Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 35 (1944)

Heft: 1-2

Artikel: Über den Nachweis von Olivenöl in Speiseöl

Autor: Philippe, E. / Henzi, M.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983546

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.12.2025

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

ÜBER DEN NACHWEIS VON OLIVENÖL IN SPEISEÖL

Von Dr. E. Philippe und Dr. M. Henzi

(Mitteilung aus dem thurgauischen kantonalen Laboratorium in Frauenfeld)

Anfang Januar 1942 sahen wir uns vor die Frage gestellt, ob ein unter bekannter Markenbezeichnung im Verkehr befindliches und aus einer Mischung mehrerer Ole bestehendes Speiseöl zur damaligen Zeit Olivenöl enthielt oder nicht. Es war also die nicht leichte Aufgabe zu lösen, in diesem Speiseöl das Olivenöl nachzuweisen, sofern es überhaupt vorhanden war, und wenn dies zutraf, so interessierte weiterhin, welcher prozentualer Anteil der Mischung auf das Olivenöl entfiel. Der Versuch einer Lösung dieser Aufgabe hat uns durch Monate beschäftigt, und an der Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker vom 18. September 1942 in Schaffhausen konnte der eine von uns über die bis dahin erzielten Ergebnisse berichten. Seither haben wir unsere Versuche fortgesetzt und sind nun so weit, dass wir die Ergebnisse einem weiteren Interessentenkreise unterbreiten dürfen.

Wenn es sich darum handelte, herauszufinden, ob ein Speiseöl, wie es Ende 1941 und Anfang 1942 im Verkehr anzutreffen war, Olivenöl enthielt, und wenn ja, in welchen ungefähren Mengen, so musste die anzustellende Versuchsreihe zunächst einmal von reinem Olivenöl ihren Ausgang nehmen. Nach der Literatur, wobei wir uns in erster Linie an die vierte Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches anlehnen, ist die Zusammensetzung von auf normalem Wege gewonnenem und unverfälschtem Olivenöl, wie es sich im Handel findet, durch nachstehende Kennzahlen charakterisiert:

Spezifisches Gewicht bei 150	0,916 - 0,918
Refraktionszahl bei 40°	53 — 55
Jodzahl nach Hanus	79 — 88
Verseifungszahl	187 - 196
Farbenreaktionen	in der Regel keine

(Es gibt reine Olivenöle tunesischer, marokkanischer und spanischer Herkunft, die eine schwache *Bellier*-Reaktion geben, also mit Salpetersäure und Resorcinlösung eine schwach rot- bis blauviolette Färbung erkennen lassen.)

Da das spezifische Gewicht sämtlicher Speiseöle, die normalerweise für die menschliche Ernährung in Betracht kommen, zwischen 0,916 und 0,933 liegt — dasjenige von Olivenöl ist relativ das niedrigste — und da es sich bei den verschiedenen Olen mehr oder weniger stark überschneiden kann, lässt sich für Zwecke der Identifizierung eines bestimmten Oles nicht viel damit anfangen, namentlich nicht bei Mischungen verschiedener Speiseöle, und aus diesem Grunde ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes in die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen nicht einbezogen worden. Auch die Verseifungszahl, die innerhalb fast noch engerer Grenzen schwankt, nämlich zwischen 187 und 198, kann hier keine Dienste leisten. Als brauchbares Hilfsmittel für die Identifizierung von Speiseölen und für die Ermittlung der Zusammensetzung von Speiseölmischungen bleiben uns also zunächst nur die Refraktionszahl und die Jodzahl, bis zu einem gewissen Grade allerdings auch noch die Farbenreaktionen, die uns aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinen wesentlichen Beitrag haben liefern können.

Untersucht wurden als erste Gruppe der ganzen Versuchsreihe sieben Proben von Olivenöl, von denen sechs auf süsses Öl entfielen, während die siebente Probe ein Rohöl betraf. Die Untersuchungsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengestellt, die neben den Refraktionszahlen, Jodzahlen und Farbenreaktionen ausser dem Säuregrad zugleich auch den Gehalt der Öle an Squalen und Kohlenwasserstoffen sowie die Bellier-Zahl enthält, worüber später noch ausführlicher zu reden sein wird.

Tabelle 1 (Olivenöle)

Nr.	Säure- grad	Refraktions- zahl	Jod- zahl	Kohlen- wasserstoffe	Squalen 0/0	Bellier- Zahl	Bellier- Reaktion
1	6,4	55,1	83,6	0,473	0,356	15,6	_
2	4,5	55,0	83,9	0,546	0,366	13,7	schwach +
3	2,1	55,6	85,4	0,475	0,324	29,2	
4	2,8	54,2	80,4	0,634	0,420	11,1	schwach +
5	2,7	55,4	82,4	0,454	0,294	18,1	
6	1,8	55,2	88,2	0,493	0,378		
7	2,5	54,5	81,4	0,620	6,450	12,4	

Diese Tabelle zeigt, dass alle Refraktionen und Jodzahlen innerhalb der normalen Grenzen liegen. Bei den Jodzahlen ist dies ohne weiteres der Fall. Wenn von den Refraktionszahlen einige den Wert von 55 etwas übersteigen, so ist dies nicht von Bedeutung und berechtigt jedenfalls nicht dazu, die Echtheit dieser Ole anzuzweifeln. Es handelt sich bei allen sieben Proben um reine Olivenöle, an denen vom Standpunkte der schweizerischen Lebensmittelgesetzgebung aus nichts zu bemängeln ist, nicht einmal der bei der Probe 1 bereits relativ hohe Säuregrad, der vermuten lässt, dass hier ältere Ware vorliegt. Die Probe 7 repräsentiert das rohe Olivenöl. Einen ganz anderen Ausblick bietet die Tabelle 1 hingegen, wenn vorerst einmal auf den Gehalt dieser Olivenöle an Squalen etwas näher eingetreten wird. Bis vor nicht langer Zeit fehlte es der analytischen Chemie am Bekanntsein eines charakteristischen Bestandteiles von Olivenöl und an einer brauchbaren Methode der quantitativen Bestimmung dieses Bestandteiles, die es ermöglicht, Olivenöl als solches mit Sicherheit zu erkennen und Olivenöl in Speiseölmischungen nachzuweisen. Hierin ist eine Aenderung eingetreten, seitdem es im Jahre 1935 Thorbjarnarson und Drummond gelang, den Kohlenwasserstoff Squalen C80H50 in Olivenöl aufzufinden, und seitdem im Jahre 1938 Grossfeld und Timm eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Squalen ausarbeiten konnten. Auf die Einzelheiten der Methodik der Bestimmung des Squalens braucht hier nicht näher eingetreten zu werden. Diese Methode ist in Band IV. S. 424, des Handbuches der Lebensmittelchemie von J. Tillmans und Mitarbeitern angegeben und besteht im wesentlichen darin, dass eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Öles unter Zusatz von Alkohol mit Kalilauge verseift wird. Die alkoholische Seifenlösung wird mit Benzin und nachher mit Wasser versetzt, wobei Schichtentrennung eintritt. Von der Benzinschicht, in welcher die unverseifbaren Bestandteile gelöst sind, wird eine bestimmte Menge abpipettiert und in ein gewogenes Kölbchen gegeben. Nach dem Abdestillieren des Benzins wird der Rückstand bei 1050 getrocknet und gewogen. Alsdann wird der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Jodlösung nach Margosches und Wasser vermischt und nach einigen Minuten mit Thiosulfatlösung titriert. Das Ergebnis zieht man von dem eines gleichzeitig angesetzten blinden Versuches ab und erhält als Differenz den Jodverbrauch der Kohlenwasserstoffe, aus welchem der Gehalt des zu untersuchenden Oles an Squalen in Prozenten sich ergibt. Auf diesem Wege erhielten Grossfeld und Timm bei vier Olivenölen Werte, die von 0.41 — 0.54 % Squalen schwankten. Die Bestimmung des Gehaltes eines Öles an Squalen macht also den Umweg über die Bestimmung des Gehaltes dieses Öles an Kohlenwasserstoffen. Die als Berechnungsgrundlage dienende Jodzahl des Squalens beträgt 371,1. Kehren wir nunmehr zu den in der Tabelle 1 angeführten Zahlenwerten für den Gehalt der sieben untersuchten Olivenöle an Squalen zurück, so liegen diese Werte mit zwei Ausnahmen zwar niedriger als die von Grossfeld und Timm gefundenen; sie gehören aber, wie aus unseren Darlegungen noch mit aller Deutlichkeit hervorgehen wird, der gleichen Grössenordnung an und bilden das Hauptargument, das in der Beweisführung für das Nichtvorhandensein von Olivenöl in dem in Frage stehenden Speiseöl angeführt werden kann.

Dieses Hauptargument wird nur dann Aussicht auf Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit haben können, wenn der Gehalt aller übrigen z. Zt. als Speiseöl in Betracht kommenden Ole an Squalen wesentlich niedriger ist als der von Olivenöl. Nur dann wird es möglich sein, die Beweisführung so zu gestalten, dass auch ein verhältnismässig kleiner Zusatz von Olivenöl zu einem anderen Ole sich in positivem oder negativem Sinne dem Nachweis nicht entzieht. Als nächste Aufgabe galt es deshalb, eine Anzahl von anderen reinen Speiseölen auf ihren Gehalt an Squalen zu untersuchen, und die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle II zusammengestellt. In dieser Tabelle finden sich ohne Rücksicht auf ihren gegenwärtigen Preis und auf ihre gegenwärtige Beschaffungsmöglichkeit zwölf verschiedene Pflanzenöle, die heute neben dem Olivenöl als Speiseöl Verwendung finden können, von denen aber das Arachidöl immer noch an vorderster Stelle stehen dürfte, während die elf übrigen, von denen einige in früheren Zeiten sehr verbreitet waren, auch unter den gegenwärtigen Verhältnissen nicht von der gleichen Bedeutung sind. Auch mit Beziehung auf solche Ole haben Grossfeld und Timm bereits Vorarbeit geleistet und in Erdnussöl und Sesamöl den Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Squalen wie folgt ermittelt:

	Kohlenwasserstoffe	Squalen
	0/0	0/0
Erdnussöl	0,33	0,07
Erdnussöl	0,32	0,06
Erdnussöl sehr alt	0,39	0,06
Erdnussöl sehr alt	0,45	0,05
Sesamöl alt	0,87	0,10

Diesen Zahlen können wir folgende Ergebnisse eigener Untersuchungen anschliessen:

Tabelle 2

Bezeichnung	Säure- grad	Refrakt zahl	Jod- zahl	Kohlen- wasserstoffe	Squalen º/o	Bellier Zahl
Arachidöl	0,5	57,1	92,4	0,123	0,060	39,1
Arachidöl	0,3	56,8	90,1	0,155	0,090	40,0
Arachidöl	0,3	59,0	103,1	0,123	0,048	40,0
Arachidöl	0,6	58,5	102,0	0,118	0,042	38,6
Arachidöl	0,4	57,8	96,5	0,116	0,048	38,4
Buchnussöl mit						
Hülsen gepresst	3,9	60,4	115,0	0,093	0,042	20,3
Buchnussöl ohne						
Hülsen gepresst	2,1	60,4	117,1	0,093	0,030	20,2
Cottonöl	0,3	59,0	101,6	0,229	0,066	24,2
Haselnussöl raff.	0,5	55,9	85,9	0,132	0,057	17,5
Haselnussöl roh	_	54,2	89,0	0,322	0,054	< 6,0
Mohnöl	5,3	64,0	131,4	0,319	0,030	9,5
Nussöl	0,5	67,2	146,3	0,124	0,042	<10,0
Palmöl	31,4	49,5	55,0	0,153	0,144	24,6
Rapsöl roh	11,8	59,4	100,6	0,194	0,051	16,4
Sesamöl	0,3	60,1	107,1	0,334	0,066	19,5
Sesamöl	1,1	61,1	111,2	0,366	0,072	17,3
Sojaöl	0,5	64,0	132,3	0,176	0,057	19.6
Sonnenblumenöl roh	1,5	64,0	130,9	0,190	0,072	23,2
Sonnenblumenöl roh	2,6	64,2	133,1	0,211	0,090	22,8
Sonnenblumenöl raff.	0,6	64,2	133,6	0,246	0,090	23,8
Traubenkernöl	2,3	65,3	135,9	0,395	0,102	25,0

An dieser Tabelle 2 sind die drei ersten Kolonnen nur von untergeordnetem Interesse, da im Zusammenhang mit der zu beantwortenden Frage, bei der es sich um den Nachweis von Olivenöl handelt, keine Anhaltspunkte von Bedeutung aus ihnen entnommen werden können. In der Reihe der Säuregrade der 21 Olproben fallen nur diejenigen des Palmöles und des rohen Rapsöles aus dem Rahmen, vor allem die erstere. Auch mit den Refraktionszahlen und den Jodzahlen lässt sich nicht viel anfangen. Nach Massgabe der Refraktionszahl und der Jodzahl würde bei keinem dieser Ole Veranlassung gegeben sein, seine Echtheit anzuzweifeln. Betrachten wir hingegen den Gehalt der in der Tabelle 2 angeführten Ole an Kohlenwasserstoffen und Squalen, so zeigt sich sofort der grosse und wichtige Unterschied gegenüber den Olivenölen der Tabelle 1. Verglichen mit den Olivenölen enthalten die Ole der Tabelle 2 nur geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und demzufolge auch nur wenig Squalen. Der zwischen 0,030 und 0,144 % schwankende Squalengehalt beträgt im Mittel nur 0,0644 %

gegenüber 0,369 % bei den Olivenölen. Es ist also im Mittel eine Relation von 5,72:1 gegeben, und dies bedeutet einen charakteristischen, recht weitgehend ausnützbaren Unterschied. Die Zahlenwerte der Tab. II für Kohlenwasserstoffe und Squalen schliessen sich auch sehr schön an die von Grossfeld und Timm für Arachidöl und Sesamöl gefundenen und vorstehend angeführten an. Von den 21 Olen der Tabelle 2 haben nur das Palmöl und das Traubenkernöl einen Gehalt an Squalen, der den Wert von 0,1 % erreicht bzw. etwas übertrifft, während die 7 Olivenöle der Tabelle 1 mit einer einzigen Ausnahme einen Gehalt an Squalen von mehr als 0,3 % aufweisen. Auch diese Ausnahme (fünftes Ol der Reihe) bringt aber durchaus nicht etwa eine verdächtige Annäherung an die Werte der Tabelle 2, sondern auch sie hält eine Distanz ein, die keine Unklarheit aufkommen lässt. Wir haben eine saubere Trennung in zwei entgegengesetzte Lager, die keine Beziehungen zueinander unterhalten wollen, sondern auseinanderstreben. Dies ergibt, wie schon angedeutet worden ist, den Angelpunkt für die gesuchte Beweisführung.

Gehen wir nunmehr auf der Grundlage der in den Tabellen 1 und 2 enthaltenen Untersuchungsergebnisse einen Schritt weiter, so wird es zunächst von Wichtigkeit sein, festzustellen, wie das unter bekannter Markenbezeichnung im Verkehr befindliche und aus einer Mischung mehrerer Öle bestehende Speiseöl, bei welchem zu ermitteln ist, ob es Olivenöl enthält oder nicht, sich bei der Untersuchung verhält, insbesondere welchen Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Squalen es besitzt. Zu diesem Zwecke sind am 29. Januar, 14. Februar, 9. März und 23. April 1942, also nicht gleichzeitig, sondern in grösseren Zwischenräumen und an vier verschiedenen Orten, 4 Proben dieses Oles erhoben und in gleicher Weise wie die übrigen Ole untersucht worden. Man könnte vielleicht hier schon den Einwand erheben, die aus der vorliegenden Arbeit zu ziehenden Schlussfolgerungen sollten sich auf die Untersuchung einer wesentlich grösseren Anzahl von Proben stützen können. Es ist aber zu bedenken, dass auch die amtliche Lebensmittelkontrolle heute Proben von rationierten Lebensmitteln nicht beliebig erheben kann, sondern dass solche Probenerhebungen nur unter der Voraussetzung der gleichzeitigen Abgabe und Annahme von Rationierungsausweisen sich vollziehen dürfen. Auch hat man sich heute eine gewisse mengenmässige Beschränkung aufzuerlegen, um die ohnehin bescheidenen Vorräte nicht unnötig zu verkleinern. Im übrigen sind aber die in der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse der Untersuchung der 4 Proben von Speiseöl so eindeutig, dass auch bei der Ausdehnung der Untersuchung auf eine grössere Anzahl von Proben neue Gesichtspunkte für die Beurteilung sich kaum ergeben haben würden.

Tabelle 3

Bezeichnung	Säure- grad	Refrakt zahl	Jod- zahl	Kohlen- wasserstoffe	Squalen 0/0	Bellier- Zahl
Probe vom 29. 1. 42	0,4	58,1	96,6	0,176	0,072	38,4
Probe vom 14. 2. 42	0,4	58,1	97,0	0,158	0,072	38,8
Probe vom 9. 3. 42	0,3	58,3	98,2	0,167	0,072	37,4
Probe vom 23, 4, 42	0,5	58,1	98,6	0,176	0,069	38,7

Bei den 4 Proben der Tabelle 3 handelt es sich also um das Marken-Speiseöl. bei dem es sich um die Frage dreht, ob es Olivenöl enthält oder nicht. Überblickt man die Zahlen der Tabelle 3, so fällt zunächst auf, dass bei allen Proben die Untersuchungsergebnisse praktisch genau die gleichen sind, woraus der Schluss gezogen werden darf, dass ein mehr oder weniger standardisiertes Öl gegeben ist, bestehend sehr wahrscheinlich aus einer Mischung verschiedener Speiseöle. An dieser Mischung dürfte dann aber in erster Linie Arachidöl beteiligt sein. Auf den Säuregrad braucht nach dem, was schon gesagt worden ist, nicht mehr eingetreten zu werden; er ist bei den 4 Proben der Tabelle 3 sehr niedrig und im übrigen nebensächlich. Die Refraktionszahl ist bei allen Proben genau die gleiche und kommt derjenigen von Arachidöl (Tabelle 2) am nächsten. Die Jodzahlen zeigen untereinander auch keine grösseren Differenzen, als sie durch die natürlichen Verhältnisse und die unvermeidlichen kleinen Analysenfehler bedingt sein können, und sie weisen im übrigen ebenfalls in erster Linie auf Arachidöl hin. Greift man ohne Berücksichtigung der übrigen Untersuchungsergebnisse bei den 21 Proben der Tabelle 2 nur die Jodzahl heraus, so gehört diese nur noch beim Cottonöl, beim rohen Haselnussöl und beim rohen Rapsöl ungefähr der gleichen Grössenordnung an. Wiederum gibt aber der Gehalt der 4 Ole der Tabelle 3 an Kohlenwasserstoffen und Squalen den Ausschlag. Es zeigt sich, dass diese Ole ganz und gar nicht etwa mit Olivenöl verwechselt werden können, sondern dass vielmehr ihr Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Squalen ein niedriger ist, also mit aller Deutlichkeit zu den Olen der Tabelle 2 hinneigt. Die 4 Ole der Tabelle 3 haben genau den gleichen Gehalt an Squalen; die kleine Differenz bei der vierten Probe ist unwesentlich und kann sehr wohl schon innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehlergrenzen liegen. Überdies ist diese Differenz abwärts gerichtet und nicht aufwärts, spricht also erst recht im Sinne der angestrebten Beweisführung. Dass der Gehalt der Ole der Tabelle 3 an Squalen mit 0,072 % zufällig genau der gleiche ist wie der des Sesamöles und des rohen Sonnenblumenöles der Tabelle 2, kann selbstverständlich nicht bedeuten, dass es sich bei den Olen der Tabelle 3 um Sesamöl oder Sonnenblumenöl handelt. Hiergegen sprechen ohne weiteres die Refraktionszahlen und die Jodzahlen, und die Anwesenheit von Sesamöl würde sich überdies sehr leicht

durch die bekannte Farbenreaktion feststellen lassen. Jetzt schon darf hingegen behauptet werden, dass die Ole der Tabelle 3 sich als in der Hauptsache aus Arachidöl bestehend erkennen lassen.

In der letzten Kolonne der Tabellen 2 und 3 finden sich auch noch Angaben über die Bellier-Zahl, und es erscheint nun am Platze, auch auf diese kurz einzutreten. Die Methode der Bestimmung der Bellier-Zahl ist in der vierten Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches auf Seite 85 angeführt. Die Bellier-Zahl wird in Temperaturgraden ausgedrückt und kann als Anhaltspunkt zur Ermittlung des ungefähren Gehaltes von Olivenöl-Arachidöl-Mischungen an Arachidöl dienen. Sie zeigt an, bei welcher Temperatur die Fettsäuren der zu untersuchenden und in genau bestimmter Weise vorbehandelten Probe einer solchen Mischung oder von reinem Olivenöl bzw. Arachidöl auszukristallisieren beginnen. Eine solche Methode kann auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erheben, sondern sie hat mehr nur orientierenden Wert, wird aber in diesem Sinne nicht selten recht nützliche Dienste leisten können. Das Lebensmittelbuch setzt die Bellier-Zahl und den Gehalt einer Olivenöl-Arachidöl-Mischung an Arachidöl bzw. Olivenöl wie folgt einander gegenüber, wobei mit gewissen Abweichungen von diesen Temperaturgraden nach oben oder unten selbstverständlich gerechnet werden muss:

Bellier-Zahl	⁰ / ₀ Arachidöl	⁰ / ₀ Olivenöl
15^{0}	0	100
19^{0}	10	90
230	20	80
26^{0}	30	70
290	40	60
31^{0}	50	50
380	100	0

Mit einer einzigen Ausnahme haben wir bei allen Olivenölen der Tabelle 1 die Bellier-Zahl bestimmt. Nach den Angaben des Lebensmittelbuches soll sie bei reinem Olivenöl nicht höher als 15° liegen. Bei der Probe Nr. 1 ist diese Forderung gerade noch erfüllt; die geringe Überschreitung kann ohne weiteres vernachlässigt werden. Bei den Proben Nr. 3 und 5, namentlich bei der ersteren, ist aber die Abweichung eine so grosse, dass sie aus dem Rahmen fällt. Eine Bellier-Zahl von 18,1° müsste nach den Normen des Lebensmittelbuches zu der Annahme führen, dass kein reines Olivenöl vorliegt, sondern eine Mischung von zirka 90 % Olivenöl mit zirka 10 % Arachidöl. Diese Vermutung findet eine gewisse Stütze in der Tatsache, dass bei der Probe Nr. 5 auch der Gehalt an Squalen ein auffallend niedriger ist, wenn man ihn mit dem der übrigen 6 Proben vergleicht. Eine Bellier-Zahl von 29,2°, wie sie bei der Probe Nr. 3 gefunden worden ist, würde hingegen bereits auf eine Mischung von 60 % Olivenöl mit 40 % Arachidöl schliessen lassen, und dem widerspricht der übrige

Untersuchungsbefund der Probe Nr. 3, namentlich auch der Gehalt an Squalen. Diese Erfahrungen zeigen, dass die Bellier-Zahl einstweilen noch nicht als genügend zuverlässiges Kriterium angesehen werden darf. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit ist dies nicht von entscheidender Bedeutung, da es sich hier ja nicht darum handelt, etwa eine Verfälschung von Olivenöl durch Zusatz eines anderen Öles nachzuweisen, sondern umgekehrt darum, ob in einem Speiseöl bzw. in einer Mischung von Speiseölen Olivenöl in nennenswerter Menge enthalten ist. Die 5 Arachidöle der Tabelle 2 zeigen Bellier-Zahlen, die zwischen 38,4 und 40,0 liegen. Sie stimmen unter sich nicht schlecht überein, und ihr Mittel weicht mit 39,20 nur um 1,20 von der Temperatur ab, die das Lebensmittelbuch als Bellier-Zahl für reines Arachidöl angibt. Auf die Bellier-Zahlen der übrigen Proben der Tabelle 2 brauchen wir hier nicht näher einzutreten. Was hingegen die Bellier-Zahl der 4 Ole der Tabelle 3 anbelangt, so steht sie mit 37,4 bis 38,8 ° sehr nahe beim Werte des Lebensmittelbuches von 38,0 ° für Arachidöl und bei dem von uns gefundenen Mittelwert für Arachidöl von 39,2°. Auch hier ist also ein Beweis dafür gegeben, und zwar ein recht deutlicher, dass die Ole der Tabelle 3 keine nennenswerten Mengen von Olivenöl enthalten können, sondern in der Hauptsache nur aus Arachidöl bestehen.

Unsere Beweiskette lässt sich aber noch verlängern. Es lohnte sich die Mühe und versprach weitere interessante Ergebnisse, selbst einmal verschiedene Mischungen von Arachidöl und Olivenöl herzustellen und diese in der gleichen Richtung wie die bisher angeführten Proben zu untersuchen. Es musste sich dann mit grosser Wahrscheinlichkeit zeigen, ob schon ein kleiner oder erst ein grösserer Zusatz von Olivenöl zu Arachidöl das analytische Bild des letzteren so verändern konnte, dass in der Mischung das Olivenöl deutlich merkbar in Erscheinung trat. Auch hier war dann in erster Linie auf den Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Squalen sowie auf die Bellier-Zahl abzustellen. Möglicherweise liess sich auch aus der Refraktionszahl und der Jodzahl ein Fingerzeig gewinnen. Bei diesen Mischungen war es wichtig, dass sich unter ihnen eine solche befand, die nicht mehr als 5 % Olivenöl auf 95 % Arachidöl enthielt. Wenn es sich bei einem Arachidöl darum handelt, dass es durch einen Zusatz von Olivenöl eine Wertvermehrung erfahren hat, und dass sich demzufolge auch ein höherer Verkaufspreis rechtfertigt, so sollte dieser Zusatz doch mindestens 5 % betragen. Auch dann ist der wertvermehrende Zusatz noch ein sehr niedriger, und es sei hier erwähnt, dass die eidgenössische Lebensmittelverordnung z. B. den Hinweis auf den Gehalt eines Speisefettes an wertvollerem Butterfett nur dann gestattet, wenn dieser Zusatz mindestens 10 % beträgt, eine Vorschrift, die selbst unter den heutigen aussergewöhnlichen Zeitumständen noch keine Milderung erfahren hat. Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir 4 Mischungen von Arachidöl und Olivenöl hergestellt, über deren Analyse die Tabelle 4 Auskunft gibt. Diese mit 1 bis 4 bezeichneten Mischungen bestanden aus:

- 1. 95 % Arachidöl und 5 % Olivenöl 2;
- 2. 90 % Arachidöl und 10 % Olivenöl 2;
- 3. 75 % Arachidöl und 25 % Olivenöl 2;
- 4. 25 % Arachidöl und 75 % Olivenöl 2.

Die Tabelle 4 konnte unter Weglassung des nicht mehr interessierenden Säuregrades dahin erweitert werden, dass sich nunmehr, da von genau bekannten Mischungskomponenten ausgegangen wurde, die für die einzelnen Untersuchungsergebnisse zu erwartenden Zahlenwerte berechnen und den tatsächlich gefundenen an die Seite stellen liessen.

Tabelle 4

Mischung	Refrakt	ionszahl	Jodzahl		Kohlenwasserstoffe		Squalen 0/0		Bellier- Zahl
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	1 4
1	59,0	58,8	101,9	102,2	0,139	0,144	0,063	0,064	40,4
2	58,8	58,6	101,2	101,2	0,162	0,166	0,081	0,079	40,2
3	58,1	58,0	98,6	98,4	0,224	0,229	0,132	0,128	38,8
4	56,3	56,0	89,5	88,7	0,437	0,441	0,297	0,287	28,5

Wenn in der Tabelle 4 mit Ausnahme der letzten Kolonne die berechneten Werte neben die gefundenen gesetzt worden sind, so ist das ohne weiteres möglich gewesen, da die beiden Komponenten, also das für die Mischungen verwendete Arachidöl und Olivenöl, für sich allein untersucht worden und in den Tabellen 1 und 2 enthalten sind und somit schon rein rechnerisch ermittelt werden kann, wie stark sich durch den Zusatz einer bestimmten Menge von Olivenöl zum Arachidöl die Refraktionszahl und die Jodzahl erniedrigen, auf der anderen Seite die Gehalte an Kohlenwasserstoffen und Squalen erhöhen werden.

Die Tabelle 4 zeigt uns nun, wenn wir sie zunächst mit den Tabellen 2 und 1 vergleichen, dass ein Zusatz von Olivenöl zu Arachidöl die Refraktionszahl der Mischung gegenüber dem reinen Arachidöl erst dann deutlich im Sinne einer zu erwartenden Herabsetzung zu beeinflussen vermag, wenn dieser Zusatz bereits ein erheblicher ist und mehr als 25 % beträgt. Bis zu 25 % bewirkt der Zusatz von Olivenöl keine Erniedrigung der Refraktionszahl, die nicht noch als innerhalb der normalen Spannweite der Refraktionszahl von Arachidöl liegend anzusehen wäre. Das Arachidöl der Tabelle 2 (das dritte Ol der Reihe), das für die Herstellung der Mischungen 1 bis 4 benützt worden ist, hat eine gefundene Refraktionszahl von 59,0, das für die Mischungen ebenfalls benützte Olivenöl 2 eine solche von nur 55,0. Die Mischungen 1 bis 3 zeigen gegenüber der Refrak-

tionszahl des reinen Arachidöles von 59,0 nur so geringe gefundene und berechnete Abweichungen, dass daraus keine brauchbaren Anhaltspunkte gewonnen werden könnten. Erst bei der Mischung 4 ist ein deutlicher Unterschied erkennbar. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Jodzahl. Das reine Arachidöl hat eine solche von 103,1, das Olivenöl 2 eine solche von 83,9. Auch hier ergaben die Mischungen 1 bis 3 gefundene und berechnete Jodzahlen mit zu kleinen Differenzen gegenüber dem reinen Arachidöl, um nützliche Schlussfolgerungen zu gestatten. Im Gegensatz zur Refraktionszahl beginnt der Einfluss des Olivenöls immerhin bereits bei der Mischung 3 sich deutlich abzuzeichnen. Die Sachlage ändert sich nun sofort, wenn man den Gehalt der 4 Mischungen an Squalen ins Auge fasst. Der höchste Wert, der sich in der Tabelle 2 für Squalen findet, liegt bei 0.144 %, und zwar betrifft dieser Wert das Palmöl, das für die Herstellung von Mischungen verschiedener Speiseöle wegen seines sehr hohen Schmelzpunktes praktisch kaum in Frage kommen kann und sich im übrigen als Folge seiner sehr niedrigen Jodzahl leicht zu erkennen geben würde. Bei allen übrigen Olen der Tabelle 2 sind niedrigere Werte für Squalen gefunden worden, der höchste mit 0,102 % beim Traubenkernöl, und auch die 5 Arachidöle zeigen nur Werte von 0.042 bis 0.090 % Squalen. Schon bei der Mischung 1 geht der gefundene Gehalt an Squalen von 0,048 auf 0,063 % hinauf, so dass also schon ein Zusatz von nur 5 % Olivenöl sich geltend macht. Bei der Mischung 2 mit 10 % Olivenöl hat sich der Gehalt an Squalen bereits annähernd verdoppelt, und bei den Mischungen 3 und 4 zeigen sich weitere deutliche Zunahmen des Squalengehaltes, der bei der Mischung 4 mit 75 % Olivenöl bereits einen grösseren Betrag erreicht hat als bei dem unvermischten Olivenöl Nr. 5 der Tabelle 1. Bei allen 4 Mischungen stimmen die gefundenen und die berechneten Werte für den Squalengehalt recht gut überein. Traubenkernöl wird, um dies nicht unerwähnt zu lassen, in normalen Zeiten als Speiseöl kaum Bedeutung erlangen, und sein Gehalt an Squalen liegt immerhin noch wesentlich unter dem des ihm am nächsten kommenden Olivenöls Nr. 5. Analoge, wenn auch weniger ausgeprägte Erscheinungen wie beim Squalen haben wir bei der Bellier-Zahl, wobei aber nochmals zu betonen ist, dass dieser Zahl nur eine recht bedingte, mehr nur subsidiäre Brauchbarkeit zukommt, so dass bei ihr Zehntelsgrade ohne weiteres unberücksichtigt bleiben können. Die Bellier-Zahl ist eine reine Temperaturzahl, die durch Zusätze von anderen Speiseölen zu Arachidöl nicht in linearer Weise beeinflusst wird. Bei dem für die Herstellung der Mischungen 1 bis 4 verwendeten Arachidöl wurde eine Bellier-Zahl von 40,0 gefunden, bei dem für die gleichen Mischungen verwendeten Olivenöl eine solche von 13,7. Vernachlässigen wir die Zehntelsgrade, so hat sich bei den Mischungen 1 und 2 mit 5 und 10 % Olivenöl die Bellier-Zahl noch nicht verändert. Bei der Mischung 3 ist sie aber bereits merkbar erniedrigt, und bei der Mischung 4 steht die Erniedrigung ausser allem Zweifel. Die Bellier-Zahl reagiert somit auch erst auf grössere Zusätze von Olivenöl im Betrage von mindestens 25 %, verhält sich also eher wie die Refraktionszahl und die Jodzahl.

Es war nun nicht ohne Interesse, sich bei der Herstellung und Untersuchung von Mischungen mehrerer Speiseöle nicht nur auf Arachidöl und Olivenöl zu beschränken, sondern auch noch zu Mischungen von drei oder vier anstatt von nur zwei Komponenten überzugehen. Vielleicht ergaben sich hierbei weitere Gesichtspunkte, die für die Beantwortung der uns gestellten Frage von Wichtigkeit waren. Als letzte Versuchsreihe sind deshalb noch folgende Mischungen hergestellt und untersucht worden:

Bezeichnung	Arachidöl º/o	Cottonöl ⁰ / ₀	Olivenöl 0/0	Haselnussöl ⁰ / ₀
A	50	50	_	
В	50	45	5	
C	50	40	10	
D	40	50	10	_
E	40	50	5	5

Für diese Mischungen A bisE ist das erste der 5 Arachidöle der Tabelle 2 als Grundlage verwendet worden; ausserdem hat das Cottonöl und das raffinierte Haselnussöl der gleichen Tabelle, sowie das zweite Olivenöl der Tabelle 1 Verwendung gefunden. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Mischungen sind folgende:

Tabelle 5

Mischung	Refraktionszahl		nszahl Jod			asserstoffe /o		alen /o	Bellier- Zahl
100	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
A	57,8	58,1	96,2	96,8	0,176	0,177	0,060	0,063	34,3
В	57,8	58,0	96,2	96,1	0,194	0,192	0,078	0,078	34,3
C	57,4	57,7	94,6	95,2	0,211	0,209	0,096	0,093	33,8
D	57,6	57,8	95,7	96,2	0,211	0,219	0,093	0,094	32,8
E	57,9	57,9	96,1	96,3	0,201	0,198	0,081	0,078	32,5

Was sagen uns diese Zahlen? Aus den Refraktionszahlen ist auch diesmal nichts herauszuholen, was von Wert sein könnte. Sie bleiben wiederum innerhalb der zu erwartenden Grenzen. Die Mischung von 50 % Arachidöl und 50 % Cottonöl kann nur eine Refraktionszahl von 58,1 ergeben, und dieser Wert ist mit 57,8 sehr schön erreicht. Auch die Beimischung von 5 oder 10 % Olivenöl oder von je 5 % Olivenöl und Haselnussöl zu einer Mischung gleicher oder ungefähr gleicher Teile von Arachidöl und Cottonöl kann die Refraktionszahl nicht wesentlich verändern. Die Refraktionszahlen von Olivenöl, Haselnussöl, Erdnussöl, Cottonöl und Sesamöl liegen normalerweise zwischen 53 und 60 und überschneiden oder berühren sich gegenseitig zu sehr, als dass Mischungen solcher Ole auf dem Wege der Bestimmung der Refraktionszahl eine zuverlässige Erkennung ihrer Komponenten oder auch nur einer einzigen derselben gestatten

würden, sofern es sich nicht nur um zwei Komponenten handelt, von denen die eine Olivenöl und in einer Menge von mindestens zirka 25 % vorhanden ist. Aus den gleichen Gründen lässt sich auch mit den Jodzahlen der 5 Mischungen der Tabelle 5 nicht viel anfangen. Nur bei der Mischung C, die neben 50 % Arachidöl und 40 % Cottonöl 10 % Olivenöl enthält, lässt sich ein geringes, aber immerhin deutliches Absinken der Jodzahl feststellen, das auf den ersten Blick als durch den Zusatz von Olivenöl bedingt erscheint. Die Mischung C besteht aus 50 % Arachidöl mit einer Jodzahl von 92,4 und 40 % Cottonöl mit einer Jodzahl von 101,6. Für diese insgesamt 90 Teile der Mischung errechnet sich eine mittlere Jodzahl von 96,5. Durch den Zusatz von 10 % Olivenöl mit einer Jodzahl von 83,6 wird sich die Jodzahl der nunmehr aus drei Komponenten bestehenden Mischung rechnungsmässig auf 95,2 erniedrigen müssen, und aus der Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass eine Jodzahl von 94,6 gefunden worden ist, was eine sehr gute, noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegende Übereinstimmung ergibt. Bei der Mischung D, die ebenfalls 10 % Olivenöl enthält und im übrigen auch nur aus Arachidöl und Cottonöl besteht, wird man nun einen ähnlichen kleinen, aber deutlich sich abhebenden Rückgang der Jodzahl erwarten. Hier ist aber zu bedenken, dass diese Mischung nicht 50 % Arachidöl und 40 % Cottonöl enthält, sondern umgekehrt 40 % Arachidöl und 50 % Cottonöl. Der Anteil an Cottonöl mit der höheren Jodzahl ist somit ein grösserer, wodurch ein gewisser Ausgleich bewirkt wird, der die 10 % Olivenöl nicht mehr so klar hervortreten lässt wie bei der Mischung C. Für die Mischung D berechnet sich die Jodzahl zu 96,2, und gefunden wurde sie zu 95,7, was wiederum eine gute Übereinstimmung ergibt. Bei der Mischung E haben wir vier Komponenten, indem nun auch das Haselnussöl mit der Jodzahl 85,9 hinzutritt. Dadurch gesellt sich dem Kräftespiel ein Faktor bei, der, wenn man die Jodzahlen der Tabelle 1 zum Vergleich heranzieht, praktisch die gleiche Wirkung ausübt, wie wenn die Mischung E 10 % Olivenöl enthalten würde anstatt nur 5 %.

Gehen wir nun zu den Werten für Kohlenwasserstoffe bzw. Squalen der Tabelle 5 über, so sind diese von besonderem Interesse und geben ein mit geradezu überraschender Empfindlichkeit des Ausschlages reagierendes Spiegelbild der tatsächlichen Verhältnisse, wobei die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten wirklich nichts zu wünschen übrig lässt. Die Mischung A enthält Arachidöl und Cottonöl zu gleichen Teilen mit einem Gehalte an Squalen von 0,060 bzw. 0,066 %, im Mittel also von 0,063 %. Gefunden wurde ein Squalengehalt von 0,060 %. Bei der Mischung B sind nur 5 % Cottonöl durch Olivenöl ersetzt worden, aber trotzdem ist der Squalengehalt von 0,063 auf 0,078 % angestiegen, wodurch sich das Olivenöl deutlich zu erkennen gibt. Bei der Mischung C ist der Zusatz von Olivenöl auf Kosten des Cottonöles um weitere 5 %, also auf 10 % erhöht worden, und der Squalengehalt beträgt nunmehr 0,093 %, ist also abermals um einen deutlich wahrnehmbaren Betrag hinaufgegangen. Auch bei der Mischung D entsprechen die Untersuchungsergebnisse genau dem, was zu erwarten ist. Diese Mischung enthält ebenfalls

10 % Olivenöl, aber nicht mehr 40, sondern 50 % Cottonöl und dafür nur 40 % Arachidöl. Da die Squalengehalte des raffinierten Arachidöles und des Cottonöles der Tabelle 2 sehr nahe beieinander liegen, wird bei der Mischung D gegenüber der Mischung C ein merkbarer Unterschied im Gehalte an Squalen nicht eintreten können, und er ist nach den gefundenen Werten tatsächlich nur von 0,096 % auf 0,093 % zurückgegangen, nach den berechneten Werten müsste er sogar eine minimale Erhöhung zeigen. Es verbleibt noch die Mischung E, die wie die Mischung B nur 5 % Olivenöl enthält, dafür aber zusätzlich noch 5 % Haselnussöl mit dem relativ niedrigsten Squalengehalte von 0,057 %. Dieser letztere steht aber demjenigen des Arachidöles immerhin so nahe, dass die 5 % Haselnussöl gewissermassen verschwinden und nur die 5 % Olivenöl sich bemerkbar machen, was dann aber mit der gleichen Deutlichkeit der Fall sein muss wie bei der Mischung B und in Wirklichkeit auch der Fall ist, und zwar rechnungsmässig mit absoluter Übereinstimmung, experimentell mit sehr befriedigender Annäherung.

Schenken wir schliesslich auch noch den Bellier-Zahlen der Mischungen A-E einige Aufmerksamkeit, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass die Mischungen A und B die gleiche Bellier-Zahl von 34,3 haben, nachdem bereits erwähnt worden ist, dass die Bellier-Zahl des für die Mischungen A-E verwendeten Arachidöles (Tabelle 2) den Wert von 39,1 besitzt, die des Cottonöles hingegen den Wert von nur 24,2. Die Mischung A, die aus gleichen Teilen dieser beiden Ole besteht, lässt somit eine Bellier-Zahl erwarten, die niedriger ist als 39,1 und höher als 24,2. Gefunden wurde sie zu 34,3. Bei der Mischung B ist der Anteil des Arachidöles der gleiche; der des Cottonöles ist aber um 5 % niedriger. und dafür sind 5 % Olivenöl hinzugekommen, dessen Bellier-Zahl bei 13,7 liegt. Man sollte also an und für sich erwarten, dass die Bellier-Zahl der Mischung B unter diejenige der Mischung A absinkt, da die Bellier-Zahl des Olivenöles immerhin noch wesentlich tiefer liegt als die des Cottonöles. Offenbar ist aber ein Zusatz von nur 5 % Olivenöl noch zu klein, als dass er sich in der Mischung B durch die Bellier-Zahl über die unvermeidlichen Fehlergrenzen hinaus geltend machen könnte, und so haben wir das wohl mehr zufällige Ergebnis, dass die Bellier-Zahlen der Mischungen A und B die gleichen geworden sind. Bei der Mischung C mit einer Bellier-Zahl von 33,8 ist die Erniedrigung gegenüber den beiden ersten Mischungen nur eine kleine und kaum merkbare, doch hat man zu berücksichtigen, dass bei den relativ weiten Versuchsfehlergrenzen des Verfahrens der Bestimmung von Bellier-Zahlen eine Verschiebung des Resultates nach oben durchaus denkbar ist, und damit kann die wider Erwarten geringe Erniedrigung der Bellier-Zahl der Mischung C um nur 0,5 gegenüber den Mischungen A und B ihre Erklärung finden. Mit nicht zu verkennender Deutlichkeit tritt der Abstieg der Bellier-Zahl erst bei den Mischungen D und E ein. Hier ist er die Folge einer Additionswirkung. Bei der Mischung D beträgt der Gehalt an Olivenöl auch 10 %, aber es kommt hinzu, dass der Gehalt an Arachidöl von 50 auf 40 % gesunken ist, so dass nunmehr das Cottonöl mit seinem Anteil von

50 % und seiner bedeutend niedrigeren Bellier-Zahl das Übergewicht erhält, woraus eine Bellier-Zahl der Mischung D von nur 32,8 resultiert. Bei der Mischung E haben wir auch nur 40 % Arachidöl und nur 5 % Olivenöl, aber dazu noch 5 % Haselnussöl mit einer Bellier-Zahl, die nicht weit von der des Olivenöles entfernt ist. Man wird somit erwarten dürfen, dass die Bellier-Zahl der Mischung E ungefähr die gleiche ist wie bei der Mischung D, was mit ihrem Werte von 32,5 in der Tat zutrifft. Wenn sie sogar noch etwas niedriger liegt als bei der Mischung D, so ist dies wohl durch die unvermeidlichen Versuchsfehler mitbedingt. Allgemein lässt sich sagen, dass die Bellier-Zahlen auch bei den Mischungen A bis E keine Enttäuschung bringen, dass sie aber auch hier an Bedeutung gegenüber dem Squalen zurücktreten müssen.

Bei unseren Versuchen und Ausführungen haben die Mischungen verschiedener Speiseöle einen verhältnismässig breiten Raum beansprucht. Dies liess sich aber nicht vermeiden im Interesse der Zielsetzung, die in erster Linie den Zweck verfolgt, alles heranzuziehen, um die Frage zu beantworten, ob die 4 Ole der Tabelle 3 Olivenöl enthalten oder nicht. Aus den bisher angeführten und besprochenen Untersuchungsergebnissen sind keine Anhaltspunkte dafür zu gegewinnen, dass dies der Fall ist. Es hat sich gezeigt, dass Olivenöl durch seinen verhältnismässig hohen Gehalt an Squalen in besonderer Weise gekennzeichnet ist, und eine gut brauchbare Untersuchungsmethode ermöglicht es, diesen erst seit einiger Zeit bekannten Kohlenwasserstoff quantitativ zu bestimmen. Er ist für Olivenöl mengenmässig so spezifisch, dass er, obwohl seine in Prozenten ausgedrückte absolute Menge nur klein ist, eine Mischung verschiedener Speiseöle auch dann noch als olivenölhaltig erkennen lässt, wenn der Gehalt an Olivenöl nur 5 % beträgt. Demgegenüber ist bei allen übrigen Pflanzenölen, die als Speiseöl gebräuchlich sind, der Gehalt an Squalen ein sehr geringer und beträgt weniger als 0,1 %. Somit werden bei Abwesenheit von Olivenöl auch alle Mischungen von Speiseölen anderer Herkunft nur weniger als 0,1 % Squalen enthalten können. Die 4 Ole der Tabelle 3 mit ihrem Squalengehalte von 0,069 bis 0.072 % zeigen, dass, wenn überhaupt Olivenöl in ihnen enthalten ist, dies nur in einer Menge von weniger als 5 % der Fall sein kann, und dann würde es sachlich kaum mehr gerechtfertigt erscheinen, ihnen einen Qualitätsunterschied gegenüber anderen gebräuchlichen Speiseölen zuzusprechen und sie als wertvoller zu bezeichnen.

Zum Abschluss muss auch noch auf die Farbenreaktionen der verschiedenen, für unsere Untersuchungen verwendeten Ole und Mischungen kurz eingegangen werden. Für Olivenöl besitzen wir bekanntlich keine spezifische Farbenreaktion. Das Olivenöl verhält sich in dieser Hinsicht sehr indifferent. Man kann also, bis hierin vielleicht einmal eine Änderung eintritt, mit Hilfe einer bestimmten Farbenreaktion die Anwesenheit von Olivenöl in einer Mischung von Speiseölen einstweilen nicht nachweisen. Von den 7 Olivenölen der Tabelle 1 geben 2 eine schwache Bellier-Reaktion, aber dies entspricht ja nur dem, was bereits erwähnt worden ist, dass nämlich, entgegen der im übrigen geltenden Regel, reine Oliven-

öle tunesischer, marokkanischer und spanischer Herkunft nach Bellier positiv reagieren können, wodurch sie den Verdacht erwecken könnten, einen Zusatz von anderem Öl erfahren zu haben, wofür namentlich auch Arachidöl in Betracht kommen würde. Aber selbst wenn Olivenöl der vorgenannten Herkunft eine schwache Farbenreaktion nach Bellier gibt, kommt diese in einer Mischung mit Samenölen gar nicht zur Geltung, weil die Samenöle selbst schon eine deutliche Bellier-Reaktion geben. Enthält die Mischung 5 % oder mehr Olivenöl, so haben wir, wie dargelegt worden ist, in der Bestimmung des Squalengehaltes ein viel zuverlässigeres Mittel, um das Olivenöl nachzuweisen und sogar mit annähernder Genauigkeit mengenmässig abzuschätzen. Im übrigen geben gerade unsere Olivenöle 3 und 5 der Tabelle 1, deren relativ hohe Bellier-Zahl Zweifel an ihrer Reinheit aufkommen lassen könnte, keine Farbenreaktion nach Bellier. Mit Beziehung auf die Farbenreaktionen verhalten sich nun, was nicht unwichtig ist. die 4 Ole der Tabelle 3 genau gleich. Sie zeigen eine stark positive Bellier-Reaktion, und die Anwesenheit von Arachidöl in ihnen als Hauptbestandteil ist bereits durch die Bellier-Zahl einwandfrei bewiesen. Sie geben ferner auch die für Cottonöl charakteristische Halphen-Reaktion und endlich auch eine schwache, auf Sesamöl hinweisende Furfurolreaktion. Man kann somit sagen, dass die 4 Ole der Tabelle 3 sich aus einem Gemisch zusammensetzen, das vorwiegend aus Arachidöl und zu einem weiteren Teile aus Cottonöl besteht, und dem überdies etwas Sesamöl zugegeben worden sein kann. Olivenöl ist keines vorhanden und könnte überhaupt nur in einer Menge von weniger als 5 % vorhanden sein.

Es bleibt noch übrig, denen, die sich für die Squalenbestimmung interessieren, die Methodik anzugeben, nach der wir gearbeitet haben, wobei der eigentlichen Squalenbestimmung die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe vorauszugehen hat:

a) Bestimmung der Kohlenwasserstoffe

5 g Speiseöl werden in einem Stehkolben von 250 cm³ Inhalt mit 3 cm³ Kalilauge (1:1) und 20 cm³ absolutem Alkohol versetzt und am Rückflusskühler während ½—3/4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Alsdann wird der Kolbeninhalt in einen zylindrischen Scheidetrichter übergeführt. Der Kolben wird mit 20 cm³ Wasser nachgespült, und es werden 50 cm³ Petroläther vom Sp. 30—50° C zugegeben. Man schüttelt durch und lässt stehen, bis die beiden Schichten klar und vollständig getrennt sind. In den meisten Fällen wird dies nach mehrstündigem Stehen erreicht. Die alkoholische Lösung wird abgelassen und die Petrolätherschicht dreimal mit je 10 cm³ neutralem, 50 % igem Alkohol nachgewaschen, wobei jedesmal klare und vollständig getrennte Schichten abzuwarten sind. Die Petrolätherlösung wird in einen Kolben gebracht, der auf ½ mg genau abgewogen ist. Der Petroäther wird abdestilliert, der Kolben kurze Zeit bei 95° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Sollte die Petrolätherschicht nicht klar geworden sein, so ist sie durch ein glattes Filter zu filtrieren und mit etwas Petroläther nachzuwaschen.

Berechnung: Man erhält die Kohlenwasserstoffe in Prozenten durch Multiplikation des Gewichtes des Abdampfrückstandes mit 17,6 statt mit 20, da nach Grossfeld und Timm die empirisch gefundene Notwendigkeit dieser Korrektur gegeben ist.

b) Bestimmung des Squalens

Reagentien: n/5-Jodlösung: 6,35 g Jod werden zu 250 cm³ in 96 % igem Alkohol gelöst; n/10-Natriumthiosulfatlösung; 1% ige Stärkelösung.

Man bestimmt das Squalen, indem man die Jodzahl des Abdampfrückstandes der Bestimmung der Kohlenwasserstoffe nach *Margosches* bestimmt und hieraus den Squalengehalt berechnet.

Man löst den Abdampfrückstand in 5 cm³ absolutem Alkohol, wobei man den Kolben auf dem Wasserbad auf ca. 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man 10 cm³ Jodlösung zu, schwenkt mehrmals um, fügt hierauf 100 cm³ Wasser zu, schwenkt 20—30 mal um und lässt 3 Minuten stehen. Hierauf titriert man nach Zugabe von 1 cm³ Stärkelösung mit Thiosulfatlösung zurück. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 5 cm³ Alkohol, 10 cm³ Jodlösung und 100 cm³ Wasser angesetzt und mit Thiosulfatlösung titriert. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt den Jodverbrauch des Squalens.

Berechnung:

 $^{0}/_{0}$ Squalen = 0,06 x (a—b), wobei

a = cm³ n/10-Thiosulfatverbrauch des Blindversuches,

b = cm³ n/10-Thiosulfatverbrauch des Hauptversuches.

Zusammenfassung

In kurzer Zusammenfassung der gesamten vorstehenden Ausführungen gelangen wir zu folgenden Endergebnissen:

- 1. Olivenöl unterscheidet sich von allen übrigen Speiseölen durch seinen relativ hohen Gehalt an Squalen, der nach unseren bisherigen Erfahrungen mindestens ca. 0,3 % beträgt gegenüber weniger als 0,1 % bei allen übrigen Olen, die als Speiseöl praktisch in Betracht kommen.
- 2. Die Ole der Tabelle 3 enthalten kein Olivenöl, sondern sie bestehen aus einer Mischung von Arachidöl und Cottonöl, und es ist ihnen sehr wahrscheinlich auch etwas Sesamöl zugesetzt worden. Der Hauptbestandteil ist Arachidöl.
- 3. Die Abwesenheit von Olivenöl in den Olen der Tabelle 3 ergibt sich einwandfrei aus dem geringen Gehalte dieser Ole an Squalen. Würden auch nur 5 % Olivenöl vorhanden sein, so müsste dies bereits in einer merkbaren Erhöhung des Squalengehaltes zum Ausdruck kommen.
- 4. Die Abwesenheit von Olivenöl in den Olen der Tabelle 3 lässt sich auch durch die Bellier-Zahl dieser Ole beweisen.

Résumé

On peut résumer brièvement ce qui précède de la façon suivante :

- 1º L'huile d'olive se distingue de toutes les autres huiles comestibles par sa teneur relativement élevée en squalène, qui atteint d'après ce que nous avons pu constater jusqu'ici au moins $0,3^{0}/_{0}$, tandis qu'elle est de moins de $0,1^{0}/_{0}$ pour toutes les autres huiles présentant un intérêt pratique en tant qu'huiles comestibles.
- 2º Les huiles de la tabelle 3 ne contiennent pas d'huile d'olive mais se composent essentiellement d'huile d'arachide additionnée d'huile de coton et probablement d'un petit peu d'huile de sésame.
- 3^{0} L'absence de l'huile d'olive dans les huiles de la tabelle 3 est clairement prouvée par la faible teneur de ces huiles en squalène. Même 5 $^{0}/_{0}$ d'huile d'olive provoqueraient une augmentation sensible de cette teneur.
- 4º L'absence de l'huile d'olive dans les huiles de la tabelle 3 peut être prouvée également par l'indice de Bellier de ces huiles.

Wir benützen gern die Gelegenheit, der Direktion der Ol- und Fettwerke «Sais» in Zürich und deren Betriebsleitung in Horn bestens zu danken für mancherlei Förderung beim Versuche der Lösung einer uns von ganz anderer Seite zugewiesenen Aufgabe. Insbesondere durften wir auch die Erfahrungen verwerten, die im Laboratorium der «Sais» mit Squalenbestimmungen bereits gemacht worden waren.

