

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 45 (1954)

Heft: 5

Artikel: Antioxydantien in Fetten und Ölen. Dritter Teil, Einfache Nachweismethoden für Antioxydantien

Autor: Wenger, F.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984034>

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: 27.01.2026

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

Literatur

- Chirgwin: Oil and Soap **22**, 254 (1945).
Fore Moore und Bickford: J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 73 (1951).
Freyer: Oil and Soap **12**, 139 (1935), zit. Oil and Soap **19**, 137 (1942).
Hubata: Oil and Soap **18**, 37 (1941).
Kilgore und Wheeler: Oil and Soap **12**, 178 (1935).
King, Roschen und Irwin: Oil and Soap **10**, 105 (1933).
Mehlenbacher: Oil and Soap **19**, 137 (1942).
Moore und Bickford: J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 1 (1952).
Nagy, Beadle und Kraybill: Oil and Soap **22**, 123 (1945).
Purr: Fette und Seifen **55**, 239 (1953).
Report of the Committee on Analysis of Commercial, Fats and Oils: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 336 (1945).
Riemenschneider, Turer und Speck: Oil and Soap **20**, 169 (1943).
Stebnitz und Sommer: Oil and Soap **12**, 201 (1935).
Wenger: Anal. chim. acta **11**, 229 (1954).
Wheeler: Oil and Soap **9**, 89 (1932).
Wurziger und Lindemann: Fette und Seifen **55**, 190 (1953).

Antioxydantien in Fetten und Ölen

Dritter Teil

Einfache Nachweismethoden für Antioxydantien

Von F. Wenger

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Rasche Nachweismethoden für Antioxydantien (AO) besitzen einige Bedeutung, da heute noch für alle Lebensmittel ein Verbot ihres Zusatzes besteht. Auch bei der voraussichtlich partiellen Zulassung dieser Stoffe dürften immer nur einzelne AO für bestimmte Produkte bewilligt werden, für andere aber verboten bleiben. Für die Lebensmittelkontrolle ist es deshalb erstrebenswert:

1. eine möglichst einfache, wenig spezifische Reaktion zu besitzen, die auf zahlreiche AO anspricht,
2. spezifische Reaktionen auf einzelne AO oder Gruppen von AO zu kennen, die eine Unterscheidung derselben gestatten.

Einfache Nachweise für AO sind wenig bekannt. Die qualitative Prüfung nach Mahon und Chapman (1951) — das Verfahren ist in einer später erscheinenden Mitteilung diskutiert — wird vielfach als zu kompliziert befunden und raschere, aber weniger zuverlässige Verfahren bevorzugt. So verwenden Wurziger und Lindemann (1953) die Silbernitratreaktion (Keller [1952]) als Vorprobe hinsichtlich der Anwesenheit von AO. Die Silbernitratprobe nach Keller — 2 g

Fett werden mit 5 ml 1%iger Silbernitratlösung aufgekocht — ist für die Beurteilung von rohem und gereinigtem Schweineschmalz vorgeschlagen worden. Bei Rohschmalz färben sich dabei die Bindegewebsfasern braun-schwarz, das Schmalz an sich wird grau. AO reduzieren das Silbernitrat ebenfalls und verursachen eine Braunfärbung.

Aus der Publikation von *Wurziger* und *Lindemann* lassen sich auch die Anforderungen ableiten, die an einen Schnelltest auf AO zu stellen sind. Die Autoren schreiben: «Bei der Vielzahl von AO und der dadurch gegebenen grossen Kombinationsmöglichkeit ist die Prüfung auf einzelne Verbindungen nicht immer möglich, da die Untersuchungen der Schmalzpartien auf Einfuhrfähigkeit im allgemeinen vordringlich und in einer möglichst kurzen Zeit durchgeführt werden sollen.»

Im folgenden sind drei Reaktionen beschrieben, mit denen, bei guter Spezifität, die Mehrzahl häufig benutzter AO erfassbar ist. Ihre Ausführung ist bei grösserer Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit ebenso schnell wie bei der Silbernitratreaktion.

Besonders einfach, für Fette und Öle und die in diesem Abschnitt beschriebenen Prüfungen einheitlich, ist die Trennung der AO von der Hauptmenge des Fettes gestaltet worden. Fett oder Öl werden in einem Reagenzglas unter Erhitzen in absolutem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Fett ab, während die Hauptmenge der AO im Alkohol bleibt. Die Reaktionen erfolgen in diesem heterogenen System ohne Abtrennung des Fettes.

1. Nachweis verschiedener Antioxydantien mit Eisenrhodanid

Karrer (1938) versuchte Tocopherole mit Eisen(III)chlorid zu titrieren und fand, dass die Oxydation unvollständig verläuft. Werden aber die entstehenden Fe³⁺-Ionen durch Komplexbildner wie o-Phenanthrolin und α , α' -Dipyridyl abgefangen, so erhöht sich nach der Nernstschen Formel das Oxydationspotential, die Reaktion verläuft dann vollständig. In dieser Anordnung wurde von *Emmerie* und *Engel* (1938) die photometrische Bestimmung von Tocopherol mit α , α' -Dipyridyl vorgeschlagen. Die Methode ist seither oft zur Bestimmung von reduzierenden Substanzen, inklusive AO, verwendet worden.

Die Anwendung des *Emmerie-Engel*-Reagens ist in unserer Versuchsdurchführung zufolge der Reaktion mit den meistens vorhandenen Tocopherolen, auf die hier nicht geprüft werden soll, nicht möglich. Es sei aber erwähnt, dass sich eine allgemeine Prüfung auf AO mit dem *Emmerie-Engel*-Reagens im tocopherolfreien Auszug (72 % Alkohol nach *Mahon* und *Chapman* [1951]) gut durchführen lässt. Durch Zusatz eines Komplexbildners mit der Fe³⁺-Stufe — es wurde Weinsäure verwendet — lässt sich das Oxydationsvermögen so einregulieren, dass Tocopherol nicht, wohl aber einzelne AO oxydiert werden.

Weit bessere Resultate liessen sich mit einer Anordnung erzielen, bei der zur Begrenzung der Fe^{III}-Konzentration und als Indikator der Eisenrhodanidkomplex herangezogen wurde. Die Fe^{III}-Konzentration und das Milieu sind so gewählt, dass mit Tocopherolen keine Reaktion erfolgt. AO reagieren mit einer solchen Lösung rasch. Die Farbe wechselt dabei von rot nach farblos. Bei Gallaten und Guajakharz tritt intermediär blau auf. Die rasche Entfärbung des Eisenrhodanids ist einerseits auf die Bildung starker Komplexe der Fe^{III}-Stufe mit den AO (Blaufärbung bei Gallaten und Guajakharz), andererseits auf die Bildung schwerlöslicher Verbindungen mit dem Fe^{II} (z.B. Nordihydroguajaretsäure [NDGA]) zurückzuführen.

Reagenzien:

Absoluter Alkohol.

Indikatorlösung: 1 Teil 0,2 % Eisen(III)-chloridlösung und 1 Teil Ammoniumrhodanid n/10 mit 2 Teilen Wasser verdünnen.

Arbeitsvorschrift: Ca. 1 g Fett oder Öl in 2 ml Alkohol in einem Reagensglas über der Flamme lösen. Nach dem Abkühlen unter dem Wasserhahn wird die Indikatorlösung aus einer Bürette bis zu bleibender Rotfärbung zugegeben.

Anwendungsbereich: Die Verwendung der Indikatorlösung wurde speziell in tocopherolreichen Ölen überprüft. — Tabelle 1 orientiert über diese Versuche.

Tabelle 1
Reaktion verschiedener Öle mit der Indikatorlösung

Öl	Gesamt-tocopherol %	Reaktion
Weizenkeimöl	0,5 6)	positiv
Sojaöl	0,168 7)	negativ
Baumwollsamenöl	0,085 7)	negativ
Erdnussöl	0,034 7)	negativ

Einzig Weizenkeimöl, das einen sehr hohen Gehalt an Tocopherol aufweist, reagiert mit dem Indikator. Ausser den oben aufgeführten Ölen zeigen auch Sesam- und Olivenöl, sowie Tier- und Pflanzenfette keine Reaktion.

Von den gebräuchlichen AO werden sämtliche Gallate, Nordihydroguajaretsäure (NDGA) und Guajakharz erfasst. Thiodipropionsäure und Butylhydroxyanisol reagieren nicht.

Empfindlichkeit des Nachweises: Die Rotfärbung, die bei reinen Fetten und Ölen durch einen Reagenszusatz von 1/10 ml hervorgerufen wird, bleibt stundenlang bestehen. Ein AO-Gehalt von 0,01 % entfärbt im Mittel nach 2—3 Minuten ca. 2 ml Reagens. AO in Mengen von 0,05 % und weniger sind noch sehr gut erkennbar. Die Reaktion gestattet ferner, die Größenordnung eines Zusatzes abzuschätzen.

2. Spezielle Prüfungsverfahren auf Butylhydroxyanisol (BHA) und Gallate

a) Prüfung auf Butylhydroxyanisol

Hirsch (1903) hat als erster die Darstellung von Indophenol aus Chlordinon-chlorimid und Phenol beschrieben. Die Reaktion ist von *Gibbs* (1927) mit der Absicht untersucht worden, die Indophenolbildung als Reagens auf Phenol zu benutzen. Er fand, dass das 2,6-dihalogensubstituierte Chinonchlorimid (substituiert mit Chlor oder Brom) mit Phenolen die farbintensivsten und allgemein auch die stabilsten Indophenole bildet. Weiter hat *Gibbs* die pH-Abhängigkeit der Farbstoffbildung abgeklärt und einige Regeln für die der Reaktion zugänglichen Phenole angegeben. Zur quantitativen Phenolbestimmung wird das Indophenol bei pH 9,4 (Boraxpuffer) gebildet und spektralphotometrisch die Extinktion bei 610 m μ gemessen.

Lundberg (1950) benutzte die Indophenolreaktion zur Bestimmung von NDGA. *Mahon* und *Chapman* (1951) prüften die gebräuchlichen AO mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid und fanden unter bestimmten Versuchsbedingungen die Bildung des blauen Indophenols für BHA spezifisch. Bei der Bestimmung von NDGA nach *Lundberg* wird die Lösung gepuffert, bevor Zusatz von 2,6-Dichlorchinonchlorimid erfolgt. Die Bildung des roten Farbstoffes bleibt dagegen aus, wenn der Puffer zuletzt zugesetzt wird (*Mahon* und *Chapman* [1951]).

Zur qualitativen Prüfung auf BHA nach *Mahon* und *Chapman* (1951) wird ein 72%iger alkoholischer Auszug aus Fett-Petrolätherlösung mit festem 2,6-Dichlorchinonchlorimid und Boraxpuffer (pH 9,4) versetzt.

Die nachfolgende Arbeitsvorschrift vereinfacht in erster Linie die Extraktion des BHA aus dem Fett.

Reagenzien:

Absoluter Alkohol.

2,6-Dichlorchinonchlorimid 0,002 % in 75 % Alkohol.

Boraxpuffer, 2 % wässrige Lösung von Natriumtetraborat.

Arbeitsvorschrift: 0,5—1 g Fett oder Öl werden im Reagensglas über der Flamme in 2 ml absolutem Alkohol bis zur homogenen Lösung erhitzt. Abkühlen. Zufügen von 12 ml Dichlorchinonchlorimidlösung. Nach gutem Durchmischen werden 2 ml Boraxpuffer zugegeben. Die Reihenfolge der Zusätze muss unbedingt beachtet werden (*Mahon* und *Chapman* [1951]).

Die Intensität der blauen Indophenolfarbe erreicht nach ungefähr 10 Minuten das Maximum und bleibt dann stundenlang bestehen.

Empfindlichkeit: Ein BHA-Gehalt von 0,001 % ist deutlich erkennbar.

Störungen: Guajakharz gibt ebenfalls eine Blaufärbung. Guajakharz ist mit Eisen(III)chlorid leicht nachweisbar (*Mahon* und *Chapman* [1951]); es entsteht dabei eine Blaufärbung, die rasch verblasst. Sind viel NDGA und Gal-

late zugegen, so nimmt die reine blaue Farbe der BHA-Reaktion einen graulichen Ton an. Die Nachweisempfindlichkeit, bzw. die Spezifität der Reaktion, ist dann etwas geringer.

BHA in einer Konzentration von 0,002 % ist neben je gleichviel NDGA und Propylgallat (PG) erkennbar; ebenso können 0,003 % BHA bei einer 20fachen Überdosierung an NDGA (0,06 %) erkannt werden. Beim Auftreten einer schmutzig-grauen Störfarbe ist auf NDGA und Gallate zu prüfen.

b) Prüfung auf Gallate

Für die Prüfung auf Propylgallat sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden (*Mahon* und *Chapman* [1951], Kreisschreiben Nr. 29 des EGA vom 3. 9. 48, *Kahan* [1952]).

Zum Nachweis — im alkoholischen Auszug aus Fett oder Öl oder ihrer Petrolätherlösung — dienten hierbei alkalische Reagenzien wie Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd und Ammoniak.

In der im folgenden beschriebenen Arbeitsmethode wird konzentriertes Ammoniak als Reagens benutzt. Die charakteristische Rosafärbung bildet sich mit allen Gallaten, wobei die Farbintensität ein Maximum durchläuft und nach ca. 15—20 Minuten verschwindet.

Reagenzien:

Konzentriertes Ammoniak.

Absoluter Alkohol.

Arbeitsvorschrift: Ca. 1 g Fett oder Öl werden im Reagensglas in 2 ml Alkohol bis zur homogenen Lösung erhitzt. Abkühlen. Nach Zugabe von 0,5—1 ml Ammoniak und Schütteln tritt bei Anwesenheit von Gallaten Rosafärbung auf. Bei Ölen kann ohne Alkoholzusatz direkt mit konzentriertem Ammoniak geprüft werden.

Empfindlichkeit: Ein Gallatgehalt von 0,001 % ist nachweisbar, besonders gut bei direkter Prüfung mit konzentriertem Ammoniak in Ölen.

3. Identifikationsmöglichkeiten für Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajaretsäure und Gallate bei Kombination der Prüfungen 1 und 2

Durch Kombination der drei beschriebenen Schnellteste lässt sich eine weitgehende Identifikation der hauptsächlich verwendeten AO erzielen (Tab. 2).

Neben Gallaten kann NDGA nicht identifiziert werden. Bei positivem Ausfall der Reaktion mit konzentriertem Ammoniak muss speziell noch auf NDGA geprüft werden. Dieser Nachweis lässt sich elegant mit einer Tüpfelreaktion auf Aluminiumoxyd führen (*Wenger* [1954]).

Tabelle 2

AO	Reaktion mit konz. NH ₃	Reaktion auf BHA	Eisenrhodanid-test
BHA	—	+	—
BHA, NDGA	—	+	+
BHA, Gallate	+	+	+
NDGA	—	—	+
NDGA, Gallate	+	—	+
Gallate	+	—	+
BHA, NDGA, Gallate	+	+	+

Zusammenfassung

Es werden drei Reaktionen beschrieben, die bei einfacher und rascher Ausführung, den Nachweis und die Identifikation der hauptsächlich verwendeten Antioxydantien gestatten:

1. Reaktion verschiedener Antioxydantien mit Eisenrhodanid,
2. Reaktion auf Butylhydroxyanisol mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid,
3. Reaktion auf Gallate mit Ammoniak.

Résumé

Description de trois réactions simples et d'exécution rapide pour la mise en évidence et l'identification des principaux anti-oxydants utilisés, à savoir:

1. réaction de divers anti-oxydants avec le sulfocyanure de fer,
2. réaction du butyl-hydroxyanisol avec la 2,6-dichloro-quinone-chlorimide,
3. réaction des gallates avec l'ammoniaque.

Summary

Description of three simple and easy reactions for the detection and identification of the most important antioxidants.

Literatur

- Baxter: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **19**, 909 (1947).
 Emmerie und Engel: R. **57**, 1351 (1938).
 Gibbs: J. Biol. Chem. **72**, 649 (1927).
 Hirsch: Ber. chem. Ges. 1880, xii (1903).
 Kahan: J. Assoc. of Offic. Agricult. Chem. **35**, 186 (1952).
 Karrer, Escher, Fritzsche, Keller, Ringier und Salomon: Helv. **21**, 939 (1938).
 Karrer, Keller: Helv. **21**, 1161 (1938).
 Keller: Fleischwirtschaft 174 (1952).
 Kreisschreiben Nr. 29 des EGA vom 3. 9. 1948.
 Lundberg: zit. in Oléagineux **5**, 164 (1950); Privatmitt. zit. Anal. Chem. **23**, 1120 (1951).
 Mahon und Chapman: Anal. Chem. **23**, 1116 (1951).
 Mahon und Chapman: Anal. Chem. **23**, 1120 (1951).
 Wenger: Mitt. erscheint demnächst.
 Wurziger und Lindemann: Fette und Seifen **55**, 190 (1953).