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: Das Verderben der Fette und Öle. 2. Mitteilung

Autor: Iselin, Ernst

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982114

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: 23.08.2025

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

Das Verderben der Fette und Öle

II. Mitteilung von *Ernst Iselin*

(Mitteilung aus dem Kant. Laboratorium in Basel)

In einer ersten Mitteilung über das Verderben der Fette und Öle[1]) haben wir auf die Vorgänge beim Fettverderben hingewiesen. Es wurden zahlreiche Beispiele für den Fettabbau durch Hydrolyse, Autoxydation und Methylketonbildung angegeben. Insbesondere wurde Gewicht auf die Bestimmung des Gehaltes an Peroxyden gelegt, welche eine Grundlage für die Bewertung der Veränderung eines Fettes bildet und wesentlich ist für die Erkennung einer Veränderungsbereitschaft eines Fettes im Sinne des Verderbes. Aber auch die Peroxydzahl gibt keine eindeutige Aussage über den Zustand eines Fettes, sondern ist der Ausdruck einer Autoxydation, welche eine Summe von Einzelreaktionen umfasst, einer in verschiedenen Richtungen verlaufenden Desmolyse, die durch ganz verschieden verlaufende Einzelreaktionen, die sich gegenseitig überschneiden können, zu mannigfaltigen Umsatzprodukten führen.

Die beim Verderben der Fette sich abspielenden Vorgänge zu erforschen, sind nicht nur von grossem heuristischen Interesse und interessieren nicht nur den Chemiker, sondern auch den Biologen. Die Zusammenhänge zwischen biologischem und chemischem Fettumsatz sind so eng verknüpft, dass diese für das enzymatische Geschehen im tierischen und pflanzlichen Organismus von Bedeutung sind. Die Frage nach der Theorie des Verderbens der Fette kann nicht durch mehr oder weniger geschickt gestützte Theorien gelöst werden, sondern nur durch die Beschaffung weiterer experimenteller Unterlagen. Durch Anwendung neuzeitlicher fett-chemischer Untersuchungsmethoden soll in das komplexe Geschehen des Fettumsatzes hineingeleuchtet werden. Aufgabe der Forschung ist es demnach, anhand von Modellversuchen tiefer in die Vorgänge des Fettverderbens einzudringen und, ohne sich in das Gewirr der komplizierten Abbauprodukte zu verlieren, die wesentlichen Richtlinien des Fettumsatzes festzulegen. Das Endziel wäre dann, ein Ausbau der analytischen Methoden zu gewinnen, um die verschiedenen Stufen des Fettumsatzes zu verfolgen.

Bei der in dieser Richtung durchgeführten modellmässigen Arbeitsmethode wurde bisher eine Abkürzung des sonst äusserst zeitraubenden Lagerversuchs erstrebt. Um die bei Tageslichtbestrahlung sich über mehrere Jahre erstreckenden Untersuchungsreihen zeitlich zu raffen, wurden von *Glimm*[2]) die Fette einer intensiven Rotgelb-Bestrahlung mittels Osram-Kryptonpilzlampen ausgesetzt, wobei eine derartige künstliche Belichtung von 300 Stunden einer Tageslichtbestrahlung von 7 Monaten entsprechen soll. Besonders der sichtbare Teil des Spektrums des Gelborange mit 6000—6500 Å hat einen besonders wirksamen Einfluss auf den autokatalytischen Verlauf der Sauerstoffaufnahme durch das Fett. Andere Forscher beschleunigten die Autoxydation der Fette durch Wärme,

Luft- oder Sauerstoffdurchleiten. Es liegt in der Methodik der Reaktionsbeschleunigung, dass die für den Verderb vielleicht ausschlaggebenden Einzelreaktionen durch die Summenreaktion der vielgestalteten Abbau- und Zersetzungsprodukte überlagert wird. Der durch stark wirkende Mittel forcierte intensive Fettabbau liefert Resultate, die mit den Veränderungen der auf natürliche Weise langsam verlaufenden Fett-Autoxydation nicht in direkte Beziehung gebracht werden können[3]). Wir haben daher, um einen eindeutigen Versuchsaufbau und zuverlässige Versuchsauswertung zu gewinnen, von Schnellmethoden ganz abgesehen und unsere aus dem Fetttgewebe selbst ausgeschmolzenen Fette im Becherglas während 2—3 Jahren dem diffusen Tageslicht des Laboratoriums ausgesetzt. Der Oxydationsverlauf der Fette wurde alle 3 Monate durch physikalische und chemische Methoden verfolgt.

Für das autoxydativ bedingte Fettverderben haben wir die Hauptphasen folgendermassen schematisch wiedergegeben[1]):

Fett → Peroxydbildung (Induktionsperiode) → Autoxypolymerisation (Verdickung)

↓ (?)

Peroxydbildung → Fettabbau, desmolytische Prozesse mit sekundären Umsatzungen der Zerfallsprod. (Bildung von Carbonyl-Verbindungen)

Vom Standpunkte des Verderbens der Speisefette und Speiseöle, stellt die Phase der Peroxydbildung die ursächliche Kinetik der Verderbensvorgänge dar: die Peroxydbildung ist demnach eine conditio sine qua non für das autoxydative Fettverderben.

Die Anlagerung des Luftsauerstoffs an die Doppelbindung olefinischer Fettsäuren unter Bildung einer Peroxydbrücke wurde mit folgendem Schema angegeben:

$$-CH=CH- \quad + O_2 \rightarrow -\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-$$

Ein Molekül Peroxyd scheidet aus essigsaurer Jodkaliumlösung 2 Atome Jod aus, entsprechend einem aktiven (peroxydischen) Sauerstoffatom pro Molekül

$$-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}- + 2HJ \rightarrow -\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH=CH}- + 2J : H_2O$$

Oxydogruppe

Statt das jodometrische Verfahren der Peroxydbestimmung (Peroxydzahl) anzuwenden, sollte die Titan-Methode nach *Stroecker, Vaubel* und *Tenner*[4]) gleiche Werte ergeben. Durch den aktiven Sauerstoff der Peroxyd-Gruppe werden

Titan (3)-Salze in sechswertiges Titan übergeführt, und die entstandene Gelb- bis Orangefärbung mit dem Stufenphotometer von Zeiss (Filter S 43) gemessen, ergibt einen Extinktionskoeffizienten, aus dem der aktive Sauerstoff ermittelt werden kann.

Es zeigte sich aber, dass die Werte für den aktiven Sauerstoff aus der Peroxydzahl berechnet, höher sind, als die nach der Titanmethode ermittelten. Das Resultat ist überraschend, wenn man bedenkt, dass die Peroxydzahl einen Mindestwert angibt, wird doch ein Teil (2—5 %) des freigewordenen Jods durch ungesättigte Fettanteile abgefangen[5]). Die Titanmethode erfasst aber nur den aktionsfähigen Sauerstoff des mit Wasser löslichen resp. extrahierbaren Peroxydes. Die Peroxydzahl-Methode erfasst dagegen den ganzen aktiven Sauerstoff, weil auch der in Wasser unlösliche, aber in Eisessig-Chloroform lösliche Peroxyd-Sauerstoff für den Umsatz mit HJ frei wird. Eine befriedigende Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Peroxyde gegen Titan (3)-Salze und HJ beruht darauf, dass diese in ihrer Stabilität sehr verschiedenartig sind. Nach neueren Untersuchungen von *Treibs*[6]) muss angenommen werden, dass das autoxydationsfähige Doppelbindungssystem nach Aufnahme von molarem Sauerstoff, ohne die Lückenbindung zunächst zu beanspruchen, sich von der lockeren, im Fettsäuremolekül nicht bestimmt lokalisierten Anlagerungsverbindung (Moloxyd) stufenweise zum eigentlichen Peroxyd umsetzt.

Der Vorgang kann verglichen werden mit der von *Ziegler* und Mitarbeitern[7]) beobachteten Autoxydation von Triarylmethyl-Radikal, wobei primär sehr labile Sauerstoff-Radikal-Verbindungen gebildet werden, die erst sekundär zum echten Peroxyd stabilisiert wurden:

$$R + O_2 \rightarrow RO.O$$
$$RO.O + R \rightarrow RO.OR$$

Der angelagerte Sauerstoff kann nach *Hilditch*[8]) in der labilen Vorstufe durch Erwärmen auf 90—100° im Vakuum wieder entfernt werden (Wiederansteigen der JZ). Polarisierende Agenzien und polare Lösungsmittel, die bei der Bestimmung der Peroxydzahl angewendet werden, bewirken aber eine Umlagerung zur stabilen Aethylenperoxydgruppierung mit Rückgang der Jodzahl. Bei der Peroxydzahl-Bestimmung entstandenes sekundäres, stabilisiertes, echtes Peroxyd wird zusätzlichen aktiven Sauerstoff liefern.

$$-CH=CH- + O_2 \rightarrow \begin{array}{c} -CH=CH- \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ O \quad = O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} -CH-CH \\ | \quad\quad | \\ O \quad - O \end{array}$$

Auch *Süllmann*[9]) nimmt für die enzymatische Oxydation ungesättigter Fettsäuren und Fette mit Hilfe der Lipoxydase an, dass sich zunächst eine aktive Fettperoxydverbindung bildet, die sich dann in stabilere Fettperoxyde umlagert.

Nach *Rieche*[10]) wird der Sauerstoff in eine aktivierte Methylengruppe primär additiv eingeschoben, unter Bildung einer Methingruppe, die sich erst sekundär zur Aethylenperoxydgruppierung umlagert:

$$-CH=CH- + O_2 \rightarrow -CH=\underset{\underset{O.OH}{|}}{C}- \rightarrow -\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-$$

Von grösstem Interesse war, zu zeigen, welche Lückenbindungen in ungesättigten Fetten für die Peroxydbildung bevorzugt werden.

In den Kreis der Untersuchung haben wir nach dem Nasschmelzverfahren, unter grösster Schonung des Rohgutes, gewonnenes filtiertes Rinder- und Hammelfett einbezogen. Beide Fette enthalten als ungesättigte Fettsäuren Ölsäure und die isomere Vaccensäure[11]) und die Linolsäure.

Aus Jodzahl und Rhodanzahl wurde die quantitative Zusammensetzung nach den von *H. P. Kaufmann*[12]) aufgestellten Gleichungen berechnet. Man erhält dabei den Wert für die einfach ungesättigten Fettsäuren: Ölsäure + Vaccensäure und die mehrfach ungesättigte Linolsäure. Nach dem von uns modifizierten Bleisalzverfahren[13]) wurde die Vaccensäure bestimmt und nach Abzug von rhodanometrisch ermitteltem Gehalt von Ölsäure + Vaccensäure der Wert für Ölsäure gefunden. Der Verlauf des Talgigwerdens wird durch die Abnahme der ungesättigten Fettsäuren infolge Autoxydation in nachstehender Tabelle gezeigt:

		Talgigwerden von Rinderfett		
	Datum	Juli 1941 frisch	Dezember 1943 verdorben	Abnahme in %
Ölsäure	%	30,9	25,8	16
Vaccensäure	%	2,6	1,9	27
Linolsäure	%	3,5	0	100
		Talgigwerden von Hammelfett		
	Datum	August 1941 frisch	Dezember 1943 verdorben	Abnahme in %
Ölsäure	%	35,1	31,2	11
Vaccensäure	%	3,4	2,3	32
Linolsäure	%	7,4	0	100

Aus dem vorstehenden Befund ist ohne weiteres ersichtlich, dass innerhalb 2 1/2 Jahren in beiden Fetten die *Linolsäure:*

$$\underset{}{CH_3\,(CH_2)_4\,.\,\underset{13}{CH} = \underset{12}{CH}\,.\,CH_2\,.\,\underset{10}{CH} = \underset{9}{CH}\,(CH_2)_7\,.\,\underset{1}{COOH}}$$

oder 9, 10, 12, 13—Octadecadiensäure zu 100 %, die *Vaccensäure:*

$$CH_3\,(CH_2)_5\,.\,\underset{12}{CH} = \underset{11}{CH}\,(CH_2)_9\,.\,\underset{1}{COOH}$$

oder 11, 12—Octadecensäure zu zirka 30 %, und die isomere *Ölsäure:*

$$CH_3\,(CH_2)_7\,.\,\underset{10}{CH} = \underset{9}{CH}\,(CH_2)_7\,.\,\underset{1}{COOH}$$

oder 9, 10—Octadecensäure dagegen nur zirka 15 % durch Autoxydation verändert oder abgebaut worden ist. Die Peroxydbildung, d. h. die Anlagerung von Sauerstoff, vollzieht sich bei der Octadecensäure doppelt so leicht, wenn die Doppelbindung der Ölsäure sich um 2 C-Atome von der Carboxylgruppe entfernt hat. Damit wäre der Nachweis erbracht, dass der Sauerstoff die vom Carboxyl am weitesten entfernte Doppelbindung unter Bildung einer Peroxydbrücke absättigt. Bei der Linolsäure erfolgt daher die Bildung des Peroxyds in der 12, 13 Stellung, und erst später wird die Doppelbindung, die der COOH-Gruppe am nächsten liegt, beansprucht. Diese 2. Peroxydgruppe (9, 10) ist aber unbeständig und kann sich in ein Gemisch von Dienol und Oxyketon tautomer umlagern, wobei letzteres überragt [14])

$$\underset{\underset{O}{|}}{-CH} - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - \;\rightarrow\; \underset{\underset{OH}{|}}{-C} = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - \;\rightleftarrows\; \underset{\underset{O}{\|}}{-C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} -$$

Dienol Ketol

oder auf Linolsäure übertragen:

$$CH_3\,(CH_2)_4\,.\,\underset{\underset{O}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{|}}{CH}\,.\,CH_2\,.\,\underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,(CH_2)_7\,.\,COOH$$

Der Einfluss der Carboxylgrupe auf die Bildung und Beständigkeit der Peroxyde lässt sich vergleichen mit der Addition des Halogens, wenn die Doppelbindung sich in der Nähe der Carboxylgruppe befindet. So gibt die 2 : 3 — Ölsäure nur eine Jodzahl von 8,7, statt JZ 89,9 nach der Theorie, 3 : 4 — Ölsäure zirka $^1/_5$ und 4 : 5 — Ölsäure nur etwa $^1/_4$ der theoretischen Menge. Sind die Doppelbindungen aber weiter von der COOH-Gruppe entfernt (und nicht konjugiert), wie im Falle der Öl- und Linolsäure, so geht die Halogensubstitution praktisch zu Ende.

Zur Messung der Autoxydation genügt das analytische Verfahren der Bestimmung der Peroxydzahl nicht, weil diese nur den reaktionsfähigen Sauerstoff, resp. den Wert des freien Peroxydes angibt. Die Peroxydzahl ist demnach kein Maßstab für die Gesamtoxydation eines Fettes. Ferner werden die durch Umwandlung der Peroxyd-Gruppe entstandene Ketol-, Diketo- oder Oxydogruppe

— CH — CH bei der Bestimmung nicht erfasst. Mittels Jodwasserstoffgas werden aber bei der Ausführung der RO-Zahl («reactive Oxygen value») oder Aktivsauerstoffzahl nach *Morrell und Philipps*[15]) die zuerst erwähnten Gruppen quantitativ zu — $CO.CH_2$, resp. die Oxydogruppe zu — CH = CH — reduziert. Die RO-Zahl gibt somit nicht nur das freie Peroxyd (Peroxydzahl), sondern auch das gebundene Peroxyd und die sekundäre Ketogruppe an.

Der Verlauf des Taligwerdens der Fette kann nicht mit einer Methode durchgeführt, sondern es muss ein System entwickelt werden, das gewisse Gruppen von noch intakten ungesättigten Fettsäuren neben charakteristischen Stoffgruppen aus der Zahl der Abbauprodukte erfasst.

Experimenteller Teil. Wir haben statt der RO-Zahl die Carbonylzahl COZ von *H. P. Kaufmann*[16]) verwendet, welche die bei dem Verderben der Fette entstandenen Co-haltigen Stoffe, wie Aldehyde (Aldehydsäuren) und Ketone (Ketosäure, Oxyketosäuren), zu erfassen vermag. Man verwendet Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Pyridin-Bromphenolblaulösung. Trotz basischer Pufferwirkung verwendet man Pyridin wegen der Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Oxims:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R\,.\,CH = O} + H_2N{-}OH\,.\,HCl \rightarrow \underset{\text{Aldoxim}}{R\,.\,CH = N{-}OH} + H_2O + HCl$$

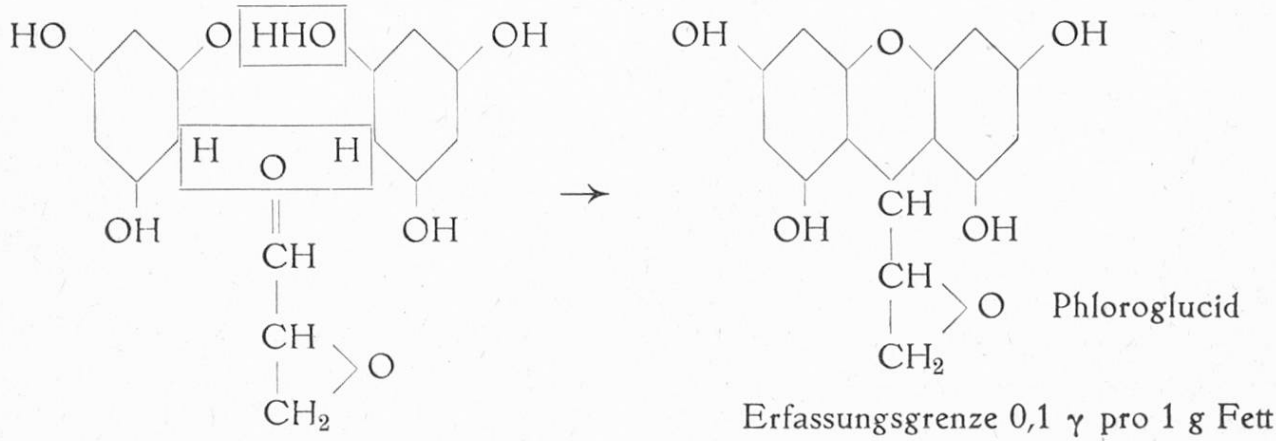
$$\underset{\text{Keton}}{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C = O} + H_2N{-}OH\,.\,HCl \rightarrow \underset{\text{Ketoxim}}{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C = N{-}OH} + H_2O\ HCl$$

Das abgespaltene HCl, resp. das Pyridinchlorhydrat ergibt einen Farbenumschlag nach gelbgrün und wird mit methylalkoholischem NaOH titriert. Die Azidität des Fettes muss berücksichtigt werden[17]).

Um die Veränderungen eines Fettes beim oxydativen Verderben vollständiger zu erfassen, müssen ausser der Peroxydzahl, Carbonylzahl und den üblichen Kennzahlen auch die Hydroxyl- und Rhodanzahl angewendet werden. Jodzahl und Rhodanzahl geben Schlüsse auf die Angreifbarkeit einfach und höher ungesättigter Verbindungen. Die Methode der VZ wurde insofern etwas abgeändert, als zur vorschriftsgemässen Verseifung je 3 cm^3 Benzol zugefügt wurden, um etwa schwer verseifbare Polymerisate in Lösung zu halten.

Als charakteristisches Merkmal für den oxydativen Fettabbau ist das Auftreten von Zerfallsprodukten mit Aldehydcharakter. Es handelt sich um Epi-

hydrinaldehyd und freie Aldehyde, z. B. Heptylaldehyd und Nonylaldehyd, welch letztere als Träger der Geruchs- und Geschmacks-Ranzigkeit anzusehen sind. Epihydrinaldehyd, der Träger der Kreisschen Verdorbenheitsreaktion, kondensiert sich in freiem Zustande mit Phloroglucin zu einem roten Farbstoff:



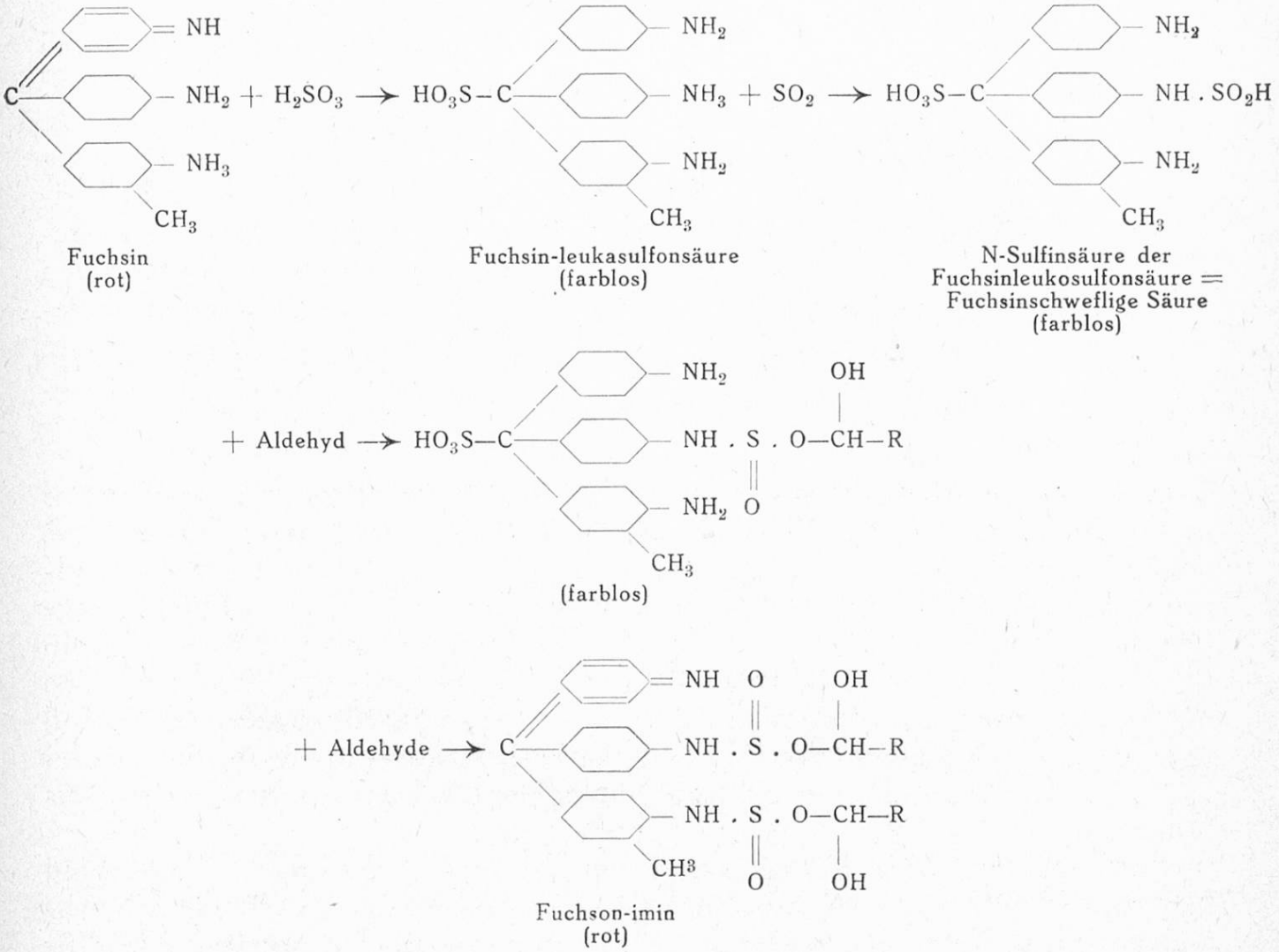
Epihydrinaldehyd

Erfassungsgrenze 0,1 γ pro 1 g Fett

Den Gehalt an Epihydrinaldehyd im Kalbsfett durch das Übertreibverfahren nach *Täufel* und *Seidler*[18]) zu bestimmen, misslang, weil das Fett über 45° schmolz, so dass bei Gegenwart von Salzsäure feies Epihydrinaldehyd durch die hohe Temperatur zerstört wurde. Wir verwendeten daher eine annähernde Bestimmung, die von *Pritzker* und *Jungkunz*[19]) angegeben wird. Wir haben dazu das geschmolzene Fett mit reinstem Paraffinöl zehnfach verdünnt und davon 5 cm³ mit 10 cm³ Phloroglucin-Salzsäure geschüttelt. Die entstandene Farbintensität wurde mit einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung, welche 10 mg Epihydrinaldehyd in 100 cm³ Öl entsprach, im Kolorimeter verglichen. Es zeigte sich, dass nur eine starke Verdünnung eine exakte Beziehung zwischen Schichtdicke und Konzentration ergab. Störend wirkte eine gewisse Konzentration gleichzeitig anwesender Aldehyde der Fettsäurereihe, welche mit Phloroglucin unlösliche Kondensationsprodukte liefern und das Reagens dem Umsatz mit Epihydrinaldehyd entziehen[20]). Dagegen haben wir zur Ausführung der *Kreis*'schen Verdorbenheitsreaktion[21]) wie Prof. *Kreis*, Resorcin, das weniger empfindlich als Phloroglucin ist[22]), verwendet. Die Farbnuance ist etwas anders als die mit Phloroglucin-Salzsäure erhaltene und sie kann nicht wie diese mit einer Vergleichslösung von Methylrot oder sehr verdünnter $KMnO_4$-Lösung (0,01n-$KMnO_4$ entspricht 10 mg Epihydrinaldehyd in 100 cm³) verglichen werden, wie dies die Schweiz. Pharmakopöe[23]) angibt.

Die Freialdehydigkeit wird durch die Farbprobe mit fuchsinschwefliger Säure nach dem Vorschlag von *von Fellenberg*[24]) resp. *Pritzker* und *Jungkunz*[25]) oder nach *Schmalfuss*[26]) gemessen. Dabei werden alle freien Aldehyde[27]), auch der Epihydrinaldehyd, soweit er frei vorliegt oder frei gemacht wird, erfasst und zwar schon in einer Menge von 10 γ als Heptylaldehyd $CH_3\ (CH_2)_5COH$

in 1 g Fett angegeben. Als Vergleichsfärbung verwendet *Schmalfuss* eine Lösung von 100 mg Kristallviolett in 500 cm³ Wasser, die er dann stufenweise bis zur Farbe der Reaktionsflüssigkeit verdünnt. Der Vorgang der Farbbildung wurde nach *Wieland* und *Scheunig*[28]) folgendermassen angegeben:



Statt, wie *Fellenberg*, den Aldehyd direkt in Fett mit fuchsinschwefliger Säure zu behandeln, trennten wir die Aldehyde mit einfacher Kohlenstoffkette durch Wasserdampf nach *Täufel* und *Klentsch*[29]) ab und mit Chloroform liess sich eine weitere Differenzierung der Fuchsin-Aldehydkondensate in höhere und niedere Vertreter erreichen; die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd bis Butylaldehyd sind in Wasser, die höheren von Capronaldehyd bis Palmitylaldehyd nur in Chloroform löslich. Mit zunehmender Kohlenstoffzahl verändert sich die Farbe von rot über rotviolett (wasserlösliche) nach violett bis violettblau (chloroformlösliche). Im Destillationsrückstand finden sich noch hochmolekulare Aldehyde. Als Bezugsstoff zum kolorimetrischen Vergleich verwendeten wir Heptylaldehyd (Oenanthol) $CH_3\,(CH_2)_5\,.\,C\!<\!^{O}_{H}$, das wichtigste Aldehyd in

verdorbenen Fetten, dessen Kondensationsprodukt nur in Chloroform löslich ist. Für die wässerige Phase diente die mit sehr verdünnten Formaldehydlösungen und fuchsinschwefliger Säure erzielten Färbungen. Als Apparatur zur Aldehydbestimmung diente ein 200-cm³-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kugelaufsatz (mit Spritzfalle), welcher mit Glasschliff mit einem 20 cm langen senkrecht stehenden Liebigkühler verbunden ist. Statt 5 g wurde bei den stark verdorbenen Fetten nur 1 g mit 20 cm³ gesättigter Kochsalzlösung destilliert und im Reagensglas mit Glasstopfen die zuerst erhaltenen 10 cm³ Destillat mit 2 cm³ Chloroform und 2 cm³ fuchsinschwefliger Säure[30]) 1 Minute geschüttelt. In gleicher Weise destillierte man genau abgemessene kleinste Mengen einer Lösung von 200 mg Heptylaldehyd in 50 cm³ Petroläther, wobei die Heptylaldehyd-Petrolätherlösung zu 1 g reinstem Paraffinöl zugefügt wurde, mit 20 cm³ gesättigter Kochsalzlösung ab und behandelte 10 cm³ Destillat in der angegebenen Weise. Auf gleiche Weise wurden kleinste Mengen einer wässerigen Formaldehydlösung (1 cm³ = 1 mg HCOH) destilliert und mit fuchsinschwefliger Säure das Kondensationsprodukt, das nur in die wässerige Phase übergeht, hergestellt. Nach 1/2 bis einstündigem Stehenlassen der gebildeten Aldehyd-Kondensationsprodukte wird mit den in Chloroform und in Wasser gelösten Farbtypen verglichen. Der aus Aldehyden ranziger Fette erhaltene Farbstoff ist dann meistens in der Emulsionsschicht zwischen der wässerigen und der chloroformigen Phase angereichert; durch leichte Bewegung geht die Färbung je nach der Molekülgrösse der Aldehyde und ihrer Löslichkeit in die wässerige oder chloroformige Schicht über. Statt Fuchsin verwendete Schibsted Rosanilin-Chlorhydrat in 50 %iger alkoholischer, SO_2-haltiger Lösung und benützte als Standfarbe eine 0,001 % Lösung von Kresolrot in Boraxpuffer (pH 8,3). Nach *Kiermeier*[31]) und *Wicky*[32]) spricht die Reaktion nur auf höhere Fettaldehyde an. Niedere Aldehyde, wie das sinnesphysiologisch so wichtige Heptylaldehyd, sollen keine Reaktion geben.

Der Nachweis der Ketone wurde nach *Täufel* und *Thaler*[33]) auf Grund der mit Salicylaldehyd rot gefärbten Kondensationsprodukten mit kleinen Abänderungen durchgeführt, wobei zur Destillation die gleiche Apparatur wie für die Aldehydbestimmung benützt wurde.

Als Erfassungsgrenze werden von *Schmalfuss*[34]) 2 γ Methylnonylketon oder 0,5 γ Aceton angegeben.

Der Verlauf des desmolytischen Molekülabbaues als Folge der Autoxydation der Nahrungsfette, wie Kalbsfett, Rinder-, Hammel- und Schweinefett soll durch die Kennzahlen, insbesondere durch Peroxyd-, Hydroxyl- und Carbonylzahl, welche die primären Oxydationsprodukte der Fette aufweisen, anhand der folgenden Tabellen gezeigt werden. Die selektive Addition des Rhodans, nämlich die Anlagerung an nur eine der beiden Doppelbindungen in Fetten vorhandene Linolsäure erlaubt uns, Schlüsse auf die Angreifbarkeit höherer ungesättigter Verbindungen zu ziehen. Der jeweilige Verderbenszustand nach einem gewissen Zeitabschnitt soll aber nicht nur analytisch durch die Kenn-

zahlen und annähernde quantitative Zusammensetzung des Fettes wiedergegeben werden, sondern auch die uns gestellte Frage, wieviel Fettsubstanz bei der Autoxydation in Mitleidenschaft gezogen wurde, sollte eine Beantwortung finden.

Um sich eine gewisse Vorstellung über die Menge der Umwandlungs- und Zerfallsprodukte des Fettumsatzes zu machen, haben wir die gefundenen Werte auf charakteristische Vertreter der in der Literatur angegebenen Abbaustoffe[35]) autoxydierter Speisefette umgerechnet:

Die Peroxydzahl wurde auf Ölsäureperoxyd (Mol. Gew. 314,27) berechnet:

1 cm^3 0,002n-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,2538 mg Jod entspr. 0,3143 mg Peroxyd

Man erhält Milligramm-Peroxyd pro 1 g Fett.

Aus der Carbonylzahl = mg CO/1 g Fett, kann die 10-Ketostearinsäure

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_7 \,.\, CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ HOOC \,.\, (CH_2)_7 \,.\, CH_2 \end{array} \qquad COZ = 94{,}0\ ^{36})$$

berechnet werden. Da aber eine Peroxydgruppe vermutlich wie eine CO-Gruppe reagiert, d. h. ein Molekül Hydroxylaminchlorhydrat mit einer -O-O-Gruppe 1 Molekül HCl entstehen lässt, kann die Peroxydzahl auf COZ umgerechnet und vom Wert der gefundenen COZ in Abzug gebracht werden[37]):

$$\text{Peroxydzahl} \times 0{,}002\ \frac{28}{2} = COZ$$

$$\text{resp. Peroxydzahl} \times 0{,}028 = COZ$$

Auf der Grundlage, dass 1 g Ketostearinsäure (COZ = 94,0) 94,0 mg = 0,094 g CO enthält, wird aus der korrigierten Carbonylzahl des Fettes der Gehalt an Ketostearinsäure pro 1 g Fettanteil ermittelt.

Die gefundene Hydroxylzahl dient zur Berechnung der Dioxystearinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3\,(CH_2)_7 \,.\, CHOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ HOOC \,.\, (CH_2)_7 \,.\, CHOH \end{array} \qquad \text{Mol. Gew. } 316{,}29$$

deren theoretische Hydrozahl:

$$OHZ = \frac{2\ KOH}{\text{Mol. Gew.}} = \frac{112220}{316{,}29} = 354{,}8\ (\text{mg KOH/1 g Säure})$$

ist. Die gefundene Hydroxylzahl dividiert durch 355 ergibt den Gehalt an Dioxystearinsäure pro 1 g Fett.

Die Untersuchungsresultate über den Verlauf des Talgigwerdens verschiedener Speisefette sind auf folgenden Tabellen zu ersehen und die Zahlenwerte kurvenmässig wiedergegeben:

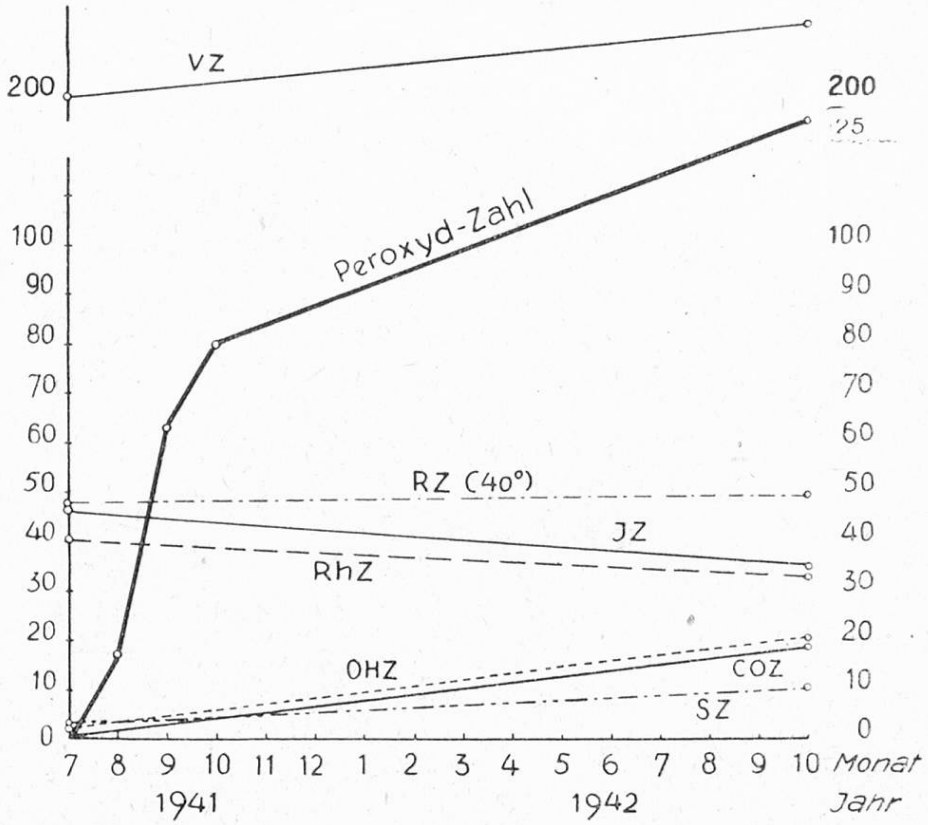
Veränderungen beim Verderben von Kalbsfett

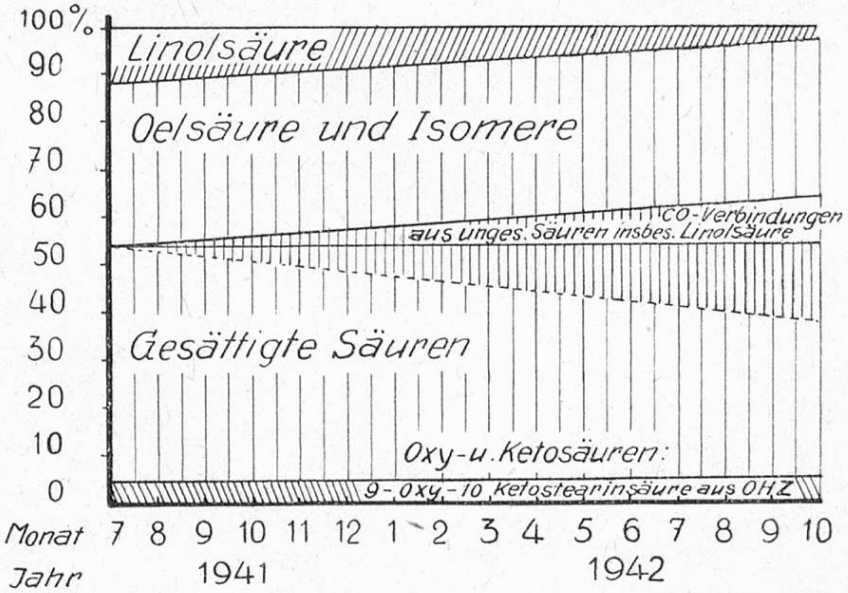
Eigenschaften und Kennzahlen:

Datum		28. 7. 41	16. 10. 42
Verdorbenheitsreaktion (Kreis)		negativ	intensiv
Peroxydzahl		0,6	125,4
Schmp. (Klarschmp.)		42,0	42,0 (?)
$n_D^{40°}$		1,4578	1,4592
RZ		47,8	49,8
S. Gr.		5,5	18,5
SZ		3,1	10,4
Freie Fettsäuren	%	1,6	5,2
VZ		200,0	214,6
JZ (Hanus)		46,5	35,0
RhZ (Kaufmann)		40,7	32,7
OHZ		2,4	20,0
COZ (Kaufmann)		0	18,6
Unv. (Petroläther)		0,1	0,3
RMZ		0,2	1,1
Zusammensetzung:			
Linolsäure	%	6,4	2,5
Ölsäure	%	38,8	33,8
Gesättigte Fettsäuren	%	50,2	58,9 *)
Glycerinrest	%	4,5	4,5
Unverseifbares	%	0,1	0,3

*) einschliesslich Autoxy ation produkte

Verderben von Kalbsfett





Veränderungen beim Verderben von Hammelfett

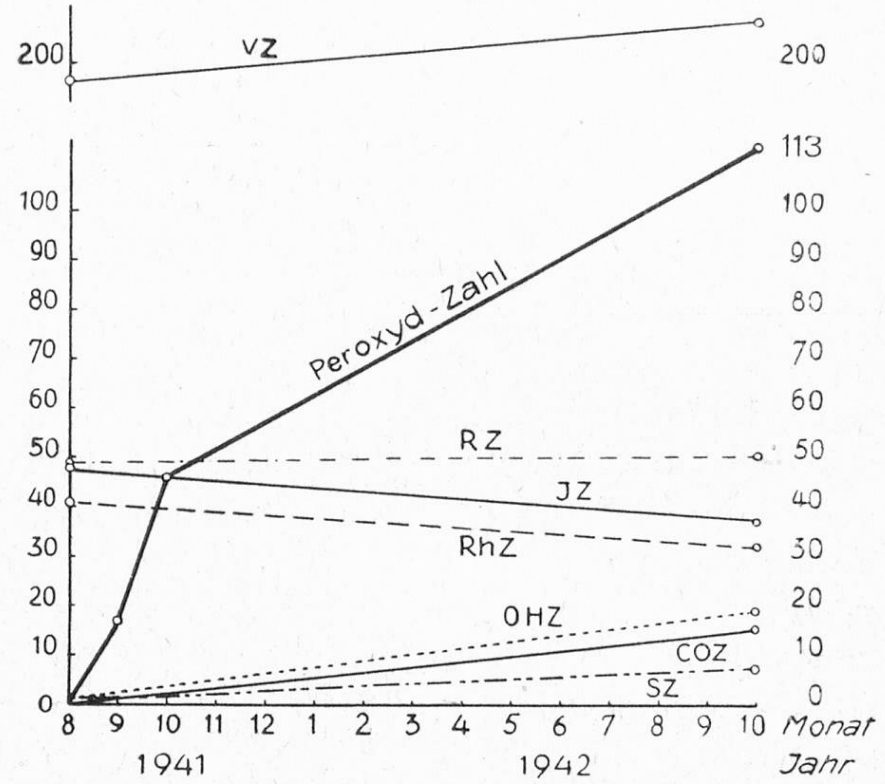
Eigenschaften und Kennzahlen:

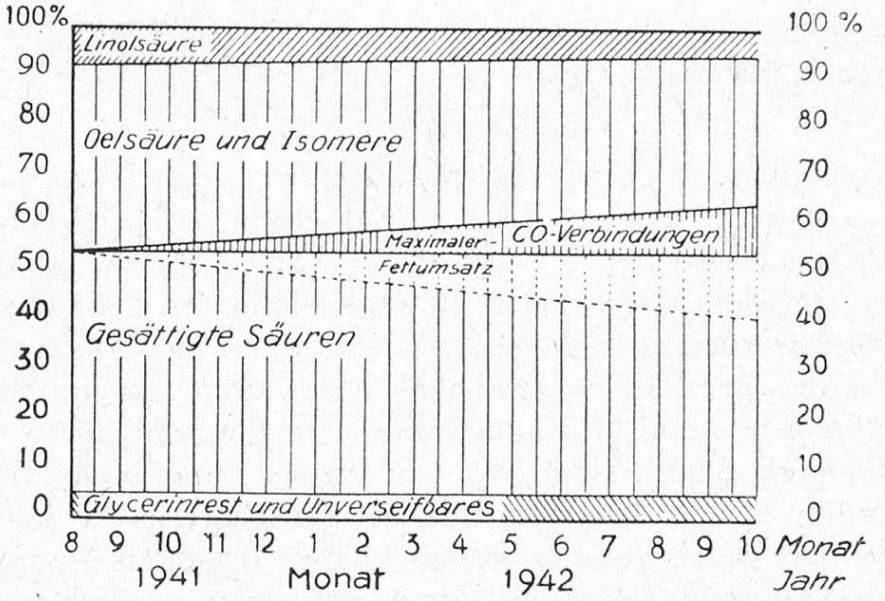
Datum		21. 8. 41	22. 10. 42	20. 12. 43 *)
Verdorbenheitsreaktion (Kreis)		negativ	intensiv	
Peroxydzahl		0	113	146,4
Schmp. (Klarschmp.)		46,8	47,5	—
$n_D^{40^0}$		1,4585	1,4598	1,4604
RZ 40⁰		48,8	50,7	51,5
S. Gr.		2,7	14,8	23,0
SZ		1,5	8,3	12,9
Freie Fettsäuren	%	0,8	4,2	6,5
VZ		196,5	208,3	—
JZ (Hanus)		48,0	37,1	30,1
RhZ (Kaufmann)		41,3	32,3	30,1
OHZ		0,3	19,2	25,7
COZ (Kaufmann)		0	15,3	—
Unv. (Petroläther)	%	0,2	0,3	—
Zusammensetzung:				
Linolsäure	%	7,4	5,3	0
Ölsäure	%	38,5	30,6	33,5
Gesättigte Fettsäuren	%	49,4	59,3**)	
Glycerinrest	%	4,5	4,5	
Unverseifbares	%	0,2	0,3	

*) nachträgliche Ergänzungsuntersuchungen, sow.eit Material noch vorhanden war

**) einschliesslich Autoxydationsprodukte

Verderben von Hammelfett





In folgender Zusammenstellung soll der aus Peroxydzahl, Carbonyl- und Hydroxylzahl berechnete und nach Bestimmung flüchtiger Aldehyde ermittelte Fettumsatz von Kalbs- und Hammelfett mit einem an der Luft auf gleiche Weise talgig gewordenen Pflanzenfett angegeben werden:

an Licht und Luft gelagert	Kalbsfett	Hammelfett	Kakaobutter *)
Jahre	1 1/4	1 1/6	ca. 1
Fettumsatz Umwandlungs- und Zerfallsprodukte der Autoxydation	%	%	%
Aledhyde			
Epihydrinaldehyd	ca. 0,7–1	vorhanden	
Wasserlöslich als Formaldehyd	0,015	0,015	0,002
Chloroformlöslich als Heptylaldehyd	0,08	0,41	0,06
Oxy- und Ketosäuren			
Dioxystearinsäure	6	5	2
Ketostearinsäure	16	13	8
Produkte mit Peroxydcharakter			
Ölsäureperoxyd	4	4	2
Ketone als Methylketone	vorhanden		

*) Peroxyd-Zahl 63,0; OHZ 8,5; COZ 9,7

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass der Fettumsatz von Kakaobutter im Prinzip demjenigen tierischer Speisefette entspricht. Der maximale Fettumsatz dürfte sich bei den 3 untersuchten Fetten höchstens zwischen 12 bis 26 % bewegen, trotzdem alle 3 Fette sinnesphysiologisch als 100 prozentig verdorben betrachtet werden müssen. Bedenkt man aber, dass die freien Fettsäuren oder Glyceride der gebildeten Oxy- und Ketosäuren nur in unwesentlichem Masse für die Geruchs- und Geschmacksbilder in Betracht fallen, sondern vielmehr wasserdampfflüchtige Aldehyde, wie Heptyl- und Nonylaldehyd als die ausschlaggebenden Träger der «Ranziditätseigenschaften» zu bezeichnen sind, so ist man erstaunt, welch verschwindend kleiner Bruchteil autoxydierter Fettsubstanz für das sinnesphysiologische Verderben verantwortlich gemacht werden kann. In diesem Sinne wurden nur 60—400 mg Freialdehyde, insbesondere Heptylaldehyd, pro 100 g Fett gebildet, was die Fette durch den scharfen aufdringlichen Geruch ausgesprochen widerwärtig machte. Die geschmacklich und geruchlich deutlich wahrnehmbare Menge dieses Fett-Zerfallsproduktes soll schon 1 mg pro 100 g Fett (10 γ pro 1 g) betragen!

In drei Proben von inerhalb 1½ Jahren ausgebleichter und talgig gewordener eingesottener Butter konnten 4—8 mg Heptylaldehyd deutlich nachgewiesen werden.

Epihydrinaldehyd tritt auf organoleptischem Wege nicht in Erscheinung, ist aber chemisch als ein Kennzeichen eines unter Lichteinfluss erfolgten autoxydativen Fettverderbens aufzufassen. In verdorbenen Fetten ist es aber meistens mit dem Geruchsträger Heptylaldehyd zusammen, und daher war das Bestreben von *Powick*[38]), bei seinen komplizierten Reaktionsschemen neben Epihydrinaldehyd unbedingt auch Heptylaldehyd zu erhalten[39]). Die Menge des bestimmten Epihydrinaldehyds kann uns kein Bild über den Umfang der zersetzten Fettmenge geben. Die Sauerstoffaufnahme bei festen Fetten durch Licht und Luft wird mehr oberflächlich erfolgen, so dass der Sauerstoff nicht mit der gesamten Fettsubstanz in Berührung kommt; ein gleichmässiger Angriff ungesättigter Fettanteile kann daher nicht erwartet werden[40]).

Bei der Differenzierung der gebildeten Aldehyde nach Art und Menge konnten auch niedere Vertreter wie Formaldehyd nicht nur nachgewiesen, sondern auch bestimmt werden. Die Menge von 2—15 mg pro 100 g Fettanteil ist zwar gering, aber insofern von Bedeutung, als gezeigt wird, dass Abbauprodukte von aldehydischem Charakter mit minimaler Kohlenstoffzahl aus dem Fettsäuremolekül abgesplittert werden können.

Das Ketonigwerden kann auch ohne Schimmelpilze, resp. ohne deren Fermente[1]) nur durch Belichtung und Sauerstoff erfolgen. Da aber die untersuchten Fette sehr wenig oder keine Fettsäure mit 4—14 Kohlenstoffatomen, insbesondere keine Laurinsäure enthalten, war erwartungsgemäss die «Ketonigkeit» (Parfümranzigkeit) der verdorbenen Fette nur sehr gering, konnte aber noch einwandfrei nachgewiesen werden.

Die Veränderungen beim Verderben von Rinderfett und Schweinefett sind in folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen angegeben:

Veränderungen beim Verderben von Rinderfett

Eigenschaften und Kennzahlen:

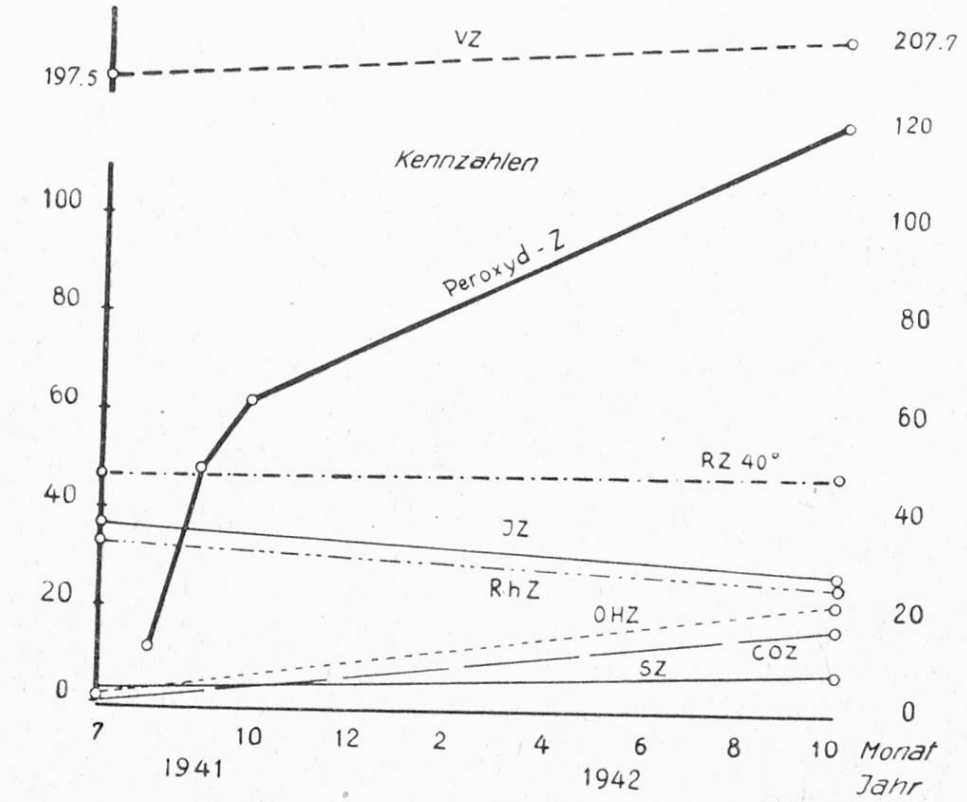
Datum		28. 7. 41	16. 10. 42	20. 12. 43 *)
Verdorbenheitsreaktion (Kreis)		negativ	intensiv	
Peroxydzahl		0,6	120,1	359,3
Schmp. (Klarschmp.)		49,2	49,5	—
$n_D^{40^0}$		1,4573	1,4583	1,4587
RZ 40^0		47,0	48,5	49,0
S. Gr.		4,7	15,7	20,1
SZ		2,6	8,8	11,3
Freie Fettsäuren	%	1,3	4,4	5,7
VZ		197,5	207,7	213,9
JZ (Hanus)		36,5	28,4	25,0
RhZ (Kaufmann)		33,3	26,6	25,0
OHZ		1,9	22,0	—
COZ (Kaufmann)		0	17,3	—
Unv. (Petroläther)	%	0,1	0,3	0,4
Zusammensetzung:				
Linolsäure	%	3,5	2,0	0
Ölsäure	%	33,5	27,6	27,7
Gesättigte Fettsäuren	%	58,4	65,6 **)	67,3 **)
Glycerinrest	%	4,5	4,5	4,5
Unverseifbares	%	0,1	0,3	0,4

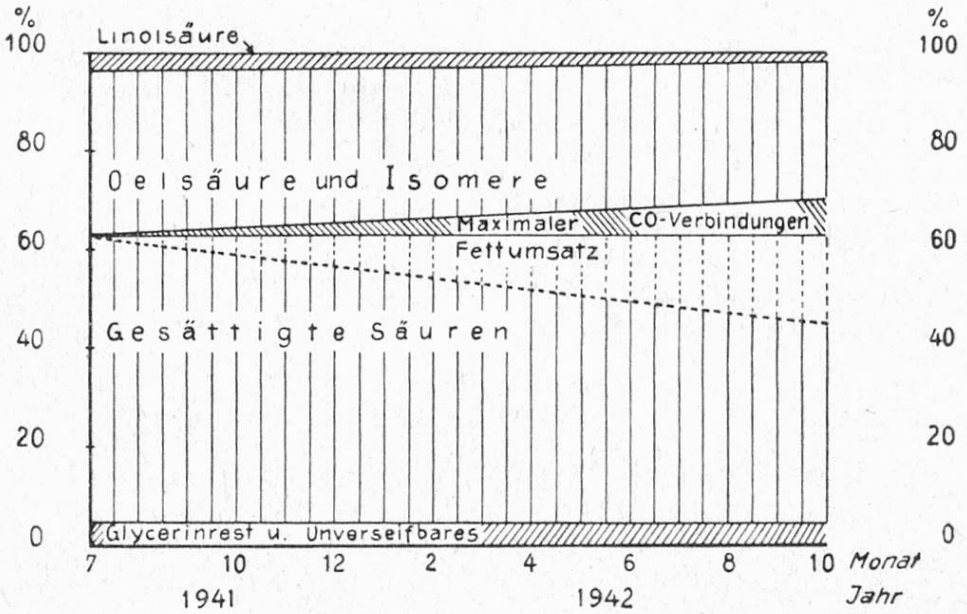
*) nachträgliche Ergänzungsuntersuchung soweit Material noch vorhanden war
**) einschliesslich Autoxydationsprodukte

Fettumsatz:

Epihydrinaldehyd und freie Aledhyde		vorhanden
Dioxystearinsäure	%	6
Ketostearinsäure	%	15
Ölsäure-Peroxyd	%	4
Methylketone	%	vorhanden

Verderben von Rinderfett





Veränderung beim Verderben von Schweinefett

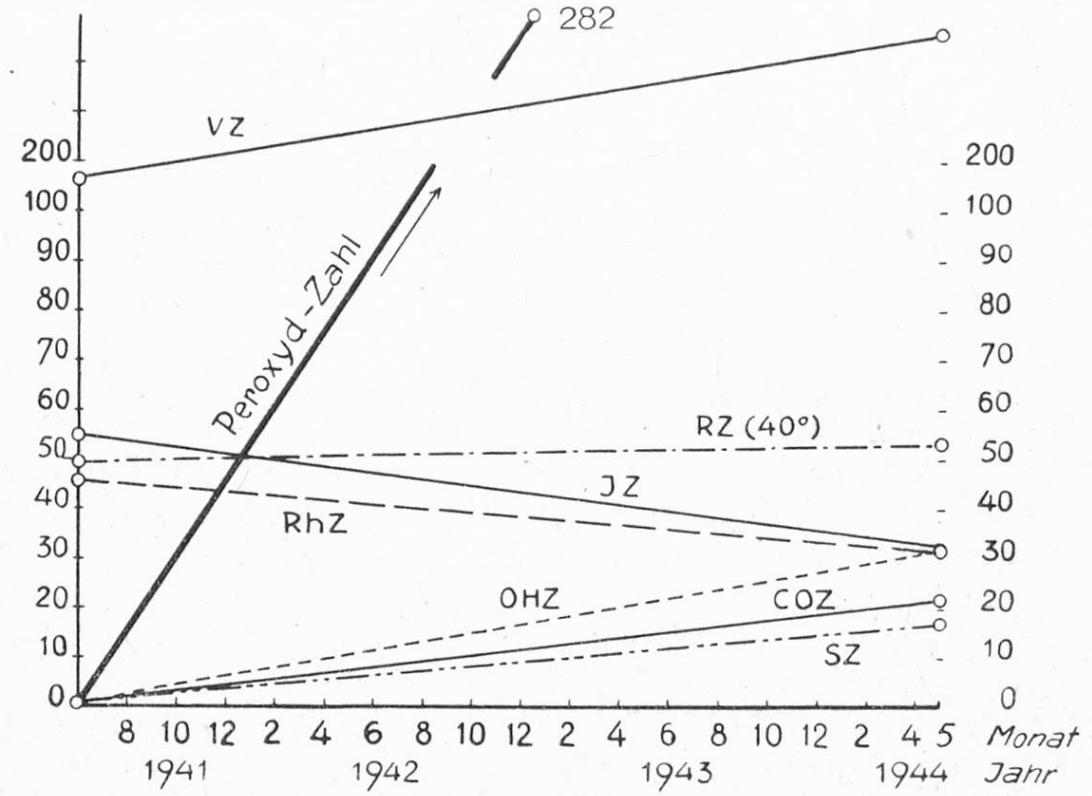
Eigenschaften und Kennzahlen:

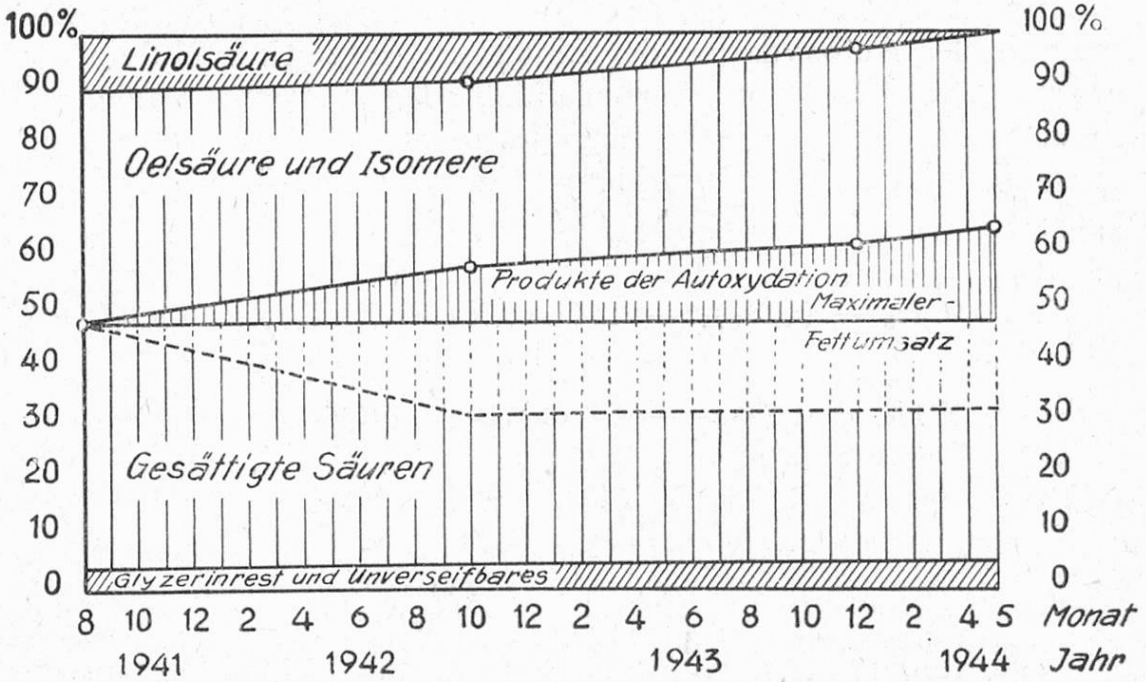
Datum		9. 8. 41	14. 10. 42	20. 12. 43	15. 5. 44
Verdorbenheitsreaktion (Kreis)		negativ	intensiv	sehr stark	
Peroxydzahl		0	122	191,4	282,1
Schmp. (Klarschmp.)		49,5	50,5	—	52,0
$n_D^{40^0}$		1,4590	1,4604	1,4613	1,4617
RZ 40⁰		49,6	51,5	52,9	53,5
S. Gr.		2,5	13,4	22,0	30,4
SZ		1,4	7,5	12,3	17,1
Freie Fettsäuren	%	0,7	3,8	6,2	8,6
VZ		196,4	207,2	—	226,6
JZ (Hanus)		55,0	46,2	36,4	32,1
RhZ (Kaufmann)		46,2	38,0	33,8	31,7
OHZ		0	21,9	—	31,7
COZ (Kaufmann)		0	19,2	—	21,1
Unv. (Petroläther)	%	0,2	0,2	—	0,4
Zusammensetzung:					
Linolsäure	%	9,7	9.1	2,9	0,4
Ölsäure	%	41,6	33,1	34,7	34,8
Gesättigte Fettsäuren	%	44,0	53,0 *)	—	59,7 *)
Glycerinrest	%	4,5	4,5	—	4,7
Unverseifbares	%	0,2	0,2	—	0,4

*) einschliesslich Autoxydationsprodukte

Fettumsatz:		14. 10. 42	15. 5. 44
Epihydrinaldehyd und freie Aledhyde		vorhanden	
Dioxystearinsäure	%	6	9
Ketostearinsäure	%	17	14
Ölsäure-Peroxyd	%	4	9
Methylketone	%	nachweisbar	

Verderben von Schweinefett

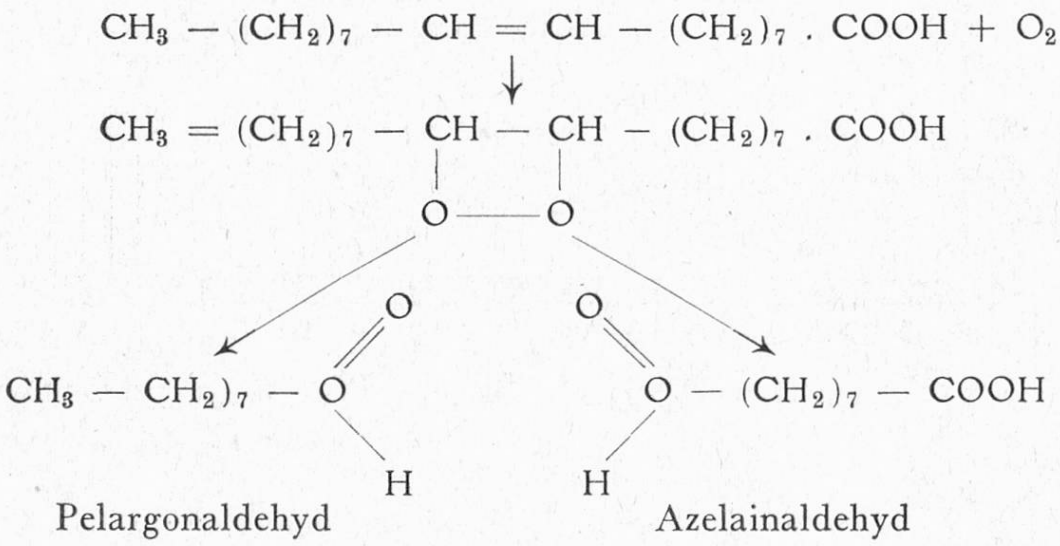




Der Oxydationsverlauf ist bei allen Fetten nahezu der gleiche. Die Peroxydzahl steigt unaufhörlich und hat im Moment, wo Jodzahl und Rhodanzahl zusammenfallen, den Höchststand erreicht. In diesem Zeitpunkt sind keine mehrfach ungesättigten Verbindungen, sondern nur noch Glyceride und Fettsäuren mit 1 Doppelbindung vorhanden. Durch nachträgliche Ergänzungsuntersuchungen konnte auch bei Hammel- und Rinderfett nach Ablauf eines weiteren Jahres ein weiteres Absinken des Linolsäuregehaltes bis zum Nullwert, d. h. ein Rückgang mehrfach ungesättigter Verbindungen bis zu deren vollständigem Verschwinden, festgestellt werden.

Als Musterbeispiel sei das unter normalen Verhältnissen innerhalb von 3 Jahren gänzlich verdorbene Schweinefett betrachtet, wo das Material uns erlaubte, die ausgedehnten Untersuchungen durchzuführen.

Hier ist in der graphischen Darstellung deutlich erkennbar, wie in erster Linie die Linolsäure dem autoxydativen Verderb anheimfällt und die einfach ungesättigten Fettbestandteile wesentlich weniger angegriffen werden. Bei der die Oxydation bewirkten Abnahme der ungesättigten Fettsäuren um 16,1 % sank der Linolsäuregehalt um 96 % seines ursprünglichen Gehaltes. Es zeigt sich wiederum, wie dies früher beim Talgigwerden von Rinderfett und Hammelfett bei der Vaccensäure (11, 12-Octadecensäure) festgestellt wurde, dass an der dem Carboxyl am weitesten entfernten Doppelbindung der Fettsäuren, also bei der Linolsäure an der 12, 13-Lückenbindung die Sauerstoffaufnahme zuerst erfolgt. Das Tempo der Sauerstoffaufnahme und des Jodzahl-Rückganges wird daher bei der Linolsäure wesentlich grösser sein, als bei der Vaccensäure und der Ölsäure (9, 10-Octadecensäure). Die Verderbstoffe sind demnach zunächst als Produkte der Autoxydation der Linolsäure, in zweiter Linie als solche der Ölsäure zu betrachten. Wir glauben daher, das in *Hefter-Schönfeld*[41]) angegebene einfache Schema der Bildung des in autoxydierten Fetten gefundenen Pelargonaldehydes und Azelainaldehydes durch Molekülspaltung des Ölsäureperoxydes

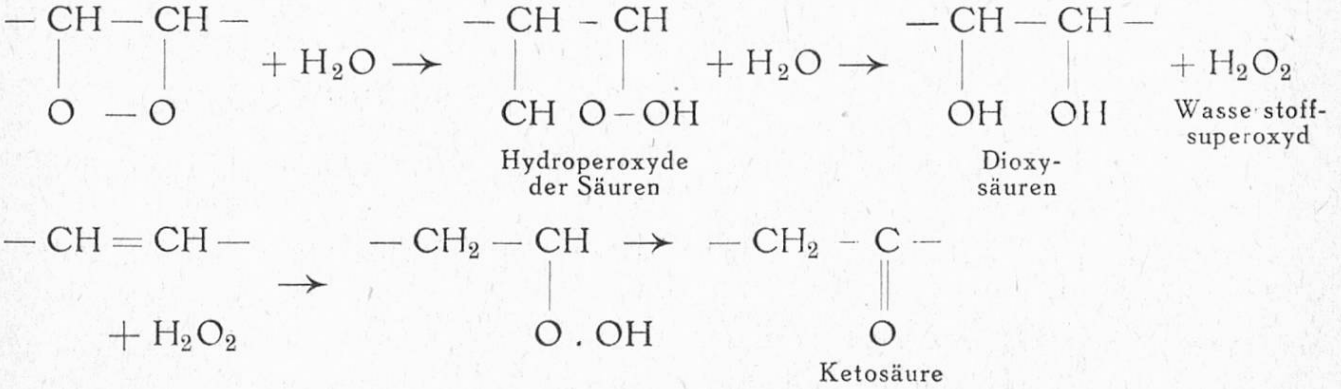


ablehnen müssen. Auch die von *Powick* angegebene Vorstellung von einer Dehydrierung von Ölsäureperoxyd mit nachfolgender Aufspaltung in Bruchstücke, die das im ranzigen Fett immer vorhandene Heptylaldehyd entstehen lässt, halten wir für wenig plausibel. Eine Dehydrierung sollte durch Unregelmässigkeiten in den Jodzahl- und Rhodanzahl-Kurven irgendwie experimentell zum Ausdruck kommen. Zudem tritt Heptylaldehyd schon im Anfangsstadium auf, wo sich die Ölsäure passiv oder träge gegenüber dem Sauerstoffangriff verhält. Vielmehr ist nach *Lea*[42]) die Reaktionsfähigkeit der zweifach ungesättigten Linolsäure gegenüber der Ölsäure mit nur einer Doppelbindung bereits um das Zehnfache gestiegen, sodass schon aus diesem Grunde die Linolsäure für die Sauerstoffaufnahme und oxydative Aufspaltung zu Aldehyden bevorzugt ist. Nach den Untersuchungen von *Treibs*[43]) lagert Linolsäuremethylester 3 Atome Sauerstoff ohne Nebenreaktionen an; nach Absorption eines 4. Atoms im Punkte maximaler Sauerstoffanlagerung, spaltet sich ein Molekül Wasser ab. Dann wird Sauerstoff nur noch langsam aufgenommen unter Abspaltung schwer flüchtiger Bruchstücke (Aldehyde und Säuren).

Der Rückgang des Linolsäuregehaltes bei der Autoxydation von Schweinefett verläuft ähnlich, wie wir ihn bei der partiellen Hydrierung von Arachisöl[44]) durch die rhodanometrische Analyse feststellen konnten. Hier erfolgte die starke Zunahme der einfach ungesättigten Säuren (Isoölsäuren) in erster Linie auf Kosten der Linolsäure, deren Menge um das Fünffache zurückging.

Nach den Untersuchungen von *Treibs* sind die Produkte der Autoxydation von Linolsäuremethylester durch Abpumpen im Vakuum wesentlich schwerer zu entfernen, als die Abbauprodukte des Linolensäuremethylesters. Er zieht daraus den Schluss, dass die Stoffabsplitterung aus dem Fettsäuremolekül an den Doppelbindungen zuerst angreift, die am weitesten von der COOH-Gruppe entfernt sind.

Die Bildung von Carbonyl- und Hydroxyl-Verbindungen kann man sich durch die Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf die Peroxyde erklären:



Die Hydroxylierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren durch Wasser ist bekannt; durch anschliessende Oxydation entstehen Mono- und Diketosäuren. Letztere sind in verdorbenen Fetten durchaus möglich und wurden von *Morrell*[45]) in den Filmen trocknender Öle aufgefunden. Die in autoxydierten Fetten

wiederholt aufgefundene Dioxystearinsäure kann auch durch die Einwirkung des gebildeten Hydroperoxydes entstehen, das sich an eine Lückenbindung anlagert

$$\begin{array}{ccccc} CH_3(CH_2)_7 . CH & & HO & & CH_3(CH_2)_7 . CH . OH \\ \| & + & | & \rightarrow & | \\ HOOC . (CH_2)_7 . CH & & HO & & HOOC . (CH_2)_7 . CH . OH \end{array} \quad \text{Dioxystearinsäure}$$

Der Reaktionsverlauf wäre als ein Analogon der Bildung von *Wieland*[46]) aus Crotonsäure dargestellten α-, β-Dioxybuttersäure.

Nach *Kaufmann*[47]) können Peroxyde den aktiven Sauerstoff unter Epoxyd-Bildung auf andere, auch reaktionsträgere Doppelbindungen übertragen.

$$\begin{array}{ccccccc} - CH & - & CH & \rightarrow & - CH & - & CH - \quad + O \\ | & & | & & & \diagdown\ \diagup & \\ O & - & O & & & O & \\ & & & & & \text{Epoxyd} & \end{array}$$

Mit dem aktiven Sauerstoff wäre nach *Schreiber*[48]) auch die Oxydation der zwischen 2 Doppelbindungen stehenden CH_2-Gruppe zu Ketonen möglich:

$$- CH = CH . CH_2 . CH = CH - \xrightarrow{+ O} - CH = CH . CO . CH = CH -$$

Die von uns ermittelte Hydroxylzahl und die daraus berechnete Dioxystearinsäure ist sicher im Werte etwas zu hoch, wenn man die Enolisierung vorhandener Ketosäuren berücksichtigt. Es wurde bereits erwähnt, dass die Peroxydgruppe über Dienole Oxyketosäuren bilden kann, wobei die letztere überwiegt

$$\begin{array}{ccccc} - CH & - & CH & & - C = C - \rightleftarrows - C - CH - \\ | & & | & \rightarrow & | \quad | \quad\quad \| \quad | \\ O & - & O & & OH \quad OH \quad\quad O \quad OH \end{array}$$

Morrell und *Phillips*[49]) konnten die 9. Oxy-Ketostearinsäure

$$\begin{array}{c} CH_3\ (CH_2)_7 . C . CH\ (CH_2)_7 . COOH \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad | \\ \quad\quad\quad\quad O \quad OH \\ \quad\quad\quad\quad 10 \quad\ 9 \end{array} \quad \text{leicht methylieren,}$$

dagegen widerstand 10 (OH) . 9 (CO) — Säure der Methylierung. Aber auch die Diketostearinsäure hatte infolge der Ketol-Enol-Tautomerie

$$\begin{array}{ccccccccc} - CH_2 & - & C & - & C & - & CH_2 & - \rightarrow & - CH_2 . C - C = CH - \\ & & \| & & \| & & & & \| \quad | \\ & & O & & O & & & & O \quad OH \end{array}$$

eine Hydroxylzahl. Gewisse Zerfallsprodukte der Autoxydation werden demnach sowohl durch die Hydroxylzahl, wie auch durch Carbonyl- und, unter Umständen, auch durch die Peroxydzahl, in einem nicht näher bestimmbaren Masse erfasst, so dass die von uns angegebene Berechnungsart der Menge der Fettsubstanz, die bei der Autoxydation in Mitleidenschaft gezogen wurde, sicher als «maximaler Fettumsatz» bezeichnet werden darf.

Beim Fettverderben sind auch über leicht oxydierbare Aldehyde neue Säuren geringerer Molekulargrösse entstanden. Es ist dies durch das Ansteigen der Verseifungszahl beim Schweinefett von 196,4 auf 226,6 deutlich erkennbar. Mit der Entstehung niederer Fettsäuren dürfte auch das schon nach 3 Monaten beobachtete Ansteigen der *Reichert-Meissl'* Zahl des Kalbsfettes von 0,2 auf 1,1 in Zusammenhang gebracht werden. Gestützt wird diese Auffassung durch die von *Mario Brambilla*[50]) durchgeführte intermolekulare Oxydation der Linolsäure durch Erhitzung, wobei neben Kohlensäure und Wasser Buttersäure $C_4H_8O_2$ und Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ und geringe Mengen Kohlenwasserstoffe übergetrieben wurden.

Das regelmässige langsame Ansteigen der Säurezahl, z. B. in Schweinefett, von 1,4 auf 17,1, oder umgerechnet von 0,7 % auf 8,6 % freie Fettsäuren (als Ölsäure berechnet), muss weniger auf desmolytische Vorgänge, als vielmehr auf Hydrolyse zurückgeführt werden. Das dazu notwendige Wasser muss aus dem Fett selbst stammen, da es nach unserer Versuchsanordnung nicht von aussen her hineingelangen konnte und das Schweinefett von uns in wasserfreiem Zustande verwendet wurde. Es sind also während der dreijährigen Lagerung an der Luft pro g Fett

$$\text{zirka } \frac{18 \times 17{,}1}{56} = 5{,}5 \text{ mg Wasser entstanden}$$

und sofort restlos zur Verseifung verbraucht worden.

Die Oxydationsprodukte geringer Molekulargrösse stammen kaum vom Glycerinrest. Insbesondere ist der Epihydrinaldehyd, trotz seiner Synthese aus Glycerin, resp. Acrolein, nicht durch Glycerinabbau, sondern nach *Powick* und *Tschirch,* durch destruktiven Abbau ungesättigter Fettsäuren entstanden. Beim Vorgang der Autoxydation dürfte, ähnlich wie beim Trocknen der Öle, Glycerin nicht in nennenswertem Ausmasse angegriffen werden; doch ist in letzterem Falle die Glycerinstruktur wichtig für die Filmbildung.

Auch das Unverseifbare hat keinen Abbau erlitten. Die unwesentliche Zunahme dürfte auf entstandene Fettalkohole zurückgeführt werden. Besonders beim Ausblasen des noch erwärmten Unverseifbaren war ein Fettalkoholgeruch, wie etwa Octylalkohol (C_8H_{17} . OH) deutlich erkennbar. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes war wegen der Abnahme ungesättigter Fettanteile zu erwarten. Dagegen ist ein Rückgang des Grades des Ungesättigtseins refraktometrisch nicht erkennbar. Trotz der starken Jodzahlsenkung hat die Refraktionszahl nicht proportional zur Jodzahl abgenommen, sondern ist im Gegenteil, z. B. beim Schweinefett, von 49,6 auf 53,5 angestiegen. Dies ist unvereinbar mit der, durch

schwedische Versuche bestätigten Gesetzmässigkeit, wonach die Refraktionszahl der Jodzahl proportional ist. So für Butterfett:

$$JZ = 3{,}81\ RZ_{40^0} - 128{,}85\ ^{51)}.$$

Dieser Widerspruch muss dadurch erklärt werden, dass beim oxydativen Fettverderben nicht nur ein Stoffabbau, sondern auch ein Molekülaufbau vor sich geht. Bei gewöhnlichen Nahrungsfetten überwiegt der Abbau und die Polymerisationsprozesse treten zurück. Dagegen tritt der Molekülaufbau (Autoxidations-Polymerisation) als Verdickung in Form einer Filmhaut an der Oberfläche zahlreicher Speiseöle bei längerer Aufbewahrung sinnfällig in Erscheinung. Infolge der Zunahme der Dichte ist die Benutzung der einfachen Refraktion unstatthaft und nur die spezifische Refraktion ist massgebend.

Die ursächlichen Zusammenhänge zwischen Sinken der Jodzahl, spezifischer Refraktion und Anstieg der Dichte beim Altern und Verderben von Erdnussöl, haben wir eingehend verfolgt *) und die Polymerisation durch genaue Viskositätsmessungen nachgewiesen.

Zusammenfassung

Der Vorgang des unter gewöhnlichen Verhältnissen eintretenden Verderbens von Kalbs-, Hammel-, Rinder- und Schweinefett wird durch Bestimmung und Auswertung neuzeitlicher Kennzahlen, sowie durch Anwendung von Feinmethoden verfolgt. Die Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff an eine Lückenbindung olefinischer Fettsäuren vollzieht sich über eine labile Vorstufe zum stabilen Peroxyd. Es wird der Nachweis erbracht, dass der Angriff an der dem Carboxyl entferntest gelegenen Doppelbindung zuerst erfolgt: so erleichtert eine Wanderung der 9 : 10-Doppelbindung der Ölsäure in die 11 : 12-Stellung (Vaccensäure) den Einbau von Sauerstoff schon um das Doppelte. Wesentlich schneller ist das Tempo der Oxydation der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie Linolsäure, der 9 : 10, 12 : 13-Octadecadiensäure, deren 12 : 13-Doppelbindung vom Sauerstoff zuerst beansprucht wird.

Der destruktive Fettabbau verläuft zunächst auf Kosten der Linolsäure, wobei ein Rückgang bis zum völligen Verschwinden dieser Säure — ähnlich wie bei der partiellen Hydrierung — verfolgt werden kann, wogegen die einfach ungesättigten Fettbestandteile (Ölsäure) erst in zweiter Linie angegriffen werden.

Die Auswrtung der Peroxyd-, Carbonyl- und Hydroxylzahlen nach angegebener Berechnungsart erlauben einen Einblick in den autoxydativen Fettumsatz. Während der «maximale Fettumsatz» nach $2^1/_2$jähriger Versuchsdauer höchstens 30 % erreicht, bilden die geruchlich und geschmacklich in Erscheinung tretenden eigentlichen Verderbstoffe geringer Molekulargrösse nur einen ver-

*) Die Untersuchungsergebnisse über den autoxydativen Fettumsatz von Arachisöl folgen in einer späteren Mitteilung.

schwindend kleinen Bruchteil autoxydierter Fettsubstanz, die durch Raffination leicht zu entfernen sind. Das während der Oxydation des Fettes abgespaltene Wasser wird zur Hydrolyse der Glyceride weiter verwendet. Das Glycerin, resp. der Glycerinrest, bleiben unverändert. Es wird darauf hingewiesen, dass neben dem destruktiven Fettabbau ein Molekülaufbau erfolgt.

Résumé

L'altération de la graisse de veau, de mouton, de bœuf et de porc, dans des conditions normales, a été suivie par la détermination d'indices modernes et leur interprétation, ainsi que par des méthodes encore plus sensibles. La fixation d'une molécule d'oxygène sur une des doubles liaisons d'un acide gras oléfinique conduit à un peroxyde stable, en passant par l'intermédiaire d'un dérivé labile. On montre que l'attaque a lieu tout d'abord sur la double liaison la plus éloignée du carboxyle; c'est ainsi que le déplacement de la double liaison 9 : 10 de l'acide oléique dans la position 11 : 12 de l'acide vaccénique suffit déjà à doubler la rapidité de la fixation de l'oxygène. Encore plus grande est la vitesse d'oxydation des acides gras fortement non-saturés, comme l'acide linoléique (acide 9 : 10, 12 : 13-octadécadiénique) dont la double liaison 12 : 13 est attaquée en premier lieu par l'oxygène.

La dégradation des graisses se fait tout d'abord aux dépens de l'acide linoléique, provoquant une diminution de ce dernier qui peut aller jusqu'à sa disparition complète. Ce processus peut être suivi et est semblable à celui qui se passe dans l'hydrogénation partielle. Les constituants gras n'ayant qu'une double liaison (acide oléique) ne sont attaqués par contre qu'en second lieu.

L'interprétation des indices de peroxyde, de carbonyle et d'hydroxyle d'après la méthode de calcul décrite permet d'avoir un aperçu sur la quantité de graisse transformée par autoxydation. Alors que la transformation maximale de la graisse peut atteindre 30 % après 2½ ans, les produits de faible grandeur moléculaire formés, caractéristiques de l'altération de l'odeur et du goût, ne représentent qu'une très faible partie de la substance grasse auto-oxydée et peuvent être facilement éliminés par le raffinage. L'eau libérée au cours de l'oxydation de la graisse sert à l'hydrolyse ultérieure des glycérides. La glycérine ou le radical glycériné restent inchangés. On attire l'attention sur le fait qu'à côté de la dégradation de la graisse il se produit également des phénomènes de synthèse moléculaire.

Literatur

[1]) *Iselin,* Verderben der Fette und Öle, diese Mitt. **35,** 113 (1944).
[2]) Fette und Seifen **46,** 350 (1939).
[3]) *Kiermeier* Wehrmachts Vpfg. II S. 87.
[4]) Fette und Seifen **44,** 246 (1937).
[5]) *H. Schmalfuss,* Fette und Seifen **45,** 482 (1938).
[6]) Ber. **75,** 331, 933 (1942).

[7]) Lieb. Ann. Chem. **504,** 162, 182 (1933).
[8]) J. Soc. chem. Ind. 51, 39 T (1932).
[9]) Helv. chim. Acta **24,** 465, 646, 1360 (1941).
[10]) Angew. Chem. **50,** 520 (1937).
[11]) *R. Viollier* und *E. Iselin,* diese Mitt. **32,** 200 (1941).
[12]) Fette und Seifen **48,** 657 (1941).
[13]) *R. Viollier* und *E. Iselin,* diese Mitt. **32,** 180 (1941).
[14]) *R. Schäfer;* Fette und Seifen **50,** 103 (1943).
[15]) Fette und Seifen **46,** 546 (1939).
[16]) Fette und Seifen **45,** 616 (1938), **47,** 506 (1940).
[17]) Ges. f. anal. u. angew. Chem., Seifen und Waschmittel,Verlag Huber, Bern, 1944.
[18]) Z.U.L. **67,** 268 (1934).
[19]) Z.U.L. **57,** 421 (1929).
[20]) *Täufel* und *Müller,* Z.U.L. **60,** 477 (1930).
[21]) Chem. Ztg. **23,** 802 (1899); **26,** 897 (1902); **28,** 956 (1904).
[22]) *K. Täufel,* Z.U.L. **65,** 540 (1933).
[23]) Ph. H. V., Seite 643.
[24]) Diese Mitt. **15,** 198 (1924).
[25]) Z.U.L., **52,** 199 (1926).
[26]) Fette und Seifen, **43,** 244 (1936); **45,** 484 (1938).
[27]) Vorratspflege und Lebensmittelforschung **1.** 98 (1838).
[28]) Ber. **54,** 2527 (1921).
[29]) Fette und Seifen **46,** 64 (1939).
[30]) Herstellung Handb. d. Leb. Ch., Bd. IX S. 562, 710.
[31]) Fette und Seifen **47,** 565 (1940).
[32]) *Wiky,* Z.U.L. **80,** 166 (1940).
[33]) Chem. Ztg. **56,** 265 (1932); *E. Glimm* und *A. Semma,* Fette und Seifen **45,** 500 (1938).
[34]) Vorratspflege und Lebensmittelforschung 1938, S. 104.
[35]) *Hefter-Schönfeld,* Chemie und Technologie der Fette, Bd. I, S. 421 (1936); *K. Täufel,* Fette und Seifen **50,** 391 (1943).
[36]) Handbuch d. Leb. Ch., Bd. IV, S. 137.
[37]) *H. P. Kaufmann,* Fette und Seifen **47,** 506 (1940).
[38]) Journ. of Agricultural Research **26,** 358 (1923).
[39]) Z.U.L. **54,** 243 (1927).
[40]) *R. Neu,* Chem. Ztg. **61,** 733 (1937).
[41]) Chemie und Techn. der Fette und Fettprod. Bd. I, S. 425.
[42]) Fette und Seifen, 113 (1940).
[43]) Ber. **75,** 203 (1942).
[44]) *R. Viollier* und *E. Iselin,* diese Mitt. **29,** 1 (1938).
[45]) Fette und Seifen **46,** 456 (1939).
[46]) Liebigs Ann. **445,** 181 (1925).
[47]) Fette und Seifen **49,** 102 (1942).
[48]) Angew. Chem. **46,** 643 (1933).
[49]) Fette und Seifen **46,** 546 (1939).
[50]) Z.U.L. **80** (1940).
[51]) Fette und Seifen **50,** 36 (1943).