

Lecithin dünnschichtchromatographisch rein vor. Nach Umesterung mit Natriummethylat wurde die Zusammensetzung der Fettsäuren gaschromatographisch ermittelt.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Fettsäuren eines aus Weizenmehl isolierten Lecithins, des daraus gewonnenen 1-Acyl-lysolecithins und der dabei abgespaltenen Fettsäuren (in % der Gesamtfettsäuren)

Säuren	Lecithin Fettsäuren in 1- und in 2-Stellung	1-Acyl-lysolecithin Fettsäuren in 1-Stellung	abgespaltene Fettsäuren
Palmitinsäure	27.6	55.0	3.1
Stearinsäure	Spuren	2.4	Spuren
Ölsäure	11.0	6.6	15.7
Linolsäure	57.9	34.8	77.4
Linolensäure	3.6	0.9	3.7

Ein Teil des Weizenlecithins wurde mit Hilfe von Phospholipase A aus Schlangengift in 1-Acyl-lysolecithin übergeführt. Die Fettsäuren dieses 1-Acylisomeren sowie die abgespaltenen Fettsäuren wurden gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Wie man aus der letzten Spalte sieht, befinden sich in der 2-Stellung im Lecithin nur ungesättigte Fettsäuren. In der 1-Stellung überwiegen die gesättigten Fettsäuren, allen voran die Palmitinsäure. Das aus dem Weizenlecithin gewinnbare 1-Acyl-lysolecithin hat also eine wesentlich andere Fettsäurezusammensetzung als das aus der Weizenstärke isolierbare. Man muß daher annehmen, daß die Biosynthese des Lecithins im Weizen unabhängig von der Biosynthese des Lysolecithins der Weizenstärke verläuft.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der Arbeit.

Eingegangen am 6. Dezember 1973.

Veränderungen der Fettsäurezusammensetzung von Lipidfraktionen aus Kartoffeln während der Lagerung*

Von A. Fricker und W. D. Koller**

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe, Institut für Chemie und Technologie

Die Fettsäurezusammensetzung der Gesamtlipide der Lecithin- und der Kephalinfraktion aus frischen und 8 Monate kühl gelagerten Kartoffeln wurde gaschromatographisch bestimmt, eine Methode zur Isolierung der reinen Kephalinfraktion ist angegeben. In allen drei Fraktionen war der prozentuale Anteil der Linolensäure nach der Lagerung angestiegen, während der Linolsäuregehalt abnahm; die anderen Fettsäuren blieben praktisch durch die Lagerung unbeeinflusst. Ein Zusatzversuch, bei dem pulverisierte, gefriergetrocknete Kartoffeln unter ungünstigen Bedingungen gelagert wurden, zeigte, daß erwartungsgemäß dabei die Gehalte an ungesättigten Fettsäuren stark abnehmen. Die Befunde werden diskutiert.

1. Einleitung

In früheren Untersuchungen¹⁻³ war die Fettsäurezusammensetzung der Gesamtlipide von 9 verschiedenen Kartoffelsorten bestimmt und in Übereinstimmung mit neueren Arbeiten von T. Galliard⁴ festgestellt worden, daß zwischen den Sorten im Hinblick auf das Fettsäurespektrum keine signifikanten Differenzen zu beobachten sind. Deutliche Unterschiede waren aber beim Vergleich verschiedener aus den Gesamtlipiden isolierter Lipidfraktionen (Lipide der Schale und des Fleisches, Monogalaktosyldiglyceride, Digalaktosyldiglyceride, Triglyceride, Sterinester und Lecithine) insbesondere im Hin-

Alterations in Fatty Acid Composition of Lipid Fractions from Potatoes During Storage

Fatty acid composition of total lipids of the lecithin and cephalin fractions were determined by gas chromatography in samples of fresh potatoes and those stored for 8 months in cold. Moreover, a method for isolation of the pure cephalin fraction is reported. In all the three fractions the percentage of linolenic acid increased during storage, whereas the content of linoleic acid decreased. Other fatty acids remained practically unchanged during the storage. An additional experiment in which powdered freeze-dried potatoes were stored under undesirable conditions showed, as expected, that the content of unsaturated fatty acids decreased strongly. The results are discussed.

blick auf die Palmitin-, Linol- und Linolensäure gefunden worden. Da neuere Untersuchungen von R. Duden⁵ gezeigt hatten, daß die Kephalinfraktion zu etwa 25% an den Gesamtlipiden beteiligt ist (Tab. 1), schien es wünschenswert, auch eine Isolierung dieser Fraktion in

Tabelle 1

Ungefäher Anteil (in %) einzelner Fraktionen an den Gesamtlipiden

Fraktion	[%]
Triglyceride	10
Sterinester	4
Sterine	1
Kephaline	25
Lecithine	25
Monogalaktosyldiglyceride	15
Digalaktosyldiglyceride	15

⁵ R. Duden, unveröffentlichte Untersuchungen.

* Erweiterte Fassung des anlässlich der DGF-Vortragstagung in Berlin am 1. Oktober 1973 gehaltenen Vortrages.

** Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. A. Fricker und Lebensmittelchemiker W. D. Koller, Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Institut für Chemie und Technologie, 75 Karlsruhe.

¹ A. Fricker, Fette · Seifen · Anstrichmittel **71**, 889 [1969].

² A. Fricker, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **142**, 24 [1970].

³ A. Fricker, R. Duden u. W. D. Koller, Potato Res. **15**, 365 [1972].

⁴ T. Galliard, J. Sci. Food Agric. **24**, 617 [1973].

reiner Form zu versuchen und deren Fettsäurezusammensetzung zu ermitteln. Gleichzeitig sollte geprüft werden, ob im Verlaufe der Lagerung der Kartoffeln während des Winters unter definierten Bedingungen (8 Monate bei + 6° C) eine Veränderung in der Fettsäurezusammensetzung der Gesamtlipide sowie der Kephalin- und Lecithinfraktion eintritt. *A. Sherif* und *A. Ben Abdelkader*⁶ hatten bei ihren Untersuchungen gefunden, daß während der Lagerung ein starker Anstieg in der Absolutmenge an Linol- bzw. Linolensäure (von 70 auf 180 µg/g Frischgewicht bzw. von 25 auf 90 µg/g Frischgewicht) auftritt, während die Mengen an Palmitinsäure unverändert blieben.

Ergänzend dazu sollte geprüft werden, ob bei ungünstiger Lagerung pulverisierter Kartoffeln ein entsprechender Abbau von ungesättigten Fettsäuren zu beobachten ist.

2. Versuchsbedingungen und Methoden

2.1. Versuchsmaterial

Kartoffeln der Sorte Bintje aus normaler Ernte.

2.2. Isolierung der Gesamtlipide

Die Isolierung der Gesamtlipide erfolgte nach der Methode von *A. Fricker*¹, die geringfügig modifiziert wurde.

2.3. Isolierung der Lecithinfraktion

Zur Isolierung der Lecithinfraktion diente die Methode nach *A. Fricker*, *R. Duden* und *W. D. Koller*³.

2.4. Isolierung der Kephalinfraktion

Die Extraktionslösung aus 120 bis 130 g gefriergetrockneten Kartoffeln (siehe Abschnitt 2.2.) mit etwa 900 mg Gesamtlipiden wurde auf etwa 9 ml eingeeengt (Vakuumentverdampfer, Einstellung des Endvolumens durch Durchblasen von Stickstoff). Je 7 aliquote Teile dieser Lösung wurden jeweils auf eine Säule (2 cm ϕ , 6 g Kieselsäure nach Mallinkrodt, 2 Std. bei 105° C aktiviert) aufgegeben. Die fraktionierte Eluierung erfolgte nach folgendem Schema:

- 50 ml Chloroform (Eluat: Pigmente, Neutrallipide);
- 70 ml Chloroform-Methanol 95 : 5 (Eluat: Monogalaktosyldiglyceride, Steringlukoside);
- 60 ml Chloroform-Methanol 90 : 10 (Eluat: Digalaktosyldiglyceride, Steringlukoside);
- 20 ml Methanol (Eluat: Kephaline, verunreinigt mit einigen unbekanntem Substanzen);
- 40 ml Methanol (Eluat: reine Lecithine).

Zur Reinigung der so gewonnenen verunreinigten Kephalinfraktion diente die präparative Dünnschichtchromatographie (Schichtdicke 1.0 mm, Schichtmaterial: Kieselgel G nach *Stahl*). Die Säulenfraktionen d wurden vereinigt, auf 7 bis 8 ml eingeeengt (Durchblasen von Stickstoff) und davon strichförmig mit dem Autoliner (DESAGA) je 1 ml auf die Platte aufgetragen und mit Chloroform-Methanol-Wasser 75 : 25 : 4 entwickelt (Sichtbarmachung mit Joddampf). Nach Abkratzen der „Kephalinbande“ wurde das Schichtmaterial in eine Glassäule gefüllt und zuerst mit 5 ml Chloroform-Methanol 90 : 10, dann mit 30 ml reinem Methanol ausgewaschen; auf

⁶ *A. Sherif* u. *A. Ben Abdelkader*, *Potato Res.* **13**, 284 [1970].

diese Weise konnten die Kephaline praktisch vollständig vom Schichtmaterial eluiert werden.

Abb. 1 zeigt ein solches präparatives Dünnschichtchromatogramm.

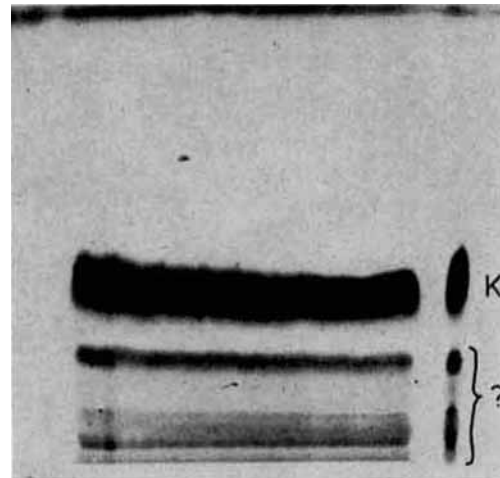


Abb. 1. Präparatives Dünnschichtchromatogramm der unreinen Kephalinfraktion

K = Kephalin-Bande; Anfärbung mit H₂SO₄

Die Reinheit der so erhaltenen Fraktionen wurde durch Dünnschichtchromatographie mit zwei verschiedenen Fließmitteln (Chloroform-Methanol-Essigsäure 80 : 25 : 1 und Chloroform-Aceton-Methanol-Essigsäure-Wasser 60 : 24 : 10 : 10 : 5) sowie durch Mischromatographieren von reinen Testsubstanzen überprüft.

2.5. Verseifung, Darstellung der Methylester und gaschromatographische Bestimmung

Die Verseifung, Herstellung der Methylester und gaschromatographische Bestimmung erfolgte nach *A. Fricker* und Mitarbeitern¹⁻³.

3. Versuchsergebnisse

3.1. Dünnschichtchromatographie der verschiedenen Säulenfraktionen

In Abb. 2 ist ein Dünnschichtchromatogramm der vereinigten Fraktionen a), b) und c) sowie der Fraktion e) wiedergegeben; man sieht, daß die Lecithinfraktion sauber abgetrennt worden ist.

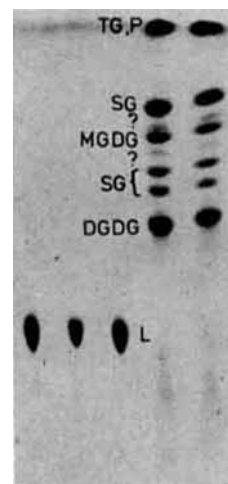


Abb. 2.

Dünnschichtchromatogramm von vereinigten Fraktionen a + b + c sowie Fraktion e
Fließmittel: CHCl₃-CH₃OH-H₂O 75 : 25 : 4

TG = Triglyceride
P = Pigmente
SG = Steringlukoside
MGDG = Monogalaktosyldiglyceride
DGDG = Digalaktosyldiglyceride
L = Lecithine

In Abb. 3 sind die Fraktionen d) und e) gegenübergestellt; es ist deutlich zu sehen, daß das Lecithin sehr rein ist, während die Kephaline noch durch andere Substanzen verunreinigt sind.

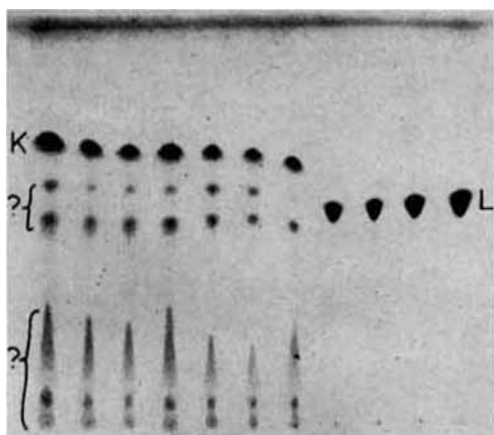


Abb. 3. Dünnschichtchromatogramm von Fraktionen d) sowie e) mit demselben Fließmittel wie in Abb. 2; K = Kephaline, L = Lecithin

3.2. Ergebnisse der gaschromatographischen Bestimmung der Fettsäuremethylester

3.2.1. Gesamtlipide

Insgesamt wurden 27 Fettsäuren identifiziert und quantitativ bestimmt, von denen 4, nämlich die gesättigten Fettsäuren mit 27 bis 30 C-Atomen, weder in der Lecithin- noch in der Kephalinfraktion nachgewiesen werden konnten. In den nachfolgenden Tabellen sind, im Interesse der Übersichtlichkeit, jedoch nur die Fettsäuren aufgeführt, die jeweils zu mehr als 1% der Gesamtmenge vorlagen. In Tab. 2 sind die für die Gesamtlipide erhaltenen Werte gegenübergestellt, die aus den frisch geernteten bzw. den 8 Monate bei 6° bis 7° C gelagerten Kartoffeln extrahiert worden waren.

Tabelle 2

Anteil von einzelnen Fettsäuren (in % der Gesamtfettsäuren) der Gesamtlipide aus frischen und 8 Monate gelagerten Kartoffeln

Fettsäuren	„frisch“	gelagert
C _{16:0}	17	22
C _{18:0}	5	5
C _{18:1}	1	1
C _{18:2}	50	37
C _{18:3}	21	27
C _{20:0}	1	1
C _{28:0}	1	1
Summe	96	94

Diese Tabelle zeigt, daß die darin aufgeführten 7 Fettsäuren insgesamt 95% der Gesamtfettsäuren ausmachen; der Rest verteilt sich relativ gleichmäßig auf die anderen 20 identifizierten, aber in die Tabelle nicht aufgenommenen Fettsäuren. Während der Lagerung treten deutliche Verschiebungen im Fettsäuremuster auf, insbesondere im Hinblick auf Linol- und Linolensäure, die in gegensinniger Weise ab- bzw. zunehmen.

3.2.2. Lecithinfraktion

Zu den Untersuchungen an Lecithinfraktionen wurden 3 verschieden behandelte Proben einer Lieferung

von Kartoffeln herangezogen: die Fraktion L1 wurde aus sofort nach der Anlieferung gefriergetrockneten Kartoffeln isoliert, L2 wurde nach 8monatiger Lagerung der Kartoffeln bei 6° bis 7° C gewonnen, während für L3 die direkt nach Anlieferung gefriergetrockneten Kartoffeln pulverisiert wurden; dieses Pulver wurde 4 Monate in einem offenen Gefäß bei 23° C und 32% rel. Feuchtigkeit im Dunkeln, danach 14 Tage bei Tageslicht und Zimmertemperatur aufbewahrt.

Tabelle 3

Anteil von einzelnen Fettsäuren (in % der Gesamtfettsäuren) der Lecithinfraktion verschieden gelagerter und behandelter Kartoffelproben

Fettsäuren	L 1	L 2	L 3
C _{16:0}	19	22	34
C _{18:0}	6	6	11
C _{18:1}	2	1	3
C _{18:2}	50	40	36
C _{18:3}	19	27	8
C _{20:0}	1	1	1
Summe	96	96	93

L 1 — L 2 — L 3: siehe Text unter Abschnitt 3.2.2.

Die in Tab. 3 enthaltenen Werte zeigen, daß, wie bei den Gesamtlipiden, während der Lagerung der rohen Kartoffeln im Kühlagererraum eine gewisse Verschiebung im Fettsäuremuster eintrat: Abnahme an Linolsäure und Zunahme an Linolensäure, während die Mengen an den anderen Fettsäuren sich praktisch nicht änderten. Unter den sehr „harten“ Bedingungen, unter denen die pulverisierten Kartoffeln aufbewahrt wurden, konnten dagegen ziemlich drastische Veränderungen beobachtet werden: Eine starke Erhöhung bei Palmitin- und Stearinsäure, eine deutliche Abnahme des Linolsäure- und auch des Linolensäuregehaltes; die letzteren Befunde entsprechen den Erwartungen, da die Autoxidationsbereitschaft dieser Säuren wohlbekannt ist.

3.2.3. Kephalinfraktion

Die Fettsäurezusammensetzung der Kephalinfraktionen von frischen und gelagerten Kartoffeln ist in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4

Anteil von einzelnen Fettsäuren (in % der Gesamtfettsäuren) der Kephalinfraktion aus frischen und 8 Monate gelagerten Kartoffeln

Fettsäuren	„frisch“	gelagert
C _{16:0}	22	22
C _{18:0}	6	4
C _{18:1}	1	1
C _{18:2}	50	45
C _{18:3}	15	23
C _{20:0}	2	1
Summe	96	96

Es ergibt sich das gleiche Bild wie bei der Lecithinfraktion und auch den Gesamtlipiden im Hinblick auf die Unterschiede in der Fettsäurezusammensetzung.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die dargelegten Befunde zeigen, daß die Fraktionen der Gesamtlipide, der Lecithine und der Kephaline aus Kartoffeln hinsichtlich ihrer Fettsäurezusammensetzung zumindest bei der frisch geernteten Kartoffel nur geringe Unterschiede aufweisen. Die Lagerung der Kartoffeln im Kühlraum führt ebenfalls in allen drei Fraktionen zu gleichsinnigen Verschiebungen im Fettsäuremuster, nämlich Abnahme des Linolsäuregehaltes und Zunahme des Linolensäuregehaltes, jeweils bezogen auf Gesamtfettsäuren = 100%. Dies bedeutet, daß die im Verlaufe der Kühlung eintretende „Reifung“ der Kartoffeln auch mit Umwandlungen im Lipidanteil der Kartoffeln verbunden ist, und zwar im Sinne einer Erhöhung des Anteiles der höher ungesättigten Linolensäure und einer Erniedrigung des Linolsäuregehaltes. Diese Befunde stehen in gewissem Widerspruch zu den eingangs zitierten Ergebnissen von A. Sherif und A. Ben Abdelkader⁶, die im Verlaufe der Lagerung sowohl eine Zunahme von C_{18:2}- als auch von C_{18:3}-Säure beobachteten. Allerdings sind die Befunde nicht direkt vergleichbar, da die genannten Autoren ihre Ergebnisse auf µg/g Frischgewicht

Kartoffeln bezogen, während wir mit Prozenten der in der jeweiligen Fraktion enthaltenen Gesamtfettsäuren rechnen; ein gewisser Widerspruch bleibt aber trotzdem bestehen, da der Gesamtlipidgehalt der von uns untersuchten Kartoffeln sich während der Lagerung nicht veränderte (frisch 0.73% in der Trockenmasse, nach 8 Monaten Lagerung 0.75% in der Trockenmasse).

Eine Lagerung von Kartoffelpulver unter ungünstigen Bedingungen führt erwartungsgemäß zu drastischen Veränderungen in der Fettsäurezusammensetzung, wie am Beispiel der Lecithinfraktion demonstriert werden konnte: erhebliche Zunahme an gesättigten Fettsäuren und entsprechend starke Abnahme an Polyensäuren (auch hier sind die Zahlenwerte nicht direkt vergleichbar, da jeweils auf identifizierte Gesamtfettsäuren bezogen wurde und bei den zu erwartenden Oxidationsvorgängen sicher auch Abbauprodukte entstanden sind, die in diese Rechnung nicht einbezogen werden konnten).

Für die Durchführung der dünn- und gaschromatographischen Untersuchungen danken wir Frl. G. Oechsler sehr herzlich.

Eingegangen am 30. Oktober 1973.

Einfluß des Tiefziehens von Kunststoff-Folien auf deren Wasserdampfdurchlässigkeit

Von F. M. Herrero*, Unilever Forschungsgesellschaft mbH, Hamburg

Zur Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Hohlkörpern wurde die früher für Folien beschriebene, wasserdampf-spezifische Trägergasmethode modifiziert. Am Beispiel von Bechern aus PVC und aus mit PVDC-beschichtetem PS wird gezeigt, daß durch das Tiefziehen die Wasserdampfdurchlässigkeit der Grundfolie nicht notwendigerweise um einen Betrag erhöht wird, der der Dickenänderung des Materials beim Tiefziehen entspricht.

Einleitung

Beim Tiefziehen von Bechern und Schalen wird die ursprüngliche Nutzfläche der Grundfolie je nach Ziehtiefe mehr oder weniger stark vergrößert. Dabei wird die Dicke der Folie jedoch keineswegs gleichmäßig vermindert, sondern es treten zonale Wandstärkeschwankungen auf. Tiefgezogene achsialsymmetrische Behälter sind z. B. meistens in unmittelbarer Nähe des Bodens am dünnsten.

Will man die Gasdichtigkeit, z. B. die Wasserdampfdichtigkeiten solcher Becher charakterisieren, so wurde bisher mangels geeigneter Meßmethoden die vermutliche Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) aus der bekannten WDD der Grundfolie unter Berücksichtigung der wirksamen Oberfläche des Bechers und der mittleren Dicke der Wandungen berechnet. Diese so berechnete WDD ist immer größer als die WDD der Grundfolie und weicht in vielen Fällen von der tatsächlichen WDD der Becher ab. Darüber hinaus ermöglicht die berechnete Größe keine Rückschlüsse auf den tatsächlichen Beitrag der offenbar vergleichsweise durchlässigen, dünnen Wandzone zur Gesamtdurchlässigkeit des Bechers.

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß des Tiefziehens auf die WDD von PS-Folien mit und ohne

Influence of Deep-Drawing of Plastic Foils on the Water-Vapour-Permeability

The carrier gas method for measuring the water-vapour-permeability (WVP) of foils has been modified for measuring the WVP of tubs. With PVC tubs and PVDC-coated PS tubs it is shown, that by deep-drawing the water-vapour-permeability of a foil is not necessarily increased to an amount, which corresponds to the decrease of material thickness during deep-drawing.

PVDC-Beschichtung und von Hart-PVC-Bechern experimentell zu bestimmen. An Hart-PVC-Bechern sollte außerdem der Beitrag der dünnen Wandzonen zur Gesamtdurchlässigkeit untersucht werden.

Experimentelles

1. Eingesetzte Materialien

- (500 ± 30) µm Polystyrolfolie Osstyrol, weiß, Qualitätsbezeichnung SD 1515/050 (Hersteller: Hagedorn, Osnabrück),
- PVDC-Dispersion mit einem Trockengehalt von 50% und einer minimalen Filmbildungstemperatur von ca. 60°C,
- (500 ± 20) µm Hart-PVC-Folie Genopak GP 500 weiß (Hersteller: Kalle AG, Wiesbaden).

2. Beschichtung der Folie und Herstellung der Becher

Die Osstyrol-Folie wurde auf einem Dixon-Coater^{**} mit der PVDC-Dispersion bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/Min. beschichtet (Auftragsmenge siehe Tab. 1). Die Trockentunneltemperatur betrug ca. 90°C. Die Folien wurden nach der Beschichtung auf einer Warmformmaschine^{***} bei ca. 140°C unter Verwendung eines Vorstreckstempels zu Bechern mit einem oberen

* Anschrift des Verfassers: Dr. F. M. Herrero, Unilever Forschungsgesellschaft mbH, 2 Hamburg 50, Behringstraße 154.

** Hersteller: Dixon, Letchworth, England.

*** Hersteller: Illig, Heilbronn, Labormaschine LDFG 23.