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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 63 (1972)

Heft: 4

Artikel: Neuere Methoden der Analytik von Tocopherolen : (eine Literaturrecherche)

Autor: Uebersax, P. / Bovay, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982803

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: 26.12.2025

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

(2). Gas chromatographic analysis of the extract can be performed on a 5 ft × $^1/_8$ inch column with a packing of Chromosorb W, impregnated with 10 % Carbowax 1540. At a column temperature of 110 ° C with a carrier gas flow of 30 ml nitrogen per minute, EGMA is sharply separated from the cocoa aroma compounds which are present as co-extractives. When using a flame ionisation detector the minimum detectable amount is approximately 50 nanograms. The retention time of EGMA is 4,5 times that of ethylene chlorohydrin. The latter compound is eluted in approximately three minutes.

Literature

1. *Wesley F., Rourke B.* and *Darbishire O.:* J. Food Science **30**, 1037(1965).
2. *Heuser S. G.* and *Scudamore K. A.:* J. Sci. Fd. Agric., **20**, 566 (1969).
3. *Heuser S. G.* and *Scudamore K. A.:* Pestic. Sci., **1**, 244 (1970).
4. *G. Schlögel:* Das Verhalten von Aethylenoxid bei der Begasung von Kakaopulver, Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Frankfurt, 1971.

Neuere Methoden der Analytik von Tocopherolen (Eine Literaturrecherche)

P. Uebersax

Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie Liebefeld-Bern

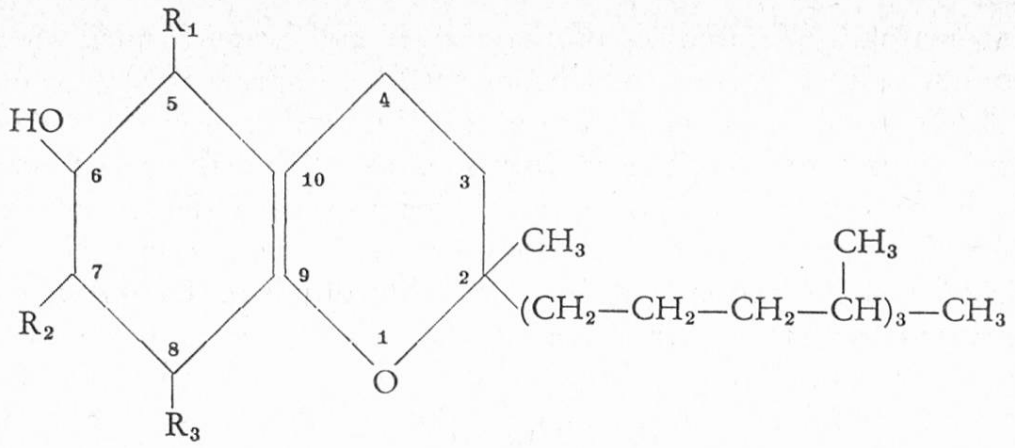
(Direktor: *E. Bovay)*

1. Einleitung

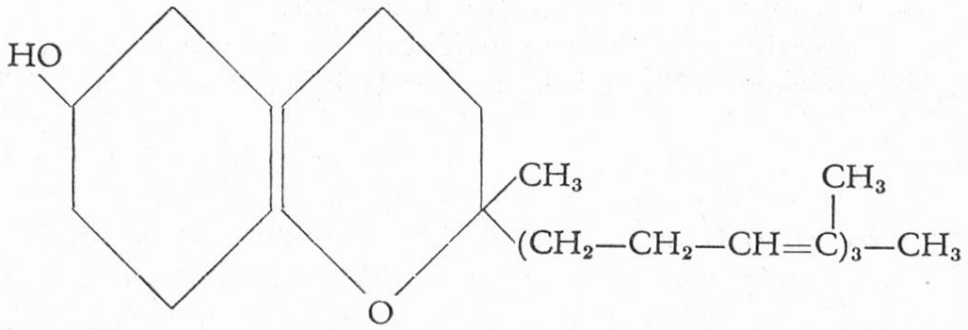
Das ständige Anwachsen der Literatur über das Vitamin E zeugt von seiner zunehmenden Bedeutung, sei es als Vitamin selbst oder als Antioxydans in der Ernährung von Mensch und Tier. Die vorliegende Literaturzusammenstellung ist keineswegs vollständig, obschon nur über die Analytik berichtet werden soll und Arbeiten vor 1966 nicht berücksichtigt wurden. Gegenstand einer weiteren Arbeit wird es sein, eine konzentrierte Uebersicht über die Rolle des Vitamins E in der Tierernährung zu geben.

2. Zur Chemie des Vitamins E

In der Natur wurden bis heute (1971) 8 verschiedene Tocopherole gefunden, die in der Folge der Kürze wegen mit den Vulgärausdrücken bezeichnet werden. Sie leiten sich ab entweder vom Tocol = 2-Methyl-2-phythyl-chroman-6-ol:



oder vom Tocotrienol = 2-Methyl-2-farnesyl-chroman-6-ol

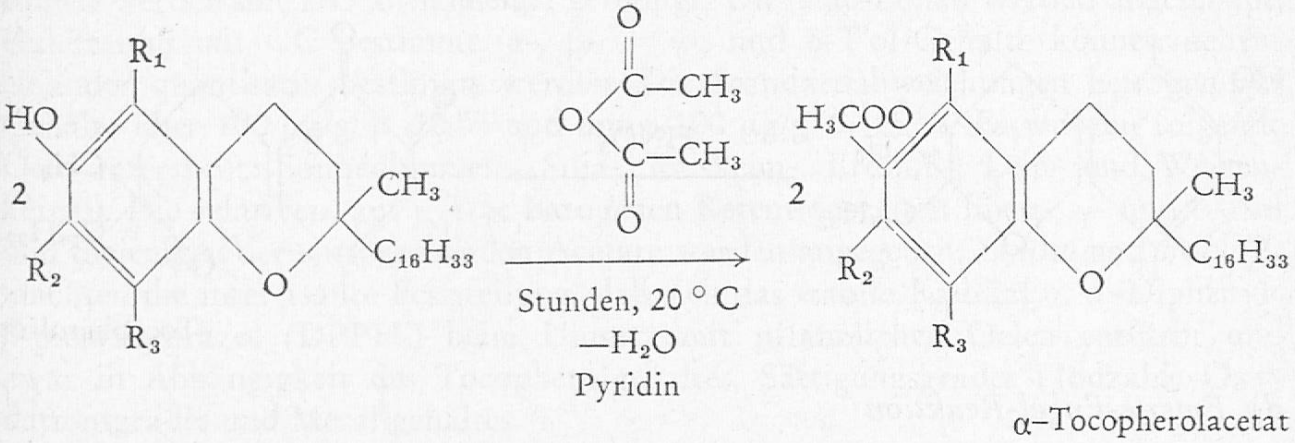


Uebliche Bezeichnung	IUPAG-Vorschlag	R_1	R_2	R_3
α-Tocopherol	5,7,8-Trimethyltocol	CH_3	CH_3	CH_3
β-Tocopherol	5,8-Dimethyltocol	CH_3	H	CH_3
γ-Tocopherol	7,8-Dimethyltocol	H	CH_3	CH_3
ζ_2-Tocopherol	5,7-Dimethyltocol	CH_3	CH_3	H
δ-Tocopherol	8-Methyltocol	H	H	CH_3
η-Tocopherol	7-Methyltocol	H	CH_3	H
ζ_1-Tocopherol	5,7,8-Trimethyltocotrienol	CH_3	CH_3	CH_3
ε-Tocopherol	5,8-Dimethyltocotrienol	CH_3	H	CH_3
	5-Methyltocol (synthetisch)	CH_3	H	H
Tocol		H	H	H

Alle Tocopherole besitzen reduzierende Eigenschaften die praktisch ausgenutzt werden können beim Einsatz als Antioxidantien oder in der Analytik. Da sie auch sonst ein sehr ähnliches chemisches Verhalten zeigen, können sie kolorimetrisch als Gesamttocopherol bestimmt werden. Die freien Tocopherole sind äußerst labil gegen Sauerstoff, UV-Einwirkung und Schwermetallionen. Verantwortlich für ihre hohe Oxidationsempfindlichkeit ist hauptsächlich die OH-Gruppe am Ring. Sehr stabil dagegen sind die entsprechenden Essigsäure — oder Bernsteinsäureester, die heute technisch angewendeten Tocopherolacetate, bzw. die weniger gebräuchlichen Tocopherolsuccinate.

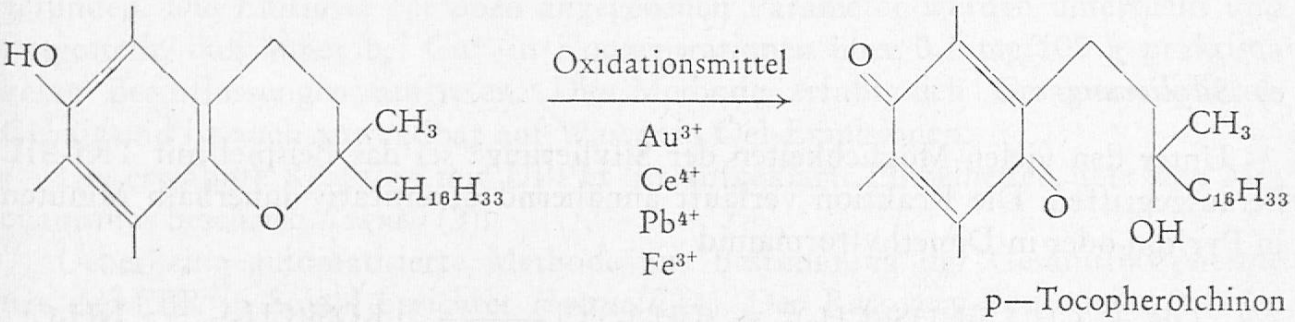
Die wichtigsten, im vierten Abschnitt vorkommenden Reaktionen seien zuvor kurz zusammengefaßt:

a) Acetylierung



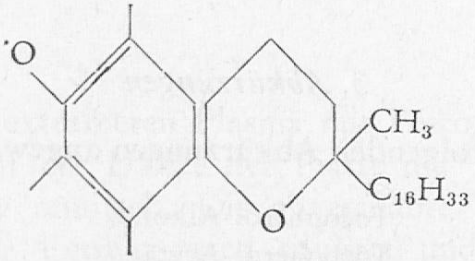
α–Tocopherolacetat

b) Chinonbildung

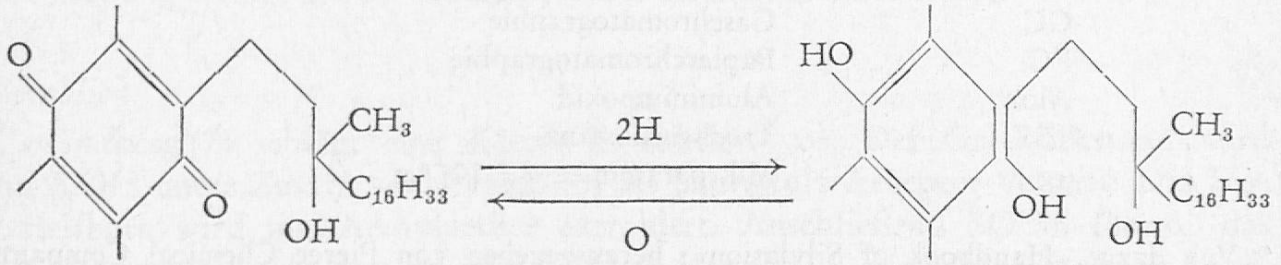


p—Tocopherolchinon

Diese Reaktion verläuft nach einem Radikalmechanismus unter intermediärer Bildung des Tocopherolsemichinon-Radikals



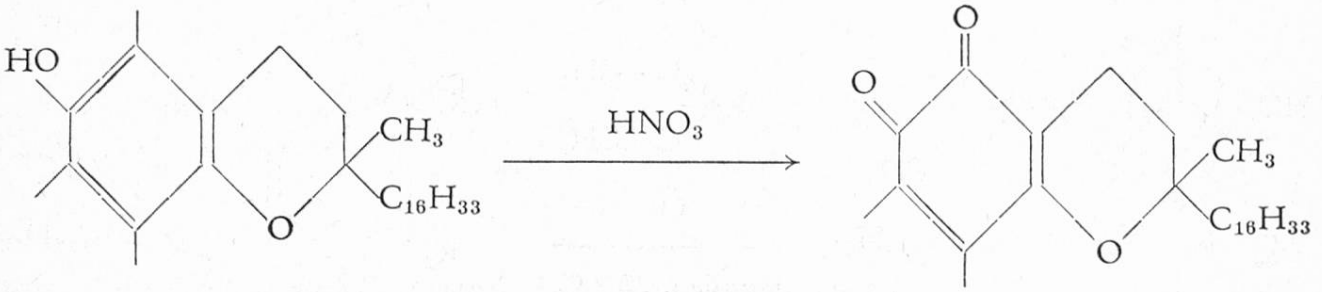
wobei das p-Tocopherolchinon mit dem p-Tocopherolhydrochinon ein Redoxsystem bildet:



Tocopherolhydrochinon

c) Tocopherolrot

Bei der Reaktion mit stärkeren Oxidationsmitteln bildet sich ein rotes Chroman- 5,6-chinon.



Tocopherolrot

d) Emerie-Engel-Reaktion

Das gemäß Reaktion b) eingesetzte Fe^{3+} wird durch Tocopherole zu Fe^{2+} reduziert, das mit α-α'-Dipyridyl einen intensiv roten Komplex bildet.

e) Silylierung

Unter den vielen Möglichkeiten der Silylierung* sei das Beispiel mit TRI-SIL herausgegriffen. Die Reaktion verläuft annähernd quantitativ innerhalb Minuten in Pyridin oder in Dimethylformamid

$$3\ R{-}OH + (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow 3\ ROSi(CH_3)_3 + NH_4Cl$$

Tocopherol	Hexamethyldisilazan	Trimethylchlorosilan	Tocopherol-TMS-Aether

3. *Abkürzungen*

Nachstehend seien die folgenden Abkürzungen angewendet:

T'ol	Tocopherol-Alkohol
T'ac	Tocopherol-Acetat
EER	Emerie-Engel-Reaktion
DC	Dünnschichtchromatographie
SC	Säulenchromatographie
GC	Gaschromatographie
PC	Papierchromatographie
Alox	Aluminiumoxid
TS	Trockensubstanz
μg	Mikrogramm $= \gamma = 10^{-6}$ g

* Vgl. dazu: «Handbook of Silylation»; herausgegeben von Pierce Chemical Company, Rockford, Ill., USA (1970).

4. *Analytik*

Pflanzenöle

Wachs (1) überführt die freien Tocopherole in ihre Acetylderivate mit Essigsäureanhydrid. Anschließend Gelchromatographie. Die T'ac enthaltenden Fraktionen werden mit DC an Kieselgel gereinigt. Die T'ac-Zonen werden abgeschabt, eluiert und mit GC bestimmt. α-, β- + γ-, und δ-T'ol-Gehalte können nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Die Standardabweichungen betragen für Gehalte über 100 µg/g ± 10 % und unter 100 µg/g ± 15 %. Es wurden folgende Oele untersucht: Sonnenblumen-, Soja-, Reiskeim-, Erdnuß-, Lein- und Weizenkeimöl. Die relativen, auf α-T'ac bezogenen Retentionszeiten für α-, γ- und δ-T'ol und diejenigen der entsprechenden Acetate werden angegeben. *Linow* und *Pohl* (2) machten die interessante Feststellung, daß sich das stabile Radikal α, α'-Diphenyl-β-picrylhydrazol (DPPH·) beim Umsatz mit pflanzlichen Oelen entfärbt und zwar in Abhängigkeit des Tocopherolgehaltes, Sättigungsgrades (Jodzahl) Oxydationsgrades und Metallgehaltes.

Vegetabile Oele werden mit Aethylacetat verdünnt und das Gemisch nach Reaktion mit DPPH· kolorimetriert. Im Recovery-Test werden 95,3 % wiedergefunden. Die Einflüsse der oben angegebenen Parameter werden untersucht und festgestellt, daß außer bei Cu^{2+} in Konzentrationen über 0,1 mg/100 g praktisch keine Beeinflussungen auftreten. Die Methode erfaßt den Gesamttocopherol-Gehalt und ist auch anwendbar auf Wasser in Oel-Emulsionen.

Die erwähnte Reaktion mit DPPH· ist aufgeklärt. Einzelheiten über den Mechanismus beschrieb *Boguth* (3).

Ueber eine automatisierte Methode zur Bestimmung der Gesamttocopherole mit der EER in Sojaöl berichtet *Honnold* (4). Der Recovery-Test ergibt 95,1 %.

Ein interessantes aber recht kompliziertes Verfahren entwickelte *Piorr* (5). Anschließend an eine Kaltextraktion mit Methanol-Hexan bestimmt er α-, β- + γ- und δ-T'ol quantitativ mittels einer reprographischen Methode.

Human-Plasma

Lehmann und *Slover* (6) extrahieren Plasma mit Petrolaether. Der Extrakt wird mit DC gereinigt und auf der Hälfte der Platte die Tocopherolzone mit Phosphormolybdänsäure-Spray ermittelt. Die abgeschabte Tocopherolzone wird mit Methanol extrahiert. Der Extrakt wird silyliert und die Trimethylsilylaether mit GC bestimmt. Die Standardabweichungen für α-T'ol werden mit 4,2 %, diejenigen für γ-T'ol mit 5,6 % angegeben bei Gehalten von 5,1—13,8 µg/g Plasma. Die Eichung erfolgt mit 5,7-Dimethyltocol als internem Standard.

Cerealien

Lindberg (7) schlägt eine Aceton-Extraktion vor. Der Oel-Rückstand wird mit KOH unter Zusatz von Pyrogallol als Sauerstoff-Acceptor verseift. Das Unverseifbare wird mit Aethylaether extrahiert. Anschließend SC an Florex, das mit Silicagel überschichtet ist. Dann DC an Kieselgel G mit Chloroform als Lauf-

mittel. Abschaben der Tocopherolzonen und Messung mit EER. Zur Isomerentrennung wird eine Bio-Sil-A-Platte vorgeschlagen. Im Recovery-Test werden über 83 % wiedergefunden.

Milch

Low und *Dunkley* (8) geben ein sehr leistungsfähiges Verfahren (24 Analysen pro Mann und Tag) an. Ein Milch-Aethanol-Salzsäuregemisch wird mit n-Hexan extrahiert und die Lipide gravimetrisch bestimmt. Ein Teil des Hexan-Extraktes wird an Alox chromatographiert. Carotinoide und T'ole werden dann mit verschiedenen Lösungsmittelkombinationen eluiert. Kolorimetrische Messung nach Farbreaktion mit Eisenchlorid und Bathophenanthrolin in phosphorsaurer Lösung. Die Bestimmung erfaßt die freien α-, γ- und δ-T'ole. Die Standardabweichung beträgt 3,7 µg/g Lipid.

Verfälschungen von Mischprodukten durch Ersatz des Milchfettes durch vegetabile Oele oder Fette stellte *Keeny* (9) fest. Nach *Babcock* mit Essigsäure/Schwefelsäure wird das Fett isoliert und in Benzol mit der Bathophenanthrolin-Methode kolorimetriert. Es werden keine chromatographischen Reinigungsoperationen vorgenommen. Bereits Zusätze von 2—3 % eines vegetabilen Fettes oder Oeles sollen nachweisbar sein. Von diesem Nachweis ausgenommen sind einzig Kokosfett und animalische Fette, da diese etwa gleiche Tocopherolgehalte wie Milchfett aufweisen, alle übrigen dagegen wesentlich höhere Tocopherolkonzentrationen enthalten.

Pharmazeutische Präparate

In Multivitamin-Produkten und Tocopherolkonzentraten sind die Analysen besonders einfach und exakt, da in den meisten Fällen das sehr stabile Acetat in hoher Konzentration vorliegt.

Grawford (10) verseift das Ausgangsmaterial und führt nach der Extraktion eine DC-Reinigung aus. Messung nach EER. Der Recovery-Test ergibt 98 %. Gleichzeitig behandelt er die Einflüsse anderer reduzierender Substanzen, u. a. Vitamin A, Antioxydantien wie BHA und BHT auf die Genauigkeit der Bestimmung.

Cospito (11) berichtet über eine amperometrische Titration mit Cer(IV-)sulfat. Die Methode ist für α-Tocopherol-Präparate sehr genau. Bei Kombinationspräparaten sollen andere fettlösliche Vitamine nicht stören.

Nuttall (12) extrahiert die fettlöslichen Vitamine aus einer wässerigen Ammoniak-Lösung mit Aether unter Stickstoff-Schutz. Ein Konzentrat wird in Aethanol aufgenommen. Anschließend DC an Kieselgel. Mit Cer(IV-)sulfat als Sprühreagens ergibt T'ol einen blauen, T'ac einen rosa Flecken. Beide werden beim Erwärmen braun. 4 µg Ester und 3 µg Alkohol sollen mit Sicherheit nachweisbar sein. Mit DC und GC wird ferner gezeigt, daß die Extraktion des Ausgangsmaterials quantitativ ist.

Pflanzliches Material

Algen und Seegras extrahiert *Jensen (13)* mit Aceton. Als einziger Autor verwendet er noch PC. Für die EER verwendet er die Reagentien in Aethanol statt wie üblich in Methanol. In Tabellenform werden die Resultate über die T'ol-Verteilung verschiedener Seegräser angegeben. Die Gesamt-T'ol-Gehalte sind sehr unterschiedlich und schwanken zwischen 7 und 650 mg/kg TS. In Algen bestimmte *Da Silva* (14) die T'ol-Gehalte nach obigem Verfahren. Blätter extrahiert *Roughan* (15) mit Aceton-Petrolaether. Mit Benzol als Laufmittel DC an Silicagel G. Die Flecken werden in der DC-Kammer mit Joddampf sichtbar gemacht. Dabei soll sich α-T'ol zu α-Tocotrienol umsetzen. Nach der EER soll der Recovery-Test 95—98 % ergeben. Zur Prüfung läßt sich die oxidierte Form mit BH_3 wieder reduzieren.

Lebens- und Futtermittel

Eine sehr ausführliche Methode teilt *Slover* (16) mit. Mit GC trennt er die Trimethyl-Silyl-Aether von α-, β-, γ- und δ-T'ol sowie von α-Tocotrienol. Die Eigenschaften der SE 30-, Apiezon- und OV 17-Säulen werden verglichen, ebenso verschiedene Extraktionsmethoden. Zur Korrektur von auftretenden Verlusten werden empirische Korrekturfaktoren eingeführt. Für Routineanalysen scheint diese Methode allerdings ungeeignet, da sie zu arbeitsintensiv ist.

Wisser (17) schlägt ein Verfahren für Serienanalysen von Nahrungsmitteln, Fetten und Oelen vor: Aethanol-Extraktion, Alkalihydrolyse, Ausschütteln mit Aether und Oxidation mit Cer(IV). Störsubstanzen brauchen nicht entfernt zu werden und im Ausgangsmaterial vorliegende Tocopherol-Chinone lassen sich getrennt bestimmen. Ebenfalls mit Cer(IV) oxidiert *Niederstebruch* (18) die T'ole. Polarographische Untersuchung im Unverseifverfahren mit einer Quecksilber-Kathode und Kalomel-Anode. Elektrolyt ist Aethanol mit 0,3 Mol Ammoniumnitrat pro Liter. Die Erfassungsgrenze wird mit 1 µg/g Oel und der mittlere Fehler mit ± 3,5 % angegeben. *Müller-Mulot* (19) gibt eine sehr genaue und ausführliche Vorschrift zur Bestimmung von T'ac: Extraktion der Seifenlösung mit Cyclohexan, Konzentration und Aufnahme in Methanol. Die Messung erfolgt oxidimetrisch mit Eisen(III). Das gebildete Eisen(II) wird elegant titriert mit Dichlorphenolindophenol. Als Katalysator wird ein Gemisch von o-Nitrobenzoesäure-Bernsteinsäure, Cyclohexan in Methanol eingesetzt. Der Erfassungsbereich liegt bei 10—200 mg/kg. Als mittlere Genauigkeit werden 0,5 % des Sollwertes angegeben.

Uebersax (20) modifizierte einen Vorschlag von *Müller-Mulot* (21) zur routinemäßigen Bestimmung von T'ac in Futtermitteln, Polyvitaminpräparaten und Mineralstoffkonzentraten. SC- oder DC-Reinigungen sind nicht erforderlich. Die mittlere Genauigkeit beträgt ± 10 % des Sollwertes. Ueber eine weiter vereinfachte Methode wird noch zu berichten sein, ebenso über einen Vorschlag zur Bestimmung von α-T'ol mittels GC.

4. *Auswahl weiterer Literatur*

Die grundlegende, nach den Autoren benannte Reaktion (EER) findet sich in (22). Ueber die bei der Verseifung auftretenden T'ol-Verluste arbeiteten bereits *Isler* (23) und in neuerer Zeit *Pillsburg* (24). Ueber die Ergebnisse von Ringanalysen berichten *Ames* (25) und *Blattna* (26). *Sheppard* (27) schlägt nach dem Auswerten der Resultate einer Ringanalyse von pharmazeutischen Präparaten eine GC-Methode als offizielle Methode vor. Ueber chromatographische Trennoperationen und Identifikationen einiger Komponenten u. a. T'ole berichtet in einer ausführlichen Arbeit *Mordret* (28). In einer sehr ausführlichen, mit großem apparativem Aufwand verbundenen Arbeit berichtet *Nair* (29) über eine α-T'ol-Bestimmung im Herzmuskelgewebe mit GC, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie. Für IR-spektroskopische Messungen wurde α-T'ol zum Trimethylsilyl-α-T'ol umgesetzt. Für die GC wurden α-T'ol-Chinon, Trimethylsilyl-α-T'ol oder α-T'ol-Trifluoracetat eingesetzt. 3 β-ol-Sterole wurden mit Digitol gefällt. Recovery-Tests ergaben 96—99 %. Für die Mitglieder der International Analytical Group arbeitete die Universität Hamburg eine Methode aus (30) für die T'ol-Bestimmung in pflanzlichen Produkten und Mischfuttermitteln. Die Probe wird unter Zusatz von Natriumascorbat unter Stickstoffschutz alkalisch verseift. Das Unverseifbare wird in Petrolaether aufgenommen und an Alox chromatographiert. Interessant ist der Zusatz von β-apo-8'-carotinal als Leitsubstanz, das sich auf der Säule wie α-T'ol verhält. Zur Abtrennung der Leitsubstanz im Eluat muß dann allerdings eine weitere SC an Floridinerde angeschlossen werden. Die Messung erfolgt mit der EER. Die Fehlergrenzen für Trockengrünfutter und frisches Pflanzenmaterial werden mit ± 10 % angegeben, diejenigen für Futtermittelmischungen mit ± 15 %.

Eine ausgezeichnete Zusammenstellung verschiedener Methoden findet sich im Buch von *Strohecker* (31). Die Literatur wurde bis 1962 berücksichtigt. Gaschromatographische Verfahren werden allerdings dort noch nicht beschrieben. In einer Zusammenfassung über die Gehalte an natürlichen T'olen berichtet *Slover* (32). Tabelliert sind 13 verschiedene Getreidesamen, 7 Getreidearten, 3 Weizensorten, 15 Oele, 7 Gemüse und Früchte. Diskutiert werden ferner Verluste der verschiedenen T'ole bei der Behandlung, Verarbeitung und Lagerung von hauptsächlich Getreideprodukten, Oelen und Margarine, sowie von fertigen Mahlzeiten und Kindernährmitteln. 39 Stellen werden zitiert und die Literatur bis 1969 berücksichtigt.

Bei der Drucklegung dieser Arbeit erschien ein Aufsatz von *K. Ranfft* in Z. Anal. Chem. *259*, 28—32 (1972) über eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung des Vitamins E in Futter- und Lebensmitteln. Um Tocopherol-Verluste in der alkalischen Verseifungslösung zu vermeiden wird sofort mit konz. HCl neutralisiert. Diese Idee findet offenbar ihren Niederschlag in der ausgezeichneten Wiederauffindung von durchschnittlich 100,3 % bei 10 verschiedenen Proben.

Für wertvolle Hinweise und die Durchsicht des Manuskriptes danke ich Herrn Dr. K. Hüni.

Zusammenfassung

Anhand von 32 Literaturzitaten wird versucht, ein Konzentrat der Literatur über Vitamin-E-Bestimmungen zu geben. Dabei mußte es sich um eine Auswahl handeln und zwar von Arbeiten der Periode 1966—1971. In neuerer Zeit zeichnet sich deutlich die Tendenz ab, auf die relativ unspezifische Emerie-Engel-Reaktion zu verzichten und gaschromatographische Methoden einzuführen, die es erlauben, ohne oft umständliche Reinigungsoperation auszukommen.

Résumé

Etude bibliographique des méthodes récentes d'analyse des tocophérols

Il a été tenté de faire un concentré des données bibliographiques rassemblées dans 32 références littéraires relatives au dosage de la vitamine E. Il s'agit, en l'occurrence, d'un choix de travaux effectués de 1966 à 1971. On constate qu'une tendance se manifeste au cours de ces dernières années à renoncer de plus en plus à la réaction d'Emerie-Engel, relativement peu spécifique, pour se tourner vers des méthodes de chromatographie en phase gazeuse, qui permettent d'obtenir des résultats rapides, sans opérations de purification compliquées.

Summary

A Study of the literature about analytical methods for determination of Tocopherols (Vitamin E)

Studying 32 authors a concentrate is given about methods for determination of Tocopherols of the years 1966—1971. In the last few years the Emerie-Engel-Reaction is more and more given up. This relativly unspecific method is replaced by GLC methods which do not need such complicated operations of purification.

Literatur

1. *Wachs W., Melchert H. U.:* DLR (7) 221—225 (1971).
2. *Linow F., Pohl J.:* Nahrung **14** (4) 269—278 (1970).
3. *Boguth W., Niemann H.:* Z. Vit. Forsch. **39** 429—437 (1969).
4. *Honnold D. D.* et al.: JAOCS **46** 339—340 (1969).
5. *Piorr W.* et al.: ZLUF **138** 11—26 (1967).
6. *Lehmann J., Slover H. T.:* Lipids **6** 35—39 (1971).
7. *Lindberg P.:* Acta Agriculturae Scandinavica **16** 217—220 (1966).
8. *Low E., Dunkley W. L.:* J. Dairy Sci. **54** 1699—1701.
9. *Keeny M.* et al.: J. Dairy Sci., **54** 1702—1703.
10. *Crawford H. R.* et al.: J. Pharm. Sci. (10) 1716—1720 (1968).
11. *Cospito M.* et al.: Anal. Chim. Acta **47** 388—392 (1969).
12. *Nuttall R. T., Bush B.:* Analyst **96** 875—878 (1971).
13. *Jensen A.:* J. Sci. Fd. Agric. **20** 449—458 (1969).
14. *Da Silva E. J., Jensen A.:* J. Sci. Fd. Agric. **22** 308—311 (1971).
15. *Roughan P. G.:* Analytical Biochemistry **19** 401—467 (1967).
16. *Slover H. T.* et al.: JAOCS **46** 417—420 (1969).
17. *Wisser K.* et al.: Z. Anal. Chem. **230** 189—199 (1967).
18. *Niederstebruch A., Hirsch I.:* Fette, Seifen, Anstrichmittel **69** 559—563 (1967).

19. *Müller-Mulot W.:* Z. Anal. Chem. **226** 272—279 (1967).
20. *Uebersax P.:* Mitt. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **61** 254—259 (1970).
21. *Müller-Mulot W.:* Z. Anal. Chem. **239** 378—387 (1968).
22. *Emerie A., Engel C.:* Receuil Trav. chim. Pays Bas **57** 1351 (1938).
23. *Isler O.:* Helv. Chim. Acta **21** 1746 (1938).
24. *Pillsbury H. C.* et al.: JAOAC **50** 809 (1967).
25. *Ames S. R.:* JAOAC **54** 1—12 (1971).
26. *Blattna J., Manouskova J.:* Nahrung **13** 119–121 (1969).
27. *Sheppard A. J., Hubbard W. D., Prosser A. R.:* JAOAC **52** 442—448 (1969).
28. *Mordret F.:* Revue Française des Corps Gras (10) 639—652 (1969).
29. *Nair P. P., Luna Z.:* J. Arch. Biophys. **127** 413—418 (1968).
30. Rundschreiben des Institutes für angewandte Botanik der Universität Hamburg an die Mitglieder der I. A. G. vom 1. Juni 1971.
31. *Strohecker R., Henning H. M.:* Vitamin-Bestimmungen Weinheim (1963).
32. *Slover H. T.:* Lipids **6** 291—296 (1971).

Gaschromatographische Bestimmung von α-Tocopherol in Getreide und Grünmehlen

P. Uebersax und *K. Hüni*
Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie Liebefeld-Bern
(Direktor: *E. Bovay)*

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über fütterungsbedingte Ursachen für das gehäufte Auftreten von Fruchtbarkeitsstörungen beim Rindvieh mußte eine einfache und spezifische Methode für die Bestimmung des natürlichen α-Tocopherols gefunden werden. Die üblichen kolorimetrischen Methoden eignen sich für Serienbestimmungen schlecht, da die Emerie-Engel-Reaktion sehr unspezifisch ist. Daher werden aufwendige Reinigungsoperationen der Analysenlösung, oft unter Schutzgas, notwendig.

Es erschien uns richtig, nur den Gehalt des physiologisch weitaus wichtigsten Tocopherols zu bestimmen, d. h. zur Qualitätsbeurteilung hinsichtlich Vitamin-E-Gehalt nur das α-Tocopherol zu berücksichtigen. *Adams* (1) gibt die biologische Aktivität des γ-Tocopherols zu 1 % derjenigen des α-Tocopherols an. Eine Angabe des Gehaltes an «Gesamt-Tocopherolen» wäre in dieser Hinsicht z. B. für *Sesam* völlig unrealistisch, da *Honnold* (2) 22,7 mg γ-Tocopherol/100 g und überhaupt kein α-Tocopherol gefunden hat. *Green* (3) bestimmte z. B. im Mais 89 % als γ- und nur 11 % als α-Tocopherol.

2. Prinzip der Methode

Kaltextraktion des Untersuchungsmaterials. Vom Extrakt wird ein aliquoter Teil an Aluminiumoxid unter Zusatz von Apocarotinal, das sich auf der Säule wie