

14. FRANK, H. K.: Arch. Lebensmittel-Hyg. **17**, 237 (1966).
15. ANON.: J. Ass. off. analytic. Chem. **49**, 229 (1966).
16. SCHULLER, P. L., TH. OCKHUIZEN, J. WERRINGLOER u. P. MARQUARDT: Arzneimittel-Forsch. **17**, 888 (1967).
17. GENEST, CH., u. D. MORISON SMITH: J. Ass. off. analytic. Chem. **46**, 817 (1963).
18. TRAGER, W., u. L. STOLOFF: J. agric. Food Chem. **15**, 679 (1967).
19. DE VOGEL, P., R. VAN RHEE u. W. A. A. BLANCHE KOELENSMID: J. Appl. Bacteriol. **28**, 213 (1965).
20. FRANK, H. K.: J. Food Sci. **33**, 98 (1968).

## Gaschromatographische und quantitativ-dünnschichtchromatographische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Fettsäuren und Tokopherole authentischer Pflanzenöle

W. PIORR,\* L. TÓTH und N. NOVAKOVIĆ

*Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt Speyer*

Eingegangen am 5. Dezember 1967

Neben den klassischen Fettkennzahlen gewinnen chromatographische Methoden mehr und mehr Bedeutung für die Charakterisierung von Fetten und Ölen. Mit diesen Methoden sind aus dem eigentlichen Fett (Carbonsäureester des Glycerins) und den sog. Fettbegleitstoffen analytische Merkmale zu gewinnen. So können die relative Fettsäurezusammensetzung oder die Bindung von verschiedenen oder gleichen Fettsäureresten an einem Glycerinmolekel Hinweise auf die Art eines Fettes geben (1—4). Die Zusammensetzung der Fettbegleitstoffe kann ebenfalls für die Fettart charakteristisch sein (5). So können nicht nur tierische und pflanzliche Fette und Öle untereinander an Hand der Sterinzusammensetzung, sondern auch pflanzliche Öle voneinander unterschieden werden (6—9). Weitere analytische Merkmale sind aus dem Squalen, den höhermolekularen aliphatischen Alkoholen, den Triterpenalkoholen und den Tokopherolen zu gewinnen (10).

Im Rahmen unserer Arbeit wurde die relative prozentuale Zusammensetzung der Fettsäuren auf gaschromatographischem und die relative Zusammensetzung der Tokopherole auf quantitativ dünnschichtchromatographischem Wege untersucht. Um von authentischem Probenmaterial ausgehen zu können, isolierten wir die zu analysierenden Öle selbst durch kalte Extraktion aus den betreffenden Ölfrüchten.

Tabelle 1. *Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches einiger aus den Ölfrüchten selbst hergestellter Pflanzenöle. I*

Pflanzenöl	Gehalt an Fettsäuren in %											
	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> <sup>-</sup>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>-</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>-</sup>	C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> <sup>-</sup>	C <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> <sup>-</sup>
Sojaöl	9,1	0,2	4,3	19,4	55,0	10,9	0,3	0,2	0,5	0,2	—	—
Sonnenblumenöl	5,8	0,1	4,0	17,9	71,6	0,1	0,2	0,1	0,4	—	—	—
Erdnußöl	10,2	0,3	3,1	42,8	36,0	0,4	1,2	1,2	2,9	0,4	1,3	—
Rapsöl <sup>a</sup>	3,9	0,3	1,2	16,4	14,8	9,1	0,6	12,9	0,4	38,4	0,1	0,5
Maiskeimöl	12,0	0,3	1,8	31,8	51,3	1,3	0,4	0,2	0,5	0,5	—	—
Leinöl	3,9	0,1	3,5	14,1	17,2	60,9	0,1	0,2	—	—	—	—
Mohnöl	11,0	0,3	1,9	15,0	71,3	0,5	0,1	0,1	—	—	—	—

<sup>a</sup> C<sub>20</sub><sup>2-</sup>: 0,7%.

\* Nach einem Vortrag anlässlich der 26. Arbeitstagung des Arbeitskreises Südwestdeutschland der Fachgruppe LM-Chemie und gerichtliche Chemie in der GdCh am 28. IV. 1967 in Weinheim/Bergstraße.

Frl. T. BÖHLINGER sei an dieser Stelle für die wertvolle Mitarbeit an dieser Arbeit gedankt.

Durch die klassischen Kennzahlen sind lediglich Erdnußöl durch seine Jodzahl, Rapsöl durch Jod- und Verseifungszahl sowie Cocos- und Palmkernöl durch den Berechnungsindex, Verseifungs- und Jodzahl näher zu charakterisieren. Da die Kennzahlen durch die Art und Menge der vorliegenden Fettsäuren sowie durch deren Gehalt an Doppelbindungen zustande kommen, ist durch die Ermittlung der relativen Fettsäurezusammensetzung zunächst nur eine Bestätigung der Fettkennzahlen zu erwarten. Diese Feststellung wird, grob betrachtet, auch bestätigt wie Tab. 1 zeigt. Klar zu charakterisieren sind hiernach Erdnußöl durch die Arachin-, Eicosen-, Behen- und Lignocerinsäure, Rapsöl durch die Eruca-, Eicosen und Linolensäure, Leinöl durch den hohen Anteil an Linolensäure sowie Cocos- und Palmkernfett durch die Laurinsäure, während z. B. Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl und Mohnöl nur geringfügige quantitative Unterschiede in der Fettsäurezusammensetzung aufweisen. Sojaöl fällt von den letztgenannten Ölen durch einen erhöhten Gehalt an Linolensäure auf.

In Tab. 2 sind die relativen prozentualen Fettsäurezusammensetzungen von Ölen einiger Ölfrüchte, die für die Herstellung von Speiseölen weniger gebräuchlich sind, zusammengestellt.

Tabelle 2. *Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches einiger aus den Ölfrüchten selbst hergestellter Pflanzenöle. II*

Pflanzenöl	Gehalt an Fettsäuren in %										
	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3=</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>=</sup>	C <sub>20</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> <sup>=</sup>
Haselnußöl	5,6	0,3	2,3	81,2	10,2	0,1	0,2	0,2	0,2	—	—
Walnußöl	6,5	0,1	1,3	16,0	62,6	13,3	0,1	0,1	0,1	—	—
Mandelöl	6,2	0,7	1,7	73,0	18,0	0,1	0,1	0,1	0,1	—	—
Paranußöl	16,4	0,5	11,2	31,3	40,1	0,1	0,2	0,1	—	—	—
Cashewnußöl	10,8	0,5	7,1	59,4	19,9	0,2	0,5	0,2	0,1	1,5	—
Hanfsaatöl	6,3	0,2	2,2	13,4	58,0	18,6	0,5	0,3	0,5	0,2	—

Deutlicher als die Zusammenstellungen der Tabellen sind Unterschiede in den Gaschromatogrammen selbst zu erkennen. Abb. 1 zeigt das Fraktogramm der Fettsäuremethylester eines Sonnenblumenöls. Die Nachweisempfindlichkeit wurde hier und bei den nachfolgenden Fraktogrammen ab C<sub>18</sub><sup>2=</sup> auf das Zehnfache verstärkt. Wir konnten in reinen Sonnenblumenölen nur Spuren Linolensäure, dagegen geringe Mengen Eicosan- und Eicosen- sowie Behensäure nachweisen. Sojaöl (Abb. 2) zeigt einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Linolensäure (ca. 10 %) und nur geringe Mengen C<sub>20</sub>- und C<sub>22</sub>-Fettsäuren. Erdnußöl (Abb. 3) ist durch den relativ hohen Gehalt an höheren Fettsäuren bis C<sub>24</sub> zu charakterisieren. Rapsöl als letztes Beispiel (Abb. 4) enthält als Hauptkomponente Erucasäure (bis 50 %), daneben größere Mengen Eicosen- und Linolensäure. (Das Fraktogramm wurde in diesem Fall mit einer einheitlichen Grundverstärkung aufgenommen.)

#### Arbeitsweise

##### 1. Kalte Extraktion von Lipoiden aus biologischem Material

Trockenes Material wird in einem geeigneten Zerkleinerungsgerät fein vermahlen. Eine Einwaage, die nicht mehr als 2 g Fett enthalten soll, wird mit 1,0 g MgCl<sub>2</sub>, 100 ml Methanol pro anal. und 100 ml Hexan pro anal. geschüttelt. Nach weiterem gelegentlichem Umschütteln wird nach frühestens 6 Std 20 ml einer gesättigten MgCl<sub>2</sub>-Lösung zugegeben und nochmals durchgeschüttelt. Die Hexanphase trennt sich nun von der wäßrigen Methanolphase. Falls ein sauberes Abtrennen der Hexanphase nicht möglich ist, ist eine Zentrifugation angebracht. Aliquote Teile der Hexanphase werden nun im Vakuum (max. 40° C) zur Trockene eingedampft. Feuchtes Material kann

mit 1 g  $MgCl_2$  und der Hälfte des Ansatzes an Methanol (50 ml) mit einem Ultraturrax zerkleinert werden. Es wird dann weiter verfahren wie oben beschrieben.

2. Darstellung der Fettsäuremethylester

Die Fettsäuremethylester werden durch Umesterung mit 5%iger methanolischer Schwefelsäure gewonnen.

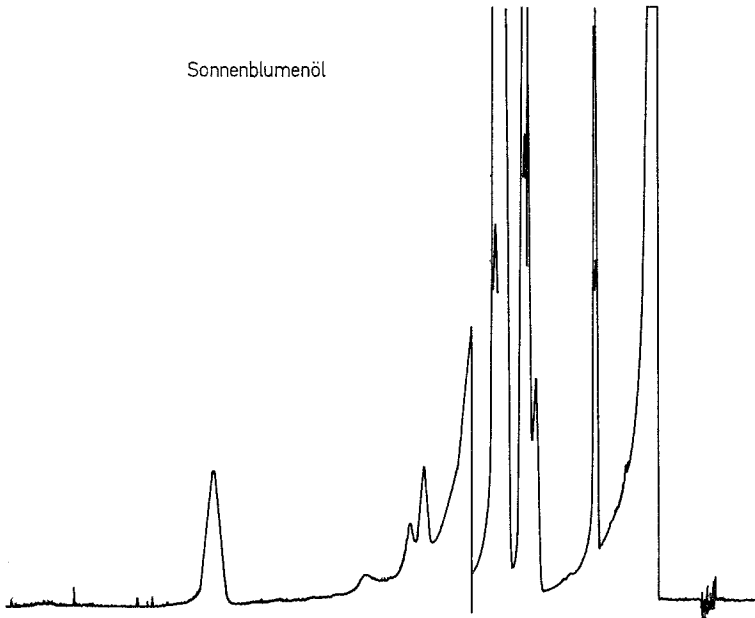


Abb. 1. Fraktogramm der Fettsäuremethylester eines Sonnenblumenöls. Bedingungen der GC siehe Text

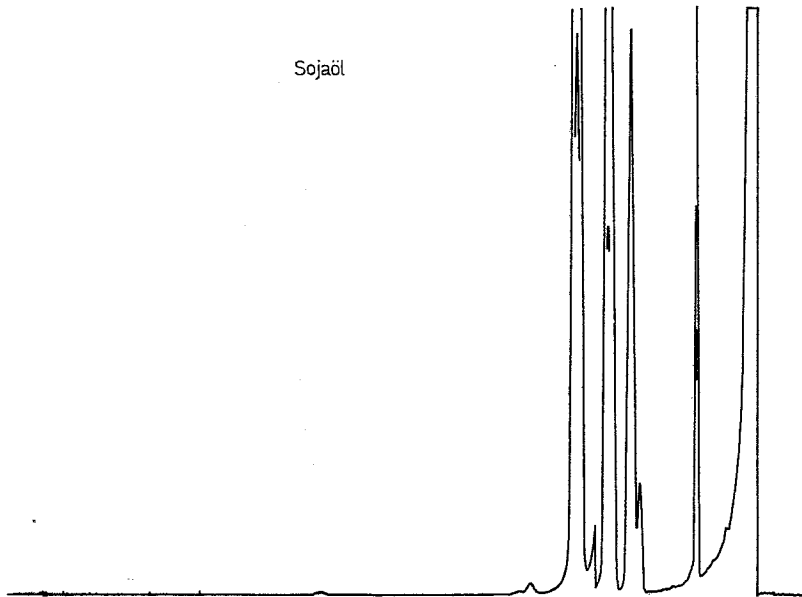


Abb. 2. Fraktogramm der Fettsäuremethylester eines Sojaöls. Bedingungen der GC siehe Text

*Herstellung der methanolischen Schwefelsäure*

In einem 1 l-Dreihalsrundkolben (NS 29/32) mit KPG-Rührer (NS 29/32) und Rückfußkühler (Dimroth, NS 29/32) werden 500 ml wasserfreies Methanol pro anal. eingefüllt. Durch einen Tropftrichter (NS 29/32) werden 25 ml Oleum pro anal. bei vorsichtiger Tropfenfolge unter ständiger Rührung mit dem Methanol vermischt (Vorsicht!).

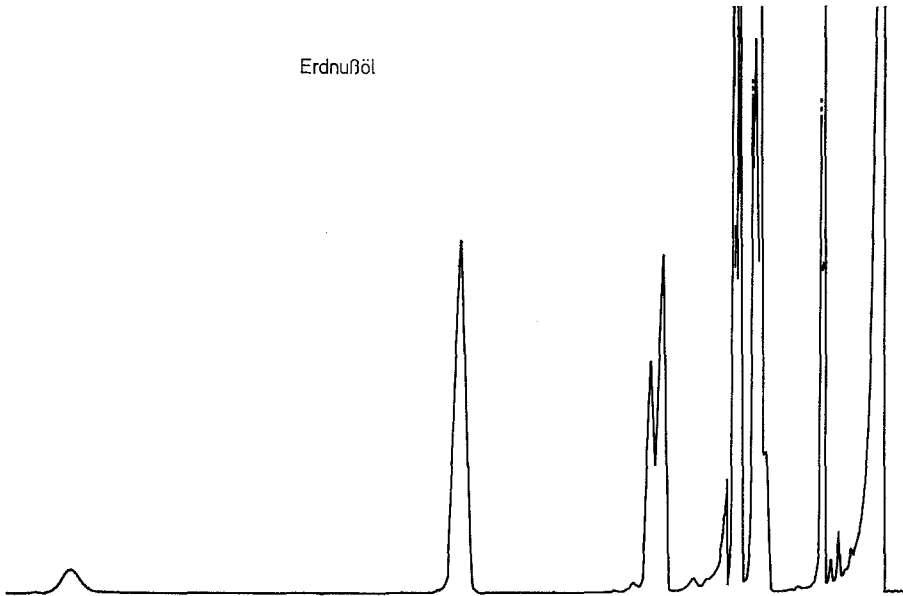


Abb. 3. Fraktogramm der Fettsäuremethylester eines Erdnußöls. Bedingungen der GC siehe Text

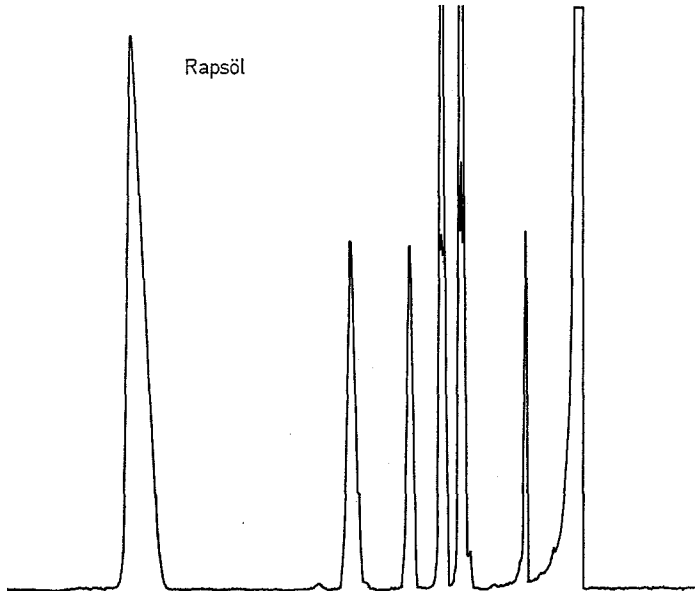


Abb. 4. Fraktogramm der Fettsäuremethylester eines Rapsöls. Bedingungen der GC siehe Text

*Umesterung*

Ca. 100 mg Fett werden mit 10 ml der methanolischen Schwefelsäure in einem Spitzkolben (25 ml, NS 14,5) 1 Std 30 min am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Hexan pro anal. in einen Schütteltrichter übergespült und 3 mal mit einer halbgesättigten NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die Hexanphase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. getrocknet, anschließend in einen 100 ml-Rundkolben (NS 29/32) übergeführt und bei höchstens 40° C Wasserbadtemperatur im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt.

Die Vollständigkeit der Umesterung konnte durch dünnschichtchromatographische Kontrollen bewiesen werden.

*3. Gaschromatographie*

Durch folgende Bedingungen, die wir an die Technik der Gaschromatographie stellten, erhielten wir brauchbare Fraktogramme von Fettsäuremethylestern.

1. Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren und der ungesättigten Fettsäuren untereinander.

2. Da für die Beurteilung der Sortenreinheit von Pflanzenölen die höheren Fettsäuren von  $\text{C}_{20}$ — $\text{C}_{26}$  von besonderem Interesse sind, ist eine saubere Trennung dieser Fettsäuren erforderlich.

3. Die Fettsäuren von  $\text{C}_{20}$ — $\text{C}_{22}$  kommen in den meisten Pflanzenölen nur in geringer Menge vor. Es ist daher eine hohe Empfindlichkeit des Detektors bei einer optimalen Detektor- und Verstärkerlinearität erforderlich.

Der Aerograph 1520 der Firma Varian-Aerograph, den wir für unsere Untersuchungen einsetzten, erfüllte die oben angegebenen Voraussetzungen. Die angewendete Trennsäule wurde nach einem eigenen Verfahren (11) hergestellt. Die Auswertung der Fraktogramme erfolgte nach der Beziehung „Höhe mal Breite in halber Höhe“. Die Angaben in Tab. 1 und 2 sowie 4—8 beziehen sich auf relative Flächenprozent.

*Gaschromatographische Bedingungen*

Trennsäule: 3% Polyäthylenglykoladipat auf Kieselgur, säuregewaschen und sedimentiert auf 120—140 mesh, 2 m und  $\frac{1}{8}$  Zoll  $\varnothing$  (3,2 mm).

Kolonnenofentemperatur: Isotherm bei 190° C.

Detektor: FID, Detektorofentemperatur: 250° C.

Trägergas:  $\text{N}_2$ , 25 ml/min.

Brenngas: Luft, 400 ml/min;  $\text{H}_2$ , 20 ml/min.

Schreiber: Kompensationsschreiber Typ Servogor der Firma Metrawatt. Papiervorschub: 1 cm/min.

Einspritzmenge: 0,2—0,5  $\mu\text{l}$ .

**Tokopherolanalyse****I. Methodischer Teil**

Zur Bestimmung der Gesamttokopherole und der dünnschichtchromatographischen Trennung von  $\alpha$ ,  $\beta$  +  $\gamma$  und  $\delta$ -Tokopherol gingen wir von der auf kaltem Wege gewonnenen Lipoidfraktion aus. Die Bestimmung des Gesamttokopherols wurde nach EMERIE u. ENGEL (12) vorgenommen. Zur dünnschichtchromatographischen Trennung gelangte das zur quantitativen Bestimmung der Gesamttokopherole gewonnene und gereinigte Unverseifbare.

Obwohl es dünnschichtchromatographische Verfahren gibt, die die einzelnen Tokopherole trennen, bedienten wir uns zunächst des in den Vitamin-Bestimmungen (Merck) (13) beschriebenen Verfahrens mit Chloroform als Laufmittel. Eine bessere Trennung des  $\delta$ -Tokopherols von den übrigen Tokopherolen erreichten wir mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan-Trichloräthylen (2 : 1). Mit den Sprühreagentien Fe(III)-chlorid und  $\alpha, \alpha'$ -Bipyridyl erhielten wir gut auswertbare Flecken, die die maximale Farbintensität 15—20 min nach dem Besprühen erreichten. Eine Trennung

von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tokopherol wurde mit den erwähnten Laufmitteln nicht erzielt. Abb. 5 zeigt ein Schema unserer Tokopheroltrennung. Zur quantitativen Auswertung der Dünnschichtchromatogramme bedienen wir uns eines reprographischen Verfahrens. Wir wollen der Verständlichkeit halber hier kurz das Wichtigste über derartige Verfahren sowie das von uns angewendete sagen.

Unter Reprographie werden eine Reihe von lichttechnischen Verfahren zusammengefaßt, dazu gehören die Lichtpaustechnik, die Dokumentationsphotographie und die technische Photographie. Für die quantitative Auswertung von Papier- oder Dünnschichtchromatogrammen sind nach unserem Wissen drei reprographische Verfahren anwendbar.

a) Reproduktion mit Auf- oder Durchlicht auf Filmmaterial und Rückvergrößerung auf Originalgröße, wobei unsensibilisiertes orthochromatisches Filmmaterial wie Printon (Agfa) oder Graphic (Gevaret) verwendet werden kann. Bei großformatigen Aufnahmekameras oder Reprogeräten kann auf direkt positiv arbeitendem Material (z. B. Autoreversalfilm) gearbeitet werden. So wurden bereits mit Röntgenfilmen Versuche in der Literatur beschrieben (14).

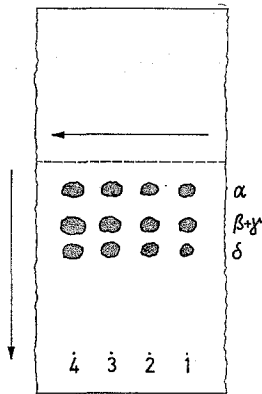


Abb. 5. Versuchsanordnung zur DC-Trennung der  $\alpha$ ,  $\beta + \gamma$  und  $\delta$ -Tokopherole

b) Lichtpause des Chromatogramms. Dieses Verfahren wurde ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben (15). Die Autoren arbeiteten auf normalem Lichtpauspapier, das anschließend transparentiert wurde. Bei Einsatz von Transparent- oder Filmlichtpausmaterial (z. B. Ozalid SM) kann das Verfahren leistungsfähiger gestaltet werden. Da bei Lichtpausen mit UV-reichem Licht kopiert wird, ist das Verfahren nur dann anwendbar, wenn die Chromatogrammstellen gegen UV-Strahlung unempfindlich sind. Nachteilig ist, daß Ungleichheiten in der Beschichtung der Dünnschichtplatten mit kopiert werden. Mit gleichmäßigen Beschichtungen, wie sie z. B. Fertigplatten oder -Folien aufweisen, können Störungen dieser Art unterdrückt werden.

c) Reproduktion auf Mikrofilm 35 oder 70 mm (Mikrofilmarchivierung). Die Auswertung wird direkt vom Mikrofilm aus vorgenommen. Auch dieses Verfahren wurde bereits in der Literatur beschrieben (16). Die nach a) und b) erhaltenen Dia-Filme können in jedem für die Auswertung von Papierchromatogrammen geeignetem Gerät ausgewertet werden. Negativ-Mikrofilme können in für die Auswertung von Massenspektren (Photoplaten) gebräuchlichen Auswertegeräten gemessen werden. Das Prinzip eines solchen Gerätes besteht z. B. aus einem Rückvergrößerer, mit dem das Negativ oder Diapositiv über einen drehbaren Spiegel auf einer Photozelle abgebildet wird. Durch Drehung des Spiegels werden die Chromatogrammstellen an der Photozelle vorbeigeführt. Über einen Verstärker wird auf einem Kompensationsschreiber zu jedem Ort des Chromatogramms ein bestimmter Schreiberausschlag notiert (Ortskurve). Bei allen erwähnten Verfahren kann die Dokumentation von Dünnschichtchromatogrammen mit der quantitativen Auswertung verknüpft werden.

Für unsere Messungen verwendeten wir das Verfahren a) mit Rückvergrößerung auf Dia-Film in der Originalgröße des Chromatogramms. Zur Auswertung benutzten wir das Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Chromatogrammansatz CA 2. Die Schubstange des Chromatogrammansatzes kuppelten wir mit einem Getriebemotor, um einen gleichmäßigen Vorschub des Filmstreifen während der Messung zu gewährleisten.

Zur quantitativen Bestimmung von Chromatogrammstellen wird üblicherweise neben der zu identifizierenden Probe eine Konzentrationsreihe als Vergleich aufgetragen und die Auswertung auf diese Konzentrationsreihe als Standard bezogen. Wir bedienen uns einer anderen Möglichkeit der Auswertung. Uns kam es, da wir ja bereits die Gesamttokopherole nach EMERIE u. ENGEL bestimmt hatten, lediglich darauf an, die Mengenverhältnisse der einzelnen Tokopherole untereinander zu ermitteln. Zu diesem Zweck trugen wir von jeder Probe je eine Konzentrationsreihe in mindestens 4 Punkten auf (Abb. 5). Von einer solchen Konzentrationsreihe wurden die

Ortskurven aufgenommen. Abb. 6 zeigt die Ortskurve einer Konzentrationsreihe von  $\alpha$ -Tokopherol. Die Aufstellung der Eichkurve kann über die Flächenintegration erfolgen. Die Eichkurve ist dann eine Gerade, wenn eine Transmissions-Extinktions-Wandlung und eine digitale Integrierung der Ortskurven erfolgt. Wir ermittelten einen Flächenrichtwert aus der Extinktion im Maximum der Ortskurve ( $E_{max}$ ) und der Breite der Ortskurve in halber Extinktion ( $d$ ). Als Hilfsmittel zur Auswertung der

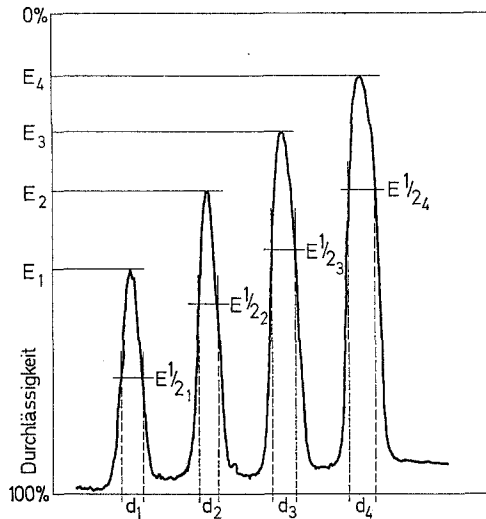


Abb. 6. Ortskurven einer Konzentrationsreihe von  $\alpha$ -Tokopherol

Ortskurven diene ein flexibler Extinktionsmaßstab. Auch ein Meßdia im Extinktionsmaßstab, das durch einen Rückvergrößerer mit automatischer Scharfeinstellung auf die Ortskurve projiziert wird, liefert exakte Ergebnisse.

Nach KAISER (17) wird die Lage der Eichkurve (Auswertung von Spektrallinien) durch die Funktion

$$\log C = \eta \Delta Y_{L,U} + \log C_U \tag{1}$$

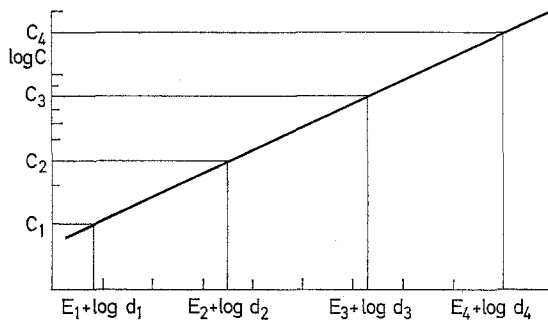


Abb. 7. Eichgerade nach Näherungsgleichung (2)

bestimmt. In dieser Funktion ist  $\eta$  eine logarithmische Größe  $\Delta Y_{L,U}$  bedeutet die Störgrenze,  $C_U$  die Eigenschaften der Spektrallinie wie z. B. die Intensität oder die

Schärfe. Setzen wir nun für den Ausdruck  $\eta$  die  $E_{\max}$  der Ortskurve ein und vernachlässigen durch graphische Korrektur die Störgrenze  $\Delta Y_{L,U}$ , so resultiert nach dem Einsetzen der Breite in halber Extinktion ( $d$ ) der Ortskurve für  $C_U$  die Näherungsgleichung

$$\log C = E_{\max} + \log d. \quad (2)$$

$d$  ist in dieser Näherungsgleichung ein Maß für die Breite (kleine oder große Halb-achse) eines Chromatogrammflckens. Abb. 7 zeigt die aus Gleichung (2) resultierende Eichgerade. Bei dem Vergleich von Konzentrationsreihen aus verschiedenen Dünnschichtchromatogrammen fanden wir bei gleichmäßiger Belichtung und Entwicklung der Filme für die Steigung der Geraden konstante  $\tan \alpha$ . Die Eichgerade verläuft linear bis zu Werten von  $E_{\max}$  kleiner als 0,7.

### Arbeitsweise

#### 1. Bestimmung des Gesamttokopherols

Die Analyse wird nach den in den „Vitaminbestimmungen“ (Merck) beschriebenen Verfahren durchgeführt.

#### 2. Dünnschichtchromatographie der Tokopherole

Die Dünnschichtplatten sollten mit gipsfreiem Kieselgel hergestellt werden. Als Bindemittel eignet sich der von uns (18) vorgeschlagene „Henkel Metylan-Spezial“ Tapetenkleister. Die Dünnschichtplatten kommen lufttrocken zur Anwendung. Wie in Abb. 5 schematisch dargestellt, wird das zur Bestimmung des Gesamttokopherols gewonnene, gereinigte und auf ca. 0,5 ml im Vakuum (max. 40° C) eingeeengte Unverseifbare in 4 Punkten als Konzentrationsreihe von z. B. 5, 10, 15 und 20  $\mu$ l mittels einer Dosierspritze oder Mikrovollpipette aufgetragen. Das Auftragen sollte, um Tokopherolverluste durch Oxydation zu vermeiden, unter einem Schutzgas vorgenommen werden. Wir bespülten zu diesem Zweck eine Entwicklerschale von 30  $\times$  40  $\times$  15 cm mit CO<sub>2</sub>-Gas. Die Platte wird mit dem Laufmittel Methylenchlorid-Trichloräthylen (2:1) bis zu einer Steighöhe von 12 cm entwickelt. Das Lösungsmittel wird in der mit dem Schutzgas durchspülten Schale entfernt. Zur Sichtbarmachung der Substanzflecken wird die Platte mit einer 0,5%igen Lösung von  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Bipyridyl in aldehydfreiem Alkohol gleichmäßig besprüht und nach dem Verdunsten des Äthanol mit einer 0,5%igen Lösung von Fe(III)-chlorid in aldehydfreiem Alkohol nachgesprüht. Die roten Tokopherolflecken erreichen nach 15–20 min maximale Farbintensität.

#### 3. Reprographie der Dünnschichtchromatogramme

15–20 min nach dem Besprühen der Platten wird die Reproduktion vorgenommen. Die Ausleuchtung geschieht durch Auflicht, die Aufnahme erfolgt auf einen 6  $\times$  9 cm Graphic N 51 Planfilm (Ausleuchtung Wolframglühlampen 4  $\times$  100 W, Abstand 45 cm im Winkel von 60°, Belichtung 20 sec bei Blende 22). Die Entwicklung des Films wird bei 20° C (Thermostat) durchgeführt. Folgende Entwicklerrezeptur kommt zur Anwendung:

Metol	1 g,
Hydrochinon	3 g,
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> sicc.	13 g,
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sicc.	26 g,
KBr	1 g,
auf 1000 ml mit dest. Wasser.	

Die Entwicklungszeit beträgt 3 min. Nach einer Zwischenwässerung (1 min) in 1%iger Essigsäure wird in einem Fixierbad folgender Rezeptur 10 min fixiert:

Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> krist.	200 g,
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20 g,
auf 1000 ml mit dest. Wasser.	

Gewässert wird 10–15 min in fließendem Wasser. Die Filme werden zur Vermeidung von Kalkschleiern anschließend mit dest. Wasser abgespült und an der Luft getrocknet.

Vom Negativ wird nun mittels eines Rückvergrößerers ein Diafilm in der ursprünglichen Größe der Dünnschichtplatte hergestellt. Da hierbei dasselbe Planfilmmaterial wie bei der Reproduktion Verwendung findet, wird die gleiche Entwicklung usw. wie oben beschrieben durchgeführt.



## 4. Auswertung der Diafilme

Die Messung des Diafilmes wird in dem Zeiss Spektralphotometer PQM II mit Chromatogrammansatz CA 2 durchgeführt. Dabei wird zuerst das Dia in Richtung der Konzentrationsreihe (z. B.  $\alpha$ -Tokopherol) gemessen. Aus der Ortskurve der Konzentrationsreihe wird nach der Näherungsgleichung (2) die Eichkurve aufgestellt (die Breite in halber Extinktion wird in cm ermittelt und die größte Breite = 1 gesetzt), dann werden die aus der Ortskurve  $\alpha$ ,  $\beta + \gamma$  und  $\delta$ -Tokopherol gemessenen Flächenrichtwerte [Näherungsgleichung (2)] in die Eichgerade eingesetzt, woraus sich das Konzentrationsverhältnis der Tokopherole ergibt. Aus diesen Werten kann die relative flächenprozentuale Tokopherolzusammensetzung berechnet werden.

## II. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind typische Ortskurven (Repro-Densitogramme) für einige Tokopherolmischungen dargestellt, wie wir sie aus verschiedenen Ölfrüchten

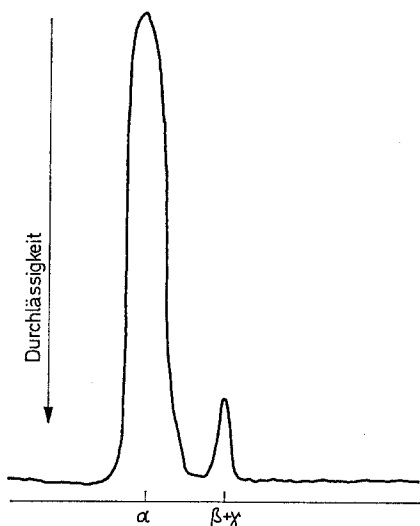


Abb. 8. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Sonnenblumenöl

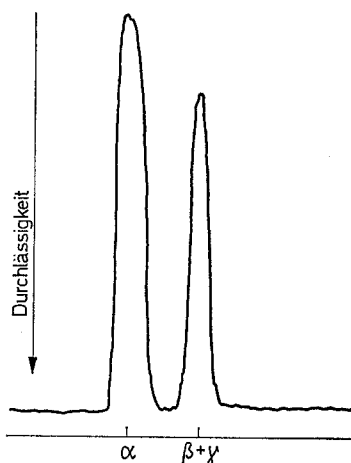


Abb. 9. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Haselnußöl

bzw. deren Ölen isolierten. Abb. 8 zeigt die Ortskurve für das Tokopherolgemisch von Sonnenblumenöl.  $\delta$ -Tokopherol konnte bei allen Untersuchungen nur in Spuren ( $< 1\%$ ) nachgewiesen werden.

Nach BIERNOTH (19) kennt man heute neben Soja- und Senfsamenöl folgende  $\delta$ -tokopherolhaltige Öle: Ricinusöl (20), Safloröl (20), Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Palm- und Cocosöl.

Den von BIEFER u. HADORN (21) in Senfsamenöl festgestellten  $\delta$ -Tokopherolgehalt konnten wir nach eigenen Untersuchungen bestätigen. Ebenfalls  $\delta$ -Tokopherol kann Raps- und Rübsenöl enthalten. Wie bei der Zusammensetzung des Fettsäuregemisches sind jedoch auch hier große Schwankungen in der Tokopherolzusammensetzung zu beobachten. Inwieweit dies auf unterschiedliche Sorten von Raps und Rübsen zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Frei von  $\delta$ -Tokopherol ist Baumwollsaatöl. Unser Befund wird hier durch NIEDERSTEBRUCH u. HINSCH (22), SCHMIDT (23), BRO-RASMUSSEN (24) und WHITTLE u. PENNOCK (25) bestätigt.  $\delta$ -Tokopherol als Komponente im Tokopherolgemisch des Palm- und Cocosöl scheint nach neueren

Untersuchungen (23, 25) gesichert, wobei WHITLE und PENNOCK anstatt des  $\delta$ -Tokopherols  $\delta$ -Tokotrienol feststellten. Dagegen sind die Angaben über den Gehalt des Tokopherols in Erdnußöl widersprüchlich. Während einige Autoren (23, 22) kein  $\delta$ -Tokopherol nachweisen konnten, fanden wir Mengen von ca. 5% im Tokopherolgemisch, was auch von LANGE (26) und WACHS (27), wenn auch nicht in der Größenordnung, die wir feststellten, bestätigt wird. Als  $\delta$ -tokopherolhaltiges Öl ist neuerdings Maiskeimöl bekanntgeworden (25). Wir konnten diesen Befund bestätigen.

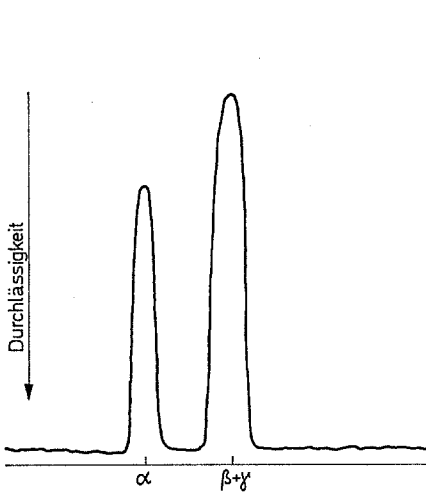


Abb. 10. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Mohnöl

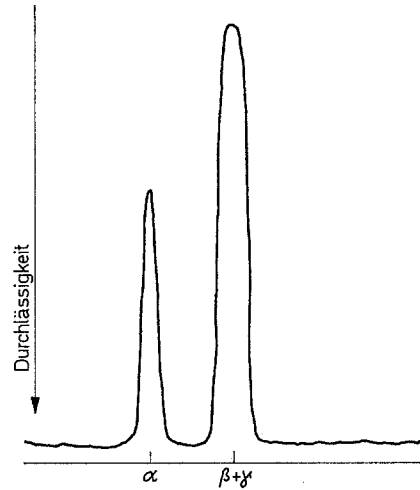


Abb. 11. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Paranaßöl

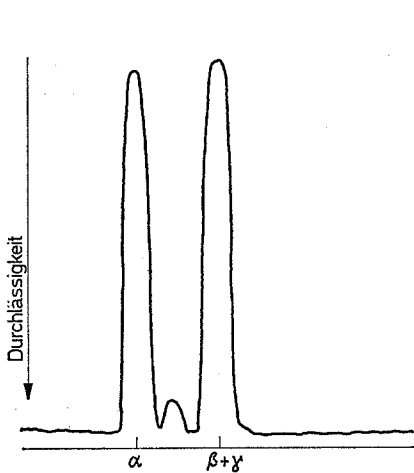


Abb. 12. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Rapsöl

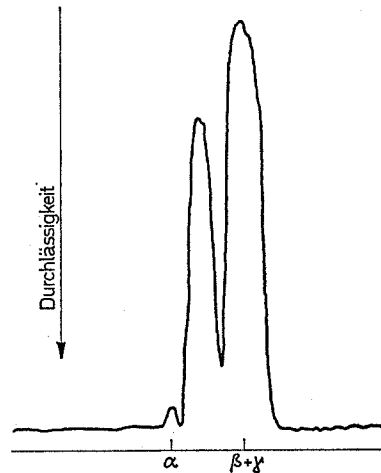


Abb. 13. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Leinöl

Neu in der Liste der  $\delta$ -tokopherolhaltigen Pflanzenöle können wir neben dem schon obenerwähnten Raps- und Rübsenöl noch Walnuß-, Sesam- und Hanfsaatöl aufführen. Der Gehalt an  $\delta$ -Tokopherol in letzteren Ölen ist beträchtlich.

Bei Senfsaat-, Raps- und Rübsen-, Mais- und Leinöl trat zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta + \gamma$ -Tokopherolflecken im Dünnschichtchromatogramm ein weiterer rotfärbender Fleck auf. Nach Untersuchungen von PENNOCK (25) wurde diese Substanz als Plastochromanol identifiziert. Bei Sesamöl fanden wir einen mit demselben Sprühmittel ebenfalls rot reagierenden Stoff, jedoch mit niedrigerem  $R_f$ -Wert als  $\delta$ -Tokopherol, der nicht den Tokopherolen zugeordnet werden konnte. Während die Farbintensität bei dem Plastochromanol in der Größenordnung von 10–20% derjenigen der Gesamttokopherolintensität beträgt, fanden wir beim Sesamöl ca. 70% nicht Tokopherolintensität. In Tab. 3 sind die Ergebnisse über die Gesamttokopherolgehalte in dieser Hinsicht korrigiert worden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Tokopherole können bisweilen Carotine mit in den Extrakt geraten, die einen zu hohen Tokopherolgehalt bei der Messung nach EMERIE und ENGEL vortäuschen können.

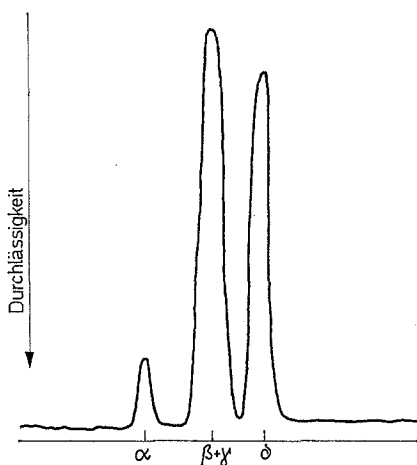


Abb. 14. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Sojaöl

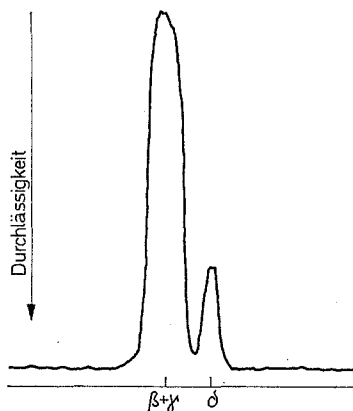


Abb. 15. Repro-Densitogramm der Tokopherole aus einem Walnußöl

Tabelle 3. Gesamtgehalt und relative Zusammensetzung der Tokopherole in einigen aus den Ölfrüchten selbst hergestellten Pflanzenölen

Ölfrucht	ges.-Tokopherol mg/100 ml	$\alpha$ %	$\beta + \gamma$ %	$\delta$ %
1. Sonnenblumenöl	50–80	87–98	2–13	Spuren
2. Sojaöl	90–120	8–15	45–62	25–33
3. Raps- und Rübsenöl	40–70 (korr.)	25–60	35–75	0–13
4. Senfsamenöl	75–95 (korr.)	15–22	64–71	9–15
5. Leinöl	70–90 (korr.)	5–12	85–95	—
6. Maisöl	100–125 (korr.)	8–15	75–90	0–5
7. Mohnöl	20–30	18–27	73–82	—
8. Cottonöl	45–55	72–85	15–28	—
9. Sesamöl	10–20 (korr.)	—	82–90	10–18
10. Niggersaatöl	50–70	87–93	7–13	—
11. Hanfsaatöl	30–40	12–24	73–69	12–16
12. Haselnußöl	25–40	65–75	25–35	—
13. Walnußöl	25–40	—	85–91	9–15
14. Paranußöl	20–30	18–35	75–82	—

Durch die quantitative Dünnschichtchromatographie sind derartige Fehlmessungen ebenfalls zu korrigieren. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß es sich bei den Prozentangaben um relative Flächenwertprozente handelt, die nur bei Anwendung unserer Untersuchungsmethodik Vergleiche zulassen. Im allgemeinen stimmen jedoch diese Flächenwertprozente mit neueren Literaturangaben recht gut überein.

Tab. 4—7 bringen Aufstellungen der relativen Fettsäurezusammensetzung von Sonnenblumenölen, die wir selbst aus Ölsaaten gewannen, Sonnenblumenölen des Handels (kaltgeschlagene und raffinierte Ware) und raffinierten Sojaölen des Handels. Die Handelsöle wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren auf die relative Zusammensetzung des Tokopherolgemisches sowie auf den Gehalt an Gesamttokopherol untersucht. In den Tabellen wurden nur solche Sonnenblumenöle und Sojaöle aufgenommen, deren Tokopherolzusammensetzung derjenigen von selbsthergestellten Ölen entsprachen. Ebenfalls ausgesondert wurden Öle, deren Fettsäurezusammensetzung auf Mischungen mit anderen Ölen, z. B. Rapsöl, hinwies. Die Fettsäurezusammensetzungen der nach diesen Kriterien ausgesuchten Sonnenblumenöle zeigten übereinstimmend mit von uns selbst hergestellten Ölen keine höheren Gehalte an

Tabelle 4. *Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches von aus den Früchten von Sonnenblumen selbst hergestellten Ölen (kalte Extraktion)*

Herkunft der Ölf Früchte	Gehalt an Fettsäuren in %							
	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3=</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>=</sup>	C <sub>22</sub>
1. gestreift, Ungarn 1965	5,9	3,8	22,4	66,2	0,3	0,2	0,1	0,7
2. schwarz, Ungarn 1965	5,8	3,9	17,9	71,6	0,1	0,2	0,1	0,4
3. schwarz, UdSSR 1965	6,1	3,8	16,8	72,2	<0,1	0,1	0,1	0,7
4. gemischt, Südafrika 1965	7,2	4,7	17,1	70,0	<0,1	0,2	0,1	0,4
5. weiß, Reformware	4,5	3,9	19,0	72,0	0,1	0,1	0,1	0,3
6. gemischt, Südafrika 1966	4,5	4,2	28,6	62,1	0,2	0,2	0,4	0,8
7. weiß, Ungarn 1966	5,6	2,6	15,0	76,2	<0,1	0,1	0,1	0,5
8. gestreift, Ungarn 1966	5,5	3,7	17,0	72,8	<0,1	0,2	0,2	0,7
Mittelwert	5,6	3,8	19,2	70,3	0,1	0,2	0,1	0,6

Tabelle 5. *Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches von kaltgeschlagenen Sonnenblumenölen des Handels (1966/67)*

Lfd. Nr.	Gehalt an Fettsäuren in %							
	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3=</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>=</sup>	C <sub>22</sub>
1.	6,6	4,6	24,8	63,0	0,3	0,2	0,1	0,4
2.	5,0	3,9	20,8	69,5	<0,1	0,1	0,1	0,4
3.	6,1	4,3	21,5	68,0	0,3	0,2	0,1	0,4
4.	6,2	4,5	25,3	61,7	0,2	0,2	0,1	0,4
5.	5,3	3,7	22,3	68,2	0,1	0,1	0,1	0,2
6.	5,5	4,2	22,1	67,1	0,2	0,2	0,1	0,5
7.	5,9	3,7	22,7	66,6	0,2	0,2	0,1	0,4
8.	5,5	2,8	32,3	59,0	<0,1	0,1	0,1	0,2
9.	4,3	2,5	31,6	61,3	<0,1	0,1	0,1	0,2
10.	4,8	3,0	33,0	58,4	<0,1	0,2	0,2	0,6
11.	3,6	3,4	30,9	61,5	<0,1	0,2	0,1	0,2
12.	5,2	3,2	32,0	59,1	<0,1	0,1	0,1	0,2
13.	5,9	3,4	29,3	60,8	<0,1	0,2	0,1	0,3
Mittelwert	5,3	3,6	26,8	63,3	0,2	0,2	0,1	0,3

Linolensäure als 0,3 %. Die Fettsäurezusammensetzung der selbst aus den Sojasamen gewonnenen Öle und Sojaöle des Handels wiesen keine signifikanten Unterschiede auf, mit Ausnahme der Linolensäure, die in raffinierten Ölen um 2–3 % niedriger lag. Die Tokopherolzusammensetzung in Sojaölen des Handels (Tab. 8) zeigt gegenüber den selbstgewonnenen Ölen eine Erniedrigung des Gehaltes an  $\delta$ -Tokopherol. Dieser Verlust kann mit der stärkeren antioxydativen Wirkung des  $\delta$ -Tokopherols gegenüber den übrigen Tokopherolen erklärt werden.

Tabelle 6. *Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches von raffinierten Sonnenblumenölen des Handels (1966/67)*

Lfd. Nr.	Gehalt an Fettsäuren in %									
	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3=</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>=</sup>	C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> <sup>=</sup>	C <sub>24</sub>
1.	5,9	3,8	22,4	66,2	0,3	0,2	0,1	0,7	—	0,1
2.	5,9	4,4	22,6	67,4	0,2	0,3	0,2	0,7	0,1	Sp.
3.	6,2	4,1	27,7	60,6	0,2	0,3	0,2	0,7	0,2	Sp.
4.	5,5	3,7	26,8	62,0	0,2	0,2	0,1	0,5	Sp.	Sp.
5.	5,9	4,0	22,3	67,0	0,2	0,2	0,1	0,5	Sp.	Sp.
6.	5,7	3,9	28,8	61,1	0,2	0,2	0,1	0,3	Sp.	Sp.
7.	5,7	3,8	28,1	60,9	0,1	0,2	0,2	0,6	0,1	0,2
8.	6,3	3,5	33,9	55,0	0,1	0,2	0,2	0,6	0,1	0,3
9.	5,5	3,3	27,9	61,8	0,2	0,2	0,2	0,6	—	0,2
Mittelwert	5,9	3,8	26,8	62,4	0,2	0,2	0,2	0,6	Sp.	0,1

Tabelle 7. *Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches in % von raffinierten Sojaölen des Handels (1966/67)*

Lfd. Nr.	Gehalt an Fettsäuren in %							
	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3=</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>=</sup>	C <sub>22</sub>
1.	9,9	3,5	22,7	55,4	8,2	0,1	0,1	0,1
2.	8,6	3,7	21,7	56,9	8,2	0,3	0,2	0,3
3.	9,2	4,0	20,2	55,2	9,8	0,3	0,3	0,4
4.	8,6	3,5	21,4	56,8	8,7	0,2	0,4	0,1
5.	9,1	3,2	21,4	58,4	7,7	0,1	0,1	0,1
6.	9,2	4,1	21,2	57,1	7,8	0,2	0,1	0,2
7.	10,9	3,2	23,1	54,7	7,1	0,2	0,2	0,4
Mittelwert	9,4	3,6	21,8	56,4	8,2	0,2	0,2	0,2

Tabelle 8. *Gesamt-tokopherole und relative Zusammensetzung der Tokopherole in Sojaölen des Handels (1966/67)*

Lfd. Nr.	Tokopherol			
	Gesamt-Tokopherole mg/100 l	$\alpha$	$\beta + \gamma$	$\delta$
		%	%	%
1.	127	8,8	64,3	26,9
2.	95	9,8	65,2	25,0
3.	126	10,9	67,3	21,8
4.	126	8,8	68,0	23,2
5.	84	13,1	65,7	21,2
6.	97	11,8	70,8	17,4

Tab. 9 berichtet über den Gesamttokopherolgehalt und die relative Zusammensetzung der Tokopherole in Sonnenblumenölen. Der Gesamttokopherolgehalt liegt hiernach niedriger als die von WURZIGER (28) angegebenen Werte für kaltgeschlagene Sonnenblumenöle. Daher muß auch der von WURZIGER vorgeschlagene Mindesttokopherolgehalt in kaltgeschlagenen Sonnenblumenölen mit 65 mg-%/100 ml als zu hoch angesetzt erscheinen.

Tabelle 9. Gesamttokopherole und relative Zusammensetzung der Tokopherole in Sonnenblumenölen

Sorte (Öl)	Erntejahr	Herkunft	Tokopherol			
			ges. Tokopherol mg/100 ml	$\alpha$ %	$\beta + \gamma$ %	$\delta$ %
<i>I. Öl aus Ölsaaten durch kalte Extraktion</i>						
1. gestreift	1966	Südafrika	50,7	87	13	Sp.
2. gemischt	1966	Ungarn	68,9	93	7	Sp.
3. weiß	1966	Ungarn	67,4	95	5	Sp.
4. gestreift	1965	Südafrika	62,3	95	5	Sp.
5. schwarz	1965	Ungarn	71,5	92	8	Sp.
6. gestreift	1965	Ungarn	75,8	89	11	Sp.
7. gestreift	1966	UdSSR	75,1	92	8	Sp.
<i>II. Kaltgepreßte Öle des Handels</i>						
1. Rohpreßöl	1966	UdSSR	73,7	92	8	Sp.
2. Rohpreßöl	1966	UdSSR	63,6	95	5	Sp.
3. Rohpreßöl	1966	UdSSR	69,0	94	6	Sp.
4. Rohpreßöl	1966	UdSSR	71,1	98	2	Sp.
5. Rohpreßöl	1966	UdSSR	76,6	92	8	Sp.
6. Rohpreßöl	1966	UdSSR	75,2	97	3	Sp.
7. naturbelassen	?	?	79,9	91	9	Sp.
<i>III. Raffinierte Öle des Handels</i>						
1.	1966	UdSSR	55,1	55	5	Sp.
2.	?	?	54,6	96	4	Sp.

Tabelle 10. Tokopherol bei der Raffination bzw. Extraktion

Herkunft der Ölsaaten	Gesamttokopherol mg/100 ml	$\alpha$ %	Tokopherol	
			$\beta + \gamma$ %	$\delta$ %
<i>I. Sonnenblumen UdSSR 1966</i>				
1. Kernöl d. kalte Extraktion	75,1	92	8	Sp.
2. Rohpreßöl	73,7	92	8	Sp.
3. Raffinat	55,1	95	5	—
<i>II. Raps, Deutschland 1967</i>				
1. Öl d. kalte Extraktion	71,3	45	43	12
2. Rohöl	68,4	47	53	Sp.
3. Raffinat	52,4	60	40	—
<i>III. Soja, Brasilien 1966</i>				
1. Öl d. kalte Extraktion	137,7	7	64	29
2. Extraktionsrohöl	91,0	14	64	22
3. Raffinat	89,5	13	72	15

Tabelle 11. Relative Zusammensetzung des Fettsäuregemisches einiger Pflanzenölmischungen

Ölsorten	Fettsäuren in %									
	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>2=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>3=</sup>	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> <sup>=</sup>	C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> <sup>=</sup>	C <sub>24</sub>
1. Sonnenblumen- + Sojaöl	8,0	4,7	24,2	59,6	1,5	0,3	0,3	0,8	0,2	—
2. Sonnenblumen- + Sojaöl	8,4	4,0	19,2	65,3	2,5	0,4	0,2	0,3	—	—
3. Sonnenblumen- + Soja-Rapsöl	7,2	3,4	20,2	64,0	1,9	0,3	0,6	0,6	1,8	0,1
4. Sonnenblumen- + Rapsöl	6,1	4,0	19,5	58,5	1,5	0,4	1,3	0,9	7,5	0,2
5. Sonnenblumen- + Rapsöl	5,5	4,7	20,1	64,4	0,8	0,4	0,7	0,7	2,6	Sp.
6. Erdnuß- + Rapsöl	8,2	2,8	37,0	31,9	2,8	1,1	2,6	2,2	10,2	0,9
7. Erdnuß- + Rapsöl	8,1	3,5	35,7	34,2	3,9	1,0	3,3	1,8	6,7	0,9
8. Erdnuß- + Rapsöl	9,4	2,6	32,9	36,7	2,7	0,9	3,3	2,0	8,2	0,9
9. Lein- + Rapsöl	5,3	4,2	17,5	17,5	51,4	0,2	0,9	Sp.	2,5	Sp.

Um einen Überblick zu gewinnen, inwieweit Tokopherolverluste bei der industriellen Verarbeitung von Pflanzenölen auftreten, untersuchten wir 1. das durch kalte Extraktion gewonnene Öl, 2. das Roh-(Extraktions-Öl) und 3. das entsprechende Raffinat. In Tab. 10 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Die Verluste an Tokopherol bei der Raffination betragen danach 20–30 %. Auffällig ist, daß  $\delta$ -Tokopherol hierbei am stärksten abgebaut wird. Auch hier dürfte eine Erklärung dafür zu finden sein, weshalb der  $\delta$ -Tokopherolgehalt in raffinierten Sojaölen niedriger liegt als im naturbelassenen Öl. Die Berechnung des Gehaltes an Sojaöl in Pflanzenölmischungen über das  $\delta$ -Tokopherol kann also bei Anwendung der aus den selbstgewonnenen Ölen ermittelten Werte (30–33 %) zu zu niedrigen Anteilen an Sojaöl führen. Gleichmaßen sollte bei der Berechnung des Sojaanteils über die Linolensäure der niedrigere Gehalt dieser Fettsäure im Fettsäuregemisch von raffinierten Ölen berücksichtigt werden.

Einen Überblick darüber, inwieweit es möglich ist, aus der Fettsäurezusammensetzung des Fettsäuregemisches von Pflanzenölen das Mischungsverhältnis einzelner Komponenten zu ermitteln, bringt Tab. 11. Als Beispiele sind Mischungen von Sonnenblumen- mit Sojaöl, Sonnenblumen- mit Soja- und Rapsöl, Sonnenblumen- mit Rapsöl, Erdnuß- mit Rapsöl und Lein- mit Rapsöl aufgeführt.

Der Zusatz von Sonnenblumen zu Sojaöl und umgekehrt kann nur an einer Erniedrigung bzw. Erhöhung der Linolensäure in der relativen Fettsäurezusammensetzung erkannt werden, vorausgesetzt, daß keine Erucasäure (Rapsöl) vorhanden ist. Ein endgültiges Urteil darüber, ob und wieviel Sojaöl im Sonnenblumenöl vorliegt, kann jedoch nur über die Tokopherolzusammensetzung abgegeben werden.

### Zusammenfassung

Die relative Zusammensetzung der Fettsäuren in Verbindung mit der relativen Zusammensetzung der Tokopherole in Pflanzenölen gestattet eine spezifischere Charakterisierung eines Öles, als dies durch die Fettkennzahlen oder die relative Zusammensetzung der Fettsäuren alleine bisher möglich war.

Im analytischen Teil der Arbeit wird eine Modifikation der Kalt-Extraktion mit dem Gemisch Methanol-Hexan beschrieben. Die Anforderungen, die an die Gaschromatographie zur Trennung der Fettsäuren zu stellen sind, werden aufgezeigt. Das Kernstück dieser Arbeit ist die quantitative Dünnschichtchromatographie mittels reprographischer Verfahren. Mit Hilfe dieser Methodik und einer von uns entwickelten Näherungsformel wird die Trennung  $\alpha$ ,  $\beta + \gamma$  und  $\delta$ -Tokopherol quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse über die relative Tokopherolzusammensetzung reiner Pflan-

zenöle, durch kalte Extraktion aus den Ölfrüchten selbst gewonnen, sind sowohl graphisch (Ortskurven) als auch tabellarisch zusammengestellt. Die dazugehörigen Fettsäurezusammensetzungen werden mitgeteilt. Bei Sonnenblumen- und Sojaölen ist die relative Zusammensetzung der Fettsäuren und die Zusammensetzung des Tokopherolgemisches selbstgewonnener Öle derjenigen von Ölen des Handels gegenübergestellt.

#### Literatur

1. KUKSIS, A.: J. Amer. Oil Chem. Soc. **42**, 269 (1965).
2. LICHTFIELD, C., R. D. HARLOW u. R. REISER: J. Amer. Oil Chem. Soc. **42**, 849 (1965).
3. PRIVETT, O. S., M. L. BLANK, D. W. CODDING u. E. C. NICKEL: J. Amer. Oil Chem. Soc. **42**, 381 (1965).
4. KAUFMANN, H. P., u. H. WESSELS: Fette, Seifen, Anstrichmittel **66**, 81 (1964); **66**, 13 (1964).
5. EISNER, J., J. L. IVERSON, A. K. MOZINGO u. D. FIRESTONE: J. Ass. off. agric. Chem. **48**, 477 (1965); **46**, 542 (1963); **45**, 337 (1962).
6. ROZANSKI, A.: Analytic. Chem. **38**, 36 (1966).
7. FELDMANN, G. L., u. J. F. R. KUCK jr.: Lipide **1**, 158 (1966).
8. RECOURT, J. H., u. R. K. BEERTHUIS: Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**, 619 (1963).
9. ETTINGER, C. L., A. J. MALANOWSKI u. H. KIRSCHENBAUM: J. Ass. off. agric. Chem. **48**, 1186 (1965).
10. PENNOCK, J. F., F. W. HEMMING u. J. D. KERR: Analyst **84**, 356 (1959).
11. TOTH, L., u. W. PIORR: Diese Z. **132**, 136 (1966).
12. EMMERIE, A., u. CH. ENGEL: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938); **58**, 283, 895 (1939); **59**, 246 (1940); **60**, 104 (1941).
13. STROHECKER, R., u. H. M. HENNING: Vitaminbestimmungen. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1639.
14. NEUBAUER, D., u. K. MOTHES: Planta Medica **9**, 466 (1961).
15. HEFENDEHL, F. W.: Planta Medica **8**, 65 (1960).
16. VIOQUE, E., u. A. VIOQUE: Grassas y Aceites **15**, 125 (1964).
17. KAISER, H.: Optik **21**, 309 (1964).
18. PIORR, W., u. L. TOTH: Z. analyt. Chem. **223**, 33 (1966).
19. BIERNOTH, G.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **69**, 635 (1967).
20. RAO, M. K. G., S. V. RAO u. K. T. ACHAYA: J. Sci. Food Agric. **16**, 121 (1965).
21. BIEFER, K. W., u. H. HADORN: Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg. **47**, 455 (1956).
22. NIEDERSTEBRUCH, A., u. I. HINSCH: Fette, Seifen, Anstrichmittel **69**, 559 (1967).
23. SCHMIDT, H. E.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **69**, 913 (1967).
24. BRO-RASMUSSEN, F., u. W. HJARDE: Acta chem. Scand. **11**, 34 (1957).
25. WHITTLE, K. J., u. J. F. PENNOCK: Analyst **92**, 423 (1967).
26. LANGE, W.: J. Amer. Oil Chem. Soc. **27**, 414 (1950).
27. WACHS, W.: Öle und Fette, Teil II. Berlin-Hamburg: Paul Parey 1964.
28. WURZIGER, J., u. FR. GÜNTHER: Fette, Seifen, Anstrichmittel **63**, 519 (1961).

## Untersuchungen an Kaffee und Kaffee-Ersatz

### XI. Mitteilung

#### Polysaccharide der grünen Bohnen von *Coffea arabica*

H. THALER und W. ARNETH\*

Mitteilung aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Braunschweig

Eingegangen am 9. Dezember 1967

Unsere Kenntnisse von den Polysacchariden der grünen Kaffeebohnen sind bislang noch recht beschränkt. Zwar weiß man seit langem, daß neben den unlöslichen hochpolymeren Kohlenhydraten der Zellwand auch lösliche Polysaccharide in den reifen

\* Auszug aus der Dissertation von WOLFGANG ARNETH: Polysaccharide des grünen und gerösteten Kaffees. Technische Universität Braunschweig 1967. Sie wurde durch ein Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie gefördert, wofür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.