

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
(Direktor: Prof. Dr. Dr. K. Lang)

Beitrag zur Kenntnis von Rotbarsch-Körperöl und Soja-Öl*)

Von A. FRICKER

Mit 2 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 4. März 1964)

I. Einleitung

Fischöle stellen für den Ernährungsphysiologen ein besonders interessantes Substrat dar, denn es handelt sich hierbei um Stoffe, die sich von anderen tierischen und pflanzlichen Fetten wesentlich und in mehrfacher Hinsicht unterscheiden:

1. In der Fettsäurezusammensetzung. Am auffallendsten ist ihr im allgemeinen hoher Gehalt an Polyensäuren, hauptsächlich vom Linolensäuretypus, wobei insbesondere Tetraen-, Pentaen- und Hexaensäuren in ungewöhnlichem Ausmaß enthalten sind. Polyensäuren der Linolsäurereihe, also die eigentlichen essentiellen Fettsäuren, sind zwar auch vorhanden, aber nur in relativ geringen Mengen. Daneben wurden in erheblichem Umfang auch Monoensäuren mit 10–24 C-Atomen gefunden.

2. Im Gehalt an fettlöslichen Vitaminen. So sind sie reich an Vitamin A, manchmal auch an Vitamin D, letzteres hauptsächlich in den Leberölen. Der Gehalt an Tokopherolen wird dagegen generell als niedrig bezeichnet.

3. Im Gehalt an Unverseifbarem. Insbesondere die Leberöle enthalten bei einzelnen Fischarten manchmal bis zu 50 und mehr Prozent an unverseifbaren Verbindungen, aber auch für die Körperöle sind schon hohe Werte hieran bekannt geworden.

Literatur über die Zusammensetzung von Fischölen ist unter (1) bis (14) angeführt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die ernährungsphysiologischen Eigenschaften von Fischölen (über diese Versuche wird an anderer Stelle berichtet werden), bei denen naturgemäß der Einsatz von möglichst einheitlichem Öl angestrebt wurde, hatten wir Gelegenheit, 5 zu verschiedenen Zeiten gewonnene reine Rotbarschöle analytisch zu untersuchen. Zu deren Herstellung wurden die noch feuchten Fische bzw. Filetierungsabfälle für 5–10 Minuten auf 95° erhitzt. Dann wurde das Öl in einer Scheckenpresse ausgepreßt, in heißem Zustand zur Abtrennung und Klärung zentrifugiert und gegebenenfalls einer Blankfiltration unterworfen. Anschließend wurde im Vakuum entgast, wobei evtl. noch vorhandenes Restwasser mitentfernt wurde, unter sauerstofffreiem Stickstoff abgefüllt, verschickt und dann bei –20° aufbewahrt. Dieses so hergestellte Öl wurde im Fütterungsversuch mit Ratten eingesetzt.

Ein Teil dieses Öles wurde jeweils durch Durchsaugen von Luft bei 60° auf eine Peroxydzahl von etwa 50 anoxidiert, ebenfalls im Fütterungsversuch auf

*) Dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten soll auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt werden.

seine ernährungsphysiologischen Eigenschaften überprüft und auch analytisch untersucht, um festzustellen, welche Veränderungen diese Anoxydation hervorrief.

Als Vergleichs- und Kontroll-Öl diente handelsübliches Soja-Öl, so daß auch hiervon 5 Chargen für eine analytische Untersuchung zur Verfügung standen.

Über die Eigenschaften und die Zusammensetzung von Soja-Öl liegt schon ein ziemlich umfangreiches Untersuchungsmaterial vor [siehe z. B. die Zusammenstellungen bei KAUFMANN (15) und bei MARKLEY (16)].

Über die Zusammensetzung des Körperöles von Rotbarsch, das einen großen Anteil am gesamten in Deutschland hergestellten Fischöl darstellt, sind unseres Wissens bis jetzt noch keine Publikationen erfolgt. Es soll daher im Nachfolgenden über die Ergebnisse unserer Untersuchungen an Rotbarsch-Körperöl berichtet werden.

II. Untersuchungsmethodik

Bei unseren Untersuchungen wurden folgende Methoden angewendet:

a) Ermittlung der Kennzahlen

1. Jodzahl: Nach KAUFMANN (17)
2. Peroxydzahl nach WHEELER, siehe KAUFMANN (18)
3. Neutralisationszahl: DGF-Einheitsmethode, siehe KAUFMANN (19)
4. Hydroxylzahl: Acetylchloridmethode, siehe KAUFMANN (20)
5. Verseifungszahl: DGF-Einheitsmethode, siehe KAUFMANN (21).

b) Analysen zur Zusammensetzung der Öle

1. Unverseifbares: Äthermethode, siehe KAUFMANN (22)
2. Gehalt an gesättigten Fettsäuren: Nach BERTRAM, siehe KAUFMANN (23)
3. Gehalt an Polyensäuren: Lipoxydase-Methode nach SÜLLMANN (24), wobei sich aber bei dem von uns verwendeten Lipoxydase-Präparat ein molarer Extinktionskoeffizient von 22.000 ergab.
4. Steringehalt: In Anlehnung an das von SPERRY und WEBB (25) angegebene Verfahren wurden Einwaagen von etwa 50 mg Öl in Alkohol-Aceton 1:1 gelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert und wie bei SPERRY und WEBB angegeben mit Digitonin gefällt und weiterverarbeitet.

c) Alkali-Isomerisierung: In Anlehnung an die von KAUFMANN und SCHMIDT (26) angegebene Methodik und unter Verwendung der dort angegebenen Berechnungsformeln.

d) Gaschromatographie

1. Herstellung der Diazomethan-Lösung: 2,15 g p-Tolylsulfonylmethylnitrosamid wurden in 30 ml Äther gelöst und in Eis gekühlt. 0,4 g KOH wurden in 1 ml Wasser gelöst und mit Alkohol auf etwa 15 ml aufgefüllt. 5 Minuten nach dem Zusammenmischen dieser beiden Lösungen wurde solange destilliert, bis die übergehenden Tropfen fast farblos waren. Die Aufbewahrung der so erhaltenen Diazomethanlösungen erfolgte in der Tiefkühltruhe bei -20° .
2. Präparation der Fettsäuren aus den Ölen.
Die nach der Bestimmung des Unverseifbaren zurückbleibende Seifenlösung wurde zur weitgehenden Entfernung des Alkohols eingeengt und dann auf 250 ml aufgefüllt. 50–60 ml hiervon, entsprechend etwa 1 g Fetteinwaage, wurden im Scheidetrichter mit 7 ml 10%iger Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther extrahiert und mit Na_2SO_4 getrocknet.

3. Veresterung:

Die nach 1. und 2. erhaltenen Lösungen wurden zusammengemischt, wobei kräftige Gasentwicklung eintrat. Nach Stehen über Nacht wurden die Lösungsmittel i. V. unter N_2 abgezogen. Die zurückbleibenden Ester dienten zur Gaschromatographie. In gleicher Weise wurden auch die bei der Bestimmung der gesättigten Fettsäuren anfallenden Säuregemische verestert.

4. Gaschromatographische Methodik:

Gerät: Perkin-Elmer 116

Säule: 2 m BDS

Temperatur: 183°

Trägergasdruck: 1 atü

Thermistorspannung: 8 Volt

Eingespritzte Mengen an Estergemisch nach 3.: 3–5 μ l. Quantitative Auswertung:

Berechnung der Peakfläche aus Höhe mal Breite in halber Höhe.

III. Ergebnisse

Tab. 1 gibt die Ergebnisse der Kennzahl-Bestimmungen wieder.

Anmerkung:	Öl Nr. 1 wurde im November	1962 hergestellt
	Öl Nr. 2 wurde im Mai	1963 hergestellt
	Öl Nr. 3 wurde im Juli	1963 hergestellt
	Öl Nr. 4 wurde im September	1963 hergestellt
	Öl Nr. 5 wurde im Dezember	1963 hergestellt

Betrachtet man die Jodzahlen, so fällt auf, daß diese bei den im Sommer hergestellten Fischölen Nr. 3 und 4 gegenüber den „Frühjahrs-“ und „Winter-“ Ölen erniedrigt sind. Neutralisations- und Hydroxylzahlen scheinen unabhängig von der Jahreszeit zu sein, ebenso wie die Verseifungszahlen.

Auch beim Sojaöl zeigen die Jodzahlen geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Chargen, während die anderen ermittelten Kennzahlen weitgehend konstant sind. Im Vergleich mit dem unbehandelten, frischen Rotbarschöl fällt auf, daß bei diesem die Peroxydzahlen etwas niedriger, die Neutralisationszahlen dagegen höher sind. Dies dürfte mit der Behandlung des Sojaöls bei der Raffination in Zusammenhang stehen.

Neben der Bestimmung der erwähnten Kennzahlen wurden weitere analytische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 2 eingetragen sind.

Die Bestimmung der Menge an unverseifbaren Substanzen ergab, daß Rotbarschöl nicht zu den Fischölen mit extrem hohem Gehalt an Unverseifbarem zählt. Etwa die Hälfte des Unverseifbaren besteht aus Sterinen und zwar, da es sich um tierisches Fett handelt, in der Hauptsache aus Cholesterin, wie die Untersuchung der mit Digitonin fällbaren Substanzen zeigte. Die Anoxydation des Rotbarschöles auf Peroxydzahlen von etwa 50 führte praktisch zu keinen Veränderungen im Gehalt an den genannten Stoffen. Soja-Öl enthielt erwartungsgemäß weniger Unverseifbares und weniger Sterin, wobei es sich bei letzteren, da Soja-Öl ja ein Pflanzenprodukt ist, um Phytosterine, wohl hauptsächlich Sitosterin, handeln dürfte. Genauere Untersuchungen hierüber sind geplant.

Die Mengen an gesättigten Säuren sind in allen drei untersuchten Ölsorten relativ konstant. Zu den angeführten Zahlen ist aber zu bemerken, daß sie nicht

Tabelle 1. Kennzahlen von Rotbarschöl und Sojaöl

Kennzahlen	Rotbarschöl frisch						Rotbarschöl POZ 50						Soja-Öl					
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW
Jodzahl (n. KAUFMANN)	133	135	121	127	136	131	131	127	120	125	137	128	122	121	128	131	127	126
Peroxydzahl (n. WHEELER)	2,1	0,7	2,5	2,0	3,1	2,1	46,5	47,5	50,3	49,5	51,8	49,2	4,3	5,7	1,7	1,8	6,4	4,0
Neutralisationszahl	3,3	4,2	5,5	5,8	4,1	4,6	3,4	4,2	5,4	5,9	4,2	4,6	0,3	0,2	0,2	0,14	0,11	0,2
Hydroxylzahl	3,3	12,2	5,5	5,8	4,1	6,2	3,4	10,6	5,4	5,9	4,2	5,9	0,3	7,5	1,6	1,6	0,11	2,2
Verseifungszahl	187	190	183	183	185	186	189	191	187	184	187	187	187	189	188	188	189	188

Tabelle 2. Untersuchungen zur Zusammensetzung von Rotbarschöl und Sojaöl

	Rotbarschöl frisch					Rotbarschöl POZ 50					Soja-Öl							
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW
Unverseifbares (Äthermethode) %	1,75	1,65	1,92	1,9	1,6	1,76	1,50	1,75	1,88	1,65	1,6	1,67	0,95	0,98	0,75	0,74	0,72	0,83
Steringehalt* frei %	0,62	0,60	0,72	0,96	0,72	0,72	0,63	0,59	0,72	0,96	0,76	0,72	0,22	0,25	0,23	0,33	0,28	0,26
Steringehalt* Gesamt %	0,78	0,85	1,28	1,44	0,96	1,06	0,79	0,80	1,30	1,46	0,96	1,06	0,35	0,33	0,37	0,49	0,41	0,39
Gehalt an gesättigten Fettsäuren %	—	16,2	17,1	15,8	17,2	16,6	—	16,0	14,6	17,1	17,3	16,2	—	12,0	13,3	13,9	11,8	12,7
Gehalt an Polyen- säuren** %	—	—	17,8	17,8	24,8	20,1	—	—	17,7	17,4	22,5	19,2	—	—	55,3	52,6	56,1	54,7
Vitamin A (IE/1 g Öl)	915	900	1400	1100	—	1080	545	600	900	700	—	690	0	0	0	0	0	0
Vitamin D (IE/1 g Öl)	—	17,6	34,4	24,7	—	25,6	—	28,0	23,6	17,2	—	23,0	—	0	0	0	0	0
Vitamin E (mg/100 g Öl)	15,7	19,0	22,0	15,0	—	17,9	4,0	8,0	6,0	1,7	—	4,9	76,5	110	65	40	—	73

* Bei Fischöl weitgehend Cholesterin, bei Sojaöl weitgehend Sitosterin

** Lipoxydase-Methode; Berechnung als Linolsäure

ganz exakt den wirklichen Zustand wiedergeben, da bei der Bestimmung durch Oxydation der ungesättigten Säuren mit Permanganat z. T. infolge Spaltung niedere gesättigte Fettsäuren entstehen, wie die später zu erörternden gaschromatographischen Untersuchungen zeigen.

Die Bestimmung des Gehaltes an Polyensäuren, die mit Hilfe der Lipoxydase-Methode erfolgte (Lipoxydase führt nicht konjugierte Polyensäuren in konjugierte Polyensäure-Peroxyde über, die spektralphotometrisch bestimmt werden können), ergab für Rotbarschöl relativ niedrige Werte, die aber mit den durch Alkali-Isomerisierung erhaltenen Befunden weitgehend übereinstimmen.

Vitamingehaltsbestimmungen, für deren Durchführung wir Herrn Dr. SCHUCHARDT von der Firma Hoffmann-La Roche (Vitamin A und E) sowie Herrn Prof. Dr. Dr. HOLTZ, Forschungs- und Untersuchungsinstitut für Milchvitaminierung, Frankfurt (Vitamin D) sehr zu Dank verpflichtet sind, ergaben das erwartete Bild: Sehr hohe Gehalte des Rotbarschöles an Vitamin A, relativ niedrige an Vitamin E und erhebliche Mengen an Vitamin D. Die Anoxydation des Rotbarschöles führte zu einer Verringerung des A-Gehaltes um etwa ein Drittel, während der D-Gehalt weniger stark beeinflusst wurde. Von Vitamin E blieben nach der Oxydation nur sehr geringe Anteile übrig. Soja-Öl enthielt kein Vitamin A und D, dagegen viel Tokopherol, wobei neben α -Tokopherol noch mindestens 5 weitere Emmerie-Engel-positive Substanzen vorhanden waren.

Neben der Bestimmung des Gesamtgehaltes an Polyensäuren mit Hilfe der Lipoxydase-Methode wurde auch eine Auftrennung der Polyensäuren versucht. Als Methode der Wahl gilt hierfür die sog. Alkali-Isomerisierung mit nachfolgender spektralphotometrischer Messung bei verschiedenen Wellenlängen. Infolge der ziemlich komplizierten Zusammensetzung von Fischölen bezüglich der Polyensäuren kann diese Methode aber hier nur zu Näherungswerten führen [siehe z. B. PIKAAR und NIJHOF (27) sowie WILLIAMS und REISER (28)]. Es werden daher, mit Ausnahme der Mittelwerte, in Tabelle 3, die die gefundenen Analysenwerte enthält, nur ganze Zahlen angegeben.

Daraus ist ersichtlich, daß Triensäuren nur spurenweise im Rotbarschöl gefunden werden konnten. Den Hauptanteil der Polyensäuren machten die Pentaensäuren aus. Auch Hexaensäuren sind noch in relativ erheblichem Umfang enthalten. Die Anoxydierung des Öles auf Peroxydzahlen von etwa 50 bewirkt noch keine so starken Einbußen an ungesättigten Säuren, daß diese mit der doch relativ ungenauen Methodik der Alkali-Isomerisierung erfaßt werden könnten.

Für Soja-Öl ergab sich das bekannte Bild, daß etwa 50% Diensäuren und 10% Triensäuren enthalten sind.

Zur Ermittlung der Fettsäurezusammensetzung von Fetten wird in neuerer Zeit immer mehr die Gaschromatographie herangezogen. Bei der Anwendung dieser Methode für die Ermittlung der Gesamt-Fettsäurezusammensetzung von Rotbarschöl war jedoch von vornherein mit prinzipiellen Schwierigkeiten zu rechnen, die in der komplizierten Zusammensetzung der Fischöle, insbesondere im Hinblick auf die hochungesättigten Säuren, begründet sind. Diese sind auch in Form der Methylester ziemlich schwerflüchtig und werden daher sehr lange Retentionszeiten aufweisen. Auch ist die Identifizierung sehr erschwert, da ihre Struktur weitgehend unbekannt und daher die Beschaffung von definierten Vergleichssubstanzen schwierig bzw. unmöglich ist. Auch war das zur Verfü-

Tabelle 3. Gehalt von Rotbarsch- und Soja-Öl an Polysäuren. (Nach Alkali-Isomerisierung)

	Rotbarschöl frisch					Rotbarschöl POZ 50					Soja-Öl							
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW
Dien-Säuren %	8	3	5	3	3	4,4	7	3	3	2	3	3,6	48	46	49	48	49	48,0
Trien-Säuren %	Sp	—	Sp	Sp	Sp	5,2	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	12	10	10	10	8	10,0
Tetraen-Säuren %	8	5	4	4	5	10,2	8	6	4	4	5	5,4	—	—	—	Sp	—	—
Pentaen-Säuren %	14	11	6	8	12	6,4	12	12	7	7	12	10,0	—	—	—	—	—	—
Hexaen-Säuren %	6	8	5	6	7		6	8	5	6	7	6,4	—	—	—	—	—	—
Σ Polysäuren	36	27	20	21	27	25,4	33	29	19	19	27	25,4	60,0	56,0	59,0	58,0	57,0	58,0

Tabelle 4. Fettsäure-Zusammensetzung von Rotbarsch- und Soja-Öl. (Angaben in Prozent der Gesamt-Fettsäuren)

	Rotbarschöl frisch					Rotbarschöl POZ 50					Soja-Öl					
	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW
Myristinsäure	6	7	5	6	6	7	5	6	0	0	0	0	0	0	0	0
unbekannt (C ₁₂ oder Myristoleinsäure?)	2	3	2	2	2	3	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Palmitinsäure	12	16	14	14	11	15	14	13	8	9	8	13	8	9	8	8
Palmitoleinsäure	17	28	19	21	16	23	21	20	2	2	3	20	2	2	3	2
Stearinsäure	6	3	5	5	6	3	5	5	4	6	2	5	4	6	2	4
Ölsäure	31	27	28	29	25	28	27	27	27	22	25	27	49	50	25	25
Octadecadiensäure (Linolsäure)	7	3	5	5	6	4	5	5	5	50	54	5	50	50	54	51
Polysäure (unbek.) bzw. Linolensäure	18	15	9	14	17	17	11	15	9	11	8	15	9	11	8	9
unbekannt	2	—	3	2	6	—	3	4	0	0	0	3	0	0	0	0
unbekannt	6	—	4	5	—	—	5	5	0	0	0	5	0	0	0	0
unbekannt	4	—	4	4	—	—	5	5	0	0	0	5	0	0	0	0

gung stehende Gaschromatographie-Gerät mit einem Thermistor-Detektor ausgerüstet, dessen Empfindlichkeit bei den hohen Temperaturen, die für die Trennung der langkettigen Polyensäuren notwendig sind, um noch brauchbare Trennungen zu erhalten, nur ziemlich gering ist. Trotz dieser prinzipiellen und apparativen Schwierigkeiten wurde aber versucht, eine Trennung und quantitative Bestimmung der mit Hilfe von Diazomethan hergestellten Methylester der Rotbarschöl-Fettsäuren durchzuführen, was aber aus den angeführten Gründen nur zu Näherungswerten führen konnte.

Die Säuren sind nach steigenden Retentionszeiten eingeordnet. Auffallend ist der ziemlich hohe Gehalt des Rotbarschöles an Palmitoleinsäure, wogegen Sojaöl nur wenig von dieser Säure enthielt. Auch findet man im Fischöl noch Myristinsäure, die im Soja-Öl völlig fehlt. Um welche Verbindungen es sich bei den Säuren mit hoher Retentionszeit handelt, kann aus den vorher erwähnten Gründen nicht gesagt werden. Auch ist damit zu rechnen, daß Säuren mit extrem langer Retentionszeit, wie z. B. Hexaensäuren mit 22 C-Atomen (Clupanodonsäure), überhaupt nicht auf dem Chromatogramm erfaßt wurden, was dazu führen würde, daß die Werte für die anderen Säuren etwas überhöht wären. Insgesamt dürfte aber doch ein weitgehend wirklichkeitsgetreues Bild der Fettsäureverteilung in Rotbarschöl und Sojaöl erreicht worden sein.

Als Ergänzung zu diesen Befunden wurden auch die bei der Bestimmung der gesättigten Fettsäuren erhaltenen Gemische nach Überführung in die Methylester gaschromatographisch untersucht.

Hierbei fällt auf, daß der Anteil der Palmitinsäure an den gesättigten

Tabelle 5. Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren von Rotbarsch- und Soja-Öl. (Angaben in Prozent der Gesamt-Menge an gesättigten Säuren)

	Rotbarschöl frisch				Rotbarschöl POZ 50				Soja-öl			
	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	MW
Caprinsäure	3	4	Sp	2	4	4	Sp	3	0	Sp	0	0
unbekannt (C ₁₁ ?)	11	3	3	6	8	5	3	5	0	0	0	0
Laurinsäure	1	9	Sp	3	2	10	Sp	4	0	0	0	0
Myristinsäure	25	20	18	21	22	20	17	20	Sp	Sp	Sp	Sp
unbekannt (C ₁₅ ?)	3	5	3	4	3	5	3	4	0	0	0	0
Palmitinsäure	37	44	61	47	46	44	62	50	67	65	65	66
unbekannt (C ₁₇ ?)	9	7	6	7	4	5	7	5	0	5	4	3
Stearinsäure	7	9	10	8	8	9	9	9	31	25	27	28
unbekannt (C ₂₀ oder C ₂₄ ?)	0	0	0	0	0	0	0	0	—	3	3	3

Fettsäuren beim im Winter hergestellten Rotbarschöl deutlich höher ist als beim „Sommer“-Öl. Weiterhin muß, wie früher schon erwähnt, angenommen werden, daß es sich bei den gefundenen Mengen an C_{10} und C_{11} -Säuren um Spaltprodukte handelt, die durch die doch ziemlich rigorose Behandlung der Säuren (bei der

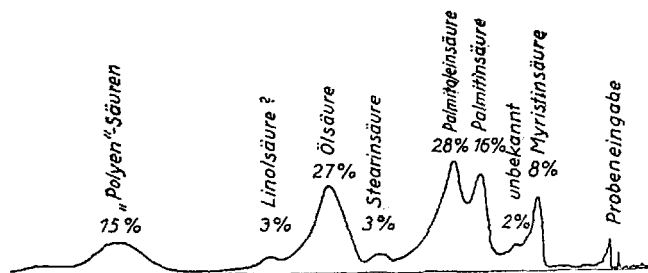


Abb. 1.

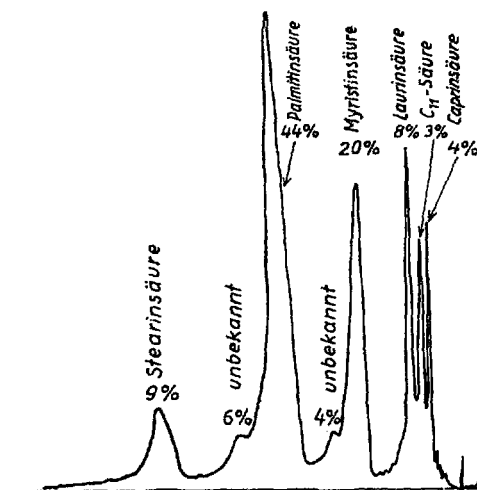


Abb. 2.

Oxydation der ungesättigten Säuren) entstanden sind. Im Sojaöl, das an Polyensäuren nur Linol- und Linolensäure, aber keine Tetraen-, Pentaen- und Hexaensäuren enthält, konnten in keinem Falle solche C_{10} - bzw. C_{11} -Säuren gefunden werden. Dagegen war hierin stets, wenn auch in geringen Mengen, noch eine gesättigte Säure mit hoher Retentionszeit zu beobachten, deren Identifizierung nicht vorgenommen wurde.

Abb. 1 zeigt die Gaschromatogramme zweier Fischöle.

Zusammenfassung

Es wird über chemisch-analytische Untersuchungen von je 5 zu verschiedenen Jahreszeiten gewonnenen Chargen Rotbarsch-Körperöl, Sojaöl sowie von leicht anoxydiertem Rotbarschöl berichtet. In diesen Ölen wurden ermittelt: Jodzahl, Peroxydzahl, Neutrali-

sationszahl, Hydroxylzahl, Verseifungszahl, Gehalt an Unverseifbarem, an freiem und an Gesamt-Sterin, an gesättigten Säuren und an Polyensäuren. Die Gesamt-Fettsäurezusammensetzung sowie die Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren wurden gaschromatographisch bestimmt. Durch Alkali-Isomerisierung mit nachfolgender spektralphotometrischer Messung wurden die Gehalte der Öle an Dien-, Trien-, Tetraen-, Pentaen- und Hexaensäuren ermittelt.

Literatur

1. BROWN, F., *Nature* (London) **171**, 790 (1953). — 2. KLENK, E. und L. BRICKER-VOIGT, *Z. Physiol. Chem.* **324**, 1 (1961). — 3. KLENK, E. und H. BROCKERHOFF, *Z. Physiol. Chem.* **310**, 153 (1958). — 4. KLENK, E. und D. EBERHAGEN, *Z. Physiol. Chem.* **307**, 42, 272 (1957); *Z. Physiol. Chem.* **328**, 180 (1962). — 5. KLENK, E. und H. STEINBACH, *Z. Physiol. Chem.* **316**, 31 (1959). — 6. N. N., I. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **60**, 469 (1958); II. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **61**, 472 (1959). — 7. NOTEVARP, O. und B. N. CYVIN, Paper presented at FAO International Conference on Fish in Nutrition (Washington 1961). — 8. PATHAK, S. P., P. N. SUWAL, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **31**, 332 (1954); *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **32**, 7 (1955). — 9. PATHAK, S. P. und B. R. REDDY, *Biochem. J.* **85**, 618 (1962). — 10. PRADHAN, S. K. und N. G. MAGAR, *Indian J. Med. Res.* **44**, 11 (1956). — 11. PRIVETT, O. S., Annual Report of the Hormel Institute for 1955/56, S. 59. — 12. TOYAMA, Y., SHIMOOKA, T., IWATA, Y. und K. FUJIMURA, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **61**, 461 (1959). — 13. KHOE, T. H., *Arch. Fischereiwiss.* **13**, 9 (1962). — 14. SWAIN, L. A., *Progress in the Chemistry of Fats*, Band 5, Kapitel 5, Seite 117 (London 1958). — 15. KAUFMANN, H. P., *Analyse der Fette und Fettprodukte*, S. 1150 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958). — 16. MARKLEY, K. S., *Soybeans and Soybean Products* (New York 1950). — 17. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 571. — 18. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 1295. — 19. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 530. — 20. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 559. — 21. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 530. — 22. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 447. — 23. KAUFMANN, H. P., siehe (15), Seite 463. — 24. SÜLLMANN, H., *Klin. Wschr.* **39**, 386 (1961). — 25. SPERRY, W. M. und M. WEBB, *J. Biol. Chem.* **187**, 97 (1950). — 26. KAUFMANN, H. P. und G. SCHMIDT, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **62**, 164 (1960). — 27. PIKAAR, N. A. und J. NIJHOF, *Biochem. J.* **70**, 52 (1958). — 28. WILLIAMS, M. C. und R. REISER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **40**, 237 (1963).

Anschrift des Verfassers:

Privatdozent Dr. A. FRICKER, 6500 Mainz, Physiologisch-chemisches Institut der Universität

Aus dem Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, Dortmund (Direktor: Prof. Dr. Dr. h.c. H. Kraut) und aus der Abteilung für Anwendungsforschung der DEGUSSA, Frankfurt/M.

Versuche zur Berechnung von Minimalkosten der menschlichen Ernährung mit Hilfe der Linearen Programmierung

Von WILLI WIRTHS, ALFONS BECHER und WALTER PRINZ

Mit 8 Tabellen

(Eingegangen am 12. März 1964)

Die lineare Programmierung (LP) ist eine Methode, die mehr und mehr zur Untersuchung mathematischer Modelle bei wirtschaftlichen Vorgängen angewendet wird (operational research). Nach BECHER et al. (2) wurde sie 1947 von G. B. DANTZIG und KOOPMANS (4) in den USA konzipiert und von diesen und