Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 38 (1947)

Heft: 4-5

Artikel: Beitrag zum Nachweis des Teesamenöls mittels der Farbenreaktion

nach Fitelson

Autor: Hadorn, H. / Jungkunz, Rob.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983035

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

Résumé

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

Literatur

- 1) Mitteilungen 38 1. (1947)
- 2) Archiv der Pharmacie (1902) S. 202.

Beitrag zum Nachweis des Teesamenöls mittels der Farbenreaktion nach Fitelson

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

Einleitung

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

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

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

Prescher glaubte in der Bishop'schen Reaktion³) ein spezifisches Unterscheidungsmittel für beide Ole gefunden zu haben. Nach den Untersuchungen von Pritzker und Jungkunz sind aber mit dieser Reaktion sowohl bei Olivenöl

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

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

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

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

Eigene Versuche

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

1. Überprüfung der Methode Fitelson und der Methode Dickhart

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

a) Methode Fitelson

Man gibt in ein Reagenzglas genau 0,8 cm³*) Essigsäureanhydrid, 1,5 cm³ Chloroform und 0,2 cm³ konz. Schwefelsäure. Man mischt und kühlt in einem Wasser- und Eisbad auf 5° ab. Dann gibt man 7 Tropfen des zu untersuchenden Oles hinzu. Ist die Lösung des Oles in den Reagenzien trüb, gibt man tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzu und zwar unter Umschütteln nach jedem abermaligen Zusatz von Essigsäureanhydrid, bis die Lösung klar ist. Man lässt 5 Minuten lang bei 5° stehen. Dann gibt man 10 cm³ kalten, wasserfreien Äther hinzu und mischt sofort, indem man das durch einen Stopfen verschlossene Reagenzglas mehrmals umdreht.

Ist Teesamenöl in der Probe zugegen, so tritt innerhalb einer Minute eine intensive Rotfärbung auf, oder die Färbung erreicht innerhalb dieser Zeit ein

Maximum und verschwindet bereits wieder.

b) Methode Dickhart

In ein Reagenzglas bringt man 1 cm³ Essigsäureanhydrid, dazu 2 cm³ Chloroform und 0,20 cm³ konz. Schwefelsäure, schüttelt um und lässt 3 Minuten stehen. Wenn die Temperatur auf 40° C gestiegen ist, tropft man 10 Tropfen Ol ein, schüttelt um, fügt rasch 0,1 cm³ Phosphorsäure (85 % sirupös) hinzu und schüttelt wieder um. Das Reagenzglas kommt für 10—15 Minuten in ein Wasserbad von 23—25° C, danach werden 5 cm³ Äther (über Na dest.) hinzugegeben, mit Eiswasser gekühlt und so lange stehen gelassen, bis sich ein Farbton bildet. Teesamenöl erzeugt so einen roten, alle Sorten Olivenöl, einen blaugrünen Farbton. Mittels dieser Methode können weniger als 10 % Teesamenöl im Olivenöl nachgewiesen werden.

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

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

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

^{*)} Statt der vorgeschriebenen 0,8 cm³ Essigsäureanhydrid sind ohne Nachteil für die Reaktion immer 1,0 cm³ verwendet worden.

Tabelle 1 Ergebnisse der beiden Teesamenöl-Reaktionen

			nach Fitelson	nach Dickhart
Teesamenöl	vor	Ätherzugabe:	im auffallenden Licht tiefgrün erreicht nach 5—7 Minuten das Maximum einer klaren roten Färbung und verblasst nach zirka 30 Minuten voll- kommen	im auffallenden Licht saft- grün Die Färbung ist ähnlich der nebenstehenden, eher etwas schmutzig rot
Olivenöl	vor	Ätherzugabe:	schwach grünliche Verfär- bung	schwach gelblich-grün
	nach	Atherzugabe:	beinahe farblos	minimal sepiafarben
Olivenöl + 10 % Teesamenöl	vor	Ätherzugabe:	im auffallenden Licht tief- grün	im auffallenden Licht saft grün
	nach	Ätherzugabe:	nach 5—7 Minuten deutlich rot	schmutzig rote Verfärbung (schwächer als nach Fitelson)
Olivenöl + 5 % Teesamenöl	vor	Ätherzugabe:	grünliche Verfärbung	schwache gelblich-grüne Verfärbung
1 3 70 Teesamenoi	nach	Ätherzugabe:	fast farblos (nicht nachweisbar)	minimal sepiafarben (nicht nachweisbar)

1 mg Azorubin S oder 0,8 cm³ 0,1-n KMnO4 in 100 cm³ Wasser entspricht, erscheint schon wenige Sekunden nach der Ätherzugabe. Nach 5—7 Minuten wird ein Maximum erreicht, dann verblasst die Färbung allmählich wieder. Bei guter Kühlung in Eiswasser ist sie nach einer halben Stunde in vermindertem Masse, jedoch noch deutlich wahrnehmbar. Bei Zimmertemperatur verblasst die Farbe innerhalb weniger Minuten vollständig.

Die Intensität der Färbung ist dem Gehalt an Teesamenöl einigermassen proportional. Werden gleichzeitig mit dem zu prüfenden Ol einige Typen von Olivenöl mit bekannten Gehalten an Teesamenöl angestzt, so lässt sich die Menge des zugesetzten Teesamenöls abschätzen. Bei Mengen unter 10 % Tee-

samenöl sind quantitative Bestimmungen unzuverlässig.

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

2. Die Fitelson'sche Reaktion mit anderen Speiseölen

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

Tabelle 2 Verhalten verschiedener Ole bei der Fitelson-Reaktion

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

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

3. Einfluss verdorbener Ole auf die Reaktion

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

Tabelle 3

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

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

4. Versuche zur Anreicherung und Identifizierung des reaktionsfähigen Stoffes

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

a) Harzartige Stoffe

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

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

25 cm³ Teesamenöl wurden mit 50 cm³ heissem 50 % igem Alkohol kräftig geschüttelt und die entstandene Emulsion durch Zentrifugieren getrennt. Der alkoholische Auszug wurde filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein gelber, schmieriger Rückstand. Dieser wurde in Chloroform gelöst und nach Fitelson geprüft, dabei wurde aber ein negatives Resultat erhalten. Auch die Michel'sche Harzreaktion verlief negativ.

Durch 50 % igen Alkohol lässt sich demnach die für die Farbenreaktion in

Frage kommende Verbindung nicht extrahieren.

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

b) Fettsäuren und Unverseifbares

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

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

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

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

alle andern Ole keine oder nur eine schwach grünliche Färbung verursachen. Trotz obiger Feststellung wurde versucht, das Unverseifbare zu einer verfeinerten Fitelson-Reaktion heranzuziehen. Je 10 g eines reinen Olivenöls, sowie Mischungen desselben mit 1 %, 2,5 % und 5 % Teesamenöl wurden verseift und das Unverseifbare isoliert. Diese unverseifbaren Rückstände löste man in je 1 cm³ Chloroform und verwendete je 5 Tropfen dieser Lösung zur Fitelson'schen Reaktion. Das Unverseifbare des Olivenöls ergab jetzt in dieser Verdünnung eine kaum wahrnehmbare Rotfärbung, während mit dem 1 % igen Teesamenöl-Zusatz eine deutliche Rotfärbung erhalten wurde. Immerhin waren die Färbungen mit 2,5 und 5 % Teesamenöl aber nicht wesentlich stärker als mit 1 %.

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

c) Sterine

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

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

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

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

d) Trennung des Unverseifbaren mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse.

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

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

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

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

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

Es wurden unter anderem folgende Zonen beobachtet und untersucht:

- 1. Die oberste Schicht des Chromatogramms war leuchtend gelb gefärbt und fluoreszierte im Ultraviolettlicht intensiv weiss. Wahrscheinlich handelt es sich bei den in dieser Zone adsorbierten Stoffe um Pflanzenfarbstoffe.
- 2. Unmittelbar unter der gelben Zone befand sich eine farblose Schicht, die nicht fluoreszierte. Aus dem Eluat wurde eine weisse, kristalline Substanz erhalten, die als Sterine identifiziert werden konnte.

 Die Hauptmenge der Sterine des Teesamenöls war in dieser, ziemlich scharf begrenzten, Zone anzutreffen.
- 3. Ungefähr 2 cm unter dieser Schicht wurde wiederum eine ziemlich scharf begrenzte Zone beobachtet, die unter der Quarzlampe intensiv bläulich-weiss fluoreszierte. Das Eluat dieser Zone gab eine sehr starke *Fitelson*-Reaktion, während die Eluate der übrigen Zonen keine oder nur ganz schwach positive Reaktionen gaben.

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

5. Methodik

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

a) Vorprüfung

Man gibt in ein Reagenzglas 1 cm³ Essigsäureanhydrid, 1,5 cm³ Chloroform und 0,2 cm³ konz. Schwefelsäure. Man mischt und kühlt in einem eisgekühlten Wasserbad auf 5⁰ ab. Dann werden 7 Tropfen des zu prüfenden Öles dazugegeben. Man lässt 5 Minuten bei 5⁰ stehen, gibt dann 10 cm³ eisgekühlten Äther hinzu, mischt sofort um und stellt das Reagenzglas ins Eisbad zurück.

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

b) Hauptprüfung

Wird nach obiger Vorprüfung keine Rotfärbung erhalten, so wird das Unverseifbare von 10 g Ol in 1 cm³ Chloroform gelöst und von dieser Lösung 5 Tropfen für die *Fitelson*'sche Reaktion benützt.

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

Zusammenfassung

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

Weitere Untersuchungen hierüber werden in Aussicht gestellt.

Résumé

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

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

D'autres recherches y relatives sont prévues.

Literatur

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