**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 53 (1962)

Heft: 1

**Artikel:** Vergleichende Untersuchungen über ätherische Oelbestimmung in

Gewürzen

Autor: Hadorn, H.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-982550

#### 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: 21.10.2025** 

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

# Vergleichende Untersuchungen über ätherische Oelbestimmung in Gewürzen

Gemeinschaftsarbeit ausgeführt von nachstehenden Laboratorien:

Pharmakognostische Abteilung des Pharmazeutischen Institutes der ETH, Zürich Kantonales Laboratorium Basel Kantonales Laboratorium Lugano Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

Berichterstatter: H. Hadorn (Laboratorium VSK, Basel)

Von der Eidg. Lebensmittelbuch-Kommission (Präsident: Herr Prof. Högl), welche die 5. Auflage des Lebensmittelbuches vorbereitet, wurde die 10. Sub-kommission beauftragt, das Kapitel «Gewürze» neu zu bearbeiten.

Anläßlich der Sitzung vom 10. März 1961 kam die Kommission zur Ansicht, daß von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele für das Lebensmittelbuch eigentlich nur 2 Methoden vorgeschlagen werden können und daher nochmals überprüft werden sollten. Es handelt sich dabei um die Methode von Professor Flück 1 der Ph. Helv. V Suppl. III, welche eine modifizerte Clevengersche 2 Destillationsmethode darstellt, und die Diffusionsmethode von Hadorn, Jungkunz und Biefer 3, die auf der Bichromatoxydation der ätherischen Oele beruht.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile und sind empirisch, wie übrigens alle Methoden zur Bestimmung der ätherischen Oele. Die Resultate lassen sich daher nicht ohne weiteres miteinander vergleichen.

Ueber die bereits bekannten Vor- und Nachteile der Methoden orientiert die Tabelle 1.

Um Erfahrungen mit den beiden vorgeschlagenen Methoden zu sammeln und die Versuchsstreuungen vergleichen zu können, wurde von der Subkommission beschlossen, vergleichende Untersuchungen in 4 Laboratorien durchzuführen.

# Untersuchungsmaterial

Am 23. April 1961 wurden vom VSK in gut verschlossenen Flaschen an alle beteiligten Laboratorien folgende Gewürzproben verschickt:

- 1. Schwarzer Pfeffer (Piper nigrum), Durchschnittsmuster aus einer handelsüblichen Mahlung.
- 2. Gewürznelken (Cariophyllae), Durchschnittsmuster aus einer handelsüblichen Mahlung.

Tabelle 1
Gegenüberstellung der Destillationsmethode und der Diffusionsmethode

	Destillationsmethode Ph. Helv. V Suppl. III	Diffusionsmethode Hadorn
Einwaage	ziemlich große Einwaage, viel Substanzverbrauch (2—50 g)	geringe Einwaage, wenig Substanzverbrauch (20—100 mg)
Durchschnitts- muster	Das Analysenresultat ent- spricht bei gleichem Zerkleine- rungsgrad meistens einem guten Durchschnittsmuster.	Die Analysenwerte ent- sprechen nur bei feiner Mah- lung und guter Vermischung einem Durchschnittsmuster.
Anforderungen an den Ana- lytiker	Die Methode ist einfach und liefert auch in der Hand von Ungeübten brauchbare Resultate.	Es muß peinlich sauber gear- beitet werden, die Methode erfordert eine gewisse Ein- arbeitung.
Einfluß der Apparatur	Die Resultate sind abhängig von den Dimensionen der Apparatur. Im Kühlersystem können die ätherischen Oele teilweise verharzen.	Resultate wenig abhängig von der Apparatur.
Beurteilung der Resultate	Die Methode gibt die Summe aller wasserdampfflüchtigen lipophilen Stoffe. Außer äthe- rischen Ölen werden beispiels- weise auch freie Fettsäuren erfaßt. Die Methode gibt mei- stens bedeutend höhere Werte als die Diffusionsmethode.	Die Methode erfaßt nur leicht flüchtige Stoffe (ätherische Oele). Sie liefert meistens niedrigere Werte als die De- stillationsmethode.

#### Methodisches

Die Gewürzproben sollten möglichst bald nach dem Eintreffen in die Laboratorien untersucht werden. Betreffend Apparaturen und Arbeitsvorschriften wurde auf die Literatur verwiesen. Lediglich für die Methode Flück wurden folgende Präzisierungen gegeben.

Schwarzer Pfeffer: Einwaage 10 g.

Ablesung nach erschöpfender Destillation.

Gewürznelken: Einwaage 2 g

Einwaage 2 g. Destillationszeit 2 Stunden.

### Diskussion der Resultate

Die in den 4 Laboratorien, meistens von mehreren Analytikern gefundenen Einzelwerte sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Hieraus wurden die Mittelwerte und die Versuchsstreuung (Standard-Abweichung) berechnet.

Tabelle 2 Gehalt an ätherischen Oelen von schwarzem Pfeffer

	Pharmazeutisches Labor ETH 1 Analytiker	Kantonales Labor Basel 3 Analytiker	Kantonales Labor Lugano 1 Analytiker	Labor VSK 2 Analytiker	Durchschnitt aus allen Laboratorien
1. Diffusionsmethode Hadorn					
Einzelwerte Gew.0/0	1,80 2,11 1,85 1,92 2,06	1,72 1,70 1,65 1,79 1,62 1,60 1,58 1,60 1,46	1,63 1,91 1,98 1,75 1,94 2,04	1,58 1,75 1,58 1,63 1,76 1,59 1,71 1,77 1,69 1,79 1,92 1,61 1,73	
Anzahl Bestimmungen N	5	9	6	13	33
Mittelwert x	1,95	1,64	1,875	1,69	1,75
Standard-Abweichung s	± 0,13	± 0,095	± 0,15	± 0,08	± 0,16
Relative Standard-					
Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 6,6 °/0	± 5,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 8,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 4,75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$\pm 9,0  ^{0}/_{0}$
2. Destillationsmethode Flück					
Einzelwerte Vol./100 g	2,55 2,52 2,59 2,48 2,59	2,30 2,40 2,20 2,20	2,4 2,5 2,5 2,4 2,4 2,5	2,50 2,50 2,45	
Anzahl Bestimmungen N	5	4	6	3	18
Mittelwert x	2,55	2,275	2,45	2,48	2,44
Standard-Abweichung s	± 0,046	± 0,096	± 0,055	± 0,03	$\pm$ 0,115
Relative Standard-					
Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 1,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$\pm 4.2^{-0/0}$	$\pm 2,2^{0/0}$	± 1,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$\pm$ 4,7 $^{0}/_{0}$

Tabelle 3 Gehalt von ätherischen Oelen von Nelken

	Pharmazeutisches Labor ETH 1 Analytiker	Kantonales Labor Basel 3 Analytiker	Kantonales Labor Lugano 1 Analytiker	Labor VSK 2 Analytiker	Durchschnitt aus allen Laboratorien
1. Diffusionsmethode Hadorn					
Einzelwerte Gew.º/o	14,8 17,5 17,2 17,3 15,8	15,6 15,7 16,1 15,5 15,7 15,8 15,8 17,2	14,8 15,7 15,8 16,8 14,6 15,4 15,6 16,3	15,2 15,6 16,1 15,1 15,0 15,3 16,1 16,0 15,7 16,1 16,2 15,9 15,7	
Anzahl Bestimmungen N	5	8	8	13	34
Mittelwert x	16,5	15,9	15,6	15,6	15,8
Standard-Abweichung s	± 1,18	± 0,55	± 0,72	± 0,45	$\pm$ 1,07
Rrelative Standard-					
Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 7,2 °/ <sub>0</sub>	± 3,5 °/°	± 4,6 %	± 2,9 °/ <sub>0</sub>	± 6,8 °/
2. Destillationsmethode Flück					
Einzelwerte Vol./100 g	14,5 15,0 15,1	15,0 14,8 14,5	15,5 15,8 15,8 15,5 15,8 16,0	14,0 15,0 15,0 14,7 16,0 15,7	
Anzahl Bestimmungen N	3	3	6	6	18
Mittelwert x	14,9	14,8	15,7	15,1	15,2
Standard-Abweichung s Relative Standard-	± 0,32	± 0,25	± 0,195	± 0,71	± 0,96
Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 2,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	± 1,7 %	± 1,2 °/0	± 4,7 º/o	± 6,3 °/
	77.35				

Nach der Diffusionsmethode Hadorn wurden beim Pfeffer relativ große Streuungen beobachtet. Innerhalb einer größeren Serie von Parallelbestimmungen im gleichen Laboratorium (5 bis 13 Bestimmungen) befinden sich meistens 1 bis 2 Resultate, die aus noch unabgeklärten Gründen auffallend stark vom Mittelwert abweichen. Die Wiederholbarkeit dieser Methode, d.h. die relative Standard-Abweichung der Resultate eines Analytikers beträgt auf Grund obiger Versuche etwa 5 bis 8 % Die Reproduzierbarkeit der Methode, d.h. die relative Standard-Abweichung berechnet aus sämtlichen Einzelwerten aus allen 4 Laboratorien, beträgt beim Pfeffer ± 9,0 %. Die Streuung ist recht hoch. Bei einzelnen Sorten Pfeffer werden bekanntlich nach allen Methoden ziemlich stark schwankende Werte gefunden, wofür man eigentlich noch keine Erklärung hat.

Bei den Gewürznelken wurden fast durchwegs besser übereinstimmende Werte gefunden. Die Wiederholbarkeit, d.h. die relative Standard-Abweichung der Werte eines einzelnen Laboratoriums oder Analytikers beträgt  $\pm$  2,9 bis  $\pm$  7,2 %. Die Reproduzierbarkeit, d.h. die relative Standard-Abweichung aus

sämtlichen Werten der 4 Laboratorien beträgt ± 6,8 %.

Nach der Destillationsmethode Flück wurden im allgemeinen höhere Werte, aber weniger große Streuungen erhalten als nach der Diffusionsmethode. Die Reproduzierbarkeit, d.h. die relative Standard-Abweichung berechnet aus sämtlichen Resultaten der 4 Laboratorien beträgt beim schwarzen Pfeffer ± 4,7 % und bei den Gewürznelken ± 6,3 %. Die bessere Uebereinstimmung ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Destillationsmethode auch in den Händen von Ungeübten recht gute Resultate liefert, während bei der Diffusionsmethode eine gewisse Einarbeitung und Uebung erforderlich ist, um gut übereinstimmende Resultate zu erhalten. Dies belegen die nach der Diffusionsmethode gefundenen Einzelwerte für die Gewürznelken aus dem Labor VSK, wo diese Methode seit einigen Jahren immer wieder benutzt wird. Die relative Standard-Abweichung der im VSK-Laboratorium erhaltenen Werte beträgt bei Gewürznelken ± 2,9 %, was für eine ätherische Oelbestimmung als gut bezeichnet werden darf.

# Ueber Erfahrungen mit der Diffusionsmethode im Labor VSK

Die Diffusionsmethode wird im VSK-Labor seit mehr als 7 Jahren für rou-

tinemäßige Gewürzuntersuchungen verwendet.

In der nachstehenden Tabelle 4 sind die im Laufe der Jahre von 5 Analytikern an zahlreichen Gewürzproben gefundenen Resultate zusammengestellt. Dieses statistische Zahlenmaterial gibt zunächst einen Ueberblick über die Gehalte an ätherischen Oelen von handelsüblichen Gewürzen. Aus den Doppelund Mehrfachbestimmungen läßt sich die Versuchsstreuung (relative Standard-Abweichung) wie folgt berechnen:

Für jede Gewürzprobe wurde vorerst aus den verschiedenen Einzelbestimmungen (2 bis 9 Analysen) der Mittelwert berechnet. Dieser Mittelwert wurde

Tabelle 4

Aetherischer Oelgehalt von Gewürzen nach der Diffusionsmethode (USK-Labor)

(Einzelresultate und relative Standard-Abweichung)

Probe Nr.	Gewürz	Datum der Analyse	Einzelresultate	Anzahl Proben m	Anzahl Bestim- mungen n	Relative Standard- Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	A STATE OF THE STATE OF					Production of the
1	Pfeffer schwarz	1954	2,51 2,40 2,45			
2	» »	8. 6. 54	1,53 1,58			1 1 N
2 3	» »	24. 9.54	1,68 1,68		A NOTE OF	
4	» »	25. 10. 54	1,59 1,57			
5	» »	28. 2.57	2,13 2,08			
6	» »	3. 1.61	1,70 1,72	6	13	$\pm 1,67^{-0/6}$
	7					
1	Pfeffer weiß	19. 3. 54	0,71 0,73			
2 3	» »	19. 3. 54	1,63 1,69			to Aug A
3	» »	6. 5. 54	3,27 3,41			1 T Y
4 5	» » »	2. 9.54	1,39 1,36		- T	
6	» »	2. 9. 54 2. 9. 54	1,56 1,68			
7	» » »	7. 9. 54	2,47 2,38 0,77 0,76			
8	» »	7. 9.54	0,74 0,76		A description of	
9	» »	12. 10. 54	1,65 1,58			
10	» »	25. 4.58	0,37 0,40		19 A 14	
11	» »	30. 4.58	1,61 1,66			
12	» »	30. 4.58	0,86 0,93		A Comment	-
13	» »	30. 4.58	0,56 0,51			
14	» »	28. 9.59	0,65 0,66			
15	» »	12. 11. 59	1,85 1,92			
16	» »	14. 11. 60	1,26 1,29			
17	» »,	23. 3.61	1,44 1,39			
18 19	» »	18. 4.61	0,93 0,93			
20	» » » »	18. 4.61 18. 4.61	0,98 0,99 0,84 0,85			
21	» » » »	13. 6.61	1,36 1,32 1,28	1		
22	» »	6. 7. 61	1,09 0,99			
23	» »	6. 7. 61	1,17 1,16			
24	» / »	4. 8. 61	1,03 1,08	24	49	± 3,28 °/
, in	L X					
1	Muskatnüsse	1954	3,18 2,95 2,96			
0		10 4 61	3,12 3,22 2,89			
2 3 4 5 6	»	18. 4.61 18. 4.61	3,85 3,87		P. Ash	
4	» »	18. 4.61	3,80 3,76 3,34 3,30			
5	» »	18. 4.61	3,58 3,46			
6	»	13. 6.61	5,75 5,69			
7	»	11. 10. 61	5,75 5,74	7	18	± 3,18 °/
191 <b>-</b> 117		11. 10. 01	3,13 3,11		10	- 5,16

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Gewürz	Datum der Analyse	Einzelresultate	Anzahl Proben m	Anzahl Bestim- mungen n	Relative Standard- Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		- 1		1	The same of the sa	
1	Nelken	1954	19,4 18,7 19,1			
	and the second		17,7 18,9 18,6			
			18,9			
2 3	»	9. 8. 61	18,3 18,4			
3	»	1. 3. 62	16,0 16,2	3	1.1	$\pm 2,48^{-0/0}$
1	Zimt	1954	2,64 2,98 2,86			
	211111	1001	2,74 2,71 2,58	1		
			2,71 2,68 2,73			
2	»	20. 2. 57	3,18 2,91			
2 3	»	13. 4. 61	2,56 2,54			
4	» »	15. 5. 61	2,50 2,61	4	15	± 4,39 %
				(		
. 1	Zitronenschalen	1954	2,86 2,75 2,74			
1	Zittonenschafen	1934	2,73 2,71 2,74	1	6	± 2,76 °/0
1.			2,13 2,11 2,14	1	0	- 4,70 70
in the second		the large size		1 .7 .8		

gleich 100 gesetzt und dann die relative Standard-Abweichung der Einzelwerte in % berechnet. Die relative Standard-Abweichung für sämtliche Proben einer Gewürzsorte (z.B. Pfeffer) läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$s^{0/0} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^{2}}{n - m}}$$

(x-x̄) = prozentuale Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert

m = Anzahl Gewürzproben

n = Analysen

Tabelle 5

Zusammenstellung der nach der Diffusionsmethode berechneten StandardAbweichungen für verschiedene Gewürze (USK-Labor)

Gewürz	Anzahl Proben m	Anzahl Bestimmungen n	Relative Standard-Abweichung s <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
7 y			
Pfeffer schwarz	6	13-	$\pm 1.67^{-0/0}$
Pfeffer weiß	24	49	$\pm 3,28^{-0/0}$
Muskatnüsse	7	18	$\pm 3.18^{-0/0}$
Nelken	3	11	$\pm 2.48^{-0/0}$
Zimt	4	15	$\pm 4.39^{-0/0}$
Zitronenschalen	1	6	$\pm 2,76^{-0}/_{0}$

Eine Zusammenstellung der Werte der relativen Standard-Abweichungen für die verschiedenen Gewürze findet man in Tabelle 5. Die relative Standard-Abweichung beträgt je nach Gewürzart 1,7 bis 4,4 %. Die Streuung dieser im Laufe mehrerer Jahre erhaltenen Werte ist demnach wesentlich geringer, als dies bei den vergleichenden Untersuchungen in den 4 Laboratorien der Fall war.

Für die Praxis ergibt sich, daß man nach der Diffusionsmethode grundsätzlich Doppelbestimmungen ausführen soll, um einigermaßen zuverlässige Werte zu erhalten. Wenn die erhaltenen Werte nicht mehr als 5 % voneinander abweichen, darf der Mittelwert gebildet und als recht gesichertes Resultat angenommen werden. Werden wesentlich größere Differenzen zwischen Doppelbestimmungen erhalten, so muß das Resultat durch weitere Bestimmungen gesichert werden.

## Zusammenfassung

1. In 4 Laboratorien wurden vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen von schwarzem Pfeffer und Gewürznelken nach 2 Methoden ausgeführt.

2. Aus den nach der Diffusionsmethode Hadorn und den nach der Destillationsmethode Flück gefundenen Resultaten wurden Mittelwerte, Wiederholbarkeit und

Reproduzierbarkeit (relative Standard-Abweichung) berechnet.

3. Es werden zahlreiche im Laufe von 6 Jahren im VSK-Labor gesammelte Analysen von verschiedenen Gewürzproben mitgeteilt und daraus die relative Standard-Abweichung berechnet. Bei diesen Analysen aus einem Labor war die Versuchsstreuung wesentlich geringer als bei den vergleichenden Untersuchungen in 4 Laboratorien.

### Résumé

Examen comparatif du dosage des huiles essentielles dans le poivre noir et les clous de girofle par la méthode de *Hadorn* (diffusion) et par celle de *Flück* (distillation); ces dosages ont été faits dans 4 laboratoires. Les valeurs moyennes et la déviation standard relative (fidélité) de ces deux méthodes ont été calculées. Pour la méthode basée sur la diffusion, on a constaté, que les valeurs obtenues dans le laboratoire de la S.C.S.C. présentaient une dispersion sensiblement plus faible que celle observée dans les 3 autres laboratoires.

## Summary

Comparative determination of the essential oils in black pepper and cloves by two methods (*Hadorn's:* diffusion; *Flück's:* distillation) in 4 laboratories and calculation of the mean values and of the standard deviation.

### Literatur

1) Methode der Ph. Helv. V Suppl. III 1. Serie 1. 2. 1958; vgl. auch H. Flück, R. Hegnauer und F. Hoffmann, Festschrift P. Casparis (1949).

J. F. Clevenger, Journ. Assoc. Official Agr. Chem. 17, 70, 371 (1934); 18, 611 (1935)

Methods of Analysis AOAC 9. Aufl. 406 (1960).

3) H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer, diese Mitt. 45, 217 (1954).