

Bestimmung geringer Mengen von Mineralöl in Speiseölen

Autor(en): **Hadorn, H. / Jungkunz, Rob.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **40 (1949)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **21.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983785>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Bestimmung geringer Mengen von Mineralöl in Speiseölen

von H. Hadorn und Rob. Jungkunz
(Laboratorium V. S. K.)

Mineralöl ist gelegentlich zur Verfälschung von Speiseöl verwendet worden; mitunter kann es auch als Verunreinigung solcher angetroffen werden. Grössere Gehalte sind leicht an der starken Erhöhung des Unverseifbaren zu erkennen. In letzter Zeit sind aber auch Speiseöle im Handel aufgetaucht, die nur relativ geringe Mengen an solchen Verunreinigungen enthielten.

Die Bestimmung geringer Mengen Mineralöl (unter 0,5 %) ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Bei pflanzlichen Speiseölen schwankt der Gehalt an Gesamt-Unverseifbarem, je nach Ölart und der verwendeten Analyse-methode, zwischen 0,1 und 1,5 %. Diese natürlichen Schwankungen sind derart, dass sich z. B. geringfügige Verunreinigungen mit Mineralöl kaum bemerkbar machen. Erst höhere Gehalte (über 1 %) geben auffallende Werte für das Unverseifbare.

Zur näheren Untersuchung des Unverseifbaren dient gewöhnlich die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, wobei die Kohlenwasserstoffe in der Hitze nicht löslich sind und sich in Form von «Öltropfen» abscheiden. Bei geringen Mineralölgehalten ist diese, mehr qualitative Methode, nicht sehr zuverlässig und zudem unhandlich, weil sehr grosse Ölmengen verseift und verarbeitet werden müssen. *Grossfeld*¹⁾ hat eine Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe (Kohlenwasserstoffzahl) in Ölen ausgearbeitet. Sie beruht auf dem Umstand, dass bei Gegenwart von Natrium-Palmitat, gelöst in 50%igem Alkohol, die Kohlenwasserstoffe leicht in Petroläther übergehen, während Cholesterin bzw. Phytosterin zum grössten Teil in der Seifenlösung bleiben. Die Petrolätherschicht wird hierauf abgetrennt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand, welcher zur Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen (KWSt) besteht, gewogen. Die Methode liefert nicht absolut richtige Werte. Sie hat den Nachteil, dass ausser den KWSt und geringeren Mengen Sterinen auch noch andere Verbindungen in die Petrolätherschicht übergehen. So enthält z. B. das Teesamenöl 0,3 % einer Verbindung $C_{20}H_{34}O$, von uns²⁾ Theasin genannt, die sich im Petroläther löst und daher KWSt vortäuscht.

*Grossfeld*³⁾ hat sich unter anderem ebenfalls mit der Bestimmung von Mineralöl in Speisefetten und Ölen beschäftigt. Die Methode ist hauptsächlich für grössere Mineralölgehalte bestimmt und führt nur unter Berücksichtigung verschiedener Korrekturen zu richtigen Werten.

Philippe ⁴⁾ hat zum Nachweis von Mineralöl im Teesamenöl zunächst nach einer von *Grossfeld* angegebenen Methode das sogenannte sterinarme Unverseifbare isoliert und darin die Jodzahl bestimmt. Bei unverfälschtem reinem Teesamenöl lag die Jodzahl relativ hoch, bei zirka 200. Öle, welche mit Mineralöl verunreinigt waren, zeigten neben erhöhtem Unverseifbarem stark herabgesetzte Jodzahlen. Diese elegante und empfindliche Methode setzt aber voraus, dass die Jodzahl des Unverseifbaren der zu prüfenden Speiseöle genau bekannt ist. Wie wir ⁵⁾ früher gezeigt haben, sind die Jodzahlen des Unverseifbaren von Ölen weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängig und zudem grossen Schwankungen unterworfen. Dadurch wird aber die genaue Bestimmung eines Mineralölzusatzes in einem beliebigen Speiseöl wiederum in Frage gestellt.

Wir haben in der erwähnten Arbeit gezeigt, dass es mittels chromatographischer Adsorptionsanalyse gelingt, die in Fetten und Ölen natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe (Squalen etc.) quantitativ von den übrigen Bestandteilen des Unverseifbaren zu trennen. Farbstoffe, Sterine, Wachsalkohole und andere sauerstoffhaltige Verbindungen werden an speziell aktiviertes Aluminiumoxyd adsorbiert, während die Kohlenwasserstoffe durchlaufen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, diese Methode auch zur Bestimmung kleiner Mengen Mineralöl in Speiseöl heranzuziehen.

1. Modellversuche zur chromatographischen Adsorptionsanalyse

Die Leistungsfähigkeit der chromatographischen Methode soll an 2 Beispielen veranschaulicht werden.

a) Trennung eines Gemisches von Cetylalkohol und Paraffin

Eine Mischung, bestehend aus 99,8 mg Cetylalkohol und 200,6 mg Paraffin wurde in 10 cm³ Benzol gelöst und durch eine Säule von 10 g aktiviertem Al₂O₃ filtriert (Durchmesser = 13 mm, Höhe zirka 10 cm). Die Säule wurde mit 50 cm³ Benzol nachgewaschen und das Filtrat (1. Fraktion 10 + 50 cm³) in einem gewogenen Kölbchen aufgefangen, das Benzol abdestilliert, der Rückstand getrocknet und gewogen. Zur Kontrolle wurde die Säule erneut mit weiteren 25 cm³ Benzol nachgewaschen und mit dem Filtrat (2. Fraktion) gleich verfahren wie oben. Wir fanden:

1. Fraktion (60 cm ³)	=	199,9 mg
2. Fraktion (25 cm ³)	=	1,1 mg
total	=	201,0 mg (theoretisch = 200,6 mg)

Die 2. Fraktion enthielt nur noch Spuren von Substanz. Nach dem Auswaschen des Chromatogramms mit 50—60 cm³ Benzol ist demnach das Paraffin praktisch quantitativ abgetrennt.

Der vom Al_2O_3 adsorbierte Cetylalkohol wurde durch Auswaschen des Chromatogramms mit Alkohol-Äther eluiert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Rückstand (95,7 mg) zeigte den gleichen Schmelzpunkt ($47,5^\circ$) und die gleiche Refraktionszahl (bei $50^\circ \text{C} = 23,0$) wie der zum Versuch verwendete reine Cetylalkohol. Über die Vollständigkeit der Trennung geben folgende Zahlen Aufschluss:

	Paraffin	Cetylalkohol
Einwaage	200,6 mg	99,8 mg
Nach chromatogr. Trennung gefunden	201,0 mg	95,7 mg
Fehler { in mg	+ 0,4 mg	— 4,1 mg
{ in ‰	+ 0,2 ‰	— 4 ‰

Paraffin lässt sich somit quantitativ von Cetylalkohol trennen. Beim Eluieren des Cetylalkohols sind geringe Verluste entstanden.

b) Trennung eines Gemisches von Cholesterin + Cetylalkohol + Paraffin

Eine Mischung, bestehend aus:

50,1 mg Cholesterin

33,8 mg Cetylalkohol und

100,4 mg Paraffin, wurde in 10 cm^3 Benzol gelöst, in der oben angegebenen Weise durch eine Säule von 10 g Al_2O_3 filtriert und mit Benzol nachgewaschen.

Im Durchlauf wurden gefunden:

1. Fraktion (60 cm^3) = 100,2 mg

2. Fraktion (30 cm^3) = 0,2 mg

total = 100,4 mg (theoretisch = 100,4 mg)

Auch in diesem Versuch wurde das Paraffin quantitativ abgetrennt. Auf die Trennung von Cholesterin und Cetylalkohol, die sich in verschiedenen Zonen des Chromatogramms befinden, wurde verzichtet, da es uns hauptsächlich um die quantitative Abtrennung der Kohlenwasserstoffe zu tun war.

2. Natürliche Kohlenwasserstoffgehalte von Speiseölen

Der Kohlenwasserstoffgehalt zahlreicher Öle und Fette ist bereits früher von uns (loc. cit.) ermittelt worden. Mit Ausnahme des Olivenöles sind die KWSt-Gehalte aller Speiseöle und -fette relativ niedrig, meistens unter 0,1 ‰. Beim Olivenöl und auch bei einigen anderen Ölen besteht die KWSt-Fraktion zur Hauptsache aus Squalen. Die Menge der gesättigten KWSt, berechnet aus Gesamt-KWSt-Gehalt minus dem Squalengehalt (SqZ) ist bei diesen Ölen und Fetten ebenfalls sehr niedrig (10—50 mg‰). Nur Traubenkernöl, Weizen-

Tabelle 1

	Sterinarmes Unverseif- bares mg ^{0/0}	Gesamt- Kohlen- wasser- stoffe (KWSt) mg ^{0/0}	Unge- sättigte KWSt = SqZ	Gesättigte KWSt (KWSt—SqZ) mg ^{0/0}
Olivenöl, algerisches vièrge	459	272	234	38
Olivenöl, französisches nat.	468	262	230	32
Olivenöl, italienisches C—P	482	322	269	53
Olivenöl, marokkanisches	452	286	244	42
Olivenöl, spanisches	684	518	424	94
Baumwollsamensöl	264	32	10	22
Erdnussöl	170	62	32	30
Haselnussöl	121	43	22	21
Leinöl	417	58	14	44
Mohnöl	181	40	8	32
Neuköl (Niggeröl)	271	36	9	27
Palmöl, ungebleicht	266	58	26	32
Palmöl, gebleicht	98	28	13	15
Paranussöl	395	207	155	52
Rapsöl	543	25	6	19
Sesamöl	676	40	10	30
Sesamöl	515	32	11	21
Sonnenblumenkernöl	200	34	12	22
Soyaöl	261	46	13	33
Teesamenöl	360	42	19	23
Teesamenöl	410	29	15	14
Traubenkernöl	551	169	17	152
Walnussöl	94	20	13	7
Weizenkeimöl	2020	141	16	125
Butter, eingesotten	133	15	11	4
Butter, eingesotten (ausländische)	115	13	7	6
Kokosnussfett	96	23	6	17
Rindsfett	47	14	8	6
Schweineschmalz	29	4	2	2

keimlingsöl und vereinzelte Olivenöle besitzen höhere Gehalte an gesättigten Kohlenwasserstoffen (bis 150 mg^{0/0}). Die betr. Zahlenwerte sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

In einem mineralöhlhaltigen Speiseöl muss daher der Gehalt an gesättigten KWSt höher ausfallen. Die Tatsache, dass ein Zusatz von 0,1 % Mineralöl zu einem Speiseöl dessen Gehalt an gesättigten KWSt um 100 Einheiten erhöht, zeigt, wie empfindlich die Methode ist.

3. Zusätze bekannter Mengen von Paraffin und Mineralöl zu Speiseöl

Um die Brauchbarkeit der Methode zu überprüfen und um festzustellen, ob die Kohlenwasserstoffe wirklich quantitativ erfasst werden, versetzten wir Speiseöle mit bekannten Mengen Paraffin oder Mineralöl. So z.B. wurden zu 25 g eines Speiseöles mit den unten angegebenen Gehaltszahlen 150 mg festes Paraffin zugesetzt, das Öl sodann nach der früher mitgeteilten Vorschrift zur Bestimmung der Squalenzahl verseift und das sterinarme Unverseifbare isoliert. Das Unverseifbare (nach zweimaliger Verseifung) wurde in 10 cm³ Benzol gelöst und durch eine Säule von 10 g aktiviertem Al₂O₃ filtriert (Höhe der Säule zirka 10 cm, Durchmesser = 13 mm). Die Säule wurde nun mit 50 cm³ Benzol nachgewaschen, das Filtrat aufgefangen, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand getrocknet und gewogen. Zur Kontrolle wurde die Säule nochmals mit weiteren 25 cm³ Benzol nachgewaschen. Dieses Filtrat enthielt nur noch Spuren gelöster Substanz (1 mg). Die Kohlenwasserstoffe sind demnach durch die ersten 50 cm³ Benzol praktisch vollständig aus der Säule herausgewaschen worden. Über die Ausbeute geben die Zahlen der Tabelle 2 Aufschluss. Die Gehaltszahlen des verwendeten Speiseöles (Teesamenöl) waren folgende:

Gesamtunverseifbares (nach <i>Böhmer</i>)	=	0,60	%
sterinarmes Unverseifbares	=	0,360	%
Kohlenwasserstoffe (KWSt)	=	41,6	mg ^{0/0}
Squalenzahl	=	18,6	
gesättigte Kohlenwasserstoffe	=	23,0	mg ^{0/0}

Tabelle 2

	Sterinarmes Unverseifbares mg	KWSt mg	Squalen mg
25 g Teesamenöl enthalten	90,0	10,4	4,7
Paraffin zugesetzt	150,0	150,0	—
Summe	240,0	160,4	4,7
gefunden	243,1	156,3	4,4
Fehler {	+ 3,1	— 4,1	
{ in mg			
{ in ‰	+ 1,3 ‰	— 2,5 ‰	

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den errechneten ist befriedigend. Der Versuch zeigt, dass eine quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe möglich ist.

Es wurden nun analoge Versuche durchgeführt mit Speiseölen, die mit Mengen von 0,1 bis 0,3 ‰ Mineralöl versetzt worden waren. Die Resultate, welche in der Tabelle 3 zusammengestellt sind, erschienen zunächst etwas unbefriedigend, fanden aber später ihre Aufklärung. Zu den Versuchen 1 und 2 wurde ein farbloses Vaselineöl benutzt, welches bei 100° flüchtige Anteile enthielt, wodurch bei der Bestimmung der Kohlenwasserstoffe ziemliche Verluste eingetreten waren. Erst bei der nachträglichen Prüfung des verwendeten Vaselineöles konnte diese Fehlerquelle aufgedeckt werden. Beim Erwärmen von 98 mg dieses Vaselineöles auf 100° während 30 Minuten verflüchtigten sich so 10,4 mg. Zur Isolierung der KWSt ist dreimaliges Abdestillieren grösserer Mengen Lösungsmittel und mehrfaches Trocknen der Rückstände erforderlich, wodurch natürlich erhebliche Verluste von flüchtigen KWSt eintreten können. Ob derartige flüchtige Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, kann in der Weise ermittelt werden, dass man das fragliche Öl in einer flachen Nickelschale einige Zeit auf dem Wasserbad belässt und nach gewissen Zeiten den Gewichtsverlust feststellt.

Tabelle 3

In 100 g reinem Öl	Versuch	Kohlen- wasser- stoffe mg	Squalen mg
KWSt = 28,6 Sq = 15,5	<i>Versuch 1</i>		
	50 g Teesamenöl A enthalten	14,3	7,8
	farbloses Vaselineöl zugesetzt	150,0	—
	Summe	164,3	7,8
	gefunden	135,4	7,9
	Verluste	28,9	0
KWSt = 28,6 Sq = 15,5	<i>Versuch 2</i>		
	100 g Teesamenöl A enthalten	28,6	15,5
	farbloses Vaselineöl zugesetzt	100,0	—
	Summe	128,6	15,5
	gefunden	100,0	15,4
	Verluste	28,6	0,1
KWSt = 41,6 Sq = 18,6	<i>Versuch 3</i>		
	50 g Teesamenöl B enthalten	20,8	9,3
	Maschinenschmieröl zugesetzt	146,0	—
	Summe	166,8	9,3
	gefunden	164,2	16,3
	Verluste	— 2,6	korrigiert = 9,5

Im Versuch 3 wurde ein Teesamenöl mit einem schwerflüchtigen Maschinenschmieröl versetzt. Der Gehalt an KWSt wurde hier richtig gefunden; dagegen war die SqZ des verunreinigten Öles merklich erhöht, weil das Maschinenschmieröl ungesättigte Verbindungen enthielt. Die Jodzahl, unter gleichen Bedingungen bestimmt wie die Squalenzahl, ergab $JZ = 17,5$. Zieht man die vom Mineralöl vorgetäuschte Squalenmenge ab, so erhält man wieder den richtigen Squalengehalt des Speiseöles in 50 g Öl = $16,3 - 6,8 = 9,5$ mg Squalen. Dieser Fehler kann übrigens in der Praxis vernachlässigt werden, denn eine geringe scheinbare Erhöhung des Squalengehaltes fällt bei der Berechnung des Mineralöles nicht merklich ins Gewicht. Diese Versuche zeigen, dass es durch Bestimmung des Kohlenwasserstoff- und des Squalengehaltes möglich ist, geringe Mengen von Mineralöl (bis 0,1 %) in Speiseölen zu erfassen.

4. Öle des Handels

Wir haben auch verschiedene Teesamenöle des Handels nach unserer Methode untersucht. Zwei Offertmuster von chinesischem Teesamenöl wiesen hierbei folgende Zahlen auf:

	Muster A	Muster B
sterinarmes Unverseifbares	6,53 ‰	3,57 ‰
Kohlenwasserstoffe	6188 mg ^{0/0}	3262 mg ^{0/0}
Squalenzahl	21	20
gesättigte Kohlenwasserstoffe	6167 mg ^{0/0}	3242 mg ^{0/0}

Reines Teesamenöl weist nur einen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen von zirka 20 mg^{0/0} auf. Die beiden Ölmuster sind demnach ziemlich stark mit Mineralöl verunreinigt worden.

Der Mineralölgehalt beträgt nach obigem Befunde beim

$$\begin{aligned} \text{Muster A} & (6167 - 20) \text{ mg}^0/0 = 6,15 \text{ ‰} \\ \text{Muster B} & (3242 - 20) \text{ mg}^0/0 = 3,22 \text{ ‰} \end{aligned}$$

5. Methodik (Prinzip und Auswertung der Zahlen)

Man verfährt genau nach der früher mitgeteilten Vorschrift⁵⁾ zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe und der Squalenzahl.

1. Es werden 25, oder bei geringeren Verunreinigungen besser 50 g Öl verseift und das sterinarme Unverseifbare bestimmt. Kennt man die Art des Öles, so kann schon aus diesem Wert auf Reinheit oder evtl. Beimengung von Mineralöl geschlossen werden. Beträgt das sterinarme Unverseifbare mehr als 1 ‰, so ist der Verdacht, dass das betr. Öl fremde KWSt enthält, gerechtfertigt.
2. Zur genauen Bestimmung der KWSt wird das sterinarme Unverseifbare (nach zweimaliger Verseifung) in Benzol gelöst und durch eine Säule von Al₂O₃ filtriert und die Säule mit Benzol nachgewaschen. Im Filtrat werden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die KWSt durch Wägung ermittelt. Werte über 200 mg^{0/0} deuten entweder auf Anwesenheit von Olivenöl oder aber auf Zusatz von Mineralöl hin.
3. Man bestimmt nun den Halogenverbrauch der Kohlenwasserstoff-Fraktion (Methode *Hanus*) und berechnet daraus den Squalengehalt. Die Differenz: Gesamtkohlenwasserstoffgehalt minus Squalengehalt gibt die gesättigten KWSt. Dieser Wert liegt bei den meisten Speiseölen unter 50 mg^{0/0}. Nur einige Olivenöle, Traubenkernöl und Weizenkeimlingsöl weisen höhere Zahlen, bis 150 mg^{0/0} auf.

Ein Mineralölgehalt schon von 0,1 ‰ an kann demnach mit Sicherheit nachgewiesen werden. Grössere Mengen Mineralöl können auf $\pm 0,1 \text{ ‰}$ genau bestimmt werden.

Zusammenfassung

1. Die Bestimmung eines Mineralölgehaltes in Speiseölen erfolgt nach einer früher mitgeteilten Arbeitsweise, deren Prinzip oben angegeben ist, mittels chromatographischer Adsorptionsanalyse des sogenannten sterinarmen Unverseifbaren.
2. Der natürliche Kohlenwasserstoffgehalt der meisten Speiseöle ist relativ niedrig und besteht zu einem gewissen Teil aus Squalen (siehe Tabelle 1). Reine Speiseöle enthalten nur 10 bis 35 mg⁰/₀ gesättigte KWSt.
3. In Speiseölen machen sich selbst geringe Mineralölgehalte von 0,1 % an durch eine starke Erhöhung des Gehaltes an gesättigten KWSt bemerkbar.
4. In Modellversuchen, bei welchen Speiseöle mit bekannten Mengen Paraffin oder Mineralöl versetzt worden waren, wurden die zugesetzten Mengen quantitativ wiedergefunden.

Résumé

- 1⁰ On effectue le dosage de la teneur en huile minérale des huiles comestibles selon un mode opératoire communiqué précédemment, dont le principe est donné ci-dessus et qui consiste dans l'adsorption chromatographique de l'insaponifiable pauvre en stérines.
- 2⁰ La teneur naturelle de la plupart des huiles comestibles en hydrocarbures est relativement faible et consiste partiellement en squalène (voir tableau 1). Les huiles comestibles pures contiennent seulement 10 à 35 mg⁰/₀ d'hydrocarbures saturés.
- 3⁰ Même de faibles teneurs en huile minérale — de l'ordre de 0,1 % — dans les huiles comestibles se fait sentir par une forte augmentation de la teneur en hydrocarbures saturés.
- 4⁰ Nous avons retrouvé quantitativement des quantités connues de paraffine ou d'huile minérale ajoutées à des huiles comestibles.

Literatur

- 1) J. Grossfeld, Z.U.L. **78**, 273 (1939).
- 2) H. Hadorn und Rob. Jungkunz, diese Mitt. **39**, 259 (1948).
- 3) J. Grossfeld, Z.U.L. **72**, 422 (1936).
- 4) E. Philippe, Jahresbericht des thurgauischen kantonalen Laboratoriums pro 1947, Seite 10.
- 5) H. Hadorn und Rob. Jungkunz, diese Mitt. **40**, 61 (1949).