Lebensmittel (Nährwerttabellen). Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft Stuttgart 1973.
2. Zürcher, K. und Hadorn, H.: Qualitätsbeurteilung von Haselnußkernen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **66**, 191—224 (1975).
3. Pardun, H.: Analyse der Fette und Fettbegleitstoffe. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, 4. Band, S. 791, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969.

4. Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2. Aufl., I. Band, Seite 411. Springer-Verlag, Berlin 1938.
5. *André, E. et Malle, M.*: Contribution à l'étude des substances insaponifiables des huiles de graines de crucifères. *Oléagineux* **12**, 359—365 (1957).
6. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Der Scheidetrichter, ein mangelhaftes Gerät im analytischen Labor. *Gordian* (5), 198—204 (1973).
7. *Hadorn, H. und Jungkunz, R.*: Zur gravimetrischen Bestimmung der Sterine in Eiernkonserven und Teigwaren. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **42**, 452—458 (1951).
8. *Hadorn, H. und Jungkunz, R.*: Ueber den Gehalt an Unverseifbarem und Gesamtsterinen in Speisefetten und Speiseölen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **45**, 397—401 (1954).
9. *Hadorn, H.*: Ueber die Zuckerbestimmung in Weizenkeimen und anderen Mahlprodukten. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **36**, 386—392 (1945).
10. *Zürcher, K., Hadorn, H. und Strack, Ch.*: Vereinfachte Methode zur Herstellung der Zucker-oxim-silylderivate für die gaschromatographische Analyse. *Deut. Lebensm. Rundschau* **71**, 393—399 (1975).
11. Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik. Boehringer, Mannheim 1975/76.
12. Schweizerisches Lebensmittelbuch, 5. Aufl. 2. Band. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
13. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Zur Bestimmung der Oxydationsstabilität von Ölen und Fetten. *Deut. Lebensm. Rundschau* **70**, 57—65 (1974).
14. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptionsanalyse für die Beurteilung von Speiseölen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **57**, 27—42 (1966).
15. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Beurteilung von Speiseölen aufgrund des UV-Differenzspektrums. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **57**, 189—231 (1966).
16. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Universal-Methode zur gaschromatographischen Untersuchung von Speisefetten und Ölen. *Deut. Lebensm. Rundschau* **66**, 77—87 (1970).
17. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Fettsäuren-Verteilung sowie Milchfett- und Kokosfettbestimmung in Fetten, Ölen und fetthaltigen Lebensmitteln. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **62**, 123—151 (1971).

K. Zürcher
 Dr. H. Hadorn
 Zentrallaboratorium der Coop Schweiz
 Thiersteinallee 14
 CH-4002 Basel