

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 38 (1947)

**Heft:** 4-5

  

**Artikel:** Beitrag zum Nachweis des Teesamenöls mittels der Farbenreaktion nach Fitelson

**Autor:** Hadorn, H. / Jungkuntz, Rob.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983035>

### **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:** 14.03.2025

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

## Résumé

1. Outre les substances mentionnées dans la seconde communication les substances suivantes: la térébenthine, quelques huiles essentielles, le menthol et le cinéol donnent également la réaction colorée de la roténone (Coloration bleue avec la vanilline et l'acide sulfurique) décrite dans la première communication.
2. L'auteur indique la manière de déceler la présence des substances susmentionnées.

## Literatur

- <sup>1)</sup> Mitteilungen 38. 1. (1947)
- <sup>2)</sup> Archiv der Pharmacie (1902) S. 202.

# Beitrag zum Nachweis des Teesamenöls mittels der Farbenreaktion nach Fitelson

Von *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz*  
(Laboratorium V. S. K., Basel)

## Einleitung

Teesamenöl, das früher in Europa recht selten war, ist gegenwärtig mehrfach im Handel anzutreffen. Es ist daher wünschenswert, wenn dieses Speiseöl als solches identifiziert werden kann, um es in Mischungen mit andern Ölen, besonders in Olivenöl, dem es sehr nahe kommt, nachzuweisen. Da wir uns in letzter Zeit ziemlich viel mit Teesamenöl zu befassen hatten, waren wir gezwungen, einige der in der Literatur vorgeschlagenen Farbenreaktionen zu überprüfen.

Wie aus den Analysen von *Prescher* <sup>1)</sup> und den Untersuchungen von *Pritzker* und *Jungkunz* <sup>2)</sup> hervorgeht, besitzt Teesamenöl fast die gleichen Kennzahlen wie Olivenöl. Mit Hilfe dieser Zahlen kann Teesamenöl nicht mit Sicherheit von Olivenöl unterschieden oder in Mischungen mit diesem nachgewiesen werden.

Zur Unterscheidung der beiden Öle und zum Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl sind zahlreiche, aber zum Teil wenig zuverlässige Farbenreaktionen vorgeschlagen worden.

*Prescher* glaubte in der *Bishop'schen* Reaktion <sup>3)</sup> ein spezifisches Unterscheidungsmittel für beide Öle gefunden zu haben. Nach den Untersuchungen von *Pritzker* und *Jungkunz* sind aber mit dieser Reaktion sowohl bei Olivenöl

als auch bei drei verschiedenen Teesamenölen negative Resultate erhalten worden. *Cofmann-Nicoresti*<sup>4)</sup> beschreibt eine Farbenreaktion, die auftritt, wenn Teesamenöl mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt wird.

Verschiedene neuere Methoden sind im Prinzip recht ähnlich. Es sind im Grunde genommen etwas modifizierte Vorschriften der *Liebermann-Storch-Morawski-Reaktion*<sup>5)</sup> auf Harzsäuren. Vergleiche auch *Franz Michel*<sup>6)</sup>. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure werden rote bis blauviolette Färbungen erhalten. *Fitelson*<sup>7)</sup> einerseits, *Siebenberg* und *Hubbard*<sup>8)</sup> andererseits, veröffentlichten im Jahre 1936 fast gleichzeitig Vorschriften zum Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl. Die beiden Methoden wurden vom Ausschuss der American Oil Chemists Society (A.O.C.S.)<sup>9)</sup> überprüft. Nach diesen Untersuchungen soll die *Fitelson-Probe*, die eine modifizierte Form nach *Liebermann-Burchard* darstellt, gegenüber der *Siebenberg-Hubbard-Reaktion* beträchtliche Vorteile aufweisen. Teesamenöl ist damit in allen Olivenölen bis zu 10 % zu erkennen.

1940 veröffentlichte *Dickhart*<sup>10)</sup> eine neue, abgeänderte, etwas umständlichere Methode, die aber sehr genau und empfindlich sein soll.

Um über die Brauchbarkeit der oben erwähnten beiden Reaktionen (*Fitelson* und *Dickhart*) nach eigenem Ermessen entscheiden zu können, sind zahlreiche Vergleichsversuche durchgeführt worden, über deren Ergebnisse nachstehend eingehender berichtet werden wird.

### *Eigene Versuche*

Es galt festzustellen, bis zu welcher Empfindlichkeitsgrenze die beiden Reaktionen führen und welche Methode vorzuziehen sei. Ferner ist in den erwähnten Arbeiten meist nur von reinem Teesamenöl oder von Mischungen mit Olivenöl die Rede. Es schien uns deswegen von Interesse zu sein festzustellen, ob die genannte Farbenreaktion für Teesamenöl spezifisch ist, oder ob eventuell auch andere Speiseöle eine ähnliche Reaktion geben. Zudem sollte untersucht werden, ob die Farbenreaktion durch mehr oder weniger stark verdorbene Öle beeinflusst wird. Schliesslich war vorgesehen festzustellen, auf welchen Stoff diese, für Teesamenöl so charakteristische Reaktion zurückzuführen ist. Es sollte wenn möglich versucht werden, diesen anzureichern oder vielleicht zu isolieren, um dadurch die Reaktion noch empfindlicher gestalten zu können.

#### *1. Überprüfung der Methode Fitelson und der Methode Dickhart*

Wie bereits erwähnt, ist das Prinzip der beiden Methoden dasselbe: Teesamenöl gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Chloroform und Äther eine charakteristische Rotfärbung. Die Arbeitsvorschriften sind jedoch verschieden. Nachstehend werden daher beide Vorschriften im Wortlaut wiedergegeben.

#### a) Methode *Fitelson*

Man gibt in ein Reagenzglas genau 0,8 cm<sup>3</sup> \*) Essigsäureanhydrid, 1,5 cm<sup>3</sup> Chloroform und 0,2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Man mischt und kühlt in einem Wasser- und Eisbad auf 5° ab. Dann gibt man 7 Tropfen des zu untersuchenden Öles hinzu. Ist die Lösung des Öles in den Reagenzien trüb, gibt man tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzu und zwar unter Umschütteln nach jedem abermaligen Zusatz von Essigsäureanhydrid, bis die Lösung klar ist. Man lässt 5 Minuten lang bei 5° stehen. Dann gibt man 10 cm<sup>3</sup> kalten, wasserfreien Äther hinzu und mischt sofort, indem man das durch einen Stopfen verschlossene Reagenzglas mehrmals umdreht.

Ist Teesamenöl in der Probe zugegen, so tritt innerhalb einer Minute eine intensive Rotfärbung auf, oder die Färbung erreicht innerhalb dieser Zeit ein Maximum und verschwindet bereits wieder.

#### b) Methode *Dickhart*

In ein Reagenzglas bringt man 1 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid, dazu 2 cm<sup>3</sup> Chloroform und 0,20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure, schüttelt um und lässt 3 Minuten stehen. Wenn die Temperatur auf 40° C gestiegen ist, tropft man 10 Tropfen Öl ein, schüttelt um, fügt rasch 0,1 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure (85 % sirupös) hinzu und schüttelt wieder um. Das Reagenzglas kommt für 10—15 Minuten in ein Wasserbad von 23—25° C, danach werden 5 cm<sup>3</sup> Äther (über Na dest.) hinzugegeben, mit Eiswasser gekühlt und so lange stehen gelassen, bis sich ein Farbton bildet. Teesamenöl erzeugt so einen roten, alle Sorten Olivenöl, einen blaugrünen Farbton. Mittels dieser Methode können weniger als 10 % Teesamenöl im Olivenöl nachgewiesen werden.

In erster Linie wurden Versuche mit je einem reinen Oliven- und Teesamenöl sowie mit Mischungen beider Öle durchgeführt. Die wichtigsten Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit sind beide Methoden etwa gleichwertig. In der Ausführung ist aber die Methode *Fitelson* einfacher und rascher durchführbar als die Methode *Dickhart*. Während nach der Methode *Fitelson* fast bei allen Olivenölen ganz schwache Rosafärbungen erhalten werden, die geringe Mengen Teesamenöl vortäuschen könnten, treten bei der Methode *Dickhart* stets nur schwach grünliche, aber nie rote Färbungen auf. Dieser Umstand könnte zunächst als bedeutender Vorteil der Methode *Dickhart* aufgefasst werden. Die weiteren Beobachtungen ergaben jedoch, dass bei Mischungen von Oliven- und Teesamenölen nach der Methode *Dickhart* viel schwächere Rotfärbungen auftreten als nach *Fitelson*.

Nach unsern Vergleichsversuchen ist der Methode *Fitelson* unbedingt der Vorzug zu geben. Die Färbung, die bei reinem Teesamenöl etwa einer Lösung von

\*) Statt der vorgeschriebenen 0,8 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid sind ohne Nachteil für die Reaktion immer 1,0 cm<sup>3</sup> verwendet worden.

*Tabelle 1*  
*Ergebnisse der beiden Teesamenöl-Reaktionen*

		nach <i>Fitelson</i>	nach <i>Dickhart</i>
<i>Teesamenöl</i>	vor Ätherzugabe: nach Ätherzugabe:	im auffallenden Licht tiefgrün erreicht nach 5—7 Minuten das Maximum einer klaren roten Färbung und verblasst nach zirka 30 Minuten vollkommen	im auffallenden Licht saftgrün Die Färbung ist ähnlich der nebenstehenden, eher etwas schmutzig rot
<i>Olivenöl</i>	vor Ätherzugabe: nach Ätherzugabe:	schwach grünliche Verfärbung beinahe farblos	schwach gelblich-grün minimal sepiafarben
<i>Olivenöl</i> + 10% <i>Teesamenöl</i>	vor Ätherzugabe: nach Ätherzugabe:	im auffallenden Licht tiefgrün nach 5—7 Minuten deutlich rot	im auffallenden Licht saftgrün schmutzig rote Verfärbung (schwächer als nach <i>Fitelson</i> )
<i>Olivenöl</i> + 5% <i>Teesamenöl</i>	vor Ätherzugabe: nach Ätherzugabe:	grünliche Verfärbung fast farblos (nicht nachweisbar)	schwache gelblich-grüne Verfärbung minimal sepiafarben (nicht nachweisbar)

1 mg Azorubin S oder 0,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n KMnO<sub>4</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Wasser entspricht, erscheint schon wenige Sekunden nach der Ätherzugabe. Nach 5—7 Minuten wird ein Maximum erreicht, dann verblasst die Färbung allmählich wieder. Bei guter Kühlung in Eiswasser ist sie nach einer halben Stunde in vermindertem Masse, jedoch noch deutlich wahrnehmbar. Bei Zimmertemperatur verblasst die Farbe innerhalb weniger Minuten vollständig.

Die Intensität der Färbung ist dem Gehalt an Teesamenöl einigermaßen proportional. Werden gleichzeitig mit dem zu prüfenden Öl einige Typen von Olivenöl mit bekannten Gehalten an Teesamenöl angestzt, so lässt sich die Menge des zugesetzten Teesamenöls abschätzen. Bei Mengen unter 10 % Teesamenöl sind quantitative Bestimmungen unzuverlässig.

*Marcille*<sup>11)</sup> gibt an, dass tunesische Olivenöle stets eine schwach positive *Fitelson*-Reaktion geben. Diese kann 10—15 % Teesamenöl vortäuschen. Wir haben 6 Olivenöle verschiedener Provenienzen nach *Fitelson* geprüft und bei allen nur ganz schwache Rosafärbungen konstatiert.

## 2. Die *Fitelson*'sche Reaktion mit anderen Speiseölen

Um festzustellen, ob die *Fitelson*-Reaktion nur für Teesamenöl spezifisch ist, haben wir sie vorschriftsgemäss mit einer Anzahl anderer Speiseöle durchgeführt. In der Tabelle 2 sind die dabei gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle 2  
Verhalten verschiedener Öle bei der *Fitelson*-Reaktion

Öl	Färbung vor Ätherzugabe	Färbung einige Minuten nach Ätherzugabe
Mohnöl	schwach gelbbraun	farblos
Paranussöl	schwach rötlich-orange	fast farblos
Walnussöl	schwach rötlich-orange	fast farblos
Sonnenblumenöl + Baumwollsamensöl	rötlich-braun	fast farblos
Olivenöl 1	grünlich	farblos
Olivenöl vierge extra	gelbgrün, mit grüner Fluoreszenz	ganz schwach rötlich mit schmutzigem Grauton
Traubenkernöl	schmutzig rötlich	fast farblos
Haselnussöl	fast farblos	ganz schwach grünlich
Rüböl	schmutzig rötlich-braun	schwach grün
Rapsöl	schmutzig grün	schwach grün
Sesamöl	schmutzig grau-grün	schwach schmutzig grün

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Reaktion für Teesamenöl durchaus spezifisch ist. Keines der geprüften Öle gibt eine ähnliche Rotfärbung. Bei zahlreichen Ölen wurden überhaupt keine Färbungen beobachtet, während andere, beispielsweise Raps- und Sesamöl schwach grüne Verfärbungen ergaben. Einzig Olivenöl ergibt eine schwache Rosafärbung.

### 3. Einfluss verdorbener Öle auf die Reaktion

Es sollte festgestellt werden, einerseits, ob verdorbenes Teesamenöl die Reaktion von *Fitelson* beibehält und andererseits, ob ranzige und talgige Speiseöle in Mischungen mit frischem Teesamenöl die Reaktion beeinflussen. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bezeichnung der Proben	Farbenreaktion nach <i>Fitelson</i>
1. stark verdorbenes Speiseöl	negativ
2. 13 Jahre altes, verdorbenes Teesamenöl	schwach positiv
3. verdorbenes Speiseöl mit 50 % frischem Teesamenöl	deutlich positiv, aber viel schwächer als bei frischem Öl
4. verdorbenes Speiseöl mit 25 % frischem Teesamenöl	ganz schwach positiv
5. verdorbenes Speiseöl mit 10 % frischem Teesamenöl	negativ

Diese Versuche zeigen, dass die Farbenreaktion im allgemeinen durch die Verdorbenheit eines Öles stark abgeschwächt wird. 25 % Teesamenöl sind in einem verdorbenen Speiseöl eben noch nachweisbar, 10 % Teesamenöl im gleichen Speiseöl ergaben keine *Fitelson*-Reaktion mehr. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Beurteilung der Reaktions-Ergebnisse auf eventuell nachweisbare Verdorbenheit Rücksicht zu nehmen.

### 4. Versuche zur Anreicherung und Identifizierung des reaktionsfähigen Stoffes

Über die Natur des Stoffes, der im Teesamenöl die charakteristische *Fitelson*-Farbenreaktion gibt, war in der uns zugänglichen Literatur nichts genaueres angegeben. *Marcille* erwähnt nur, dass *Fitelson* den betreffenden Stoff im Unverseifbaren des Teesamenöls angetroffen habe.

### a) Harzartige Stoffe

Da die *Fitelson*-Reaktion, wie schon erwähnt, stark an die *Liebermann-Storch*'sche Harzreaktion erinnert, haben wir zunächst vermutet, es könnte sich möglicherweise im vorliegenden Falle auch um eine harzartige Verbindung handeln.

Nach *Michel*<sup>12)</sup> sollen sich Harze aus Fetten und Ölen mit warmem, 50 %igem Alkohol ausschütteln lassen. Daher wurde folgender Weg beschritten:

25 cm<sup>3</sup> Teesamenöl wurden mit 50 cm<sup>3</sup> heissem 50 %igem Alkohol kräftig geschüttelt und die entstandene Emulsion durch Zentrifugieren getrennt. Der alkoholische Auszug wurde filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein gelber, schmieriger Rückstand. Dieser wurde in Chloroform gelöst und nach *Fitelson* geprüft, dabei wurde aber ein negatives Resultat erhalten. Auch die *Michel*'sche Harzreaktion verlief negativ.

Durch 50 %igen Alkohol lässt sich demnach die für die Farbenreaktion in Frage kommende Verbindung nicht extrahieren.

Um volle Sicherheit dafür zu besitzen, dass ein harzartiger Stoff an der Reaktion nicht beteiligt ist, wurden in einem andern Versuche auch noch die «harzartigen» Stoffe nach der gravimetrischen Methode von *Wolff* und *Schulze*<sup>13)</sup> isoliert. Die nach der 1. Veresterung erhaltenen «harzartigen» Stoffe sind sodann nach *Fitelson* geprüft worden. Die Reaktion war negativ. Harzartige Stoffe sind somit an der *Fitelson*-Reaktion nicht beteiligt. Mit Kolophonium wurde die *Fitelson*-Reaktion ebenfalls noch ausgeführt, sie verläuft jedoch ganz anders als beim Teesamenöl. Beim Versetzen der Reaktionsmischung mit einer verdünnten Kolophoniumlösung in Chloroform tritt eine intensive Rotfärbung auf. Diese verschwindet aber bei der Ätherzugabe wieder.

### b) Fettsäuren und Unverseifbares

Zu weiteren Feststellungen wurden 10 g Teesamenöl 1 Stunde lang verseift, worauf das Unverseifbare durch Ausschütteln mit Äther aus der Seifenlösung isoliert wurde.

Das Unverseifbare, das 0,6—0,8 % ausmachte, gab eine sehr intensive *Fitelson*-Reaktion, wogegen die reinen Fettsäuren nicht nach *Fitelson* reagierten.

Der für die *Fitelson*-Reaktion notwendige Stoff geht demnach quantitativ in das Unverseifbare über.

Es sollte nun versucht werden zu ermitteln, ob es nicht möglich wäre, geringe Mengen von Teesamenöl in Olivenöl dadurch nachzuweisen, dass jeweilen das Unverseifbare isoliert und darin die *Fitelson*'sche Reaktion ausgeführt würde. Versuche mit reinem Olivenöl ergaben dann aber, dass auch das Unverseifbare des Olivenöls eine deutliche *Fitelson*-Reaktion ergibt. Der für die *Fitelson*'sche Reaktion charakteristische Stoff ist demnach nicht nur im Teesamenöl enthalten, sondern kommt auch im Olivenöl, allerdings in viel geringeren Mengen, vor. Darauf ist auch die Tatsache zurückzuführen, dass die meisten Olivenöle bei der *Fitelson*'schen Prüfung eine schwache Rotfärbung geben, während

alle andern Öle keine oder nur eine schwach grünliche Färbung verursachen. Trotz obiger Feststellung wurde versucht, das Unverseifbare zu einer verfeinerten *Fitelson*-Reaktion heranzuziehen. Je 10 g eines reinen Olivenöls, sowie Mischungen desselben mit 1 %, 2,5 % und 5 % Teesamenöl wurden verseift und das Unverseifbare isoliert. Diese unverseifbaren Rückstände löste man in je 1 cm<sup>3</sup> Chloroform und verwendete je 5 Tropfen dieser Lösung zur *Fitelson*'schen Reaktion. Das Unverseifbare des Olivenöls ergab jetzt in dieser Verdünnung eine kaum wahrnehmbare Rotfärbung, während mit dem 1 %igen Teesamenöl-Zusatz eine deutliche Rotfärbung erhalten wurde. Immerhin waren die Färbungen mit 2,5 und 5 % Teesamenöl aber nicht wesentlich stärker als mit 1 %.

Beimischungen von 1—2 % Teesamenöl in Olivenöl lassen sich auf diese Weise noch nachweisen, obgleich eine genaue quantitative Abschätzung nicht möglich ist. Dabei wäre immer noch die Feststellung *Marcilles* zu berücksichtigen, dass tunesische Olivenöle 10—15 % Teesamenölmischung vortäuschen können. Ein von uns geprüftes marokkanisches Olivenöl ergab nur eine minimale Rosafärbung.

### c) Sterine

Im Rahmen der Nachforschung nach dem die *Fitelson*'sche Reaktion bedingenden Stoff sollte untersucht werden, ob er unter den Sterinen des Teesamenöls anzutreffen ist. Zu diesem Zwecke wurden aus 50 g Teesamenöl die Sterine nach der Methode von *Kühn* und *Wewerinke*<sup>14)</sup> abgeschieden.

Die mit Chloroform und Äther gewaschene Digitoninsterin-Doppelverbindung konnte so nach *Fitelson* geprüft werden. Die Reaktion verlief jedoch negativ. In der Reaktions-Mischung, bestehend aus Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure und Chloroform wurde durch den Sterinzusatz zunächst eine violette Färbung erzeugt, die aber nach dem Ätherzusatz verblasste. Es wurde schliesslich eine hellgrüne Färbung erhalten, wie sie auch reines Cholesterin gibt.

Somit sind die mit Digitonin fällbaren Sterine (Phytosterin) nicht Träger der *Fitelson*'schen Reaktion.

Die von den Sterinen abfiltrierten Fettsäuren wurden später mit alkoholischer Lauge wieder in Seife übergeführt und durch Ausschütteln mit Petroläther wurde so das Unverseifbare frei von Sterinen erhalten. Dieser Anteil des Unverseifbaren war ein hellgelb gefärbtes, dickflüssiges Öl und gab eine intensive *Fitelson*-Reaktion.

### d) Trennung des Unverseifbaren mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse.

Im Unverseifbaren eines pflanzlichen Öls können folgende Stoffklassen vertreten sein: Sterine, Kohlenwasserstoffe, Fettalkohole, sowie die bei 100° nicht flüchtigen organischen Stoffe.

Es wurde nun versucht, dieses Gemisch durch chromatographische Adsorptionsanalyse zu trennen.

Über diese Versuche, die zur Zeit noch nicht ganz abgeschlossen sind, wird später berichtet werden.

Das Unverseifbare wurde in einem Gemisch von Benzin und Benzol gelöst und langsam durch eine Säule von Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*) filtriert. Nach dem Entwickeln wurde ein Chromatogramm erhalten, das verschiedene, zum Teil gelb gefärbte Zonen aufwies. Unter der Quarzlampe fluoreszierten einzelne Zonen intensiv, während andere dunkel erschienen.

Die Säule wurde noch feucht in verschiedene Schichten getrennt und diese einzeln mit Chloroform eluiert.

Es wurden unter anderem folgende Zonen beobachtet und untersucht:

1. Die oberste Schicht des Chromatogramms war leuchtend gelb gefärbt und fluoreszierte im Ultraviolettlicht intensiv weiss. Wahrscheinlich handelt es sich bei den in dieser Zone adsorbierten Stoffe um Pflanzenfarbstoffe.
2. Unmittelbar unter der gelben Zone befand sich eine farblose Schicht, die nicht fluoreszierte. Aus dem Eluat wurde eine weisse, kristalline Substanz erhalten, die als Sterine identifiziert werden konnte. Die Hauptmenge der Sterine des Teesamenöls war in dieser, ziemlich scharf begrenzten, Zone anzutreffen.
3. Ungefähr 2 cm unter dieser Schicht wurde wiederum eine ziemlich scharf begrenzte Zone beobachtet, die unter der Quarzlampe intensiv bläulich-weiss fluoreszierte. Das Eluat dieser Zone gab eine sehr starke *Fitelson*-Reaktion, während die Eluate der übrigen Zonen keine oder nur ganz schwach positive Reaktionen gaben.

Diese Vorversuche zeigen, dass es mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse auf einfache Weise gelingt, den für die *Fitelson*'sche Reaktion charakteristischen Stoffe anzureichern und weitgehend von den übrigen Bestandteilen des Unverseifbaren zu trennen.

### 5. Methodik

Aus den zahlreichen Versuchen hat sich folgende Methode zur Prüfung auf Teesamenöl ergeben:

#### a) Vorprüfung

Man gibt in ein Reagenzglas 1 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid, 1,5 cm<sup>3</sup> Chloroform und 0,2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Man mischt und kühlt in einem eisgekühlten Wasserbad auf 5° ab. Dann werden 7 Tropfen des zu prüfenden Öles dazugegeben. Man lässt 5 Minuten bei 5° stehen, gibt dann 10 cm<sup>3</sup> eisgekühlten Äther hinzu, mischt sofort um und stellt das Reagenzglas ins Eisbad zurück.

Ist Teesamenöl zugegen, so tritt innerhalb weniger Minuten eine intensive Rotfärbung auf, die noch mindestens 10 % Teesamenöl erkennen lässt.

#### b) Hauptprüfung

Wird nach obiger Vorprüfung keine Rotfärbung erhalten, so wird das Unverseifbare von 10 g Öl in 1 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und von dieser Lösung 5 Tropfen für die *Fitelson*'sche Reaktion benützt.

Tritt jetzt eine Rotfärbung auf, so ist Teesamenöl unter 5 % nachgewiesen.

#### Zusammenfassung

1. Es werden verschiedene Farbenreaktionen zum Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl diskutiert. Die Methode *Fitelson* einerseits und die Methode *Dickhart* andererseits wurden überprüft. Die *Fitelson*'sche Methode ist einfacher und schärfer.
2. Die *Fitelson*'sche Reaktion ist für Teesamenöl spezifisch. Es wurden verschiedene andere Speiseöle geprüft und keines derselben gibt eine ähnliche Rotfärbung. Nur bei einigen Olivenölen tritt eine schwache Rosafärbung auf.
3. Durch verdorbene Öle wird die *Fitelson*'sche Reaktion stark abgeschwächt oder ganz verhindert.
4. Es wurden Versuche angestellt, um den für die *Fitelson*'sche Reaktion charakteristischen Stoff anzureichern.
  - a) Harzartige Verbindungen sind an der *Fitelson*-Reaktion nicht beteiligt.
  - b) Die reinen Fettsäuren des Teesamenöls reagieren nicht nach *Fitelson*. Der für die Reaktion notwendige Stoff geht quantitativ ins Unverseifbare über. Bei Verwendung des Unverseifbaren in geeigneter Verdünnung gelingt es noch, in Olivenöl weniger als 5 % Teesamenöl nachzuweisen.
  - c) Die Phytosterine des Teesamenöls nehmen ebenfalls nicht an der *Fitelson*-Reaktion teil.
  - d) Durch chromatographische Adsorptionsanalyse wurde das Unverseifbare in verschiedene Fraktionen zerlegt. Eine scharf begrenzte Zone im untersten Abschnitt des Chromatogrammes mit charakteristischer Fluoreszenz gibt eine sehr starke *Fitelson*-Reaktion. Die andern Zonen geben keine oder nur sehr schwache Reaktionen.

Weitere Untersuchungen hierüber werden in Aussicht gestellt.

#### Résumé

1. Différentes réactions colorées pour la recherche de l'huile de graines de thé sont soumises à l'examen. La méthode *Fitelson*, d'une part, et la méthode *Dickhart*, d'autre part, sont contrôlées. La méthode *Fitelson* est plus simple et plus sensible.

2. La réaction de *Fitelson* est spécifique pour l'huile de graines de thé. On a examiné différentes autres huiles alimentaires et aucune d'elles ne donna une coloration rouge semblable. Seules quelques huiles d'olive donnèrent une faible coloration rose.
3. Les huiles altérées provoquent une forte diminution ou empêchent même complètement la réaction de *Fitelson*.
4. On a cherché par des essais à concentrer la substance caractéristique provoquant la réaction de *Fitelson*.
  - a) Les combinaisons résineuses ne prennent pas part à la réaction.
  - b) Les acides gras purs de l'huile de graines de thé ne réagissent pas selon *Fitelson*. La substance nécessaire pour la réaction passe quantitativement dans l'insaponifiable.  
En utilisant l'insaponifiable à une dilution appropriée on arrive encore à prouver dans l'huile d'olive la présence de moins de 5 % d'huile de graines de thé.
  - c) Les phytostérines de l'huile de graines de thé ne sont pas non plus les agents de la réaction selon *Fitelson*.
  - d) On a divisé l'insaponifiable par l'analyse d'absorption chromatographique en plusieurs fractions. Une zone, bien délimitée dans la partie inférieure du chromatogramme et ayant une fluorescence caractéristique, donne une réaction de *Fitelson* très forte. Les autres zones donnent une réaction très faible ou nulle.  
D'autres recherches y relatives sont prévues.

### Literatur

- 1) *J. Prescher*, Z. U. L. **32**, 560 (1916).
- 2) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, Z. U. L. **69**, 542 (1935).
- 3) *Bishop*, Z. anal. Ch. **29**, 724 (1890).
- 4) *J. Cofman-Nicoresti*, Pharmazeut. Journ. **104**, 139 (1920), siehe auch Handb. der Lebensmittelchemie IV S. 474 (1939).
- 5) *Liebermann-Storch-Morawski*, Z. anal. Ch. **28**, 122 (1889).
- 6) *Franz Michel*, Chem. Ztg. **54**, 182 (1930).
- 7) *J. Fitelson*, J. Assoc. off. agricult Chemists **29**, 493 (1936) Ref. in Z. U. L. **82**, 191 (1941).
- 8) *W. M. Siebenberg* und *M. S. Hubbard*, Oil and Soap **13**, 194 (1936) Ref. in Z. U. L. **77**, 535 (1941).
- 9) Ausschuss der American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) Oil and Soap **16**, 181 (1939), siehe auch Fette und Seifen **47**, 114 (1940).
- 10) *W. J. Dickhart*, Amer. Journ. Pharmac. **112**, 371 (1940).
- 11) *R. Marcille*, Annales des falsifications **32**, 171 (1939).
- 12) *Franz Michel*, Chem. Ztg. **54**, 182 (1930).
- 13) *Wolff* und *Schulze*, Chem. Ztg. **369**, 382—430 (1914).
- 14) *Kühn* und *Wewerinke*, Z. U. L. **28**, 369 (1914) und Lebensmittelbuch 4. Auflage S. 79.