

Zeitschrift

für

Untersuchung der Lebensmittel

Heft 5.

November 1930.

60. Band

Über die Ölsäure-Ranzigkeit der Fette.

II. Die Verfahren zur Messung der Ranzidität¹⁾.

Von

Kurt Täufel und Josef Müller.

Mitteilung aus dem Universitäts-Institut und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

[Eingegangen am 28. Juli 1930.]

Bei der sog. „Ölsäure-Ranzigkeit“ der Fette handelt es sich, wie vor kurzem dargelegt wurde¹⁾, um eine rein chemische Reaktionsfolge, die nach A. Tschirch und A. Barben²⁾ sowie nach W. C. Powick³⁾ primär in einer Autoxydation der reaktionsfähigen Lückenbindungen der ungesättigten Glyceride besteht; es werden Moloxyde gebildet, über deren Aufbau und Art nichts Näheres bekannt ist. In zweiter Stufe erfolgt dann eine von mannigfachen Faktoren (Licht, Feuchtigkeit, positiv und negativ katalytisch wirkenden Stoffen) abhängige Aufspaltung dieser Zwischenprodukte. Der Weg der Zersetzung und die Art der gebildeten Abbaustoffe, deren Vielheit man bisher nur teilweise zu entwirren vermochte, können sehr mannigfaltig sein. Grundsätzlich aber läßt sich feststellen, daß es vorwiegend zur Bildung von niedriger molekularen Stoffen mit Säure-, Aldehyd- und Ketoncharakter kommt. Das Glycerin scheint bei diesen Zersetzungs Vorgängen nicht beteiligt zu sein. Primäre (oxydative) und sekundäre (abbauende) Phase spielen sich gleichzeitig nebeneinander ab. Von der Fettsubstanz wird nur ein geringer Bruchteil in Mitleidenschaft gezogen. Welche der Abbaustoffe an den sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Ranzidität besonders beteiligt sind, ist noch nicht klar. A. Scala⁴⁾ sowie W. C. Powick machen vor allem den Heptyl-aldehyd dafür verantwortlich.

Unter Berücksichtigung des außerordentlich verwickelten Reaktionsmechanismus der zum Verderben führenden Vorgänge sowie der Vielheit der Zersetzungsprodukte nimmt es nicht wunder, daß der objektive chemische Nachweis der Ranzidität eines Fettes auf Schwierigkeiten stößt. Wenn das Verdorbensein so weit vorangeschritten ist, daß die Sinnenprüfung eindeutigen Aufschluß gibt, kann man sich solcher Nachweismethoden entschlagen. Ihr praktisch großer Nutzen tritt aber sofort hervor, wenn es

¹⁾ 1. Mitteilung vergl. Biochem. Zeitschr. 1930, **219**, 343; vergl. hierzu auch Allgem. Öl- und Fett-Zeitung 1930, **27**, 40.

²⁾ Schweizer. Apoth.-Ztg. 1924, **62**, 281.

³⁾ Journ. agric. Res. 1923, **26**, 323.

⁴⁾ Staz. sperim. agrar. Ital. 1897, **30**, 613.

sich um die Feststellung eines beginnenden Ranzigwerdens handelt, wo die einsetzenden Veränderungen sinnlich noch nicht wahrnehmbar sind¹⁾).

Das tiefere Eindringen in den Mechanismus der Verdorbenheitsvorgänge setzt darüber hinaus das Vorhandensein quantitativer Methoden voraus. Daß man sich bei der dargelegten Sachlage in dieser Beziehung keinen allzugroßen Erwartungen hingeben darf, braucht nicht besonders betont zu werden. Man wird sich daher zunächst auch mit solchen Näherungsverfahren zufrieden geben, die bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, wenn auch nur relative, so doch reproduzierbare Ergebnisse liefern. Als Grundlagen für solche Verfahren können prinzipiell folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

1. Feststellung der Änderungen in der Größe der Kennzahlen (Säure-, Jod-, Verseifungs-, Acetylzahl usw.).
2. Nachweis und Messung der bei der Autoxydation entstehenden Moloxyde mit Peroxydcharakter.
3. Nachweis und Messung der Abbauprodukte, die durch leichte Oxydierbarkeit ausgezeichnet sind.
4. Nachweis und Bestimmung der gebildeten Aldehyde.

Bei den vorgenannten Reaktionen handelt es sich meist um solche, die wenig spezifisch sind, sondern auf ganze Stoffklassen ansprechen. Der Ermittlung der Veränderungen der Kennzahlen als Gradmesser für das Verderben kann ein besonderer Wert nicht beigelegt werden, da sich solche Verschiebungen erst in sehr fortgeschrittenen Stadien äußern, diese Verfahren also zu unempfindlich sind. Auch die Bestimmung der anwesenden Oxydationsprodukte mit Peroxydcharakter (mit Kaliumjodid-Stärke, mit Titansulfat usw.) ist nur ein sehr roher Ausdruck für das Verdorbensein. Man faßt damit zwar wohl vor allem den Beginn der Vorgänge, muß aber bei der sicher großen Labilität solcher Moloxyde trotz vorliegender Ranzidität oft mit negativem Befund rechnen²⁾. Eine gewisse Bedeutung haben jene Verfahren erlangt, die sich auf die Oxydierbarkeit der beim Verderben der Fette entstehenden flüchtigen oder wasserlöslichen Abbauprodukte gründen. Hierfür sind verschiedene Ausführungsformen³⁾ ausgearbeitet worden. Der Nachteil dieser Verfahren, deren weiterer Ausbau aussichtsreich erscheint und in Angriff genommen ist, liegt vor allem darin, daß auch normale Fette eine gewisse, allerdings nur niedrige „Oxydationszahl“ zeigen, die beim Verderben nur allmählich ansteigt, sodaß es schwer fällt, eine Grenze zu ziehen; hinzu kommt, daß stark ranzige Fette, bei denen die flüchtigen, oxydierbaren Aldehyde zu Säuren weiter oxydiert sind, wieder erniedrigte „Oxydationszahl“ besitzen.

Ungleich wichtiger und ausbaufähiger erscheinen jene Verfahren zur Messung der Ranzidität, die sich auf die generelle Ermittlung der Aldehyde gründen. Hierfür

¹⁾ In letzter Zeit macht sich das Bestreben geltend, eine Verfeinerung der qualitativen Nachweismethoden dadurch zu erreichen, daß man das Fett auf seine Empfindlichkeit gegen Oxydation prüft: Je oxydationsempfindlicher ein Fett ist, um so leichter wird es zum Verderben neigen; es sei hingewiesen auf Untersuchungen von W. L. Davies (Journ. Soc. chem. Ind. 1928, **47**, 185) sowie von G. R. Greenbank und G. E. Holm (Journ. Ind. and Eng. Chem. 1930, **32**, 9).

²⁾ J. Pritzker und R. Jungkunz, Diese Zeitschrift 1926, **52**, 195.

³⁾ J. Mayrhofer, Diese Zeitschrift 1898, **1**, 552; G. Issoglio, Giorn. Farmac. Chim. 1916, **65**, 241, 281, 321; 1917, **66**, 245, 273; Annali Chim. appl. 1917, **22**, 117; R. Kerr, Journ. Ind. and Eng. Chem. 1918, **10**, 471.

hat Th. von Fellenberg¹⁾ eine zweckmäßige Arbeitsvorschrift angegeben, die auf der durch Aldehyde hervorgerufenen, außerordentlich empfindlichen Färbung von Fuchsin-schwefliger Säure beruht. Den Messungen wird jener Farbtön zugrunde gelegt, wie er entsteht, wenn 100 ccm Öl 2 mg Acetaldehyd enthalten; dies entspricht der Farbtiefe einer Lösung von 0,8 mg Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser. Es ist als ein Nachteil dieser Reaktion anzusehen, daß die zu verwendende Fuchsin-schweflige Säure ein ungenügend definiertes Reagens darstellt, wodurch quantitative Messungen von vornherein mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet werden²⁾.

Von der Th. von Fellenberg-Reaktion, die als allgemeine Gruppenreaktion unspezifisch ist, unterscheidet sich scharf die Verdorbenheitsreaktion nach H. Kreis. Ihr Mechanismus ist von W. C. Powick aufgeklärt worden. Träger dieser Farbreaktion ist der Epihydrinaldehyd. Es liegt also hier ein Nachweis vor, der aus der Vielheit der möglichen Aldehyde einen für die Ölsäure-Ranzigkeit charakteristischen Vertreter faßt, und es ist leicht erklärlich, daß man bei der Suche nach Methoden zur Messung der Ranzidität gerade an diese Reaktion mit besonderen Erwartungen herangetreten ist. Was darüber im Schrifttum vorliegt, ist nicht ohne Widerspruch. Wir sahen uns deshalb bei Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Ranzigkeitsvorgänge im Hinblick auf ihre messende Verfolgung vor die Notwendigkeit gestellt, eigene Erfahrungen zu sammeln. Über die in dieser Richtung ausgeführten Versuche wird nachstehend berichtet.

Autoxydation, d. h. Sauerstoffaufnahme, ist, wie schon erwähnt, der primäre Anlaß für den Ablauf der Ranziditätsvorgänge. Es liegt daher nahe, Zusammenhänge zwischen der Sauerstoff-Aufnahme und dem Grad der Ranzidität zu suchen. Während auf dem Gebiete der trocknenden Öle darüber eingehende Erfahrungen vorliegen, sind diese Vorgänge beim Verderben der Fette bisher nur wenig studiert worden. Es erschien daher angezeigt, auch diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen.

1. Die Grenzen der Verdorbenheitsreaktion nach H. Kreis und der quantitative Ausbau des Verfahrens.

a) Über die Grenzen der Verdorbenheitsreaktion.

Für die Ermittlung des Grades des Verdorbenseins wird die Kreis-Reaktion meist in ihrer Ausführung mit Phloroglucin-Äther benutzt, wobei die entstehenden roten Farbtöne³⁾ colorimetrisch gemessen werden. R. Kerr⁴⁾ geht in der Weise vor, daß er das zu untersuchende Fett so lange mit Kerosin, flüssigem Paraffin oder einem farblosen Mineralöl versetzt, bis die Farbreaktion gerade negativ verläuft; die Menge des Verdünnungsmittels ist das Maß für das Ranzigsein. G. E. Holm und G. R. Greenbank⁵⁾ benutzen als Standardfarblösung eine solche aus 2 Tropfen einer alkoholischen 0,2 %-igen Lösung von Methylrot in 100 ccm 0,01 N.-Salzsäure. Das Kreis'sche Reaktionsgemisch wird mit einer gemessenen Menge Petroläther auf die zugrunde gelegte Farbnorm verdünnt. In analoger Weise wurde dieses Verfahren

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. und Hygiene 1924, **15**, 98, 204.

²⁾ Diese Zeitschrift 1926, **52**, 199.

³⁾ Die bei gewissen frischen Ölen (z. B. Cottonöl, Maisöl) mitunter beobachteten ähnlichen Färbungen lassen sich spektroskopisch von der Kreis-Farbe unterscheiden.

⁴⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 1918, **10**, 471; 1923, **15**, 383.

⁵⁾ Ebenda 1923, **15**, 1051; vergl. auch M. Stärkle, Biochem. Zeitschr. 1924, **151**, 371.

von W. J. Husa und L. M. Husa¹⁾ benutzt. J. Pritzker und R. Jungkunz²⁾ versuchen die Menge des beim Ranzigwerden gebildeten Epihydrinaldehyds direkt zu messen. Da dieser Aldehyd selbst unbeständig, die Darstellung haltbarer Derivate, z. B. der Acetale³⁾, aber umständlich und zeitraubend ist, haben diese beiden Forscher als Standard-Farblösung eine solche benutzt, wie sie zustande kommt, wenn man eine Lösung von 0,5 mg Acrolein mit Wasserstoffperoxyd oxydiert (dabei entsteht intermediär Epihydrinaldehyd) und dann mit einer entsprechenden Menge einer 1%-igen Phloroglucin-Ätherlösung versetzt. Die dabei entstehende Farbintensität entspricht einer Lösung von 1,2 mg Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser.

Die diesen colorimetrischen Verfahren zugrunde gelegte Anschauung einer quantitativen Abhängigkeit der Intensität der Kreis-Farbe vom Grad des Verdorben-seins wird insbesondere von W. C. Powick vertreten, der auf dem Standpunkt steht, daß die Bildung des Epihydrinaldehydes parallel der Entstehung des als Ursache für den ranzigen Geruch und Geschmack hauptsächlich hingestellten Heptylaldehydes erfolgt. Auch R. Kerr und J. Sorber⁴⁾ stellten fest, daß von allen möglichen Methoden zum Nachweis und zur Messung der Ranzidität die Kreis-Reaktion die besten Resultate liefert. Demgegenüber behaupten G. E. Holm und G. R. Greenbank sowie T. W. Jones⁵⁾, daß zwischen Grad des Verdorben-seins und Farbtiefe der Kreis-Reaktion keine einfache Beziehung besteht. Dieser Widerspruch war Veranlassung, zunächst Erfahrungen über die Grenzen dieser Reaktion zu sammeln. Die Reaktion wurde nach der vom Schweizerischen Lebensmittelbuch vorgeschriebenen Weise ausgeführt: „1 ccm Öl oder geschmolzenes Fett und 1 ccm Salzsäure (Spez. Gew. 1,19) werden während 1 Minute geschüttelt, hierauf mit 1 ccm einer 0,1%-igen ätherischen Phloroglucinlösung versetzt und wiederum geschüttelt.“

Prüfung des Einflusses von Peroxyden auf die Kreis-Reaktion: Von H. Ditz⁶⁾ wird angegeben, daß Peroxyde, z. B. peroxydhaltiger Äther, die Verdorbenheitsreaktion beeinträchtigen. In dieser Richtung angestellte Versuche mit einem Öl, das ursprünglich nach Kreis stark positiv reagierte (vergl. Tabelle 1)

Tabelle 1. Einfluß von Peroxyden auf die Kreis-Reaktion.

Reaktionsgemisch	Kreis-Farbe mit Phloroglucin	
	Farbintensität	Beständigkeitsdauer der Farbe
Öl ohne Zusatz	stark	normal
Öl +		
Wasserstoff-	kaum schwächer etwas schwächer bedeutend schwächer schwach	„ „ 5 Minuten 1—2 Minuten
superoxyd-		
lösung (30 %-ig) { 1 Tropfen		
{ 2 Tropfen		
{ 3 Tropfen		
{ 4 Tropfen		

¹⁾ Journ. Americ. pharmac. Assoc. 1926, **15**, 1071; 1928, **17**, 243.

²⁾ Diese Zeitschrift 1929, **57**, 419.

³⁾ Wir haben uns der Mühe unterzogen, das Diäthylacetal des Epihydrinaldehyds darzustellen und werden später über die Ergebnisse der damit angestellten Versuche berichten.

⁴⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 1923, **15**, 383.

⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1924, **43**, 1258.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1905, **29**, 705.

bestätigten diese Angabe. Es zeigte sich aber, daß zur Abschwächung der Reaktion so große Mengen von Peroxyden notwendig sind, wie sie im natürlichen Fett beim Verderben kaum gebildet werden. Die Wirkung der Peroxyde beruht in erster Linie darauf, wie auch durch Versuche bewiesen werden konnte, daß die beim Ranzigwerden gebildeten Aldehyde, darunter auch der Epihydrinaldehyd, durch Oxydation verändert werden.

Prüfung des Einflusses der Aldehyde auf die Kreis-Reaktion: Nach W. C. Powick beruht die Verdorbenheitsreaktion mit Phloroglucin auf dessen Kondensation mit dem Epihydrinaldehyd, wobei eine lösliche rote Verbindung entsteht. Aus den Arbeiten von C. Counciler¹⁾, R. Böhm²⁾ und insbesondere A. Clowes und B. Tollens³⁾ ist bekannt, daß ganz allgemein die Aldehyde der Fettsäurereihe mit Phloroglucin unter dem Einfluß von starken Säuren feste Kondensationsprodukte ohne charakteristische Farbe geben. Man benutzt diese Reaktion sogar zur quantitativen Ermittlung gewisser Aldehyde (Formaldehyd, Furfurol und Methylfurfurol zur Bestimmung der Pentosane und Methylpentosane⁴⁾). Es lag daher die Vermutung nahe, den mitunter negativen Ausfall der Kreis-Reaktion bei sehr alten, sehr stark ranzigen Fetten auf solche Störungen durch Aldehyde zurückzuführen. Diese Anschauung lag um so näher, als solche alten Fette bei der Verdorbenheitsreaktion, wie beobachtet wurde, im Reaktionsgemisch Niederschläge erkennen lassen. Um Aufklärung zu erhalten, wurden Versuche mit einem verdorbenen Baumwollsamönl sowie mit einem ranzig gewordenen Ölsäure-Äthylester angestellt, denen Zusätze von Form-, Acet-, Propion-, Butyr-, Hexyl- und Heptylaldehyd gemacht wurden. Ohne die Einzelheiten⁵⁾ aufzuführen, sei hier nur das Ergebnis zusammenfassend angegeben:

Die Aldehyde der Fettsäurereihe beeinträchtigen die Verdorbenheitsreaktion nach Kreis dadurch, daß sie mit Phloroglucin (Resorcin) feste, wenig gefärbte Kondensationsprodukte liefern, wodurch dieses der eigentlichen Farbreaktion entzogen wird. Je nach der Menge des Aldehydes geht dabei die Intensität der Farbe unter Umständen bis zum Verschwinden zurück; gleichzeitig damit steigt die Menge des gebildeten Niederschlages an. Es tritt deutlich in Erscheinung, daß die niedriger molekularen Aldehyde leichter unter Kondensation reagieren als die höheren Glieder der Fettreihe, also auch stärker störend wirken.

Diese Feststellungen geben eine befriedigende Aufklärung für den mitunter negativen Ausfall der Kreis-Reaktion bei alten Fetten, wo die Konzentration an Aldehyden durch das fortgeschrittene Stadium der Molekelspaltung relativ hoch sein kann. Damit ist auch die in der Literatur schon öfter hervorgehobene Diskrepanz in den Ergebnissen der Verdorbenheitsreaktionen nach H. Kreis sowie nach Th. von Fellenberg zwanglos geklärt. Während letztere einen allgemeinen Aldehydnachweis darstellt, somit in tiefgehend verdorbenen Produkten im allgemeinen stark positiv ausgehen muß, kann die Kreis-Reaktion beim gleichen Produkt abgeschwächt oder sogar negativ verlaufen. Der positive Befund nach beiden Reaktionen steht mit dieser Auffassung nicht im Widerspruch; denn die v. Fellenberg-Probe spricht

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896, **20**, 599.

²⁾ Liebig's Ann. 1903, **329**, 269.

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2843.

⁴⁾ Vergl. B. Tollens, Landw. Versuchsstat. 1893, **42**, 381, 391.

⁵⁾ Vergl. J. Müller, Beiträge zur Kenntnis des Verderbens der Fette. Dissertation München, Universität, 1929.

noch auf so geringe Aldehyd-Konzentrationen an — auch der Epihydrinaldehyd reagiert mit Fuchsinschwefliger Säure —, wo eine erhebliche Störung der Kreis-Reaktion noch nicht zu gewärtigen ist.

Als dritte Möglichkeit des negativen Ausfalles der Kreis-Probe¹⁾ bei alten Fetten wäre zu berücksichtigen, daß beim Fortschreiten des Verderbens der ursprünglich gebildete Epihydrinaldehyd, der in irgendwie gebundener Form vorliegt, sekundär zersetzt wird. Untersuchungen in dieser Richtung an verschiedenen Acetalen des Epihydrinaldehydes, der im freien Zustande nicht bekannt ist, sind im Gange.

b) Versuche zum quantitativen Ausbau der Verdorbenheitsreaktion.

Aus den vorstehenden Betrachtungen über die Grenzen der Kreis-Reaktion geht hervor, daß eine allgemein gültige Proportionalität zwischen der Farbtiefe und dem Grad des Verdorbenseins nicht bestehen kann. Dagegen darf eine gewisse Parallelität in den Anfangsstadien erwartet werden, wo die erwähnten Störungen noch nicht zu gewärtigen sind. Beschränkt man sich auf diesen Bereich, so entspricht einer Vertiefung der Kreis-Farbe ein Fortschritt im Verderben. Es dürfte also die Verdorbenheitsreaktion bei vergleichenden Untersuchungen über den Mechanismus der Verdorbenheitsvorgänge herangezogen werden können. Nach vergeblichen Versuchen, die Farbtiefe der Phloroglucin- bzw. Resorcinprobe auf einfachem Wege oxydativ oder reduktiv zu messen, wurde schließlich folgendes colorimetrische Verfahren ausgearbeitet:

Durch Ausführung der Kreis-Reaktion mit Phloroglucin an einer Reihe von Proben verschieden stark ranzigen Ölsäureäthylesters²⁾ wurden zunächst die Fixpunkte einer empirischen Farbskala unter Verwendung von möglichst lichtbeständigen Farbmustern der Firma K. Will³⁾ festgelegt. Als Farbstufe 1 wurde unter genauer Beachtung der Nüance eine eben wahrnehmbare Rötung angenommen, wie sie nach Kreis mit frisch hergestelltem Ölsäureäthylester entsteht. Als Farbstufe 12 wurde ein solcher Farbton bezeichnet, wie man ihn bei einer stark ranzigen Probe dieses Esters erhält, wobei eine weitere Vertiefung nicht mehr feststellbar ist. Zwischen dieses Intervall wurden durch Auswahl der entsprechenden Konzentrationen des als Standard verwendeten Farbstoffes 10 Stufen eingeschaltet, so daß eine 12-stufige Farbskala zur Verfügung stand. Die Farben selbst wurden in Gelatine gelöst und diese Lösungen in Reagensgläser von 15 mm Durchmesser und 80 mm Länge eingegossen. Die Gläser wurden luftdicht abgeschlossen und bei Nichtgebrauch, um Ausbleichung durch Licht hintanzuhalten, in einem schwarzen Behältnis aufbewahrt⁴⁾.

Um bei allen Versuchen unter gleichbleibenden Bedingungen zu arbeiten, wurden die Reaktionen unter strenger Einhaltung der Vorschriften für die Kreis-Reaktion

¹⁾ Auf eine weitere Fehlerquelle bei der Kreis-Reaktion weist W. C. Powick hin (Oil and Fat-Ind. 1928, 5, 107); nach ihm führt die Anwesenheit von Nitrosylchlorid in der Salzsäure zu irrigen Resultaten.

²⁾ Auf die Zweckmäßigkeit der Verwendung von Ölsäureäthylester bei Versuchen über das Verderben an Stelle der als vielkomponentische Systeme undurchsichtigen natürlichen Fette haben insbesondere J. Pritzker und R. Jungkunz (Diese Zeitschrift 1926, 52, 195) hingewiesen.

³⁾ Fabrik photographischer Lichtfilter München, Heßstraße 48.

⁴⁾ Die Farbskala hielt sich etwa 2 Jahre ohne Veränderung; später trat trotz der Vorsichtsmaßregeln Zersetzung ein.

nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch ausgeführt. Der colorimetrische Farbvergleich erfolgte immer 2 Minuten nach dem Mischen der Reagenzien. Zur Ausschaltung des Einflusses der Eigenfarbe des Untersuchungsmaterials wurden die Messungen in einem Colorimeter auf der Grundlage des Prinzips nach Walpole angestellt.

An Hand der beschriebenen Methode wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen sich herausstellte, daß die Ergebnisse innerhalb der gegebenen Grenzen reproduzierbar sind. Gewisse Schwierigkeiten traten allerdings bei der Untersuchung solcher natürlicher Fette auf, deren Eigenfarbe so stark war, daß trotz des Walpole'schen Prinzips deren Ausschaltung nur teilweise gelang. Hierdurch ergeben sich Veränderungen in den Farbtönen, und die Messung ist nur bei einiger Übung und Erfahrung ausführbar. Nicht anwendbar ist das Verfahren bei solchen Produkten, die sich im Stadium eines weit fortgeschrittenen Verderbenseins befinden, wo sekundär eine Zersetzung des Epithydrinaldehyds zu gewärtigen ist bzw. wo die Aldehyde der Fettsäurereihe die Reaktion stören oder gar verhindern.

Von den beschriebenen Verfahren wurde mit Nutzen Gebrauch gemacht bei vergleichenden Untersuchungen über den Einfluß von positiven und negativen Katalysatoren auf die Geschwindigkeit des Verderbens; hierüber wird später berichtet werden. Hier sei nur ein Beispiel angeführt. In der nebenstehenden Abb. 1 ist das Verhalten eines selbst dargestellten frischen Ölsäureäthylesters beim Aufbewahren im Licht und in der Dunkelheit bei Luftzutritt graphisch aufgezeichnet. Parallel zur Messung der Intensität der Kreis-Farbe in ihrer

Abhängigkeit von der Aufbewahrungsdauer ist außerdem jeweils die Säurezahl ermittelt worden. Aus dem Verlaufe der beiden Kurven läßt sich eine Reihe von Folgerungen ableiten, die zwar im wesentlichen schon bekannt sind, hier aber einen gewissen quantitativen Inhalt bekommen:

1. Das Verderben des Ölsäureäthylesters erfolgt, sowohl nach der Vertiefung der Kreis-Farbe als auch der Zunahme der Säurezahl beurteilt, im Lichte um vieles rascher als im Dunkeln. Der beschleunigende Einfluß des Lichtes tritt sehr stark und eindeutig in Erscheinung.

2. Zwischen Intensität der Kreis-Farbe und Säurezahl besteht keine Proportionalität. Während die Kreis-Farbe rasch ansteigend im vorliegenden Falle schon nach 14 Tagen die colorimetrisch maximal feststellbare Farbtiefe erreicht hat, vermehrt sich die Säurezahl viel langsamer, um erst allmählich in eine raschere Zunahme überzugehen. Die Kreis-Probe läßt das Verderbensein schon nach ganz kurzer Beobachtungszeit erkennen; demgegenüber macht sich ein deutlich merkliches Ansteigen

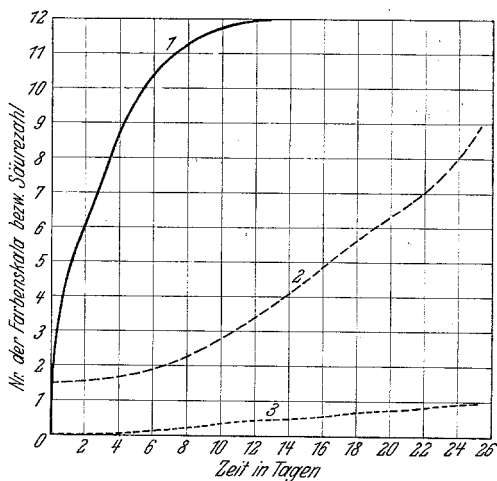


Abb. 1.

Kreis-Farbe und Säurezahl beim Ranzigwerden von Ölsäure-Äthylester im Lichte und in der Dunkelheit.

- 1 ——— Kreis-Farbe im Lichte
 2 - - - - - Säurezahl im Lichte
 3 - - - - - Kreis-Farbe in der Dunkelheit

Die Zunahme der Säurezahl in der Dunkelheit war während der Beobachtungszeit außerordentlich gering; es wurde daher von der graphischen Darstellung Abstand genommen.

der Säurezahl erst viel später bemerkbar. Hierin liegt eine Erklärung für die schon bekannte Tatsache, daß nach der Sinnenprüfung deutlich verdorbene Fette mitunter eine merklich erhöhte Säurezahl nicht zeigen.

3. Das außerordentlich rasche Ansteigen der Farbtiefe nach Kreis bei gleichzeitig fast unveränderter Säurezahl darf als ein vorläufiger Hinweis dafür aufgefaßt werden, daß das Ranzigwerden der Fette eine vorherige Verseifung der Glyceride nicht voraussetzt. Es ist vielmehr mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Autoxydationsvorgänge die ungesättigten Fettsäuren im Molekelverband des Glycerides angreifen und damit deren Abbau herbeiführen. Diese Auffassung, zu deren Bestätigung Versuche im Gange sind, findet eine gewisse Parallele in Untersuchungen von T. P. Hilditch und C. H. Lea¹⁾. Beiden Forschern gelang es, die quantitative Ermittlung der gesättigten Glyceride eines Fettes in der Weise auszuführen, daß sie die ungesättigten Glyceride unmittelbar in acetonischer Lösung mit gepulvertem Kaliumpermanganat behandeln; letztere werden oxydiert, erstere bleiben unverändert. Eine in Betracht kommende Glyceridverseifung findet dabei nicht statt.

2. Quantitative Versuche über die Sauerstoffaufnahme der Fette beim Ranzigwerden.

Der in einzelnen Phasen mit dem Ranzigwerden verwandte Vorgang des Trocknens der Öle — Ölfilme geben nach eigenen Untersuchungen positive Kreis- und v. Fellenberg-Reaktion; aus Linoxyn isolierten J. d'Ans²⁾ sowie S. Merzbacher³⁾ ähnliche Abbauprodukte, wie sie beim Verderben entstehen — ist schon vielfach im Hinblick auf die dabei stattfindende Sauerstoffaufnahme studiert worden; hingewiesen sei auf Untersuchungen von W. Fahrion⁴⁾, A. Genthe⁵⁾, A. Eibner⁶⁾ und Mitarbeitern, J. d'Ans²⁾ usw. Es liegt nahe, ähnliche Gesichtspunkte beim Verderben der Fette in den Vordergrund zu stellen. Auf diesem Gebiete verfügen wir nur über vereinzelte Erfahrungen. Über Gewichtsvermehrung der Fette beim Stehen an der Luft berichtet A. Scala⁷⁾. G. E. Holm und G. R. Greenbank⁸⁾ stellten fest, daß die Farbtiefe nach Kreis von der Menge des absorbierten Sauerstoffes abhängig ist, daß dagegen eine strenge Proportionalität zwischen Oxydation und Ranzidität nicht besteht. W. L. Davies⁹⁾ formuliert seinen Standpunkt dahingehend, daß trotz dieser Diskrepanz in der Messung der Sauerstoffaufnahme die gegenwärtig beste Methode für die Verfolgung des Fortschreitens des Ranzigwerdens vorliegt.

Es erschien wünschenswert, auf diesem Gebiete weitere Erfahrungen zu sammeln. Daß eine strenge Proportionalität zwischen Sauerstoffaufnahme und Grad des Verderbens nicht erwartet werden kann, dürfte auf Grund der vorausgegangenen Erörterung ohne weiteres verständlich sein. Es kommt hinzu, daß die Messung der Sauerstoffaufnahme,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 1927, 3106.

²⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wächse, Harze 1927, **34**, 283, 296; Zeitschr. angew. Chem. 1928, **41**, 1193.

³⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wächse, Harze 1928, **35**, 173; 1929, **36**, 339.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1893, **17**, 1453; 1904, **28**, 1196.

⁵⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 2087.

⁶⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wächse, Harze 1925, **32**, 81, 97.

⁷⁾ Staz. sperim. agrar. Ital. 1897, **30**, 613.

⁸⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 1923, **15**, 1051.

⁹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1928, **47**, 185.

sei es auf volumetrischem, sei es auf gravimetrischem Wege, bei den gewöhnlichen Verfahren den wahren Wert nur näherungsweise zum Ausdruck bringt insofern, als mit dem Fortschreiten der Oxydation ja ein Molekelaufruch unter gleichzeitiger Abspaltung gasförmiger Produkte erfolgt. Wollte man diese Unklarheit beseitigen, so käme man zu außerordentlich komplizierten Versuchsanordnungen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Sauerstoffaufnahme, die bei den trocknenden Ölen beträchtliche Ausmaße erreicht, bei den Fetten und Ölen, die auf ihr Verderben hin untersucht werden sollen, infolge des weniger ungesättigten Charakters relativ gering bleiben muß.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche beschäftigten sich einmal mit der Messung der Sauerstoffaufnahme auf volumetrischem Wege in Anlehnung an die Untersuchungen von A. Genthe, zum anderen mit der gravimetrischen Verfolgung dieses Vorganges.

a) Volumetrische Versuche nach A. Genthe.

Die apparative Einrichtung war die folgende: Ein 4 mm weites Glasrohr wurde zu einem offenen Manometer (Schenkellänge etwa 50 cm) gebogen und mit Paraffinöl (D.A.B. 6) als Sperrflüssigkeit beschickt.

Das Manometer war durch einen Gummistopfen gasdicht in einen luftgefüllten Erlenmeyer-Kolben von etwa 1 Liter Inhalt eingesetzt. In den Kolben wurde mittels eines T-förmigen Halters aus Glas eine durch Glasringe zusammengehaltene Rolle aus Filtrierpapier von 100 qcm Fläche gebracht, das mit einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Öles bzw. Esters getränkt war; es fanden 0,6—0,75 g Substanz Anwendung. Die Sauerstoffaufnahme (aus Luft) wurde an den Druckänderungen am Manometer verfolgt. Zur Eliminierung der durch Änderungen der Temperatur, des Druckes usw. hervorgerufenen Schwankungen wurde ohne Untersuchungsmaterial ein gleicher Versuchskolben aufgestellt, dessen Ablesungen die notwendigen Korrekturen lieferten.

In einigen Reihen von Versuchen an Ölsäureäthylester, Olivenöl, Leinöl usw. wurden nach dieser Methodik die Sauerstoffaufnahmen verfolgt, gemessen durch die Volumenverminderung. Dabei stellte sich heraus, daß bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auch innerhalb weiter Grenzen kaum erreichbar war. So zeigte z. B., wie es in der Abb. 2 graphisch dargestellt ist, das gleiche Olivenöl bei 3 analog angelegten Versuchen Druckänderungskurven, die nicht allein voneinander abweichen, sondern deren Verlauf ganz allgemein eine plausible Erklärung nicht zuläßt. Offenbar spielen Faktoren mit, die sich bei der angewandten Versuchstechnik der Erfassung entziehen und damit die Ergebnisse nicht auswertbar machen.

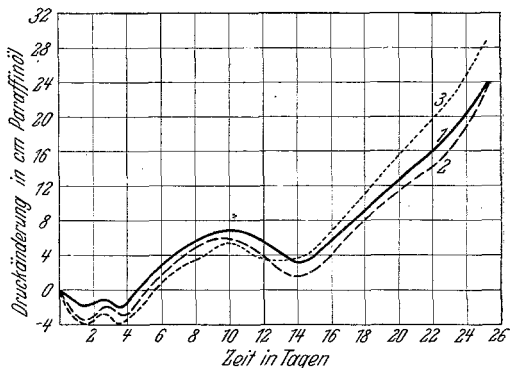


Abb. 2.

Druckänderungen bei der Messung der Sauerstoffaufnahme von Olivenöl.

Die Kurven veranschaulichen den Verlauf der Druckänderungen von 3 unter den gleichen Bedingungen angestellten Versuchen.

Es wurde versucht, durch Zugabe von Kaliumhydroxyd die beim Molekelzerfall möglicherweise entstehenden flüchtigen sauren Produkte (Kohlendioxyd, Ameisensäure usw.) zu entfernen, um dadurch zu klareren Verhältnissen zu gelangen. Aber auch dadurch ließ sich ein wesentlicher Fortschritt nicht erzielen. Die auf Abb. 2 zu Beginn der Versuche auftretende Druckzunahme dürfte reell sein; bei den gravimetrischen Versuchen trat in diesem Bereich eine Gewichtsabnahme auf (vergl. die späteren Ausführungen).

Zusammenfassend geht aus diesen Ergebnissen hervor, daß die volumetrisch bestimmte Sauerstoffaufnahme für die Ermittlung des Grades der Ranzidität wenig geeignet ist. Dies war auch der Grund dafür, diese Versuche nicht in Parallele zur Kreis-Reaktion zu stellen.

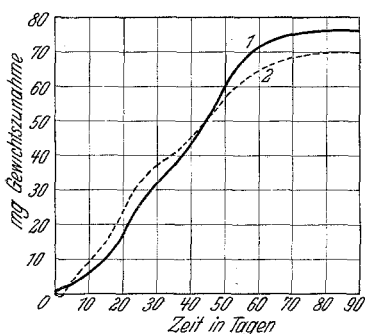


Abb. 3.

Gewichtszunahmen von Ölsäure-Äthylester und von Ölsäure beim Stehen an der Luft.

1 ———— Ölsäure-Äthylester
2 - - - - - Ölsäure.

b) Gravimetrische Versuche.

Die Versuchsanordnung war sehr einfach. Genau gewogene Mengen (etwa 2 g) des Untersuchungsmaterials wurden in leichte, flache Glaschälchen gegeben, die unter Glasglocken (Schutz gegen Staub usw.) bei freiem Luftzutritt nach entsprechenden Zeitabschnitten gewogen wurden. In Parallele dazu wurden größere Mengen des Öles in Schalen unter gleichen Versuchsbedingungen in der Weise aufgestellt, daß Oberfläche und Schichtdicke dem Wägeversuch möglichst entsprachen. Dadurch war es möglich, neben der Gewichtsveränderung auch die Kreis-Reaktion auszuführen.

In der nachstehenden Tabelle 2 sowie der dazugehörigen Abb. 3 sind zwei derartig ausgeführte Versuche mit Ölsäure und mit Ölsäureäthylester in ihren Ergebnissen dargestellt. Es geht daraus hervor, daß innerhalb der Beobachtungszeit von 3 Monaten eine recht beträchtliche Gewichtsvermehrung erfolgt. Bei der Ölsäure macht sich zu Beginn zunächst eine

Tabelle 2. Gewichtsänderungen von Ölsäureäthylester und von Ölsäure beim Stehen an der Luft.

Zeit in Tagen	Ölsäureäthylester (2,0142 g) Gewichtszunahme mg	Ölsäure (2,0245 g) Gewichtszunahme mg	Zeit in Tagen	Ölsäureäthylester (2,0142 g) Gewichtszunahme mg	Ölsäure (2,0245 g) Gewichtszunahme mg
0	0	0	17	12,5	18,4
1/4	+ 0,4	- 0,9	21	20,2	26,5
1	+ 0,3	- 0,7	25	26,4	33,1
2	+ 1,8	+ 0,9	30	32,2	36,1
4	+ 2,0	+ 2,1	35	37,9	40,1
7	4,0	5,2	44	50,0	49,7
9	5,6	8,5	56	69,3	62,2
10	6,2	9,5	90	76,4	70,0
14	8,7	13,9			

Gewichtsabnahme geltend¹⁾, die im Einklang mit den Erfahrungen bei der Aufnahme der Kurven der Gewichtsvermehrung von trocknenden Ölen steht²⁾. Nach einer gewissen Zeit flachen die Kurven, wie Abb. 3 zeigt, ab. Darin dürfte sich die Tatsache ausprägen, daß mit fortschreitender Oxydation die Molekelspaltung erheblichere Fortschritte macht. Es bilden sich mehr und mehr flüchtige Abbauprodukte, deren Entweichen der Gewichtszunahme entgegenwirkt.

Durch Wiederholung der Versuche konnte ihre näherungsweise Reproduzierbarkeit erwiesen werden. Wir machten von diesem Meßverfahren mit Nutzen Gebrauch bei Versuchen über die Beeinflussung der Geschwindigkeit der Verdorbenheitsvorgänge durch Fremdstoffe; darüber wird später ausführlich berichtet werden.

Eine Gegenüberstellung von Messungsergebnissen nach dem gravimetrischen und dem colorimetrischen Verfahren veranschaulicht die Abb. 4. Es handelt sich dort um einen unter gleichen Versuchsbedingungen aufbewahrten Ölsäureäthylester.

Aus den beiden Kurven geht hervor, wie übrigens auch mannigfache andere Versuche darlegten, daß durch die Messung der Farbtiefe nach Kreis andere Veränderungen am Ester gefaßt werden als durch die Ermittlung der Zunahme des Gewichtes. Während letztere erst nach einer gewissen Induktionszeit in Gang kommt, erfolgt die Vertiefung der Farbe gerade zu Beginn des Versuchs sehr rasch. Später verlangsamt sie sich wieder; die Ursachen hierfür wurden schon aufgezeigt. Von einer Proportionalität beider Vorgänge kann somit keine Rede sein, eine experimentelle Folgerung, die sich auch theoretisch aus der eingangs formulierten Sachlage ableiten läßt.

Gewichtszunahme einerseits und Intensität der Kreis-Farbe andererseits bringen innerhalb der gegebenen Grenzen offensichtlich Veränderungen eines Fettes zum Ausdruck, die mit dem Grad des Verdorbenseins ursächlich verknüpft sind. Da dieser Zustand das Ergebnis einer ganzen Reihe von chemischen Umsetzungen ist, die genannten Verfahren aber jeweils nur ein Stadium bzw. einen Zerfallstoff fassen, müssen sie sich in ihren Ergebnissen unterscheiden. Es handelt sich um Relativmethoden, über die ein Werturteil nur schwer abzugeben ist. Nach dem jetzigen Stand der Dinge dürfte die colorimetrische Messung der Kreis-Farbe besonders für solche vergleichende Versuche geeignet sein, wo es sich um die Feststellung des beginnenden Verderbens handelt. Wenn dagegen das Fortschreiten der Ranziditäts-

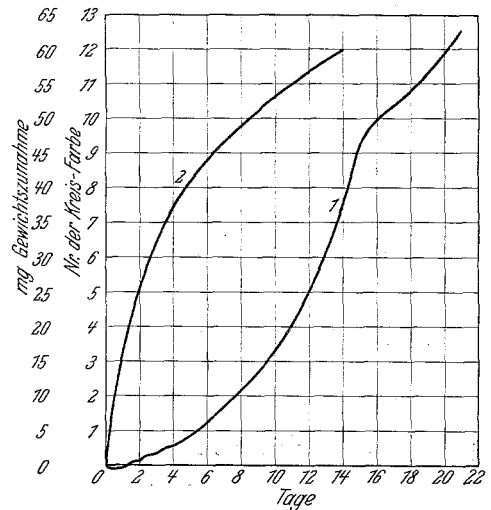


Abb. 4.
Veränderungen von Ölsäure-Äthylester beim Stehen an der Luft, gemessen durch die Gewichtszunahme und die Zunahme der Farbtiefe nach Kreis.

1 Gewichtskurve
2 Kreis-Farbenkurve.

¹⁾ Vergl. hierzu die Druckzunahme bei den volumetrischen Versuchen.

²⁾ H. Wolf, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 1928, 35, 313.

vorgänge über größere Zeitabschnitte hin verfolgt werden soll, dürfte die Aufnahme der Kurven der Gewichtsvermehrung von Vorteil sein.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund eines kritischen Überblickes über die qualitativen chemischen Reaktionen zum Nachweis des Verdorbenseins eines Fettes wird abgeleitet, daß den auf dieser Grundlage aufgebauten quantitativen Verfahren nur der Wert von Nahrungs- bzw. konventionellen Methoden zukommen kann.

2. Die colorimetrische Messung der Farbtiefe der Kreis-Reaktion liefert außerhalb jenes Bereiches, wo Störungen zu gewärtigen sind, Ergebnisse, die bei vergleichenden Untersuchungen unter analogen Versuchsbedingungen relativ gut reproduzierbar sind. Das Verfahren scheint vor allem geeignet zu sein zur Verfolgung der Vorgänge beim beginnenden Verderben.

3. Die Ermittlung der Gewichtszunahme eines Fettes durch Sauerstoffaufnahme liefert innerhalb der gegebenen Grenzen reproduzierbare Ergebnisse. Die Methode, die zu Beginn des Versuches weniger empfindlich ist als die colorimetrische, macht es möglich, die Vorgänge des Verderbens über größere Zeitabschnitte hin zu verfolgen.

4. Gewichtszunahme einerseits und Intensität der Kreis-Farbe andererseits stehen zueinander in keinem einfachen Verhältnis. Dies ist erklärlich, da jedes der beiden Verfahren aus der Vielheit der stattfindenden chemischen Umsetzungen einseitig ein bestimmtes Stadium bzw. einen Zerfallstoff herausgreift, dessen Zusammenhang mit den sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Ranzidität noch nicht aufgeklärt ist.

Entstehung, Vorkommen und Nachweis des 2,3-Butylenglykols in Wein und Obstwein.

Von

Dr. J. Pritzker und **Rob. Jungkunz** in Basel.

[Eingegangen am 12. Juli 1930.]

Farnsteiner dürfte wohl der erste gewesen sein, welcher das Vorkommen einer flüchtigen Verbindung in Weinessig-Destillaten beobachtete. In nicht stichigen Weindestillaten konnte er eine solche Verbindung dagegen nicht nachweisen. Gleiche Beobachtungen machte Farnsteiner dann auch bei vergorenen Fruchtsäften, die erst mit zunehmender Essiggärung größere Mengen der erwähnten flüchtigen, reduzierenden Verbindung erzeugen. Da er bei der Behandlung solcher Destillate mit Phenylhydrazin neben dem krystallinischen Osazon einen öligen Körper erhielt, so nahm er an, daß mehrere mit Phenylhydrazin reagierende Körper in diesen Destillaten enthalten seien. Er bemerkt dazu wörtlich folgendes¹⁾:

„Ein Versuch zur Lösung der Frage nach der Natur der reduzierenden Körper wäre hiernach nicht aussichtslos, er müßte vom bakteriologischen und vom chemischen Standpunkt zugleich in Angriff genommen werden und sich ausdehnen auf die weiteren Fragen nach der Natur der Gärungserreger und der Stoffe, aus welchen die letzteren die reduzierenden Körper erzeugen. Die Bearbeitung dieses Gegenstandes würde vielleicht denjenigen Bakteriologen eine interessante Aufgabe stellen, welche das schwierige Gebiet der Essigbakterien zum Gegenstande ihrer besonderen Forschungen gemacht haben.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 15, 321.