

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 45 (1954)

Heft: 5

Artikel: Antioxydantien in Fetten und Ölen. Zweiter Teil, Prüfung von Fetten und Ölen mit dem Swift-Stabilitätstest auf Antioxydantien

Autor: Wenger, F.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984033>

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: 08.02.2025

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

Antioxydantien in Fetten und Ölen

Zweiter Teil

Prüfung von Fetten und Ölen mit dem Swift-Stabilitätstest auf Antioxydantien

Von *F. Wenger*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Die messende Verfolgung des Fettverderbes und die Wirksamkeitsbestimmung von Antioxydantien (AO) sind in der Regel am beschleunigten Modellversuch — am Stabilitätstest — ausgeführt, da die autoxydativen Veränderungen unter normalen Lagerungsbedingungen ausserordentlich langsam verlaufen. Erst nachdem ein AO im Schnelltest seine Wirksamkeit erwiesen hat, folgt dann eine weitere Überprüfung durch den lange dauernden Lagerungsversuch.

Der Gedanke, umgekehrt aus dem Ergebnis eines Stabilitätstestes auf die Anwesenheit von AO zu schliessen, ist daher nicht abwegig.

Unter den «Accelerated Tests» kommt dem Swift-Test eine wesentliche Rolle bei der Stabilitätsermittlung von Fetten und der Wirksamkeitsbestimmung von AO zu. Er zeichnet sich durch gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse aus, was angesichts der zahlreich damit ausgeführten und in der Literatur beschriebenen Untersuchungen von grosser Wichtigkeit ist.

A. Der Swift-Stabilitätstest

Wheeler untersuchte 1932 die Haltbarkeit von Mais- und Baumwollsaamenöl durch Verfolgen des Anstieges der Peroxydzahl während der Belüftung bei 100°. Der von ihm verwendete Apparat wurde von *King, Roschen* und *Irwin* (1933) bedeutend vereinfacht und die Prüfung zu einer Standardmethode ausgearbeitet.

In dieser Ausführung erlangte die «Active Oxyden Method (AOM)» — sie wird nach ihrer Entstehung in den Swift-Laboratorien auch Swift-Test genannt — bevorzugte Verwendung zur Haltbarkeitsbestimmung tierischer und pflanzlicher Fette und Öle. *Riemenschneider, Turer* und *Speck* (1943) haben Verbesserungen der Testapparatur vorgeschlagen, die dann auch vom amerikanischen «Committee of Analysis of Commercial Fats and Oils» (1945) übernommen worden sind. Die überaus zahlreichen Literaturangaben über Stabilitätsprüfungen an Fetten, in neuerer Zeit vorwiegend, um die Wirksamkeit von AO zu bestimmen, beziehen sich meistens auf diese Ausführung und unterstreichen auch die Bedeutung, die der Test erhalten hat.

Versuchsdurchführung: In einem Ölbad, das durch einen Mantel mit siedendem Wasser auf ca. 100° gehalten wird, befinden sich die Belüftungsröhren. Jede

Röhre enthält 20 g Fett, durch das gereinigte Luft mit einer Geschwindigkeit von 2,33 ml/sec strömt. Die Einstellung des Luftstromes auf eine Stromstärke von 2,33 ml/sec erfolgt durch eine kalibrierte Kapillare.

Die Luft wird mit Wasser und saurer Bichromatlösung gereinigt und ihr in einem Kugelkühler ein Teil der Feuchtigkeit entzogen, um ein Verstopfen der Kapillaren zu verhindern.

In gleichmässigen Intervallen, etwa in Abständen von je einer Stunde, werden der Teströhre kleine Proben entnommen und damit die Peroxydzahl bestimmt.

Als Stabilität eines Fettes wird die Prüfzeit in Stunden angegeben, bei der das Fett eine Peroxydzahl, wie sie für das Ende der Induktionsperiode charakteristisch ist, erreicht.

Diese Grenzperoxydzahl ist vom Substrat abhängig und wird z.B. für Schmalz mit 10, für vegetabilische Öle und hydrierte Produkte mit 50 angenommen.

Chirgwin (1945) bestimmt den Endpunkt der Induktionsperiode refraktometrisch.

Vorschläge von Stebnitz und Sommer (1935) sowie Hubata (1941), die Abgase aus dem Belüftungsrohre durch Indikatorlösung zu leiten und am Farbumschlag das Ende der Induktionsperiode zu erkennen (Auftreten flüchtiger Säuren), fanden keine praktische Verwendung.

Mehlenbacher (1942) hat die Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit untersucht. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur (Temperatur des Ölbad) von 97,7 und 110° wird die Reaktionsgeschwindigkeit, bei den verschiedensten Fetten übereinstimmend, um das 2,5fache erhöht. Bei 115° beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit das 3,7- und bei 120° das 7fache derjenigen von 97,7°, wobei aber die Korrelation der Werte bei 120° mit denjenigen von 97,7° gering ist. Es ist dies wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die bei 120° und mehr gebildeten Peroxyde mit Jodwasserstoff nur noch teilweise reduzierbar sind (Freyer [1935], zit. in Mehlenbacher [1942]). Auf Grund seiner Versuche schlägt Mehlenbacher vor, die Versuchstemperatur beim Swift-Test auf 110° zu erhöhen. Die Messwerte bei 110° sind, wie an einer Vielzahl verschiedener Fette untersucht wurde, in guter Übereinstimmung mit den Werten bei 97,7° und kürzen die Versuchszeit des Testes um 60 % ab.

Kilgore und Wheeler (1935) fanden, dass die Stromstärke der durchgeleiteten Luft die Dauer der Induktionsperiode nur wenig beeinflusst. Bei einer Anzahl vegetabilischer Öle konnte die Luftmenge zwischen 0,7 und 2,8 ml/sec variiert werden, ohne das Testergebnis zu beeinträchtigen.

In gewissen Fällen, besonders zur Beurteilung der Wirksamkeit von AO, spielt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Rolle. Nagy, Beadle und Kraybill (1945) bestimmten die Stabilität von Schweineschmalz, rein und mit Zusatz von AO, unter Verwendung trockener und feuchter Luft. Die Stabilität des reinen Substrates und die Wirksamkeit einiger AO wird durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht beeinflusst. Andere AO zeigen in Gegenwart feuchter Luft einen grösseren Stabilisierungseffekt.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Reinigung der Belüftungsröhren zu schenken, insbesondere auf die Abwesenheit von Metallspuren zu achten, da diese die Dauer der Induktionsperiode gewaltig herabsetzen (*King, Roschen und Irwin* [1933], *Mehlbacher* [1942]).

Detaillierte Arbeitsvorschriften für den Swift-Stabilitätstest sind im Report of the Committee on Analysis of Commercial Fats and Oils (1945) und von *Riemenschneider, Turer und Speck* (1945) veröffentlicht worden.

B. Beschreibung der eigenen Testapparatur

Die Konstruktion des Apparates wurde so gewählt, dass man einerseits unter den Standardbedingungen des Swift-Testes (97,7°, Durchleiten von 2,33 ml Luft) arbeiten konnte, andererseits aber Reaktionstemperatur und Stromstärke des durch die Fettprobe geleiteten Gases innerhalb weiter Grenzen veränderlich waren. Wir beabsichtigten mit dieser flexiblen Anordnung eine Untersuchung durchzuführen, inwieweit sich die Testzeit beim Prüfen auf AO ohne Empfindlichkeitseinbuße durch Erhöhen der Badtemperatur und Durchleiten von Sauerstoff anstelle von Luft abkürzen lässt. Weiter verfolgten wir damit das Ziel, Fette bei verschiedenen Temperaturen zu altern und die Oxydationsprodukte polarographisch zu untersuchen.

Der Apparat (Abb. 1) besteht aus dem Belüftungssystem, welches die Luft reinigt und zu den Proben leitet, und aus dem Ölbad, das die Proben auf konstanter Temperatur hält. Es können gleichzeitig 4 Proben getestet werden, doch ist ein Ausbau auf 6 Teströhren vorgesehen.

Das Belüftungssystem

Die Anordnung der Luftverteilung und der Reinigung ist prinzipiell gleich, wie sie *Riemenschneider, Turer und Speck* (1943) als Verbesserung des ursprünglichen Swift-Stabilitätsapparates (*King, Roschen und Irwin* [1933]) vorgeschlagen haben, und wie sie auch im «Report of the Committee on Analysis of Commercial Fats and Oils» (1945) empfohlen ist (Abb. 2).

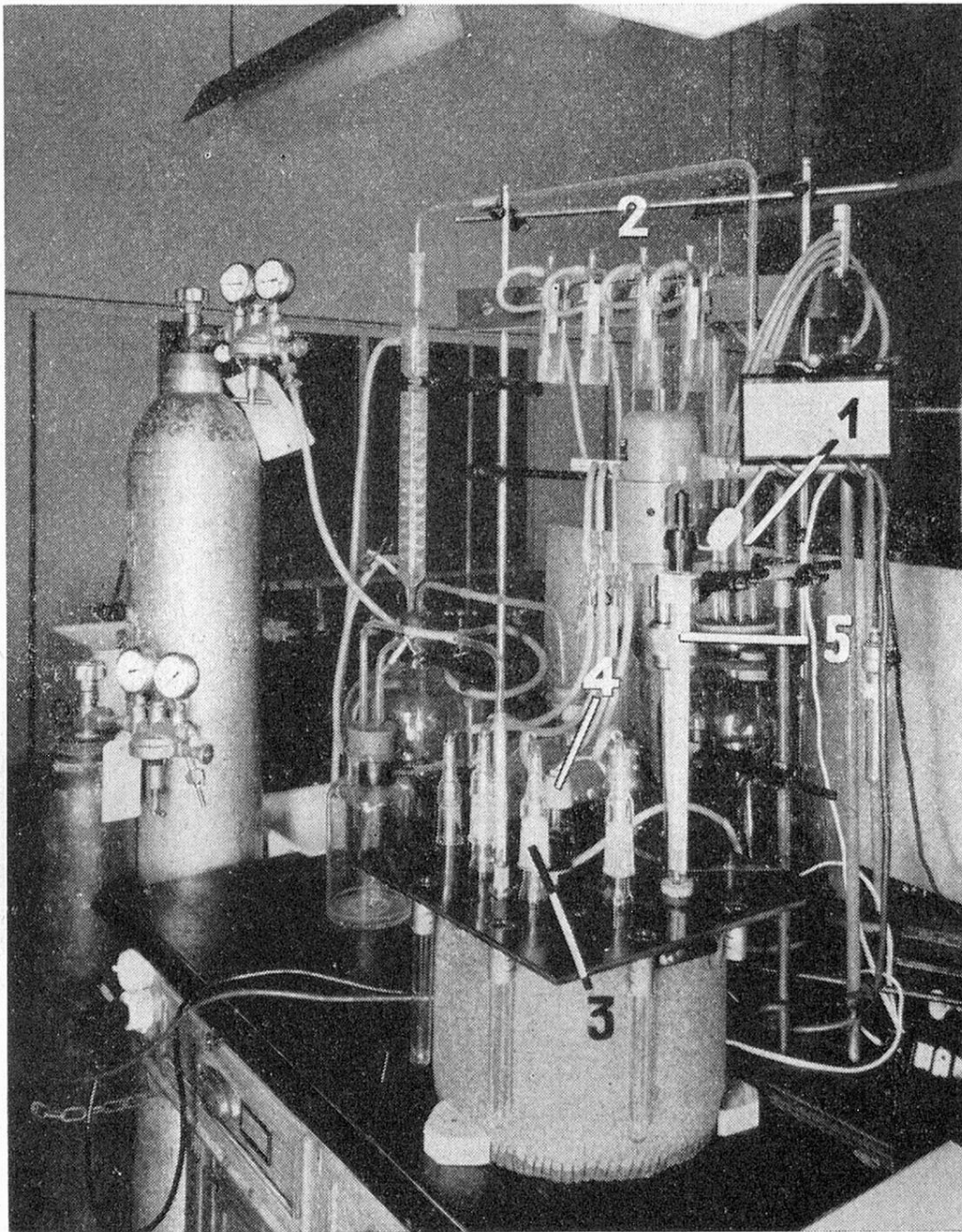


Abb. 1
Testapparatur

- (1) Regulierdüsen
- (2) Strömungsmesser
- (3) Belüftungsröhren

- (4) Heizkörper für die Betriebstemperatur
- (5) Kontaktthermometer

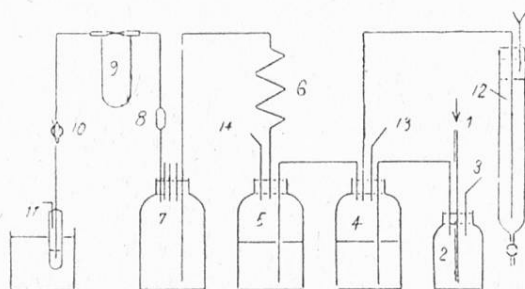


Abb. 2

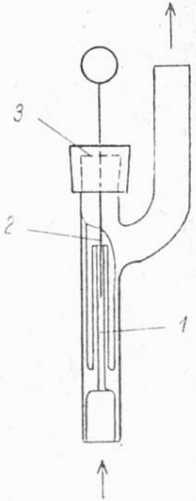
Schema des Belüftungssystems

- (1) Verbindung zur Druckflasche
- (2) Vorrichtung zur Regulierung des gesamten Luftstromes
- (3) Schraubenquetschhahn zur Regulierung
- (4) Waschflasche mit Wasser
- (5) Waschflasche mit saurer Kaliumbichromatlösung
- (6) Schlangenkühler zum Regulieren der Luftfeuchtigkeit
- (7) 10-l-Flasche; dient als Verteiler und Luftpolster
- (8) Regulierdüse
- (9) Strömungsmesser
- (10) Abstellhahn
- (11) Belüftungsröhre
- (12) Wassersäule zum Konstanthalten des Luftdruckes in der Flasche (3).
Die Luftzufuhr wird so bemessen, dass ein kleiner Überschuss in konstantem Strom durch (12) fließt.
- (13), (14) Quetschhähne zum Druckausgleich beim Abstellen der Apparatur

Das aus einer Druckflasche entnommene Gas (Luft oder Sauerstoff) wird in den hintereinandergeschalteten Waschflaschen (4 und 5) mit Wasser und einer Lösung von 2 % Kaliumbichromat in 1 % Schwefelsäure gereinigt und strömt durch den Schlangenkühler (6) über die Verteilflasche (7), Regulierdüse (8) und Strömungsmesser (9) zu den Fettproben (11). Der Schlangenkühler, welcher mit Leitungswasser betrieben wird, reduziert den Wassergehalt der Luft genügend, um Kondensatbildung in den Strömungsmessern zu verhindern. Gleichzeitig werden Schwankungen der Luftfeuchtigkeit, wie sie durch Temperaturveränderungen der Waschflüssigkeit in der Flasche (4) bedingt sind, auf ein Minimum herabgesetzt. Der Luftdruck in der Flasche (3) wird durch die Wassersäule (12) konstant gehalten. Dabei wird mit dem Schraubenquetschhahn (3) der Luftstrom so eingestellt, dass ein kleiner Überschuss in stetigem Strom durch die Wassersäule perlt.

Bei unseren Versuchen konnten wir auf die Regulierung mit dem Schraubenquetschhahn (3) verzichten. Ein am Ausgangsventil der Druckflasche befestigter Zeiger — ein ca. 20 cm langes Drahtstück — erlaubt eine genügend feine Einstellung des Luftstromes.

Die genaue Dosierung der durch die Fettproben strömenden Luft auf 2,33 ml/sec erfolgt in den zitierten Arbeiten mit kalibrierten Kapillaren. Wenn auch eine genaue Dosierung des Luftstromes nur von untergeordneter Bedeutung ist, so wird es doch als Nachteil empfunden, dass keine Kontrolle für das richtige Funktionieren der Luftzufuhr besteht.



Bei unserem Apparat konnte die Stromstärke des Gases für jede Belüftungsröhre individuell im Bereiche von 0 bis ca. 5 ml/sec gewählt werden. Unmittelbar nach der Verteilflasche wurde in die Zuleitung eine Regulierdüse eingebaut. Ihr Aufbau geht aus Abb. 3 hervor.

Abb. 3

Regulierdüse aus Glas

- (1) Kapillare
- (2) Draht aus Cr, Ni
- (3) Gummidichtung

Durch Verschieben des Drahtstückes (Cr-Ni-Widerstandsdraht) in der Kapillare lässt sich ihr Strömungswiderstand und damit auch die Stromstärke in der Teströhre kontinuierlich ändern.

Die Stromstärke wird mit einem auf dem U-Rohr-Prinzip beruhenden Anemometer bestimmt (Abb. 4).

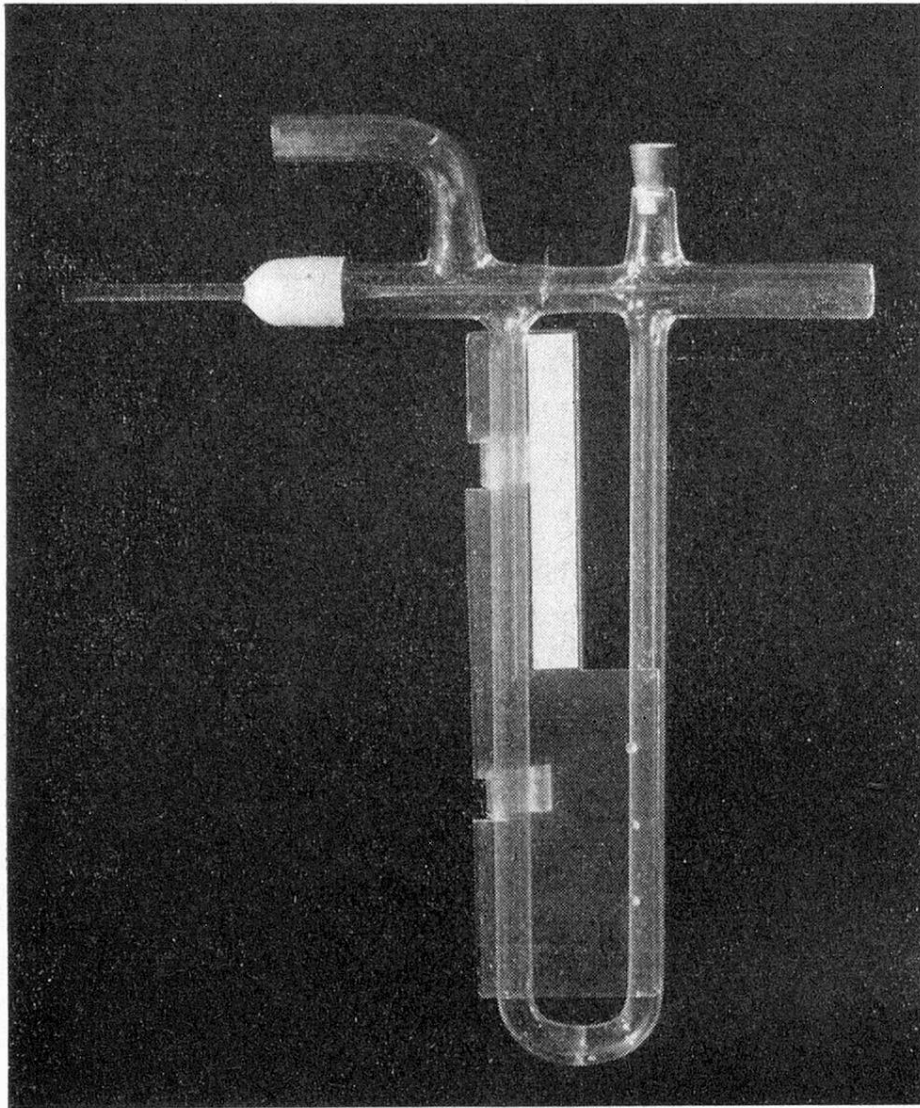
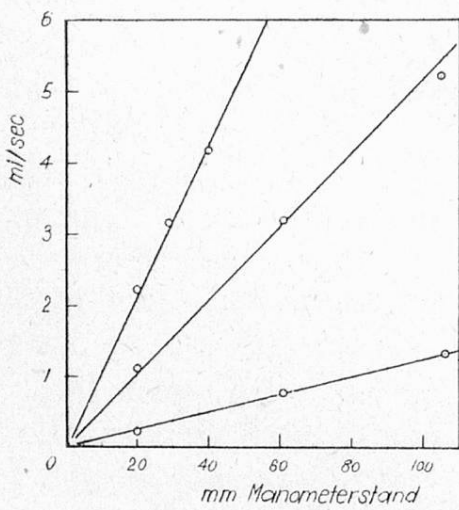
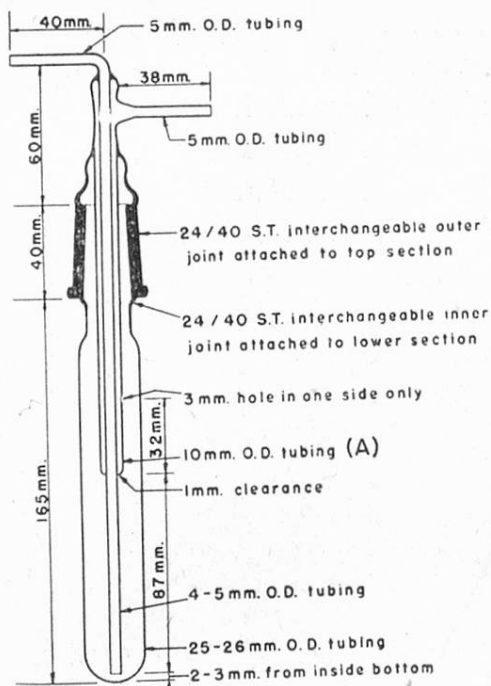


Abb. 4
Strömungsmesser



Das Instrument misst den Druckabfall längs einer Kapillare mit eingesetztem konischem Glasstab, wobei der Druckabfall der Stromstärke direkt proportional ist. Die Beziehung zwischen diesen Größen wird für Luft und Sauerstoff separat durch Eichung festgelegt. Abb. 5 zeigt eine solche Eichkurve für Luft. Eine ausführliche Beschreibung des Anemometers erfolgt an anderer Stelle (Wenger [1954]).

Abb. 5
Eichkurven für Luft bei 20°
Drei verschiedene Empfindlichkeiten



Die Anemometer gestatten jederzeit eine einfache Kontrolle des Belüftungssystems.

Zur Aufnahme der Fettproben dienen die von *Riemenschneider, Turer* und *Speck* (1943) entwickelten, ganz aus Glas hergestellten Belüftungsröhren (Abb. 6).

Abb. 6
Belüftungsröhre
Aus *Riemenschneider, Turer* und *Speck* (1943)
(A) Schaumbrecher

Heizbad

Das Bad besteht aus einem runden Emailtopf (\varnothing 22 cm, Höhe 20 cm) und ist mit einer dicken Filzschicht isoliert. Auf einer Bakelitplatte, die mit 3 Schrauben auf dem Topf zentriert ist, sind die Haltevorrichtungen für die Belüftungsröhren, sowie die Heiz- und Regulierelemente befestigt.

Als Heizbadflüssigkeit hat sich weisses Paraffinöl bewährt. Ein starker Rührmotor versetzt das Paraffinöl mit einem Flügelrührer in rasche Zirkulation und gewährleistet überall eine gleiche Badtemperatur.

Das Heizelement zum Aufrechterhalten der Betriebstemperatur arbeitet beinahe trägheitslos. Es ist eine 100-Watt-Heizspirale, die, um einen Glaskörper gewickelt, ohne Isolierung in das Paraffinöl taucht. Die elektrischen Zuleitungen sind im Innern des Glaskörpers isoliert geführt. Die Schaltung des Heizkörpers erfolgt durch ein Kontakthermometer (Bereich 80–120°, Einteilung in $\frac{1}{5}$ Grade, Hediger AG, Basel) über ein elektronisch gesteuertes Relais (Typ Sch. 3617, Gfeller AG, Bern-Bümpliz). Bei einer Betriebstemperatur von 100° schwankt die Temperatur des Ölbad um ca. 0,08° (Abb. 7).

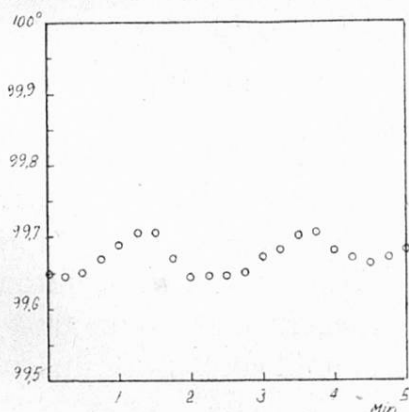
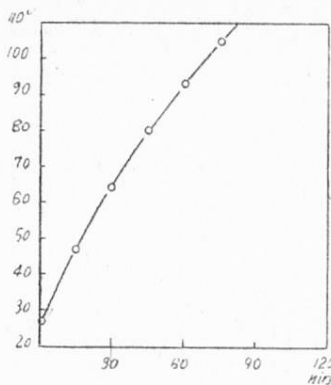


Abb. 7
Temperaturgang des Heizbades bei einer Betriebstemperatur von 100°



Zur raschen Aufheizung ist das Ölbad mit einer 200-Watt-Zusatzheizung versehen. Dieser Heizkörper wird durch einen einfachen, verstellbaren Thermostaten (Fenwal-Thermostate, Bachofen, Zürich) abgeschaltet, sobald die Badtemperatur bis auf ca. 2—3° unterhalb der Betriebstemperatur gestiegen ist. Abb. 8 zeigt die Anheizkurve.

Abb. 8

Anheizkurve des Heizbades

C. Prüfung auf Antioxydantien

Die Methode ist ausserordentlich einfach und gibt überall dort gute Resultate, wo sich wirklich ein Bedarf nach AO begründen lässt, vor allem bei Fetten mit naturbedingter kleiner Haltbarkeit.

Für jede Fettart lässt sich die maximale Haltbarkeit (Stabilität, siehe unter A) des reinen Produktes — sie geht aus einer Serienuntersuchung in Form einer Kennzahl hervor — festlegen. Fette, die dann bei der Prüfung eine erhöhte Haltbarkeit aufweisen, sind als mit AO versetzt zu betrachten.

Bei den vorliegenden Untersuchungen, mit welchen eine genaue Überprüfung des Swift-Testes unter verschiedenen Bedingungen bezweckt wurde, wählten wir sozusagen als Modellsubstanzen je ein charakteristisches Fettprodukt tierischer und pflanzlicher Art: Schweineschmalz und Erdnussöl.

I. Prüfung auf Antioxydantien unter Standardbedingungen des Swift-Testes

(97,7°, 2,33 ml Luft/sec)

Die Fachliteratur ist ausserordentlich reich an Angaben über derartige Messungen und gestattet es, die Möglichkeiten und Grenzen einer Prüfung, wie wir sie anstreben, zu überblicken. In diesem Sinne stützen wir uns auf die Publikation von Moore und Bickford (1952), die 14 AO auf ihre Wirkung in Speisefetten untersucht haben. Die Messungen beziehen sich auf Konzentrationen von 0,01, 0,05 und 0,1 % in Baumwollsaatöl, gehärtetem Baumwollsaatöl und in Schmalz.

In den Tabellen 1 und 2 sowie in den Abb. 9 und 10 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1

aus Moore und Bickford (1952)

Comparison of Antioxidant Activities of Various Inhibitors in Cottonseed Oil and in Hydrogenated Cottonseed Oil ¹						
Antioxidant	Cottonseed oil ²			Hydrogenated cottonseed oil ^{2,3}		
	0,01 %	0,05 %	0,10 %	0,01 %	0,05 %	0,10 %
Control ⁴)	9,1	9,1	9,1	121	121	121
α -Tocopherol	7,6	7,1	6,3	107	102	92
γ -Tocopherol	9,0	8,3	6,8	135	161	177
Lecithin	10,6	11,3	12,1	172	186	181
α -Conidendrol	10,1	13,0	20,9	153	270	412
β -Conidendrol	11,4	17,5	25,6	174	347	453
Norconidendrin	14,1	22,1	32,5	152	244	388
Nordihydroguaiaretic acid	10,0	18,7	25,8	120	258	393
Gum guaiac	6,6	8,5	9,3	100	124	152
Hydroquinone	9,3	35,0	49,0	128	273	392
Sesamol	8,8	15,5	17,2	98	156	194
Propyl gallate	15,8	54,9	79,5	172	495	614
Butylated hydroxyanisole	6,6	7,3	7,3	108	158	172
Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol	9,4	14,6	18,0	118	172	184

¹ The relative antioxidant activity is expressed as the number of hours required by the stabilized substrate to acquire a peroxide content of 100 milliequivalents per kilogram during aeration at 97.7° C. with an air flow of 2.33 ml./sec.
² Substrates and percentages of antioxidants incorporated therein.
³ Iodine value of hydrogenated oil was 61.4 as determined by the Wijs method using a 30-minute reaction time.
⁴ Substrate without added antioxidant.

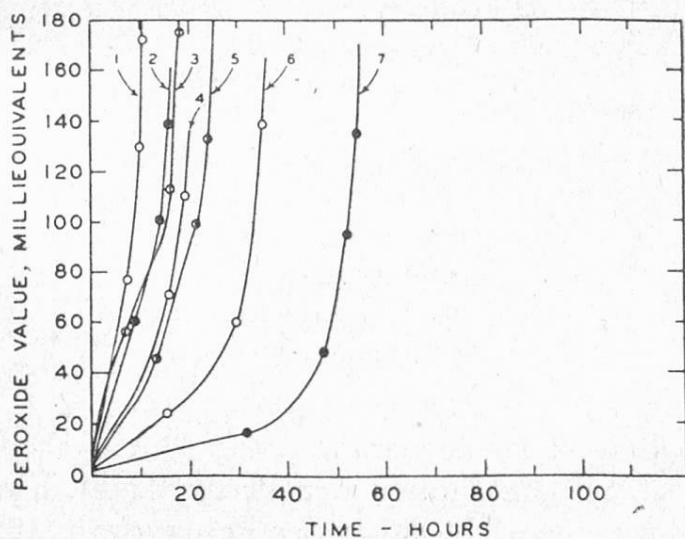


Abb. 9

aus Moore und Bickford (1952)
 Cottonseed oil containing 0,05 % antioxidant

- (1) control
- (2) di-*tert*-butyl-*p*-cresol
- (3) sesamol
- (4) nordihydroguaiaretic acid
- (5) norconidendrin
- (6) hydroquinone
- (7) propyl gallate

Tabelle 2
aus Moore und Bickford (1952)

Comparison of the Antioxidant Activities of Various Inhibitors in Lard						
Antioxidant ¹	AOM hours ²					
	At 20 Me./kg.			At 100 Me./kg.		
	0,01 %	0,05 %	0,10 %	0,01 %	0,05 %	0,10 %
Control ³)	4,1	4,1	4,1	5,0	5,0	5,0
α -Tocopherol	17,0	11,3	5,4	18,5	25,5	26,0
γ -Tocopherol	19,3	18,0	11,3	30,0	49,5	47,5
Lecithin	4,8	5,9	7,0	5,5	6,0	8,0
α -Conidendrol	25,5	43,2	43,7	33,1	99,0	136,0
β -Conidendrol	32,5	53,0	51,5	44,0	110,0	146,0
Norconidendrin	25,8	50,0	48,8	31,0	103,0	141,0
Nordihydroguaiaretic acid	50,0	42,0	35,0	62,5	116,0	151,0
Gum guaiac	3,4	9,0	12,3	4,5	16,0	23,8
Hydroquinone	65,0	122,0	148,0	70,0	131,0	145,0
Sesamol	30,8	65,0	74,5	38,5	83,0	103,0
Propyl gallate	43,8	90,0	88,0	47,5	160,0	196,0
Butylated hydroxyanisole	19,3	20,4	21,4	31,0	56,0	68,0
Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol	22,7	50,0	68,0	26,5	50,0	79,0

¹ Antioxidant expressed as percentage incorporated in substrate.
² Number of hours required by the substrate to accumulate stated milliequivalents of peroxide per kilogram during aeration at 97.7° C. with an air flow of 2,33 ml./sec.
³ Contains no added antioxidant.

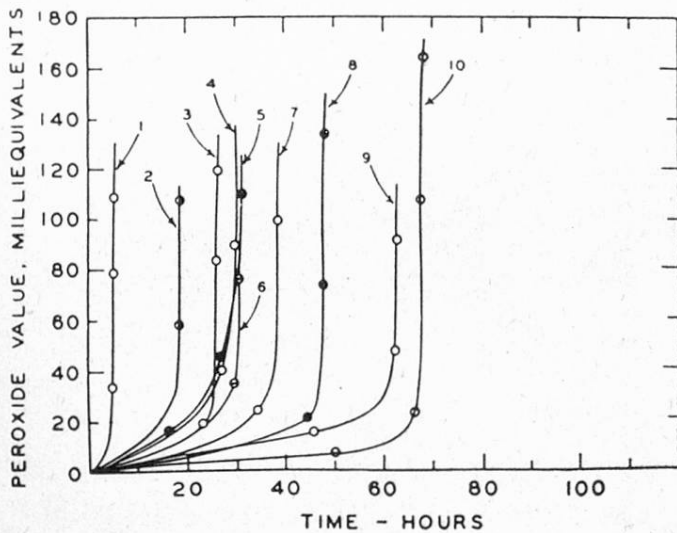


Abb. 10
aus Moore und Bickford (1952)
Lard containing 0,01 % antioxidant

- (1) control
- (2) α -tocopherol
- (3) di-*tert*-butyl-*p*-cresol
- (4) γ -tocopherol
- (5) butylated hydroxyanisole
- (6) norconidendrin
- (7) sesamol
- (8) propyl gallate
- (9) nordihydroguaiaretic acid
- (10) hydroquinone

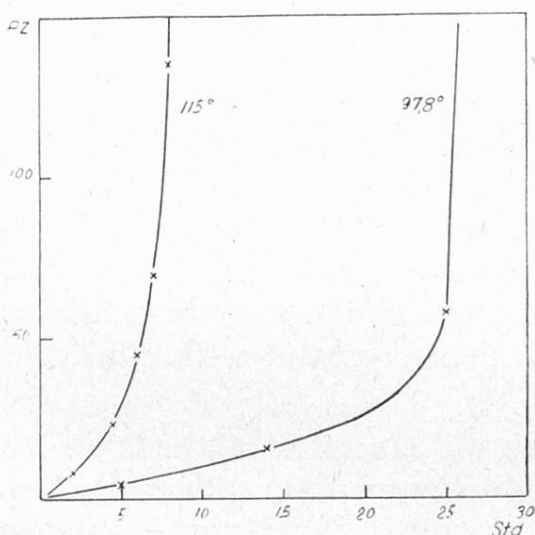
Zum bessern Verständnis der Tabellen sei noch erwähnt, dass die Einheit Milliäquivalent/kg Fett halb so gross ist wie die Einheit der Peroxydzahl. Ein Peroxydgehalt von 100 Milliäquivalent/kg entspricht daher der Peroxydzahl 50.

Ohne die Testwerte für hydrierte Produkte zu berücksichtigen, muss die Prüfzeit als zu lange beurteilt werden. Baumwollsaatöl besitzt eine Stabilität von 9 Stunden, währenddem wir für Erdnussöl eine solche von ca. 25 Stunden gemessen haben.

Aus der Abb. 9 und der Tabelle 1 geht deutlich die geringe Wirksamkeit von AO in Baumwollsaatöl hervor. Zusätze von 0,01 % sind mit Ausnahme von Propylgallat unwirksam, während in Schmalz dieselbe Konzentration wirkungsvolle Schutzeffekte beobachten lässt. Ähnlich wie Baumwollsaatöl verhält sich die Mehrzahl der vegetabilischen Öle.

II. Teste bei 115°, Durchleiten von 2,33 ml Sauerstoff/sec

1. Erhöhen der Reaktionstemperatur von 97,7° auf 115°



Nach *Mehlenbacher* (1942) ist 115° die obere Grenztemperatur, bei der die erhaltenen Testwerte in guter Korrelation zu den unter Standardbedingungen gefundenen stehen.

Die von diesem Autor angegebene Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 3,7-fache liess sich bestätigen, wie aus der Abb. 11 am Beispiel von Erdnussöl zu ersehen ist.

Abb. 11

Erdnussöl

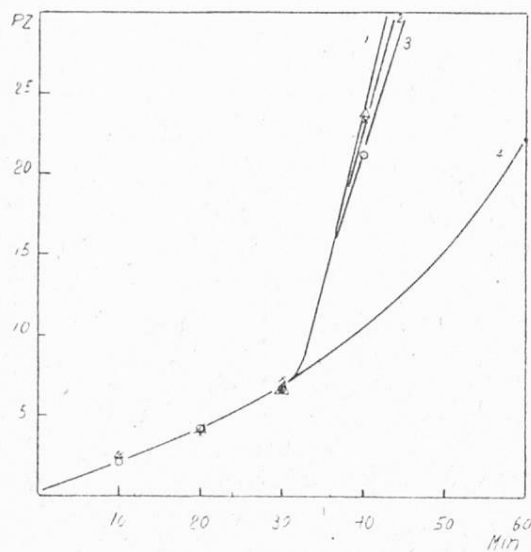
Stabilitätsteste bei 97,8 und 115°, 2,33 ml Luft/sec

2. Durchleiten von Sauerstoff bei 115°

Die Geschwindigkeit der Peroxydbildung während der Induktionsperiode wird unter sonst gleichen Voraussetzungen von der Zahl der aktivierten Molekeln bestimmt. Unter unseren Versuchsbedingungen also durch die Temperatur.

Der Sauerstoffverbrauch während der Induktionsperiode ist ausserordentlich klein, so dass beim Durchleiten von Luft schon eine kleine Strömungsgeschwindigkeit genügt, um die dem Partialdruck des Sauerstoffs entsprechende Konzentration im Öl aufrecht zu erhalten. Ein Durchleiten von mehr Luft kann sich nicht auswirken, infolgedessen scheint die Dauer der Induktionsperiode äusserst wenig von der Stromstärke beeinflusst zu werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit nach Ablauf der Induktionsperiode hängt dagegen von der Menge der durchgeleiteten Luft ab.

Es liess sich nicht voraussagen, wie sich das Verwenden von reinem Sauerstoff auf die Induktionsperiode auswirken würde.



In der Abb. 12 sind für Schmalz die Peroxydkurven, wie sie beim Durchleiten steigender Mengen Sauerstoff erhalten werden, im Vergleich mit der normalen Testkurve bei 115° dargestellt.

Abb. 12

Schweineschmalz

Stabilitätsteste mit Sauerstoff und Luft bei 115°

- (1) 1,2 ml O₂/sec
- (2) 3,1 ml O₂/sec
- (3) 4,06 ml O₂/sec
- (4) 2,33 ml Luft/sec

Die Peroxydzunahme in der Induktionsperiode scheint bei Verwendung von Sauerstoff und Luft gleich zu verlaufen. Die raschere Oxydation mit Sauerstoff setzt erst dort ein, wo die Peroxydkurve auch bei Verwendung von Luft nicht mehr linear verläuft, also beim Übergang zur aktiven Oxydation oder beim Auftreten von Sekundärreaktionen. In diesem Stadium kann sich die mehrfach höhere Sauerstoffkonzentration auswirken. Der Übergang Induktionsperiode — aktive Oxydation — erfolgt ausserordentlich rasch. Dementsprechend wirkt auch das Kurvenbild charakteristischer.

Wie der Abb. 12 weiter zu entnehmen ist, kann die Sauerstoffzufuhr in weiten Grenzen variiert werden, ohne die Dauer der Induktionsperiode zu beeinflussen. Erst später lässt sich ein Einfluss feststellen, wobei als Erklärung dieselben Gründe anzuführen sind wie oben für Luft.

Neben einer Abkürzung der Testzeit, die sich beim Anwenden von Sauerstoff anstelle von Luft ergibt, scheint uns auch die Beurteilung des Kurvenbildes zu Kontrollzwecken leichter zu sein. Die Unterschiede sind besonders deutlich bei Testen mit Substraten, welche AO enthalten.

In den Abb. 13 und 14 sind vergleichende Teste an Schweineschmalz und Erdnussöl dargestellt.

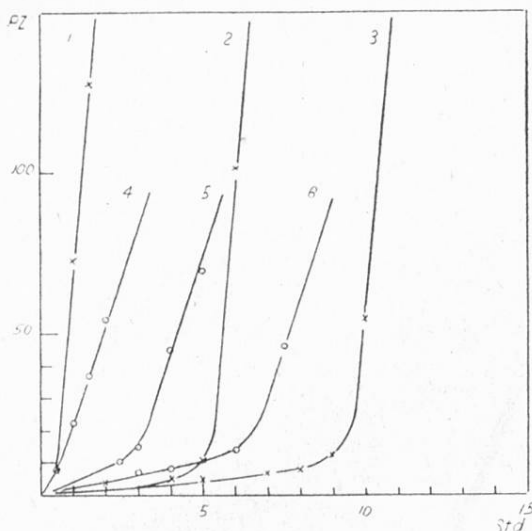


Abb. 13

Schweineschmalz mit Antioxydantien
Vergleichende Teste mit Luft und Sauerstoff
bei 115°

- (1) Schmalz rein, 2,33 ml O₂/sec
- (2) Schmalz mit 0,005 % PG, 2,33 ml O₂/sec
- (3) Schmalz mit 0,01 % PG, 2,33 ml O₂/sec
- (4) Schmalz rein, 2,33 ml Luft/sec
- (5) Schmalz mit 0,005 % PG, 2,33 ml Luft/sec
- (6) Schmalz mit 0,01 % PG, 2,33 ml Luft/sec

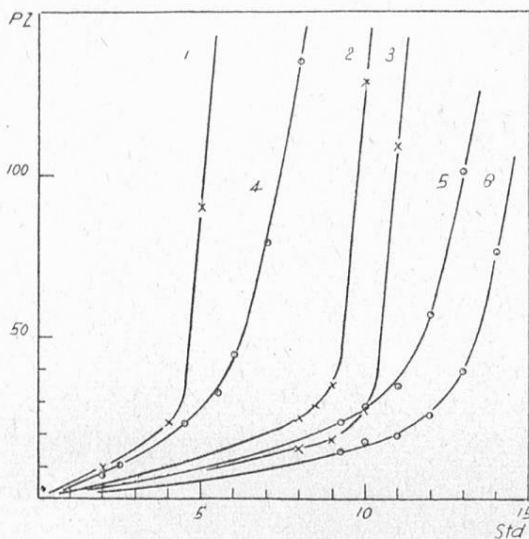


Abb. 14

Erdnussöl mit Antioxydantien
Vergleichende Teste mit Luft und Sauerstoff
bei 115°

- (1) Erdnussöl rein, 2,33 ml O₂/sec
- (2) Erdnussöl mit 0,01 % NDGA, 2,33 ml O₂/sec
- (3) Erdnussöl mit 0,01 % PG, 2,33 ml O₂/sec
- (4) Erdnussöl rein, 2,33 ml Luft/sec
- (5) Erdnussöl mit 0,01 % NDGA, 2,33 ml Luft/sec
- (6) Erdnussöl mit 0,01 % PG, 2,33 ml Luft/sec

3. Durchführung der Kontrolle auf Antioxydantien

Am Beispiel von Schmalz und Erdnussöl sei dargelegt, wie sich in der Praxis eine Prüfung auf AO durchführen lässt. Die Konzentration der AO ist innerhalb der üblicherweise gestatteten Höchstgrenzen gewählt, um gleichzeitig Anhaltspunkte über die Empfindlichkeit der Methode zu erhalten.

Zunächst wird die obere Grenze der Stabilität, wie sie für reines Schmalz und reines Erdnussöl zu erwarten ist, bestimmt. Wir untersuchten dazu je drei der käuflichen Produkte.

Bei einer Temperatur von 115° und Durchleiten von 2,33 ml Sauerstoff/sec bezeichnen wir, einheitlich für Fette und Öle, als Stabilität die Testzeit in Stunden bis zum Erreichen von Peroxyzahl 50.

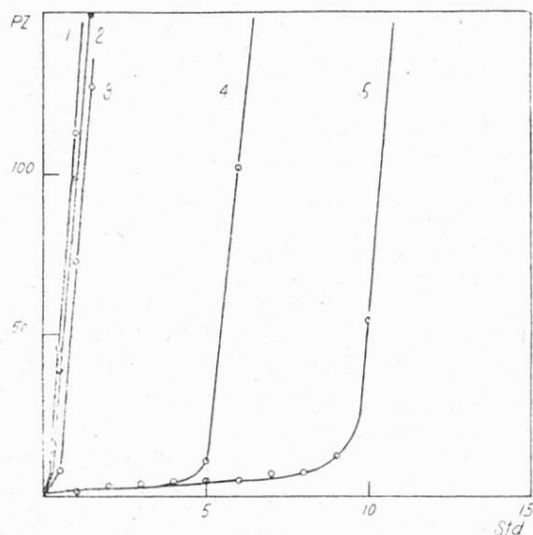


Abb. 15

Kontrolle von Schweineschmalz auf Antioxydantien
115°, 2,33 ml Sauerstoff/sec

- (1) Schmalz Ry
- (2) Schmalz Ru
- (3) Schmalz B
- (4) Schmalz B mit 0,005 % Propylgallat
- (5) Schmalz B mit 0,01 % Propylgallat

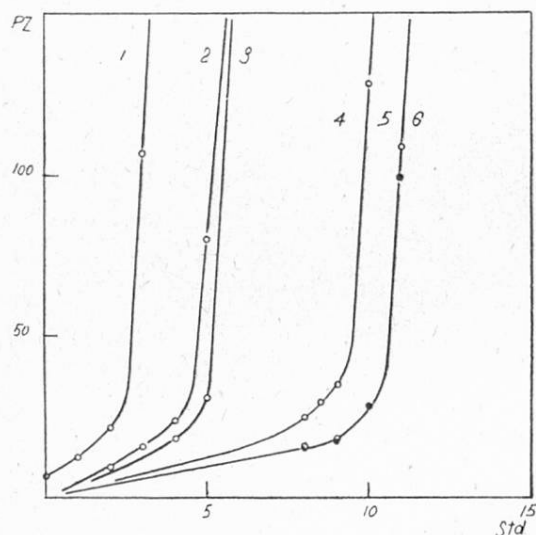


Abb. 16

Kontrolle von Erdnussöl auf Antioxydantien
115°, 2,33 ml Sauerstoff/sec

- (1) Erdnussöl M
- (2) Erdnussöl A
- (3) Erdnussöl S
- (4) Erdnussöl A mit 0,01 % NDGA
- (5) Erdnussöl A mit 0,01 % PG
- (6) Erdnussöl A mit 0,01 % OG (Oktylgallat)

Schmalz besitzt eine maximale Stabilität von 1 Stunde, während Erdnussöl eine solche von 6 Stunden aufweist.

Schmalz und Erdnussöl mit grösserer Stabilität sind daher als mit AO versetzt zu betrachten. Wie aus den Abb. 15 und 16 hervorgeht, sind alle stabilisierten Produkte als solche zu erkennen.

Bei Kenntnis der Grenzzahlen für die natürlich bedingte Stabilität eines Fettes ist eine Prüfung auf AO überaus einfach durchzuführen. Es genügt beispielsweise zur Kontrolle von Schmalz, im Testversuch nach 2 Stunden, die Peroxydzahl zu bestimmen. Ist die Peroxydzahl kleiner als 50, enthält das Schmalz ein Antioxydans.

Entsprechend muss bei Erdnussöl auf einen Zusatz eines AO geschlossen werden, wenn die Peroxydzahl nach 6 Stunden kleiner als 50 ist.

III. Diskussion der Ergebnisse

Im Testversuch erhöhen allgemein Antioxydantien die Stabilität eines Substrates und gestatten dadurch, unter gewissen Einschränkungen, solche Zusätze zu erkennen. Dies trifft insbesondere für die heute bekannten AO zu, da dieselben auf Grund derartiger Testversuche entwickelt wurden.

Aber ebenso wie Stoffe bekannt sind, die im normalen Lagerungsversuch keine antioxydative Schutzwirkung aufweisen, bei der erhöhten Temperatur des Stabilitätstestes dagegen hochaktiv werden, sei es zufolge Veränderung ihrer Eigenschaften oder Struktur, ist es nicht von der Hand zu weisen, dass es AO gibt, welche bei der Testtemperatur ihre Wirksamkeit verlieren.

Beimischungen dieser Art liessen sich mit dem hier vorgeschlagenen Prüfungsverfahren nicht erfassen. Sie sind jedoch mit derselben Apparatur durch Messen der Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit nachweisbar.

Die Interpretation von Stabilitätsmessungen gestattet auch sonst nicht, in allen Fällen eindeutige Aussagen über die Gegenwart von AO zu machen.

Jede Fettart besitzt zufolge endogener wie exogener Faktoren in ihrer Stabilität einen gewissen Schwankungsbereich, der theoretisch von Null bis zu dem artspezifisch gemessenen Maximum ansteigen kann. Ein Zusatz von AO ist immer dann erkennbar, wenn dieses Maximum, das durch Serienuntersuchung in Form einer Kennzahl festgelegt wird, überschritten ist. Mit andern Worten, ein Stabilitätsausgleich, der nur bis zur Grenze der Haltbarkeit des besten natürlichen Materials getrieben ist, wird nicht erkannt.

Bei wenig haltbaren Produkten, dort also, wo die Verwendung von AO wirklich einem Bedürfnis entspricht, wie z.B. bei den tierischen Fetten, beträgt die damit erreichbare Haltbarkeit ein Mehrfaches von der, wie sie das beste reine Fett aufweist. AO sind in dieser Gruppe mit Hilfe des AOM-Testes mit grösster Wahrscheinlichkeit nachzuweisen.

Problematischer ist der Test zur Beurteilung von Produkten mit grosser natürlicher Haltbarkeit, wie es z.B. die vegetabilischen Öle sind.

Die Anwendung von AO dürfte voraussichtlich hier nicht erfolgen, um die bei sorgfältiger Herstellung grosse Stabilität noch weiter zu erhöhen, sondern um minderwertige, schlecht behandelte Öle in Bezug auf ihre Stabilität den Spitzenprodukten gleichzustellen. Solche Zusätze sind mit dem Stabilitätstest nicht erfassbar.

Für die Lebensmittelkontrolle ist es weiter von Interesse, wie sich Fette, bei denen der Verderbnisprozess bereits eingetreten ist, bei einem nachträglichen Zusatz von AO verhalten und erkennen lassen. Aus einem orientierenden Versuch (Abb. 17) ist zu schliessen, dass sich auch in diesem Stadium der Weiterverderb durch hohe Dosen von AO verhindern, nicht aber der Peroxydgehalt herabsetzen lässt. Die leichte Abnahme der Peroxydzahl ist auf thermische Zersetzung der Peroxyde zurückzuführen.

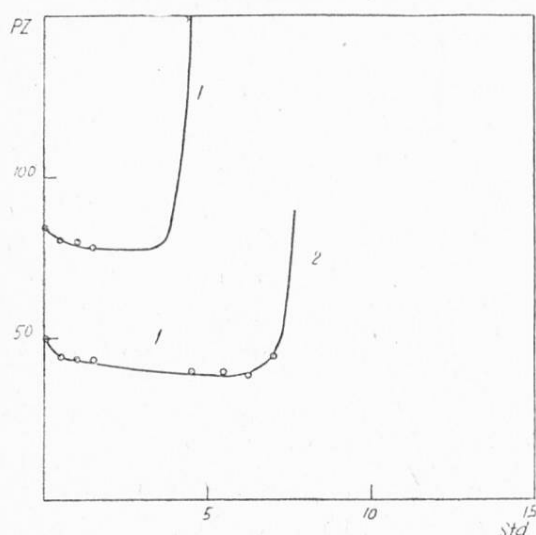


Abb. 17

Zusatz von 0,1 % Propylgallat zu anoxydiertem Schweineschmalz
Test bei 115°, 2,33 ml Sauerstoff/sec

- (1) Schmalz mit PZ 84,5
(2) Schmalz mit PZ 49,9

Bei lange gelagerten Fetten mit AO kann die gemessene Stabilität sehr wohl kleiner als die des frischen unstabilierten Fettes sein.

Die ursprüngliche Haltbarkeit des frischen, stabilisierten Fettes ergibt sich graphisch aus dem Anstieg der Peroxydzahl beim gelagerten Produkt. Dies in Verbindung mit der Beobachtung, dass allgemein bei Fetten mit AO die aktive Oxydation (Knick der Peroxydkurve) bei höheren Peroxydzahlen einsetzt (Abb. 9 und 10), sollte richtige Schlüsse über das Vorhandensein von AO gestatten.

Der zeitliche Aufwand des Testes bei 115° und Verwendung von Sauerstoff lässt sich auf ein annehmbares Mass reduzieren. Eine weitere Kürzung der Testzeit ist unseres Erachtens nicht möglich. Es darf aber nicht ausser acht gelassen werden, dass sich ähnliche Kontrollen (*Wurziger* und *Lindemann* [1953]) mit schnelleren Testen, z.B. der von *Purr* (1953) ausführlich beschriebenen Papierblattmethode durchführen lassen.

Experimentelles

I. Testfette

Reine Fette und Öle:

Schmalz, Metzgerei Be, Bern	Erdnussöl M II. Qualität zu Fr. 2.25
Schmalz, Metzgerei Ry, Bern	Erdnussöl A zu Fr. 3.50/Liter
Schmalz, Metzgerei Ru, Bern	Erdnussöl S zu Fr. 3.50/Liter

Fette und Öle mit Antioxydantien: Als Substrat kommen einheitlich «Schmalz B» und «Erdnussöl A» zur Anwendung.

Die Antioxydantien sind handelsübliche Produkte. Sie werden den Fetten in Form einer alkoholischen Lösung in der Belüftungsröhre einverleibt. Die Konzentration dieser Lösung ist so gewählt, dass Zusätze von 0,5—1 ml Lösung notwendig sind.

II. Bestimmung der Peroxydzahl

Definition: Die Peroxydzahl (PZ) gibt die Anzahl ml einer 0,002n-Natriumthiosulfatlösung an, die beim Titrieren des durch den Peroxydsauerstoff von 1 g Fett aus Kaliumjodid freigesetzten Jods verbraucht werden.

Reagenzien:

Fettlösemittel nach Wheeler (1932). Mischung von Eisessig p.a. und Chloroform p.a. im Verhältnis 3 : 2 (Volumenteile).

Gesättigte Lösung von Kaliumjodid p.a. in Wasser.

0,01n-Natriumthiosulfatlösung.

1% Stärkelösung.

Arbeitsweise: Die Ausführung der Bestimmung erfolgt nach der Methode von Wheeler (1932) in der Modifikation von Riemenschneider, Turer und Speck (1943).

Abgewogene Fettproben von ca. 0,2 g werden in 20 ml Fettlösemittel aufgelöst und 1 ml gesättigte Kaliumjodidlösung zugefügt. Umschwenken. Exakt eine Minute nach Zufügen des Kaliumjodides (Messen mit der Stoppuhr) werden 100 ml destilliertes Wasser beigefügt und das freigesetzte Jod unter Verwendung von 2 ml Stärkelösung als Indikator titriert. Die Bestimmungen müssen bei diffusem Tageslicht durchgeführt werden. Der Blankwert der Reagenzien ist Null.

Das Abwägen der Fettproben in die 200-ml-Erlenmeyerkolben, wie sie zur Peroxydbestimmung Verwendung finden, ist umständlich. Zu diesem Zwecke haben sich in der Tara ausgeglichene Glasschälchen Ø 15×10 mm vorzüglich bewährt. Die Schälchen mit den Proben lässt man in den schräg gehaltenen Kolben gleiten und löst durch Umschwenken. Erstarrte Fettproben sind vor dem Lösen zu schmelzen. Dies geschieht am einfachsten durch kurzes Aufstellen der Schälchen auf eine saubere, erwärmte Glasplatte.

Das lästige Abpipettieren der Eisessig-Chloroformmischung ist mit einem Säureautomaten nach Gerber, wie er zur Milchuntersuchung Verwendung findet, elegant zu umgehen.

$$\text{Berechnung: Peroxydzahl (PZ)} = \frac{\text{ml 0,01n-Thiosulfat} \cdot 5}{\text{Einwaage in Gramm}}$$

III. Durchführung der Teste

Die Belüftungsröhren mit je 20 g Fett werden zunächst bei abgestellter Gaszufuhr auf die Testtemperatur gebracht. Sobald dies erreicht ist, wird die Gaszufuhr geöffnet und in regelmässigen Intervallen mit kleinen Proben die Peroxydzahl bestimmt.

Die Probeentnahme ist einfach und rasch. Die Gaszufuhr wird mit einem speziell hierzu montierten Hahn (10, Abb. 2) abgestellt. Das Einleitungsstück der Belüftungsröhre ist nun wie eine Pipette mit Gummiheber zu gebrauchen. Eine Probeentnahme dauert ca. 20 Sekunden.

Wesentliche Bedeutung für das Erzielen reproduzierbarer Ergebnisse kommt der Reinigung der Belüftungsröhren zu. Vergleiche hierzu den Report of the Committee on Analysis of Commercial Fats and Oils (1945) sowie *Fore, Moore* und *Bickford* (1951) und *Purr* (1953).

Die Belüftungsröhren werden mit Aceton sorgfältig von den anhaftenden Fettresten befreit und mehrere Stunden in ein heisses Bad mit synthetischem Waschmittel gelegt. Nach peinlich genauer Reinigung mit der Bürste werden die Teströhren mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei 110° getrocknet.

Zusammenfassung

Der Swift-Stabilitätstest wird eingehend diskutiert und der Bau einer Testapparatur beschrieben.

Anhand von Erdnussöl und Schmalz, denen verschiedene Antioxydantien zugesetzt sind, wird die Möglichkeit untersucht, die letzteren mit dem Swift-Test nachzuweisen.

In Abweichung von den Standardbedingungen ist es vorteilhaft, die Kontrolle auf Antioxydantien bei 115° und einer Begasung mit 2,33 ml Sauerstoff/sec auszuführen.

Résumé

L'essai de stabilité de Swift est discuté en détail et la construction d'un appareil approprié est décrite.

On a ajouté des antioxydants à de l'huile d'arachides et à du lard et on a examiné s'il était possible de déceler cette addition au moyen de l'essai de Swift.

A la différence des conditions expérimentales en usage il a été trouvé avantageux de faire le contrôle de l'action antioxydante à la température de 115° C et en présence d'un courant de 2,33 ml d'oxygène par seconde.

Summary

Discussion of the Swift stability test and description of a suitable apparatus for this test.

Antioxidants have been added to arachis oil and lard, and the possibility of detecting this addition by using the Swift test has been examined.

It has been found advantageous to work at 115° C and with 2,33 ml of oxygen per second for the control of the antioxidative action; these conditions differ from the standard ones.

Literatur

- Chirgwin*: Oil and Soap **22**, 254 (1945).
Fore Moore und Bickford: J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 73 (1951).
Freyer: Oil and Soap **12**, 139 (1935), zit. Oil and Soap **19**, 137 (1942).
Hubata: Oil and Soap **18**, 37 (1941).
Kilgore und Wheeler: Oil and Soap **12**, 178 (1935).
King, Roschen und Irwin: Oil and Soap **10**, 105 (1933).
Mehlenbacher: Oil and Soap **19**, 137 (1942).
Moore und Bickford: J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 1 (1952).
Nagy, Beadle und Kraybill: Oil and Soap **22**, 123 (1945).
Purr: Fette und Seifen **55**, 239 (1953).
Report of the Committee on Analysis of Commercial, Fats and Oils: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 336 (1945).
Riemenschneider, Turer und Speck: Oil and Soap **20**, 169 (1943).
Stebnitz und Sommer: Oil and Soap **12**, 201 (1935).
Wenger: Anal. chim. acta **11**, 229 (1954).
Wheeler: Oil and Soap **9**, 89 (1932).
Wurziger und Lindemann: Fette und Seifen **55**, 190 (1953).

Antioxydantien in Fetten und Ölen

Dritter Teil

Einfache Nachweismethoden für Antioxydantien

Von *F. Wenger*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Rasche Nachweismethoden für Antioxydantien (AO) besitzen einige Bedeutung, da heute noch für alle Lebensmittel ein Verbot ihres Zusatzes besteht. Auch bei der voraussichtlich partiellen Zulassung dieser Stoffe dürften immer nur einzelne AO für bestimmte Produkte bewilligt werden, für andere aber verboten bleiben. Für die Lebensmittelkontrolle ist es deshalb erstrebenswert:

1. eine möglichst einfache, wenig spezifische Reaktion zu besitzen, die auf zahlreiche AO anspricht,
2. spezifische Reaktionen auf einzelne AO oder Gruppen von AO zu kennen, die eine Unterscheidung derselben gestatten.

Einfache Nachweise für AO sind wenig bekannt. Die qualitative Prüfung nach *Mahon und Chapman* (1951) — das Verfahren ist in einer später erscheinenden Mitteilung diskutiert — wird vielfach als zu kompliziert befunden und raschere, aber weniger zuverlässige Verfahren bevorzugt. So verwenden *Wurziger und Lindemann* (1953) die Silbernitratreaktion (*Keller* [1952]) als Vorprobe hinsichtlich der Anwesenheit von AO. Die Silbernitratprobe nach *Keller* — 2 g