

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 35 (1944)

Heft: 3-4

Artikel: Das Verderben der Fette und Öle. 1. Mitteilung

Autor: Iselin, Ernst / Viollier, R.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983547>

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: 28.01.2026

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERRICHTUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 1.80
Suisse fr. 10.— par année. Prix des fascicules fr. 1.80

BAND XXXV

1944

HEFT 3/4

DAS VERDERBEN DER FETTE UND ÖLE*)

I. Mitteilung

Von Dr. Ernst Iselin

(Mitteilung aus dem Kant. Laboratorium in Basel, Vorstand Dr. R. Viollier)

Für unsere Bereitschaft, die Kriegszeit in politischer und wirtschaftlicher Unabhängigkeit weiter durchzuhalten, wird unsere Ernährungslage von wesentlicher Bedeutung sein. Ein energiespendendes Nahrungsmittel ist das Fett aus Tieren und Pflanzen¹⁾. Bei einem erhöhten Energiebedarf ist es infolge des hohen Brennwertes des Fettes möglich, in relativ geringen Nahrungsmengen hohe Energiemengen^{**)} zuzuführen, wobei gleichzeitig der hohe Sättigungswert der Fette sich günstig auswirkt. Natürlich vorkommende Fette sind aber auch Träger fettlöslicher Vitamine, wobei auch bestimmte ungesättigte Fettsäuren eine unentbehrliche Rolle zu spielen haben. Notwendig ist also eine gewisse Fettzufuhr, weil Fett der Vitamin A-, D- und F- Träger der Nahrung ist^{***)}). Das in den Keimlingen unserer Getreide vorhandene Vitamin E (Fruchtbarkeitsstoff) und ferner das in Kohl, Spinat, Erbsen und Ei nachweisbare Vitamin K (Blutgerinnungsstoff) sind ebenfalls fettlöslich.

*) Wir verweisen auf das Referat «Zur Frage des Fettverderbs» von Dr. R. Viollier diese Mitt. 34, 318 (1943).

**) Fett liefert 9,3 grosse Wärmeeinheiten, Kohlenhydrate und Eiweiss nur 4,1.

***) Durchschnittlicher Vitamingehalt für Butter: Vit. A 10 mg%, Vit. D 0,01 mg%.

Betrug der Durchschnittsverbrauch in der Schweiz (1934—1936) 100 g Fett (inklusiv unsichtbares Fett in Fleisch, Milch, Käse usw.) pro Kopf und pro Tag — Durchschnittsverbrauch der Kulturvölker 65 g Fett (605 Kal.) —, so forderte die Eidg. Kommission für Kriegsernährung 70 g (651 Kal.). Bei ungünstigen Verhältnissen soll diese Ration auf minimal 50 g (465 Kal.) (*Voitsches Kostmass* 56 g Fett (527 Kal.)) ermässigt werden. Die schweizerische Fettwirtschaft war 1939 rohstoffmässig bis zur Hälfte des Gesamtbedarfes auf das Ausland angewiesen²⁾; im fünften Kriegsjahr wurde trotz weitblickender Vorratshaltung des Kriegsernährungsamtes, trotz Mehranbau und Ausdehnung der Butterproduktion, infolge der Drosselung der Einfuhr das Fettminimum nahezu erreicht.

Da die Fette und fetthaltigen Nahrungsmittel (Butter, Speck) durch Licht, Luft, Wärme, Feuchtigkeit (Mikroorganismen) besonders leicht mannigfaltige Umsatzbereitschaft im Sinne des Verderbs aufweisen, ist es unsere Pflicht, durch rechtzeitige Erkennung beginnender Veränderungen unserer Vorräte diese durch zweckmässige Verwertung für die menschliche Ernährung sicherzustellen. Ungenügende Raffination, unzweckmässige Lagerung, Mangel regelmässiger Kontrolle und Unkenntnis der Hausfrau in der Vorratshaltung begünstigen in erster Linie den Verderb der wertvollsten Güter. So erhielt unser Laboratorium des öfters von Hausfrauen verschimmelte oder ausgebleichte Einsiedebutter eingeliefert, ohne dass sich diese Frauen einer falschen Behandlung oder Vorratshaltung bewusst waren. Die gleiche Unkenntnis in der Vorratspflege, welche ein Verderben zur Folge hat, liegt auch in einer Überschätzung der Haltbarkeit von Schmalz, Kochfetten oder Speiseölen. Dies gilt besonders für küchentechnisch einwandfrei ausgelassene Butter, von der immer wieder von den Hausfrauen eine Haltbarkeit von 1—1½ Jahre erwartet wird. Wir haben uns zwecks Beurteilung des Frischezustandes und der Erhaltung wertvoller Fettvorräte in dieser Kriegszeit seit 1941 veranlasst gesehen, das Problem des Fettverderbens wieder neu aufzugreifen.

Seit dem Rücktritt von Prof. *H. Kreis*, des Entdeckers der nach ihm benannten Verdorbenheitsreaktion, hat unser Laboratorium die Tradition der Pflege der Fettchemie, seines «*enfant gâté*», übernommen, und wir sind daher in der Lage, durch neuzeitliche, kritisch überprüfte und eingeübte Methoden in den Feinbau der Fette einzudringen. Die chemische Prüfung verdorbener Fette kann nicht mit *einer* Methode durchgeführt werden, da die Zerfallsprodukte beim Verderben der Speisefette — wie wir später am Modellversuch zeigen werden — so verschiedenartig sind, dass ein Universalreagens oder eine allgemein gültige «Verdorbenheitsreaktion» nicht besteht. Das Ziel unserer Arbeit war nicht eine neue Kennzahl zwecks Beanstandung eines verdorbenen Fettes aufzustellen, sondern es sollte ein bequemes, schnell feststellbares und ausreichendes Mittel gegeben werden, um Fette nach dem Grad ihrer Frische und Lagerfestigkeit beurteilen zu können.

Bei der Feststellung der Verdorbenheit durch die Sinnenprüfung sind nur die riechenden und schmeckenden Verderbstoffe beteiligt. Diese können aber

durch den Eigengeschmack des Fettes oder des Öles oder auch durch zugesetztes Butteraroma verdeckt werden. Zudem unterliegt der Nachweis des Fettverderbens auf organoleptischem Wege überaus grossen, individuellen, physiologisch bedingten Schwankungen in den Schwellenwerten des Geruch- und Geschmacksempfindens; aber auch die Angewöhnung an verschiedene Geruchs- und Geschmacksbilder spielt eine ausschlaggebende Rolle. Der geübte Degustator, welcher durch Enthaltsamkeit und Übung seine Sinne geschärft hat, kann eine Veränderung des Fettes schon frühzeitig erkennen. Eine scharfe Umgrenzung der Art des Verdorbenseins, die schon individuell erheblich beeinflusst wird, dürfte aber durch die Unsicherheit in der sinnesphysiologischen Kennzeichnung erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

Wird der in der Praxis üblichen Bezeichnung, den wissenschaftlichen Erfordernissen entsprechend, die Angabe der Verderbstoffe hinzugefügt, so unterscheiden wir nach *K. Täufel*³⁾ das Sauersein (Bildung von freien Fettsäuren) vom Talgigsein (B. von Oxy- und Ketosäuren), Ranzigsein (B. von Aldehyden oder Ketonen), Seifigsein (B. von freien Säuren mittlerer Molekulargrösse?), Fischigsein (?), Tranigsein (?) usw. Ganz abgesehen davon, dass die vielen Abarten des Fettverderbens chemisch nicht oder noch nicht völlig geklärt sind — *Kiermeier*⁴⁾ kennzeichnet das Seifigwerden durch starke Methylketonbildung — wird die Terminologie auf diesem Gebiete zusätzlich durch die formale Schwierigkeit in der Übersetzung deutscher Fachausdrücke in eine andere Landessprache ganz erheblich erschwert. So dürften die Begriffe «talgig» und «ranzig», die ganz bestimmte Geruchs- und Geschmacksbilder, sowie Verderbensstoffe erfassen, kaum ins Französische übersetzt werden können, da das Wort «rancir» sowohl Ranzig- als auch Talgigwerden bedeutet. Die Unzulänglichkeit der sinnesphysiologischen Kennzeichnung sollte durch Hinzusetzen der Verderbstoffe⁵⁾, sofern diese chemisch erfasst werden können, ausgeglichen werden. Solche typische Verderbstoffe sind Aldehyde, wie Epihydraldehyd und Heptylaldehyd (Aldehydranzigkeit), Methylnonylketon (Ketonranzigkeit), Dioxy- und Ketostearinsäure (Talgigkeit).

Die von *K. Täufel*⁶⁾ oder *R. Neu*⁷⁾ modifizierte *Kreis*-Reaktion⁸⁾ mit Phloroglucin-Salzsäure reagiert nur auf Epihydraldehyd — allerdings in der Regel in ranzigen Fetten vorhanden —, kann jedoch auch in talgigen Fetten ausbleiben⁹⁾. Hier dürfte es sich um eine Blockierung des Phloroglucins durch die Bildung unlöslicher Kondensationsprodukte mit durch Fettabbau entstandenen Aldehyden (Heptyl- und Nonylaldehyd), welche das Reagens dem Umsatz mit Epihydraldehyd entzieht¹⁰⁾, handeln. Tatsächlich wird nach der Wattebauschmethode von *Täufel*⁶⁾ bei verdorbenen Fetten meistens eine positive *Kreis*-Reaktion in erster Linie bei Belichtung des Fettes beobachtet, wobei durch Strahlen von Ultraviolettt und Gelb-Orange¹¹⁾ Epihydraldehyd gebildet wird. Die spektroskopische Betrachtung der *Kreis*-Färbung kann zur Identifizierung herangezogen werden. Wenn auch die positive *Kreis*-Reaktion oder der ameri-

kanische *Kreis*-Test¹²⁾ *) nicht als «Verdorbenheitsreaktion» bezeichnet werden kann¹³⁾, so ist doch die Angabe von *Davidsohn*¹⁴⁾ zur Verdorbenheitsprobe nach *Kreis*: «Eine trügerische Farbenreaktion, die mitunter auch bei frischen oder gebleichten einwandfreien Fetten positiv auftritt und bei wirklich ranzigen Fetten versagen kann», zu streng beurteilt. Die *Kreis*-Reaktion auf Verdorbenheit erfasst eben nur *einen* chemischen Stoff, das Epihydrinaldehyd, aus der grossen Zahl der Abbauprodukte autoxydierter Fette. Die Reaktion ist so empfindlich (Erfassungsgrenze 0,1 γ pro 1 ccm Öl), dass eine beginnende Talgigkeit in einem sinnlich noch nicht wahrnehmbaren Stadium — vielleicht auch wie in Olivenöl verdeckt durch einen kräftigen Fruchtgeschmack — deutlich festgestellt werden kann. Zudem wird Epihydrinaldehyd, das spurenweise frei, hauptsächlich aber gebunden¹⁵⁾ vorliegt, sinnesphysiologisch nicht in Erscheinung treten. Aus der Tiefe der *Kreis*-Färbung dürfen nur bedingt Schlüsse über den Umfang der zersetzen Fettmenge gezogen werden¹⁶⁾, weil nach *K. Täufel*¹⁷⁾ Schwankungen der Epihydrinaldehydmenge im Verlauf der Autoxydation durch Sekundärreaktionen eintreten können.

Im Gegensatz zum üblichen Verderben der Fette durch Oxydation entsteht beim Sauerwerden (Fetthydrolyse) oder beim Ketonigwerden (Parfümranzigkeit) zunächst kein Epihydrinaldehyd, und damit tritt trotz weitgehender Fettzersetzung keine positive Verdorbenheitsreaktion ein. Erst ein sekundärer oxydativer Abbau ungesättigter Fettsäuren liefert entsprechend den Schemata von *W. C. Powick*¹⁸⁾, *A. Tschirch* und *A. Barben*¹⁹⁾, *Pritzker* und *Jungkunz*²⁰⁾ oder *R. Neu*²¹⁾ Epihydrinaldehyd und damit eine *Kreis*-Färbung. Nachfolgende Untersuchungsergebnisse sollen unsere Erfahrungen belegen, dass die *Kreis*-Reaktion, wie dies schon gesagt wurde, keine allgemein gültige «Verdorbenheitsreaktion» darstellt, sondern als Probe auf einen oxydativen Fettumsatz, cum grano salis aufgefasst, immer noch wertvolle Dienste bei der Beurteilung des Frischezustandes der Fette leistet.

Das nach *Ch. S. Goregljad*²²⁾ angegebene neue Reagens Pyrogallol 1. 2. 3.-Trioxybenzol zur Prüfung von Fetten auf Ranzigkeit wurde schon längst von *H. Kreis* angewendet, welcher feststellte, dass alle Phenole mit mindestens 2 OH-Gruppen in Metastellung seine «Verdorbenheitsreaktion» liefern.

Die von *O. Högl*²³⁾ angegebene Bestimmung der Oxydierbarkeit des Wasserdampfdestillates als Kennzeichen der Verdorbenheit von Fetten zeigt trotz wesentlichen Verbesserungen gegenüber den Methoden von *J. Mayrhofer*²⁴⁾ und *G. Issoglio*²⁵⁾ den Nachteil, dass die Grenzzahlen für unverdorbene Butter und Fette (Blindwert) starken Schwankungen unterworfen sind. *J. Grossfeld*²⁶⁾ warnt zur Vorsicht bei der Auswertung von «*Issoglio*-Zahlen», aber auch nach *Fr. Kiermeier*²⁷⁾ besteht durchaus keine unmittelbare Parallelität zwischen Güte der Fette und Höhe der Oxydationszahl. Hingegen eignet sich nach dem gleichen

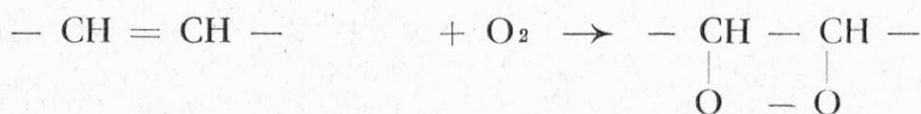
*) Die Farbtiefe der *Kreis*-Reaktion wird im Colorimeter gemessen und in Lovibond-Einheiten als «*Kreis*-Zahl» angegeben.

Autor²⁸⁾ die Oxydationszahl zur Verfolgung von Alterungsvorgängen ein und desselben Lebensmittels. Ferner muss berücksichtigt werden, dass nicht alle Verderbstoffe mit Wasserdampf flüchtig sind. Nach *W. Mangold*²⁹⁾ ergab der Öl-rückstand, auch nach dreimaliger Destillation mit Wasserdampf, wobei das letzte Destillat frei von Aldehyden war, mit fuchsinschweifliger Säure ein sehr kräftig violett gefärbtes Kondensationsprodukt (nichtflüchtiges, hochmolekulares Aldehyd).

Schon *A. N. Scherrer*³⁰⁾ schrieb in seinem im Jahre 1795 erschienenen Buche: «Durch das Alter, durch langes Stehen werden die Fette ranzig, d. h. sie erhalten durch den Beitritt des Sauerstoffes einen scharfen, beissenden und brennenden Geschmack.» In seiner 1890 in Bern erschienenen Dissertation über das Ranzigwerden der Fette erklärte *Ritsert* diesen Vorgang durch Sauerstoff-aufnahme, welche durch Belichtung stark beschleunigt werde. Die Tatsache, dass 10%ige Jodkalisalbe mit Schweinefett sich in kürzerer oder längerer Zeit braun färbt, führte *A. Heffter*³¹⁾ 1904 zur Auffassung von der Bildung von Peroxyden in jedem an der Luft verderbenden Fett. Diese konnte er mit Titanschwefelsäure und Jodkaliumstärke nachweisen. *C. Engler*³²⁾ stellte fest, dass autoxydable Körper wie Benzaldehyd sich mit Sauerstoff zu peroxydischen Verbindungen vereinigen. *W. Fahrion*³³⁾ übertrug *Englers* Theorie der Autoxydation auf die Fette und vertrat 1904 die Ansicht der primären Bildung von Peroxyden mit nachfolgendem Übergang in Oxyketone. Diese für das Trocknen der Öle wie für das Verderben der Fette so wichtige Auffassung darf nach den Arbeiten von *St. Goldschmidt* und *K. Freudenberg*³⁴⁾ und *W. Franke* und *D. Jerchel*³⁵⁾ als gesichert angesehen werden.

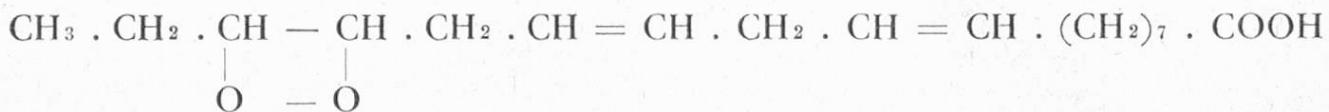
Bis in die letzten 20 Jahre jedoch wurde das Ranzigwerden der Fette durch die Hydrolyse der Glyceride erklärt und damit dem Säuregrad, resp. der Säurezahl eines Fettes eine Überbewertung zugeschrieben. Für den Lebensmittel-chemiker ist aber das Verderben der Fette durch Aufspaltung der Glyceride (Sauerwerden) — wie auch die Parfümranzigkeit (Ketonigwerden), ausgenommen bei Gorgonzola — gegenüber der Autoxydation der Fette von untergeordneter Bedeutung.

Die Anlagerung des Luftsauerstoffes an die Doppelbindung olefinischer Fettsäuren unter Bildung einer Peroxydbrücke erfolgt nach folgendem Schema:

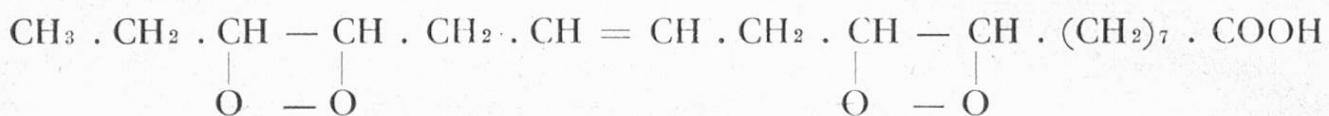


Die Aufnahme des Sauerstoffes vollzieht sich schrittweise von «Primär-oxyd» («Moloxyd») — nach *T. P. Hilditch*³⁶⁾ kann der angelagerte Sauerstoff durch Erwärmen auf 90—100° im Vakuum wieder entfernt werden (Wieder-ansteigen der J. Z.) — bis zur vollendeten Peroxydbildung. Es entstehen so

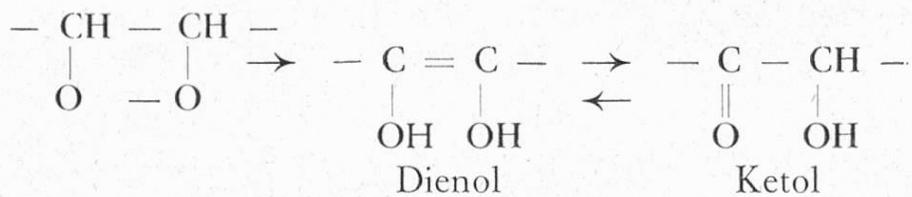
verschiedene Peroxyde, die in ihrer Stabilität sehr unterschiedlich sind³⁷⁾. Nach Franke und Jerchel wird bei mehrfach ungesättigten Verbindungen zuerst die vom Carboxyl am weitesten entfernte abgesättigt; so für Linolensäure:



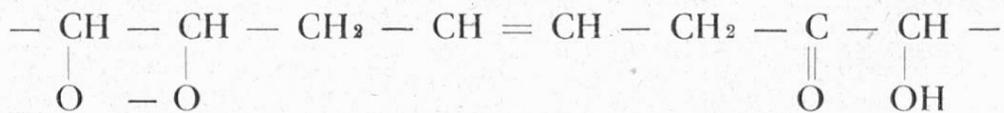
Diese Primäroxyde der Linolensäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig (nach 21 Stunden nur 30 % Abnahme). Durch weitere Sauerstoffaufnahme folgt dann die Bildung eines labilen Peroxydes an der Doppelbindung, die der COOH-Gruppe am nächsten ist:



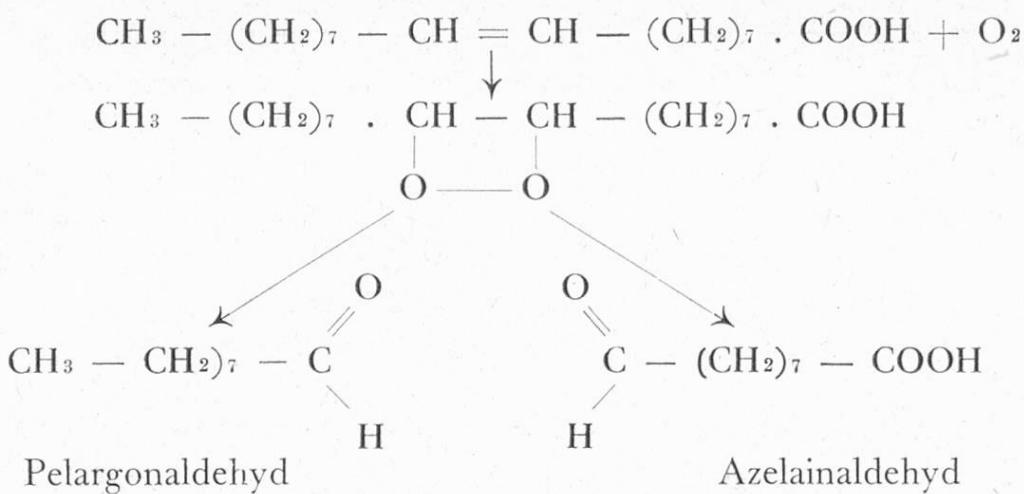
dagegen erfolgt die Absättigung der mittleren Gruppe nur sehr langsam³⁸⁾. Die 2. Peroxydgruppe ist unbeständig und kann sich in ein Gemisch von Dienol und Oxyketon tautomer umlagern, wobei letzteres vorwiegt³⁹⁾:



oder auf Linolensäure übertragen:

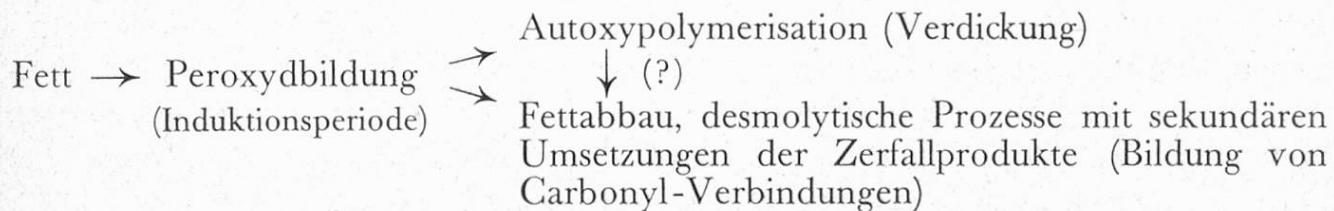


Es kann also eine Wanderung eines Wasserstoffatoms an ein benachbartes Atom bei gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung eintreten⁴⁰⁾. Damit ist die grosse Reaktionsfähigkeit infolge des Gleichgewichts Ketol \rightleftharpoons Dienol (Keto-Enol-Tautomerie) angedeutet. Die Autoxydation der Fette wird demnach eine Summe von mannigfachen Einzelvorgängen darstellen, die recht verschiedene Zersetzungspunkte liefern. So kann man beim einfachen Beispiel von Ölsäure mit folgenden Möglichkeiten der Molekülspaltung rechnen:



Beide Aldehyde, wie auch die entsprechenden Säuren Nonylsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ und Azelainsäure $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ sind im autoxydierten Fett gefunden worden⁴¹⁾.

Bei der monatlichen Kontrolle der unter natürlichen Verhältnissen dem Verderb verfallenden Fette und Öle^{*)}) konnten wir die Hauptphasen folgendermassen schematisch wiedergeben :



Beim autoxydativen Fettverderben ist demnach die Peroxydbildung eine conditio sine qua non. Unter normalen Verhältnissen verläuft die Bildung dieser Oxydationsprodukte in der sogenannten «Induktionsperiode», um im Stadium der aktiven Oxydation meist rasch anzusteigen. Mit dem Ende der Induktionsperiode treten Abbauprodukte, wie Epihydrinaldehyd und Heptylaldehyd auf. Letzteres ist schon in einer Menge von 10 γ pro 1 g Fett sinnesphysiologisch deutlich wahrnehmbar⁴²⁾.

Die Bestimmung des Gehaltes an Peroxyden bildet demnach eine Grundlage, ein Fett nach dem Frischzustand zu bewerten, eine Veränderungsbereitschaft bezüglich der Lagerfestigkeit zu erkennen, noch bevor schmeckende oder riechende Stoffe, durch die Sinnenprüfung erfasst, einen Qualitätsabfall oder bereits beginnendes Verderben anzeigen.

Die Bestimmung der Peroxyde ätherischer Öle⁴³⁾ haben wir nach *R. Strohacker, R. Vaubel und A. Tanner*⁴⁴⁾ durchgeführt, da hier ein jodometrisches Verfahren nicht anwendbar ist. Titan (3)-Salze werden durch den aktiven Sauerstoff in sechswertiges Titan übergeführt und die Gelb- bis orangefärbung mit dem

^{*)} Die Untersuchungsergebnisse über den autoxydativen Fettumsatz folgen in einer späteren Mitteilung.

Stufenphotometer von Zeiss (Filter S 43) gemessen. Aus der Durchlässigkeit bei Schichtdicke 3 cm, resp. 1 cm, errechnet man den Extinktionskoeffizienten K_x .

Bei Anwendung von 10 g Öl und 15 ccm Titanreagens wurden in zwei ätherischen Ölen folgende Werte gefunden:

Sellerieöl: Filter S 43, Ablesung 3 cm Schicht = 45

$$\text{Extinktionskoeffizient } K_x = \log 100 - \log 45 = 0,34679$$

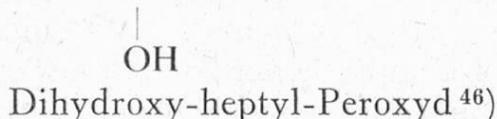
$$\text{Aktiver O}_2 \text{ in mg \%} = \frac{K_x \cdot 100}{8,046 \times 10} = 0,43 \text{ mg \%}$$

Kuminöl: Filter S 43, Ablesung 1 cm Schicht = 13. $K_x = \log 100 - \log 13 = 0,88606$

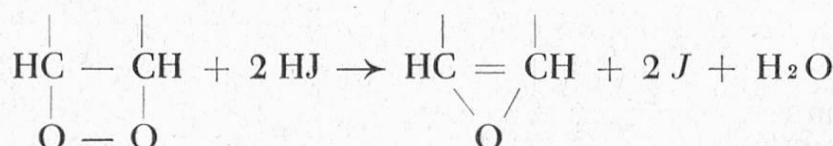
$$\text{Aktiver O}_2 \text{ in mg \%} = \frac{K_x \cdot 100}{2,682 \times 10} = 3,3 \text{ mg \%}$$

Nach Strohecker (S. 248) soll das Verfahren der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium durch aktiven Sauerstoff (Peroxydzahl) Zahlen ergeben, die 10—100 fach so hoch sind wie die Werte mit Titansulfat.

Die von A. Heffter³¹⁾ beobachtete Jodausscheidung aus Jodkalium durch oxydiertes Fett dient heute allgemein als analytisches Verfahren zur jodometrischen Bestimmung der Peroxyde, resp. zur Messung der Autoxydation. Jodwasserstoff verhält sich gegenüber organischen Peroxyden entsprechend den Formeln:



Ein Molekül Peroxyd setzt also 2 Atome Jod in Freiheit entsprechend einem aktiven Sauerstoffatom pro Molekül. Analog kann der Vorgang für Fette ausgedrückt werden:



Bei der Messung des aktiven (peroxydischen) Sauerstoffs nach der Methode von C. H. Lea⁴⁷⁾ wird die Jodmenge mit Thiosulfat gemessen und der Verbrauch als ccm n/500 Thiosulfat pro 1 g Fett = Lea-Zahl (Peroxydzahl) angegeben. 1 ccm n/500 Thiosulfatlösung entsprechen 16 γ Sauerstoff oder 0,2538 mg J (0,332 mg KJ).

Unsere im Laufe der Erfahrungen ausgearbeitete Laboratoriumsvorschrift, die, durch verschiedene Untersucher durchgeführt, übereinstimmende Werte ergab, lautet :

In einem Reagensglase Länge 180 \times \varnothing 18 mm gibt man nacheinander zu 1 g Öl oder geschmolzenem Fett 20 ccm eines Gemisches von 2 Vol. Eisessig + 1 Vol. Chloroform, sowie 1 g Jodkalium pulverisiert. Alsdann leitet man Kohlensäure ein und verschliesst das Reagensglas mit einem Gummistopfen. Der Inhalt wird gut durchgemischt und das Reagensglas in einen Kupferbecher mit siedendem Wasser eingetaucht. Sobald das Chloroform zu sieden beginnt, lüftet man den Stopfen und wartet kurz, bis das Reaktionsgemisch kocht und in die Nähe der Rohröffnung steigt. Dann kühlte man rasch unter dem Wasserhahn ab, giesst in einen 100 ccm Erlenmeyer mit 25 ccm einer 1%igen Lösung Jodkalium und spült das Reagensglas mit weiteren 25 ccm dieser Jodidlösung nach. Nach Zusatz von frischer Stärkelösung wird mit n/100 Thiosulfatlösung bei diffusem Licht titriert.

Durch einen Blindversuch kontrolliert man die Jodabscheidung der Reagenzien und zieht den Betrag (ccm n/100 Thiosulfat) ab. Die Differenz, mit 5 multipliziert, ergibt die Peroxydzahl.

Die Verderbniszahl nach *J. Gangl* und *W. Rumpel*⁴⁸), welche die mg Kaliumjodid, die vom aktiven Sauerstoff von 10 g Fett zersetzt werden, angibt, kann aus der Peroxydzahl berechnet werden, indem man diese mit 3,32 multipliziert.

Nicht nur für den Kleinverbraucher, sondern auch für die Grosslager der Kriegswirtschaft und der Armee ist es ein dringendes Erfordernis, dass unsere Ernährungslage nicht durch Verderb von wertvollsten fetthaltigen Produkten eingeengt wird. Das Eidg. Kriegsernährungsamt (K. E. A.) beaufsichtigt die Pflege der ihm anvertrauten grossen Vorräte und ist mit allen Kräften bereit, jeden Verlust durch ungeeignete Behandlung und Lagerung zu vermeiden. Es ist das Verdienst des weitblickenden Chefs der Sektion für Speisefette und -Öle, Herrn Dr. *A. Schär*, durch Zuweisung sehr vieler Aufträge uns ein reichliches Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt zu haben, welches die wissenschaftliche Behandlung des Problems der Vorratspflege und des Fettverderbs sehr gefördert hat. Die Bestimmung der Peroxydzahl unter Berücksichtigung der Sinnenprüfung, Verderbenheitsreaktion und des Säuregrades ermöglichte die uns übertragene Aufgabe, Fette nach dem Frischezustand und der Lagerfestigkeit zu beurteilen. Das reichliche Aktenmaterial über einige hundert Untersuchungen im Auftrage des K. E. A., von Privaten oder im Dienste wissenschaftlicher Forschungen durchgeführt, kann hier nicht wiedergegeben werden.

Frische Fette und Öle haben eine Peroxydzahl unter 3. Wir haben des öfters Werte von unter 1 gefunden. In weitaus den meisten Fällen war bei einer Peroxydzahl von 5 die Ranziditätsgrenze durch Geruch und Geschmack, sowie durch die Verderbenheitsreaktion erkennbar. Damit dürfte das Ende der Induktionsperiode erreicht und das Stadium der aktiven Oxydation mit der Bildung von

sinnesphysiologisch erkennbaren Zerfallsprodukten durch das sehr rasche Ansteigen der Peroxydzahl charakterisiert sein. *H. Schmalfuss*⁴⁹⁾ gibt den Wert 4,7 für ein alt schmeckendes Fett an, und *P. Hartung*⁵⁰⁾ stellt bei Peroxydzahl 5 einen leicht ranzigen Geruch und Geschmack bei Rindertalg fest. Nach *F. Morvillez*, *P. Balêtre* und *L. Pujo*⁵¹⁾ deutet eine Peroxydzahl von unter 3 bei Schweinefett auf frisch zubereitetes, von über 10 auf altes Fett; bei 3—10 hat das Fett die Induktionsperiode verlassen und befindet sich an der Ranzititätsgrenze. Ist nach *A. Zinoviev*⁵²⁾ eine Peroxydzahl, in Prozent Jod ausgedrückt, höher als 0,08—0,09 (entspricht unserer Peroxydzahl 3,2—3,5), so lässt sich die Verdorbenheit eines Fettes auch auf organoleptischem Wege nachweisen. *J. Gangl* und *W. Rumpel*⁴⁸⁾ fixieren die Ranzititätsgrenze bei einer Verderbniszahl von 15, entsprechend der Peroxydzahl 4,5.

Der Widerspruch zwischen Peroxydzahl und Sinnenprüfung kann bei hoher Peroxydzahl auch durch den starken Eigengeschmack eines Fettes, welcher die beginnende Ranzigkeit verdeckt, bedingt sein. So waren z. B. 2 Sonnenblumenöle mit Werten von 7,4 und 9,2 und deutlicher Verdorbenheitsreaktion höchstens schwach talig befunden worden. Bei Süffetten und Kochfetten kann eine beginnende Taligkeit durch Butteraroma verdeckt werden. Auch die Kreis-Reaktion kann bei ranzig befundenen Fetten, wie früher erwähnt⁵³⁾, ausbleiben. Folgendes Beispiel soll auf die kombinierte Wirkung von Licht, Luft und Temperatur, verursacht durch das Umfüllen von Sonnenblumenöl, auf den Ausfall der Verdorbenheitsreaktion und Peroxydzahl verweisen:

Tabelle 1

| Sonnenblumenöl | | |
|------------------------|--------------|-----------------|
| | Originalfass | Ungefäßtes Fass |
| Geruch und Geschmack | genügend | genügend |
| Verdorbenheitsreaktion | sehr schwach | deutlich |
| Peroxydzahl | 3,5 | 5,9 |
| Säuregrad | 0,3 | 0,3 |

Die Bildung des Epiphydrinaldehydes und die Sauerstoffanlagerung (Peroxydbildung) wird nach *C. H. Lea*⁵⁴⁾ durch ultraviolettes Licht, vom sichtbaren Teil des Spektrums durch Gelb-Orange (6000—6500 Å) veranlasst. Grünes Licht (4900—5800 Å) bewirkt nach Versuchen von *R. M. Coe* und *J. A. le Clerc*⁵⁵⁾ kein Ranzigwerden.

Bei einer Tafelbutter, die als II. Qualität verkauft wurde, zeigte sich deutlich, dass an der Oberfläche des Ballens durch die Berührung mit Luft die Peroxydbildung gefördert wurde:

Tabelle 2

| Tafelbutter | | | |
|---------------------------|---------|-----|-------------|
| | Kreis-R | SG | Peroxydzahl |
| Fett aus äusserer Schicht | negativ | 4,0 | 1,3 |
| Durchschnitt durch Ballen | negativ | 3,6 | 0,5 |

Nicht nur Luft, Licht und Temperatur können ein Fett verderben, sondern auch peroxydhaltige (talgige) Fette sind imstande, (entsprechend Benzoylperoxyd) nach *W. Ritter* und *T. Nussbaumer*⁵⁶⁾ einem guten Fett zugesetzt, letzteres zum Verderben zu bringen. Man kann demnach ein talgiges Fett durch Verschnitt mit einem vollwertigen nicht verbessern, weil bald der gesunde Anteil der Mischung auch verdorben wird. Dieser zunächst unverständliche Vorgang kann durch die Theorie der Kettenreaktionen von *J. A. Christiansen*⁵⁷⁾ erklärt werden. Die im verdorbenen Fett durch Lichtenergie gebildeten Peroxyde geben ihre Aktivierungsenergie an die Fettmoleküle des gesunden Fettes ab, welche nach Autoxydation noch nicht erfasste Doppelbindungen von Fettmolekülen weiter zur Reaktion anregen. Das talgige Fett wirkt gegenüber dem gesunden als Oxydationsbeschleuniger (Prooxydans).

Die Beobachtung, dass zwei Schweinefette von gleicher Peroxydzahl unter gleichen Versuchsbedingungen ganz verschiedenes Anwachsen der Peroxydzahl, d. h. ungleiche Geschwindigkeit in der Sauerstoffaufnahme zeigen, illustriert folgendes Beispiel :

Tabelle 3

| Peroxydzahlen | | | |
|-----------------|---------------|----------------|-----------------|
| | ungeschmolzen | 3 Std. bei 50° | 24 Std. bei 50° |
| Schweinefett I | 5,7 | 10,2 | 14,4 |
| Schweinefett II | 5,6 | 6,9 | 7,8 |

An vier weiteren Schweinefetten mit nahezu gleichem Säuregrad und gleicher Peroxydzahl wurde, durch öfteres mehrstündiges Erwärmen auf ca. 40° und wieder Abkühlenlassen unter Lichtausschluss, die Verderbsbereitschaft gesteigert und ganz verschiedenes Anwachsen der Peroxydzahl festgestellt :

Tabelle 4

| | Zu Beginn | | | Im Fettkasten öfters auf 40° aufgewärmt | | |
|------------------|-----------|--------|-------------|-----------------------------------------|--------|-------------|
| | Datum | S. Gr. | Peroxydzahl | Datum | S. Gr. | Peroxydzahl |
| Schweinefett I | 19. 2. | 1,8 | 6,0 | 12. 3. | 1,8 | 18,2 |
| Schweinefett II | 19. 2. | 1,5 | 6,5 | 12. 3. | 1,6 | 34,5 |
| Schweinefett III | 20. 2. | 1,4 | 5,1 | 12. 3. | 1,5 | 45,3 |
| Schweinefett IV | 20. 2. | 1,7 | 6,5 | 13. 3. | 1,8 | 36,6 |

Die aus obigen Beispielen sich ergebende Folgerung, dass die Bestimmung der Peroxydzahl noch keinen Anhaltspunkt für die Schnelligkeit des Ranzigwerdens während der Lagerung liefert, veranlasste uns, zur besseren Beurteilung der Lagerfestigkeit, ausser der Peroxydzahl die Umsatzbereitschaft, d. h. die Schnelligkeit des Anwachses der Peroxydzahl bei 50° nach 48 Stunden zu bestimmen. Dazu wurden jeweils 10 g geschmolzenes Fett in einer Petrischale 48 Stunden bei 50° im Brutschrank im Dunkeln belassen. Nach *W. Ritter* und *T. Nussbaumer*⁵⁸⁾ soll die Peroxydbildung bei 50° rund 12 mal schneller als bei Zimmertemperatur verlaufen. Wir haben die Fette auf 50° erhitzt, weil diese Temperatur genügt, um hochschmelzende Fette wie Rinderfett (Premier jus) flüssig zu erhalten und diese Erhitzungshöhe nach den Versuchen von *Köchling* und *Täufel*⁵⁹⁾ bei gesunden Fetten eine geringe Wirkung auf den Verlauf der Autoxydation ausübt. Bei Fetten aber, die Verderbbereitschaft aufweisen, wird durch eine mässige Temperaturerhöhung auf 50° während 48 Stunden die Induktionszeit verkürzt und die Bereitschaft zur Autoxydation wesentlich gesteigert, wie folgende Beispiele zeigen:

Tabelle 5

| Peroxydzahlen | | |
|-------------------|-----------|-------------------------|
| Nr. | zu Beginn | nach 48 Stunden bei 50° |
| 1 Schweinefett | 1,8 | 2,6 |
| 2 Schweinefett | 1,8 | 1,9 |
| 3 Schweinefett | 2,5 | 3,3 |
| 4 Schweinefett | 3,0 | 5,2 |
| 5 Schweinefett | 7,7 | 94,1 ! |
| 6 Premier jus | 1,0 | 1,5 |
| 7 Premier jus | 1,0 | 1,2 |
| 8 Premier jus | 0,9 | 1,1 |
| 9 Premier jus | 1,3 | 1,7 |
| 10 Premier jus | 1,7 | 5,2 |
| 11 Premier jus | 1,9 | 2,5 |
| 12 Premier jus | 1,9 | 3,0 |
| 13 Premier jus | 2,4 | 3,7 |
| 14 Premier jus | 2,4 | 7,8 |
| 15 Premier jus | 4,1 | 5,2 |
| 16 Speisefett I | 0,5 | 0,8 |
| 17 Speisefett II | 0,4 | 1,9 |
| 18 Speisefett III | 0,1 | 0,4 |
| 19 Speiseöl I | 2,6 | 12,4 |
| 20 Speiseöl II | 2,8 | 9,7 |
| 21 Speiseöl III | 3,0 | 6,6 |
| 22 Speiseöl IV | 3,9 | 8,5 |

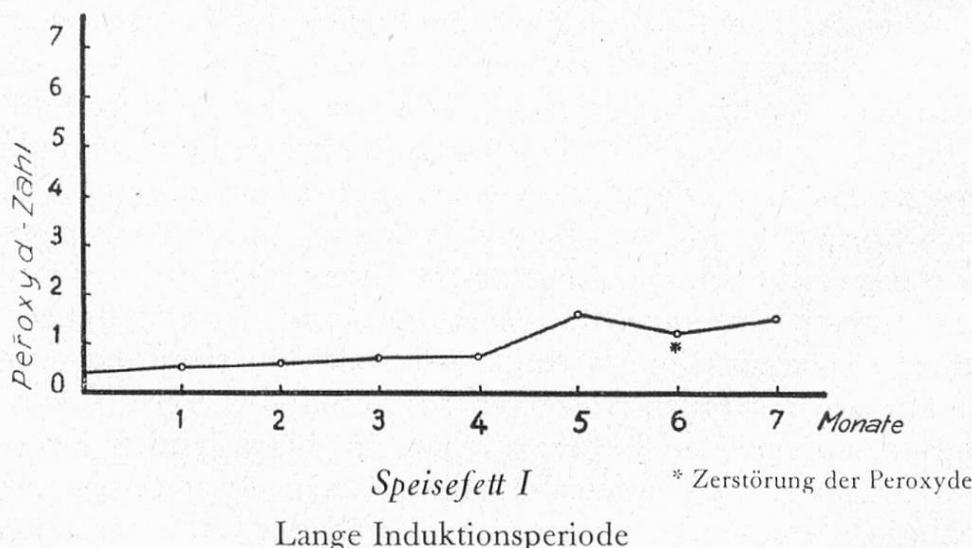
Nach vorstehender Tabelle kann die Schnelligkeit des Anwachsens der Peroxydzahl, d. h. die Umsatzbereitschaft der Fette mit gleichen Anfangswerten ganz verschieden sein. In den Fetten Nr. 2, 7, 8, 16, 18 sind, durch die Temperatur von 50° bedingt, nur geringe Mengen zusätzliches Peroxyd aufgetreten. Die durch rapides Ansteigen der Peroxydwerte auffallenden Fette Nr. 5, 14 und 19 haben nach Entnahme aus dem Brutschrank auch durch die Sinnenprüfung den Eindruck stark verdorbener Fette gemacht. Wenn auch bei der Bestimmung der Umsatzbereitschaft eine quantitative Auswertung der erhaltenen Peroxydzahl — die eine Summenreaktion darstellt — kritisch durchgeführt werden muss, so darf doch aus einem rapiden Ansteigen des Peroxydwertes, als Ausdruck rascher Autoxydation, auf geringe Lagerfestigkeit des betreffenden Fettes geschlossen werden. Demnach wäre von den 3 angegebenen Speisefetten Nr. 16—18 das Fett II am stärksten der Autoxydation während der Lagerung unterworfen. Die

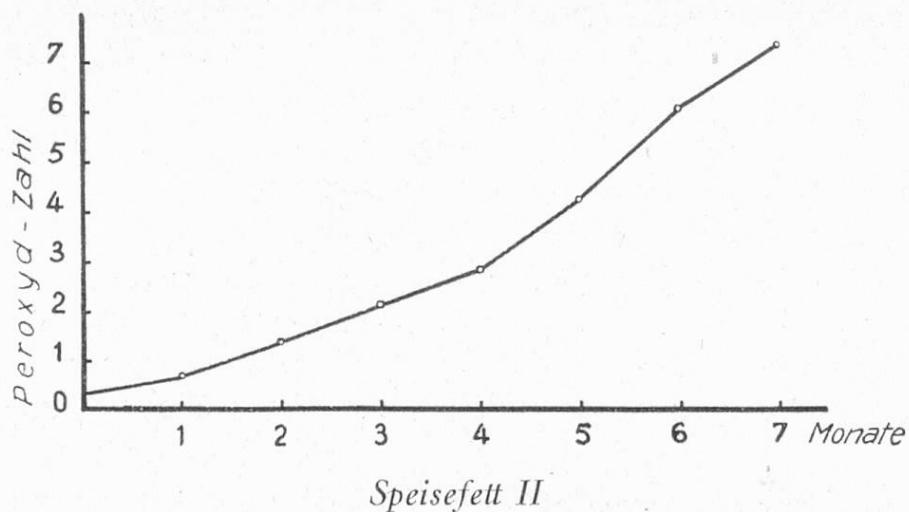
während 7 Monaten durchgeführte Kontrolle der im Keller gelagerten 3 Fette hat diese Vermutung bestätigt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle 6

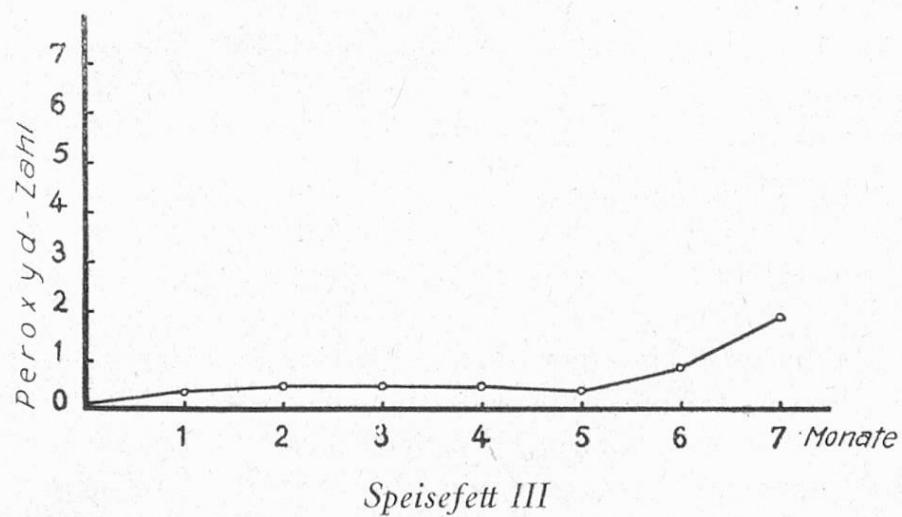
| Lagerfestigkeit von 3 Speisefetten | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Datum | 16. 2. | 18. 3. | 20. 4. | 28. 5. | 25. 6. | 26. 7. | 2. 9. | 4. 10. |
| Lagerdauer Monate | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| <i>Speisefett I</i> | | | | | | | | |
| Säuregrad | 0,15 | 0,15 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,10 | 0,15 | 0,15 |
| Peroxydzahl | 0,49 | 0,52 | 0,64 | 0,71 | 0,78 | 1,68 | 1,28 | 1,57 |
| <i>Speisefett II</i> | | | | | | | | |
| Säuregrad | 0,20 | 0,20 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| Peroxydzahl | 0,41 | 0,71 | 1,39 | 2,14 | 2,79 | 4,21 | 6,01 | 7,30 |
| <i>Speisefett III</i> | | | | | | | | |
| Säuregrad | 0,10 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,17 | 0,10 | 0,15 | 0,15 |
| Peroxydzahl | 0,14 | 0,37 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,42 | 0,89 | 1,91 |

Während die Fette I und III zu Ende des 7. Monates im Geruch und Geschmack frisch empfunden wurden, wurde bei Fett II eine beginnende Talgigkeit festgestellt. Der Verlauf der Zunahme der Peroxydzahl soll durch folgende 3 Kurvenbilder dargestellt werden:





Kurze Induktionsperiode und rasche Oxydation



Lange Induktionsperiode mit anschliessender rascher Oxydation

Die im Kurvenbild von Speisefett I festgestellte Erscheinung, dass die Peroxydbildung bei fortschreitendem Fettverderben zerstört werden kann — vermutlich infolge Weiteroxydation der Zersetzungsstoffe — wurde auch von *H. P. Kaufmann*⁶⁰⁾ und *Fr. Kiermeier*⁶¹⁾ beobachtet. Ein Peroxydverlust kann dadurch stattfinden, dass bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren eine zweite Peroxydgruppe sich in ein tautomeres Gemisch von Dienol und Oxyketone umlagert, d. h. sehr reaktionsfähig und daher leicht einer Oxydationspolymerisation (Verdickung⁶²⁾) zugänglich ist. Die ursächlichen Zusammenhänge zwischen Sinken von Jodzahl, spezifischer Refraktion und Anstieg der Dichte, beim Altern und Verderben von Erdnussöl verfolgt, sind ein Ausdruck stattfindender Polymerisation — ähnlich wie beim Oltrocknen, nur in weit schwächerem Ausmass — welche, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt wird, auch durch Viskositätsmessungen bestätigt wurde.

Einen Schnelltest hat *W. Ritter*⁶³⁾ durch die Bestimmung der Peroxydigkeit künstlich oxydierter Fette (*Ritter-Zahl*) angegeben, indem er diese bei einer Temperatur von über 100° durchführt. *Fr. Kiermeier*⁶⁴⁾ warnt vor Schnellmethoden, da diese Resultate ergeben, die mit den Veränderungen der im allgemeinen dunkel und kühl gelagerten Fette keine Beziehung haben.

Fragt man sich nach der Ursache, warum z. B. 2 Fette gleicher Art mit gleichem Peroxydwert 2,4 (Tabelle 5) unter gleichen Bedingungen das eine einen mässigen Anstieg auf 3,7, das andere dagegen auf 7,8 zeigen, letzteres auch sinnesphysiologisch verdorben, so dürften folgende Faktoren auf die Verderbsbereitschaft und damit die Lagerfestigkeit einen bestimmenden Einfluss ausüben:

Qualität und Raffinationsgrad (Reinheitsgrad⁶⁵⁾ : Gewebereste, Spuren von Wasser und Metallen. Oxydantien und Antioxydantien⁶⁶⁾)

Transport

Aussere Umstände (Licht, Luft, Feuchtigkeit)

Verpackung (ungeeignetes Pergamentpapier und «avenisiertes» Papier)⁶⁷⁾

Lagertemperatur

Eventuelle Vorerhitzung⁶⁸⁾.

Ein gut entsäuertes, halbgebleichtes, tadellos gedämpftes Rohfett gibt noch kein ernährungsphysiologisch einwandfreies Speisefett; es verdirbt bald, wenn die natürlichen Wirkstoffe (autoxogene Komplexe, eventuell Systeme von Redoxcharakter *) durch Raffination zerstört und nicht wieder durch ein «Edelfett» zugefügt wurden⁶⁹⁾. Das Ziel der Raffination soll die für die Haltbarkeit des Fettes schädlichen Stoffe (Gewebeteile, Schleimstoffe, Wasser usw.) beseitigen, die wichtigen «akzessorischen Nährstoffe» (Vitamine, Enzyme, Lipochrome wie Chlorophyll oder Carotin, Sterine und Phosphatide), sowie Aromastoffe und charakteristischen Quellungszustand weitgehend sicherstellen, so, dass ein in ernährungsphysiologischer Hinsicht hochwertiges Fett erhalten wird. Ein endogener Faktor, der die «Gesundheit» des Fettes beeinflussen kann, bildet das Futter, welches dem Fettproduzenten Schwein dargereicht wird. Das Futter kann dem Körperfett solcher Tiere besonders geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxydationsangriffen verleihen, wenn die Schweine nach *C. H. Lea*⁷⁰⁾ längere Zeit mit Dorschleberöl oder Lebertran^{70a)} gefüttert wurden. Die dadurch bedingte erhöhte Ungesättigtheit des Körperfettes — amerikanisches Schweinfett zeigt gewöhnlich höhere Jodzahlen infolge der Verfütterung mit Ölküchen — wirkt sich durch grössere Neigung zur Autoxydation und damit geringerer Haltbarkeit aus.

*) Bei Leinöl wirkt Carotin schwach prooxydativ, bei Maisöl dagegen ausgesprochen antioxydativ (Nakamura, Mitso), Ztschr. f. Unt. Leb. 77, 189 (1939).

Wenn wir die übliche Bewertung des Säuregrades für den Frischezustand eines Fettes auf ein autoxydativ verändertes Fett übertragen, dann sind auch sinnesphysiologisch stark verdorbene Fette als normal zu bezeichnen. Wie aus vorstehenden Tabellen 4 und 6 und nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht, zeigt der Säuregrad während der Lagerung im Keller oder bei Fettverderb keine oder eine unmassgebliche Veränderung, während die Peroxydzahl, als Ausdruck des Fettumsatzes, bei guter Lagerung und gesundem Fett wenig, beim Verderben aber rapid ansteigt.

Tabelle 7

| | Zunahme von Säuregrad und Peroxydzahl bei 4 Speisefetten, die in unverschlossenem Becherglas im Arbeitsraum aufbewahrt wurden | | | | | | | |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| | Schweinefett | | Kalbsfett | | Rindsfett | | Hammelfett | |
| | S. Gr. | Peroxydz. | S. Gr. | Peroxydz. | S. Gr. | Peroxydz. | S. Gr. | Peroxydz. |
| Zu Beginn | 2,5 | 0 | 5,5 | 0,6 | 4,7 | 0,6 | 2,7 | 0 |
| Nach 1 Monat | — | — | 5,7 | 17 | 5,0 | 12 | 2,7 | 17 |
| Nach 2 Monaten*) | 2,6 | 23 | 6,0 | 63 | 5,0 | 48 | 3,4 | 46 |
| Nach 3 Monaten | — | — | 6,7 | 80 | 5,6 | 62 | — | — |
| Nach 15 Monaten | 13,4 | 122 | 18,5 | 125 | 15,7 | 120 | 14,8 | 113 |

*) Alle 4 Speisefette wurden inzwischen ungeniessbar.

Ole oder ölhaltige Produkte, die während der Lagerung leicht hydrolysierten (Lipolyse), zeigen gewöhnlich keinen vom neutralen Fett abweichenden Geschmack. Schweinefette mit 0,5 % freien Fettsäuren erregen keinen Anstoss. C. H. Lea⁷¹⁾ beobachtete bei einem Rindsfett mit 11 % freier Säure erst nach einer Aufbewahrungszeit von 42 Tagen bei 0° den Geruch leichter Verdorbenheit. Wenn aber 0,5 % Olsäure oxydiert sind, gibt sich das durch Geschmacksempfinden zu erkennen⁶¹⁾. Folgende Zusammenstellung über drei Roh-Kokosöle zeigen, dass trotz ca. 3 % freier Fettsäuren, die sich geschmacklich etwas scharf und seifig — durch Fettsäuren mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen (z. B. Capryl- und Caprinsäure) und vielleicht auch durch Oxysäuren bedingt — auswirken, in Geruch und Peroxydgehalt als gesund erkannt wurden.

Tabelle 8

| | Roh-Kokosöle | | |
|----------------------------------------------|--------------|---------|---------|
| | I | II | III |
| Verdorbenheitsreaktion | negativ | negativ | negativ |
| Säuregrad | 11,9 | 15,4 | 10,6 |
| Säurezahl | 6,6 | 8,6 | 5,9 |
| Freie Fettsäuren (als Laurinsäure ber.) % | 2,3 | 3,1 | 2,1 |
| Peroxydzahl | 0,4 | 0,5 | 0,7 |
| Hydroxylzahl | 1,8 | 9,3 | 6,0 |

In Bestätigung unserer früheren Feststellung über Knochenfette⁷²⁾ ist nicht der Säuregrad, sondern der Peroxydgehalt als Ausdruck für die Verderbbereitschaft oder für bereits eingetretenes Verderben massgebend.

Diesen Richtlinien folgend, kontrollierten wir den Peroxydgehalt des Fettes von Schweinehälften. Das Fett bildet einen empfindlichen Indikator für ein Verderben des Fleisches⁷³⁾. Das Fleisch wird bei Temperaturen von ungefähr —15 bis —20° unter mässig bewegter Luft im Kühlhaus gelagert. Vor der Lagerung war das Fleisch im sogenannten Gefriertunnel in ca. 18—22 Stunden bei einer Endtemperatur von —35° und unter starker Windwirkung (Schnellgefrierverfahren) eingefroren worden.

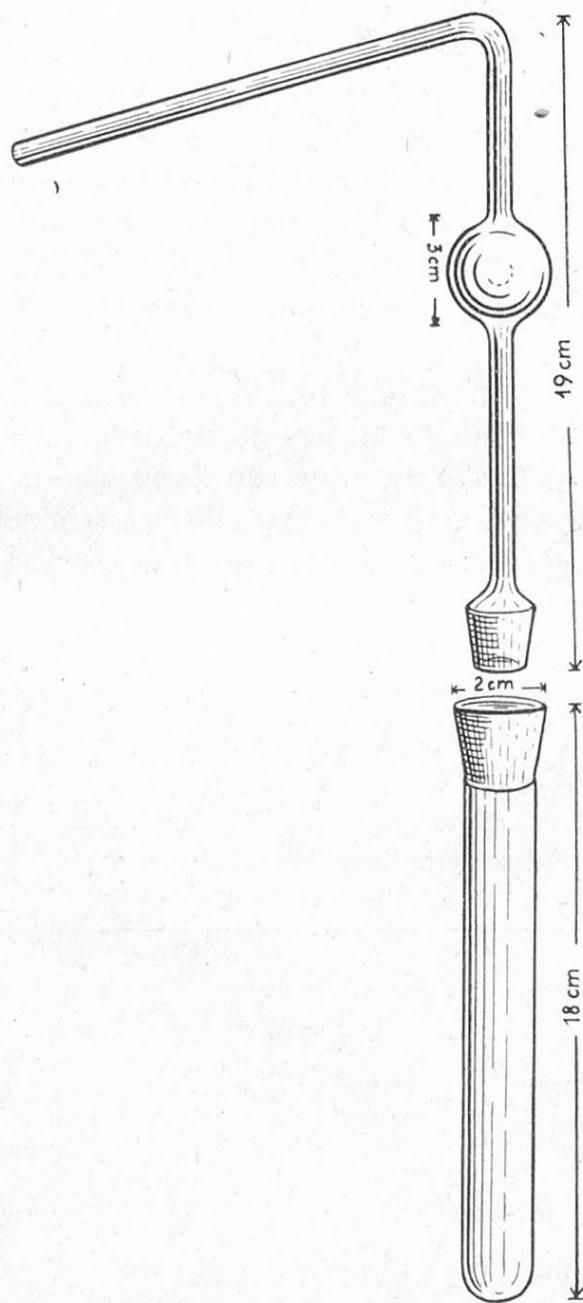
Zur Extraktion des Fettes aus Fettgewebe und fetthaltigen Nahrungsmitteln für den Nachweis von Zersetzungstoffen eignet sich wegen seiner Peroxydigkeit Äther nicht, wohl aber niedrigsiedender Petroläther (Sdp. 30—50°). Nach H. A. Schweigart⁷⁴⁾ tritt bei der Extraktion mit Petroläther erst über 60° zusätzlich Peroxyd auf. Die auf Grund der Arbeit von Fr. Kiermeier⁷⁵⁾ von uns aufgestellte Vorschrift lautet :

1. *Extraktion des Fettes aus dem Fettgewebe für die Peroxydzahlbestimmung.*

10 g durch die Hackmaschine zerkleinertes Fettgewebe oder fetthaltiges Nahrungsmittel werden in einem 300 ccm Stehkolben mit Glasschliff und Kühler eingewogen und mit 50 ccm Petroläther vom Sdp. 30/50° unter CO₂-Einleiten (durch das Kühlrohr) 1 Stunde schwach gekocht. Die Petroläther-Fettlösung wird durch einen Faltenfilter Ø 12 1/2 cm und einen mit Uhrglas bedeckten Warmwassertrichter in ein 100 ccm Kölbchen filtriert. Der Rückstand im Kolben wird unter CO₂-Abschluss (aus Kippapparat) mit weiteren 50 ccm Petroläther nochmals kurz aufgekocht, damit der Filter nachgewaschen, das Filtrat auf 100 ccm ergänzt und gut durchgemischt.

2. Abdampfen des Petroläthers und Bestimmung der Peroxydzahl.

10 ccm des Extraktes (mit Pipette abgemessen) werden unter Zugabe von Bimsstein in einer geschlossenen Apparatur, dickwandiges Reagens-(Pyrex-) Glas mit eingeschliffenem Kugelrohr und Kühler (siehe nebenstehende Zeichnung)



bei milder Wasserbadwärme nahezu eingedampft. Zum flüssigen Fettrückstand werden nacheinander 20 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Eisessig + 1 Vol. Chloroform, darauf 1 g pulverisiertes Jodkali gegeben, Kohlensäure eingeleitet, das Reagensglas mit Gummistopfen verschlossen, der Inhalt gut durchgemischt und das Ganze in einen Kupferbecher mit siedendem Wasser eingetaucht. Sobald das Chloroform zu sieden beginnt, lüftet man den Stopfen und wartet kurz, bis das

Reaktionsgemisch in die Nähe der Rohröffnung steigt. Dann kühlt man rasch unter dem Wasserhahn ab, giesst in einen Erlenmeyer à 100 ccm mit 25 ccm 1%iger KJ und spült das Reagensglas mit weiteren 25 ccm der Lösung nach. Nach Zusatz von frischer Stärkelösung und 1 Min. warten wird mit n/100 Thiosulfatlösung titriert.

3. Bestimmung der in Reaktion gebrachten Fettmenge und Berechnung der Peroxydzahl.

Zur Feststellung der extrahierten Fettmenge werden weitere 10 ccm Petroläther-Fettlösung mit gleicher Pipette wie oben in ein gewogenes Kölbchen gebracht und nach Abdampfen auf Wasserbad der Rückstand ausgeblasen und gewogen. Diese Fettmenge wird auf den Thiosulfatverbrauch bezogen und die Peroxydzahl als ccm n/500 Thiosulfat pro 1 g Fett angegeben.

4. Es ist der Wert für den Blindversuch zu berücksichtigen.

Die Peroxydzahl gibt nur einen Mindestwert an, da sich freigemachtes Jod an die Doppelbindung ungesättigter Fettsäuren anlagern kann und dadurch der Titration mit Thiosulfat entzogen wird. Nach E. Glimm⁷⁶⁾ entstehen Fehler bis zu 5 %. Auch Eiweissstoffe adsorbieren geringe Mengen des ausgeschiedenen Jods.

Nachstehende Zusammenstellung zeigt die lange Haltbarkeit tiefgekühlter Schweinehälften während der Lagerung:

Tabelle 9

| Tiefgekühlter Speck (Schweinehälften) Einlagerung im Kühlhaus (−15 bis 20°) seit 21. Juli 1941 | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| Untersucht am | 20. 1. 42 | 20. 3. 42 | 20. 4. 42 | 1. 6. 42 |
| <i>Speck I</i> | | | | |
| Verdorbenheitsreaktion | negativ | Spur | Spur | schwach |
| Säuregrad | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 2,0 |
| Peroxydzahl | 1,4 | 2,3 | 2,2 | 6,4 |
| <i>Speck II</i> | | | | |
| Verdorbenheitsreaktion | negativ | schwach | negativ | deutlich |
| Säuregrad | 2,1 | 2,1 | 2,2 | 2,2 |
| Peroxydzahl | 1,7 | 3,4 | 2,5 | 8,2 |
| <i>Speck III</i> | | | | |
| Verdorbenheitsreaktion | negativ | negativ | negativ | sehr schwach |
| Säuregrad | 2,1 | 2,3 | 2,3 | 2,5 |
| Peroxydzahl | 1,4 | 1,9 | 1,2 | 6,0 |

Vorstehende Tabelle belegt am besten, wie durch das Tiefkühlverfahren der oxydative Einfluss der Luft auf das offen lagernde Fettgewebe während 9 Monaten nahezu ausgeschaltet wurde. Erst nach dieser Lagerzeit setzte eine lebhafte Oxydation, die sich durch rasches Ansteigen der Peroxydzahl kennzeichnete, ein. Eine erst nach 10 monatiger Lagerfrist festgestellte Epiphydrinaldehydbildung dürfte durch gelegentliche Belichtung beim Betreten der Kühlräume verursacht sein.

Eine merklich weitere Erhöhung der Haltbarkeit des gefrorenen Fleisches im Kühlhaus dürfte in einer Kombination der Tiefkühlung mit dem Oxydationsschutz einer Kohlensäureatmosphäre (15—20 % CO₂) bestehen. Im Interesse einer über das ganze Jahr gleichmässigen Fleischversorgung während des Krieges und im Hinblick einer Umstellung der Landwirtschaft auf Viehproduktion nach Kriegsende, dürften in dieser Hinsicht Versuche durchgeführt werden⁷⁷⁾. Eine unbeschränkte Haltbarkeit ohne Qualitätsverschlechterung ist aber nicht zu erwarten. Wenn auch bei den grossen Kältegraden des Kühlraumes (—15 bis —20°) die mikrobiologische Tätigkeit ausgeschaltet wird, so wirken deren Fermente wie Lipasen oder dem Fleisch eigene oxydasebildende hitzelabile Stoffe, sogenannte Lipoxydasen — im Muskel- und Fettgewebe der Schweine nachgewiesen⁷⁸⁾ — auch bei tiefen Temperaturen noch aktiv, im Sinne der Fetthydrolyse oder als Oxydationsbeschleuniger. Diese Fermentwirkung wird auch bei geräuchertem Speck, wo durch das Räuchern oxydationshemmende Stoffe (phenolische Antioxydantien) eine Schutzschicht in die Oberflächenpartien gebildet wird, nicht ausbleiben.

Tabelle 10

| Geräucherter (Mager-) Speck | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Sinnenprüfung | «haut goût» bis schwach faulig |
| Fettgehalt | 54,4 |
| Eigenschaft des Fettes: | |
| Verdorbenheitsreaktion | schwach |
| Säuregrad | 15,6 |
| Peroxydzahl | 22,3 |

Für die Qualitätsverschlechterung ist offenbar die Oxydation des Fettes (Lipoxydasen) verantwortlich und nicht der hohe Säuregrad (Lipolyse), da nach *J. Koblic*⁷⁹⁾ das Fett der besten ungarischen Salamisorten hohe Säuregrade (über 10) aufweisen kann.

Für die Hydrolyse genügen noch Spuren von Wasser. *L. B. Jensen* und *D. G. Grettie*⁸⁰⁾ fanden in einem Schweinefett mit 0,3 % Wasser lipophile Bazillen, lipasebildende Mikrokokken und *Aspergillus niger*. Erst unter 0,01 % Wasser setzte deren Einwirkung aus. Es wird daher in Zerealien und den daraus her-

gestellten Mahlprodukten eine Hydrolyse des Öles stattfinden können, während die Autoxydation durch natürliche Begleitstoffe (Inhibitole) gehemmt wird⁸¹). Gerste und Hafermehl enthalten einen Lipoidbestandteil, der stark antioxydante Wirkung ausübt. Hafermehl und daraus hergestellte sogenannte Inhibitolkonzentrate (Avenex-Präparate⁶⁷)) dienen daher als Oxydationsschutzmittel⁸²) gegenüber Fetten. Es werden bei den nachteiligen Veränderungen der Zerealien und deren Mahlprodukten primär eine Hydrolyse und erst sekundär, im vorgerückten Stadium des Verderbens, eine Autoxydation mit den typischen Verderbstoffen (Peroxyde, Epiphydrinaldehyd, Heptylaldehyd) in Betracht fallen. Dass aber auch das autoxydative Verderben als entscheidender Faktor eingreifen kann — vermutlich durch Zerstörung oxydationshemmender Begleitstoffe —, wird in folgender Zusammenstellung von 4 Haferprodukten (für die Untersuchung feingemahlen) gezeigt :

Tabelle 11

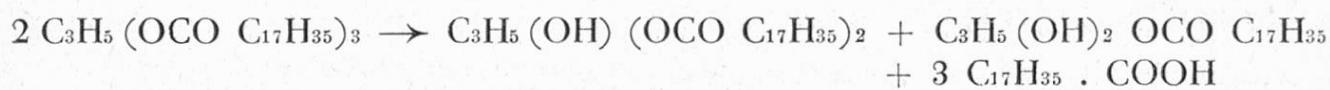
| Haferflocken 4 Jahre verschlossen, kühl gelagert | |
|-----------------------------------------------------|---------------------|
| Sinnenprüfung | frisch, einwandfrei |
| Ölgehalt (Petroläther) % | 8,4 |
| Eigenschaften des Haferöls: | |
| Säuregrad | 12,8 |
| Säurezahl | 7,2 |
| Freie Fettsäuren (as Olsäure ber.) % | 3,6 |
| Peroxidzahl | 0,2 |
| Hydroxylzahl | 25,8 |

Die lange Haltbarkeit der Flocken dürfte trotz ihrer Stabilisierung durch Hitze bei deren Herstellung in erster Linie auf die Erhaltung der Antioxydantien⁸¹), die Peroxyde zerstören, und auf den guten Trockenzustand zurückzuführen sein. Die Auffassung, wonach die während der Fabrikation der Haferflocken bedingte Erhitzung die Zerstörung schädlicher oxydasebildender Stoffe — aber auch die Antioxydantien — bewirkt, wodurch das Fett gegenüber Ranzigkeit wesentlich stabiler gemacht wird, ist zu verwerfen. Das durch die Behandlung aufgelockerte Nährgewebe bietet dem Fett gegenüber dem Sauerstoffangriff weniger Schutz als bei der ursprünglichen Speicherung im Samen.

Tabelle 12

| | Haferflocken | Hafermehl | Hafergrütze |
|------------------------------------------|---------------|-----------|----------------|
| Art des Fettverderbens | Hydrolyse | Hydrolyse | Autoxydation |
| Sinnenprüfung | bitter muffig | bitter | talgig, ranzig |
| Ölgehalt (Petroläther) % | 5,3 | 6,4 | 7,8 |
| Eigenschaften des Haferöls: | | | |
| Säuregrad | 224,7 | 271,8 | 24,4 |
| Säurezahl | 126,1 | 152,5 | 13,7 |
| Freie Fettsäuren (als Ölsäure ber.) % | 63,4 | 76,7 | 6,9 |
| Peroxydzahl | 0,5 | 0,9 | 40,9 |
| Hydroxylzahl | 57,4 | — | 41,9 |

Die Bibliographie der Fette und Wachse von *Halden-Grün*⁸³⁾ gibt Haferöl mit Säurezahlen zwischen 62 und 70,3 und eine Hydroxylzahl von 80,1 an. Die hohen Hydroxylzahlen sind nicht auf eine selektive oder stufenweise Hydrolyse von Tri- zu Diglyceriden, Di- zu Monoglyceriden zurückzuführen entsprechend dem Schema



sondern vielmehr dürfte die Bildung von Oxysäuren, wie wir dies in einer früheren Mitteilung über Traubenkernöl darlegten⁸⁴⁾, die Hydroxylzahl bedingen.

Wenn auch bei den folgenden Beispielen über das verschiedene Verderben von Schweinefetten die Hydrolyse durch gleichzeitige Autoxydation — infolge mangels an Oxydationsschutz — erfolgt und daher nicht so augenfällig wie bei obigen Haferprodukten hervortritt, so geben die Analysen doch einen deutlichen Unterschied zwischen dem Verderben durch Autoxydation und demjenigen durch Hydrolyse, wobei letzteres mit einer Fettoxydation kombiniert ist.

Tabelle 13

| | Schweinefett (ausländisches) | Schweinefett (einheimisches) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Art des Fettverderbens | Autoxydation | Hydrolyse (und Fettoxydation) |
| Sinnenprüfung | stark talig | stinkend nach Schweinestall |
| Schmelzprobe | klar | trüb mit Bodensatz |
| Verdorbenheitsreaktion | intensiv | negativ |
| Säuregrad | 1,8 | 30,2 |
| Peroxydzahl | 23,7 | 8,1 |

Das einheimische Schweinefett enthielt 6 % Wasser und Gewebeteile und war im Dunkeln, bei sommerlicher Wärme aufbehalten, innerhalb weniger Wochen verdorben. Wasser und Gewebeeiweiß als Stickstoffquelle bilden aber beste Entwicklungsmöglichkeiten für lipase- und oxydasebildende Bakterien oder andere Mikroorganismen, welche ursächlich für das Verderben verantwortlich waren⁸⁵).

Ähnlich wie bei den Körner- und Mahlprodukten wird durch das Trocknen die Lipasetätigkeit im Volleipulver nicht ausgeschaltet. Die unter Kohlensäureabschluss mit Petroläther extrahierten Eieröle zeigten sehr starke Fetthydrolyse ohne geringste Peroxydbildung :

Tabelle 14

| Hühner-Volleipulver mit Fetthydrolyse | | | | | | |
|--------------------------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Volleipulver mit durchschnittlich 7,4% Feuchtigkeit | Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Ölgehalt (Petroläther) % | | 33,9 | 32,5 | 32,1 | 34,6 | 33,5 |
| Eigenschaften des Eieröles: | | | | | | |
| Säuregrad | | 46,4 | 57,2 | 44,6 | 32,9 | 52,8 |
| Säurezahl | | 26,0 | 32,1 | 25,0 | 18,5 | 29,7 |
| Freie Fettsäuren (als Ölsäure ber.) % | | 13,1 | 16,1 | 12,6 | 9,3 | 14,9 |
| Peroxydzahl | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

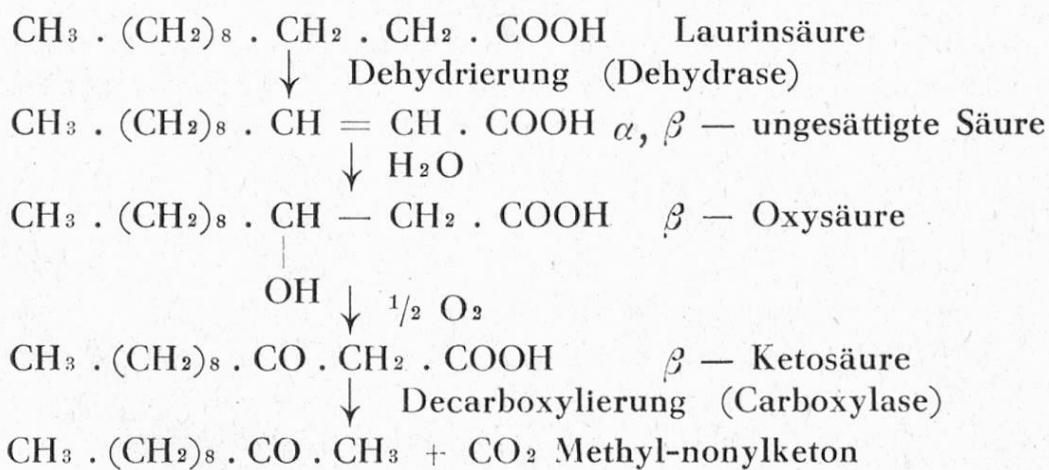
Offenbar handelt es sich hier um alte Ware, worunter wir mit R. Heiss⁸⁶) Voll- eipulver, welches über ein Jahr gelagert wurde, verstehen. Aber schon bei 0,3 % Wasser kann ein Öl durch die Einwirkung von Enzymen eine Fetthydrolyse

eingehen und genussunfähig werden. Peroxydzahl und Verdorbenheitsreaktion sind Proben für einen autoxydativen Fettumsatz und werden daher das sinnesphysiologische Verderben durch Hydrolyse (Sauerwerden) nicht bestätigen können.

Tabelle 15

| Mohnöl mit Fetthydrolyse | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------------------------|
| Sinnenprüfung | | sehr scharfer Nachgeschmack, ungenießbar |
| Verdorbenheitsreaktion | | negativ |
| Wasser | % | 0,3 |
| Säuregrad | | 44,6 |
| Säurezahl | | 25,0 |
| Freie Fettsäuren (als Ölsäure ber.) | % | 12,6 |
| Peroxydzahl | | 1,2 |
| Hydroxylzahl | | 23,3 |

Die Zersetzung der Fette durch Hydrolyse bewirken auch Schimmelpilze wie *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*. Bei Anwesenheit von Säuren mit 4—14 Kohlenstoffatomen, also von Buttersäure bis zur Myristinsäure, bleibt der mikrobiologische Fettabbau nicht beim enzymatisch abgespaltenen Glycerin stehen, sondern es entstehen verschiedene biochemische Umsetzungen der Fettsäuren, deren Endprodukt Methylketone bilden, welche bei der Sinnenprüfung in einer Menge von bereits 60 γ in 1 g Fett deutlich widerwärtig, «parfümranzig» empfunden werden. Die Bildung der Methylketone, z. B. von Methylnonylketon, geht nach *H. Thaler*⁸⁷⁾ wahrscheinlich über folgende Stufen:



Aus den Fettsäuren entstehen unter Anlehnung an die Auffassung der sogenannten β -Oxydation der Fettsäuren nach *F. Knoop*⁸⁸), also nach vorstehendem um ein Kohlenstoffatom ärmere Methylketone. Eine Dehydrierung hat auch *W. C. Powick*⁸⁹) für seine Hypothese der Bildung von Epihydrin- und Heptylaldehyd bei der Oxydation von Ölsäure angenommen. Nach den Arbeiten von *Quagliarello*⁹⁰) und von *K. Lang*⁹¹) befindet sich in Leber, Muskelgewebe und im Darm (Ratte, Kaninchen) Dehydrase, welche z. B. Stearinsäure zu Ölsäure dehydriert. Ein biochemischer Fettabbau durch Schimmelpilze ist nach dem angegebenen Schema durchaus möglich, haben doch *H. Thaler* und *G. Geist* aus α , β -ungesättigten Fettsäuren, sowie aus β -Oxyfettsäuren mit einer Kohlenstoffkette von 4—14 Kohlenstoffatomen, z. T. sehr bedeutende Mengen Methylketon erhalten. Butter mit ihren Fettsäuren mittlerer Molekulargröße und ihrem Gehalt an Wasser, Milcheiweiss und Milchzucker bietet den Schimmelpilzen Lebens- und Entwicklungsmöglichkeiten, welche die Ketonranzigkeit bedingen. Die Genügsamkeit dieser Pilze konnten wir bei einem reinen Speisefett mit leichter Parfümranzigkeit feststellen, wo sich an feucht gewordenen Stellen des umhüllenden Papiers ein schwarzer Pilzrasen von *Aspergillus niger* festsetzte, der in Berührung mit dem Fett Methylketon gebildet hatte. Der Verderbenheitsnachweis wurde bei einer ungenügend eingesotteten Butter und bei einer nach 16 monatiger Lagerung im Eiskasten ketonig gewordener Ziegenbutter durchgeführt :

Tabelle 16

| Butter ungenügend eingesotten mit Bildung von Methylketonen | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Sinnenprüfung | parfümranzig |
| Verderbenheitsreaktion | negativ |
| Nachweis der Ketonranzigkeit nach <i>Täufel</i> und <i>Thaler</i> ⁹²) | in 10 g deutlich nachweisbar |
| Säuregrad | 3,0 |
| Peroxydzahl | 0,4 |

Tabelle 17

| Ziegenbutter | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| mit Bildung von Methylketonen nach 16 monatiger Lagerung im Eiskasten (13. Oktober 1941 bis 16. Februar 1943) | |
| Sinnenprüfung | intensiv parfümranzig |
| Mikroskopischer Befund | Penicillium glaucum |
| Verdorbenheitsreaktion | negativ |
| Nachweis der Ketonranzigkeit | in 2 g deutlich nachweisbar |
| Säuregrad | 123,6 |
| Säurezahl | 69,4 |
| Freie Fettsäuren | |
| (as Laurinsäure ber.) % | 24,7 |
| Carbonylzahl (COZ) | |
| (n. Kaufmann, Mittelwert) | 5,8 |
| Methylketone als Methylnonylketon (aus COZ ber.) % | 3,5 |
| Peroxydzahl | 1,2 |
| Hydroxylzahl | 25,4 |

Wie zu erwarten war, ist beim Fettverderben durch Ketonbildung — diese ist bei der Käsereifung von Gorgonzola erwünscht — die starke Hydrolyse durch lipolytische Fermente des Schimmelpilzes bedingt. Dagegen hat trotz der langen Lagerung nur eine unbedeutende Peroxydbildung stattgefunden, was durch die geringe Peroxydzahl und daher auch durch einen negativen Ausfall der Ephydrinaldehydreaktion dokumentiert wird. Bei der Bestimmung der Carbonylzahl (= mg CO pro 1 g Fett oder Fettsäure) nach *H. P. Kaufmann*⁹³⁾ wurde die Acidität berücksichtigt. Der daraus berechnete Gehalt an Methylnonylketon von 3,5 % ist ein Relativwert zum besseren Vergleich der von *H. Thaler* und seinen Mitarbeitern erhaltenen Werte, welche auf der Messung der Salicylaldehydfärbung im Stufenphotometer, unter Benützung der für Methylnonylketon aufgestellten Eichkurve, beruht. Berücksichtigt man nur die für die Methylketonbildung in Betracht fallenden Fettsäuren, deren Gehalt in Ziegenbutter nach *R. W. Riemenschneider* und *N. R. Ellis*⁹⁴⁾ angegeben wird mit

| | | |
|---------------|------------------------------------------------|--------|
| Buttersäure | C ₄ H ₈ O ₂ | 2,1 % |
| Capronsäure | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 1,9 % |
| Caprylsäure | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 2,7 % |
| Caprinsäure | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 7,9 % |
| Laurinsäure | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 3,5 % |
| Myristinsäure | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 10,2 % |

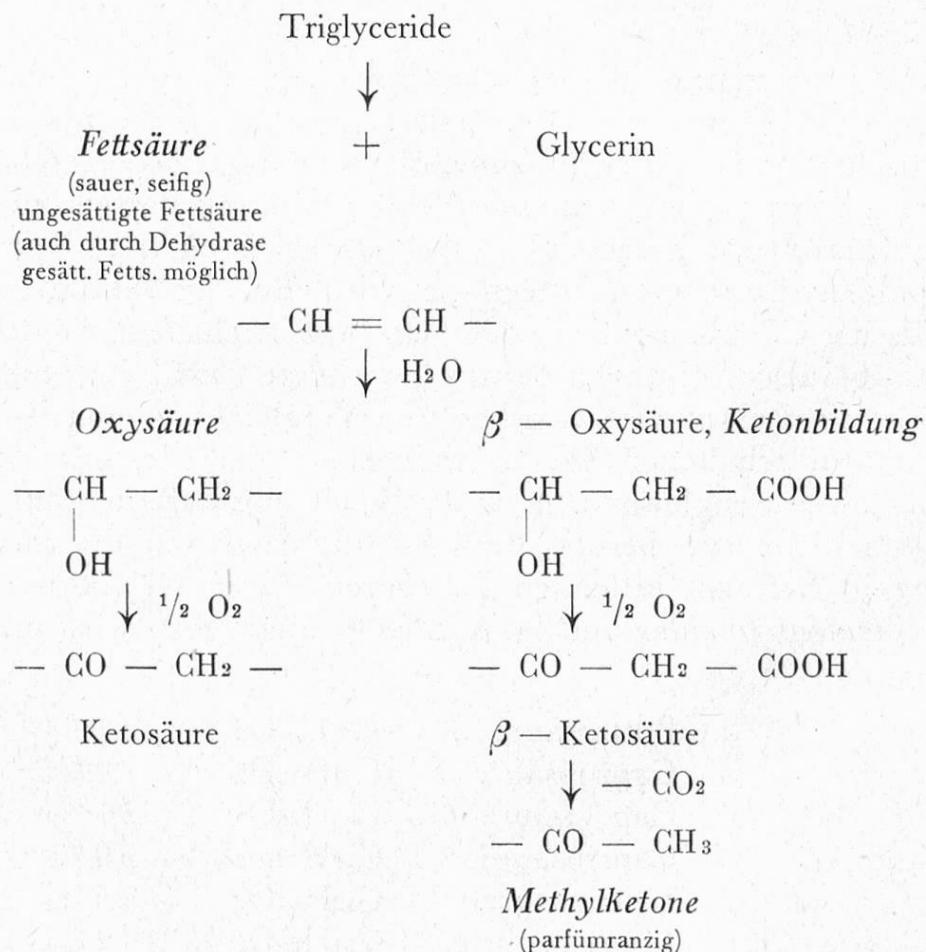
so dürften die nach 16 monatiger Lagerung im Eiskasten durch den Pinselschimmel erzeugten Ketonmengen, als Methylnonylketon berechnet, ca. 12 % der erwähnten Fettsäuren betragen. Dies entspricht den Ergebnissen der Versuche von *H. Thaler* und *W. Eisenlohr*⁹⁵), wonach beim Abbau von Triglyceriden durch *Penicillium glaucum* Höchstwerte, bei Trilaurin 12 %, bei Tributyrin 13 % Ketonausbeute mit dem Stufenphotometer (als Methylnonylketon) ermittelt wurden.

Um sich von den bisher besprochenen chemischen und biochemischen Vorgängen des Fettabbaues durch Autoxydation, Hydrolyse und Ketonigkeit und den Möglichkeiten der Bildung charakteristischer Verderbstoffe eine plausible Vorstellung zu machen, haben wir folgendes einfaches Schema⁹⁶) zusammengestellt :

Schemata für die Vorgänge beim Fettverderben

1. Biologische Vorgänge

Hydrolyse
(fermentativer Fettabbau)



2. Chemische Vorgänge

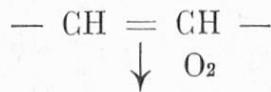
*Autoxydation *)*

(Licht, Luft, Wärme, Wasser)

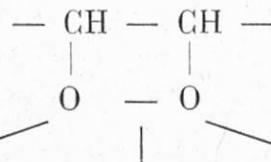
(gesättigte Fettsäuren

↓ Dehydrierung)

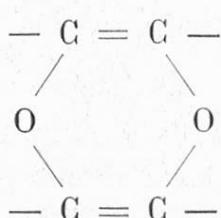
ungesättigte Fettsäuren



Peroxyde der Fettsäuren



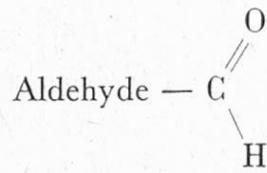
Polymerisation
(Verdickung)



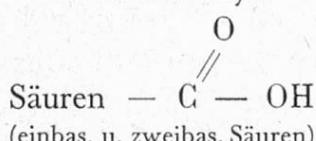
(1—4 Dioxin-Ring)

Zerfallsprodukte
(talgig-ranzig)

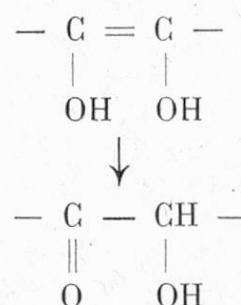
CO-Verbindungen



Epihydrin-
Heptyl-
Azelainaldehyd



Umlagerung in Dienol



Oxyketosäure

z. B. Oxyketostearinsäure

Flüchtige und
indiff. Stoffe
(H₂O, CO, CO₂)

*) Einfachheitshalber Formulierung nur mit freien Säuren, nicht mit Glyceriden.

Wir sind uns dabei bewusst, dass wir der Entstehung vielgestaltiger Art autoxydativer Abbauprodukte — es gibt deren mindestens 30⁹⁷) — in keiner Weise Rechnung tragen konnten, da komplizierte Prozesse, die die Zerfallsprodukte bedingen, durch die Milieubedingungen beeinflusst, sich überlagern, primärer, sekundärer oder höherer Ordnung sein können und nach bisherigen Modell-

versuchen noch nicht aufgeklärt werden konnten. Für das Verderben der in Verkehr gebrachten Speisefette und -Ole ist in erster Linie die Autoxydation verantwortlich.

Bei der Beurteilung der Lagerfestigkeit eines Speisefettes ist demnach sowohl der Gehalt an Peroxyden, als auch — als Gegenpol — der Gehalt an natürlichen Antioxydantien zu berücksichtigen. Letztere werden durch eine Menge äusserer Umstände (Raffinationsgrad, Licht, Luft, Wärme, oxydationsbeschleunigende Stoffe usw.) und Faktoren endogenen Ursprungs (Art der Fütterung der Fettproduzenten usw.), wie dies früher ausgeführt wurde, in nicht bestimmbarer Art in ihrer Wirksamkeit beeinflusst. Es bleibt also nur die Bestimmung des Peroxydwertes, wenn nötig verschärft durch die Bestimmung der Umsatzbereitschaft, um eine Beziehung zur Haltbarkeit, zahlenmässig, aber mit Vorbehalt, aufzustellen. Auf Grund unserer Erfahrungen und angeführten Versuchsergebnissen können wir zur Beurteilung der Lagerfestigkeit eines Fettes folgende Normen empfehlen :

Peroxydzahlen

bis 3 : kann auf Lager behalten werden,

3—4 und 4—6 : bedingt haltbar, sollte, resp. muss bald in den Konsum gelangen,

von über 6 an : muss raffiniert werden.

Wenn wir, in Übereinstimmung mit andern Forschern, als Ranziditätsgrenze eine Peroxydzahl 5 annehmen, so braucht das Fett noch nicht die sinnesphysiologischen Anzeichen einer Verderbtheit aufzuweisen. In den meisten Fällen wird aber das beginnende Verderben durch die Sinnenprüfung oder durch den Nachweis von Ephydrinaldehyd (Verderbenheitsreaktion) als Komponente unter den Produkten des autoxydativen Abbaues bestätigt werden.

Es ist daher eine sozialhygienische Forderung, Fette und fetthaltige Nahrungsmittel der Hausfrau in einem Frischezustand abzugeben, der ihr auch unter den für die Vorratshaltung ungünstigen Verhältnissen bescheidener Kleinwohnungen erlaubt, die zugeteilte Fettration bis Ende des Monats in vollwertigem Zustande zu verwenden. Denn peroxydhaltige Fette zerstören Vitamin A⁹⁸) und Vitamin E (Tocopherole)⁹⁹). Die Verderbstoffe wie Heptylaldehyd wirken schon in Millionstelsgramm pro 1 g Fett störend. Außerdem sind nach *H. Schmalfuss*¹⁰⁰) anoxydierte Fette giftig. Nach Fütterung weisser Ratten mit hitzeoxydierten Fetten (von Rind, Schwein, Schaf oder Olivenöl) entwickelten sich in 40 von 200 Fällen bösartige Geschwülste des Verdauungstraktus, einige Tiere zeigten stark metastasierende Lebersarkome. Durch das Erhitzen der Fette soll sich ein Oxydationsprodukt ohne OH-Gruppe mit Phenanthrenkern — ein hautkrebsfördernder Stoff — gebildet haben¹⁰¹).

Schlussbetrachtungen

Unsere gespannte Versorgungslage in lebensnotwendigen Fetten und fett-haltigen Nahrungsmitteln erfordert eine sorgfältig überwachte Lagerhaltung und die Sicherstellung kostbarer Vorräte durch rechtzeitige Verwertung. Die Beurteilung der Fette nach dem Grad ihrer Frische und Lagerfestigkeit ist deshalb eine der von der Praxis gestellten Aufgaben, die uns sowohl vom Eidg. Kriegsernährungsamt, insbesondere der Sektion für Speisefette und Speiseöle, als auch von Privaten übertragen wurden.

Sinnesphysiologische Terminologie des Verderbens der Fette ist unzulänglich; auch sind die Geruchs- und Geschmacksempfindungen individuellen und physiologisch bedingten grossen Schwankungen unterworfen. Zudem werden aus der grossen Zahl der Zerfallsprodukte der Fette nur gewisse schmeckende und riechende Stoffe, wie z. B. Heptyl- und Nonylaldehyd oder, bei der Parfümranzigkeit, Methylnonylketon erfasst. Den wissenschaftlichen Erfordernissen entsprechend sollten daher dem Verderbzustand der charakteristische Verderbstoff oder die typische Stoffgruppe beigelegt werden.

Die Anwesenheit von Epiphydrinaldehyd, auf organoleptischem Wege nicht in Erscheinung tretend, ist chemisch als ein Kennzeichen eines unter Lichteinfluss erfolgten autoxydativen Fettverderbens aufzufassen. Ein negativer Ausfall der Kreis-Reaktion zeigt also nur die Abwesenheit von Epiphydrinaldehyd, eines der Abbauprodukte des autoxydativen Fettumsatzes an. Ein Verderben der Fette durch Hydrolyse oder Ketonbildung wird daher nicht erfasst, und der Ausdruck «Verdorbenheitsreaktion» sollte durch «Reaktion auf Epiphydrinaldehyd» ersetzt werden.

Der Säuregrad an sich ist kein sicheres Wertmass für eine Verdorbenheit, hohe Säuregrade können durch lipolytische Fermente, z. B. während langer Lagerung von Oliven entstehen, ohne dass das daraus gewonnene Öl als verdorben empfunden wird. Auch sagt der Säuregrad nach angegebenem Schema nichts darüber aus, ob eine Fetthydrolyse oder ein autoxydativer Vorgang — wobei nur eine geringe Säurezunahme erfolgt — oder eine Kombination beider Möglichkeiten die Ursache des Sauerwerdens war.

Dagegen ist ein hoher Peroxydgehalt ein charakteristisches Merkmal für einen autoxydativ bedingten Fettabbau. Die Autoxydation, deren theoretische Grundlagen und Umsatzmöglichkeiten angegeben werden, ist in den meisten Fällen verantwortlich für das Verderben unserer Speisefette und Speiseöle. Die Bestimmung der Peroxydzahl bezweckt nicht, eine durch die Sinnesprüfung wahrnehmbare Verdorbenheit zu bestätigen, sondern sie will die erste Stufe der Autoxydation in der sog. «Induktionsperiode» auswerten, um den Frischezustand und die Lagerfestigkeit beurteilen zu können, bevor ein sinnesphysiologisches Verderben einen Ausschlag gibt.

Die Höhe der Peroxydzahl erlaubt nur bedingt, Schlüsse zu ziehen, in welchem Zeitraum das Stadium der aktiven Oxydation, durch rasches Ansteigen

des Peroxydwertes erkennbar, und damit die Ranziditätsgrenze zu erwarten ist. Dieser Zustand ist nach unseren Erfahrungen an einigen hundert Fetten im allgemeinen bei einer Peroxydzahl von 5 erreicht und ein Qualitätsabfall, meist aber ein beginnendes Verderben, durch die Sinnenprüfung angezeigt.

Es werden verschiedene exogene und endogene Faktoren angegeben, welche auf die Veränderungsbereitschaft und damit auf die Lagerfestigkeit der Fette einen wesentlichen Einfluss ausüben.

Zur Bestimmung der Peroxydzahl in Fetten und fetthaltigen Nahrungsmitteln, z. B. Speck (Schweinehälften), sowie der Umsatzbereitschaft zwecks besserer Beurteilung der Lagerfestigkeit, werden leicht ausführbare Methoden beschrieben.

An zahlreichen fetthaltigen tierischen und pflanzlichen Nahrungsmitteln wird der Ausfall der «Verderbreaktionen»: Kreis-Reaktion, Säuregrad und Peroxydzahl, gezeigt, welche in ihrer Gesamtheit für Autoxydation, Hydrolyse und Ketonigkeit von symptomatischer Bedeutung sein können.

Die biochemischen Vorgänge bei der Bildung von Methylketonen durch Schimmelpilze sind eingehend dargestellt und der Ketongehalt in einer durch *Penicillium glaucum* parfümranzig gewordenen Ziegenbutter mittels der Carbonylzahl bestimmt worden.

Die Hydroxylzahl der Fette ist nicht der Ausdruck für eine stufenweise Hydrolyse — Bildung von Di-Monoglyceriden —, sondern auf Hydroxylgruppen von durch Hydrolyse oder Autoxydation gebildeten Oxysäuren zurückzuführen.

Ein einfaches Schema soll die Vorgänge bei den besprochenen verschiedenen Arten des Fettverderbens mit ihren charakteristischen Zerfallsprodukten andeuten.

Die Festlegung der Peroxydzahl 5 als Ranziditätsgrenze soll nicht nur eine rechtzeitige Verwertung gelagerter Vorräte sicherstellen, sondern sie soll im sozialhygienischen Sinne den bedürftigen Bevölkerungskreisen die Möglichkeit geben, ihre Fettration auch unter gewöhnlich ungünstigen Lagerbedingungen bis Monatsende im vollwertigen Zustande aufzubehalten.

Wenn auch der Verdorbenheitsnachweis durch die Peroxydzahl wesentlich verschärft werden konnte und uns ermöglicht, ein Fett vor dem sinnfälligen Verderben zu schützen, so erlauben die bisherigen analytischen Verfahren noch keine eindeutige Aussage über den Zustand der Frische eines Fettes. Erst ein eingehendes Studium der Oxydationsvorgänge beim Verderben der Fette wird einen weiteren Ausbau der analytischen Methoden ermöglichen, welcher von grosser praktischer Bedeutung für den Schutz unserer wertvollen Fettvorräte ist.

Zusammenfassung

Die Hauptursache für das Verderben unserer Speisefette und -Öle bietet deren Autoxydation, welche durch den Peroxydgehalt charakterisiert wird. Die Bestimmung der Peroxydzahl erweist sich als ein wertvolles Mittel, den Frischezustand und die Lagerfestigkeit eines Fettes oder fetthaltigen Nahrungsmittels zu beurteilen und ermöglicht dadurch, unsere kostbaren Vorräte durch rechtzeitige Verwertung vor dem Verderb sicherzustellen.

Résumé

La cause principale du rancissement des graisses et des huiles comestibles est leur oxydation spontanée, qui se manifeste par leur teneur en peroxydes. La détermination de l'indice de peroxyde est un moyen précieux pour juger de l'état de conservation et des possibilités de stockage d'une graisse ou d'une denrée alimentaire riche en matière grasse. Elle nous permet ainsi, par une mise en œuvre opportune, de préserver des stocks de valeur des pertes dues à leur altération.

Literatur

- 1) *Wilhelm Stepp*: Ernährungslehre, Verlag von Julius Springer 1939. Vergleiche *H. Schmalfuss*: Fett als Nährstoff, Fette und Seifen 49, 511 (1942).
- 2) *Dr. E. Feist*: Die Sicherstellung unserer Nahrungsmittelversorgung in agrarpolitischer und volkswirtschaftlicher Beleuchtung, Landwirtsch. Jahrbuch d. Schweiz 1941, S. 231.
- 3) *K. Täufel*: Begriffsbestimmungen auf dem Gebiet des Fettverderbens, Fette und Seifen 47, 398 (1940).
- 4) Wehrmacht-Verpflegung. Band II, Fortschritte der Lebensmittelforschung von *R. Heiss*, (1942) S. 75.
- 5) *H. Schmalfuss*: Fette und Seifen 45, 481 (1938).
- 6) *P. Sadler u. F. K. Russow*, Ztschr. angew. Chem. 1931, 44, 873.
- 7) Chem.-Ztg. 1937, S. 735.
- 8) *H. Kreis*: Chem.-Ztg. 23, 802 (1899); 26, 897 (1902); 28, 956 (1904).
- 9) *J. Pritzker*: Ztschr. f. Unt. Leb. 52, 199 (1926).
- 10) *K. Täufel* und *Müller*: Angew. Chem. 43, 1111 (1930); Ztschr. f. Unt. Leb. 60, 477 (1930).
- 11) *E. Glimm* und *H. Nowack*: Fette und Seifen 46, 632—635 (1939).
- 12) *J. M. Aas*, Fettchem. Umschau 41, 113 (1934).
- 13) *Wizöff*: Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie 1930; Amerik. Kreis-Test-Comitee: Oil Fat Ind. 1931, S. 213, vgl. *Rietz*, Margar. Ztg. 24, 179 (1931).
- 14) *Davidsohn-Stadlinger*: Hilfsbuch für das Gebiet der Fette u. Fettprodukte 1930, S. 146.
- 15) *K. Täufel*: Ztschr. f. Unt. Leb. 65, 540 (1933).
- 16) *R. Neu*: Chem.-Ztg. 61, 733 (1937).
- 17) Fette und Seifen 45, 179 (1938).
- 18) Journ. agricult. Res. 26, 323 (1923); Chem.-Zt. Bl. 1925, I, 177; Ztschr. f. Unt. Leb. 54, 249 (1927).

- ¹⁹⁾ Schweiz. Apoth.-Ztg. 62, 293 (1924); Ztschr. f. Unt. Leb. 52, 198 (1926).
²⁰⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 54, 250 (1927) (das angegebene Schema wird von Holde: Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl. 1933, S. 655 verworfen) 57, 419 (1929).
²¹⁾ Chem.-Zt. Bl. 1934, I, 2846; Ztschr. f. Unt. Leb. 81, 557 (1941).
²²⁾ Russisch, cit. Zt. Bl. 1940, I, 3722, Handbuch d. Leb. Chem. IX, S. 712 (1942).
²³⁾ Diese Mitt. 31, 130/138 (1940).
²⁴⁾ J. Mayrhofer, Ztschr. f. Unt. Leb. 1, 552 (1898).
²⁵⁾ G. Issoglio, ref. cit. Chem.-Zt. Bl. 1933, I, 2013.
²⁶⁾ Hdb. d. Lebensmittelchemie, IV. Bd. S. 311 (1939).
²⁷⁾ Fette und Seifen 47, 566 (1940).
²⁸⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 81, 203 (1941), Wehrmachts-Verpflegung II.
²⁹⁾ Vorratspflege und Lebensmittelforschung 1942, 5, 292.
³⁰⁾ Versuch einer populären Chemie, Mülhausen 1795. Das Buch war übrigens J. W. v. Goethe zugeeignet.
³¹⁾ Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharmaz. 42, 320 (1904).
³²⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904.
³³⁾ Chem.-Ztg. 28, 1196 (1904).
³⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1589 (1934).
³⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 533, 46 (1937).
³⁶⁾ T. P. Hilditch u. J. J. Sleightholme, J. Soc. chem. Ind. 51, 39 T (1932);
 T. P. Hilditch u. C. H. Lea, J. Chem. Soc., London 1928, 1576;
 T. P. Hilditch, J. Oil Colour Chemists Ass. 13, 1 (1930).
³⁷⁾ K. Täufel u. A. Seuss, Fettchem. Umschau 41, 107, 131 (1934).
³⁸⁾ E. Glimm: Fette und Seifen 46, 348 (1939).
³⁹⁾ R. Schäfer: Fette und Seifen 50, 103 (1943).
⁴⁰⁾ R. S. Morrell u. S. Marks, J. Soc. chem. Ind. 50, 27 (1931);
 R. S. Morrell u. W. R. Davis, J. Soc. chem. Ind. 55, 237, 261, 265 (1936).
⁴¹⁾ H. Schönfeld u. M. G. Hefter: Chemie und Technologie d. Fette und Fettprodukte 1, 421, Wien, Verlag J. Springer (1936).
⁴²⁾ H. Schmalfuss: Vorratspflege u. Lebensmittelforschung 1938, 102.
⁴³⁾ J. R. Naves, Genf, Fette und Seifen 48, 677 (1941).
⁴⁴⁾ Fette und Seifen 44, 246 (1937).
⁴⁵⁾ R. S. Morrell u. E. O. Phillips: Fette und Seifen 46, 546 (1939).
⁴⁶⁾ Von Franke u. Jerchel empfohlen für die Kontrolle der Peroxydzahlen Ann. 553, 46 (1937).
⁴⁷⁾ Handbuch d. Leb. Chem. IV, S. 300 (1939).
⁴⁸⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 68, 533 (1934).
⁴⁹⁾ Fette und Seifen 45, 481 (1938).
⁵⁰⁾ Fette und Seifen 46, 10 (1939).
⁵¹⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 79, 305 (1940).
⁵²⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 82, 82 (1941).
⁵³⁾ J. Pritzker u. H. Jungkunz: Ztschr. f. Unt. Leb. 52, 195 (1926);
 Fellenberg: diese Mitt. 15, 198 (1924).
⁵⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1933, 52, I, 146.
⁵⁵⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 75, 267 (1938).
⁵⁶⁾ Schweiz. Milch-Ztg. 64, 215 (1938).
⁵⁷⁾ Hefter-Schönfeld: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte I, S. 423, 1936.
⁵⁸⁾ Schweiz. Milch-Ztg. 64, 465, 525 (1938).
⁵⁹⁾ Fette und Seifen 46, 207 (1939).
⁶⁰⁾ Fette und Seifen 47, 510 (1940).
⁶¹⁾ Fette und Seifen 48, 330 (1941).
⁶²⁾ K. Täufel: Die autoxydativ bedingte Verdickung der Öle, Fette und Seifen 47, 210 (1940).

- ⁶³⁾ Handb. d. Lebensmittelchemie, IX. Bd. S. 565 (1942).
⁶⁴⁾ R. Heiss: Wehrmachts-Verpflegung II, S. 87, 1942.
⁶⁵⁾ Fr. Kiermeier: Einfluss der Begleitstoffe der Fette, Fette u. Seifen 45, 487 (1938); P. Hartung: Raffinierte und nichtraffinierte Talge, Fette u. Seifen 46, 9 (1939); Th. Hinko: Nassschmelzung tierischen Talges, Fette und Seifen 48, 697 (1941); K. Täufel: Vorratsschutz der Fette, Die Chemie 55, 273 (1942).
⁶⁶⁾ H. P. Kaufmann: Untersuchungen über den natürlichen und künstlichen Oxydationschutz der Fette; Fette und Seifen 46, 275 (1939); K. Täufel: Verlauf und Hemmung der Autoxydation der Fette, Fette und Seifen 48, 745 (1941).
⁶⁷⁾ Ziegelmayer: Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen 1933, S. 72; Bull, Sleeter; W. J. Corbett: «avenisiertes» Papier. Ztschr. f. Unt. Leb. 77, 191 (1939).
⁶⁸⁾ K. Täufel: Fette und Seifen 46, 207 (1939).
⁶⁹⁾ Th. Twisselmann: Die Gewinnung eines ernährungsphysiologisch wertvollen Speisefettes, ein technisch lösbares Problem, Fette und Seifen 50, 38 (1943).
⁷⁰⁾ Über das Verderben des Fettes in Nahrungsmitteln. Fette und Seifen 47, 113 (1940).
^{70a)} Gefrorener Speck, Ztschr. f. Unt. Leb. 73, 249 (1937).
⁷¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1931, 50 T, 215.
⁷²⁾ Diese Mitt. 32, 261 (1941).
⁷³⁾ Fr. Kiermeier: Lagerung von Suppenhühnern bei tieferen Temperaturen, Vorratspflege u. Lebensmittelforschung 2, 471 (1939).
⁷⁴⁾ Vorratspflege u. Lebensmittelforschung 2, 200 (1939).
⁷⁵⁾ Fette und Seifen 48, 11 (1941).
⁷⁶⁾ Fette und Seifen 48, 323 (1941).
⁷⁷⁾ Fr. Kiermeier: s. Wehrmacht-Verpflegung, Band II, S. 80 (1942); C. H. Lea: Die Schutzwirkung von Kohlensäure auf bei 0° gelagertem Rinderfett, Ztschr. f. Unt. Leb. 73, 470 (1937); E. H. Callow: Gasaufbewahrung von Schweinefleisch und Speck, Ztschr. f. Unt. Leb. 73, 248 (1937).
⁷⁸⁾ C. H. Lea: Fette und Seifen 47, 113 (1940); J. Soc. chem. Ind. 56, 376 (1937).
⁷⁹⁾ Zur Beurteilung ranzigen Specks, Chem. Zt. Bl. 1943, II, 1509.
⁸⁰⁾ Fette und Seifen 47, 508 (1940).
⁸¹⁾ K. Täufel: Fette und Seifen 46, 554 (1939); Ztschr. f. Unt. Leb. 81, 179 (1941).
⁸²⁾ Peters jr.: Oat flour as an antioxidant;
 Lowen, Leslie: Cereal flours as antioxidants for fishery products;
 Bull, Sleeter: Retarding rancidity in lard and pork fats;
 W. J. Corbett: Use of antioxidants to prevent tallowiness in butter;
 Cit. Ztschr. f. Unt. Leb. 77, S. 190 (1939).
⁸³⁾ Analyse der Fette und Wachse II, S. 26 (1929).
⁸⁴⁾ Diese Mitt. 33, 301 (1942).
⁸⁵⁾ L. B. Jensen u. D. P. Grettie, cit. von Fr. Kiermeier u. K. Täufel, Fette und Seifen 45, 490 (1938).
⁸⁶⁾ Anleitung zum Frischhalten d. Lebensmittel, S. 39, Springer-Verlag (1942).
⁸⁷⁾ H. Thaler u. G. Geist, Biochem. Ztg. 302, 121, 369 (1939);
 H. Thaler u. W. Eisenlohr, Fette und Seifen 48, 316 (1941).
⁸⁸⁾ Oxydation im Tierkörper, Stuttgart 1931;
 E. Glimm, Oxydation der Fette; Fette und Seifen 46, 349 (1939).
⁸⁹⁾ Journal of Agricultural Research 26, 358 (1923).
⁹⁰⁾ Angew. Chemie 47, 370 (1934).
⁹¹⁾ Ztschr. physiolog. Chemie 263, 240 (1940).

- ⁹²⁾ Chem.-Ztg. 56, 265 (1932);
Schweiz. Lebensmittelbuch 1937, S. 72.
- ⁹³⁾ Fette und Seifen 45, 616 (1938).
- ⁹⁴⁾ Cit. Ztschr. f. Unt. Leb. 77, 192 (1939);
Cit. Ztschr. f. Unt. Leb. 83, 387 (1942).
- ⁹⁵⁾ Fette und Seifen 48, 321 (1941).
- ⁹⁶⁾ H. P. Kaufmann, Fette und Seifen 47, 506 (1940).
- ⁹⁷⁾ H. Schönfeld, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte I, 421 (1936).
- ⁹⁸⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IX, S. 708 (1942).
- ⁹⁹⁾ Ztschr. f. Unt. Leb. 79, 64 (1940).
- ¹⁰⁰⁾ Fette und Seifen 49, 515 (1942).
- ¹⁰¹⁾ Cit. Ztschr. f. Unt. Leb. 80, 461 (1940).