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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 39 (1948)

Heft: 4-5

Artikel: Zur Bestimmung der Haltbarkeit von Vitamin A, Fetten und Ölen, sowie der Wirksamkeit von Antioxydantien

Autor: Müller, P.B.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982111

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: 20.02.2026

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

Zur Bestimmung der Haltbarkeit von Vitamin A, Fetten und Ölen, sowie der Wirksamkeit von Antioxydantien

Von *P. B. Müller*

(Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel)

Zur Beurteilung der Haltbarkeit von Vitamin-A-Konzentraten wird gewöhnlich der Vitamin-A-Verlust ermittelt, der auftritt, wenn das Öl eine gewisse Zeit bei einer bestimmten Versuchstemperatur in dünner Schicht an der Luft ausgebreitet oder mit Luft oder Sauerstoff durchströmt wird. Da aber die oxydative Zerstörung des Vitamins A von den gleichen Faktoren abhängig ist wie die oxydative Zersetzung ungesättigter Fette und Öle, welche häufig das Vitamin A als Lösungsmittel oder Beimengung begleiten, können zur Haltbarkeitsbestimmung von Vitamin-A-haltigen Präparaten auch die Methoden Verwendung finden, welche für die Kontrolle der Haltbarkeit ungesättigter Fette geeignet sind. Von diesen Verfahren eignet sich am besten die Bestimmung der Induktionsperiode (I. P.) [1-6], das heisst der Zeitspanne, die verläuft, bis das zu untersuchende der Luft oder dem Sauerstoff ausgesetzte Präparat beginnt merkliche Mengen Sauerstoff aufzunehmen, oder bis es unter diesen Bedingungen eine ganz bestimmte Menge Sauerstoff aufgenommen hat. Die Bestimmung der aufgenommenen Menge Sauerstoff erfolgt jodometrisch durch Ermittlung des Peroxydgehaltes, bzw. der Peroxydzahl P. Z. oder manometrisch im Barcroft-Warburg-Apparat.

Nach den bisherigen Verfahren werden für diese Bestimmungen grössere Substanzmengen in wechselnden Schichtdicken dem Zutritt von Luft oder Sauerstoff ausgesetzt. Hierbei werden die Versuchsergebnisse durch Diffusionsvorgänge, die sich je nach der Viskosität des Materials und der Temperatur verschieden auswirken, in unübersichtlicher Weise beeinflusst.

Um diese Schwierigkeit so weit als möglich zu eliminieren, wurden für die folgenden Versuche 50—100 mg Untersuchungsmaterial gleichmässig auf Filterpapierstreifen von 3 × 12 cm ausgebreitet und die Filterstreifen in Kartonschachteln mit Glasträgern gelagert oder, spiralförmig aufgerollt, in Warburggefässe gebracht.

Durch diese Versuchsanordnung wird der Einfluss der Diffusion auf einfache Weise standardisiert und die Reaktionszeit erheblich verkürzt. Gleichzeitig bietet eine solche Anordnung die Möglichkeit, die Haltbarkeitsprüfungen den wechselnden äusseren Verhältnissen — Temperatur, Belichtung, Feuchtigkeit, Begasung — anzupassen und den Einfluss dieser Bedingungen auf die massgebenden Kriterien — Peroxydzahl, Induktionsperiode, Sauerstoffaufnahme, Vitamin-A-Verlust — unter vergleichbaren Voraussetzungen zu verfolgen. Mit

dem beschriebenen Verfahren lassen sich daher auch alle für die Haltbarkeit von Fetten und Ölen massgebenden Faktoren unter wechselnden Lagerbedingungen bequem ermitteln, obschon nachstehend ausschliesslich nur Haltbarkeitsversuche mit Vitamin-A-Präparaten erörtert werden.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Haltbarkeit von Vitamin-A-Konzentraten — mindestens bei relativ kleinen Peroxydwerten — in keiner Beziehung zu dem anfänglich ermittelten *Peroxydgehalt* steht. Die Zersetzung von leicht oxydierbaren Anteilen tritt schon bei kleinen Peroxydwerten ein, wenn das Material kein oder nur wenig Antioxydans enthält, erfolgt aber bei Gegenwart von ausreichenden Mengen Antioxydans erst bei viel höheren Peroxydzahlen (Tabelle 1).

Tabelle 1

P. Z. und Lagerhaltbarkeit von verschieden haltbaren Vitamin-A-Konzentraten

Präparat	P. Z. zu Beginn der Lagerung	Vitamin-A-Verlust bei 38° C		
		Beginn der Zersetzung		vollst. Zersetzg.
		Lagerdauer Std.	Verlust %	Lagerdauer Std.
nicht haltbares Präparat	0	3/4	20	1
mässig haltbares Präparat	4	12	10	18
gut haltbares Präparat	1	48	7	60
gut haltbares Präparat	10	72	10	92

Die Peroxydzahl lässt sich daher generell[7]) nur dann als Mass für die Güte und Haltbarkeit eines Fettes oder Öles verwerten, wenn dieses einheitlich ist und keine grösseren Mengen Antioxydans enthält. Eine erhöhte Peroxydzahl deutet auch darauf hin, dass das Material bereits dem oxydativen Einfluss von Luft ausgesetzt war und einen Teil des ursprünglich vorhandenen Schutztiters gegen die Autoxydation durch teilweise Zersetzung der Antioxydantien verloren hat.

Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit eines Fettes oder Öles ist die *Induktionsperiode* wohl das brauchbarste und am leichtesten zu bestimmende Kriterium. Sie ist die Resultante der stabilisierenden Einflüsse (Antioxydantien allein oder zusammen mit synergistisch wirkenden Begleitstoffen) und der oxydationsfördernden Faktoren (ungesättigte Verbindungen, Oxydationskatalysatoren). Je grösser die Induktionsperiode, desto grösser ist immer auch die Lagerhaltbarkeit eines Präparates. Sie ist aber nur dann ein ausreichend genaues Mass für die Lagerbeständigkeit, wenn sie bei Temperaturen ermittelt wird, bei welchen sekundäre Reaktionen noch nicht störend in Erscheinung treten oder in Einzel-

heiten übersehen werden können. Die Induktionsperiode kann durch Bestimmung der Peroxydzahl, durch Messung der Sauerstoffaufnahme oder des Vitamin-A-Verlustes verfolgt werden.

Bei der Beurteilung von Vitamin-A-haltigen Präparaten kann noch, zur Erzielung einer grösseren Präzision, zwischen einer absoluten und einer bedingten Haltbarkeit unterschieden werden. Erstere wird durch die I. P. bis zur beginnenden Zunahme der P. Z., letztere durch die I. P. bis zum Auftreten der ersten Vitamin-A-Verluste charakterisiert.

Bei den bei höheren Temperaturen durchgeführten Versuchen im Warburg-Apparat bei 60 ° C, ist die Zeit, die verstreicht, bis die O_2-Aufnahme beginnt stürmisch zu verlaufen, das einzige leicht bestimmbare Kriterium zur Ermittlung der Induktionsperiode. Aus diesem Versuchswert können aber keine weiteren Schlüsse über die Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials gezogen werden. Eine eingehendere Beurteilung der Wirkungsweise und der Natur der Oxydationsinhibitoren und der oxydationsfördernden Verbindungen ist aber möglich, wenn bei der Bestimmung der Induktionsperiode im Warburg-Gefäss folgende Beobachtungen notiert werden:

1. Die Zeit bis zum Beginn einer messbaren O_2-Aufnahme,
2. Die Zeit, die benötigt wird, bis die O_2-Aufnahme pro 5 Minuten einen gewissen Wert überschreitet (siehe Tabelle 2, Anmerkung 2),
3. Die Zeit, die verstreicht, bis die O_2-Aufnahme beginnt stürmisch zu verlaufen.

Durch die erste Beobachtung werden diejenigen Antioxydantien erfasst, die in der Lage sind, die Sauerstoffaufnahme (eine gewisse Zeit) vollständig zu unterbinden. Aus der Zeit, die verstreicht, bis die eben beginnende O_2-Aufnahme in den stürmisch verlaufenden Prozess übergeht, kann auf den Gehalt und die Güte von Oxydationsinhibitoren geschlossen werden, die in der Lage sind, Vitamin A noch zu stabilisieren, wenn die Oxydation von leichter oxydierbaren Verbindungen bereits eingesetzt hat.

Aus den Zeitspannen, die zwischen der ersten und zweiten bzw. zweiten und dritten Beobachtung liegen, können bisweilen Rückschlüsse hinsichtlich des Gehaltes an oxydationsfördernden Verbindungen gezogen werden. Wird die unter 2 erwähnte Sauerstoffmenge bei einer relativ lange verzögerten O_2-Aufnahme überschritten, so liegen relativ viel leicht oxydierbare Verbindungen vor. Je grösser die Zeitspanne ist, die zwischen der zweiten und dritten Beobachtung liegt, desto wirksamer sind die Inhibitoren, die der grossen Oxydationsbereitschaft entgegentreten.

Bei der Bestimmung der I. P. auf Grund der *aufgenommenen Menge Sauerstoff* werden von verschiedenen Autoren als Grenzwert willkürlich einmal 20, ein anderes Mal 30 Milli-Äquivalente Sauerstoff angenommen, entsprechend 0,65 g bzw. 1 g O_2 pro kg Fett. Da die I. P. sowohl sämtliche stabilisierenden wie oxydationsfördernden Einflüsse einschliesst, welche bei verschiedenen Prä-

Tabelle 2

P. Z. und I. P. von verschieden haltbaren Präparaten

Präparat	P. Z. bei Beginn der Versuche	Lagerversuch bei 38° C						Warburgversuch bei 60° C		
		P. Z. und Vitamin A-Verluste						Induktionsperiode		
		bei Beginn der Zunahme der P. Z.			bei Beginn der Zersetzung des Vitamins A					
		Lagerdauer Std.	P. Z *)	Vit. A-Verlust %	Lagerdauer Std.	P. Z. *)	Vit. A-Verlust %	1) Min.	2) Min.	3) Min.
nicht haltbares Präparat	0	1/2	0,5	0	1	10	20	0	5	5
mässig haltbares Präparat	1	12	2	0	16	50	10	30	35	50
mässig haltbares Präparat	8	6	10	0	12	30	5	10	45	50
haltbares Präparat	2	12	2 5	0	24	25	8	40	120	160
haltbares Präparat	13	6	15	0	24	70	4	20	80	150
haltbares Präparat	3	12	4	0	20	45	7	45	100	160
gut haltbares Präparat	1,5	10	3	0	30	60	7	40	100	220
gut haltbares Präparat	12	24	15	0	48	20	15	100	180	210
sehr gut haltbares Präparat	1,3	24	2,5	0	96	60	15	100	>500	>500

*) Da die Peroxyd-Bestimmung durch die verschiedensten Umstände beeinflusst wird und diese Werte mit nur 50—100 mg Material ermittelt werden, kommt ihnen led glich ein Vergleichswert zu. Es sind keine Absolutwerte.

1) I.P. bis zum Beginn einer messbaren O_2-Aufnahme.

2) I.P. bis zum Moment, wo die O_2-Aufnahme pro 5 Minuten eine Menge entsprechend 5 mm Brodie-Lösung erreicht oder überschreitet (Inhalt der Warburggefässe ca. 20 cm^3; Gasvolumen ca. 19,8 cm^3.

3) I.P. bis zum Beginn der energischen O_2-Aufnahme.

paraten variieren, kann nicht eine zum vorneherein festgesetzte O_2-Aufnahme als allgemein gültiges Endmass festgelegt werden. Auch hier müssen vielmehr die gleichen Umstände berücksichtigt werden wie bei der Beurteilung der Haltbarkeit eines Fettes auf Grund des Peroxydgehaltes.

Enthält ein Präparat neben den Inhibitoren, welche die Sauerstoffaufnahme verzögern, noch Sauerstoff-abfangende Verbindung, welche O_2 begierig aufnehmen, wie z. B. Hydrochinon, so können von ihnen beträchtliche Mengen Sauerstoff aufgenommen werden, ohne dass Oxydation der ungesättigten Fettsäuren und des Vitamins A erfolgt. Bei der Stabilitätsprüfung im Warburg-Apparat kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass eine Sauerstoffaufnahme, die bereits bei Beginn des Versuches stark einsetzt, nach einiger Zeit wieder vollständig zum Stillstand kommt, worauf dann die eigentliche Induktionsperiode erst beginnt.

Bei der Beurteilung von Vitamin-A-haltigen Ölen und Fetten ist die beginnende *Zersetzung des Vitamin A* wohl das sicherste Kriterium zur Bestimmung des Endes der Induktionsperiode, bzw. zur Beurteilung, ob ein Material an der Grenze seiner Lagerhaltbarkeit angekommen und somit in den Prozess der aktiven Zersetzung eingetreten ist.

Erhöhte Temperaturen führen zu einer wesentlichen Beschleunigung der Oxydationsvorgänge, was in der nachstehenden Tabelle 3 an einem leicht zersetzlichen und einem lagerbeständigen Präparat gezeigt wird. Nimmt man als Mass der Haltbarkeit die Induktionsperiode, so verläuft die oxydative Zersetzung des Vitamins A unter den gewählten Versuchsbedingungen je nach der Natur des Präparates bei 23° C (Zimmertemperatur) 3—13 mal rascher als bei +1° C; bei 38° ist die Oxydationsgeschwindigkeit 3—5 (bis 10) mal so gross wie bei 23° und bei 60° 3—4 (bis 10) mal rascher wie bei 38°, bzw. 9—20 (bis 50) mal so gross wie bei Zimmertemperatur oder 27—250 (bis 300) mal rascher als bei 1° C. Die nicht eingeklammerten Werte wurden mit den mehr oder weniger haltbaren Vitamin-A-haltigen Ölen und Konzentraten des Handels, die in Klammer angeführten Werte mit stabilisierten, ursprünglich aber antioxydansfreien Präparaten erhalten. Die Unterschiede des Temperatureinflusses werden noch grösser, wenn das Material in gefüllten Flaschen, also bei grösseren Schichtdicken gelagert wird.

Die praktische Lagerhaltbarkeit eines Materials, das nach einem Schnellverfahren geprüft worden ist, kann immer nur annäherungsweise angegeben werden.

Das oben beschriebene Verfahren eignet sich auch zum Studium der Wirksamkeit von Antioxydantien. Als Testmaterial benutzte ich Vitamin-A-Ester- und Vitamin-A-Alkohol-Hochkonzentrate von zirka 10^6 bzw. $1{,}5 \cdot 10^6$ i. E. pro g. Die Vitamin-A-Ester-Hochkonzentrate sind durch chromatographische Reinigung, Anreicherung und Befreiung von Antioxydantien und der Hauptmenge von leicht oxydierbaren Beimengungen aus natürlichen Vitamin-A-Ester-Konzentraten hergestellt worden. Die Vitamin-A-Alkohol-Hochkonzentrate wur-

Tabelle 3

P. Z., I. P. und Vitamin-A-Verluste unter verschiedenen Lagerbedingungen

Präparat	Stabilitätsversuche[1]) im Warburg-Apparat mit Sauerstoff bei 60° C			Haltbarkeitsbestimmung im Lagerversuch an der Luft						
					bei 38—39° C		bei 23° C		bei 0° C	
	I. P. (Min)	P. Z. 2)	Vit. A-Verlust %	Stunden (Std.) Tage (T.)	P. — Z. 2)	Vit. A-Verlust %	P. — Z. 2)	Vit. A-Verlust %	P. — Z. 2)	Vit. A-Verlust %
nicht haltbares Präparat	10	38	9	1 Std.	0	0	0	0	0	0
				2 »	17	16	3,6	0	0	0
				3 »	168	69	8,4	2	0	0
				4 »	232	83	102	39	0	0
				5 »	—	—	218	72	0	0
				6 »	—	—	280	100	0	0
				8 »	—	—	—	—	12	0
				10 »	—	—	—	—	114	37
				12 »	—	—	—	—	160	45
				13 »	—	—	—	—	211	58
				14 »	—	—	—	—	310	69
				15 »	—	—	—	—	444	91
sehr gut haltbares Präparat	>500	55	10	0—2 T.	6—31	0—4	0	0	0	0
				2—5 »	31—118	4—13	0	0	0	0
				5—7 »	118—156	13—20	0—22	0—5	0	0
				7—9 »	156—830	20—100				
				9—20 »	—	—	22—113	5—14	0	0
				20—30 »	—	—	113—270	14—31	0	0
				30—36 »	—	—	279—960	31—100	0—6	0
				36—43 »	—	—	—	—	6—20	0
				43—80 »	—	—	—	—	20—30	0
				80—100 »	—	—	—	—	30	0
				100—150 »	—	—	—	—	30—130	6
				150—200 »	—	—	—	—	130—190	9
				200—250 »	—	—	—	—	700	100

[1]) Versuchsergebnisse bei Beginn der energischen O_2-Aufnahme. [2]) Betreffend die Bedeutung dieser Werte siehe Anmerkung Tabelle 2.

den durch Verseifung und abermalige Chromatographie aus den Vitamin-A-Ester-Hochkonzentraten gewonnen.

Zur Beschreibung der Wirksamkeit von Antioxydantien wird vorteilhaft der sogenannte «protection factor (PF)» (Schutzfaktor) angegeben. Das ist die Zahl, die erhalten wird, wenn man die Induktionsperiode mit Antioxydans durch die Induktionsperiode ohne Antioxydans dividiert.

Die Bestimmung der Wirksamkeit von Inhibitoren soll aus den oben erörterten Gründen nach den gleichen Richtlinien wie bei der Beurteilung von Vitamin-A-haltigen Ölen und Fetten durchgeführt werden *).

Bei der Prüfung der Faktoren, die die Wirksamkeit von Antioxydantien beeinflussen, wurden folgende Beobachtungen gemacht:

In stabilisierten Vitamin-A-haltigen Ölen und Fetten ist die Höhe des Oxydationsschutzes stets von der absoluten Antioxydanskonzentration abhängig und nicht etwa von der auf das Vitamin A bezogenen Inhibitormenge.

Obwohl die Mehrzahl der geprüften Antioxydantien in frischem Material unspezifisch Vitamin A und das Vitamin-A-Trägermaterial stabilisierte, konnte in einzelnen Fällen auch eine ganz ausgeprägte *spezifische Wirkung* nachgewiesen werden. Während z. B. Chromane und Cumarane sowohl Vitamin-A-Ester als auch Vitamin-A-Alkohol stabilisieren, wurden von einem unraffinierten Sojaöl spezifisch nur Vitamin-A-Esterpräparate geschützt (Tabelle 4).

Tabelle 4

Zur Spezifität von Antioxydantien

Stabilisator		I.-P. im Warburgversuch bei 60° C	
Präparat	Konz. %	Vit. A-Ester Min.	Vit. A-Alkoh. Min.
haltbares Vitamin-A-Konzentrat (Handelsware)	10	70	0
	30	150	0
unraffiniertes Sojaöl	10	25	0
	30	65	0
α-Tocopherol	0,1	60	0—30 *)
	0,5	200	30—100 *)
2, 4, 6-Trimethyl-5-oxycumaran	0,1	205	0—60 *)
	0,5	>500	40—150 *)

*) Starke Abhängigkeit von der Natur der Begleitstoffe

*) *Duboulez* und Mitarbeiter[8]) beurteilen Antioxydantien mit einem ähnlichen Verfahren auf Grund der von 1 mg kristallisiertem Vitamin A im Warburgapparat bei 25° C in 1 Stunde aufgenommenen Menge Sauerstoff.

Ähnliche Beobachtungen über unterschiedliche Antioxydanswirkungen gewisser Inhibitoren, je nachdem ob pflanzliche oder tierische Fette und Öle vorliegen, sind auch in der Literatur beschrieben worden[9]). Spezifische Wirkungen sind sowohl von der Natur des Antioxydans und der zu stabilisierenden Verbindung, als auch von der Art der Begleitstoffe abhängig.

In den guten Vitamin-A-Konzentraten des Handels, welche Fettanteile aus tierischem und pflanzlichem Material enthalten, kommt der hohe Oxydationsschutz vielleicht durch *Kombination verschiedener Antioxydantien* oder durch das Zusammenwirken von Antioxydantien und gewissen Begleitstoffen zustande. In solchen Fällen dürfte der Oxydationsschutz durch eine Art von Kettenreaktion aufrecht erhalten werden, wobei jedes Glied dieser Kette das nächstfolgende stabilisiert, oder gewisse Begleitsoffe als eine Art Bindeglied zwischen dem Antioxydans und der zu stabilisierenden Verbindung auftreten.

Sehr wesentlich für die Haltbarkeit eines stabilisierten Präparates und für die Höhe der Schutzwirkung von Antioxydantien ist auch die *Menge und die Natur der oxydationsfördernden Verbindungen und der Beimengungen, welche die Antioxydanswirkung von Inhibitoren synergistisch beeinflussen.* Diese Abhängigkeit ist unter anderem bei der Testung der Antioxydanswirkung von gut haltbaren Vitamin-A-Konzentraten und von unraffiniertem Sojaöl in Erscheinung getreten. Während beispielsweise ein frisches oder sachgemäss gelagertes Vitamin-A-Konzentrat an unstabilem Vitamin-A-Hochkonzentrat getestet zirka 4 mal wirksamer war als frisches unraffiniertes Sojaöl, ist die Schutzwirkung des Vitamin-A-Präparates schon bei 1—2 monatigem Stehen an der Luft unter diejenige des genau gleich gelagerten Sojaöles gesunken (Tabelle 5).

Tabelle 5

Der Einfluss der Lagerung bei Zimmertemperatur, an der Luft, auf die Wirksamkeit von Antioxydantien

Antioxydans	Konz. %	Lagerung bei Zimmertemperatur, an der Luft	Schutzfaktor P.F., im Warburg-App. bei 60° C ermittelt
gut haltbares	10	nicht gelagert	8
Vitamin-A-Konzentrat	30	nicht gelagert	14
(Handelsware)	10	4 Wochen gelagert	3
	30	4 Wochen gelagert	5
unraffiniertes Sojaöl	10	nicht gelagert	3
	30	nicht gelagert	6
	10	4 Wochen gelagert	3
	30	4 Wochen gelagert	6

Eine ähnliche Abhängigkeit der Antioxydanswirkung von Begleitstoffen wurde bei der Anreicherung und Isolierung des Antioxydansprinzipes von unraffiniertem Sojaöl durch Extraktion mit Methanol beobachtet. Bei den Extrakten nahm die Antioxydanswirkung mit jeder weiteren Extraktion ab, während sie bei den Extraktionsrückständen zunahm, obwohl im letzten Rückstand nur noch ein kleinerer Teil des Antioxydansprinzipes des Gesamtöles enthalten war. Durch das Extraktionsverfahren ist somit eine Verschiebung des Verhältnisses von Antioxydansprinzip zu leicht oxydierbaren Verbindungen, bzw. Oxydationskatalysatoren eingetreten, wobei diese Verschiebung im ersten Extrakt und im letzten Rückstandsöl zugunsten der Antioxydantien war (Tabelle 6).

Tabelle 6

Zur Wirksamkeit des Antioxydansprinzipes von Sojaöl in Abhängigkeit von Begleitstoffen

Extraktion	Schutzfaktor *) P. F. im Warburg-Apparat bei 60° C	
	Extrakt	Rückstand
Gesamtöl	—	1
1.	0,6	1
2.	0,16	0,4
3.	—	0,6
4.	—	0,9
5.	0,09	1,6

*) Die Schutzwirkung des unveränderten Öles wurde = 1 gesetzt und die Wirksamkeit der Extrakte und Rückstandsöle auf diejenige des unveränderten Sojaöles bezogen.

Die Anteile des Inhibitorprinzipes des geprüften unraffinierten Sojaölpräparates sind bei der Molekulardestillation mehr oder weniger in alle Fraktionen zwischen 180—260° C gelangt. Die Einzelfraktionen wiesen gegenüber dem Gesamtöl stets eine erniedrigte Wirksamkeit auf. Durch Vereinigung der verschiedenen Fraktionen wurde der ursprüngliche Schutztiter wieder nahezu hergestellt.

In Vitamin-A-Konzentraten können Vitamin A, die Inhibitoren und die oxydierbaren Anteile auf chromatographischem Wege weitgehend voneinander getrennt werden. In verschiedenen Präparaten haben sich dabei die adsorbierbaren Inhibitoren als alkali- und wasserunlöslich, die nicht adsorbierbaren Inhibitoren und mindestens ein Teil der leicht oxydierbaren Verbindungen oder Oxydationskatalysatoren als wasser- und alkalilöslich erwiesen. Jedenfalls können auf chromatographischem Wege auf einfache und bequeme Weise Vitamin-A-Ester- und Vitamin-A-Alkohol-Hochkonzentrate hergestellt werden, die weitgehend frei sind von Antioxydantien und von (leicht) oxydierbaren Beimengungen.

Tabelle 7

Vergleichende Versuche zur Bestimmung der Wirksamkeit von Antioxydantien zur Stabilisierung von Vitamin-A-Präparaten (getestet mittels Vitamin-A-Ester-Hochkonzentraten)

Präparat	Anti-oxyd.-Konz. %	Warburg-Versuche an der Luft bei 60° C				Lagerversuche an der Luft bei 23° C			
		I.-P. (Min.)	P. Z. *)	Vit. A-Verl. %	P. F.	Tage	P. Z. *)	Vit. A-Verl. %	P. F.
Test-Substrat: Vit. A-Ester-Hochkonzentrat, nicht stabilisiert	100 mg	10	38	10	—	3 Std. 4 „	8 102	2 39	— —
Antioxydans-Präparat: α-Tocoph., synth.	0,1	60	32	19	6	0—1 1—2	0 0 - 580	0 0—100	> 8 <16
	1	300	71	19	30	0—5 5—12 12—13	0 0—125 125—475	0 0—37 37—100	>40 <80
Vodol	10	10	35	20	1	0—1	0 – 625	0—100	< 8
	100	20	15	7	2	0—1	0 – 460	0—100	< 8
2, 4, 6-Trimethyl-5-oxycumaran	0,02	70	50	29	7	0—1 1—2	0 0—465	0 0 – 100	> 8 <16
	0,05	135	29	14	13,5	1 – 2 2—5	0 0—775	0 0—100	>16 <32
	0,1	225	18	9	22,5	0—5 5—8 8 – 12	0 0—50 50—835	0 0—10 10—100	>40 ca. 64
	1	>500	12	0	>50	0—12 12—20 20—25 25—35	0 0—12 12—20 65—600	0 0 0 12—100	> 96 >160 >200 ca. 240
2, 4, 6, 7-Tetramethyl-5-oxycumaran	0,02	65	68	29	6,5	0—1 1—2	0 0—460	0 0—100	> 8 < 16
	0,05	130	30	17	13	1—2 2—5 5—7	0 0—126 126—600	0 44 44—100	> 16 ca. 32
	0,1	205	22	5	20,5	0—5 5—8 8 – 12 12—13 13—16	0 0 – 10 10—48 48 – 120 120—815	0 0 0—10 1 10 10—100	> 40 > 64 ca. 96 bis104
	1	>500	16	0	»50	0 - 15 15—25 25—30 30 – 40 40—41	0 0—15 15 – 30 30—300 300—600	0 0 0 0—50 50—100	>120 >160 >240 <320

*) Siehe Anmerkung Tabelle 2

Alle unsere Versuche haben immer wieder ergeben, dass der Oxydationsschutz von haltbaren Vitamin-A-Konzentraten durch eine möglichst lange Hemmung der Sauerstoffaufnahme und nicht etwa durch das Abfangen von Sauerstoff zustande kommt. Verbindungen labiler, reversibler Redoxsysteme, welche in der Lage sind Sauerstoff abzufangen, wie z. B. gewisse einfache Chinone, vermögen die Antioxydantien wohl zu ergänzen, nicht aber etwa zu ersetzen.

Bei verschiedenen Inhibitoren konnten deutlich zwei Phasen der Schutzwirkung erkannt werden. In frischen Ölen und Fetten, welche praktisch noch keinen Peroxydsauerstoff enthalten, schützen sie eine gewisse Zeit alle Fettanteile vor der Oxydation, indem sie der Sauerstoffaufnahme entgegenwirken. Hat aber die Oxydation von leicht oxydierbaren Verbindungen eingesetzt, was zunächst an einer langsamen Sauerstoffaufnahme und einem langsamen Anwachsen der P. Z. erkannt werden kann, so schützen sie einzelne Verbindungen, wie z. B. Vitamin A, noch so lange, als sie in der Lage sind, den eingesetzten Oxydationsvorgang zu hemmen. Während also zu Beginn der Oxydationsschutz allgemein, unspezifisch ist, werden mit fortlaufender Oxydation eine gewisse Zeit nur noch einzelne Verbindungen stabilisiert.

Da die Wirksamkeit eines Antioxydans in verschiedenen Substraten verschieden sein kann, können die Wirksamkeiten von verschiedenen Antioxydantien oder von unterschiedlichen Konzentrationen ein und desselben Inhibitors nur verglichen werden, wenn die Präparate mit demselben Material und unter denselben Versuchsbedingungen getestet worden sind. Die Versuchsbedingungen sind bei der Beschreibung von Aktivitätsprüfungen in jedem Falle genau anzugeben.

Während wir über den Mechanismus des Ranzigwerdens von Fetten und Ölen, bzw. über die Bildung von Fettperoxyden schon recht gut orientiert[7]) sind, sind unsere Kenntnisse über den *Mechanismus der Schutzwirkung* von Antioxydantien noch recht mangelhaft. Dagegen ist es einigermassen möglich anzugeben, bis zu welchem Oxydationsgrad durch Inhibitoren eine Oxydationshemmung erzielt werden kann. Nachfolgend wird versucht, den ungefähren Verlauf der Fettoxydation und der Fettstabilisierung in abgekürzter Form schematisch darzustellen.

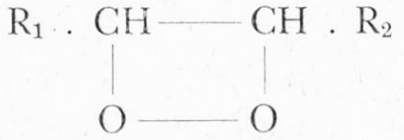
Ausgangszustand:

Fett + Sauerstoff : O_2 physikalisch gelöst
($R_1 . CH{=}CH . R_2$) (O_2)

$+ O_2 \downarrow \quad \uparrow + \text{Antioxydans}$

1. Stufe der Oxydation:

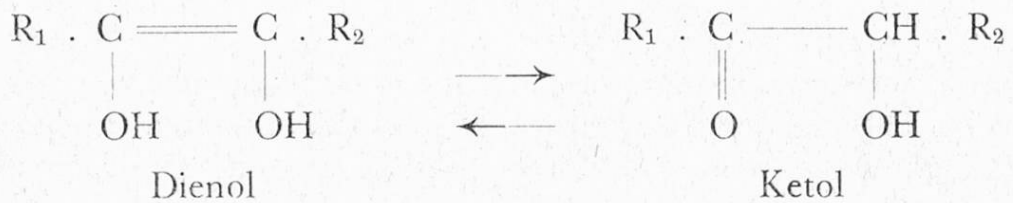
O_2-Anlagerung an die der Carboxylgruppe am weitesten entfernte Doppelbindung unter Bildung eines relativ stabilen *Primäroxyds*



$+ O_2 \downarrow \quad \uparrow + \text{Antioxydans}$

2. Stufe der Oxydation:

O_2-Anlagerung an die der Carboxylgruppe am nächsten stehende Doppelbindung unter Bildung eines relativ labilen Peroxydes und evtl. umgelagert in:



$\downarrow$

3. Stufe der Oxydation:

Autoxydative Zersetzung von oxydierbaren Verbindungen (ungesättigte Fettsäuren, Vitamin A, Vitamin D, Vitamin E etc.), Polymerisation, Fettabbau, desmolytische Prozesse etc.

Antioxydantien wirken entweder durch Hemmung der Sauerstoffanlagerung an die Doppelbindung oder durch katalytische Zersetzung der Primäroxyde. Jedenfalls kann ein Fett oder Öl im Anfangsstadium der Oxydation wieder

Tabelle 8

Zur Stabilisierung und Regenerierung von peroxydhaltigen Vitamin-A-Konzentraten

Bezeichnung	Behandlung	P. Z.	i. E. Vit. A (F.1600)	α-Tocopherol-Zusatz %	Prüfungsergebnis im Warburg-Apparat mit O_2, bei 60° C			
					I.-E.	P. Z. *)	Vit. A-Verl. %	P. F.
Vitamin-A-Konzentrat I	*frisch:* unbehandelt	1	140 000	—	> 500	20	3	—
	» »	1	140 000	0,1	> 500	14	1	> 1
	72 Std. bei 37° C belüftet: unbehandelt	16	133 000	—	> 450	85	23	—
	» »	16	133 000	0,1	> 500	58	8	> 1
	» : ½ Std. im Vak. auf 100° C erhitzt	7,5	—	—	—	—	—	—
	» : 1 Std. dto.	0,6	114 000	—	—	—	—	—
	» : ½ Std. im Vak. auf 150° C erhitzt	1,1	—	—	—	—	—	—
	» : 1 Std. dto.	0,7	114 000	—	—	—	—	—
Vitamin-A-Konzentrat II	*frisch:* unbehandelt	1,8	80 000	—	120	75	44	—
	» »	1,8	80 000	0,1	200	60	39	1,7
	72 Std. bei 37° C belüftet: unbehandelt	17	60 000	—	15	27	50	—
	» »	17	60 000	0,1	80	27	44	5,3
	» »	17	60 000	5 % Sojaöl	20	27	50	1,3
	» : 1 Std. im Vak. auf 100° C erhitzt	3	55 000	—	15	25	50	—
	» : 1 Std. dto.			0,1	130	40	40	8,7
Vitamin-A-Konzentrat III	gelagert unbehandelt	6	160 000	—	—	—	—	—
	+ 0,5 % α-Tocopherol, 24 Std. gelagert	3	160 000	—	—	—	—	—

	Behandlung	P. Z. (mit 1 g Material best.)	Vit. A i. E./g	Prüf.-Ergebnis bei 38° C an der Luft: Haltbarkeit abs.[1]) Tage	Haltbarkeit bed.[2]) Tage
Vitamin-A-Konzentrat IV	Ausgangsmaterial	6,5	76 000	< 1	1
	↓ 27 Std. an der Luft bei 37° C gestanden	18	62 000	unhaltbar	
	+ 0,5 % α-Tocopherol	18	62 000	< 1	1—2
	↓ 24 Std. bei Zimmertemp. gestanden	16	62 000	< 1	2
	+ 0,5 % α-Tocopherol				
	↓ 1 Std. im Vakuum auf 100° C erhitzt	9,3	58 000	< 1	1
	+ 0,5 % α-Tocopherol	8,3	58 000	< 1	3—4
	↓ 1 Std. im Vakuum auf 100° C erhitzt	8,7	60 000	< 1	3—4
	+ 0,5 % α-Tocopherol	8,7	60 000	< 1	5—6

*) Siehe Anmerkung Tabelle 2

[1]) abs. = absolut haltbar = Induktionsperiode bis zum Beginn einer messbaren O_2-Aufnahme

[2]) bed. = bedingt haltbar = Induktionsperiode bis zum Auftreten der ersten Vitamin-A-Verluste

teilweise *regeneriert* werden, wenn ihm grössere Mengen eines wirksamen Antioxydans zugesetzt werden. Der Regenerierungsprozess wird durch gleichzeitiges Erhitzen im Vakuum beschleunigt und vervollständigt. Sogar in der Stufe II ist eine Regenerierung der nicht oxydativ gespaltenen Anteile und eine Verbesserung der Haltbarkeit ohne grössere Vitamin-A-Verluste möglich, wenn noch wirksame Mengen von Antioxydantien zugegen sind. Die Hitze-Vakuum-Behandlung von peroxydhaltigen Materialien wird daher vorteilhaft stets in Gegenwart von Oxydationsinhibitoren vorgenommen. Diese werden bei der Regenerierung teilweise verbraucht und sind im regenerierten Material wieder zu ersetzen. Die Regenerierung und Verbesserung von Materialien ist aber nur möglich, wenn ihnen gute, bzw. wirksamere Antioxydantien zugefügt werden. Durch Zugabe von weniger wirksamen Schutzstoffen kann nichts erreicht werden. Ohne Regenerierung eines peroxydhaltigen Materials werden die restlichen Antioxydantien sehr wahrscheinlich durch oxydative Veränderungen rasch erschöpft. Die anfänglich noch gehemmte O_2-Aufnahme und Peroxydbildung verläuft bald ungebremst: Das Material nimmt zusehends rascher Sauerstoff auf, die P. Z. nehmen rasch zu, der Vitamingehalt sinkt rasch auf Null.

Werden die Fettperoxyde eines anoxydierten Präparates nicht eliminiert, so führen sie autoxydativ zur Zersetzung des Materials, auch wenn dieses in der Folge unter Stickstoff oder im Vakuum gelagert wird. Es ist daher auch nicht möglich, schlechte Fette durch Zumischen von guten Fetten zu verbessern. Das gute Material wird dabei ebenfalls rasch autoxydativ zerstört.

Tabelle 9

Der Einfluss der Lagerbedingungen auf die Haltbarkeit von wenig haltbaren Vitamin-A-Konzentraten

Präparat	Bemerkung	P. Z.	Vitamin A-Gehalt i. E. F. 1600	Lagerg. bei Zimmertemperatur in Flaschen		Vitamin A-Verlust
				Bedingung	Tage	%
Vitamin A-Ester-Hochkonzentrat	frisch	0	10^6	Luft	5	10
	»	0	10^6	»	30	100
	»	0	10^6	N_2	160	10
	»	0	10^6	Vakuum 0,01 mm Hg	2 Jahre	0 (P. Z. = 0)
	schlecht gelagert	2	$0{,}95 \cdot 10^6$	N_2 („absolut")	30	30
	» »	2	$0{,}95 \cdot 10^6$	Vakuum	30	10

Hieraus geht hervor, dass für die praktische Lagerung das Vakuum die grösste Gewähr für die Haltbarkeit von leicht oxydierbaren Verbindungen bietet, weil das Material dadurch nicht nur vor Luftzutritt geschützt, sondern gleichzeitig auch entgast (entlüftet) wird. Voraussetzung ist aber, dass die Präparate noch keine nennenswerten Mengen Sauerstoff chemisch fest gebunden haben. Unter diesen Bedingungen konnten unsere von jeglichen Schutzstoffen befreiten Vitamin-A-Hochkonzentrate bei Zimmertemperatur im Dunkeln, bei zirka 10^{-2} mm Hg Vakuum ohne den geringsten Vitamin-A-Verlust über 2 Jahre gelagert werden, während sie an der Luft schon in kurzer Zeit ihren gesamten Vitamin-A-Gehalt einbüssten.

Zusammenfassend kann für die Beurteilung der Haltbarkeit von Vitamin-A-Konzentraten, Fetten und Ölen und für die Wirksamkeitsprüfung von Antioxydantien folgendes gesagt werden:

Bei der Beurteilung der *Haltbarkeit von Vitamin-A-Konzentraten*, bzw. von leicht oxydierbaren Fetten und Ölen kommt den P. Z. nur ein orientierender Wert zu; zwischen diesen und den Vitamin-A-Verlusten bestehen keine eindeutigen Beziehungen. In einem stabilisierten Fett oder Öl und somit in Gegenwart von wirksamen Mengen von Antioxydantien beginnt die Zersetzung von Vitamin A bei höheren Peroxydzahlen und verläuft dann langsamer als in einem schlecht oder gar nicht stabilisierten Material. Eine P. Z. von = O weist aber darauf hin, dass das Material bezüglich autoxydativer Zersetzung noch vollständig intakt ist. Je höher jedoch die Peroxydzahl selbst bei einwandfreien Vitamin-A-Werten ist, desto länger ist das Präparat unter Luft- bzw. O_2-Einfluss gestanden und desto mehr ist durch diesen Umstand vom ursprünglich vorhandenen Schutztiter verloren gegangen. Über die noch zu erwartende Lagerfähigkeit gibt die I. P. Aufschluss. Die Lagerfähigkeit bzw. die Haltbarkeit eines Materiales ist um so besser, je grösser die I. P. ist.

Bei der Beurteilung von Präparaten bei höheren Temperaturen, z. B. im Warburg-Apparat bei 60° C, gilt das oben Gesagte bezüglich der unübersichtlichen Beziehungen zwischen Sauerstoffaufnahme, bzw. P. Z. einerseits und Vitamin-A-Verlust andererseits in noch vermehrtem Masse.

Für die *Beurteilung der Wirksamkeit von Antioxydantien* gilt das oben Gesagte. Die Wirksamkeit von Oxydationsinhibitoren ist umso grösser, je kleiner die erforderliche Menge zur Erreichung einer hohen I. P. bzw. eines grossen Schutzfaktors P. F. ist und je grösser diese Werte bei kleinen Antioxydanskonzentrationen sind.

Um sich bei der Beurteilung von Vitamin-A-Präparaten und von Antioxydantien, welche weitgehend eine Erfahrungssache ist, einigermassen orientieren zu können, wird versucht, in Tabelle 10 die wichtigsten Kriterien übersichtlich zusammenzustellen.

Tabelle 10

Kriterien zur Beurteilung der Haltbarkeit von Vitamin-A-Konzentraten und der Wirksamkeit von Antioxydantien

Vitamin-A-Konzentrate		Vitamin-A-Konzentrate und Antioxydantien Haltbarkeit im Lagerversuch mit Luft						Antioxydantien		
		38° C		23° C		0° C				
Beurteilung	Prüfung im Warburg-App. mit O_2 bei 60° C L.-P.*)	abs.*) Std.	bed.*) Std.	abs. Tage	bed. Tage	abs. Tage	bed. Tage	Konz. %	Prüfung im Warburg-App. mit O_2 bei 60° C	Beurteilung
beste Haltbarkeit	>500	>12	>48	>6	>17	100	>200	0,1	200—500—>500	beste Wirksamkeit
								1		gut bis sehr gut
sehr gut	200—500	6—12	24—28	3—6	9—17			0,1	200—500	sehr gut
								1		gut
								10		mässig
gut	100—200	6	24	2	4			0,1	100—200	gut
								1		mässig gut
								10		schlecht
mässig	50—100	6	12	1	2			1	50—100	mässig
								10		schlecht
schlecht	20—50	2—4	4—9	Std. 12—24	1					
unhaltbar	<20	<2	<2	<12	<1	6 Std.	8 Std.			

*) L.-P. = Zeit in Minuten bis zur energischen O_2-Aufnahme
abs. = absolute Haltbarkeit
bed. = bedingte Haltbarkeit

Erläuterung siehe Seite 277 und Tabelle 2.

Zusammenfassung

Es werden die Kriterien zur Beurteilung der Haltbarkeit von Vitamin A, Fetten und Ölen, sowie der Wirksamkeit von Antioxydantien diskutiert. Vorgeschlagen wird die Bestimmung der Induktionsperiode und eine genaue Beobachtung des Verlaufes der Sauerstoffaufnahme während der Induktionsperiode. Die dafür brauchbaren Mikroverfahren werden angegeben.

Im speziellen wird gezeigt, dass natürliche Fettantioxydantien anfänglich alle Fettanteile stabilisieren, indem sie der Sauerstoffaufnahme entgegenwirken. Hat die Oxydation von leicht oxydierbaren Verbindungen einmal eingesetzt, so hemmen sie noch eine gewisse Zeit die Sauerstoffaufnahme und schützen mehr oder weniger spezifisch einzelne Verbindungen (wie z. B. Vitamin A) vor der spontanen Zersetzung. Spezifische Wirkungen und die Höhe des Oxydationsschutzes sind aber nicht nur von der Natur des Antioxydans und der zu stabilisierenden Verbindung, sondern auch von der Art der eventuell synergistisch wirkenden Begleitstoffe und derjenigen der oxydationsfördernden Verbindungen abhängig. Der beste Oxydationsschutz wird wahrscheinlich durch das Zusammenwirken von verschiedenen Antioxydantien oder von Antioxydantien und gewissen synergistisch wirkenden Begleitstoffen erreicht.

Daraus ergeben sich allgemeine Richtlinien für die Regenerierung von nicht mehr einwandfreien Materialien, sowie für die Lagerung von leicht oxydierbaren Präparaten.

Résumé

Il est question des critères permettant de juger la stabilité de la vitamine A, des graisses et des huiles, ainsi que l'efficacité d'antioxydants. On propose la détermination de la période d'induction et l'étude exacte du comportement de la fixation d'oxygène pendant la période d'induction. Les micro-procédés utilisables à cet effet sont indiqués.

En particulier, on montre que les antioxydants naturels des graisses stabilisent au début tous les constituants des graisses, en ce sens qu'ils agissent contre la fixation d'oxygène. Si l'oxydation de combinaisons facilement oxydables a commencé, ils inhibent encore pendant un certain temps la fixation d'oxygène et protègent plus ou moins spécifiquement certains corps (la vitamine A par exemple) contre la décomposition spontanée. Les actions spécifiques et le degré de protection contre l'oxydation ne dépendent pas seulement de la nature de l'antioxydant et du corps à stabiliser, mais aussi de la nature de substances accessoires agissant éventuellement synergiquement et de celles qui favorisent l'oxydation. La meilleure protection contre l'oxydation est probablement obtenue par l'action simultanée de divers antioxydants ou par des antioxydants et certaines substances accessoires synergiques.

Il ressort de ces constatations des données d'ordre général pour la régénération de matériaux plus ou moins défectueux, ainsi que pour le stockage de préparations facilement oxydables.

Literatur

[1]) *R. B. French, H. S. Olcott, H. A. Mattill:* Ind. Eng. Chem. **27,** 724 (1935)
[2]) *R. W. Riemenschneider, F. E. Luddy, S. E. Herb* und *J. Turer:* Oil and Soap **22,** 174 (1945)
[3]) *J. J. Nady, F. C. Vibrans* und *H. R. Kraybill:* Oil and Soap **21,** 349 (1944)
[4]) Methodik siehe *M. Dixon:* Manometric Methods, Verlag MacMillan & Co., New York, 1934
[5]) *W. R. Johnston* und *C. N. Frey:* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13,** 479 (1941)
J. J. Perkins: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed **15,** 61 (1943)
[6]) *A. E. King, H. L. Roschen* und *W. H. Irwin:* Oil and Soap **10,** 105 (1933)
R. W. Riemenschneider, J. Turer und *R. M. Speck:* Oil and Soap **20,** 169 (1943)
[7]) *E. Iselin,* Mitt. **35,** 113 (1944)
[8]) *Dubouloz, M. P. Hedde, M. F.* und *C. Gasquy:* Bull. Soc. Chim. Biol. Trav. Membres **25,** 1186 (1943)
[9]) *H. S. Olcott* und *H. A. Mattill:* «Constituents of Fats and Oils affecting the Development of Rancidity», Chem. Reviews **29,** 257 (1941)

Über Sonnenblumenpektin

Von *St. Stoikoff,* Plovdiv (Bulgarien)

1. Einleitung

Pektin findet vielseitige Verwendung zur Bereitung von Lebensmitteln, in Medizin und Industrie. Die wichtigsten, industriellen Pektinrohstoffe, die Zitrus- und Apfeltrester, fallen nur in bestimmten Gegenden an. Wegen der steigenden Nachfrage nach Pektin besitzen daher neue Ausgangsmaterialien Interesse. Die folgende Mitteilung über das Auffinden reichlichen, gelierfähigen Pektins in den entkörnten Sonnenblumenkronen mag deshalb gerechtfertigt sein. Gleichzeitig soll auch ein Beitrag zum Studium dieses Pektins geliefert werden.

Es sei bemerkt, dass im Gebiet des Kaukasus und in Südosteuropa Sonnenblumen in grossem Maßstab angebaut werden. Die entkörnten Sonnenblumenkronen stellen bisher ein nutzloses Abfallprodukt dar, das meist verbrannt wird. Die Möglichkeit einer technischen Verwertung dieses Materials zur Gewinnung gelierfähigen Pektins ist nicht von der Hand zu weisen.

Über die Pektinstoffe der Sonnenblume (Helianthus annuus L.) finden sich bereits einige Angaben in der Literatur[1]). Es wurde das Pektin der Früchte und vor allem des Stengelmarks untersucht; über Pektine der entkörnten Krone und über die Gelierfähigkeit der Sonnenblumenpektine wurde jedoch unseres Wissens noch nicht berichtet.