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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 57 (1966)

Heft: 3

Artikel: Beurteilung von Speiseölen auf Grund des UV-Differenz-Spektrums

Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983115

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: 09.07.2025

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 22.— per Jahrgang (Ausland Fr. 27.—) Preis einzelner Hefte Fr. 4.— (Ausland Fr. 5.—)
Suisse fr. 22.— par année (étranger fr. 27.—) Prix des fascicules fr. 4.— (étranger fr. 5.—)

Band - Vol. 57 1966 Heft - Fasc. 3

Beurteilung von Speiseölen auf Grund des UV-Differenz-Spektrums

H. Hadorn und *K. Zürcher*
Aus dem Laboratorium des Verbandes schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

1. Einleitung

Die UV-Absorptionsspektren werden bereits seit einigen Jahren zur Beurteilung von Speiseölen und Fetten herangezogen. Durch Autoxydation während der Lagerung und bei der Raffination entstehen in den Fettsäuren Konjuenstrukturen, die sich im UV-Absorptionsspektrum durch eine Serie neuer, gut ausgebildeter Absorptionsbanden bemerkbar machen. Besondere Bedeutung kommt der UV-spektrophotometrischen Methode zu, wenn abgeklärt werden soll, ob ein Speiseöl naturbelassen ist oder ob es raffiniert worden ist. Die Literatur über dieses Gebiet ist recht umfangreich. Die Resultate der verschiedenen Autoren sind nicht immer eindeutig.

Kürzlich haben wir eine neue Methode zur Differenz-Analyse (1) beschrieben, bei welcher das UV-Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Öles gegen eine Modellösung (1 % Stearinsäure-methylester) ausgemessen wird. Auf diese Weise gelingt es, die sehr starke Eigenabsorption der Fettsäuren im kurzwelligen UV auszuschalten. Dadurch können bereits schwach ausgeprägte Dienbanden im

Bereich von 230 nm, die sonst von der Absorptionsbande der gewöhnlichen, nicht konjugierten Fettsäuren überlagert werden, deutlich sichtbar gemacht werden. Die Methode wird viel empfindlicher und zuverlässiger. Um den ganzen Fragenkomplex der UV-Absorption und ihren Zusammenhang mit den Veränderungen infolge Autoxydation und Raffination zu studieren, haben wir zunächst eine Anzahl Öle untersucht, die wir selbst aus ganz frischen, zum Teil auch aus älteren Ölsaaten isoliert hatten. Die Differenzkurven wurden mit denjenigen von Ölen des Handels verglichen. Die in der Literatur mehrfach beschriebene Entstehung von Trienfettsäuren während der Behandlung mit Bleicherde wurde in Laboratoriumsversuchen demonstriert. Außerdem haben wir die Veränderungen verschiedener Speiseöle während der Autoxydation anhand der Differenzkurven studiert.

Nachdem wir uns durch Laboratoriumsversuche einen Überblick über die möglichen Veränderungen der Absorptionsspektren bei der Behandlung der Öle mit Bleicherde und während der Autoxydation verschafft hatten, verfolgten wir die Raffination der Speiseöle im großtechnischen Betrieb. Aus den einzelnen Raffinationsstufen wurden jeweils Proben entnommen und davon die Differenzkurven aufgezeichnet. Auf diese Weise war es möglich, für jeden einzelnen Schritt des Raffinationsprozesses die Veränderungen im Dien-, Trien- und Tetraen-Gehalt des Öles zu verfolgen.

Anschließend haben wir zahlreiche Speiseöle des Handels untersucht. Auf Grund der erhaltenen Differenzkurven können ziemlich zuverlässige Aussagen über den Frischezustand der Öle und die Art der Behandlung gemacht werden. Nachdem unsere Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien die sehr interessante Arbeit von *Pardun* (2) «zur Frage der Qualitätsbeurteilung vegetabilischer Öle». Der Autor gab in seinem Vortrag eine sehr schöne Übersicht über die zahlreichen, von verschiedenen Forschern veröffentlichten Arbeiten über dieses Gebiet. Das umfangreiche Tatsachenmaterial wurde geordnet und die zum Teil recht komplexen Vorgänge während der Autoxydation und der Raffination der Speiseöle sind außerordentlich klar dargestellt worden. Die Schlußfolgerungen und Befunde *Parduns* decken sich durchwegs mit unseren Ergebnissen.

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Absorptionskurven besprochen, die wir selber ausgemessen hatten.

2. Authentische, unbehandelte Öle

Um einen Überblick über die UV-Absorptionsspektren der unbehandelten oder naturbelassenen Öle zu gewinnen, haben wir zunächst eine Anzahl Speiseöle selber aus den Saaten isoliert und sofort untersucht. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Ölen aus frischen und Ölen aus alten Saaten. Die letzteren zeigen oft beträchtliche Abweichungen im Spektrum, die auf autoxydative Veränderungen zurückzuführen sind. Schließlich haben wir auch verschiedene Rohöle der Industrie untersucht.

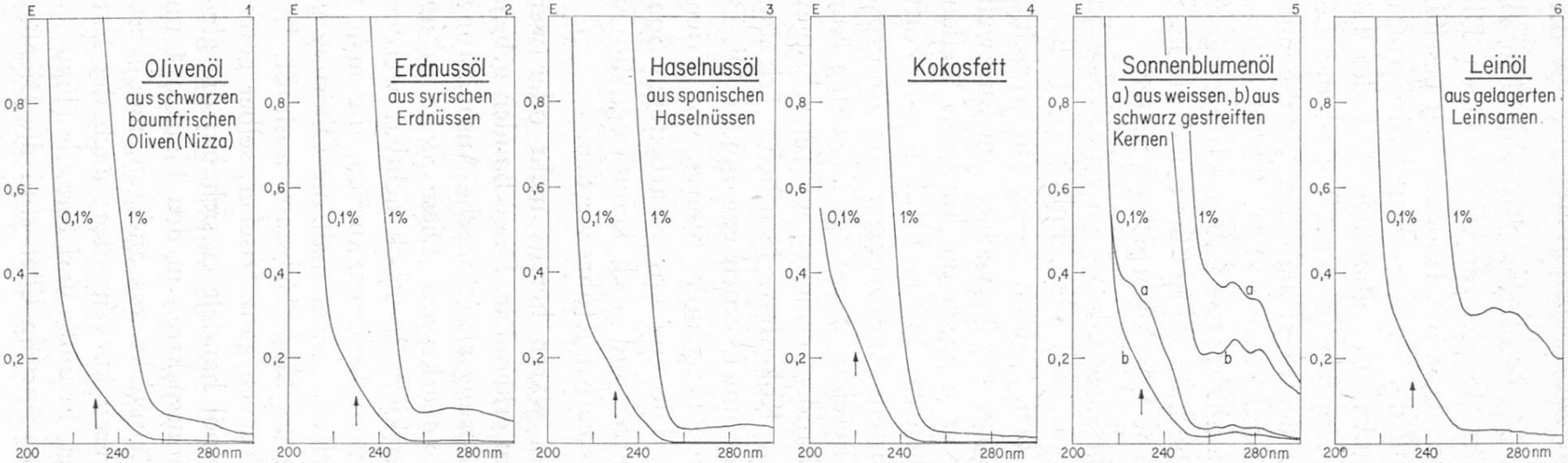
a) Selbstgewonnene Speiseöle aus frischen Saaten

Um die UV-Absorptionsspektren von naturbelassenen, frischen Ölen zu erhalten, haben wir aus Ölfrüchten selber kleine Mengen von Öl gewonnen. Die gereinigten Saaten wurden zunächst zerkleinert, dann mit Isooctan kalt geschüttelt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und die klare, eventuell filtrierte, überstehende Lösung zu den Versuchen verwendet. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde abpipettiert, das Lösungsmittel verdampft und der Ölanteil der Lösung bestimmt. Durch entsprechendes Verdünnen der ursprünglichen Lösung mit Isooctan wurden Lösungen der gewünschten Konzentration (1 %, 0,1 %) hergestellt. Auch durch Abpressen mit einer kleinen Haushaltpresse haben wir geringe Mengen Öl direkt aus den Saaten gewonnen. Die kalt abgepreßten und die kalt mit Isooctan herausgelösten Öle ergaben identische UV-Absorptionsspektren.

Die meisten selber gewonnenen, naturbelassenen Öle aus einwandfreien Saaten zeigen sehr einfache Absorptionsspektren, die sich alle ähnlich sind. Beispiele derartiger UV-Absorptionskurven sind in den Figuren 1—6, für verschiedene Öle, jeweils für 1%ige und 0,1%ige Lösungen, wiedergegeben. Im kurzwelligen UV zwischen 240 und 260 nm steigt die Kurve gegen die kürzeren Wellen hin sehr steil an. Im längerwelligen UV zwischen ca. 260 und 300 nm verläuft die Absorptionskurve sehr flach und zeigt höchstens Andeutungen von Absorptionsbanden. Die Extinktion im längerwelligen Bereich ist gering. Derartige Kurven, ohne Andeutungen von Trien- oder Tetraenbanden, erhielten wir für selbstgewonnenes Olivenöl, Erdnußöl, Haselnußöl und Kokosfett. Deutliche Trienbanden bei ca. 270 nm zeigte das selbst aus Sonnenblumenkernen gewonnene Öl. Dieses ist besonders reich an mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Spuren von Trienfettsäuren bilden sich bereits in den Ölsaaten. Die von uns verarbeiteten Sonnenblumenkerne waren geschmacklich einwandfrei und noch keimfähig, die Trienbildung kann somit nicht auf eine Verderbnis zurückgeführt werden.

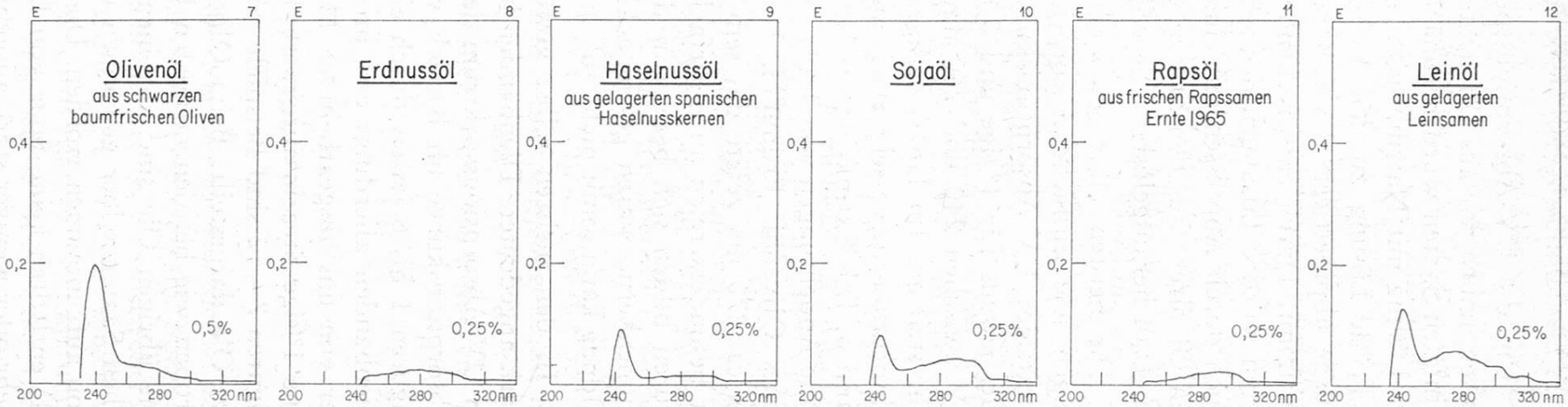
In den meisten selbst gewonnenen Ölen waren bereits mehr oder weniger stark angedeutete Dienbanden bei ca. 230 nm erkennbar. Diese Banden geben sich im UV-Absorptionsspektrum der 0,1%igen Lösung als schwache Ausbuchtung der Absorptionskurve im Bereich von 230 nm zu erkennen. Diese Stelle ist in den Figuren 1 bis 6 jeweis durch einen Pfeil markiert. Deutlich sichtbar werden die Dienbanden allerdings erst in den sogenannten Differenzkurven, die man nach der von uns ausgearbeiteten Methode (1) erhält, indem man die Öllösung gegen eine 1%ige Stearinsäure-methylester-Lösung als Modellsubstanz ausmißt. In den Figuren 7—12 sind Beispiele von Differenzkurven ganz frischer, selber gewonnener Öle dargestellt. Beim Olivenöl und Leinöl handelt es sich um die gleichen Proben wie bei den normalen UV-Absorptionsspektren in den Figuren 1 und 6. Die übrigen Öle sind zu einem späteren Zeitpunkt aus anderen, möglichst frischen Saaten selber gewonnen und die Differenzkurven sofort nach der Extraktion aufgenommen worden. Die ganz frischen Erdnuß- und Rapsöle (Figur 8 und 11) enthalten keine Spur von Dienen. In den übrigen Ölen sind die Dienbanden mehr oder weniger stark ausgeprägt.

Figuren 1—6. UV-Absorptionskurven von selbst isolierten Ölen (0,1 % und 1 % in Isooctan).



Figur 1 Figur 2 Figur 3 Figur 4 Figur 5 Figur 6

Figuren 7—12. UV-Differenzkurven von selbst isolierten Ölen. Messung von 0,5 % bzw. 0,25 % Lösungen in Isooctan gegen 1 % Stearinsäure-methylester als Modellsubstanz.



Figur 7 Figur 8 Figur 9 Figur 10 Figur 11 Figur 12

Wir haben in der Tabelle 1 für verschiedene selbst gewonnene Öle aus den Differenz-Absorptionsspektren die charakteristischen Extinktionen der Dien- und Trienbanden berechnet. Es ist allgemein üblich, die Absorption als $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert für eine bestimmte Wellenlänge anzugeben. Analog zu diesem Wert haben wir aus den Differenzkurven, die wir bei der Vergleichsmessung gegen eine 1%ige Stearinsäure-methylester-Lösung erhielten, den $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwert berechnet. In den Differenzkurven liegt das Absorptionsmaximum der Diene meistens zwischen 234 und 240 nm. Der $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwert entspricht bei ungebleichten Ölen ohne Trienbanden ausschließlich der Dienabsorption; er ist dem Diengehalt der Öle annähernd proportional. Der früher übliche $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert (bei 232 nm) dagegen setzt sich zusammen aus der Absorption der Diene und der Absorption bei 232 nm der nicht konjugierten Fettsäuren (gesättigte und Isolenfettsäure). Die letztere ist zwischen 230 und 240 nm bei allen, auch bei dienfreien Ölen recht hoch (meistens über 1).

Die eigentliche Dien-Extinktion, die sich aus der Differenzkurve ergibt und als $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwert berechnet werden kann, ist bei frischen Ölen durchwegs niedrig, meistens unter 0,7. Die Diene bzw. die Dienhydroperoxide werden erst durch Autoxydation der Öle gebildet. Das Maximum der Diene liegt theoretisch bei 232 nm. In den Differenzkurven beobachtet man bei geringen Dien-Extinktionen eine Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen. Dabei handelt es sich nicht um eine reelle Verschiebung der Dienabsorptionsbande. Die Erscheinung ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß die Absorptionskurve der Modellsubstanz (Stearinsäure-methylester) im Bereich zwischen 220 und 240 nm nicht ganz parallel zur Absorptionskurve des dienfreien Speiseöls verläuft.

Trienbanden fehlen in frischen Ölen entweder vollständig, oder sie sind nur schwach, ohne scharfes Maximum angedeutet. Die Trien-Extinktion, ber. als $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert bei 270 nm liegt bei Ölen aus frischen Saaten unter 0,2. Bei Ölen aus alten Saaten kann dieser Wert bedeutend höher liegen (bis 1,0). Für die Trien-Extinktion sind übrigens die wie früher berechneten $E^{1\%}_{1\,cm}$-Werte und die aus der Differenzkurve berechneten Werte praktisch identisch, weil die Stearinsäure-methylester-Lösung im Wellenlängenbereich der Triene und Tetraene keine merkliche Absorption zeigt.

In die Tabelle 1 wurden der Vollständigkeit halber auch die Kolonnen für die Tetraene und die Peroxidzahl aufgenommen. Die Kolonne mit der Bezeichnung «Kurven-Typ» und die beiden letzten Kolonnen mit der Beurteilung der Öle werden später (Abschnitt 7) in einem anderen Zusammenhang erläutert.

b) Selbstgewonnene Speiseöle aus alten Saaten

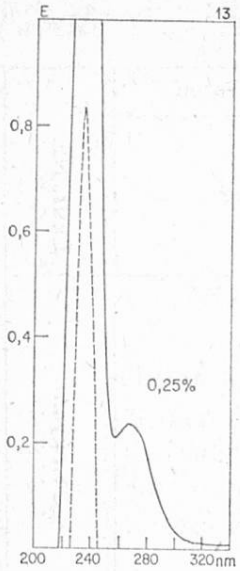
Im vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die UV-Differenzspektren von ganz frischen, aus einwandfreien Saaten gewonnenen Ölen nur geringe oder gar keine Dienbanden aufweisen. Die Vermutung lag nahe, daß die Diene infolge Autoxydation des Öls bereits in den Saaten entstehen. Diese Annahme wurde be-

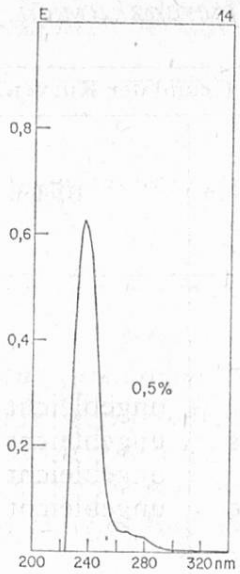
Tabelle 1 Authentische Öle aus frischen und alten Saaten, sowie Rohöle der

Lauf. Nr.	Bezeichnung der Öle	Dienbande		Trienbanden		
		Maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert	Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert
	Aus frischen Saaten selber isolierte Öle					
1.	Olivenöl aus baumfrischen Oliven	242	0,39	0	—	0,056
2.	Erdnußöl aus frischen USA-Erdnüssen	0	0	0	—	0,080
3.	Sojaöl aus frischen Sojabohnen	243	0,324	0	—	0,13
4.	Rapsöl aus frischer Rapssaat	0	0	0	290	0,04
	Aus alten Saaten selber isolierte Öle					
5.	Erdnußöl aus USA-Erdnüssen Ernte 1963, 2 Jahre in der Industrie kühl gelagert, 1 Jahr im Labor gelagert	236	4,44	1	266	0,58
6.	Erdnußöl aus 3 Jahre alten nigerianischen, ungünstig gelagerten Erdnüssen	234	7,34	1	267	0,95
7.	Sonnenblumenöl aus 1 Jahr alten keimfähigen, schwarz-weiß gestreiften Kernen	237	2,84	2	270	0,26
8.	Sonnenblumenöl aus 1 Jahr alten keimfähigen weißen Kernen	235	6,48	2	267	0,48
9.	Haselnußöl aus ganzen 1 Jahr gelagerten Haselnußkernen	243	0,36	0	—	0,05
10.	Mandelöl aus ganzen 1 Jahr gelagerten Mandelkernen	242	0,66	0	—	0,08
11.	Leinöl aus 1 Jahr gelagerten Leinsamen	243	0,50	1	ca. 270	0,22
	Rohöle (gepreßt) der Industrie					
12.	Sojaöl	239	1,74	(2)	268	0,44
13.	Rapsöl	—	—	0	—	0,04
14.	Rapsöl, inländisch	—	—	0	—	0,20
15.	Kokosöl, roh	244	0,28	0	—	0,16
16.	Erdnußöl aus schlecht gelagerten nigerianischen Erdnüssen	234	6,05	1	267	0,71
17.	Erdnußöl	235	3,42	1	268	0,41
18.	Erdnußöl	235	6,10	1	268	0,74
19.	Sonnenblumenöl	230	1,48	2	268	0,40
20.	Sonnenblumenöl	240	1,51	2	268	0,32
21.	Sonnenblumenöl, ungarisch	238	1,80	2	268	0,40
22.	Sonnenblumenöl, ungarisch, kalt gepreßt	242	0,84	2	268	0,16

Industrie. Wichtigste Daten der UV-Absorption-Differenzkurven

Tetraenbanden			Peroxidzahl	Kurven-Typ	Beurteilung auf Grund der Kurvenformen		Lauf. Nr.
Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 300 nm			Grad der Autoxydation	Bleichung	
0	—	—	—	I	sehr wenig	ungebleicht	1.
0	—	—	—	I	nicht autoxydiert	ungebleicht	2.
0	—	—	—	I	sehr wenig	ungebleicht	3.
0	—	—	—	I	nicht autoxydiert	ungebleicht	4.
0	—	—	2,9	III	stark	ungebleicht	5.
0	—	—	1,9	III	sehr stark	ungebleicht	6.
0	—	—	9,4	III	mäßig	ungebleicht	7.
0	—	—	25,3	III	sehr stark	ungebleicht	8.
0	—	—	1,5	I	sehr wenig	ungebleicht	9.
0	—	—	1,7	I	wenig	ungebleicht	10.
2	302	0,12	11,4	I	sehr wenig	ungebleicht	11.
(2)	—	0,24	—	I	wenig	ungebleicht	12.
0	—	—	—	I	nicht autoxydiert	ungebleicht	13.
0	—	—	—	I	nicht autoxydiert	ungebleicht	14.
0	—	—	—	I	sehr wenig	ungebleicht	15.
0	—	—	—	III	sehr stark	ungebleicht	16.
0	—	—	—	III	mäßig	ungebleicht	17.
0	—	0,08	—	III	sehr stark	ungebleicht	18.
0	—	0,08	—	II	wenig	ungebleicht	19.
0	—	0,08	—	II	wenig	ungebleicht	20.
0	—	—	—	I	wenig	ungebleicht	21.
0	—	—	—	I	wenig	ungebleicht	22.





Figur 13. UV-Differenzkurve von selbst isoliertem Erdnußöl aus 3 Jahre alten nigerianischen Erdnüssen.

Figur 14. Autoxydiertes, authentisches Olivenöl. Das aus baumfrischen Oliven selbst isolierte Olivenöl (siehe Figur 7), wurde während 8 Monaten in angebrochener Flasche im Dunkeln gelagert.

stätigt durch die Differenzkurven von Ölen, die aus alten Saaten durch Abpressen oder kalte Extraktion gewonnen wurden. Mehrere dieser Öle zeigten sehr stark ausgeprägte Dienabsorptionsbanden. Während beispielsweise ein aus frischen Erdnüssen gewonnenes Öl keine Diene enthielt (siehe Figur 8), wurde in einem Erdnußöl aus alten nigerianischen Erdnüssen eine sehr hohe Dienbande erhalten. In Figur 13 ist die Differenzkurve dieses Öles wiedergegeben. Bei der üblichen Konzentration von 0,25 % war die Dien-Extinktion extrem hoch (Ext. = 1,83). Um das Maximum der Kurve auf dem Diagramm abzubilden, mußte das Gerät auf den Meßbereich Extinktion 1,0—2,0 umgeschaltet werden. Das entsprechende Kurvenstück ist in der Figur 13 gestrichelt gezeichnet. Ähnliche Absorptionskurven mit stark ausgebildeten Dienbanden fanden wir neben den aus alten Erdnüssen gewonnenen Ölen, auch in den aus einem Jahr gelagerten Sonnenblumenkernen isolierten Ölen. (Siehe Tabelle 1). Aus je ungefähr einem Jahr alten Haselnüssen, Mandeln und Leinsamen dagegen erhielten wir Öle mit nur geringen Dienbanden, die sich gleich verhielten, wie Öle aus frischen Saaten.

Ein Anstieg der Dienbande kann auch beobachtet werden, wenn man frisch abgepreßte Öle unter Luftzutritt lagert. Durch Autoxydation werden Diene gebildet. Das authentische Olivenöl, dessen UV-Differenzkurve in Figur 7 abgebildet ist, wurde in einer Glasflasche, die nur ca. $^1/_4$ gefüllt war, im Dunkeln bei Zimmertemperatur während 8 Monaten gelagert. Die Differenzkurve dieses autoxydierten Öls (Figur 14) zeigt eine hohe Dienbande. Der $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwert ist von ursprünglich 0,39 auf 1,25 angestiegen. Die Peroxidzahl des autoxydierten Olivenöls betrug 33,7.

Die Differenzkurven sämtlicher autoxydierter Öle sind recht ähnlich. Dabei ist es gleichgültig, ob die Öle nach dem Pressen an der Luft autoxydieren oder ob sie sich bereits in den Ölsaaten infolge sehr langer oder unzweckmäßiger Lagerung verändern. In beiden Fällen beobachtet man eine hohe Dienbande. Die $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwerte von autoxydierten Ölen können bis über 7 ansteigen, während sie bei frischen Ölen zwischen 0 und ca. 1 liegen.

Zwischen der Dien-Extinktion und der Peroxidzahl des Öles besteht anscheinend keine Korrelation. Im Abschnitt 3 wird der Zusammenhang zwischen Autoxydation und der Bildung von Dienen eingehend diskutiert.

In autoxydierten Ölen ist meistens die Trien-Extinktion ebenfalls etwas erhöht. Diese minimen Veränderungen der Absorption im Gebiet der Trienbanden sind jedoch für die Beurteilung autoxydativer Vorgänge wenig geeignet. Im Abschnitt 4 wird gezeigt, daß die Entstehung der Triene fast ausschließlich auf die Behandlung der Öle mit Bleicherde zurückzuführen ist.

c) Rohöle aus der Industrie

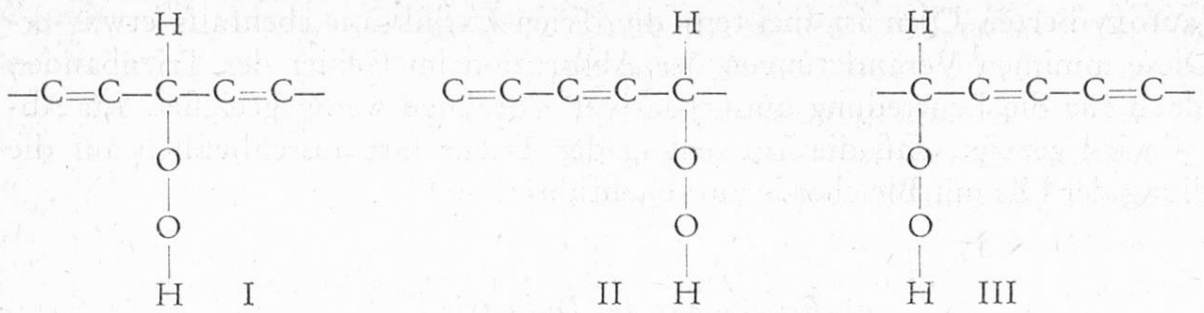
Wir hatten auch Gelegenheit, eine Anzahl Rohöle aus der Industrie, welche für die Raffination bestimmt waren, zu untersuchen. Dabei handelte es sich zum Teil um Preßöle, die in der Schweiz aus frischen, gelegentlich auch aus alten Saaten abgepreßt wurden (Raps-, Erdnußöl). Andere Rohöle sind aus dem Ausland importiert worden. Bei letzteren war über das Alter und die Art der Gewinnung meistens nichts bekannt.

Je nach dem Frischezustand bzw. nach dem Grad der Autoxydation zeigten diese Öle ganz unterschiedliche UV-Differenzkurven. Die beiden Rapsöle Nr. 13 und 14 in Tabelle 1 enthielten praktisch keine Diene. Sie unterschieden sich in ihren UV-Absorptionsspektren kaum von ganz frischen Preßölen, wie man sie im Laboratorium unter schonendsten Bedingungen erhält. Auch das Kokosöl Nr. 15 und das ungarische Sonnenblumenöl Nr. 22 zeigten nur relativ geringe Dienbanden. Stark ausgebildet waren die Dienbanden im Sonnenblumenöl Nr. 21 und im Sojaöl Nr. 12. Extrem hohe Dienbanden ergaben die beiden Preßöle Nr. 16 und 18 aus schlecht gelagerten Erdnüssen. Diese Öle waren bereits in den Saaten durch autoxydative Vorgänge stark verändert und im Wert vermindert. Die im technischen Betrieb warm abgepreßten Öle unterschieden sich im allgemeinen nicht merklich von den im Laboratorium durch kalte Extraktion aus den entsprechenden Saaten gewonnenen Ölen. Durch die warme Pressung werden die Öle nicht nachweisbar verändert.

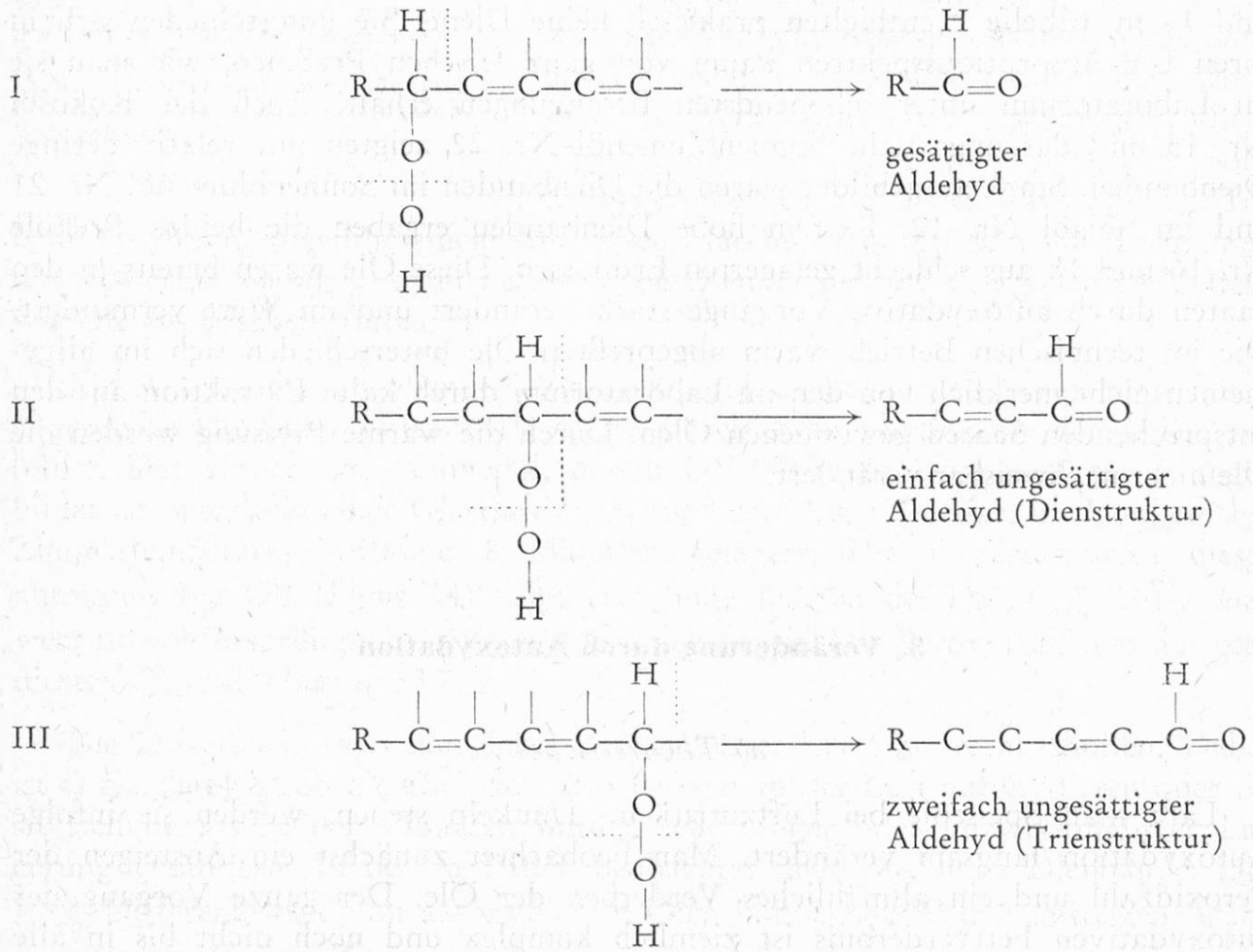
3. Veränderung durch Autoxydation

a) Theoretisches

Läßt man Speiseöle bei Luftzutritt im Dunkeln stehen, werden sie infolge Autoxydation langsam verändert. Man beobachtet zunächst ein Ansteigen der Peroxidzahl und ein allmähliches Verderben der Öle. Der ganze Vorgang der autoxydativen Fettverderbnis ist ziemlich komplex und noch nicht bis in alle Einzelheiten abgeklärt, da zahlreiche Reaktionen gleichzeitig nebeneinander ablaufen können. Nach der Theorie von *Farmer, Boland* und *Koch* (3) bilden sich aus Linolsäure (Cis-cis-9,12-Octa-deca-diensäure) als Initialstufen der Autoxydation drei Hydroperoxide, die in folgenden Resonanzformen auftreten können:



Die Hydroperoxide lassen sich durch Reaktionen des aktiven Sauerstoffes (Peroxidzahl) leicht nachweisen. Da die Hydroperoxid-Bildung von einer Konjugierung von Doppelbindungen begleitet wird (Formeln II und III), ist eine Erhöhung der Extinktion im Diengebiet bei 230 nm zu erwarten. Diese Erhöhung wird auch regelmäßig beobachtet (4). Die in der Initialstufe gebildeten Hydroperoxide sind sehr labil. Besonders bei höheren Temperaturen werden sie gespalten unter Bildung von Aldehyden und Aldehyd-dicarbonsäuren, wobei Trienstrukturen entstehen.



Durch Positionsverschiebungen der konjugierten Doppelbindungen werden bei der Autoxydation der Öle Aldehyde der verschiedensten Kettenlängen gebildet. *von Pezold* (5) fand in autoxydiertem Sojaöl 19 verschiedene Aldehyde von C_2

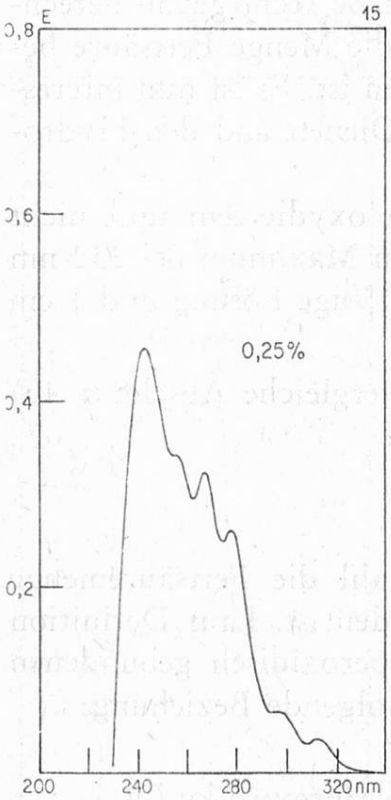
bis C_{11}. Dabei kommen sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte Aldehyde vor.

In unserem Zusammenhang interessiert nur die erste Phase der Autoxydation, während welcher die Peroxidzahl ansteigt, die Öle aber noch nicht verderben oder genußuntauglich werden. Bei orientierenden Vorversuchen fanden wir, daß im UV-Differenzspektrum während der Autoxydation die Dienbande stark ansteigt, die Trien- und Tetraenbanden dagegen nicht merklich beeinflußt werden.

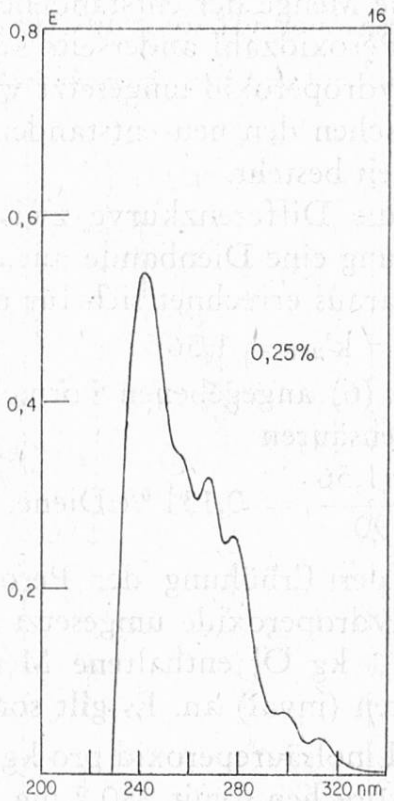
b) Autoxydation von raffiniertem Rapsöl

Um die Autoxydationsversuche unter reproduzierbaren Bedingungen und etwas beschleunigt durchzuführen, haben wir die Ölprobe in eine gut gereinigte Gaswaschflasche eingefüllt und im Trockenschrank bei 50 ° C im Dunkeln gereinigte Luft durchgesaugt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und untersucht. Die Veränderungen im UV-Absorptionsspektrum infolge der Autoxydation erkennt man sehr schön am raffinierten Rapsöl in den Figuren 15 bis 17. In Figur 15 ist die Differenzkurve eines raffinierten Rapsöles des Handels dargestellt. (0,25 g Rapsöl in 100 ml Isooctan, gemessen gegen 1 % Methylstearat in Iso-

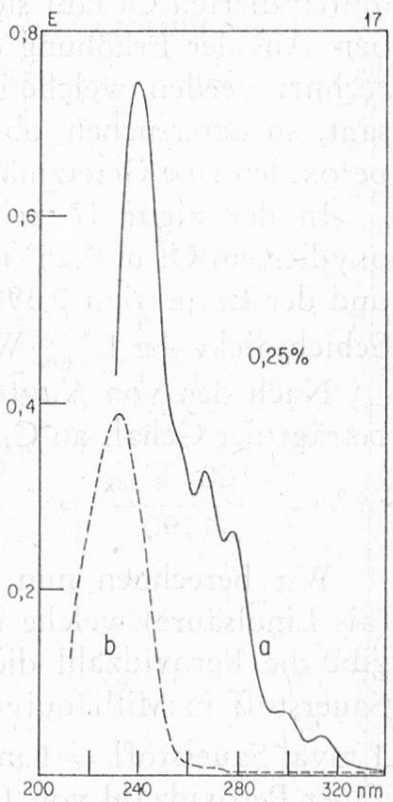
Autoxydation von raffiniertem Rapsöl



Figur 15. UV-Differenzkurve eines frisch raffinierten Rapsöles.



Figur 16. Gleiches öl nach Autoxydation bei 50 ° C. 47 Stunden Luft durchgeleitet.



Figur 17.
a) Nach weiterer Autoxydation. 94 Stunden Luft durchgeleitet.
b) Differenzkurve zwischen Figur 17 Kurve a) und Figur 15.

octan). In der Differenzkurve sind fast sämtliche, in raffinierten Ölen vorkommenden Konjuenbanden erkennbar. Stark ausgebildet ist die Dienbande mit einem Maximum bei ca. 240 nm. Es folgen die 3 Trienbanden und im längerwelligen UV bei 300 nm und 314 nm sind noch zwei schwächer aber gut ausgebildete Tetraenbanden erkennbar. Figur 16 zeigt die Differenzkurve desselben Rapsöles, nachdem während 47 Stunden bei 50 ° C Luft durchgesaugt worden war. Die Dienbande ist deutlich erhöht worden (von 0,45 auf 0,54). Die Trien- und Tetraenbanden blieben unverändert. Die Figur 17 zeigt die Differenzkurve einer Probe desselben Öles, nachdem während 94 Stunden Luft durchgesaugt worden war. Die Dienbande ist nun stark angestiegen, die Trien- und Tetraenbanden blieben unverändert. In der Figur 17 ist außerdem gestrichelt noch die Differenzkurve eingezeichnet, die sich ergibt, wenn das unveränderte Ausgangsöl von Figur 15 gegen das autoxydierte Öl in Figur 17 (je 0,25 g Öl in 100 ml Isooctan) ausgemessen wird. Es entsteht nur eine Dienbande. Sie entspricht genau der während der Autoxydation neu entstandenen Diene. Die Menge der Triene und Tetraene wurde bei der Autoxydation nicht nachweisbar verändert, sonst würde die gestrichelte Differenzkurve in diesem Bereich nicht horizontal auf der Null-Linie verlaufen. Während der Autoxydation ist die Peroxidzahl des Rapsöles von ursprünglich 0,6 in 94 Stunden auf 18,3 angestiegen.

Aus der Differenzkurve zwischen nicht oxydiertem Ausgangsöl und dem autoxydierten Öl läßt sich die Menge der entstandenen Diene recht genau berechnen. Aus der Erhöhung der Peroxidzahl anderseits kann die Menge Fettsäure berechnet werden, welche in Hydroperoxid umgesetzt worden ist. Es ist nun interessant, zu untersuchen, ob zwischen den neu entstandenen Dienen und den Hydroperoxiden eine Gesetzmäßigkeit besteht.

In der Figur 17 zeigte die Differenzkurve zwischen oxydiertem und nicht oxydiertem Öl in 0,25%-Lösung eine Dienbande mit einem Maximum bei 232 nm und der Extinktion 0,390. Daraus errechnet sich für eine 1%ige Lösung und 1 cm Schichtdicke der $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Wert = k'_{232} = 1,56.

Nach den von *Kaufmann* (6) angegebenen Formeln (vergleiche Abschnitt 4b) beträgt der Gehalt an C_{18}-Diensäuren

$$\text{in } \% = \frac{100 \cdot k'_{232}}{1190} = \frac{100 \cdot 1{,}56}{1190} = 0{,}131\ \%\ \text{Diene.}$$

Wir berechnen nun aus der Erhöhung der Peroxidzahl die Fettsäuremenge (als Linolsäure) welche in Hydroperoxide umgesetzt worden ist. Laut Definition gibt die Peroxidzahl die in 1 kg Öl enthaltene Menge peroxidisch gebundenen Sauerstoff in Milliäquivalenten (mval) an. Es gilt somit folgende Beziehung:

1 mval Sauerstoff = 1 mval Linolsäureperoxid pro kg Öl.
Einer Peroxidzahl von 1 entsprechen somit 280,2 mg Linolsäure pro kg Öl.

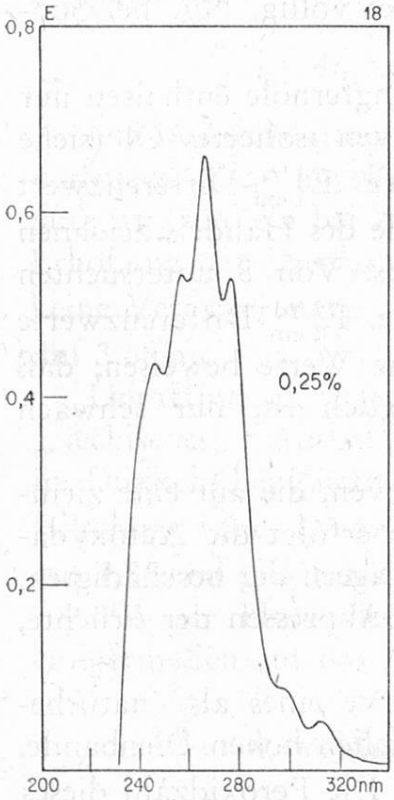
In unserem Beispiel wurde die Peroxidzahl um 17,7 Einheiten erhöht. Die Rechnung ergibt, daß 0,495 % Fettsäuren (berechnet als Linolsäure) in Hydroperoxide umgesetzt worden sind. Die Gesamtmenge an Hydroperoxiden ist also wesentlich größer als die Menge an Dienhydroperoxiden. Mit anderen Worten:

nur etwa 1/4 der durch Autoxydation entstandenen Hydroperoxide liegt in Dienstruktur vor. Dies ist ohne weiteres verständlich, da sich zwischen Isolen- und Dienhydroperoxiden ein Gleichgewicht einstellt. Rapsöl enthält außerdem beträchtliche Mengen einfach ungesättigter Fettsäuren (Ölsäure ca. 30 %, Erucasäure ca. 50 %), die ebenfalls autoxydieren. Hieraus können jedoch keine Dienhydroperoxide entstehen, weil in jedem Molekül nur je 1 Doppelbindung enthalten ist. Auch in einem anderen Beispiel (naturbelassenes Olivenöl Nr. 22 und 23 in Tabelle 4) ergab die analoge Rechnung, daß nur ca. 17 % des peroxidisch gebundenen Sauerstoffs als Dienhydroperoxid vorhanden war.

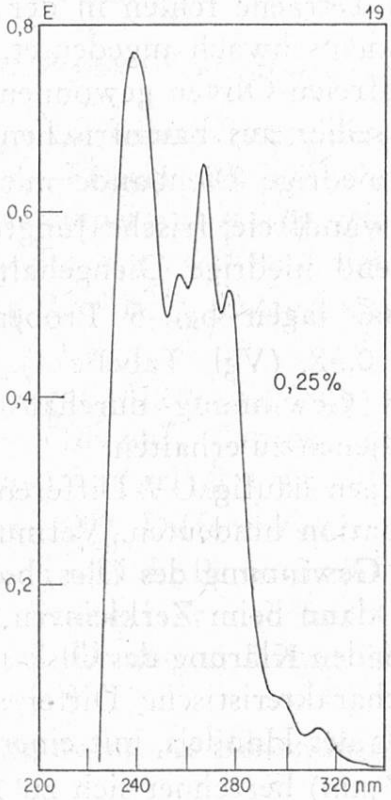
c) Autoxydation von raffiniertem Sonnenblumenöl

In gleicher Weise haben wir ein raffiniertes Sonnenblumenöl autoxydiert. Die Figur 18 zeigt die Differenzkurve eines frisch raffinierten Sonnenblumenöles. Die Dienbande ist erkennbar, sie ist aber viel schwächer ausgeprägt als die drei sehr hohen Trienbanden. Nach 63stündigem Durchsaugen von Luft bei 50 ° C war die Peroxidzahl von 1,2 auf 6,8 angestiegen. Gleichzeitig wurden die Diene stark vermehrt. In der Differenzkurve des autoxydierten Sonnenblumenöles (Figur 19) überragt die Dienbande sämtliche anderen Banden. Triene und Tetraene wurden bei der Autoxydation nicht verändert.

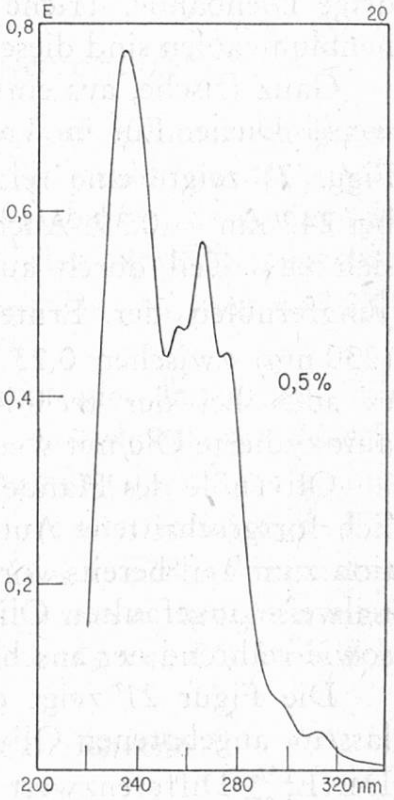
Autoxydation von raffiniertem Sonnenblumen- und Olivenöl



Figur 18. UV-Differenzkurve eines frisch raffinierten Sonnenblumenöls.



Figur 19. Gleiches Sonnenblumenöl wie Figur 18, nach Autoxydation bei 50 ° C. 63 Stunden Luft durchgeleitet.



Figur 20. UV-Differenzkurve eines Olivenöls des Handels. Raffiniert und stark autoxydiert.

Zahlreiche der im Handel angebotenen Speiseöle zeigen ähnliche Absorptionsspektren, wie das eben besprochene autoxydierte, raffinierte Sonnenblumenöl in Figur 19. Zur Illustration ist in Figur 20 die UV-Differenzkurve eines Olivenöls des Handels dargestellt. Die beiden Kurven sind täuschend ähnlich. Wie im Abschnitt 4 gezeigt wird, entstehen die Triene und Tetraene während der Behandlung mit Bleicherde. Durch Autoxydation entstehen dagegen fast ausschließlich Diene. Hieraus kann abgeleitet werden, daß das Olivenöl (Figur 20) stark raffiniert (gebleicht) worden und nachher gealtert, bzw. autoxydiert ist. Es besteht auch die Möglichkeit, daß es sich um einen Verschnitt von raffiniertem und unraffiniertem, stark autoxydiertem Olivenöl handelt.

d) Autoxydation von unraffinierten Ölen

Die am Handel angebotenen, kalt gepreßten, naturbelassenen Speiseöle kommen in unraffiniertem Zustand in den Verkehr. Seit Jahren das wichtigste derartige Öl ist das sogenannte Jungfernolivenöl. In letzter Zeit werden auch größere Mengen kaltgepreßter Sonnenblumenöle verkauft. Die unraffinierten Öle autoxydieren an der Luft ebenfalls. Im allgemeinen verderben sie langsamer als die vollständig ausraffinierten Öle, weil sie noch beträchtliche Mengen natürlicher Antioxydantien enthalten.

In der Differenzkurve zeigen frische unraffinierte Öle nur eine relativ niedrige Dienbande. Triene und Tetraene fehlen in der Regel völlig. Nur bei Sonnenblumenölen sind diese Banden schwach angedeutet.

Ganz frische, aus einwandfreien Oliven gewonnene Jungfernöle enthalten nur wenig Diene. Ein im Labor selber aus baumfrischen Oliven isoliertes Öl (siehe Figur 7) zeigte eine relativ niedrige Dienbande mit einem $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwert bei 242 nm = 0,39. Auch einwandfreie, frische Jungfernöle des Handels zeichnen sich zum Teil durch auffallend niedrige Diengehalte aus. Von 8 untersuchten Jungfernölen der Ernte 1966 lagen bei 5 Proben die $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwerte (230 nm) zwischen 0,23 und 0,58. (Vgl. Tabelle 4). Diese Werte beweisen, daß es auch bei der technischen Gewinnung durchaus möglich ist, nur schwach autoxydierte Öle mit wenig Dienen zu erhalten.

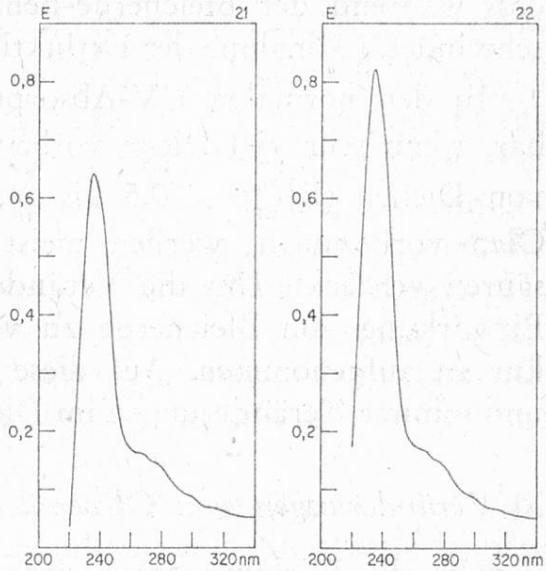
Olivenöle des Handels zeigen häufig UV-Differenzkurven, die auf eine ziemlich fortgeschrittene Autoxydation hindeuten. Vermutlich erfolgt die Autoxydation zum Teil bereits vor der Gewinnung des Öles, beim Lagern der beschädigten, teilweise angefaulten Oliven, dann beim Zerkleinern und Abpressen der Früchte, sowie während der anschließenden Klärung des Öls.

Die Figur 21 zeigt die charakteristische Differenzkurve eines als «naturbelassen» angebotenen Olivenöls des Handels, mit einer ziemlich hohen Dienbande. Der $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwert (237 nm) berechnet sich zu 1,29. Die Peroxidzahl dieses Öls betrug 24,0, was einer Leazahl von 12 entspricht. Dieser etwas hohe, nach früheren Untersuchungen (7), für Olivenöl jedoch noch normale Wert, deutet ebenfalls auf eine ziemlich fortgeschrittene Autoxydation hin. In der Differenz-

kurve (Figur 21) dieses Olivenöls sind außerdem schwache Andeutungen von Trienen und Tetraenen erkennbar. Möglicherweise enthält dieses «naturbelassene» Olivenöl geringe Mengen von raffiniertem, mit Bleicherde behandeltem Olivenöl.

Ein Teil dieses Olivenöls wurde nun weiter autoxydiert, indem in einer Gaswaschflasche bei 50 ° C, während 136 Stunden, Luft hindurchgesaugt wurde. Dabei stieg die Peroxidzahl nur wenig, d. h. von 24,0 auf 27,0 an. In der Differenzkurve beobachtet man indessen eine Erhöhung der Diene, (siehe Figur 22). Der $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwert stieg von 1,29 auf 1,64. Es wurde jedoch keine Spur von Trienen und Tetraenen gebildet. Diese Versuche bestätigen erneut, daß bei der Autoxydation primär nur Diene, aber keine Triene und Tetraene entstehen. Deutliche Trien- und Tetraenbanden deuten bei Olivenöl immer auf eine Behandlung mit Bleicherde oder auf einen Verschnitt mit raffiniertem Olivenöl hin.

Autoxydation von unraffiniertem Olivenöl



Figur 21. Olivenöl des Handels «naturbelassen».
Figur 22. Gleiches Olivenöl nach Autoxydation bei 50 ° C. 136 Stunden Luft durchgeleitet.

e) Autoxydation von Olivenöl bei Zimmertemperatur

Die Autoxydation läßt sich selbstverständlich auch bei Zimmertemperatur verfolgen. Eine angebrochene Flasche mit raffiniertem Olivenöl wurde 1 Jahr lang im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei wurde eine starke Erhöhung der Dienbande beobachtet, während sich im Trien- und Tetraengebiet keine Veränderungen zeigten. Der $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwert bei 234 nm stieg von 2,00 auf 3,68 an.

Unraffinierte, naturbelassene Olivenöle autoxydieren viel langsamer. Ein griechisches, naturbelassenes Olivenöl, das ein Jahr in angebrochener Flasche im Dunkeln bei Zimmertemperatur gelagert wurde, zeigte nur eine relativ geringe Erhöhung der Diene. Der $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwert stieg von ursprünglich 1,29 auf 1,56. Im gleichen Zeitraum war die Peroxidzahl von 24,0 auf 38,6 angestiegen.

Aus der Höhe der Dienbande läßt sich auf Grund unserer Beobachtungen einigermaßen auf das Ausmaß der autoxydativen Veränderung der Öle schließen.

4. Veränderung durch die Behandlung mit Bleicherde

Wolff (8) hat die Wirkung der Bleicherde-Behandlung von Speiseölen UV-spektrophotometrisch untersucht. Aus den von ihm veröffentlichten Kurven geht deutlich hervor, daß durch die Bleicherde Triene gebildet werden. In den Dia-

grammen treten neue Absorptionsbanden auf, die umso intensiver sind, je höher der Zusatz an Bleicherde war. Aus den Kurven kann ferner entnommen werden, daß während der Bleicherde-Behandlung ein Teil der konjugierten Diene verschwindet. (Abnahme der Extinktion bei 230 nm).

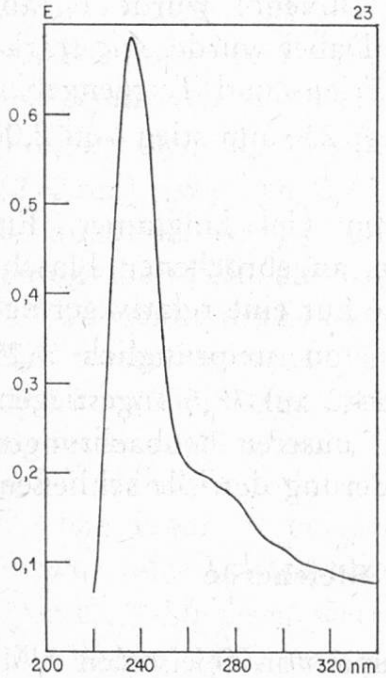
In den normalen UV-Absorptionskurven sind die Dienbanden nur erkennbar, wenn sehr viel Diene vorhanden sind. ($E^{1\,\%}_{1\,cm}$ ca. 3 bis 6). Geringe Mengen von Dienen ($E^{1\,\%}_{1\,cm}$ = 0,5 bis 2), wie sie in frischen, nur leicht autoxydierten Ölen vorkommen, werden meist von der starken Absorption der Isolenfettsäuren verdeckt. Um die Veränderungen der Dien- und Trienbanden unter der Einwirkung von Bleicherde zu verfolgen, haben wir durchwegs die Differenzkurven aufgenommen. Auf diese Weise lassen sich auch geringe Mengen Diene und minime Veränderungen im Diengehalt deutlich erkennen.

a) Veränderungen von Olivenöl durch die Behandlung mit Tonsil bei 100 ° C

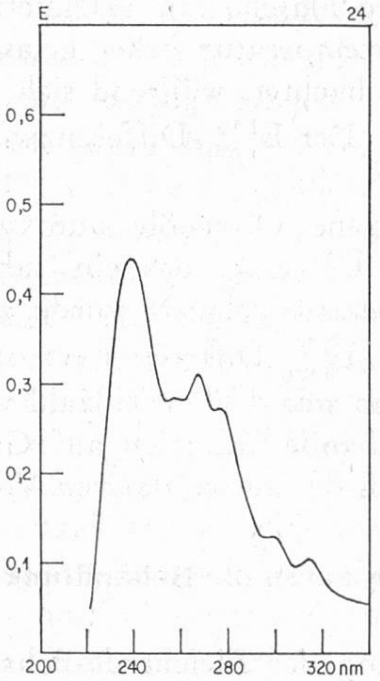
Um die Wirkung der Bleicherde zu studieren, haben wir analoge Versuche wie *Wolff* mit einem unraffinierten Olivenöl und einer im technischen Betrieb gebräuchlichen Sorte Bleicherde (Tonsil) durchgeführt.

Versuchsanordnung: 20 g griechisches Olivenöl aus dem Handel (naturbelassen) wurden mit 0,2 g Tonsil AC vermischt in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen in einen Trockenschrank bei 100 ° C gestellt, gelegentlich geschüttelt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen. Das Tonsil wurde abzentrifugiert und das klare Öl untersucht.

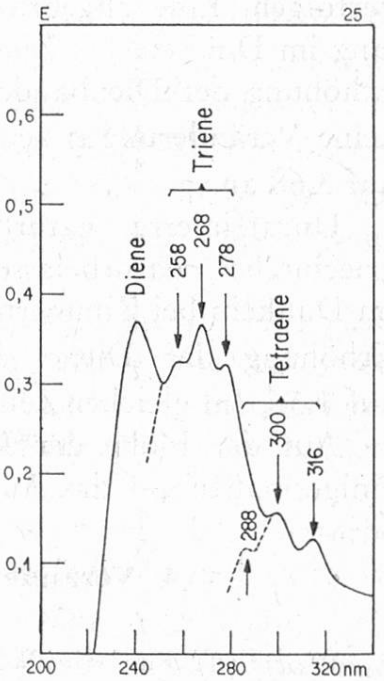
Bleicherde-Behandlung bei 100 ° C



Figur 23. Olivenöl des Handels, naturbelassen.



Figur 24. Gleiches Olivenöl 10 Minuten mit Bleicherde behandelt.

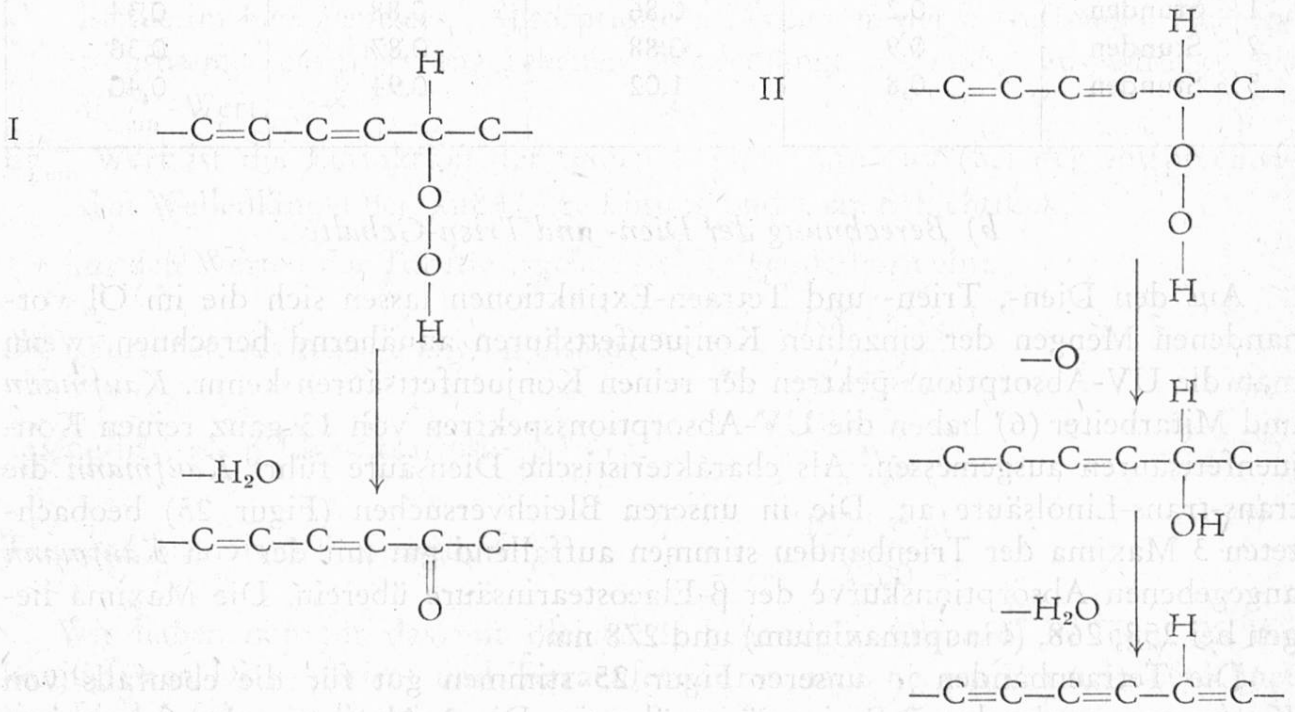


Figur 25. Gleiches Olivenöl 30 Minuten mit Bleicherde behandelt.

Figur 23 zeigt die Differenzkurve des naturbelassenen Olivenöls. Auffallend ist die Dienbande mit einem Maximum bei ca. 235 nm. Die Trien- und Tetraenbanden sind höchstens schwach angedeutet. In Figur 24 ist die Differenzkurve desselben Olivenöls dargestellt, nachdem es während 10 Minuten bei 100 ° C mit 1 % Bleicherde behandelt worden war. Die Dienbande ist viel niedriger, dafür sind jetzt die 3 Trienbanden bei 258, 268 und 278 nm gut ausgeprägt. Etwas schwächer, aber deutlich erkennbar sind außerdem noch 2 Tetraenbanden bei 300 und 316 nm. Figur 25 zeigt die Differnzkurve des Olivenöls nach $^1/_2$stündiger Behandlung mit Bleicherde. Die Dienbande erscheint noch etwas schwächer, die Trien- und Tetraenbanden sind bedeutend stärker. Bei noch längerer Bleicherde-Behandlung (bis $5^1/_2$ Stunden) ergaben sich keine nennenswerten Veränderungen mehr. In zahlreichen anderen Versuchen mit verschiedenen Speiseölen zeigte sich im Prinzip immer das gleiche Resultat. Bei der Behandlung mit Bleicherde verschwinden Diene, neu gebildet werden Triene und Tetraene.

Nach *Wolff* (8) sollen aus den Hydroperoxiden, die bei 232 nm ein Absorptionsmaximum aufweisen, während der Behandlung mit Bleicherde infolge Umlagerung und Wasserabspaltung Trien-Strukturen entstehen.

Pardun (2) gibt für die Umwandlung der Linolsäure-Hydroperoxide folgende Reaktionsmechanismen an:



Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Hydroperoxiden Ketodiensäuren (Reaktionsschema I). Diese enthalten 3 konjugierte Doppelbindungen und zeigen ein Absorptionsmaximum im Triengebiet bei 270 nm. Nach dem Reaktionsschema II bilden sich durch Reduktion der Hydroperoxide primär Hydroxyfettsäuren mit unveränderter Absorption bei 230 nm. Bei der Behandlung mit Bleicherde wird hieraus Wasser abgespalten, es entstehen 3fach konjugierte Fett-

säuren mit einem Absorptionsmaximum bei 270 nm. Diese Theorie wird durch unsere Beobachtungen gestützt. Während der Behandlung mit Tonsil nimmt die Peroxidzahl ab, Diene verschwinden, gleichzeitig werden die Triene und Tetraene vermehrt.

In der Tabelle 2 sind für die verschieden behandelten Öle die Peroxidzahl, sowie die Dien-, Trien- und Tetraen-Extinktion angegeben (berechnet als $E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Differenzwerte).

Tabelle 2. Veränderungen von Olivenölen bei der Behandlung mit Tonsil bei 100 ° C

Behandlungszeit	Peroxidzahl	Diene $E_{1\,cm}^{1\,\%}$ Diff.wert (max. ca. 240 nm)	Triene $E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Werte (268 nm)	Tetraene $E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Werte (298 nm)
—	23,9	1,37	0,34	0,24
10 Minuten	11,0	0,88	0,62	0,26
20 Minuten	4,1	0,82	0,82	0,32
30 Minuten	4,8	0,64	0,73	—
1 Stunde	0,7	0,80	0,87	0,34
1½ Stunden	0,2	0,86	0,88	0,34
2 Stunden	0,9	0,88	0,87	0,36
5½ Stunden	0,8	1,02	0,94	0,40

b) Berechnung der Dien- und Trien-Gehalte

Aus den Dien-, Trien- und Tetraen-Extinktionen lassen sich die im Öl vorhandenen Mengen der einzelnen Konjuenfettsäuren annähernd berechnen, wenn man die UV-Absorptionsspektren der reinen Konjuenfettsäuren kennt. *Kaufmann* und Mitarbeiter (6) haben die UV-Absorptionsspektren von 13 ganz reinen Konjuenfettsäuren ausgemessen. Als charakteristische Diensäure führt *Kaufmann* die trans-trans-Linolsäure an. Die in unseren Bleichversuchen (Figur 25) beobachteten 3 Maxima der Trienbanden stimmen auffallend gut mit der von *Kaufmann* angegebenen Absorptionskurve der β-Elaeostearinsäure überein. Die Maxima liegen bei 258, 268, (Hauptmaximum) und 278 nm.

Die Tetraenbanden in unserer Figur 25 stimmen gut für die ebenfalls von *Kaufmann* untersuchte β-Parinarsäure überein. Die 3 Absorptionsbanden weisen Maxima bei 288, *301* (Hauptmaximum) und 316 nm auf. Die nur schwach ausgeprägte Tetraenbande bei 288 nm ist in der Figur 25 nicht erkennbar, weil sie von der viel stärkeren Trienbande überlagert wird. Der ungefähre Verlauf der Tetraenbanden ist gestrichelt eingezeichnet. In der Tabelle 3 sind die Wellenlängen der Hauptmaxima und die $E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Werte, wie sie *Kaufmann* angibt, für die 3 wichtigsten Säuren aufgeführt.

Tabelle 3. Charakteristische Absorptionsbanden einiger Konjuenfettsäuren (Nach Kaufmann)

Fettsäure	Wellenlänge des Hauptmaximums in nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$
C 18-Diensäure		
trans-trans-Linolsäure	232	1190
C 18-Triensäure		
β-Elaeostearinsäure	268	2130
C 18-Tetraensäure		
β-Parinarsäure	301	3200

Für die Berechnung der einzelnen Konjuenfettsäuren gilt folgende einfache Beziehung:

$$\text{Konjuenfettsäure} = \frac{100 \cdot k'(\ldots nm)}{E^{1\%}_{1\,cm}(\ldots nm)}$$

es bedeuten:

k' ist die im Fett gemessene Absorption im Maximum der betreffenden Absorptionsbande bei der angegebenen Wellenlänge (. . . nm) ausgedrückt als $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert.

$E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert ist die Extinktion der reinen Konjuenfettsäure (bei der entsprechenden Wellenlänge) ber. auf 1%ige Lösung und 1 cm Schichtdicke.

Aus den Werten der Tabelle ergeben sich folgende Formeln:

$$\text{Diensäure ber. als trans-trans-Linolsäure } \% = \frac{100 \cdot k'_{232}}{1190}$$

$$\text{Triene ber. als β-Elaeostearinsäure } \% = \frac{100 \cdot k'_{268}}{2130}$$

$$\text{Tetraene ber. als β-Parinarsäure } \% = \frac{100 \cdot k'_{301}}{3200}$$

Wir haben nun für das mit Bleicherde behandelte Olivenöl in Figur 25 die konjugierten Dien-, Trien- und Tetraenfettsäuren nach obigen Formeln berechnet und fanden folgende Werte.

Diene: Maximum bei 238 nm; k'_{238} = 0,740
Dienfettsäuren berechnet als trans-trans-Linolsäure = *63 mg%*
Triene: Hauptmaximum bei 267 nm; k'_{267} = 0,732
Trienfettsäuren ber. als β-Elaeostearinsäure = *34 mg%*
Tetraene: Hauptmaximum bei 300 nm; k'_{300} = 0,412
Tetraenfettsäuren ber. als β-Parinarsäure = *13 mg%*

Man erkennt aus diesen Zahlen, daß die Gehalte an Konjuenfettsäuren in dem mit Bleicherde behandelten Olivenöl relativ gering sind. Bei den raffinerten Ölen des Handels liegen die Werte in der gleichen Größenordnung.

Die auf obige Art berechneten Werte sind übrigens nicht genau, sie liegen ausnahmslos zu hoch, weil sich die Absorptionskurven der verschiedenen Konjuenfettsäuren überlagern. Im Absorptionsmaximum der Dienfettsäuren weisen auch die Triene bereits eine beträchtliche Absorption auf. Auch die Absorptionsbande der Tetraene reicht bis ins Gebiet der Trienbanden hinein. Durch eine Näherungsrechnung müßte der Einfluß der Überlagerung berücksichtigt werden. *Kaufmann* (6) gibt zu diesem Zweck sogenannte Hilfsextinktionskoeffizienten der verschiedenen Konjuenfettsäuren für einige wichtige Wellenlängen an. Auf eine genaue Berechnung der Diene, Triene und Tetraene haben wir verzichtet, da die Zahlen trotz allem recht problematisch sind, weil man ja nie genau weiß, welche Fettsäuren vorliegen. In der Praxis dürfte es sich zudem meistens um recht komplizierte Gemische handeln.

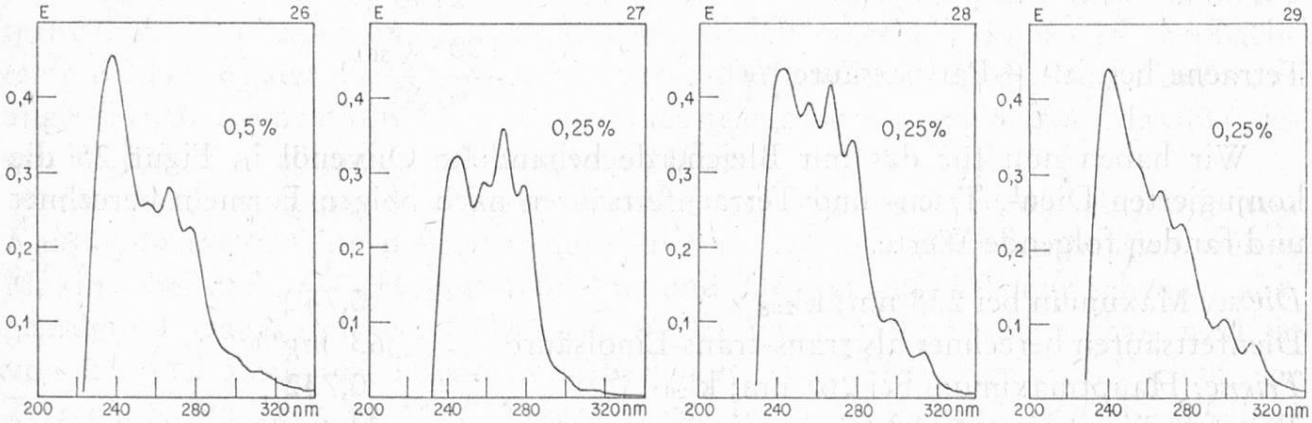
Wichtig für die Beurteilung der Speiseöle ist vor allem die Kurvenform.

c) Raffinierte Öle des Handels

Die raffinierten Handelsöle zeigen im Prinzip die gleichen Differenzkurven, wie die im Laboratoriumsversuch mit Bleicherde behandelten Öle. In den Figuren 26 bis 29 sind Beispiele von raffinierten Handelsölen wiedergegeben.

In allen raffinierten Ölen sind die Dienbanden scharf ausgeprägt. Daneben sind durchwegs die drei charakteristischen Trienbanden und, meistens etwas schwächer, die Tetraenbanden erkennbar. Im raffinierten Olivenöl des Handels (Figur 26) ist die Dienbande ziemlich hoch, die drei Trienbanden sind gut ausgebildet. Die Tetraenbanden sind nur leicht angedeutet, was bei Olivenölen norma-

UV-Differenzkurven von raffinierten Handelsölen



Figur 26. Olivenöl raffiniert. **Figur 27. Sonnenblumenöl frisch raffiniert.** **Figur 28. Sojaöl raffiniert.** **Figur 29. Rapsöl raffiniert.**

lerweise der Fall ist. Im frisch raffinierten Sonnenblumenöl (Figur 27) treten vor allem die 3 Trienbanden stark hervor. Die Dienbande ist etwas weniger hoch, aber deutlich ausgebildet. Die beiden Tetraenbanden sind nur leicht angedeutet.

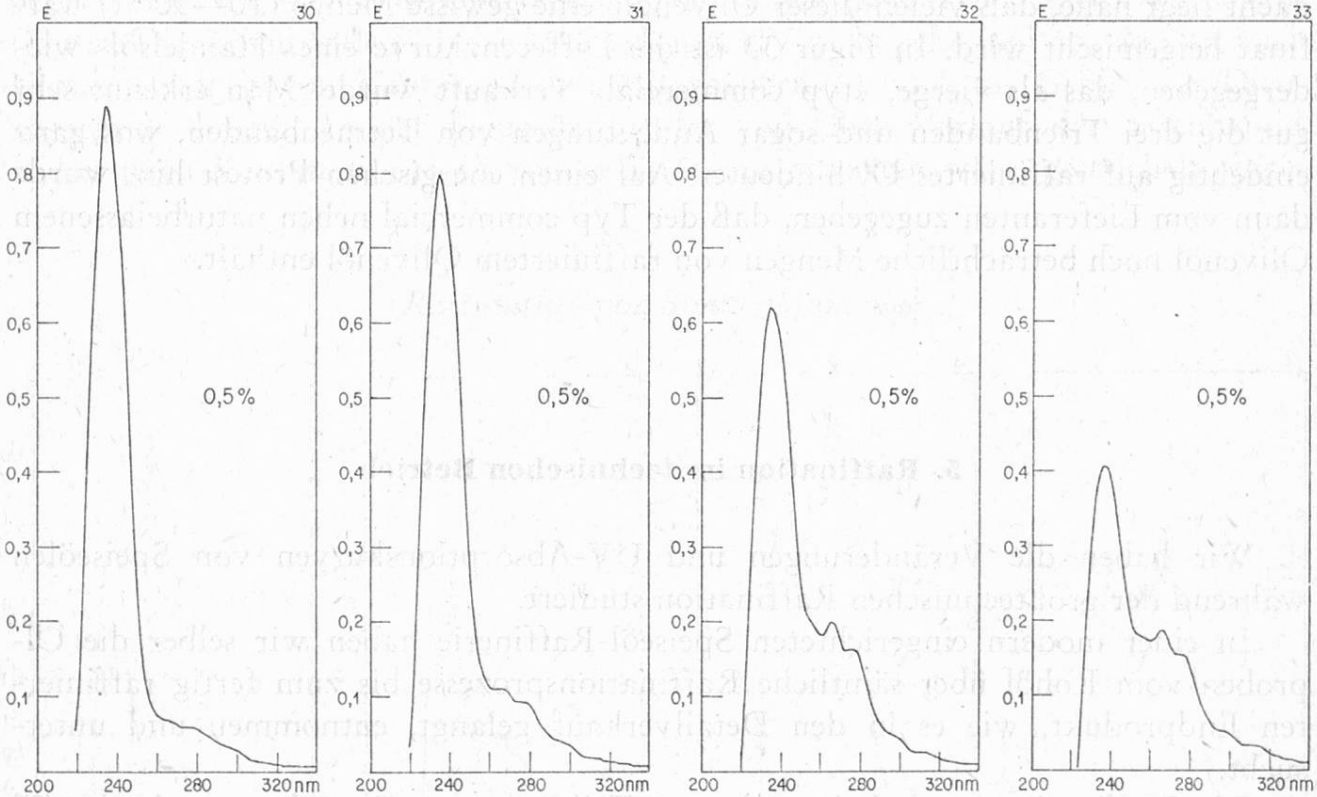
Im raffinierten Sojaöl (Figur 28) sind sowohl Dien-, Trien- und Tetraenbanden scharf ausgeprägt.

Das raffinierte Rapsöl (Figur 29) zeigt wiederum ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das Olivenöl in Figur 26. Hier ist die Dienbande vorherrschend. Die Tetraenbanden sind besonders scharf ausgeprägt.

d) Verschnitte von raffiniertem und unraffiniertem Öl

Im Handel trifft man häufig Olivenöle an, die aus Mischungen von raffiniertem und unraffiniertem Öl bestehen. Minderwertige Olivenöle aus zweiter oder dritter Pressung oder Extraktionsöle sind in unraffiniertem Zustand meistens nicht genießbar. Nach der Raffination sind sie nahezu geschmacklos und neutral, da das charakteristische Aroma des Olivenöls bei der Raffination verloren geht. Mischt man derartige raffinierte Öle mit unraffiniertem Olivenöl, so erhält man Mischungen, die in geschmacklicher Hinsicht meistens recht günstig beurteilt werden. Gelegentlich werden derartige Verschnitte auch zu einem höheren Preis

Mischungen von naturbelassenem und raffiniertem Olivenöl



Figur 30. Olivenöl kaltgepreßt, naturbelassen.

Figur 31. 80 % Olivenöl naturbelassen. 20 % Olivenöl raffiniert.

Figur 32. 40 % Olivenöl naturbelassen. 60 % Olivenöl raffiniert.

Figur 33. Olivenöl des Handels «Typ commercial».

als «huile d'olive vierge» oder als «naturbelassen» angeboten, was natürlich einer Täuschung des Konsumenten gleich kommt.

Wir haben nun selber Mischungen von naturbelassenem Olivenöl mit steigenden Mengen an raffiniertem Olivenöl hergestellt und die Differenz-Absorptionskurven aufgenommen. (Je 0,5 g Öl in Isooctan, gemessen gegen 1%ige Lösung von Stearinsäure-methylester). Figur 30 zeigt die Differenzkurve des naturbelassenen Olivenöls. Die Dienbande ist sehr hoch, Trienbanden sind nicht erkennbar. Die Differenzkurve einer Mischung aus 80 % unraffiniertem und 20 % raffiniertem Olivenöl ist in Figur 31 dargestellt. Zwei Trienbanden sind schwach ausgeprägt, aber deutlich erkennbar, die dritte Trienbande mit einem Maximum bei 258 nm wird von der Dienbande völlig überdeckt. Die Ölmischung mit 40 % naturbelassenem und 60 % raffiniertem Olivenöl zeigt in der Differenzkurve die Trienbanden sehr gut ausgeprägt (siehe Figur 32).

Auffallend an unseren Versuchen war die Tatsache, daß ein Zusatz von 20 % raffiniertem Olivenöl zu einem naturbelassenen Olivenöl nur relativ schwache Trienbanden zeigte. Die Höhe der Trienbanden ist selbstverständlich auch abhängig vom Ausmaß der Bleicherde-Behandlung des raffinierten Öls. Die Menge der zugesetzen Bleicherde, sowie die Temperatur und die Zeit haben einen beträchtlichen Einfluß auf die Entstehung von Trienen und Tetraenen.

Die in Figur 31 wiedergegebene Differenzkurve eines Verschnittes mit 20 % raffiniertem Olivenöl ist ganz ähnlich wie die Differenzkurven zahlreicher Olivenöle des Handels, die als garantiert naturbelassen verkauft werden. Der Verdacht liegt nahe, daß vielen dieser Olivenöle eine gewisse Menge (10—20 %) Raffinat beigemischt wird. In Figur 33 ist die Differenzkurve eines Handelsöls wiedergegeben, das als vierge, «typ commercial» verkauft wurde. Man erkennt sehr gut die drei Trienbanden und sogar Andeutungen von Tetraenbanden, was ganz eindeutig auf raffiniertes Öl hindeutet. Auf einen energischen Protest hin, wurde dann vom Lieferanten zugegeben, daß der Typ commercial neben naturbelassenem Olivenöl noch beträchtliche Mengen von raffiniertem Olivenöl enthält.

5. Raffination im technischen Betrieb

Wir haben die Veränderungen und UV-Absorptionskurven von Speiseölen während der großtechnischen Raffination studiert.

In einer modern eingerichteten Speiseöl-Raffinerie haben wir selber die Ölproben vom Rohöl über sämtliche Raffinationsprozesse bis zum fertig raffinierten Endprodukt, wie es in den Detailverkauf gelangt, entnommen und untersucht.

Die Raffination geschah in mehreren Teilprozessen. Zunächst wurde das Öl entschleimt und entsäuert, indem es mit wäßriger Natronlauge behandelt und ausgewaschen wurde. Anschließend erfolgte in der Wärme die Behandlung mit

Bleicherde. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde das Öl chargenweise desodorisiert indem man bei erhöhter Temperatur (ca. 100 ° C) im Vakuum Wasserdampf durchleitete.

a) Raffination von Sonnenblumenöl

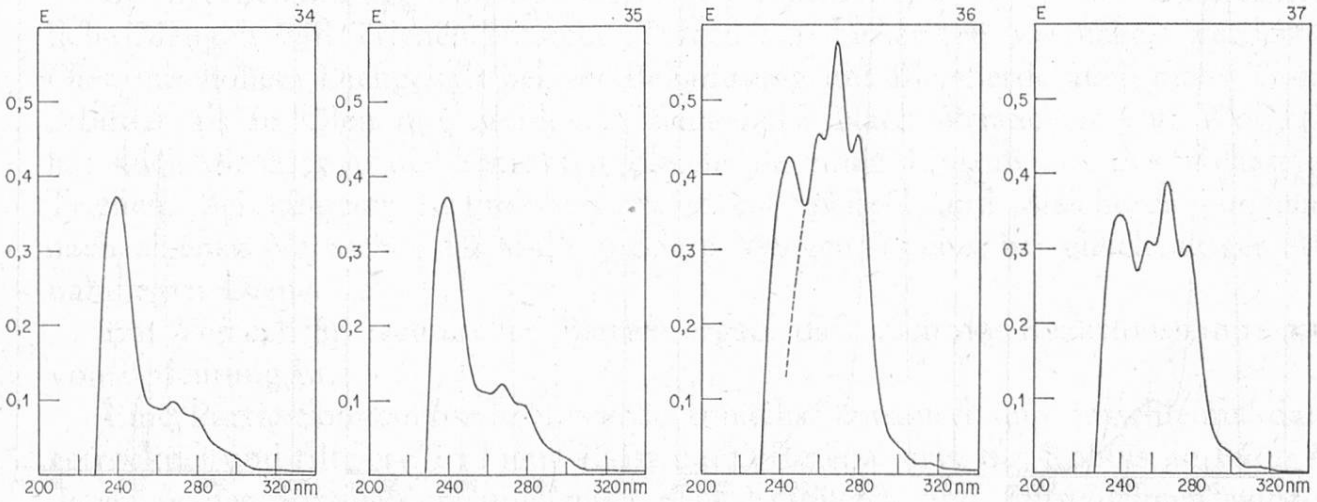
In Figur 34 ist die Differenzkurve eines ausländischen Sonnenblumen-Rohöls, wie es in die Schweiz eingeführt wurde, dargestellt. Es dürfte sich um ein warmgepreßtes Rohöl handeln.

Dieses zeigt in der Differenzkurve (Figur 34) die typische Dienbande, die allerdings nicht besonders hoch ist. Daneben sind schwach ausgebildete, aber deutlich wahrnehmbare Trienbanden erkennbar. Sonnenblumenöl ist eines der wenigen Speiseöle, das bereits in den Samen merkliche Mengen von Trienen enthalten kann.

Das entsäuerte und entschleimte Öl (Figur 35) besitzt fast genau die gleiche Differenzkurve wie das Rohöl. Die Dienbande blieb beim Entsäuern unverändert, die Triene sind minim erhöht worden.

Nach der Behandlung mit Bleicherde bei einer Temperatur über 100 ° C sind durch Umlagerung von Doppelbindungen viel konjugierte Triene entstanden. In der Differenzkurve (Figur 36) dominieren die 3 Trienbanden. Die Dienbande erscheint höher als im Öl vor der Bleichung. In Wirklichkeit sind die Diene jedoch nicht vermehrt, sondern vermindert worden. Die scheinbare Erhöhung ist, wie bereits erwähnt, auf eine Überlagerung der Dien- und Trienbanden zurückzuführen. Die Trienbande fällt im kurzwelligen UV nicht sehr steil ab, sie ragt nach Untersuchungen von *Kaufmann* und Mitarbeitern (6) noch ins Gebiet der Dienabsorption hinein. In der Figur 36 ist der ungefähre Verlauf der Trienbande, wie er nach *Kaufmann* für die reinen Triene zu erwarten wäre, gestrichelt einge-

Raffination von Sonnenblumenöl



Figur 34. Sonnenblumenöl, Rohöl.

Figur 35. Entschleimt und entsäuert.

Figur 36. Mit Bleicherde behandelt.

Figur 37. Nach dem Desodorisieren.

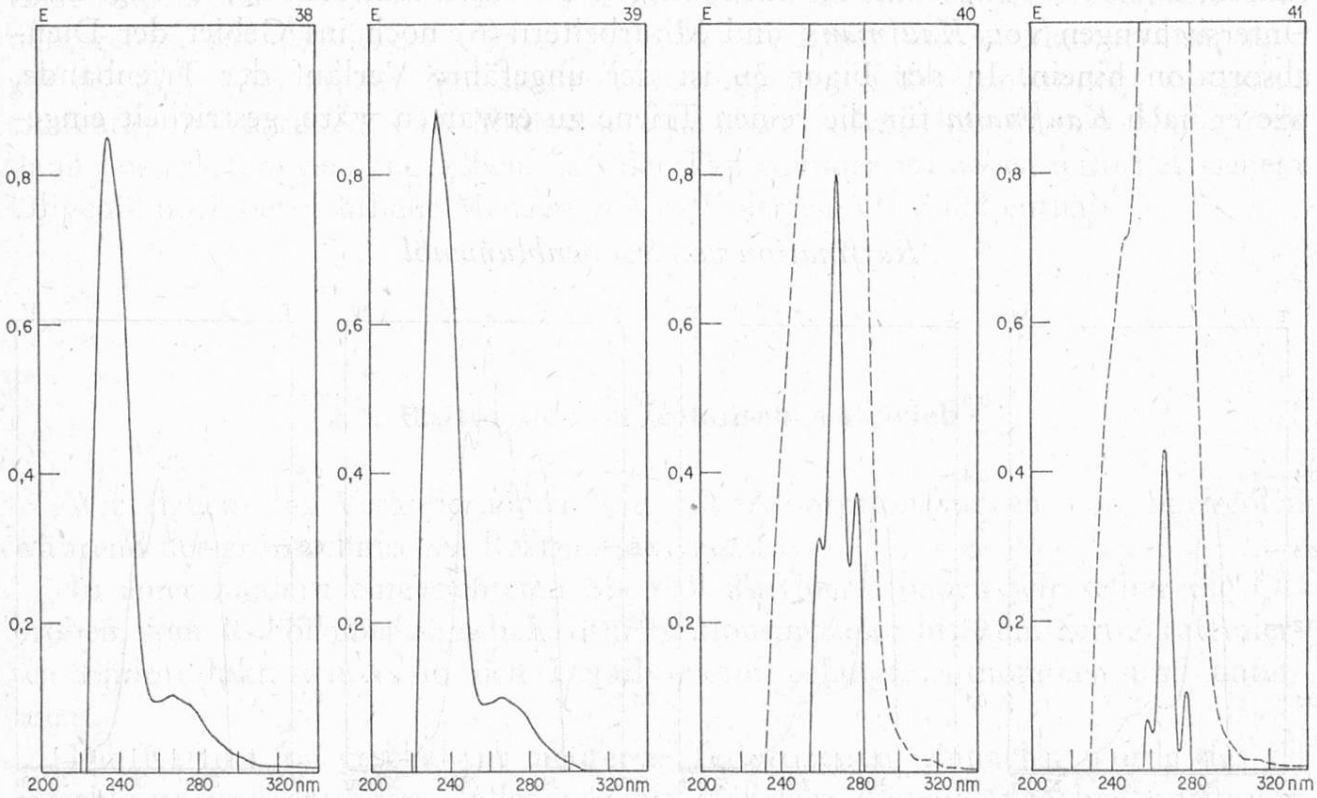
zeichnet. Die graphisch korrigierte Extinktion der Diene beträgt im Maximum nur noch $E^{1\%}_{1\,cm} = 1{,}0$ gegenüber $E^{1\%}_{1\,cm} = 1{,}5$ im Öl vor dem Bleichen. Die höchste Trienbande bei 269 nm entspricht einem $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert von 2,3. Das desodorisierte Öl (Figur 37) zeigt nach mehrstündigem Dämpfen im Vakuum bei über 100 ° C eine Differenzkurve des gleichen Typus wie das gebleichte Öl vor dem Dämpfen. Die Maxima sämtlicher Banden liegen jedoch niedriger. Hieraus folgt, daß beim Dämpfen Diene und Triene entfernt werden.

Eine Untersuchung der beim Dämpfen flüchtigen fettartigen Stoffe, der sogenannten «Flocken» ergab, daß diese reich an Trienfettsäuren sind. Ein Teil der Triene ist somit wasserdampfflüchtig. Ob sich beim Dämpfen außerdem ein Teil der Konjuenfettsäuren zu nicht konjugierten Systemen umlagert, ist noch nicht abgeklärt.

b) Raffination von Erdnußöl

In gleicher Weise wie beim Sonnenblumenöl wurde der Raffinationsprozeß eines Erdnußöls im gleichen Betrieb unter analogen Bedingungen verfolgt. Das Rohöl wurde aus Erdnüssen maschinell in einer kontinuierlich arbeitenden Presse gewonnen. Die Öle aus erster und zweiter Pressung wurden vermischt. Figur 38 zeigt die Differenzkurve dieser Rohöl-Mischung. Auffallend ist die sehr hohe Dienabsorption ($E^{1\%}_{1\,cm} = 3{,}4$).

Raffination von Erdnußöl



Figur 38. Rohöl gepreßt. **Figur 39. Entschleimt und entsäuert** **Figur 40. Mit Bleicherde behandelt.** **Figur 41. Nach dem Desodorisieren.**

Nach dem Entschleimen und Entsäuern zeigte das Öl, wie zu erwarten war, fast genau die gleiche Differenzkurve (Figur 39). Bei diesen Operationen (Entschleimen mit Phosphorsäure, Neutralisation mit Natronlauge und Auswaschen) werden weder Diene umgewandelt noch neue Konjuenfettsäuren gebildet.

Nach der Behandlung mit Bleicherde zeigte dieses Erdnußöl einen auffallend hohen Gehalt an Trienen $E^{1\%}_{1\,cm}$ (270 nm) = 7,20. Um in der Figur 40 die ganze Dienkurve darzustellen, mußte das Gerät auf einen anderen Meßbereich umgeschaltet werden. Die gestrichelte Kurve verläuft zwischen Extinktion 0 bis 1, die ausgezogene Kurve entspricht dem Skalenbereich Extinktion 1,0 bis 2,0. Die Dienbande wird von den Trienen überlagert, das Dienmaximum ist nahezu verdeckt und nur als Schulter schwach angedeutet. Für die drei Trienbanden fanden wir in 0,25%iger Isooctan-Lösung folgende Werte:

$$E_{258\,nm} = 1{,}31$$
$$E_{268\,nm} = 1{,}80$$
$$E_{278\,nm} = 1{,}37$$

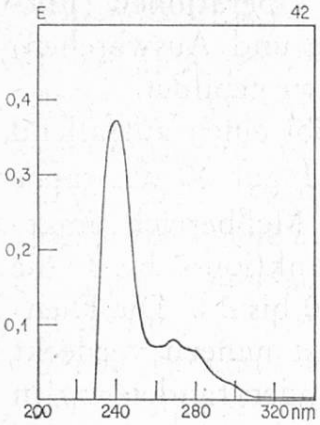
Umgerechnet auf Extinktion $E^{1\%}_{1\,cm}$ ergibt sich für die höchste Trienbande ein $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwert von 7,20. Die Trien-Extinktion ist mehr als doppelt so hoch, wie bei der analogen Bleichung des Sonnenblumenöls (siehe Figur 36). Die Ursache dürfte hauptsächlich in dem viel höheren Gehalt an Dienhydroperoxiden des Erdnuß-Rohöles liegen. Möglicherweise ist für die Bleichung des Erdnußöles mehr Bleicherde zugesetzt oder bei höherer Temperatur gebleicht worden als beim Sonnenblumenöl. Nach dem Dämpfen des gebleichten Erdnußöls findet man wiederum einen etwas niedrigeren Triengehalt (siehe Figur 41) da ein Teil der Trienfettsäuren im Vakuum mit dem Wasserdampf flüchtig ist. Der Triengehalt des fertig raffinierten Erdnußöles ist jedoch immer noch sehr hoch ($E^{1\%}_{1\,cm}$ = 5,72).

c) Einfluß der Temperatur bei der Bleicherde-Behandlung

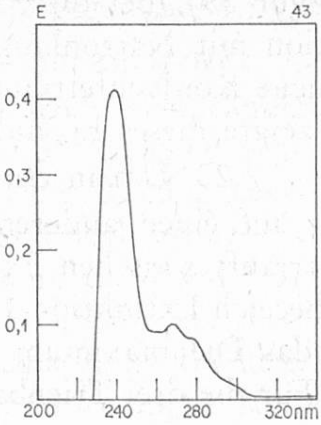
Bei der Behandlung von Speiseölen mit Bleicherde können ganz unterschiedliche Mengen von Trienen entstehen. Nach den bisherigen Versuchen werden in Ölen mit hohem Diengehalt bei der Behandlung mit Bleicherde auch mehr Triene gebildet als in Ölen mit geringem Diengehalt. Nach Versuchen von *Wolff* (8) hat auch die Menge der benützten Bleicherde einen Einfluß auf den Gehalt an Trienen. Bei längerer Kontaktzeit zwischen Speiseöl und Bleicherde entstehen nach eigenen Versuchen ebenfalls größere Mengen Triene, bei gleichzeitiger Abnahme der Diene.

Ein Versuch im technischen Betrieb ergab, daß auch die Reaktionstemperatur von Bedeutung ist.

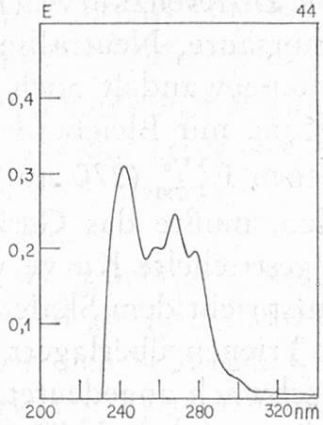
Eine Partie Sonnenblumenöl wurde zunächst entsäuert und entschleimt, dann getrocknet und filtriert. In Figur 42 ist die Differenzkurve des Rohöls, in Figur 43 diejenige des Sonnenblumenöls nach dem Entsäuern und Entschleimen wiedergegeben. Die Kurven sind fast gleich, lediglich der Diengehalt im entsäuerten



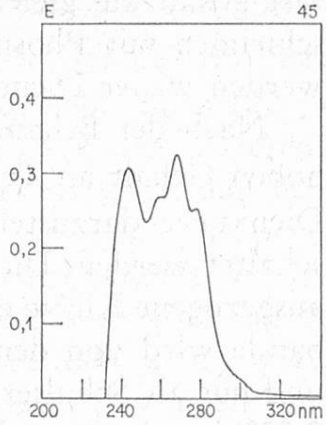
Figur 42. Sonnenblumenöl, Rohöl.



Figur 43. Entschleimt und entsäuert.



Figur 44. Bei 95 ° C mit Bleicherde behandelt.



Figur 45. Bei 140 ° C mit Bleicherde behandelt.

Öl ist etwas höher. Ein Teil dieses Sonnenblumenöls wurde nun bei 95 ° C, ein anderer Teil bei 140 ° C unter sonst gleichen Bedingungen mit Bleicherde behandelt. Aus den Figuren 44 und 45 geht deutlich hervor, daß bei höherer Temperatur bedeutend mehr Diene verschwunden und mehr Triene entstanden sind.

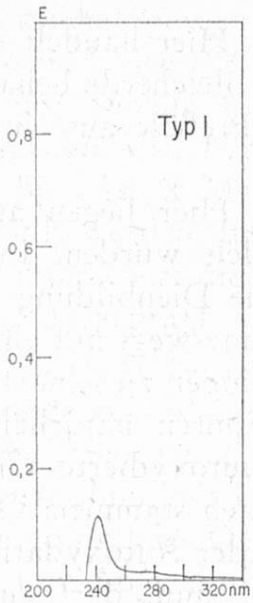
6. Einteilung der Öle in 6 Typen von UV-Differenzkurven

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die UV-Differenzkurven von Ölen besprochen, bei denen die Vorbehandlung oder die Art der Raffination genau bekannt war. Hieraus konnten gewisse Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden, die es gestatten, auf Grund der Differenzkurven Aussagen über die Qualität oder die Vorbehandlung des Öls zu machen. Die zahlreichen Kurvenformen der Handelsöle lassen sich in die auf Seite 215 wiedergegebenen 6 charakteristischen Typen unterteilen. In der Praxis kommen alle Zwischenstufen und Übergänge vor.

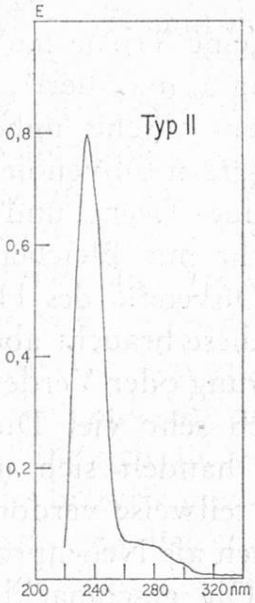
Bei den Differenzkurven lassen sich 2 Hauptgruppen unterscheiden:

a) Differenzkurven mit Dienbanden ohne Trien- und Tetraenbanden (siehe Typ I—III) Hier handelt es sich um Öle, die nicht mit Bleicherde behandelt worden sind. Das Maximum der Dienbande liegt theoretisch bei 232 nm. In der Differenzkurve ist dieses Maximum meistens nach längeren Wellen verschoben.

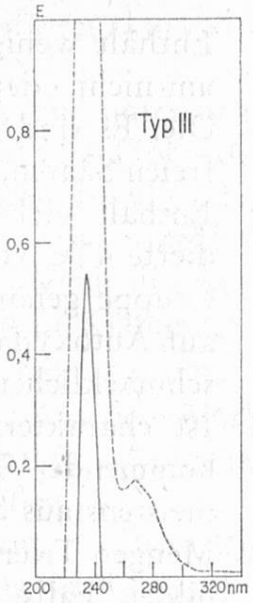
b) Differenzkurven mit deutlich ausgeprägten Trien- und Tetraenbanden (siehe Typ IV—VI). Die Öle dieser zweiten Gruppe sind raffiniert, auf jeden Fall aber mit Bleicherde behandelt worden. Man erkennt durchwegs die 3 Trienbanden mit Maxima bei 258 nm, 268 nm (Hauptbande) und 278 nm und meistens 2 Tetraenbanden mit den Maxima bei 298 nm und 314 nm. Je nach dem Frischezustand oder dem Ausmaß der Autoxydation sind die Dienbanden verschieden stark ausgeprägt. Bei gewissen raffinierten Ölen sind nur die Trienbanden scharf ausgebildet, die Tetraenbanden dagegen können fehlen.



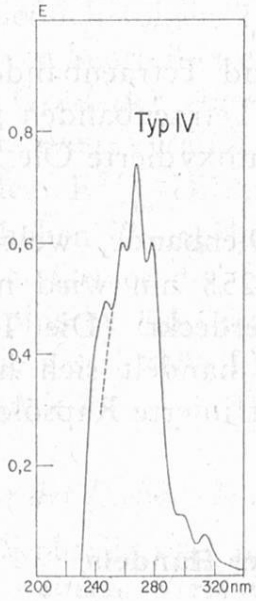
Typ I. Sehr wenig Diene, keine Triene und Tetraene. Öl sehr wenig autoxydiert, ungebleicht (frisches Olivenöl extra vierge).



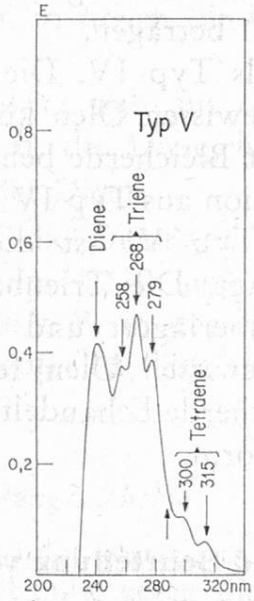
Typ II. Viel Diene, Triene fehlen oder sind angedeutet; keine Tetraene. Öl mäßig autoxydiert, ohne Bleicherde-Behandlung (älteres Olivenöl vierge).



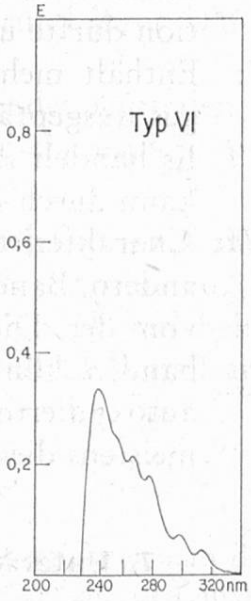
Typ III. Sehr viel Diene, Spur Triene; Tetraene fehlen. Öl sehr stark autoxydiert, nicht mit Bleicherde behandelt; evtl. desodorisiert. (Erdnußöl raffiniert).



Typ IV. Spur Diene, viel Triene und deutliche Tetraenbanden. Frisch raffiniertes, sehr wenig autoxydiertes, stark mit Bleicherde behandeltes Öl (Sonnenblumenöl).



Typ V. Deutliche Dienbande, viel Triene und deutliche Tetraenbanden. Wenig autoxydiertes, stark mit Bleicherde behandeltes Öl (Sojaöl).



Typ VI. Dienbande am höchsten, deutliche Trien- und Tetraenbanden. Autoxydiertes, mit Bleicherde behandeltes Öl (Rapsöl). Für Rapsöle charakteristische Kurvenform.

Die 6 Typen von Differenzkurven sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Typ I: Enthält wenig Diene, keine Triene und Tetraene. Hier handelt es sich um nicht oder nur wenig autoxydierte, nicht mit Bleicherde behandelte Öle. Es sind dies meistens frische, unbehandelte Preßöle aus einwandfreien Saaten, sowie Jungfern-Olivenöle.

Typ II: Enthält viel Diene, keine Triene und Tetraene. Hier liegen autoxydierte Öle vor, die nicht mit Bleicherde behandelt wurden. In diese Gruppe gehören viele Olivenöle des Handels. Die Dienbildung deutet auf Autoxydation hin, diese braucht aber noch keineswegs mit einer geschmacklichen Veränderung oder Verderbnis verbunden zu sein.

Typ III: Ist charakterisiert durch sehr viel Diene und Spuren natürlich vorkommender Triene. Es handelt sich um stark autoxydierte Öle, die meistens aus alten oder teilweise verdorbenen Saaten stammen. Geringe Mengen Triene haben sich als Nebenprodukte bei der Autoxydation gebildet. Falls derartige Öle geschmacklich neutral sind, darf auf eine Desodorisierung geschlossen werden.

Typ IV: Enthält wenig Diene, viel Triene und zeigt deutliche Tetraenbanden. (Bei gewissen Ölen fehlen die Tetraenbanden). Es handelt sich um mit Bleicherde behandelte, meistens ganz frisch raffinierte Öle, die wenig autoxydiert sind. Die Figur des Typ IV stellt ein frisch raffiniertes Sonnenblumenöl dar mit einer sehr schwachen Dienbande. Die Extinktion von 0,49 dieser Bande ist nicht reel. Die Trienbande reicht weit ins Gebiet der Dienbande hinein, wie die gestrichelte Linie andeutet. Dadurch wird die Dienbande stark gehoben. Die korrigierte Dien-Extinktion dürfte ungefähr 0,1 betragen.

Typ V: Enthält mehr Diene als Typ IV. Die Trien- und Tetraenbanden sind gut ausgeprägt. (Bei gewissen Ölen können die Tetraenbanden fehlen). Es handelt sich um mit Bleicherde behandelte autoxydierte Öle. Typ V kann durch Autoxydation aus Typ IV entstehen.

Typ VI: Charakteristisch für Typ VI ist die hohe Dienbande, welche alle andern Banden überragt. Die Trienbande bei 258 nm wird meistens von der Dienbande überlagert und nahezu verdeckt. (Die Tetraenbanden können bei gewissen Ölen fehlen). Es handelt sich hier um autoxydierte, mit Bleicherde behandelte Öle. Raffinierte Rapsöle zeigen meistens diese Kurvenform.

7. Untersuchung und Beurteilung von Ölen des Handels

Wir haben nun nach der am Schluß dieser Arbeit beschriebenen Arbeitsmethode eine große Zahl von Speiseölen des Handels untersucht und die UV-Differenzkurven aufgenommen. Die Resultate sollen in Tabellenform wiedergegeben werden.

a) Allgemeine Beurteilung und Aufbau der Tabellen

Sämtliche Speiseöle lassen sich auf Grund ihrer UV-Differenzkurven in einen der beschriebenen 6 Kurventypen einreihen und beurteilen.

In der Tabelle 4 sind die wichtigsten Daten der von uns untersuchten Öle zusammengestellt. Für die Beurteilung wichtig ist zunächst die Höhe der Dienbande. Sie gibt ein Maß für die autoxydativen Veränderungen des Öles. Es konnte festgestellt werden, daß dieser Wert nicht parallel mit der Peroxidzahl verläuft. Ferner interessiert die Zahl der Trien- und Tetraenbanden. Wenn die Banden nur schwach ausgeprägt waren, haben wir die Zahl der Banden in Klammern gesetzt. Der $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert ist jeweils nur für die Hauptbande berechnet worden. (Größte Trienbande bei ca. 270 nm, Tetraenbande bei ca. 300 nm). Aus dem Vorhandensein von Trienen und Tetraenen läßt sich auf eine Raffination oder genauer auf eine Behandlung mit Bleicherde des betreffenden Öles schließen.

Für zahlreiche Öle wurde auch die Peroxidzahl bestimmt. Diese Zahl gibt jedoch nur Aufschluß über die zur Zeit der Untersuchung im Öl vorhandenen Peroxide, jedoch nicht über oxydative Veränderungen, die eventuell früher erfolgt sind. In der nächsten Kolonne wurde für jedes Öl der Kurven-Typ seiner UV-Differenzkurve angegeben. Diese Angaben dürfen nicht allzu schematisch aufgefaßt werden, da es bekanntlich zahlreiche Übergänge von einem Kurven-Typ zum anderen gibt. So wurden beispielsweise verschiedene, raffinierte Speiseöle der Typen IV bis VI gefunden, in denen die Tetraenbanden fehlten, oder in denen nicht alle Trienbanden scharf ausgebildet waren. Auch die Höhe der einzelnen Banden kann sehr stark variieren. Die näheren Angaben findet man in der Tabelle.

Schließlich folgen 2 Kolonnen, in denen die Öle auf Grund ihrer UV-Differenzkurven beurteilt werden.

Der Grad der Autoxydation läßt sich aus der Dienbande beurteilen. Diese autoxydativen Veränderungen, d. h. die Diengehalte sind nicht einfach proportional dem $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwert der Diene.

Bei hohen Triengehalten wird die Dienbande stark überhöht, weil auch die Triene im Gebiet des Dienmaximums (230 nm) beträchtlich absorbieren. Durch eine graphische Korrektur, wie sie z. B. in der Figur des Typ IV auf Seite 215 durch die gestrichelte Linie angedeutet ist, läßt sich der wirkliche Anteil an Dienen herauslesen.

Korrektur der Dienbande und Beurteilungs-Schema

Die Dienbande wird zunächst wie folgt korrigiert. In der Figur zeichnet man den ungefähren weiteren Verlauf der Trienbande, gegen die kürzeren Wellen, den man beobachten würde, wenn keine Diene vorhanden wären. (Siehe Beispiel in Typ IV auf Seite 215.) Nun mißt man den über der Trienbande liegenden Anteil der Dien-Extinktion (ΔE_{Diene}) bis zum Maximum der Diene.

ΔE_{Diene} = Dien-Extinktion im Maximum minus Anteil der Trien-Extinktion bei gleicher Wellenlänge.

Tabelle 4 *Wichtigste Daten der UV-Absorption-Differenzkurven,*

Lauf. Nr.	Bezeichnung der Öle	Dienbande		Trienbanden		
		Maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert	Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert
	Authentische frische Jungfern-Olivenöle der Ernte Anfang 1966					
1.	Spanisch, vierge	241	0,23	0	—	0,030
2.	Spanisch, vierge	243	0,28	0	—	0,040
3.	Spanisch, vierge	240	0,32	0	—	0,084
4.	Spanisch, vierge	240	0,48	0	—	0,072
5.	Spanisch, vierge	236	0,58	0	—	0,060
6.	Spanisch, vierge	237	0,69	0	—	0,096
7.	Spanisch, vierge	238	0,76	0	—	0,108
8.	Spanisch, vierge	236	1,15	0	—	0,096
	Olivenöle des Handels					
9.	Französisch, kaltgepreßt	236	1,77	(1)	268	0,12
10.	Französisch, kaltgepreßt	237	1,48	(2)	268	0,13
11.	Französisch, kaltgepreßt	235	1,56	(2)	267	0,12
12.	Französisch, kaltgepreßt	235	1,54	(2)	268	0,14
13.	Tunesisch, extra vierge	235	1,60	0	—	0,12
14.	kaltgepreßt, naturrein	236	1,22	0	—	0,12
15.	1. Pressung, kaltgepreßt, unraffiniert naturbelassen	236	2,38	1	268	0,35
16.	Tunesisch, vierge	234	1,85	0	—	0,13
17.	Tunesisch, extra vierge	236	0,67	(2)	—	0,13
18.	Französisch, kaltgepreßt	235	1,75	(2)	268	0,12
19.	Französisch, kaltgepreßt	237	1,88	(2)	268	0,16
20.	Französisch, kaltgepreßt	236	1,72	(2)	268	0,18
21.	Französisch, kaltgepreßt	233	1,82	(2)	264	0,16
22.	Griechisch, naturbelassen	237	1,29	(2)	266	0,32
23.	gleiches Öl 1 Jahr in angebrochener Flasche im Dunkeln gelagert	236	1,56	(2)	266	0,20
24.	Französisch, kaltgepreßt	234	2,50	2	267	0,31
25.	Spanisch, kaltgepreßt	237	0,74	2	266	0,41
26.	Spanisch	238	0,81	3	266	0,38
27.	Spanisch	234	2,00	2	267	0,45
28.	gleiches Öl 1 Jahr in angebrochener Flasche gelagert	234	3,68	2	267	0,44
29.	Italienisch	238	0,94	3	266	0,56
30.	Italienisch	234	2,14	2	266	0,74
31.	Italienisch	238	0,96	3	267	0,58
32.	Tunesisch, vierge	236	1,58	3	267	1,14

sowie Beurteilung der Öle

Tetraenbanden			Peroxidzahl	Kurven-Typ	Beurteilung auf Grund der Kurvenformen		Lauf. Nr.
Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 300 nm			Grad der Autoxydation	Bleichung	
0	—	—	7,6	I	sehr wenig	ungebleicht	1.
0	—	—	7,4	I	wenig	ungebleicht	2.
0	—	—	7,8	I	wenig	ungebleicht	3.
0	—	—	6,6	I	wenig	ungebleicht	4.
0	—	—	8,7	I	wenig	ungebleicht	5.
0	—	—	9,8	I	wenig	ungebleicht	6.
0	—	—	13,4	I	wenig	ungebleicht	7.
0	—	—	14,4	II	mäßig	ungebleicht	8.
0	—	—	5,5	II	stark	ungebleicht	9.
0	—	—	6,3	II	mäßig	ungebleicht	10.
0	—	—	11,5	II	mäßig	ungebleicht	11.
0	—	—	16,9	II	mäßig	ungebleicht	12.
0	—	—	—	II	mäßig	ungebleicht	13.
0	—	0,06	7,4	II	wenig	ungebleicht	14.
0	—	0,07	—	II	sehr stark	ungebleicht	15.
0	—	—	6,3	II	stark	ungebleicht	16.
0	—	—	—	I	wenig	ungebleicht (?)	17.
0	—	—	4,7	II	stark	ungebleicht (?)	18.
0	—	—	15,0	II	mäßig	ungebleicht	19.
0	—	—	14,1	II	stark	ungebleicht (?)	20.
0	—	—	14,9	II	stark	ungebleicht (?)	21.
0	—	0,17	24,0	II	mäßig	verdächtig	22.
0	—	0,06	38,6	II	mäßig	verdächtig	23.
(1)	300	0,06	20,6	VI	sehr stark	gebleicht	24.
2	296	0,12	3,1	II	wenig	gebleicht	25.
2	299	0,10	6,3	V	wenig	gebleicht	26.
(1)	—	0,04	13,7	VI	stark	gebleicht	27.
—	—	0,05	—	VI	sehr stark	gebleicht	28.
(2)	300	0,11	1,6	V	wenig	gebleicht	29.
(2)	300	0,18	15,2	VI	stark	gebleicht	30.
(2)	300	0,12	1,7	V	wenig	gebleicht	31.
2	314	0,09	7,4	V	mäßig	gebleicht	32.

Lauf. Nr.	Bezeichnung der Öle	Dienbande		Trienbanden		
		Maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert	Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert
	Sonnenblumenöle, naturbelassene					
33.	Sonnenblumenöl kaltgepreßt, naturbelassen, ohne jegliche Zusätze	243	0,60	0	—	0,16
34.	Sonnenblumenöl ohne Extraktion, Raffination und Bleichung	242	1,36	2	270	0,34
35.	Sonnenblumenöl, rein, kaltgepreßt, unraffiniert	241	1,66	1	270	0,36
36.	Sonnenblumenöl, kaltgepreßt	240	1,45	2	268	0,41
37.	Sonnenblumenöl (Reform), naturbelassen	240	1,38	2	268	0,40
	Sonnenblumenöle, verdächtige					
38.	Sonnenblumenöl, Kaltpressung, naturbelassen	244	0,80	2	268	0,41
39.	Sonnenblumenöl, kaltgepreßt	243	1,20	2	269	0,52
40.	Sonnenblumenöl SB	239	1,68	1	268	0,48
41.	Sonnenblumenöl A	240	2,04	1	268	0,72
42.	Sonnenblumenöl S	239	2,26	1	268	0,74
43.	Sonnenblumenöl S	238	2,44	1	268	0,74
44.	Sonnenblumenöl, kalt geschlagen	240	3,29	2	270	1,55
	Sonnenblumenöle, raffinierte					
45.	Sonnenblumenöl, garantiert rein, 1. naturbelassene Kaltpressung	238	3,46	3	270	1,56
46.	Sonnenblumenöl, kaltgeschlagen, naturbelassen	243	1,80	3	269	1,26
47.	Sonnenblumenöl	244	1,38	3	268	1,57
48.	Sonnenblumenöl	240	1,64	3	268	1,80
49.	Sonnenblumenöl	244	1,73	3	267	2,63
50.	Sonnenblumenöl V	247	2,01	3	268	3,03
	Maiskeimöle					
51.	Maiskeimöl	248	2,18	3	269	3,26
52.	Maiskeimöl N	239	1,80	3	266	1,04
53.	Maiskeimöl, garantiert rein, ohne chem. Lösungsmittel	246	1,60	3	270	2,06
54.	Maiskeimöl, rein	241	3,52	3	268	4,4
	Leinöle					
55.	Speise-Leinöl, kalt geschlagen, unraffiniert	244	0,58	(1)	—	0,28
56.	Speise-Leinöl, rein, kaltgepreßt, unraffiniert	244	0,56	(1)	—	0,24

Wichtigste Daten der UV-Absorption-Differenzkurven

Tetraenbanden			Peroxidzahl	Kurven-Typ	Beurteilung auf Grund der Kurvenformen		Lauf. Nr.
Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 300 nm			Grad der Autoxydation	Bleichung	
0	—	0,08	3,3	I	sehr wenig	ungebleicht	33.
0	—	0,08	3,2	I–II	wenig	ungebleicht	34.
0	—	0,12	5,6	I–II	wenig	ungebleicht	35.
0	—	0,08	6,4	I	wenig	ungebleicht	36.
0	—	0,08	5,4	I	wenig	ungebleicht	37.
0	—	0,06	—	V	wenig	verdächtig	38.
0	—	0,08	3,4	I–III	wenig	verdächtig	39.
0	—	0,05	—	II–III	wenig	verdächtig	40.
0	—	0,10	—	II–III	mäßig	verdächtig	41.
0	—	0,08	—	II–III	mäßig	verdächtig	42.
0	—	0,08	—	II–III	mäßig	verdächtig	43.
0	—	0,06	3,3	III	mäßig	verdächtig	44.
0	—	0,16	4,4	III	mäßig	gebleicht	45.
0	—	0,16	1,5	V	wenig	gebleicht	46.
0	—	0,16	—	IV	wenig	gebleicht	47.
2	300	0,21	2,1	V	sehr wenig	gebleicht	48.
2	298	0,35	1,2	IV	sehr wenig	sehr stark gebleicht	49.
2	299	0,44	—	IV	sehr wenig	stark gebleicht	50.
1	314	0,20	0,7	V	sehr wenig	stark gebleicht	51.
(1)	—	0,20	1,9	V	wenig	gebleicht	52.
(2)	300	0,28	—	V	sehr wenig	gebleicht	53.
0	—	0,36	—	V	wenig	stark gebleicht	54.
(1)	—	0,20	0,6	I	sehr wenig	ungebleicht	55.
(1)	—	0,19	0,9	I	sehr wenig	ungebleicht	56.

Lauf. Nr.	Bezeichnung der Öle	Dienbande		Trienbanden		
		Maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert	Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ Diff.-Wert
	Erdnußöle					
57.	Erdnußöl S	238	3,50	1	268	0,48
58.	Erdnußöl A	236	3,66	1	268	0,52
59.	Erdnußöl S	234	6,80	1	268	0,68
60.	Erdnußöl S	234	5,76	1	268	0,66
61.	Erdnußöl F	234	6,10	1	268	6,88
62.	Erdnußöl V	244	1,20	3	267	1,57
63.	Erdnußöl SB	234	6,74	2	268	1,13
64.	Erdnußöl, raffiniert	239	2,88	3	268	5,72
	Rapsöl					
65.	Rapsöl V	240	1,76	3	265	1,11
66.	Rapsöl F	242	1,82	3	267	1,30
67.	Rapsöl V	243	1,38	2	267	0,85
68.	Rapsöl V	243	1,20	2	267	0,81
69.	Rapsöl S	240	1,32	2	268	0,56
70.	Rapsöl A	243	0,72	3	268	0,50
71.	Rapsöl SB	242	0,94	3	267	0,76
72.	Rapsöl	244	0,95	3	268	0,80
	Sojaöle					
73.	Sojaöl V	242	1,76	3	266	1,68
74.	Sojaöl S	240	1,70	3	266	1,92
75.	Sojaöl V	241	2,0	2	267	1,20
76.	Sojaöl, unvermischt	242	1,88	3	268	1,80
	Sesamöl					
77.	Sesamöl, desodorisiert	240	2,41	1	284	1,09
	Distelöl					
78.	Distelöl, kaltgepreßt	238	5,60	3	268	3,60

Wichtigste Daten der UV-Absorption-Differenzkurven

Tetraenbanden			Peroxidzahl	Kurven-Typ	Beurteilung auf Grund der Kurvenformen		Lauf. Nr.
Anzahl Banden	Haupt.-maximum bei nm	$E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 300 nm			Grad der Autoxydation	Bleichung	
0	—	0,05	—	III	stark	ungebleicht	57.
0	—	0,06	0,1	III	stark	ungebleicht	58.
0	—	0,08	0,3	III	sehr stark	ungebleicht	59.
0	—	0,07	—	III	sehr stark	ungebleicht	60.
0	—	0,10	—	III	sehr stark	ungebleicht	61.
2	299	0,21	—	IV	sehr wenig	stark gebleicht	62.
0	—	0,08	—	III	sehr stark	verdächtig	63.
0	—	0,16	—	IV	wenig	stark gebleicht	64.
2	299	0,42	0,3	VI	wenig	gebleicht	65.
2	298	0,26	0,6	VI	wenig	gebleicht	66.
2	299	0,28	—	VI	wenig	gebleicht	67.
2	299	0,30	—	VI	wenig	gebleicht	68.
2	299	0,24	—	VI	wenig	gebleicht	69.
2	299	0,24	—	VI	sehr wenig	gebleicht	70.
2	299	0,36	0,4	VI	sehr wenig	gebleicht	71.
2	299	0,28	—	VI	sehr wenig	gebleicht	72.
2	299	0,42	0,2	V	wenig	gebleicht	73.
2	299	0,41	—	V	wenig	gebleicht	74.
2	298	0,28	—	VI	wenig	gebleicht	75.
2	300	0,41	—	V	wenig	stark gebleicht	76.
0	—	0,36	—	III	mäßig	ungebleicht	77.
0	—	0,12	3,5	V	sehr stark	stark gebleicht	78.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen an frischen Ölen, sowie an Ölen mit genau bekannter Vorbehandlung haben wir folgende empirische Skala für die Beurteilung der Autoxydation aufgestellt.

ΔE_{Diene}	Autoxydation
0 —0,1	sehr wenig
0,1—0,4	wenig
0,4—0,8	mäßig
0,8—1,2	stark
über 1,2	sehr stark

In der Tabelle 4 sind alle Öle nach diesem Schema beurteilt worden.

Die Bleichung der Öle, d. h. eine Behandlung der Öle mit Bleicherde läßt sich am Auftreten von Trien- und gelegentlich auch von Tetraenbanden erkennen. Aus der Höhe der Trienbanden kann abgeleitet werden, ob das Öl stark oder schwach gebleicht worden ist. Die Bleichung ist ein Teilprozeß der Ölraffination. Öle mit deutlichen Trienbanden sind sicher mit Bleicherde behandelt worden und sind in der Regel als raffiniert anzusehen.

Die Raffination der Speiseöle kann aber auch ohne Bleicherde-Behandlung durchgeführt werden. Bei derartigen Ölen, die entschleimt, entsäuert und schließlich desodorisiert worden sind, fehlen in der UV-Differenzkurve die 3 charakteristischen Trienbanden. Meistens ist nur eine Trienbande schwach ausgebildet.

Naturbelassene Öle zeigen nur ausnahmsweise schwache Trienbanden. (Z. B. Sonnenblumenöle aus alten Saaten). In der Regel fehlen die Trien- und Tetraenbanden völlig. Olivenöle mit schwach angedeuteten Trienbanden sind verdächtig. Meistens handelt es sich hier um Mischungen von naturbelassenen (Jungfern-Olivenölen) mit raffinierten Olivenölen.

a) Olivenöle

Unter den naturbelassenen Speiseölen ist zweifellos das Olivenöl eines der wichtigsten. Das sogenannte Jungfern-Olivenöl oder «huile extra vierge» wird seit Jahren als beste und teuerste Qualität gehandelt. Diese Öle werden höchstens filtriert; andere Manipulationen, wie etwa die Entsäuerung oder eine Behandlung mit Bleicherde, sind nicht gestattet.

Frische unraffinierte Olivenöle zeigen ein einfaches Absorptionsspektrum. In der UV-Differenzkurve ist stets eine schwache, mehr oder weniger stark ausgebildete Dienbande vorhanden. Trien- oder Tetraenbanden dagegen sind in frischen Olivenölen nie erkennbar. Man beobachtet meistens eine unspezifische, langsam abnehmende Absorption über den ganzen längerwelligen UV-Bereich zwischen 260 und 340 nm.

Qualitätsbeurteilung nach Uzzan

Zur Qualitätsbeurteilung von Olivenölen werden nach *Uzzan* (9) aus den normalen UV-Absorptionskurven die $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Werte für die Wellenlängen 232 nm und 270 nm berechnet. Weiter bildet man die Relation R $\quad R = \frac{E_{232}}{E_{270}}$

Für die Beurteilung der Öle dienen die in der Tabelle 5 aufgeführten Grenzwerte.

Tabelle 5. Qualitätsbeurteilung nach Uzzan

	Olivenöle von hervorragender Qualität	Olivenöle von guter Qualität
$E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Wert bei 270 nm	kleiner als 0,16	kleiner als 0,20
$R = \frac{E_{232}}{E_{270}}$	größer als 10	größer als 9
Säuregrad	kleiner als 1	kleiner als 2

Dieses Verfahren ist wiederholt zur Beurteilung von Olivenölen verwendet worden. Eine Qualitätsbeurteilung auf Grund des Quotienten R ist allerdings etwas problematisch, worauf schon *Spitteri* und *Ney* (10) hingewiesen haben.

In eigenen Versuchen hat sich der Quotient R als unbrauchbar für die Beurteilung erwiesen. Bei längerer Lagerung der Olivenöle steigt in der Regel die Extinktion im Dienbereich (232 nm) infolge der Autoxydation merklich an, während die Absorption im Gebiet der Triene (270 nm) praktisch unverändert bleibt, wie das Beispiel in Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6. Veränderungen der Kennzahlen von raffiniertem spanischem Olivenöl, während der Lagerung

	Frisches Olivenöl aus dem Handel	Gleiches Öl nach 11 Monate langer Lagerung in angebrochener Flasche
$E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Wert 232 nm (Diene)	2,84	4,88
$E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Wert 270 nm (Triene)	0,445	0,433
$R = \frac{E_{232}}{E_{270}}$	6,4	11,3

Durch die Lagerung des Olivenöls hat sich der Quotient R von ursprünglich 6,4 auf 11,3 verschoben. Das Olivenöl ist scheinbar besser geworden, womit die Fragwürdigkeit des Quotienten R zur Qualitätsbeurteilung bewiesen ist.

Es ist zweckmäßiger, auf die Beurteilung nach *Uzzan* und die Bildung von Quotienten zu verzichten und die Öle auf Grund ihrer UV-Differenzkurven zu beurteilen, wie dies im Abschnitt 7a besprochen wurde.

Die Olivenöle lassen sich in drei Gruppen einteilen.

Frische Jungfern-Olivenöle

Wir hatten Gelegenheit, 8 verschiedene Proben von ganz frischen Jungfern-Olivenölen der Ernte Anfang 1966 zu untersuchen. (Siehe Tabelle 4, Nr. 1—8). Die Differenzkurven zeigten den gleichen Typus I, wie die Kurve eines selber im Laboratorium aus frischen Oliven gewonnenen Olivenöls (siehe Figur 7). Die Dienbande war in allen Ölen deutlich ausgebildet, was auf eine gewisse Autoxydation hindeutet. Die Dien-Extinktion in der Differenzkurve war jedoch in keinem Fall auffallend hoch. Die $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwerte variieren zwischen 0,23 und 1,15. Bei einigen dieser Jungfern-Öle war die Dien-Extinktion sogar bedeutend niedriger, als im selbst gewonnenen Öl, das einen $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwert von 0,39 zeigte. Im Bereich der Triene zeigen die frischen Jungfern-Olivenöle nur eine sehr geringe Absorption ($E^{1\%}_{1\,cm}$-Werte: 0,03—0,108).

Ältere leicht autoxydierte Jungfern-Öle

Die im Detailhandel unter der Bezeichnung, «kaltgepreßt», «naturbelassen» oder «vierge» angebotenen Olivenöle zeigen zum größten Teil den gleichen Kurven-Typ I. Die Dien-Extinktion ist gegenüber den ganz frischen Jungfern-Ölen meistens etwas erhöht (Vergleiche Tabelle 4, Nr. 9—16). Diese erhöhten $E^{1\%}_{1\,cm}$-Differenzwerte (1,22 bis 2,38), deuten auf eine etwas weiter fortgeschrittene, aber immer noch geringe Autoxydation hin, was für ältere Olivenöle durchaus normal ist.

Die Extinktion im Triengebiet ist meistens etwas höher, als bei den ganz frischen Jungfern-Ölen. Der $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wert bei 270 nm liegt im Mittel bei ca. 0,15, beim Olivenöl Nr. 15 erreicht er den Wert 0,35.

«verdächtige Olivenöle»

Es folgt nun eine Serie von Olivenölen, die mehr oder weniger deutliche Trienbanden zeigen. (Vergleiche Tabelle 4, Nr. 17 bis 23). Weil bei authentischen Olivenölen nie Andeutungen von Trienbanden erkennbar waren, müssen diese Öle als verdächtig beurteilt werden. Vermutlich handelt es sich um Mischungen von unraffinierten Olivenölen mit mehr oder weniger großen Mengen von raffinierten, gebleichten Olivenölen. In Figur 31 ist die UV-Differenzkurve einer Labor-Mischung mit 20 % raffiniertem Olivenöl dargestellt. Zwei Trienbanden sind eben schwach ausgebildet. Olivenöle mit derartigen Kurvenbildern werden im Handel recht häufig angetroffen. Je nach Höhe und Ausbildung der Trienbanden haben wir sie als «ungebleicht?» (mit Fragezeichen) oder als «verdächtig» beurteilt.

Raffinierte Olivenöle

Alle raffinierten, mit Bleicherde behandelten Olivenöle zeigen deutliche Trienbanden. Es sind meistens drei Trienbanden vorhanden. Die größte Extinktion zeigt die Bande bei 272 nm. Die links und rechts von dieser Hauptbande liegenden Banden sind schwächer, wobei die Bande bei 258 nm oft von der Dienbande ver-

deckt wird. Die Extinktion der Trien-Hauptbande ist je nach Art der Raffination verschieden. Wir fanden $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Differenzwerte von 0,31 bis 1,41.

Frisch raffinierte Olivenöle zeigen nur eine schwache Dienbande, weil die Diene bei der Behandlung mit Bleicherde zum größten Teil verschwinden. (Auch die Peroxidzahl frisch raffinierter Olivenöle ist niedrig; POZ 0,2—3). Während der Lagerung entstehen durch Autoxydation wiederum Diene und Peroxide. Ältere, raffinierte Olivenöle zeigen daher neben deutlich ausgeprägten Trienbanden auch eine hohe Dienbande und eine erhöhte Peroxidzahl.

Verschiedene der im Handel als «naturrein», «naturbelassen» oder «vierge» angebotenen Olivenöle erwiesen sich auf Grund der UV-Differenzkurve als raffinierte, mit Bleicherde behandelte Öle. Beispiele für solche, falsch deklarierte Öle sind Proben Nr. 24, 25 und 32 in der Tabelle 4.

c) Sonnenblumenöle

Sonnenblumenöl ist reich an ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure ca. 35 %, Linolsäure ca. 58 %). Wegen des hohen Gehaltes an Linolsäure, die zu den essentiellen Fettsäuren gehört, wird Sonnenblumenöl häufig als «Reformöl» oder als «Diätöl» empfohlen. Seit einigen Jahren werden neben den sonst handelsüblichen raffinierten Sonnenblumenölen auch sogenannte «kaltgepreßte» oder «kaltgeschlagene», naturbelassene Sonnenblumenöle propagiert.

In der Tabelle 4a haben wir zunächst die Sonnenblumenöle aufgeführt, die sich auf Grund ihrer UV-Differenzkurve als ungebleicht erwiesen. Anschließend folgen die verdächtigen und am Schluß die mit Bleicherde behandelten (raffinierten Sonnenblumenöle).

Naturbelassene Sonnenblumenöle

Wir haben im Abschnitt 2a gezeigt, daß gewisse, frisch aus Sonnenblumenkernen gewonnene authentische Öle bereits deutliche Trienbanden aufweisen. Man darf daher ein Sonnenblumenöl mit schwachen Trienbanden nicht einfach als «gebleicht» oder als «raffiniert» bezeichnen. Öle bei denen sich für die Trien-Hauptbande bei ca. 270 nm ein $E^{1\,\%}_{1\,cm}$-Wert bis ca. 0,5 ergibt sind als normal anzusehen.

Gebleichte, raffinierte Sonnenblumenöle

Die mit Bleicherde behandelten (raffinierten) Sonnenblumenöle zeigen in ihrer UV-Differenzkurve meistens 3 stark ausgebildete Trienbanden. Daneben treten gelegentlich auch noch 2 Tetraenbanden auf.

d) Andere Speiseöle

Maiskeimöle

werden gelegentlich als «Diät- oder Reformöle» angeboten. Wegen ihrer hohen Gehalte an Linolsäure und Tocopherolen sollen sie besonders zuträglich sein.

Die 4 von uns untersuchten Maiskeimöle waren auf Grund der UV-Differenzkurven alle als gebleicht zu beurteilen.

Leinöle

Speiseleinöle werden wegen ihrer hohen Gehalte an Linolsäure (20 %) und Linolensäure 52 %) für spezielle Diät empfohlen (11).

Die beiden von uns untersuchten Speiseleinöle waren ungebleicht und dürfen somit als naturbelassen gelten. Sie besaßen beide einen kräftigen, jedoch nicht unangenehmen Leinsaatgeschmack.

Erdnuß-, Soja- und Rapsöl

Diese 3 Speiseölsorten werden im allgemeinen ohne besondere Bezeichnungen angeboten. Sie gelangen gegenwärtig in der Schweiz fast ausnahmslos als raffinierte Öle in den Verkehr. Einige der von uns untersuchten Erdnußöle (Nr. 57 bis 61 in Tabelle 4b) besaßen nur je eine Trienbande. Diese Kurvenform ist charakteristisch für raffinierte Erdnußöle, die nur entschleimt, entsäuert und desodorisiert, jedoch nicht mit Bleicherde behandelt worden sind. Die übrigen Erdnußöle, sowie sämtliche 8 untersuchten Rapsöle, und die 4 Sojaöle waren mit Bleicherde behandelt worden. Diese Öle stammten aus 5 verschiedenen Raffinerien, zeigten aber sehr ähnliche UV-Differenzkurven, meistens vom Kurven-Typ VI.

Sesamöl

Das *Sesamöl* Nr. 77 besaß neben einer hohen Dienbande nur eine Trienbande. Es handelte sich um ein ungebleichtes, aber wie deklariert, um ein desodorisiertes Speiseöl.

Distelöl

Das als kaltgepreßt deklarierte *Distelöl* (Nr. 78) wies stark ausgebildete Trienbanden auf, es war stark mit Bleicherde behandelt worden.

8. Arbeitsvorschrift zur Aufzeichnung von UV-Differenzkurven

Apparate

UV-Spektralphotometer mit Schreiber. (In dieser Arbeit wurde ein Beckmann DB in Kombination mit einem Sargent-Schreiber Modell SRL benützt).

Reagenzien

Isooctan für UV-Spektroskopie (Fluka AG, Buchs) dient als Lösungsmittel.

Modell-Lösung. 1 % Stearinsäure-methylester purissimum. (Fluka) in Isooctan. 500 mg Stearinsäure-methylester werden in einen 50 ml-Meßkolben abgewogen, in Isooctan gelöst und mit Isooctan bis zur Marke aufgefüllt.

Meßlösung. In einen 50 ml-Meßkolben werden auf der Analysenwaage mittels fein ausgezogener Glaspipette 250 mg Olivenöl bzw. 125 mg von allen übrigen Ölen eingewogen. Das Öl wird in Isooctan gelöst und mit Isooctan bis zur Marke aufgefüllt.

Ausführung der Messung

Apparative Bedingungen. Spaltprogramm (Slite Programm) «Medium». Wellenlängenvorschub (Scanning Speed) 20 mμ pro Minute. Papiervorschub am Sargentschreiber (Chart Speed) «Slow» (entspricht $^1/_2$ Inch pro Minute, oder 12,7 mm pro Minute).

Kontrollmessung. Beide Küvetten (1 cm Quarzküvetten) mit Modell-Lösung füllen und in den Strahlengang bringen. Die Nullinie wird von 340—220 nm aufgezeichnet. Es soll eine Gerade auf der Nullinie entstehen. Abweichungen deuten entweder auf unsaubere Küvetten, oder apparative Unzulänglichkeiten.

Aufzeichnung der UV-Differenzkurve. Die Referenz-Küvette mit der Modell-Lösung bleibt für alle weiteren Messungen im Gerät. Die andere Küvette wird mit der zu messenden Öllösung 2—3mal gespült, hierauf gefüllt und in den Küvettenhalter eingesetzt. Das UV-Absorptions-Differenzspektrum wird von 340 bis gegen ca. 220 nm aufgezeichnet.

Zusammenfassung

1. Zur Charakterisierung und zur Qualitätsbeurteilung von Speiseölen werden die UV-Absorptionskurven in einer speziellen Form (sog. Differenzkurven) aufgenommen. Diese Differenzdiagramme erhält man, wenn die Öllösung gegen eine 1%ige Stearinsäure-methylester-Lösung als Modellsubstanz ausgemessen wird. Die Absorptionsbanden der konjugierten Diene, Triene und Tetraene erscheinen als kontinuierliche Kurve.

2. Die Differenzkurven zahlreicher Öle, die wir selber aus ganz frischen und aus älteren Saaten gewonnen hatten, werden mitgeteilt und mit den Differenzkurven von Rohölen der Industrie verglichen. In ganz frischen Ölen findet man nur Spuren von Dienen, aber meistens keine Triene und Tetraene. Ältere autoxydierte Öle zeigen eine charakteristische, stark ausgebildete Dienbande.

3. Bei der Autoxydation der Speiseöle entstehen nur Diene. Der Trien- und Tetraengehalt der raffinierten Speiseöle wird bei der Autoxydation primär nicht verändert. Der bei der Autoxydation aufgenommene peroxidisch gebundene Sauerstoff liegt nur zu ca. $^1/_4$ als Dienhydroperoxid vor. Die übrigen Hydroperoxide besitzen keine konjugierten Doppelbindungen.

4. Die Wirkung der Bleicherde-Behandlung der Speiseöle auf das UV-Absorptionsspektrum wurde in Laborversuchen studiert. Dabei konnten in den UV-Differenzkurven die gleichen Veränderungen beobachtet werden, wie bei der Bleichung im technischen Betrieb.

5. Der Einfluß der verschiedenen Stufen der großtechnischen Raffination der Speiseöle wurde untersucht. Durch das Entschleimen und Entsäuern werden die Differenzkurven der Öle nur unwesentlich verändert. Ein geringer Teil der Diene verschwindet, Triene oder Tetraene werden keine gebildet.

Während des Bleichprozesses, d. h. durch die Behandlung mit Bleicherde erfolgen tiefgreifende Umlagerungen und Verschiebungen von Doppelbindungen, die sich auf das UV-Spektrum auswirken. Es werden konjugierte Triene, oft auch Tetraene gebildet. Gleichzeitig verschwindet ein großer Teil der Diene und der Hydroperoxide.

Beim Dämpfen der Öle im Vakuum (Desodorisieren) wird ein geringer Teil der wasserdampf-flüchtigen Triene und Tetraene entfernt.

6. Zahlreiche Handelsöle wurden untersucht. Die Resultate werden z. T. in Kurvenform (6 Kurven-Typen), z. T. tabellenmäßig wiedergegeben und besprochen. Für die Beurteilung der Öle ist in erster Linie die Kurvenform maßgebend.

Résumé

1. Pour caractériser et juger la qualité des huiles comestibles, les courbes d'absorption à la lumière ultraviolette sont enregistrées sous une forme spéciale (courbes différentielles). Dans ces diagrammes différentiels, que l'on jauge avec une solution de 1 % de méthylstéarate comme substance type, les bandes de diènes, triènes et tetraènes conjuguées sont reçues dans une courbe continue.

2. Les courbes différentielles de nombreuses huiles que nous avons extraites nous-mêmes de graines fraîches et vieilles sont communiquées et comparées à celles des huiles brutes de l'industrie. Dans les huiles toutes fraîches, on ne trouve que des traces de diènes, le plus souvent pas de triènes ni de tétraènes. Les huiles autoxydées présentent une forte bande diènique caractéristique.

3. L'autoxydation des huiles comestibles n'engendre que des diènes. La teneur en triènes et en tétraènes des huiles comestibles raffinées ne change pas par l'autoxydation. L'oxygène combiné peroxidique qui se forme par l'autoxydation n'entre que pour env. $^1/_4$ comme diènes-hydroperoxides. Les autres hydroperoxides ne possèdent pas de doubles liaisons conjuguées.

4. Les effets du traitement des huiles comestibles par la terre décolorante sur le spectre d'absorption UV ont été étudiés en laboratoire. Dans les courbes différentielles UV, il a été observé les mêmes modifications qu'avec les procédé du blanchiment dans les exploitations techniques.

5. L'influence des différents stades du raffinage des huiles comestibles dans les grandes exploitations a été examinée. Par l'élimination des matières mucilagineuses et par la neutralisation, les courbes différentielles des huiles n'ont été que peu modifiées. Une faible parties des diènes disparaît et il ne se forme ni triènes, ni tétraènes.

Pendant le processus du blanchiment, autrement dit par le traitement au moyen de la terre décolorante, on observe des transpositions profondes des doubles liaisons qui se répercutent sur le spectre. Des triènes et souvent aussi des tétraènes conjugués se forment. En même temps les diènes et les hydroperoxides disparaissent en grande partie. Par la désodorisation des huiles, une faible partie des triènes et des tétraènes est éliminée.

6. De nombreuses huiles commerciales ont été examinées. Les résultats sont reproduits, en partie sous forme de courbes (6 types différents de courbes), en partie sous forme de tableaux. Pour l'appréciation des huiles, c'est en premier lieu la forme des courbes qui est déterminante.

Summary

Caracterisation and judgment of the quality of edible oils by determination of their UV absorption diagrams, according to a special procedure («differential diagrams»).

Quite fresh edible oils contain only traces of dienic compounds and, mostly, neither trienic nor tetraenic compounds; older, autoxidized oils contain a strong characteristic dienic zone.

In the refining of edible oils it is the bleaching which causes the greatest changes (elimination of the greatest part of the dienic compounds and hydroperoxides, and formation of trienic, also of tetraenic compounds).

A great number of commercial edible oils have been examined; they can be classified into 6 types of diagrams.

To judge of an edible oil, it is the shape of its diagram which is important.

Literatur

1. *Hadorn H.* und *Zürcher K.:* diese Mitt. **57**, 27 (1966).
2. *Pardun H.:* Deutsche Lebensmittel-Rundschau **62**, 6 (1966).
3. *Farmer E. H.*, siehe *Lundberg W. O.:* Autoxydation and Antioxidants, New York, London: Interscience Publishers 1961/1962; zitiert nach *Pardun* (2).
4. *Filer jr. L. J., Mattil K. F., Longenecker H. E.:* Oil and Soap **22**, 196 (1945); zitiert nach *Pardun* (2).
5. *von Pezold H.:* Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 1018 (1959).
6. *Kaufmann H. P., Baltes J., Volbera F.* und *Brockhausen K.:* Fette, Seifen, Anstrichmittel **52**, 210 (1950), vergleiche auch *Kaufmann H. P.:* Analyse der Fette und Fettprodukte, I. Band, S. 757, Berlin, Göttingen, Heidelberg (Springer 1958).
7. *Hadorn H.* und *Jungkunz R.:* diese Mitt. **42**, 281 (1951).
8. *Wolff:* Annales fals. **50**, 149 (1957).
9. *Uzzan A.:* Olei minerali, Grassi, Saponi, Colori Vernici **36**, 307 (1959) Referat in Fette, Seifen, Anstrichmittel **63**, 373 (1961).
10. *Spiteri* und *Ney:* Annales fals. **54**, 513 (1961).
11. *Budwig J.:* Das Fettsyndrom, Selbstverlag (1959) Druck: Buschmann H. Münster/Westfalen.

Derivatographische Untersuchungen über die in Pflanzen vorkommenden organischen Säuren

Béla Lóránt

Institut für Chemie und Lebensmitteluntersuchung, Budapest

Unsere Nahrungsmittel, die dazu gehörenden pflanzlichen Grundstoffe und die Fertigwaren enthalten organische Säuren von verschiedener Struktur. Diese sind während der Zubereitung der Nahrungsmittel ziemlich hohen Temperaturen unterworfen; die Frage scheint deshalb interessant, wie diese Säuren während des Backens und Bratens verändert werden. Obwohl einige Daten über die Hitzeeinwirkung auf diese Säuren bekannt sind, sind die Veröffentlichungen über diese Veränderungen nicht sehr vollständig, nicht nur vom Gesichtspunkte der Struktur aus, sondern auch der Temperaturbereiche dieser Veränderungen.

Dieses Problem wollten wir durch die Benützung eines Apparates, des Derivatographen, lösen, umso mehr als dieses Gerät sich zu ähnlichen Zwecken schon in mehreren Fällen als brauchbar erwies (1—7). Über das Gerät erschien schon