

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 62 (1971)

Heft: 2

Artikel: Fettsäurenverteilung sowie Milchfett- und Kokosfettbestimmung in Fetten, Oelen und fetthaltigen Lebensmitteln : Gehaltsbestimmung mit Hilfe chemischer Kennzahlen und der Gaschromatographie

Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983576>

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>

Fettsäurenverteilung sowie Milchfett- und Kokosfettbestimmung in Fetten, Ölen und fetthaltigen Lebensmitteln

Gehaltsbestimmung mit Hilfe chemischer Kennzahlen und der Gaschromatographie

H. Hadorn und K. Zürcher

aus dem Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

Zur Berechnung des Milchfett- und des Kokosfett-Gehaltes in Lebensmitteln wurden im Laufe der Jahre verschiedene charakteristische Kennzahlen ausgearbeitet. Erst in neuerer Zeit sind auch gaschromatographische Methoden herangezogen worden. Milchfett enthält im Mittel 3,7 % Buttersäure. Diese für Milchfett spezifische Fettsäure kommt in keinem anderen für die menschliche Ernährung verwendeten Fett vor.

Zur Berechnung des Milchfett-Gehaltes muß man entweder den Buttersäure-Gehalt des Fettgemisches möglichst genau bestimmen, oder eine Kennzahl ermitteln, welche mit dem Buttersäure-Gehalt proportional ansteigt.

Vor der Einführung der Gaschromatographie war es nicht möglich, die verschiedenen Fettsäuren sauber voneinander zu trennen. Die einzelnen Fettkennzahlen, wie beispielsweise die Reichert-Meißl-Zahl oder die Buttersäure-Zahl erfaßten nur Fraktionen bestimmter Fettsäuren mit ähnlichen Eigenschaften, etwa kurzkettige, mit Wasserdampf flüchtige wasserlösliche Fettsäuren oder Fettsäuren, deren Metallseifen wasserlöslich sind. Zur Bestimmung des Milchfettes wurden verschiedene Kennzahlen ausgearbeitet. Von den älteren Kennzahlen zu erwähnen sind die Reichert-Meißl-Zahl und die Polenske-Zahl (1, 2), die Reichert-Meißl-Zahl in Kombination mit der Verseifungszahl (3), die Kirschner-Zahl (4) (Silberzahl), die Kupfer-Zahl (5), sowie A- und B-Zahl (6, 7, 8). Gut bewährt hat sich die von *Großfeld* eingeführte Buttersäurezahl, bzw. die Halbmikro-Buttersäure-Zahl. Alle oben erwähnten Kennzahlen beruhen im Prinzip auf dem Gehalt des Milchfettes an niederen Fettsäuren, wobei meistens vorwiegend Buttersäure und Capronsäure, allerdings bei weitem nicht quantitativ erfaßt wurden. *Großfeld* und *Battay* (9) haben gezeigt, daß bei der Bestimmung der Buttersäurezahl im Mittel 84 % der Buttersäure und nur 29,6 % der Capronsäure erfaßt werden.

Kokosfett und Palmkernfett zeichnen sich durch auffallend hohe Gehalte an Laurinsäure aus (45—50 %). Zur Berechnung des Kokosfett-Gehaltes von Fettmischungen wurden ebenfalls verschiedene Kennzahlen herangezogen, welche vorwiegend Fettsäuren mittlerer Kettenlänge, zur Hauptsache Capryl-, Caprin- und Laurinsäure erfassen. Es sind dies die Polenske-Zahl (wenig zuverlässig), die Caprylsäurezahl (10), die A-Zahl und die Gesamtzahl, bzw. die Restzahl.

Die aus den erwähnten Kennzahlen berechneten Butter- und Kokosfett-Gehalte sind z. T. mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, weil einerseits jede dieser Kennzahlen nur bestimmte Anteile niederer Fettsäuren erfaßt und andererseits

alle Kennzahlen recht beträchtlichen natürlichen Schwankungen unterworfen sind. In reinem Milchfett verschiedener Provenienz schwankt beispielsweise die Halb-mikro-Buttersäure-Zahl zwischen 17 und 23. Erst die Gaschromatographie erlaubt eine saubere Trennung der einzelnen Fettsäuren.

Wir haben uns im Laufe der letzten Jahre eingehend mit der gaschromatographischen Bestimmung der einzelnen Fettsäuren in Fetten befaßt. Die Methoden zur Umesterung der Fette und der gaschromatographischen Trennung der Methyl-ester wurden mehrfach verbessert und modifiziert (11). Schließlich ist es uns gelungen, in einem Arbeitsgang sämtliche Fettsäuren von C_4 bis C_{24} sauber zu trennen (12, 13). Die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Buttersäure-Bestimmung wurden verbessert, so daß es auf Grund des gaschromatographisch ermittelten Buttersäure-Gehaltes möglich ist, den Butterfett-Gehalt einer Fettmischung zuverlässig zu berechnen. Im gleichen Arbeitsgang wird die Fettsäuren-Verteilung erhalten.

In dieser Arbeit wird über Versuche berichtet, die wir an butterhaltigen Kochfetten, Margarinen sowie Fetten aus Biskuits und Caramels durchgeführt haben. Die nach der gaschromatographischen Methode erhaltenen Milchfett- und Kokosfett-Gehalte werden mit den Werten verglichen, die aus den chemischen Kennzahlen (HBsZ, RZ) berechnet wurden. Am Schluß folgt die genaue Arbeitsvorschrift zur Umesterung der Fette, für die gaschromatographische Trennung der Fettsäuren und zur Berechnung des Butterfett-Gehaltes.

1. Prinzip und Vorteile der neuen gaschromatographischen Methode

Bei der quantitativen gaschromatographischen Bestimmung von Buttersäure und Capronsäure über ihre Methylester stößt man auf unerwartete Schwierigkeiten, weil sich die Methylester dieser Fettsäuren nur unvollständig vom Lösungsmittel und vor allem vom überschüssigen Methanol abtrennen lassen. Auf den meisten für die Trennung der Fettsäuren-methylester geeigneten Säulen (z. B. DEGS-Säule) bildet Methanol einen Peak mit starkem Tailing. Die Ester der Buttersäure und Capronsäure erscheinen als Aufsetzer auf dem langsam auslaufenden Methanol-Peak. Dadurch wird die genaue quantitative Auswertung der Gaschromatogramme erschwert. Für den Buttersäure-Gehalt mußte man sich bisher mit Näherungswerten begnügen. Zur Berechnung des Milchfett-Gehaltes sollte gerade die Buttersäure möglichst genau und zuverlässig bestimmt werden.

Bei unserer neuen Methode wird das Fettgemisch zunächst mit Methanol und Natriummethylat umgeestert. Um das überschüssige Methanol vollständig aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird letzteres zunächst mit einem sauren Ionenaustauscher geschüttelt. Dabei werden die Natrium-Ionen und der größte Teil des Methanols gebunden. Anschließend gibt man noch wasserfreies Calciumchlorid zu, welches die letzten Reste Methanol bindet. Die überstehende, klare Lösung wird in den Gaschromatographen eingespritzt. Man erhält Gaschromatogramme, in welchen das Lösungsmittel (Heptan) sauber vom Buttersäure-methylester abgetrennt ist. Der Methanol-Peak ist bei vorschriftsgemäßem Arbeiten praktisch verschwunden.

Für die genaue Berechnung der Buttersäure fügten wir zu der eingewogenen Fettprobe vor dem Umestern eine bekannte Menge Valeriansäure-methylester als inneren Standard zu. Im Gaschromatogramm erscheint dieser Peak zwischen demjenigen des Buttersäure- und dem des Capronsäure-methylesters (siehe Fig. 5). Aus den Peakflächen des inneren Standards und des Buttersäure-methylesters läßt sich mit Hilfe eines Korrekturfaktors, der mit einem Eichgemisch bestimmt wird, der Buttersäure-Gehalt sehr genau berechnen.

Um die Auswertung (Handauswertungsverfahren) zu erleichtern, arbeitet man bis zum vollständigen Erscheinen des Valeriansäure-methylester-Peaks isotherm. Erst jetzt wird ein Temperaturprogramm eingeschaltet, worauf alle übrigen Fettsäuren auf dem Gaschromatogramm erscheinen. Aus der Summe sämtlicher Peaks, jedoch ohne Buttersäure- und Valeriansäure, berechnet man die Verteilung der übrigen Fettsäuren. Auf diese Weise erhält man aus dem gleichen Gaschromatogramm den genauen Buttersäure-Gehalt und die Fettsäuren-Verteilung der untersuchten Probe.

Der Vorteil liegt darin, daß man in einem Arbeitsgang verschiedene wertvolle Informationen über die Fettzusammensetzung erhält.

- Aus dem Buttersäure-Gehalt läßt sich der Milchfett-Anteil recht genau berechnen.
- Anwesenheit von Kokosfett erkennt man an einem erhöhten Laurinsäure-Gehalt. Der Kokosfett-Anteil läßt sich näherungsweise berechnen.
- Ein erhöhter Palmitinsäure-Gehalt deutet auf Anwesenheit von Palmöl.
- Erucasäure beweist das Vorhandensein von Rapsöl.
- Die Oelsäure- und Linolsäure-Gehalte geben Anhaltspunkte über die Menge an Oelen aus der Oelsäure-Linolsäure-Gruppe.

2. Untersuchung verschiedener Lebensmittel

Aus verschiedenen Lebensmitteln haben wir zunächst das Gesamtfett isoliert. Aus Margarinen wurde es ausgeschmolzen, vom Wasser abgegossen und durch eine Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat filtriert. Aus Biskuits und Caramels haben wir das Gesamtfett nach der Säureaufschluß-Methode (14) isoliert und mit Petroläther extrahiert.

Die gaschromatographische Untersuchung des Gesamtfettes führten wir nach der am Schluß dieser Arbeit mitgeteilten Methodik durch. Die Halbmikro-Buttersäure-Zahl bestimmten wir nach der modifizierten Arbeitsvorschrift (15), welche in das neue Schweiz. Lebensmittelbuch aufgenommen worden ist, die Halbmikro-Gesamtzahl nach der von *Großfeld* angegebenen Vorschrift (17).

Zur Berechnung des Milchfett- und Kokosfett-Gehaltes aus den chemischen Kennzahlen und aus den gaschromatographisch ermittelten Werten, benutzten wir die nachstehenden Formeln:

a) Milchfett-Gehalt

Der nach unserer Methode gaschromatographisch bestimmte Buttersäure-Gehalt von reinem Butterfett beträgt im Mittel 3,7 %, berechnet als Buttersäure-

methylester in wasserfreiem Fett. Zur Berechnung des Butterfett-Gehaltes einer Fettmischung gilt folgende Formel:

$$\text{Butterfett im Gesamtfett in \%} = \frac{C_4 \cdot 100}{3,7}$$

wobei C_4 = Buttersäure-methylester in %.

Wie wir früher durch Modellversuche gezeigt haben, liefert die gaschromatographische Buttersäure-Bestimmung zuverlässige Resultate, und die hieraus berechneten Milchfett-Gehalte sind vertrauenswürdig (13). Sie stimmen im allgemeinen gut mit den aus der Halbmikro-Buttersäure-Zahl berechneten Milchfett-Gehalten überein.

Großfeld hat zur Bestimmung des Milchfett-Gehaltes in Fettmischungen die Halbmikro-Buttersäure-Zahl herangezogen. Diese Kennzahl hat während Jahrzehnten in vielen Laboratorien gute Dienste geleistet. Bei Fettmischungen, welche kein oder nur wenig Kokosfett enthalten, ist der Milchfett-Gehalt der Halbmikro-Buttersäure-Zahl direkt proportional. Die Halbmikro-Buttersäure-Zahl (HBsZ) von Milchfett beträgt im Mittel 20. Zur Berechnung des Milchfett-Gehaltes gilt folgende Formel:

$$\text{Milchfett im Gesamtfett, in \%} = \frac{100 \cdot \text{HBsZ}}{20} = 5 \cdot \text{HBsZ}$$

Da die HBsZ von Kokosfett nur 0,9 beträgt, sollen nach *Großfeld* (16) Kokosfett-Gehalte bis zu 30 % des Gesamtfettes nicht merklich stören, so daß obige einfache Formel benutzt werden kann. Bei höheren Kokosfett-Gehalten macht sich die Störung des Kokosfettes bemerkbar, es werden etwas zu hohe Buttersäure-Zahlen und folglich zu hohe Milchfett-Gehalte gefunden. In solchen Fällen wird neben der Halbmikro-Buttersäure-Zahl noch die Halbmikro-Gesamt-Zahl (HGZ) ermittelt und aus der Differenz der beiden Zahlen die Halbmikro-Restzahl (HRZ) berechnet. Zur Berechnung von Milchfett und Kokosfett hat *Großfeld* (17) die nachstehende Formel abgeleitet:

$$\text{Milchfett im Gesamtfett in \%} = 5,09 \cdot \text{HBsZ} - 0,12 \cdot \text{HRZ}$$

Nach unseren Erfahrungen liefert diese Methode gut brauchbare Resultate. Gelegentlich können die berechneten Milchfett-Gehalte beträchtlich vom Sollwert abweichen, was auf die naturbedingten Schwankungen der Halbmikro-Buttersäure-Zahl des Milchfettes zurückzuführen ist. Wir werden später noch auf diesen Umstand zurückkommen.

b) Kokosfett-Gehalt

Der Gehalt an Kokos- oder Palmkernfett läßt sich näherungsweise aus dem gaschromatographisch ermittelten Laurinsäure-Gehalt berechnen. Da Kokos- und

Palmkernfett im Mittel 47 % Laurinsäure enthalten, Milchfett dagegen nur 3 % enthält, und alle übrigen Fette praktisch frei von Laurinsäure sind, gilt folgende Formel:

$$\text{Kokosfett oder Palmkernfett in \%} = \frac{\text{Laurinsäure minus } 0,03 \cdot \text{Milchfett}}{0,47}$$

Großfeld (17) berechnet den Kokosfett-Gehalt aus der Halbmikro-Restzahl (HRZ) und der Halbmikro-Buttersäure-Zahl (HBsZ). Er gibt folgende, aus der Mischungsrechnung abgeleitete Formel an:

$$\text{Kokosfett im Gesamtfett, in \%} = 2,76 \cdot \text{HRZ} - 2,07 \text{ HBsZ}$$

Nach eigenen Beobachtungen ist die Berechnung des Kokosfett-Gehaltes aus der Halbmikro-Restzahl und der Halbmikro-Buttersäure-Zahl nicht sehr genau. Die Methode liefert nur Näherungswerte. Schuld daran ist die große Schwankungsbreite der Restzahl des Milchfettes. Nach *Großfeld* (17) schwankt die Restzahl des Milchfettes zwischen 10,1 und 20,5 (Mittel 14,8). Liegt nun in einer Fettmischung ein Butterfett mit einer hohen Restzahl vor, täuscht dieses einen zu hohen Gehalt an Kokosfett vor. Neuerdings werden in der Fettindustrie auch sogenannte fraktionierte Kokos- und Palmkernfette verwendet, welche vorwiegend höher schmelzende, bzw. niedrig schmelzende Glyceride enthalten. In solchen fraktionierten Fetten ist das natürliche Fettsäuren-Verhältnis verschoben. Die Kennzahlen sind ebenfalls verändert, so daß die Berechnung aus denselben zu unrichtigen Kokosfett-Gehalten führt.

3. Diskussion der Analysenresultate

a) Speisefette mit Butter

Wir haben 6 Speisefette des Handels analysiert. In der Tabelle 1 sind die zur Berechnung des Butterfett- und Kokosfett-Gehaltes erforderlichen Kennzahlen aufgeführt, in der Tabelle 2 ist die Fettsäuren-Verteilung, welche aus dem Gaschromatogramm berechnet wurde, angegeben.

Die aus dem gaschromatographisch bestimmten Buttersäure-Gehalt berechneten Werte für das *Butterfett* stimmen gut mit den deklarierten Gehalten überein (Tabelle 1). Aus der Halbmikro-Buttersäure-Zahl und der Restzahl nach der *Großfeld*schen Formel ergeben sich größere Abweichungen vom Sollwert. Einige Werte, sind zu niedrig, beim Speisefett B ergibt diese Berechnungsart nur 8,7 % Butterfett. Die Erklärung könnte darin liegen, daß die Buttersäure-Zahl des Milchfettes innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann. (Nach *Großfeld* zwischen 17 und 23.) Bei einem Butterkollektiv von 75 Proben Schweizer-Butter fanden wir (18) Halbmikro-Buttersäure-Zahlen zwischen 17,5 und 23,4 (Mittelwert 20,5, Standardabweichung $\pm 1,36$). Die statistische Auswertung ergab, daß 95 % aller Proben innerhalb der Schranken $20,5 \pm 2,7$ oder zwischen 17,8 und 23,2 liegen.

Tabelle 1 Speisefette mit Butter. Gehaltszahlen und Berechnung der Butterfett- und Kokosfett-Gehalte

		A		B		C		D		E		F	
		Pflanzenfett mit 20 % Butter		Speisefett mit 10 % Butter		Pflanzenfett mit 10 % Butter		Speisefett mit 10 % Butter		Pflanzenfett mit 10 % Butter		Kochfett mit 10 % Butter	
<i>Gaschromatographische Untersuchung</i>													
Buttersäure C ₄	%	0,79	0,75	0,37		0,39		0,38	0,40	0,36		0,39	0,33
Laurinsäure C ₁₂	%	2,4	2,6	6,4		6,2		12,3	13,0	1,5		14,3	14,5
<i>Kennzahlen</i>													
Halbmikro-Buttersäure-Zahl (HBsZ)		3,77	3,83	1,87	1,91	1,95	1,97	2,36	2,38	1,88	2,02	2,43	2,52
Halbmikro-Gesamtzahl (HGZ)		3,69	3,79										
Restzahl (RZ)		9,5	10,1	9,0	9,5	5,8	5,8	16,8	15,8	3,9	4,2	15,3	15,2
		6,0		7,4		3,8		13,9		2,1		12,8	
<i>Butterfett-Gehalt</i>													
berechnet aus C ₄ (GC-Analyse)	%	20,8		10,0		10,5		10,5		9,7		9,7	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	18,5		8,7		9,5		10,4		9,6		10,9	
<i>Kokosfett-Gehalt</i>													
berechnet aus C ₁₂ (GC-Analyse)	%	4,0		13,0		13,0		26,0		2,5		30,0	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	8,8		16,5		6,4		33,5		1,8		30,3	

Falls zu einem Speisefett 10 % einer Butter mit einer niedrigen HBsZ beige-mischt werden, findet man bei der Analyse über die HBsZ einen zu niedrigen Butterfett-Gehalt. Bei einer HBsZ von 17,8 ergibt die Rechnung beispielsweise nur 8,9 % Butterfett statt 10,0 %.

Die Berechnung des *Kokosfett*-Gehaltes, einerseits aus dem Laurinsäure-Gehalt, andererseits aus der Halbmikro-Restzahl und der Halbmikro-Buttersäure-Zahl ergab zum Teil ziemlich voneinander abweichende Resultate. Die Fette A und E enthalten auf Grund der Laurinsäure nur geringe Mengen Kokosfett (2,5 %, bzw. 4 %). Beim Fett E liefert die Berechnung über die Restzahl einen ähnlichen Wert (1,8 %) bei Probe A dagegen doppelt so hohen Kokosfett-Gehalt (8,8 %). Beim Pflanzenfett C liegen die Verhältnisse umgekehrt, hier liefert die Berechnung über die Restzahl den niedrigeren, nur halb so hohen Wert. Bei den übrigen Fetten, mit höherem Kokosfett-Anteil stimmen die nach den beiden Berechnungsarten gefundenen Werte besser, in einzelnen Fällen sogar gut überein. Die Unstimmigkeiten sind, wie erwähnt, auf natürliche Schwankungen der Kennzahlen, evtl. auch auf die Verwendung fraktionierter Fette zurückzuführen.

In der Tabelle 2 haben wir die gaschromatographisch ermittelte Fettsäuren-Verteilung der 6 Speisefette zusammengestellt. Zwischen den einzelnen Fetten ergeben sich z. T. recht beträchtliche Unterschiede. So variiert beispielsweise der Gehalt an Linolsäure von 5,1 bis 16,9 %. Der Gehalt an Oelsäure ist durchwegs ziemlich hoch (29 bis 48 %). Aus der Fettsäuren-Verteilung kann nicht genau abgeleitet werden, welche verschiedenen Oele und Fette für die Fabrikation verwendet worden sind. Durch partielle Hydrierung werden mehrfach ungesättigte Fettsäuren teilweise in weniger stark ungesättigte oder in gesättigte umgewandelt, so daß sich die ursprüngliche Zusammensetzung ändert. Gewisse Aussagen sind jedoch möglich. Aus dem erhöhten Palmitinsäure-Gehalt der Fette D und E darf geschlossen werden, daß dieselben Palmöl, oder partiell hydriertes Palmöl enthalten. Wir fanden in allen 6 Kochfetten wechselnde Mengen Erucasäure (1,4 bis 17,0 %). Da Erucasäure nur in Rapsöl (und in Senfsamenöl) vorkommt und der mittlere Gehalt ca. 45 % beträgt, läßt sich der Rapsöl-Anteil berechnen. In den Kochfetten A, D und F ist er nur relativ gering (3 bis 7 %), in den anderen Fetten recht beträchtlich (30 bis 40 %).

b) *Margarine*

Wir haben Marken-Margarinen aus drei verschiedenen Betrieben untersucht. Die Gehaltszahlen und Fettkennzahlen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Laut Deklaration sind alle drei Margarinen aus Sonnenblumenöl hergestellt und enthalten 10 % Butter. Die gaschromatographische Untersuchung gab für alle Margarinen eine sehr ähnliche Fettsäuren-Verteilung (siehe Tabelle 4). Hauptkomponente ist in allen Fällen partiell hydriertes Sonnenblumenöl. Bei der Hydrierung wurde ein beträchtlicher Teil der Linolsäure, welche im Sonnenblumenöl 58 % bis 68 % ausmacht, zu Oelsäure oder Isoölsäure hydriert. In den Margarinen findet man nur noch 23,6 bis 27,6 % Linolsäure, dafür ist der Oelsäure-Gehalt relativ hoch (42 bis 46 %).

Tabelle 2 Speisefette mit Butter. Fettsäurenverteilung

		A Pflanzenfett mit 20 % Butter	B Speisefett mit 10 % Butter	C Pflanzenfett mit 10 % Butter	D Speisefett mit 10 % Butter	E Pflanzenfett mit 10 % Butter	F Kochfett mit 10 % Butter
Buttersäure	C ₄	0,75	0,37	0,39	0,40	0,36	0,39
Capronsäure	C ₆	0,1		Spur	Spur		0,1
Caprylsäure	C ₈	0,3	0,8	0,9	1,8	0,1	2,1
Caprinsäure	C ₁₀	0,5	0,8	0,8	1,6	0,2	1,9
Laurinsäure	C ₁₂	2,6	6,4	6,2	13,0	1,5	14,3
Myristinsäure	C ₁₄	2,9	3,2	3,2	6,9	2,0	7,6
Summe div. Fettsäuren	*Σ ₂	0,5	0,2	0,3	0,9	0,2	1,2
Palmitinsäure	C ₁₆	13,3	10,3	10,4	17,6	23,3	16,8
Palmitoleinsäure	C _{16:1}	0,7	0,6	0,6	1,4	0,9	1,4
Heptadecansäure	C ₁₇	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,4
Summe div. Fettsäuren	**Σ ₃	0,2	0,1	0,5	0,2	0,2	1,4
Stearinsäure	C ₁₈	8,6	7,9	8,0	9,3	7,5	12,4
Oelsäure	C _{18:1}	48,1	37,7	36,5	29,0	34,8	30,5
Linolsäure	C _{18:2}	16,9	13,7	13,5	14,6	6,4	5,1
Arachinsäure	C ₂₀	0	0	0	0	0	0
Linolensäure	C _{18:3}	0,8	1,7	1,8	1,3	1,1	1,0
Gadoleinsäure	C _{20:1}	0,6	2,3	2,3	0,3	2,6	0,4
Behensäure	C ₂₂	0,3	0,3	1,0	0,2	1,8	0,1
Erucasäure	C _{22:1}	3,1	13,2	13,5	1,4	17,0	3,1

$$*\Sigma_2 = C_{14:1} + C_{15v} + C_{15:1} + C_{16v} / **\Sigma_3 = C_{17v} + C_{17:1} + C_{18v}$$

Tabelle 3 Margarine mit 10 % Butter
Gehaltszahlen und Berechnung der Butterfett- und Kokosfett-Gehalte

		Margarine I		Margarine II		Margarine III	
Wassergehalt	%	14,60		13,80		15,40	
Casein und Salze	%	0,85		1,18		0,53	
Fettgehalt	%	84,55		85,02		84,07	
<i>Gaschromatographische Untersuchung des Fettes</i>							
Buttersäure C ₄	%	0,409	0,363	0,383	0,400	0,370	
		0,372	0,407				
		0,370					
Laurinsäure C ₁₂	%	6,7	6,5	4,1	4,4	4,4	
<i>Kennzahlen des Fettes</i>							
Halbmikro-Buttersäure-Zahl	(HBsZ)	2,00	1,84	1,68	1,62	1,75	1,84
		2,08	1,89	1,70	1,71	1,82	1,87
Halbmikro-Gesamtzahl	(HGZ)	10,5	10,0	6,9	7,3	6,9	7,2
		10,4	10,8	6,9	6,8		
Restzahl	(RZ)	8,5		5,3		5,3	
<i>Butterfett im Fett</i>							
berechnet aus C ₄ (GC-Analyse)	%	10,4		10,6		10,0	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	8,7		8,2		8,6	
<i>Kokosfett im Fett</i>							
berechnet aus C ₁₂ (GC-Analyse)	%	13,4		8,5		8,7	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	19,5		11,2		10,9	

Aus dem gaschromatographisch ermittelten Buttersäure-Gehalt ergeben sich für das Butterfett Werte, welche gut mit der Deklaration übereinstimmen (berechnet 10,0—10,6 % Butterfett, deklariert 10 %). Aus der Halbmikro-Buttersäure-Zahl und der Restzahl fanden wir dagegen durchwegs zu niedrige Butterfett-Gehalte

Tabelle 4 *Margarine, Fettsäurenverteilung des ausgeschmolzenen Fettes*

		Margarine I	Margarine II	Margarine III
Buttersäure	C ₄	0,357	0,407	0,370
Capronsäure	C ₆			
Caprylsäure	C ₈	0,7	1,6	0,7
Caprinsäure	C ₁₀	0,6	0,7	0,7
Caproleinsäure	C _{10:1}	0	0,3	0
Laurinsäure	C ₁₂	4,4	6,5	4,4
Myristinsäure	C ₁₄	2,4	3,4	2,5
Summe diverser Fettsäuren	* Σ ₂	0,1	0,1	0,4
Palmitinsäure	C ₁₆	10,5	9,5	9,0
Palmitoleinsäure	C _{16:1}	0	0	0,4
Heptadecansäure	C ₁₇	0,1	0,1	0,2
Summe diverser Fettsäuren	** Σ ₃	Spur	Spur	0,1
Stearinsäure	C ₁₈	6,5	8,6	9,7
Oelsäure	C _{18:1}	45,9	42,1	42,3
Linolsäure	C _{18:2}	27,6	26,5	23,6
Arachinsäure	C ₂₀	0,7	Spur	0,6
Linolensäure	C _{18:3}	0,1	0,5	0,4
Gadoleinsäure	C _{20:1}	0	0	0
Behensäure	C ₂₂	0,4		0,7
Erucasäure	C _{22:1}	0	0,4	2,6

$$*\Sigma_2 = C_{14:1} + C_{15v} + C_{15:1} + C_{16v} / **\Sigma_3 = C_{17v} + C_{17:1} + C_{18v}$$

(8,2—8,7 %). Da es unwahrscheinlich ist, daß in 3 verschiedenen Betrieben ungenügende Mengen Butterfett beigemischt worden sind, muß der Fehler im Analysenverfahren liegen. Die Halbmikro-Buttersäure-Zahlen wurden an verschiedenen Tagen wiederholt, ohne daß wir dabei höhere Werte erzielen konnten. Wir vermuten, daß das partiell hydrierte Sonnenblumenöl die Störungen verursacht. Vor Jahren haben wir (19) gezeigt, daß Kokosfett zu Störungen bei der Bestimmung der Halbmikro-Buttersäure-Zahl führt. In Mischungen von Butterfett und Kokosfett findet man systematisch etwas niedrigere Halbmikro-Buttersäure-Zahlen als sie sich aus den Kennzahlen der Einzelkomponenten und dem Mischungsverhältnis berechnen lassen. Möglicherweise führt das partiell hydrierte Sonnenblumenöl in den vorliegenden Margarine-Fettmischungen zu ähnlichen Störungen.

Die Kokosfett-Gehalte sind relativ niedrig (9—19 %). Die Werte, berechnet aus dem gaschromatographisch ermittelten Laurinsäure-Anteil, stimmen gut mit

den aus der Restzahl und der Halbmikro-Buttersäure-Zahl errechneten Werten überein. Dies dürfte zufällig sein, da die letztere Methode nicht sehr genau ist.

c) *Butterhaltige Biskuits*

Im Handel findet man verschiedene butterhaltige Biskuits. Nach Artikel 149, Ziff. 2 der Lebensmittelverordnung müssen Backwaren, deren Bezeichnung auf einen Buttergehalt schließen läßt, mit reiner Butter, ohne Zusatz anderer Fette hergestellt sein. «Petit Beurre» machen eine Ausnahme. Nach einem, unseres Wissens jedoch nie veröffentlichten Beschluß der Kantons- und Stadtchemiker und des Eidg. Gesundheitsamtes gilt «Petit Beurre» als ein Phantasiename. Der Butterfett-Gehalt dieses Gebäcks soll mindestens 20 % vom Gesamtfett oder 2—2,5 % im fertigen Biskuit betragen.

Wir haben vier verschiedene Petit-Beurre-Sorten und ein Butterbiskuit des Handels analysiert. Das Gesamtfett haben wir nach der Säureaufschluß-Methode gewonnen. In der Tabelle 5 sind zunächst einige wichtige Gehaltszahlen, wie Zucker- und Fettgehalt angegeben. Anschließend folgen die für die Berechnung des Butterfett- und Kokosfett-Gehaltes erforderlichen Kennzahlen. Der Butterfett-Gehalt variiert zwischen 17 und 26 %. Berechnet auf das Petit Beurre macht der Butterfett-Gehalt 2,8—3,8 % aus. Die aus dem gaschromatographisch ermittelten Buttersäure-Gehalt einerseits und die aus den Fettkennzahlen (HBsZ und RZ) andererseits berechneten Werte stimmen sehr schön überein. Auch für den Kokosfett-Gehalt geben die beiden Berechnungsarten gut übereinstimmende Resultate. Der Kokosfett-Anteil ist recht unterschiedlich. Das Petit Beurre M enthält höchstens Spuren von Kokosfett, in den anderen Biskuits variiert der Kokosfett-Anteil im Gesamtfett zwischen 50 und 80 %.

Aus der Fettsäurenverteilung des Gesamtfettes (siehe Tabelle 6) geht hervor, daß das Fett von Petit Beurre M auf Grund des erhöhten Palmitinsäure-Gehaltes vermutlich Palmöl und daneben partiell hydrierte Oele der Oelsäure-Linolsäure-Gruppe enthalten. Der Oelsäure-Gehalt ist mit 41 % recht hoch, der Linolsäure-Gehalt mit 13 % ebenfalls recht erheblich. Die drei anderen Petit Beurres enthalten wenig Linolsäure und 12—27 % Oelsäure im Gesamtfett.

Das aus dem Butterherzli isolierte Fett besteht auf Grund der chemischen Kennzahlen aus reinem Butterfett. Der geringe, aus dem Mehl stammende Fettanteil beeinflußt die Fettkennzahlen nicht merklich und macht sich auch im Gaschromatogramm des Fettes nicht bemerkbar. Von den 5 untersuchten Backwaren sind nur die Butterherzli ein eigentliches Buttergebäck. Die Petit Beurres enthalten nur 17—26 % Butterfett im Gesamtfett.

d) *Rahmtäfel und Caramels mous*

Wir haben 9 verschiedene Sorten Caramels und Rahmtäfel des Handels untersucht. Das Gesamtfett wurde nach der Säureaufschluß-Methode gewonnen. Die Bestimmung der chemischen Kennzahlen und die gaschromatographische Untersuchung des Fettes erfolgten nach den gleichen Methoden wie bei Kochfetten, Margarine, und Biskuits.

Tabelle 5 Butterhaltige Biskuits. Gehaltszahlen und Berechnung der Butterfett- und Kokosfett-Gehalte

		Petit Beurre M		Petit Beurre K		Petit Beurre A		Petit Beurre C		Butterherzli	
Direkt reduzierende Zuckerarten	%	5,28	5,20	4,19		4,06	4,05	4,99		3,27	3,23
Rohrzucker (Saccharose)	%	16,8	16,8	16,8		20,0	20,2	21,9		15,90	15,96
Gesamtfett	%	14,23	14,35	15,93	16,03	13,18	13,23	12,59	12,90	25,15	24,98
<i>Gaschromatographische Untersuchung des Fettes</i>											
Buttersäure C ₄	%	0,976		0,636		0,853	0,847	0,862	0,843	3,78	3,77
						0,865	0,883				
Laurinsäure C ₁₂	%	1,1		39,3		25,5	26,8	26,3	26,4	1,6	1,6
						27,2	25,6				
<i>Kennzahlen</i>											
Halbmikro-Buttersäure-Zahl	(HBsZ)	5,17	5,21	4,02	4,07	4,83	4,92	4,71	4,79	20,6	20,7
Halbmikro-Gesamtzahl	(HGZ)	10,0	10,7	29,4	30,8	26,2	26,4	25,3	25,7	36,1	36,8
				31,4							
Restzahl	(RZ)	5,2		26,5		21,4		20,7		15,8	
<i>Butterfett im Gesamtfett</i>											
berechnet aus C ₄ (GC-Analyse)	%	26,4		17,2		23,3		23,1		100	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	25,8		17,4		22,2		21,7		100	
<i>Kokosfett im Gesamtfett</i>											
berechnet aus C ₁₂ (GC-Analyse)	%	Spur		82,5		54,5		54,7		0	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	3,6		64,8		49,0		47,4		Spur	
<i>Im Biskuit:</i>											
Butterfett aus GC-Analyse	%	3,8		2,8		3,1		2,9		25,1	
Butterfett aus HBsZ und RZ	%	3,7		2,8		2,9		2,8		25,1	
Kokosfett aus GC-Analyse	%	—		13,2		7,2		7,0		0	
Kokosfett aus HBsZ und RZ	%	0,5		10,4		6,5		6,0		0	

Tabelle 6 Butterhaltige Biskuits. Fettsäurenverteilung des Gesamtfettes

		Petit Beurre M	Petit Beurre K	Petit Beurre A	Petit Beurre C	Butterherzli
Buttersäure	C ₄	0,976	0,636	0,865	0,843	3,82
Capronsäure	C ₆	0,3		0,5	0,4	1,6
Caprylsäure	C ₈	0,3	5,2	5,0	4,6	1,4
Caprinsäure	C ₁₀	0,6	4,8	4,2	3,7	3,0
Caproleinsäure	C _{10:1}	0	0	0	0	0,3
Laurinsäure	C ₁₂	1,1	39,3	27,2	26,4	3,5
Myristinsäure	C ₁₄	3,3	17,5	12,0	11,8	10,6
Summe diverser Fettsäuren	*Σ ₂	1,7	0,2	0,5	0,4	4,6
Palmitinsäure	C ₁₆	23,6	12,8	14,3	14,2	25,6
Palmitoleinsäure	C _{16:1}	1,4	0,4	0,5	0,7	3,7
Heptadecansäure	C ₁₇	0,9	Spur	0,1	0,1	1,2
Summe diverser Fettsäuren	**Σ ₃	0,7	0	0	0	0,9
Stearinsäure	C ₁₈	9,0	4,5	7,2	7,1	11,1
Oelsäure	C _{18:1}	41,2	11,9	26,2	27,2	25,0
Linolsäure	C _{18:2}	13,1	0,3	1,6	2,8	3,4
Arachinsäure	C ₂₀	0	2,9	0	0	1,1
Linolensäure	C _{18:3}	2,8	Spur	0,3	0,7	2,5
Gadoleinsäure	C _{20:1}	0	0	0	0	0
Behensäure	C ₂₂	0	0	0	0	0
Erucasäure	C _{22:1}	0	0	0	0	0

*Σ₂ = C_{14:1} + C_{15v} + C_{15:1} + C_{16v} / **Σ₃ = C_{17v} + C_{17:1} + C_{18v}

Tabelle 7 Rahmtäfel und Caramels mous.

		Nr. 1 Feinste Rahmwürfeli		Nr. 2 Baselbieter Rahmtäfel		Nr. 3 Nidel- Zeltli	
Gesamtfett	%	7,06	7,12	5,96	5,76	4,91	4,92
<i>Gaschromatographische Untersuchung des Fettes</i>							
Buttersäure C ₄	%	2,48	2,57	3,79		4,00	4,02
Laurinsäure C ₁₂	%	2,2	2,3	3,0		2,7	2,9
<i>Kennzahlen des Fettes</i>							
Halbmikro-Buttersäure-Zahl	(HBsZ)	14,2	14,3	21,0	20,9	22,7	
Halbmikro-Gesamtzahl	(HGZ)	26,2	25,9	34,5	34,8	36,9	37,3
Restzahl	(RZ)	11,8		13,8		14,4	
<i>Milchfett im Gesamtfett</i>							
berechnet aus C ₄ (GC-Analyse)	%	68		100		100	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	71		100		100	
<i>Kokosfett im Gesamtfett</i>							
berechnet aus C ₁₂ (GC-Analyse)	%	0,2		0		0	
berechnet aus HBsZ und RZ	%	3		0		0	
<i>Im Caramel</i>							
Milchfett aus GC-Analyse	%	4,8		5,86		4,92	
Milchfett aus HBsZ und RZ	%	5,0		5,86		4,92	
Kokosfett aus GC-Analyse	%	0		0		0	
Kokosfett aus HBsZ und RZ	%	0,2		0		0	

Die für die Berechnung des Butterfett- und Kokosfett-Gehaltes erforderlichen Fettkennzahlen und Analysendaten, sowie die hieraus berechneten Butter- und Kokosfett-Gehalte sind in der Tabelle 7 aufgeführt. In der Tabelle 8 findet man die Fettsäuren-Verteilung der einzelnen aus den verschiedenen Produkten isolierten Gesamtfette. Die Caramels verschiedener Marken unterscheiden sich ganz erheblich in ihrer Zusammensetzung.

Art. 242 der Lebensmittelverordnung schreibt vor, daß Milchbonbons auf die Gesamtmasse berechnet, mindestens 2,5 % Milchfett und Rahmbonbons mindestens 4 % Milchfett enthalten müssen.

Mit Ausnahme des Caramels Nr. 9, welches zu wenig Milchfett enthält (1,6 % statt mindestens 2,5 %) und zu beanstanden ist, weisen alle anderen Caramels Milchfett-Gehalte über 4 % auf (4,5—7,9 %). Sie entsprechen somit den Anforderungen an Rahmbonbons. Der Gesamtfett-Gehalt variiert innerhalb weiter Grenzen (4,9—17,7 %).

Gehaltszahlen und Berechnung des Milchfett- und Kokosfett-Gehaltes

Nr. 4 Aechte Rahmtäfelchen		Nr. 5 Caramel mou à la crème		Nr. 6 Caramel mou mit Frischrahm		Nr. 7 Doppelnidel Caramel		Nr. 8 Caramel extra mou		Nr. 9 Caramels mous	
5,58	5,72	12,02	12,01	14,44	14,50	17,65	17,33	12,89	12,46	7,69	7,90
3,80	3,70	1,40		1,65		1,42		2,23	2,36	0,68	0,70
3,5		27,6		29,2		32,9		22,1		33,1	33,2
19,3	19,9	8,1	8,1	8,2	8,3	7,5	7,6	11,7	11,8	4,8	4,9
36,7	36,7	34,3		32,4	32,5	21,2	21,5	36,4	36,3	35,1	
17,1		26,2		24,2		13,8		24,6		30,2	
100		38		44		38		62		19	
98		37		39		37		57		21	
1		56		60		67		43		69	
7		55		50		22		43		77	
5,65		4,6		6,4		6,7		7,9		1,5	
5,5		4,5		5,7		6,4		7,2		1,7	
Spur		6,8		8,6		11,9		5,5		5,4	
0,4		6,7		7,2		4,0		5,5		6,0	

Auch das in den Caramels enthaltene Gesamtfett ist recht unterschiedlich zusammengesetzt, wie aus den chemischen Kennzahlen und der Fettsäuren-Verteilung hervorgeht. Die Caramels Nr. 2, 3 und 4 enthalten ausschließlich Milchfett. Sowohl die Halbmikro-Buttersäure-Zahl als auch der gaschromatographisch ermittelte Buttersäure-Gehalt liegen innerhalb der natürlichen Schwankungen des Milchfettes. Die Halbmikro-Buttersäure-Zahl und der Buttersäure-Gehalt liegen zum Teil etwas über den aus zahlreichen Butterproben berechneten Mittelwerten. (Mittelwerte: HBsZ = 20,0, Buttersäure-Gehalt = 3,7 %) Die Rechnung würde daher Milchfettgehalte im Gesamtfett von etwas über 100 % ergeben. In der Tabelle 7 haben wir in all diesen Fällen den Wert 100 eingesetzt.

Alle übrigen untersuchten Caramels enthalten neben Milchfett noch beträchtliche Mengen anderer Fette. In den meisten Fällen ist dies Kokosfett. Der Milchfett-Anteil im Gesamtfett beträgt 20—70 %. Die aus der Halbmikro-Buttersäure-Zahl und der Restzahl einerseits und die aus dem gaschromatographisch bestimm-

Tabelle 8 Rahmtäfelı und Caramels mous.

		Nr. 1 Feinste Rahmwürfeli	Nr. 2 Baselbieter Rahmtäfelı	Nr. 3 Nidel- Zeltli
Buttersäure	C ₄	2,58	3,79	4,00
Capronsäure	C ₆	0,8	1,4	1,5
Caprylsäure	C ₈	0,7	1,0	1,0
Caprinsäure	C ₁₀	1,7	2,3	2,4
Caproleinsäure	C _{10:1}	0,2	0,3	0,2
Laurinsäure	C ₁₂	2,3	3,0	2,9
Summe diverser Fettsäuren	* Σ_1	0,4	1,6	0,3
Myristinsäure	C ₁₄	7,7	10,0	9,9
Summe diverser Fettsäuren	* Σ_2	3,5	4,5	4,0
Palmitisäure	C ₁₆	21,7	24,4	25,2
Palmitoleinsäure	C _{16:1}	2,8	3,7	2,5
Heptadecansäure	C ₁₇	1,3	1,5	0,8
Summe diverser Fettsäuren	* Σ_3	0,9	0,7	2,0
Stearinsäure	C ₁₈	10,6	10,9	14,5
Oelsäure	C _{18:1}	36,2	26,1	26,7
Linolsäure	C _{18:2}	4,6	4,0	3,1
Arachinsäure	C ₂₀	0	0	0
Linolensäure	C _{18:3}	3,0	4,1	1,5
Gadoleinsäure	C _{20:1}	0,6	0,2	0,2
Behensäure	C ₂₂	0,8	0	0
Erucasäure	C _{22:1}	0,1	0	0

* = Σ_1 3 nicht identifizierte C₁₂ — C₁₃-Säuren.

Σ_2 C_{14:1} + C_{15v} + C_{15:1} + C_{16v}

Σ_3 C_{17v} + C_{17:1} + C_{18v}

ten Buttersäure-Gehalt andererseits berechneten Werte für Milchfett stimmen durchwegs gut überein. Beide Methoden sind somit zur Untersuchung von Caramels geeignet. Das Fett aus Caramel Nr. 1 enthält ca. 70 % Milchfett und ca. 30 % Fremdfett. Kokosfett ist abwesend, oder höchstens in Spuren nachweisbar, da im Gaschromatogramm nur geringe Mengen von Laurinsäure gefunden wurden. Aus der Restzahl und der Halbmikro-Buttersäure-Zahl berechnet sich ein «scheinbarer» Kokosfett-Gehalt von 3 %. Wegen der großen Streuung der Kennzahlen beweist dieser Wert keineswegs die Anwesenheit von Kokosfett. Im Gesamtfett aus Caramel Nr. 1 ist lediglich der Oelsäure-Gehalt gegenüber reinem Milchfett deutlich erhöht, so daß vermutlich als Fremdfett ein partiell hydriertes Oel der Oelsäure-Gruppe zugesetzt wurde.

In den Caramels Nr. 5 bis 9 sind neben Milchfett noch wechselnde Mengen Kokosfett vorhanden. Für den Kokosfett-Gehalt liefern die beiden Berechnungsarten (aus gaschromatographisch ermitteltem Buttersäure-Gehalt bzw. aus HBsZ

Fettsäurenverteilung des Gesamtfettes

Nr. 4 Aechte Rahmtäfelchen	Nr. 5 Caramel mou à la crème	Nr. 6 Caramel mou mit Frischrahm	Nr. 7 Doppelnidel Caramel	Nr. 8 Caramel extra mou	Nr. 9 Caramels mous
3,70	1,40	1,65	1,42	2,36	0,70
0	0	0	0,5	0	0
0,9	4,6	3,8	1,2	3,7	6,0
2,5	4,5	4,4	2,6	3,9	5,1
0,2	0	0	0,2	0	0
3,5	27,6	29,2	32,9	22,1	33,2
0,3	0	0	0	Spur	Spur
10,8	13,9	16,3	18,5	13,4	14,1
4,5	1,3	1,4	1,4	2,4	0,9
25,4	16,2	15,5	15,3	17,9	12,4
2,9	1,1	1,2	1,2	1,5	0,6
0,8	0,2	0,3	0,3	0,4	0,1
2,1	0,1	0,1	0,1	1,2	0,4
10,4	9,4	7,6	7,3	9,7	7,5
25,4	17,5	15,6	15,4	19,9	15,8
3,7	1,7	2,5	1,5	1,8	1,6
0	0	0	0	0	0
4,0	1,1	1,5	1,5	1,6	0,8
0,3	0	0	0	0	0,2
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

und RZ) zum Teil recht erheblich voneinander abweichende Resultate (siehe Nr. 7). Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die großen natürlichen Schwankungen der Kennzahlen des Kokosfettes zurückzuführen. Die Summe aus Milchfett und Kokosfett (im Gesamtfett) ergibt in den meisten Fällen annähernd 100 %, so daß wir schließen dürfen, daß neben Milchfett und Kokosfett kein anderes Fett vorhanden ist.

Im Gesamtfett des Caramels Nr. 7 findet man im Mittel 37 % Milchfett. Daneben sind noch ca. 63 % Fremdfett vorhanden. Aus dem gaschromatographisch ermittelten Laurinsäure-Gehalt berechnet sich der Kokosfett-Anteil im Gesamtfett zu 67 %. Man darf hieraus schließen, daß das Fett dieses Caramels aus Milchfett und Kokosfett besteht. Zu unserer Ueberraschung liefert die Berechnung aus der Restzahl und der Halbmikro-Buttersäure-Zahl einen viel niedrigeren Wert für das Kokosfett (22 statt 63 %). Diese Unstimmigkeit läßt sich nicht auf Analysenfehler zurückführen. Die Gesamtzahl- und die gaschromatographische Laurinsäure-Bestimmung, welche zur Berechnung des Kokosfett-Anteils dienen, wurden mehrmals wiederholt (Mittelwert aus 4 Bestimmungen $HGZ = 21,0 \pm 0,6$).

Wir vermuten, daß die Unstimmigkeit auf die Verwendung eines sogenannten fraktionierten Kokosfettes zurückzuführen ist. Durch eine fraktionierte Kristallisation lassen sich die niedrigschmelzenden Glyceride mit vorwiegend kurzkettigen Fettsäuren (C_6 bis C_{10}) teilweise abtrennen. Die höher schmelzende Fraktion mit weniger kurzkettigen Fettsäuren besitzt eine viel niedrigere Gesamtzahl als das normale Kokosfett, weil die Gesamtzahl nur die kurzkettigen Fettsäuren erfaßt. Nach *Großfeld* (17) gelangen bei der Bestimmung der Gesamtzahl von den einzelnen niederen Fettsäuren die folgenden Anteile (% Ausbeute) in das Destillat und werden titriert: Buttersäure $C_4 = 96\%$, Capronsäure $C_6 = 98\%$, Caprylsäure $C_8 = 93\%$, Caprinsäure $C_{10} = 52\%$, Laurinsäure C_{12} und höhere Homologe beeinflussen die Gesamtzahl nicht mehr. Wird zur Caramel-Fabrikation ein fraktioniertes Kokosfett eingesetzt, welches weniger C_6 bis C_{10} -Säuren, aber einen normalen C_{12} -Gehalt aufweist, wird die Berechnung des Kokosfett-Gehaltes aus der HBsZ und der Restzahl einen zu niedrigen Wert liefern, während die Berechnung aus der Laurinsäure C_{12} annähernd den richtigen Kokosfett-Gehalt ergibt.

4. Beispiele aus der Praxis

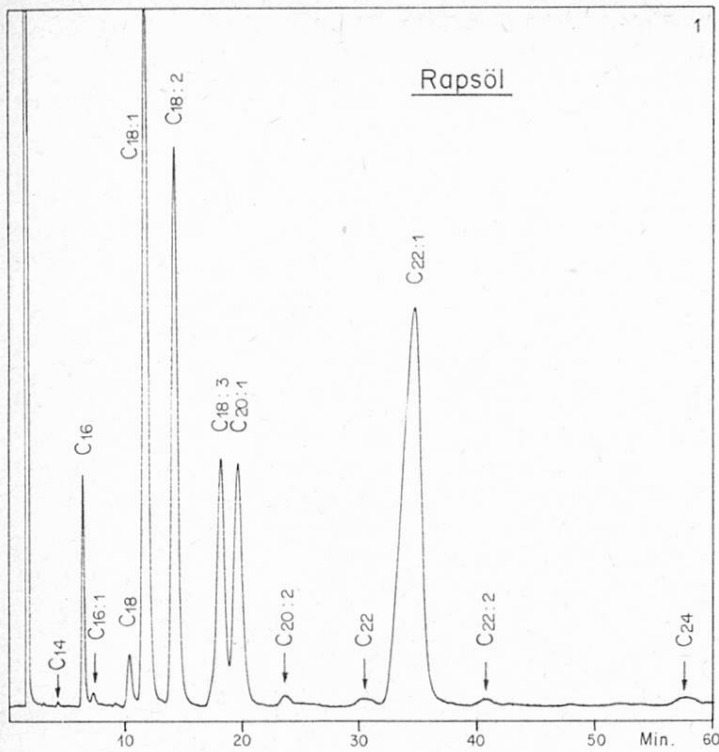
Die Brauchbarkeit unserer im nächsten Abschnitt beschriebenen Universal-Methode soll an einigen praktischen Beispielen veranschaulicht werden. Je nach Zusammensetzung des Fettes müssen die apparativen Bedingungen etwas variiert werden, um optimale Gaschromatogramme zu erhalten.

a) *Fette ohne kurzkettige Fettsäuren*

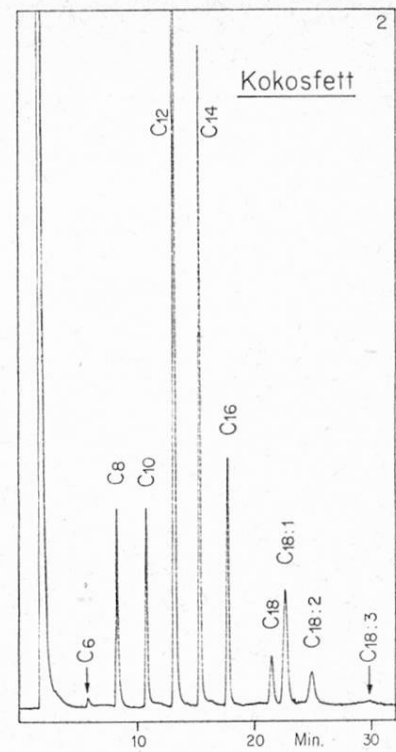
Bei allen Fetten und Oelen, welche keine kurzkettigen Fettsäuren enthalten, arbeitet man isotherm (190°C). Auf diese Weise erhält man in relativ kurzer Zeit eine saubere Trennung. Figur 1 zeigt das Gaschromatogramm der Methyl ester eines Rapsöles. Die Palmitinsäure erscheint nach ca. 7 Minuten, die Erucasäure nach 35 Minuten. Zu beachten ist die recht gute Trennung der Linolsäure $C_{18:1}$ von der Gadoleinsäure $C_{20:1}$, ein Paar welches recht schwierig zu trennen ist und auf vielen Säulen, beispielsweise auf der Aethylenglycol-succinat-Säule stets einen gemeinsamen Peak bildet. Die von uns benützte Säule ergab für Linolsäure $C_{18:1}$ eine recht hohe Trennstufenzahl von ca. 4000 (Säulenlänge 3 m). Nach dieser isothermen Methode können alle Speiseöle und sämtliche Fette, welche weder Butterfett noch Kokos- oder Palmkernfett enthalten, analysiert werden.

b) *Fette mit kurzkettigen Fettsäuren (Kokos- und Palmkernfett)*

Bei Fetten und Fettmischungen, welche Kokos- oder Palmkernfett enthalten, muß mit einem Temperaturprogramm gearbeitet werden, weil sonst die kurzkettigen Fettsäuren zu rasch erscheinen und nicht sauber getrennt werden (siehe Figur 2). Gut bewährt hat sich eine Anfangstemperatur von 60°C und eine Anstiegsrate von 8°C pro Minute.



Figur 1: GC der Fettsäuren-methylester von Rapsöl; isotherm 190 °C.



Figur 2: GC der Fettsäuren-methylester von Kokosfett. Temperaturprogramm 60 °C + 8/Min. → 190 °C.

c) Butterhaltige Fettmischungen

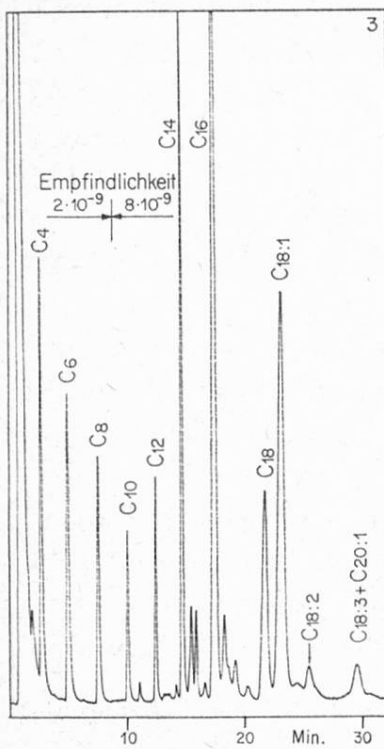
Im Prinzip kann mit dem gleichen Temperatur-Programm gearbeitet werden, wie bei Kokosfett. Figur 3 zeigt ein GC eines Butterfettes. Die Fettsäuren von C₄ bis C₈ sind mit 4fach höherer Empfindlichkeit aufgezeichnet, damit man besser ausgebildete Peaks erhält. Unmittelbar vor dem C₄ erscheint ein ganz kleiner Peak. Dabei handelt es sich um Spuren von Ameisensäure-methylester, der vom behandelten Dowex an das Reaktionsgemisch abgegeben wurde.

Zur genauen Bestimmung der Buttersäure muß ein innerer Standard zugegeben werden. Wir verwendeten Valeriansäure-methylester. Dieser Peak (C₅) hat genau zwischen dem Buttersäure- und dem Capronsäure-methylester Platz (siehe Figur 4). Mit Hilfe eines leistungsfähigen Integrators oder nach der Flächenmethode lassen sich der Buttersäure- und der Capronsäure-Gehalt über den inneren Standard und die unter gleichen Bedingungen ermittelten Korrekturfaktoren genau berechnen. Figur 6 zeigt ein unter gleichen Bedingungen aufgenommenes Gaschromatogramm eines aus Rahmcaramels isolierten Fettes.

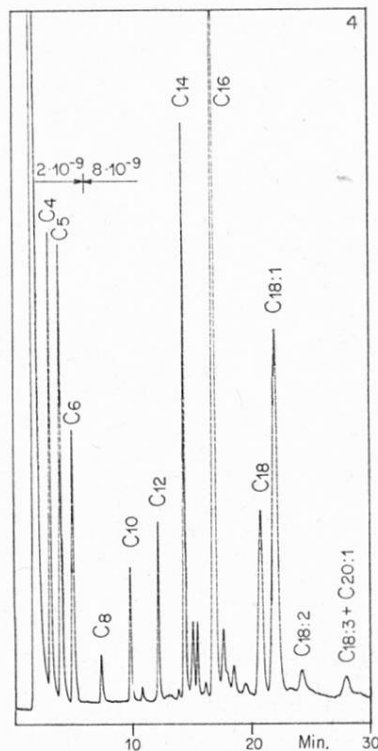
d) Buttersäure-Bestimmung (Methode Höhe mal Retentionszeit)

Auf gewissen Säulen läßt sich der Buttersäure-methylester nicht ganz sauber vom Lösungsmittel abtrennen. Der C₄-Peaks sitzt als Aufsetzer auf dem Auslauf des Lösungsmittel-Peaks (siehe Figuren 6 und 7). In solchen Fällen wird die Auswertung mit unserem Integrator ungenau. Wir haben daher das Handauswertungs-

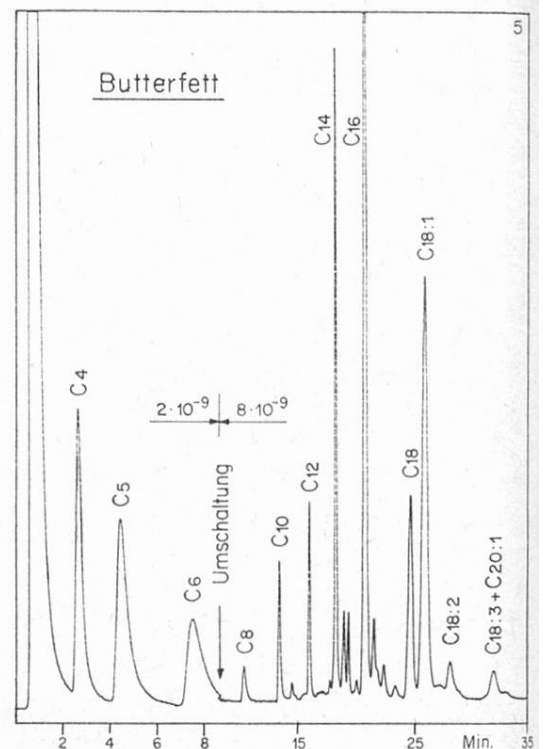
GC der Fettsäuren-methylester von Butterfett



Figur 3: Butterfett ohne inneren Standard. Temperaturprogramm 60 °C + 8/Min. → 190 °C.



Figur 4: Mit Valeriansäure-methylester als innerem Standard. Temperaturprogramm 70 °C + 8°/Min. → 190 °C.



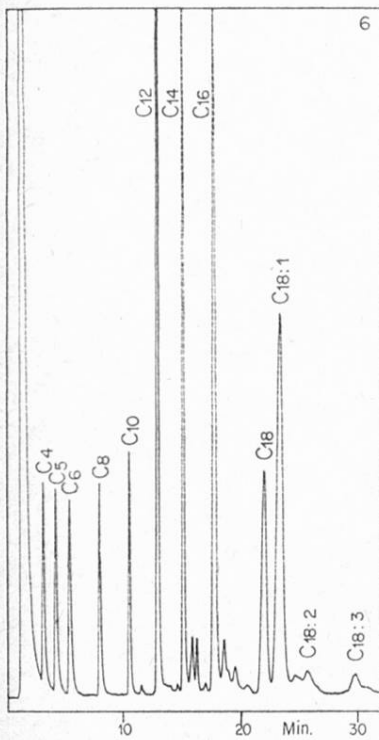
Figur 5: GC für Handauswertung. 70 °C isotherm bis C₆ (Umschaltung) Temperaturprogramm 8°/Min. → 190 °C.

verfahren Höhe mal Retentionszeit herangezogen. Diese Methode ist bei isothermen Gaschromatogrammen einfach und genau. Man fährt bis zum Erscheinen des Capronsäure-Peaks isotherm und schaltet erst jetzt ein Temperaturprogramm ein. Um die Auswertung etwas genauer zu gestalten, läßt man das Papier bis zum Erscheinen des Capronsäure-Peaks mit größerer Geschwindigkeit laufen und zeichnet die Peaks von Buttersäure, Valerian- und Capronsäure mit größerer Empfindlichkeit auf (siehe Figur 5). Auf diese Weise gelingt es, auch in Fettgemischen mit wenig Butterfett (10 %), welche nur ca. 0,3—0,5 % Buttersäure enthalten, gut ausgebildete Peaks aufzuzeichnen, welche sich recht genau auswerten lassen. Unter gleichen Versuchsbedingungen wird ein Eich-GC mit bekannten Mengen Buttersäure- und Valeriansäure-methylester aufgenommen und hieraus der Korrekturfaktor berechnet.

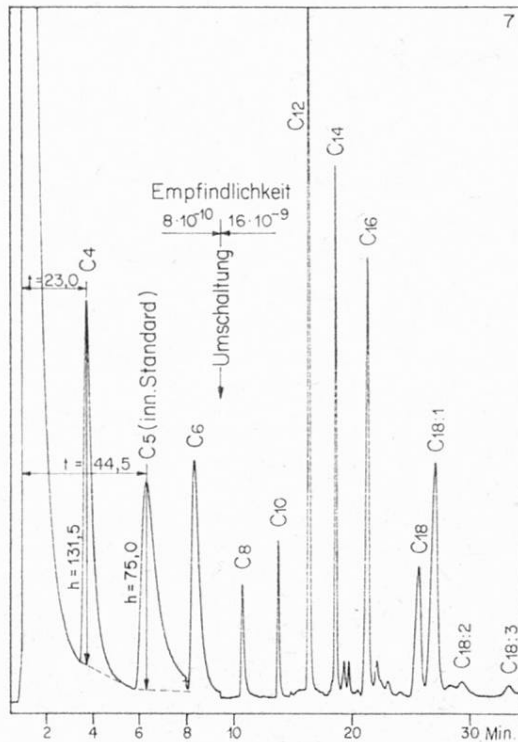
e) Butterfett-Bestimmung mit trennscharfer Säule

Es ist uns gelungen, eine DEGS-Säule herzustellen, welche den Buttersäure-methylester sauber vom Lösungsmittel abtrennt (siehe Figur 9). Derartige Gaschromatogramme lassen sich mit Hilfe von Integratoren und einem inneren Standard zuverlässig auswerten. Zur Bestimmung des Korrekturfaktors für Buttersäure

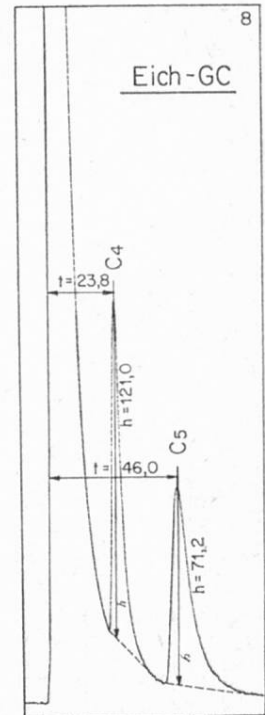
Milchfettbestimmung im Gesamtfett aus Caramels



Figur 6: Temperaturprogrammiertes GC mit innerem Standard $60^{\circ}\text{C} + 8^{\circ}/\text{Min.} \rightarrow 190^{\circ}\text{C}$.



Figur 7: GC für Handauswertung. 65°C isotherm bis C_6 (Umschaltung) Programm $+ 8^{\circ}/\text{Min.} \rightarrow 190^{\circ}\text{C}$.



Figur 8: Eich-GC für Handauswertung Isotherm 65°C .

wird unter gleichen Versuchsbedingungen das Gaschromatogramm eines Eichgemisches mit bekannten Mengen Buttersäure- und Valeriansäure-methylester aufgenommen (siehe Figur 10). Ein Gaschromatogramm eines Kochfettes mit 10 % Butterfett ist in Figur 11 wiedergegeben. Der Buttersäure-Peak ist sauber vom Lösungsmittel abgetrennt, aus den Integrator-Impulsen läßt sich der Buttersäure-Gehalt genau berechnen. Die Reproduzierbarkeit ist gut.

5. Methodik; Fettsäurenverteilung gaschromatographisch

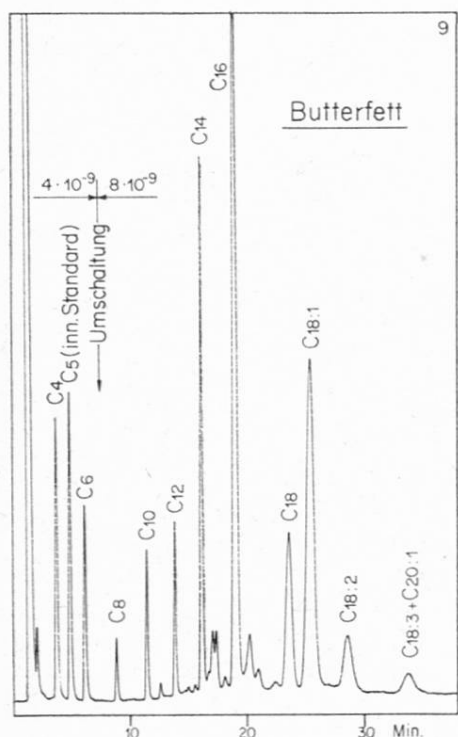
Universal-Methode

Prinzip

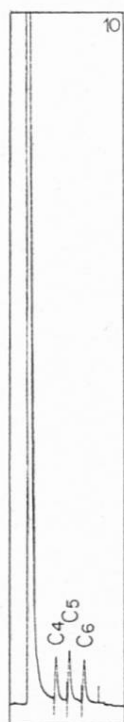
Ca. 500 mg Fett oder Oel werden in Heptan gelöst und mit Natriummethylat und Methanol am Rückflußkühler umgeestert. Mit Dowex-Ionenaustauscher wird neutralisiert und anschließend das restliche Methanol mit Calciumchlorid entfernt. Die überstehende Lösung wird in den Gaschromatographen eingespritzt.

Bei Fetten mit niederen Fettsäuren wird zur genauen Bestimmung der Buttersäure und der Capronsäure vor der Umesterung Valeriansäure-methylester als innerer Standard zugegeben.

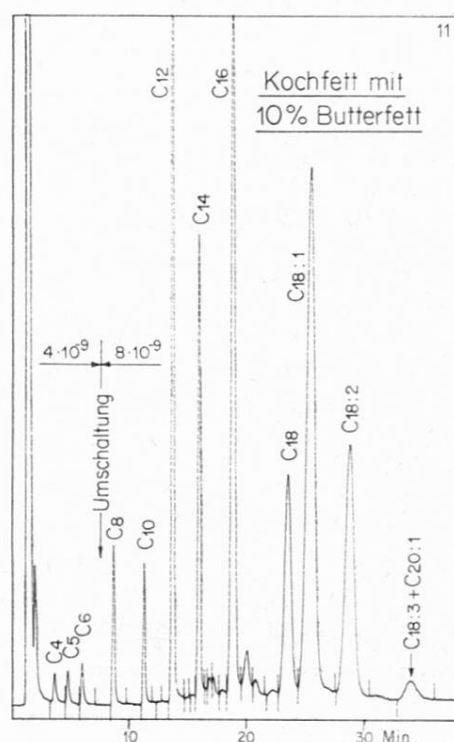
Butterfett-Bestimmung in Kochfett mit trennscharfer Säule
(Integrator-Auswertung) Temperaturprogramm 60 °C + 8 °/Min. → 190 °C



Figur 9: reines Butterfett.



Figur 10: Eich-GC für Fettmischungen mit ca. 10 % Butterfett.



Figur 11: Kochfett mit 10 % Butterfett.

Reagenzien

Natrium-methylat-Lösung 1 %,

hergestellt durch Auflösen von 1 g metallischem Natrium in 100 ml Methanol p. a. unter Kühlung in Eiswasser. Das Reagens muß vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Durch wiederholtes Öffnen der Flasche dringt Feuchtigkeit ein, das Reagens wird trüb und verliert die Wirksamkeit. Man füllt daher Portionen von ca. 5 ml in 10-ml-Fläschchen ab und bewahrt diese gut verschlossen im Kühlschrank auf. Lösungen mit Trübungen oder Bodensatz sind zu verwerfen.

*Ionenaustauscher DOWEX 50 W X8 20/50 mesh. Ionenform H**)

50 g Dowex werden in einem Glasrohr (Chromatographie-Rohr) mit 100 ml Ameisensäure-methylester versetzt. Die Flüssigkeit läßt man tropfenweise ausfließen. Nachdem kein Ameisensäure-methylester mehr ausfließt, wird das Rohr mit Druckluft ausgeblasen bis keine Flüssigkeit mehr abtropft. Das Dowex wird nun in einer Glasschale in dünner Schicht ausgebreitet und im Abzug 1 Tag ste-

* Erhältlich bei der Firma Flucka AG, Buchs SG, Schweiz.

hen gelassen. Um das Dowex mit ca. 35 % Wasser zu versetzen, wird es im Exsikator einige Tage über einer gesättigten Kochsalzlösung aufbewahrt (relative Feuchtigkeit: 76 %). Das vorbehandelte Präparat ist in gut verschlossener Flasche haltbar. Kurz vor Gebrauch werden 5 g des vorbehandelten Dowex in einer 20-ml-Flasche mit 0,75 ml Ameisensäure-methylester versetzt und die gut verschlossene Flasche geschüttelt bis der Ester gleichmäßig im Dowex verteilt ist. Dieses Präparat ist gebrauchsfertig und im Kühlschrank aufbewahrt, einige Tage haltbar. Bei wiederholtem Öffnen der Flasche verflüchtigt sich jedoch der Ameisensäure-methylester.

n-Heptan für die Spektroskopie, Merck

Calciumchlorid chem. rein,

entwässert, feinkörnig (2 Stunden getrocknet bei 150°).

Eichlösung I

zur Bestimmung der Faktoren für 3 bis 4 % Buttersäure-methylester in der Probe. Je 1,0 g Buttersäure-, Valeriansäure- und Capronsäure-methylester werden auf der Analysenwaage in einem 50-ml-Meßkölbchen genau eingewogen und mit Heptan auf 50 ml verdünnt. 1 ml enthält je ca. 20 mg der Ester.

Eichlösung II

zur Bestimmung der Faktoren für Fettgemische mit ca. 0,3 bis 1 % Buttersäure-methylester in der Probe. Von der Eichlösung I werden 5,00 ml abpipettiert und im Meßkolben mit Heptan auf 50 ml verdünnt. 1 ml enthält je ca. 2 mg der Ester.

Standardlösung I

für ca. 1,5 bis 4 % Buttersäure-methylester in der Probe (für reines Butterfett und Fettmischungen von über 50 % Butterfett). Ca. 1,0 g Valeriansäure-methylester werden in einem 50-ml-Meßkolben genau abgewogen und mit Heptan auf 50 ml verdünnt. 1 ml Standardlösung I enthält ca. 20 mg Valeriansäure-methylester.

Standardlösung II

für ca. 0,3 bis 1,5 % Buttersäure-methylester in der Probe (entspricht Fettgemischen mit 10 bis 50 % Butterfett). 5,00 ml der Standardlösung I werden abpipettiert und im Meßkolben mit Heptan auf 50 ml verdünnt. 1 ml Standardlösung II enthält ca. 2 mg Valeriansäure-methylester.

Bemerkung

Für sehr genaue Bestimmungen sollte die Konzentration des inneren Standards dem Buttersäure-Gehalt der Probe möglichst angepaßt werden.

Apparatur

Spitzkölbchen mit Schliff (NS 14,5/23, Inhalt 20—25 ml), aufgesetztem Rückflußkühler (Intensivkühler mit ca. 8 cm Mantellänge) und angeschlossse-
nem Calciumchlorid-Rohr (siehe Figur 12).

Der Rückflußkühler muß tadellos sauber sein, so daß die Flüssigkeit den Kühler gleichmäßig benetzt und gut abtropft. Am zweckmäßigsten wird der Kühler in RBS-25-Lösung (Fluka AG, Buchs SG) gereinigt. Aluminiumblock mit regulierbarer elektrischer Heizung.

Arbeitsvorschrift

Durch Umesterung der Glyceride mit Natrium-methylat-Methanol werden die Fettsäuren-methylester hergestellt. Je nach Aufgabe und Fettzusammensetzung wird etwas verschieden verfahren.

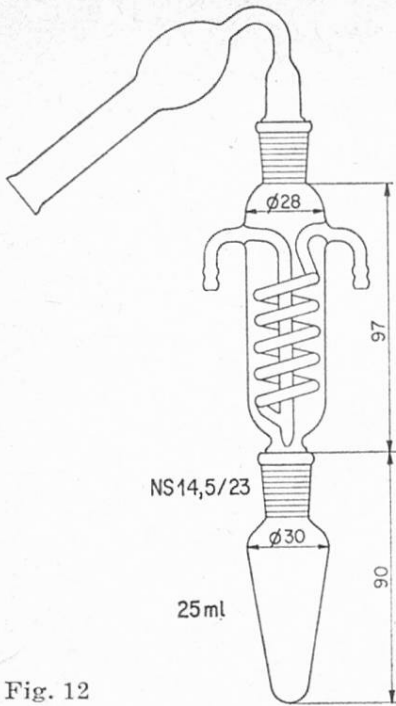


Fig. 12

a) Fettsäuren-Verteilung ohne genaue Bestimmung der Buttersäure und Capronsäure (ohne inneren Standard)

Ca. 0,5 g Fett oder Oel werden in einem Schliffkölbchen in 1 ml Heptan gelöst. Man gibt 0,4 ml 1%ige Natriummethylat-Lösung und einige Siedesteinchen zu und kocht anschließend während 20 Minuten unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler. Die Flüssigkeit soll stark sieden, damit die zwei Phasen intensiv gemischt werden. Ohne den Rückflußkühler zu entfernen wird das Kölbchen auf 15 bis maximum 20° C abgekühlt. Am Boden des Kölbchens scheiden sich je nach Probe 0,1 bis 0,2 ml einer meist gelblich gefärbten flüssigen Phase ab. Man fügt 0,3 g des vorbehandelten Dowex zu, verschließt das Kölbchen sofort mit Schliffstopfen, schüttelt es während 2 Minuten, gibt nochmals 0,2 g Dowex zu, schüttelt und läßt es ca. 5 Minuten stehen.

In ein zweites Schliffkölbchen werden 0,2 g getrocknetes Calciumchlorid gegeben und dann die mit Dowex behandelte Esterlösung in dieses Kölbchen übergegossen, so daß kein Dowex ins zweite Kölbchen gelangt. Man schüttelt während ca. 2 Minuten, gibt nochmals 0,1 g Calciumchlorid zu, schüttelt kräftig und läßt ca. 10 Minuten stehen. Sollte die überstehende Lösung leicht trüb sein, so muß sie während 5 Minuten bei ca. 2000 Touren zentrifugiert werden. Von der überstehenden klaren Lösung werden 0,2 bis 0,3 μ l in den Gaschromatographen eingespritzt.

b) Fettsäuren-Verteilung mit genauer Bestimmung von Buttersäure- und Capronsäure-methylester (mit innerem Standard)

Ca. 500 mg Fett oder Oel werden auf der Analysenwaage genau in ein Spitzkölbchen eingewogen. Je nach Buttersäure-Gehalt der Probe wird eine entsprechende Menge innerer Standard, gelöst in Heptan zugegeben.

Proben mit ca. 1,5 bis 4 % Buttersäure-methylester (z. B. reines Butterfett oder Mischungen mit über 50 % Butterfett) werden mit 1,00 ml Standardlösung I versetzt.

Proben mit ca. 0,3 bis 1,5 % Buttersäure-methylester (Fettmischungen mit ca. 10 bis 50 % Butterfett) werden mit 1,00 ml Standardlösung II versetzt.

Nun gibt man noch 0,4 ml Natrium-methylat-Lösung zu und kocht während 20 Minuten am Rückflußkühler. Das Reaktionsgemisch wird in gleicher Weise mit Dowex und Calciumchlorid behandelt wie unter a) beschrieben.

c) Apparative Bedingungen für unsere Gaschromatogramme

Gaschromatograph:	Modell 1200 Varian Aerograph, Basel
Schreiber:	Varian Aerograph, Modell 20, 1 mV
Trennsäule:	3 m, 3,2 mm ($\frac{1}{8}$ Zoll) Durchmesser aus rostfreiem Stahl
Säulenfüllung:	10 % Diäthylenglycol-succinat auf Aeropak-30 70/80 mesh, Varian Aerograph, Basel
Detektor:	Wasserstoff-Flammenionisations-Detektor (FID)

Gasströmungen

Trärgas N ₂	= 30 ml/min am Säulenausgang gemessen
H ₂ für Detektor	= 30 ml/min
Luft für Detektor	= 450 ml/min

Temperaturen

Injektor	270° C
Detektor	270° C
Säulenofen	isotherm 190° C Temperatur-Programm 65° C + 8°/min → 190° C
Einspritzmenge	0,3 µl
Papiervorschub	10 inch/h
Empfindlichkeit	8 · 10 ⁻¹⁰ Amp. bis 16 · 10 ⁻⁹ Amp.

d) Bestimmung der Korrekturfaktoren

0,3 µl der entsprechenden Eichlösung I oder II werden eingespritzt und das GC unter genau den gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wie im Hauptversuch mit dem butterhaltigen Fett. Z. B. isotherm bei 65° C.

Berechnung

Die Auswertung erfolgt in unserem Beispiel nach der Methode Höhe mal Retentionszeit ($h \cdot t$). Die Retentionszeit wird vom aufsteigenden Ast des Lösungsmittel-Peaks bis zum Peak-Maximum in mm gemessen.

Den Faktor berechnet man nach folgender Proportion:

$$F \cdot f : F_s \cdot 1,00 = a : a_s$$

F = Peakfläche bzw. Rechteck ($h \cdot t$) der zu bestimmenden Substanz (Buttersäure-methylester)

- F_s = Peakfläche bzw. Rechteck des inneren Standards (Valeriansäure-methylester)
 f = Korrekturfaktor
 a = Einwaage an Buttersäure-methylester in mg
 a_s = Einwaage an innerem Standard in mg

Zahlenbeispiel (siehe Figur 8)

Unsere Eichlösung I enthielt:

Buttersäure-methylester	= 2,012 mg/ml
Valeriansäure-methylester	= 2,117 mg/ml

Die Peakhöhen und die Retentionszeiten der Peaks sind in Figur 8 eingetragen (in mm)

$$\begin{aligned}
 F &= 121,0 \cdot 23,8 = 2879,8 \\
 F_s &= 71,2 \cdot 46,0 = 3275,2 \\
 2879,8 \cdot f &: 3275,2 = 2,012 : 2,117 \\
 f &= \frac{3275,2 \cdot 2,012}{2879,8 \cdot 2,117} \\
 f &= 1,081
 \end{aligned}$$

Bemerkung: den Korrekturfaktor für die Capronsäure berechnet man analog.

e) *Berechnung des Buttersäure-Gehaltes aus dem GC eines Fett-Gemisches*

Das erste Chromatogramm einer Serie (1. Spritzung) sollte nicht quantitativ ausgewertet werden, da es meistens verfälschte Werte liefert.

Zur Berechnung des Gehaltes an Buttersäure-methylester in der Fetteinwaage dient folgende Proportion:

$$\text{Fläche } C_4 \cdot f : \text{Fläche } C_5 = \text{mg } C_4 : \text{mg } C_5$$

Zahlenbeispiel (siehe Figur 7)

Die Fetteinwaage E betrug	= 520,5 mg
zugesezte Menge innerer Standard	= 19,962 mg

Aus den Peak-Höhen und Retentionszeiten ergaben sich folgende Flächen:

C_4 -methylester $h = 131,5$;	$t = 23,0$;	$h \cdot t = 3024,5$
C_5 -methylester $h = 75,0$;	$t = 44,5$;	$h \cdot t = 3337,5$

Obige Flächenwerte werden in die Proportion eingesetzt.

$$\begin{aligned}
 3024,5 \cdot 1,081 : 3337,5 &= x : 19,962 \\
 x &= \frac{3024,5 \cdot 1,081 \cdot 19,962}{3337,5} = 19,56 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Buttersäure-methylester in} & \\
 \text{der Fetteinwaage } x & = 19,56 \text{ mg} \\
 \text{Da die Einwaage } E & = 520,5 \text{ mg betrug, ergibt sich} \\
 \text{Buttersäure-methylester in } \% & = \frac{19,56 \cdot 100}{520,5} = 3,75 \%
 \end{aligned}$$

f) *Berechnung des Milchfett-Gehaltes*

Milchfett enthält im Mittel 3,7 % Buttersäure (berechnet als Methylester).
Folglich

$$\text{Milchfett im Gesamtfett in } \% = \frac{\text{Buttersäure} \cdot 100}{3,7}$$

$$\text{obiges Zahlenbeispiel ergibt } = \frac{3,75 \cdot 100}{3,7} = 101 \%$$

Das Caramel enthält somit nur Milchfett.

g) *Berechnung des Capronsäure-Gehaltes*

Die Capronsäure berechnet man analog wie die Buttersäure aus der Peakfläche, dem inneren Standard und dem Korrekturfaktor für Capronsäure.

h) *Berechnung des Kokosfett-Gehaltes*

Kokosfett zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an Laurinsäure (C₁₂) aus. Im Mittel enthält Kokosfett ca. 45 %, Milchfett ca. 3 % und Kakaobutter höchstens Spuren von Laurinsäure. Ein erhöhter Laurinsäure-Gehalt in einem Fett deutet auf Anwesenheit von Kokos- oder Palmkernfett. Zur annähernden Berechnung des Kokosfett-Gehaltes verfährt man folgendermaßen:

- Berechnung des Milchfett-Gehaltes in % nach f).
- Berechnung der aus dem Milchfett stammenden Menge Laurinsäure
= 0,03 mal Milchfett-Gehalt.
- Dieser Wert wird vom gefundenen Laurinsäure-Gehalt des Gesamtfettes subtrahiert.
- Die Differenz entspricht der aus dem Kokosfett stammenden Laurinsäure.
Es gilt folgende Formel:

$$\text{Kokosfett im Gesamtfett} = \frac{\text{Laurinsäure minus } 0,03 \cdot \text{Milchfett}}{0,45}$$

i) *Berechnung der Fettsäuren-Verteilung*

Zur Berechnung der übrigen Fettsäuren-Verteilung ohne Buttersäure- und Capronsäure-methylester berechnet man zunächst die Differenz 100 minus Buttersäure- und Capronsäure-methylester. Diese Differenz beträgt bei Butterfett in der Regel ca. 94 %. Dieser Wert entspricht der Summe aller übrigen Fettsäuren-methylester (ohne C₄, C₅ und C₆). Man berechnet wie üblich die prozentuale Fettsäuren-Verteilung. Statt auf 100 % wird auf die berechnete Differenz verteilt (z. B. 94 %). Bei der Berechnung der Fettsäuren-Verteilung werden keine Korrekturfaktoren benutzt, weil dieselben bei den höheren Fettsäuren nur wenig von 1 abweichen.

Frau *Gertrud Stoerr* möchten wir für die gaschromatographischen Untersuchungen, Herrn *Christoph Obrist* für die Bestimmung der chemischen Kennzahlen bestens danken.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Methode zur gaschromatographischen Bestimmung der Fettsäuren-Verteilung in beliebigen Fettmischungen beschrieben. Der Buttersäure-Gehalt wird mit Hilfe eines inneren Standards (Valeriansäure-methylester) und des entsprechenden Korrekturfaktors genau bestimmt. Hieraus wird der Milchfett-Gehalt berechnet.

2. Wir haben 23 Proben von butterhaltigen Lebensmitteln wie Speisefette, Margarinen, Biskuits und Rahmcaramels nach unserer Methode untersucht. Neben der gaschromatographischen Untersuchung des Fettes wurden auch einige Fettkennzahlen bestimmt. (Halbmikro-Buttersäure-Zahl, Halbmikro-Gesamt-Zahl und Rest-Zahl).

3. Die Butterfett- und Kokosfett-Gehalte berechneten wir einerseits aus den gaschromatographisch bestimmten Buttersäure- und Laurinsäure-Gehalten, andererseits aus den chemischen Kennzahlen. Die Butterfett-Gehalte stimmten nach beiden Methoden gut überein. Beim Kokosfett-Gehalt weichen die nach verschiedenen Methoden berechneten Werte gelegentlich stark voneinander ab, was vermutlich auf die Verarbeitung von sog. fraktioniertem Kokos- oder Palmkernfett zurückzuführen ist.

Résumé

1. Une méthode pour déterminer la répartition des acides gras dans n'importe quel mélange de graisses est décrite. L'acide butyrique est dosé exactement à l'aide d'un étalon interne (ester méthylique de l'acide valérianique) et du facteur de correction correspondant. On en déduit la teneur en graisse de lait.

2. 23 échantillons de produits alimentaires contenant du beurre, tels que graisses comestibles, margarine, biscuits, caramels à la crème, ont été examinés selon la méthode décrite. Parallèlement à l'examen par chromatographie en phase gazeuse, les indices semi-micro butyrique, total et restant ont été déterminés.

3. Les teneurs en graisse de beurre et de cocos sont calculées, d'une part, à partir des teneurs en acides butyrique et valérianique dosés par chromatographie en phase gazeuse et, d'autre part, à l'aide des indices chimiques. On obtient par les 2 voies des résultats bien concordants. Les teneurs en graisse de cocos calculées de diverses manières diffèrent parfois fortement entre elles, vraisemblablement par suite de la formation de graisse de palme et de cocos dite fractionnée.

Literatur

1. *E. Polenske*: ZUL **7**, 273 (1904): Methods of Analyses AOAC (1965) S. 241. IUPAC-Oel- und Fett-Methoden II D 9 (1966).
2. Handbuch der Lebensmittelchemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Band IV S. 595 (1969).
3. *J. Großfeld*: Weitere Versuche zur Milchfettbestimmung in Fettgemischen ZUL **51**, 203 (1926) (Formeln S. 213).
4. *A. Kirschner*: ZUL **9**, 65 (1905).
5. *F. v. Morgenstern*: Eine neue Kennzahl zur Bestimmung des Butterfettes (Kupferzahl) ZUL **52**, 385 (1926).
6. *S. H. Bertram, H. G. Bos und F. Verhagen*: Chem. Weekblad **20**, 610 (1923).
7. *J. Kuhlmann und J. Großfeld*: Ueber die Milchfettbestimmung in Nahrungsmitteln, ZUL **50**, 329 (1926).

8. *M. Klostermann* und *H. Quast*: Beiträge zur Bestimmung von Butter und Cocosfett ZUL **54**, 297 (1927).
9. *J. Großfeld* und *F. Battay*: Ueber die Bestimmung der Buttersäure und Capronsäure in Speisefetten ZUL **62**, 99 (1931).
10. *J. Großfeld*: Eine neue Kennzahl für Cocosfett (Caprylsäurezahl) ZUL **55**, 354 (1928).
11. *H. Hadorn* und *K. Zürcher*: Beitrag zur gaschromatographischen Untersuchung von Fetten und Oelen.
 1. Mitteilung: Apparatives und quantitative Auswertung der Gaschromatogramme. Diese Mitteilungen **58**, 209—235 (1967).
 2. Mitteilung: Methoden zur Herstellung der Fettsäuren-ester. Ebenda **58**, 236—257 (1957).
 3. Mitteilung: Die Fettsäuren-Verteilung pflanzlicher Oele und Fette. Ebenda **58**, 351—384 (1967).
12. *H. Hadorn* und *K. Zürcher*: Universalmethode zur gaschromatographischen Untersuchung von Speisefetten und Oelen. Deutsche Lebensmittel-Rundschau **66**, 77—87 (1970).
13. *H. Hadorn* und *K. Zürcher*: Gaschromatographische Butterfettbestimmung in Schokolade. Revue Int. Choc. **25**, 423—432 (1970).
14. Säureaufschluß-Methode. Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Band, 5. Aufl., Methode 22 C/04.
15. *H. Hadorn* und *H. Suter*: Zur Methodik der Halbmikro-Buttersäure-Zahl. Diese Mitt. **48**, 30—39 (1957); siehe auch Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl. Methode 22 C/05.
16. *J. Großfeld* und *F. Wissemann*: Milchfettbestimmung in kleinen Fettmengen. ZUL **54**, 352 (1927).
17. *J. Großfeld*: Halbmikro-Kennzahlen für Butterfett und Kokosfett. ZUL **64**, S. 433 bis 460 (1932), vgl. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl. 2. Band 7A/42.
18. *H. Hadorn* und *K. Zürcher*: Jahreszeitliche Schwankungen der Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte sowie der Halbmikro-Buttersäure-Zahl und Gesamtzahl von Butterfett. Diese Mitt. **60**, S. 466—489 (1969).
19. *H. Hadorn* und *H. Suter*: Kritische Betrachtung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett. Diese Mitt. **47**, 512—535 (1956).

Beitrag zur Bestimmung der Zusammensetzung der Kohlenhydrate in der Zwiebel (*Allium cepa*)

A. Flam und *J. Mitiska*

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich (Leitung *R. Brown*)

Einleitung

Die aus der Literatur zu entnehmenden Hinweise in bezug auf die Zusammensetzung der Kohlenhydrate in der Zwiebel sind eher dürftig und bringen nicht allzuviel Klärung über die spezifische Natur der auftretenden Kohlenhydrate. Auf die wesentlichsten Publikationen in diesem Zusammenhang sei kurz hingewiesen.

E. Bennet's (1) Arbeit sind als wichtigste Ergebnisse folgende Daten zu entnehmen: