Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 49 (1958)

Heft: 1

Artikel: Untersuchungen an synthetischem Olivenöl. 1. Vorläufige Mitteilung

aus dem kantonalen Laboratorium Zürich

Autor: Staub, M. / Widmer, Rose

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982525

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.12.2025

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

Untersuchungen an synthetischem Olivenöl

I. Vorläufige Mitteilung aus dem kantonalen Laboratorium Zürich

Von M. Staub und Rose Widmer

Veranlassung zu diesen Untersuchungen gab eine Arbeit von *Doro* und *Sadini* ¹) über regeneriertes und esterifiziertes Olivenöl. Wir prüften die analytischen Möglichkeiten, esterifiziertes, d.h. synthetisches Olivenöl als solches zu identifizieren, wobei wir zum Vergleich selbst hergestellte Olivenöle benutzten.

1. Untersuchungsmaterial

Die authentischen Oele wurden aus italienischen Oliven auf folgende Weise hergestellt:

Die Oliven wurden in der Handpresse ohne Quetschung der Kerne ausgepresst. Die Oelschicht wurde von der wässerigen Phase abgetrennt, zentrifugiert und im Eisschrank aufbewahrt. Für die Untersuchung wurde nur das zuerst, mit leichter Pressung gewonnene Oel verwendet.

Bei der Aufarbeitung französischer Oliven wurden vor dem Pressen die Kerne entfernt. Weitere Aufarbeitung wie oben.

Synthetische Oele: Durch Vermittlung eines hiesigen Chemikers erhielten wir synthetisches Olivenöl aus Italien, sowie aus Olivenöl gewonnenes Glycerin und die entsprechenden Fettsäuren (Oel I).

Der Kantonschemiker von Lugano stellte uns ein synthetisches Oel zu, das wie folgt bezeichnet war: Olio esterificato da oleïne di olio d'oliva lampante (Oel II).

2. Arbeitshypothese

Natürliches Olivenöl wird in der Pflanze aus Kohlenhydraten gebildet. Synthetisches Olivenöl wird aber durch direkte Veresterung von Glycerin und Fettsäuren gewonnen. Somit können folgende möglichen Unterschiede zwischen echtem und synthetischem Oel diskutiert werden:

- 1. Unterschiede in den Begleitstoffen
- 2. Unterschiede im Aufbau der Triglyceride
- 3. Verschiebungen von Doppelbindungen bei der künstlichen Veresterung.

3. Untersuchungsergebnisse

Zunächst wurden die hauptsächlichsten Kennzahlen des echten, italienischen und des synthetischen Olivenöls bestimmt, die in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst sind.

| | Italienisches Olivenöl authentisch | Synthetisches Oel I |
|---|---|--|
| Fluoreszenz unter Quarzlampe Viscosität nach Höppler bei 20 ⁰ Thermozahl Löslichkeit in Aether, Petroläther, Benzin, Benzol, Chloroform, Te- trachlorkohlenstoff, Trichlor- | bläulich 70,0 C.P. Literaturangabe: 44 | stärker bläulich 86,6 C.P. 43 |
| äthylen (1 ml Oel + 0,15 ml Lösungsmittel) Löslichkeit in 95% igem Aethyl- alkohol (0,5 g Oel in 55 ml Al- | sehr leicht löslich | sehr leicht löslich |
| kohol bei 50—55 ⁰ gelöst) | beim Abkühlen lang- sames Ausfallen; bei 290 Trübung | keine völlige Lösung schon bei 40 ⁰ Trü- bung |
| Polarisation Künstliche Färbung Zirkularchromatographie der Fettsäuren Valentazahl (Lösungstemperatur | praktisch 0 nicht nachweisbar bei beiden Oelen identisch 550 (Französisches | praktisch 0 nicht nachweisbar |
| in Eisessig) | authentisches Oel = 720) | 81—820 |
| Verseifungszahl Jodzahl Reichert-Meissl-Zahl | 190,2 87,1 0,4 | 190,7 81,1 0,6 |
| Polenske-Zahl Schmelzpunkt der Fettsäuren | 0,5 23,50 | 0,5 27,5°; erstarrt bedeu- tend rascher |
| Jodzahl der Fettsäuren Unverseifbares Unverseifbares mit Essigsäure- anhydrid gekocht | 69,4 1,2 % löslich; fällt beim Er- kalten ölig aus | 85,0 1,5 % löslich; fällt als Kri- stallblei aus |
| Squalenzahl Schmelzpunkt der unter Luftab- | 446 | 322 |
| schluss dargestellten Fettsäuren Trennung der Fettsäuren nach Twitchell: Gehalt an festen | 23—23,50 | 26,80 |
| Fettsäuren Schmelzpunkt der festen Fett- | 7,6 % | 11,7 % |
| säuren | 52,70 | 53,80 |
| Siedepunkt der flüssigen Fettsäu- ren im Vacuum (in N2-Atmo- sphäre) Jodzahl der flüssigen Fettsäuren | 225—228 ⁰ 16 mm | 222—225 ⁰ 15 mm |
| (innere Jodzahl) Flüssige Fettsäuren mit HNO2 in Elaidinsäure übergeführt; Schmelzpunkt der festgeworde- | 102,7 | 100,5 |
| nen Fettsäure | 440 | 440 |

Die Refraktion von authentischem und synthetischem Oel lag für beide innerhalb der in der Literatur angegebenen Schwankungen, z.B.

```
authentisches Oel n_{D^{40}} = 1,4618 synthetisches Oel n_{D^{40}} = 1,4628
```

Für kaltgepresstes Oel gibt die Literatur $n_{D^{40}} = 1,4605 - 1,4635$.

Diskussion der Ergebnisse

Die Unterschiede in der Viscosität, der Löslichkeit in Aethylalkohol und der Valentazahl könnten vermuten lassen, dass bei der Veresterung zu synthetischem Oel die entstehenden Glyceride verschieden sind. Leider liess sich diese Frage nicht abklären, weil auch bei tiefen Temperaturen eine fraktionierte Kristallisation der Glyceride nicht möglich war.

Auf Grund der Schmelzpunktsdifferenz der Fettsäuren, der Unterschiede im Gehalt an festen Fettsäuren nach Twitchell und der Schmelzpunktsdifferenz der unter Luftabschluss dargestellten Fettsäuren vermuten wir eine Isomerisierung der Oelsäure beim Verestern. Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei der Prüfung der Leazahl (siehe weiter unten).

Auffällig ist der Unterschied in der Squalenzahl. Dass das synthetische Oel überhaupt Squalen enthält, beruht vermutlich auf dem Umstand, dass Squalen bei 275° (15 mm) siedet, während die Fettsäuren des Olivenöls etwas niedriger sieden. Es ist anzunehmen, dass bei der Destillation der Olivenölfettsäuren zwecks Reinigung auch etwas Squalen mitdestillieren kann.

Das Verhalten der Leazahl beim Belichten mit Infrarot

Nicht nur bei der Fetthärtung treten Verschiebungen der Doppelbindungen der Oelsäure auf (*Viollier* und *Iselin* ²)), sondern auch bei der Peroxydbildung wurden Isomerisierungen beobachtet. Es lag deshalb nahe, die Peroxydbildung etwas näher zu untersuchen.

Ein Vorversuch gab folgendes Ergebnis:

```
Leazahl des authentischen Olivenöls = 38,0
Nach 1stündiger Infrarotbestrahlung = 50,0
Leazahl des synthetischen Olivenöls = 2,1
Nach 1stündiger Infrarotbestrahlung = 2,8
```

Für die genauere Untersuchung verwendeten wir ein authentisches Oel aus italienischen Oliven, das im Dunkeln im Eisschrank aufbewahrt worden war und eine verhältnismässig niedrige Leazahl aufwies.

Tabelle 2

| | Leazahl nach Bestrahlung | Dauer |
|--|-----------------------------|----------------------|
| Authentisches Olivenöl aus italienischen | 8.5 | 1 Stunde |
| Oliven: Leazahl = 5,5 | | 2 Stunder |
| | 11,0 | |
| | 17,0 | 3 Stunder |
| | 26,0 | 4 Stunder |
| | | |
| Bestrahlung nach jeder Stunde unter- brochen; Oel jeweils im Eisschrank aufbewahrt | 13,5 | 1+1 Stunde |
| | 16,0 | 1+1+1 Stunde |
| | 23.0 | 1+1+1+1 Stunde |
| | 19.0* | 2 Stunden + 1 Stunde |
| | 26,0 | 3 Stunden + 1 Stunde |

Tabelle 3

| | Leazahl | Dauer |
|--|---|---|
| Synthetisches Olivenöl mit Leazahl 1,7 | 1,75 3,5 3,5 3,5 3,5 3,4 | 1 Stunde 2 Stunden 3 Stunden 4 Stunden 3 Stunden + 1 Stunde |

NB. Die Bestrahlung erfolgte in weissen Porzellanschalen mit einer 250-Watt-Philips-Infrarotglühlampe in 35 cm Distanz.

Zum Vergleich wurde authentisches, aus französischen Oliven selbst gepresstes Oel untersucht:

Ursprüngliche Leazahl = 5,3. Nach 1stündiger Belichtung mit Infrarot stieg die Leazahl auf 12,5.

Olio esterificato vom kantonalen Laboratorium Lugano:

| Ursprüngliche Leazahl | | 2,35 |
|--|---|------|
| Nach 1stündiger Belichtung mit Infrarot | = | 2,4 |
| Leazahl von Olivenöl aus dem Handel | = | 5,5 |
| Nach 1stündiger Bestrahlung mit Infrarot | = | 18,2 |

Ergebnis: Beide synthetischen Oele zeigen bei Infrarotbestrahlung eine sehr geringe Zunahme der Leazahl. Die authentischen Oele, ebenso ein Olivenöl aus dem Handel zeigen eine in der Grössenordnung ähnliche, starke Zunahme der Leazahl. Dieser Befund spricht für eine Isomerisierung der Oelsäure bei der künstlichen Veresterung. Auch die Absorptionskurven im UV zeigen starke Unterschiede, sind aber nach eingehenden Versuchen von Dr. H. Forster, Zürich,

vorsichtig zu bewerten, da je nach Alter und Art der Reinigung eines Oeles mit Verlagerungen der Absorptionsmaxima zu rechnen ist.

Es sei noch beigefügt, dass bei der Zirkularchromatographie der aus natürlichen und synthetischen Olivenölen dargestellten Fettsäuren keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

Zusammenfassung

Bei der Gegenüberstellung zahlreicher Kennzahlen von authentischem und synthetischem, sog. esterifiziertem Olivenöl zeigte sich als vorläufiges Ergebnis, dass beim Verestern vermutlich ähnliche Glyceride entstehen, hingegen Isomerisierungen der Oelsäure auftreten. Diese Annahme wird durch Beobachtungen bei der Peroxydbildung gestützt. Das weitere Studium des Veresterungsvorganges soll zeigen, ob Geschwindigkeitsunterschiede in der Peroxydbildung die Unterscheidung zwischen synthetischem und echtem Olivenöl ermöglichen.

Résumé

On a comparé de nombreux indices d'huiles d'olive authentiques avec ceux donnés par des huiles d'olive synthétiques (estérifiées) et constaté que les glycérides formés par l'estérification semblent être les mêmes que ceux rencontrés dans l'huile d'olive naturelle. Par contre, une isomérisation de l'acide oléique a lieu au cours de l'estérification, ce que montre la mesure de la vitesse de formation des peroxydes. Un examen ultérieur montrera si l'on peut se servir de la vitesse différente de formation des peroxydes pour distinguer une huile synthétique d'une huile naturelle.

Summary

Comparative examination of natural and synthetic olive oils. The glycerides found in the synthetic product seem to be similar to those encountered in the natural one. However, isomerization of oleic acid takes place, as shown by the determination of the speed of formation of peroxydes; it seems possible that the latter determination offers a possibility of distinguishing a synthetic olive oil from a natural one.

Literatur

- 1) B. Doro und U. Sadini, Boll. labort. chim. provinciali 7, 93 (1956).
- 2) Viollier und Iselin, diese Mitt. 29, 1 (1938).