

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 57 (1966)
Heft: 1

Artikel: Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptions-Analyse für die Beurteilung von Speiseölen
Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983108>

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: 02.01.2026

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

Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptions-Analyse für die Beurteilung von Speiseölen

H. Hadorn und K. Zürcher

Laboratorium des Verbandes schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

1. Problemstellung

Die UV-Absorptionsspektroskopie dient seit einigen Jahren als wichtiges Hilfsmittel zum Nachweis von Veränderungen der Speiseöle, wie sie durch Alterung (Autoxydation) und durch die Raffination verursacht werden (1, 2, 3, 4). Ganz frische, naturbelassene Speiseöle zeigen in der Regel recht einfache UV-Absorptionsspektren. Im kurzwelligen UV besitzen sie eine stark ausgeprägte Absorptionsbande, die von den gesättigten und den Isolenfettsäuren herrührt. Das Maximum dieser Bande liegt unter 200 nm und kann mit den üblichen UV-Spektralphotometern nicht mehr gemessen werden, weil in diesem Bereich die Sauerstoffbande bereits stört.

Der Spektralbereich unter 220 nm ist übrigens für die Beurteilung der Speiseöle in unserem Zusammenhang ohne Bedeutung. Gegen das längerwellige UV fällt die Absorptionskurve der naturbelassenen Speiseöle zunächst steil ab, sie biegt bei ca. 250 nm um und verläuft dann sehr flach. Bei nativen, ganz frischen Ölen ist im längerwelligen UV die Absorption gering und es sind keine weiteren Absorptionsbanden oder höchstens Andeutungen gewisser Banden erkennbar (siehe Figur 1).

Bei der Alterung der Speiseöle (Autoxydation) entstehen Hydroperoxide und konjugierte Dienfettsäuren, mit einer Absorptionsbande bei ca. 230 nm. Während der Raffination, hauptsächlich beim Behandeln der Öle mit Bleicherde, entstehen durch intramolekulare Verschiebung von Doppelbindungen konjugierte Trienfettsäuren und gelegentlich auch Tetraenfettsäuren. Diese Konjuefetsäuren machen sich im UV-Absorptions-Spektrum durch neue, meistens deutlich ausgeprägte Absorptionsbanden bemerkbar (siehe Figur 2). Die Maxima der Trienbanden liegen bei 250—280 nm, die Maxima der Tetraenbanden bei 290—310 nm. Bei diesen höher ungesättigten konjugierten Systemen ist die UV-Absorptionskurve meistens in 3 oder mehrere Teilbanden aufgespalten, die von verschiedenen Isomeren herühren. Die Hauptabsorptionsbande der Trienfettsäuren liegt bei 267 nm.

Die verschiedenen Absorptionsbanden (Diene, Triene und Tetraene) lassen sich in der Regel nicht in einer einzigen Lösung bestimmter Konzentration ausmessen und in einer kontinuierlichen Absorptionskurve im gleichen Diagramm darstellen. Die Trien- und Tetraenbanden sind in 0,25 bis 1%iger Lösung deutlich erkennbar (Extinktion 0,2 bis 1,0). Die Dienbande dagegen kann bei dieser relativ hohen Konzentration nicht beobachtet werden, weil die UV-Absorption des Öles bei 230 nm bereits viel zu stark ist. Wird das Öl entsprechend verdünnt (auf ca. 0,1 %),

so daß die Absorptionskurve innerhalb des meßbaren Bereichs fällt (Extinktion 0,1 bis 1,0), so erscheinen meistens die Trien- und Tetraenbanden nur noch sehr schwach ausgeprägt (siehe Figur 2). Die Dienbande dagegen macht sich durch eine schwache, oft nur angedeutete Ausbuchtung der Absorptionskurve bei ca. 230 nm bemerkbar, weil sie von der Absorptionsbande der Isolenfettsäuren überlagert und weitgehend verdeckt wird. Will man sowohl die Dienbande als auch die Trien- und Tetraenbanden auf dem gleichen Blatt darstellen, so müssen mehrere Absorptionskurven für verschieden konzentrierte Lösungen abgebildet werden. In der Regel werden die Trien-Banden in 10fach konzentrierter Lösung ausgemessen als die Diene. Dieses Verfahren ist etwas umständlich und bei der Auswertung und Beurteilung wirken die Absorptionskurven verschiedener Konzentration meistens unübersichtlich. Um diese Nachteile der gewöhnlichen UV-Spektroskopie zu umgehen, arbeitet man zweckmäßig nach einer Methode der Differenz-Absorptionsspektrophotometrie.

2. Prinzip der Differenz-Analyse

Bei Differenz-Analysen vergleicht man die zu prüfende Lösung nicht, wie sonst üblich, mit dem reinen Lösungsmittel, sondern mit einer Vergleichslösung ähnlicher, aber genau bekannter Konzentration. Man mißt also nur den Unterschied (in Extinktion oder in % Durchlässigkeit) zwischen den beiden sehr ähnlichen Proben. *Kortüm* (5) bezeichnet als «differentielle Spektralphotometrie» ein Verfahren, bei dem man die Extinktionsdifferenz gegenüber einer Lösung des gleichen Stoffes bekannter Konzentration bestimmt. Die Methode dient nach *Pestemer* (6) hauptsächlich zur Erhöhung der Genauigkeit bei Konzentrations-Bestimmungen. *Hampel* (7) empfiehlt die «Differenzialanalyse» zur Bestimmung einer einzelnen absorbierenden Substanz in einem Gemisch, das noch andere absorbierende Komponenten enthält, oder zur Analyse von Zweikomponenten-Gemischen. Die Methode der Differenz-Analyse ist vorzüglich geeignet, um kleine Unterschiede zwischen zwei Lösungen zu erfassen, oder minime Veränderungen eines absorbierenden Stoffes spektrophotometrisch zu verfolgen. *Kaufmann, Thieme* und *Volbert* (8) haben erstmals eine Art der Differenzanalyse bei der Untersuchung von Schweinefett angewandt. Sie zeichneten die UV-Absorptionskurve von frischem, unbehandeltem Schweinefett. Darüber wurde im gleichen Diagramm die UV-Absorptionskurve von anoxydiertem oder mit Clarsil behandeltem Schweinefett eingezeichnet. Auf graphisch-rechnerische Art wurde die Differenzkurve zwischen den beiden Absorptionskurven konstruiert. In der Differenzkurve werden die neu auftretenden Banden der Diene und Triene deutlich sichtbar. Dieses Verfahren ist ziemlich umständlich und für Reihenuntersuchungen wenig geeignet.

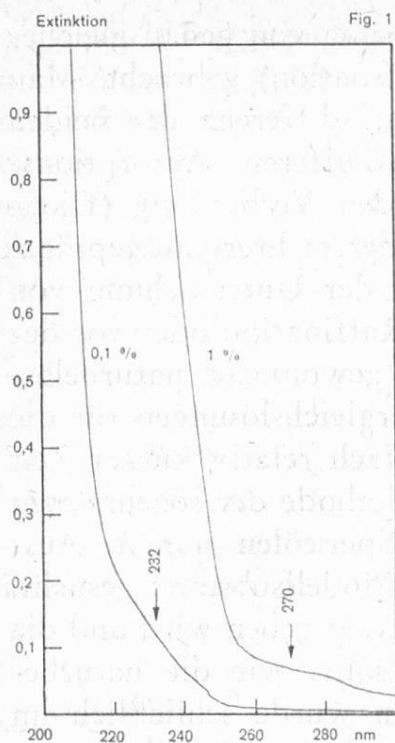
Viel einfacher und rascher ist die Methode der Differenz-Analyse, wie wir sie für die Untersuchung an Speiseölen in dieser und einer folgenden Arbeit benützt haben. Das Prinzip ist folgendes: In die eine Küvette füllt man als Referenz- oder Vergleichslösung eine Lösung des unveränderten Öles (z. B. naturbelassenes, frisch

gepreßtes Erdnußöl). In die andere Küvette wird eine Lösung von genau gleicher Konzentration des veränderten Öles (z. B. nach der Raffination) gebracht. Man mißt nun über den ganzen Spektralbereich die Extinktionsdifferenz der beiden Lösungen. Registrierende Instrumente zeichnen direkt die Differenz-Absorptionskurve. Bereits kleinste Mengen einer neuen, absorbierenden Verbindung (Diene und Triene), in der 2. Küvette machen sich durch eine oder mehrere ausgeprägte Absorptionsbanden bemerkbar. In der Praxis, vorab bei der Untersuchung von Handelsölen, steht das naturbelassene Öl, wie es vor der Raffination oder vor der Autoxydation war, meistens nicht zur Verfügung. Selbst gewonnene, naturbelassene (native) Öle der gleichen Sorten, mit denen man Vergleichslösungen für die Differenzanalyse herstellen könnte, sind nicht haltbar. Nach relativ kurzer Zeit treten infolge von Autoxydation neue Banden auf. Die Methode der sogenannten «klassischen UV-Differenz-Absorptionsanalyse» ist bei Speiseölen nur in Ausnahmefällen durchführbar. Wir haben daher nach einer Modellsubstanz gesucht, die anstelle des naturbelassenen Öles in die Vergleichsküvette gegeben wird und die ein möglichst ähnliches Absorptionsspektrum aufweisen sollte wie die naturbelassenen Öle. Nach zahlreichen systematischen Versuchen wurde schließlich im Stearinsäure-methylester (Methyl-stearat) eine nahezu ideale Modellsubstanz gefunden. Die Verbindung ist sehr rein erhältlich und gut haltbar. In geeigneter Konzentration verläuft die Absorptionskurve fast genau wie diejenige eines naturreinen Öles ohne Konjugenfettsäuren. Die Prüfung der Modelllösung und die Ausarbeitung der optimalen Versuchsbedingungen für die Differenzanalyse werden im Abschnitt 4 behandelt.

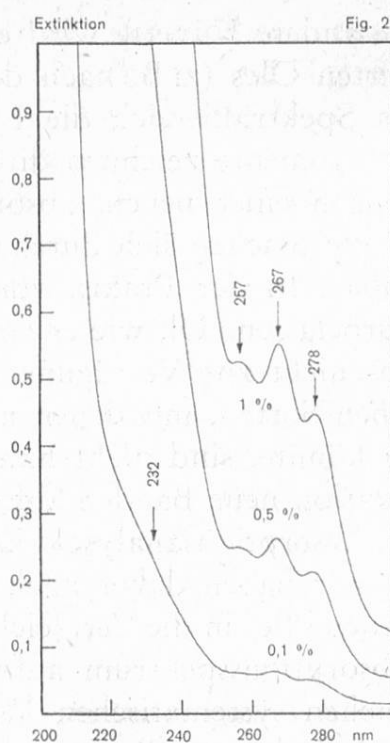
3. Vorteile der Differenz-Absorptions-Analyse

Die wesentlichen Vorteile der Differenz-Absorptions-Analyse sollen an einigen Beispielen erläutert werden.

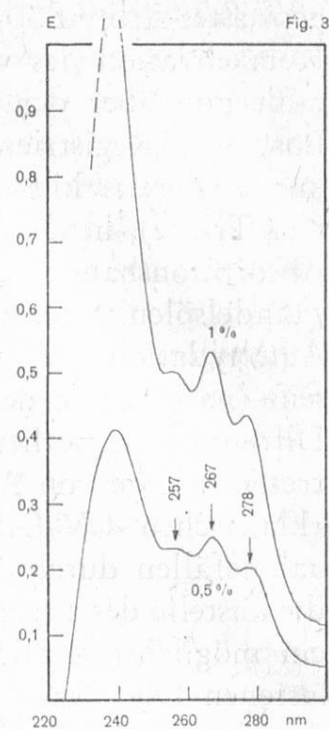
In Figur 1 sind die normalen UV-Absorptionskurven eines ganz frischen Olivenöls für verschiedene Konzentrationen dargestellt. In 1%iger Lösung erhält man eine im langwelligen UV sehr flach verlaufende Absorptionskurve, die im kurzwelligen UV zwischen 250 und 260 nm abbiegt und dann steil ansteigt. Andeutungen von Absorptionsbanden sind kaum erkennbar. In der verdünnten, 0,1%igen Lösung verläuft die Kurve ähnlich, sie ist jedoch nach kürzeren Wellen verschoben. Diese scheinbare Verschiebung der Absorptionsbande kommt daher, weil bei jeder beliebigen Wellenlänge die Extinktion nur noch $\frac{1}{10}$ der Extinktion der 1%igen Lösung beträgt. In Figur 2 sind in analoger Weise die Absorptionsspektren eines raffinierten Olivenöls für 3 verschiedene Konzentrationen dargestellt. In 1%iger Lösung treten im langwelligen UV die für raffinierte Öle charakteristischen Absorptionsbanden der Triene (Maxima bei 257, 267 und 278 nm) auf. Die 0,5%ige Lösung zeigt ein ganz ähnliches Bild, die Trienbanden sind jedoch nur noch halb so hoch und daher etwas weniger scharf erkennbar. Im Absorptionsspektrum der 0,1%igen Lösung sind die Trienbanden fast nicht mehr



UV-Absorptionsspektrum von selbst extrahiertem Olivenöl 0,1 % und 1 % in Isooctan (1 cm Küvette).



UV-Absorptionsspektrum von raffiniertem Olivenöl 0,1 %, 0,5 %, 1,0 % in Isooctan (1 cm Küvette).



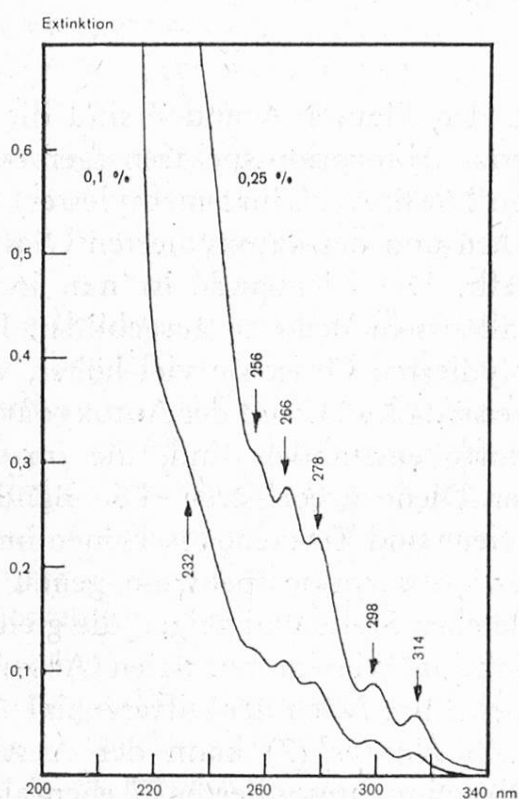
Differenz-UV-Absorptionskurve von raffiniertem Olivenöl 0,5 % und 1 % in Isooctan, gemessen gegen eine 1%ige Lösung von Stearinsäuremethylester (1 cm Küvette).

wahrnehmbar. Zwischen 220 und 240 nm zeigt die Absorptionskurve der 0,1%igen Lösung eine schwache Ausbuchtung, die beim naturbelassenen Olivenöl in Figur 1 ebenfalls schwach angedeutet ist. Diese Ausbuchtung rührt von einer Dienbande her (Absorptionsmaximum bei 232 nm). Diese Bande wird durch die sehr stark ausgeprägte Absorptionsbande der Isolenfettsäuren weitgehend verdeckt, da sich die beiden Kurven überlagern (Isolenfettsäuren mit einem Maximum unter 200 nm; Dienfettsäuren mit Absorptionsmaximum bei 232 nm).

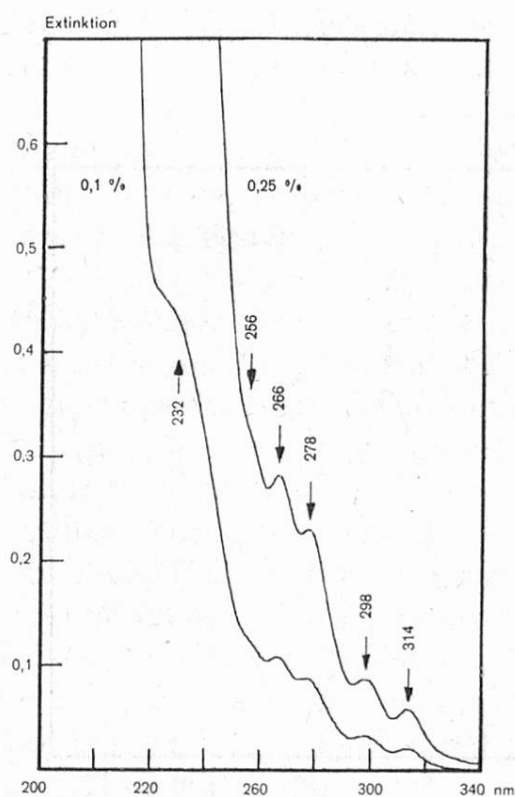
In der Figur 3 sind die Differenz-Absorptionskurven für das gleiche raffinierte Olivenöl dargestellt (die Öllösungen in Isooctan wurden gegen eine 1%ige Modelllösung von Stearinsäure-methylester in Isooctan ausgemessen). Sehr eindrucksvoll ist die Kurve mit 0,5%iger Öllösung. Die Trienbanden werden nicht beeinflusst, sie erscheinen genau gleich wie im gewöhnlichen Absorptionsspektrum in Figur 2. Frappant ist die Wirkung des Differenz-Spektrums im Bereich der Dienbande. Die Dienbande wird im Differenz-Absorptionsspektrum (Figur 3) als scharf ausgebildete Bande wiedergegeben, während sie im gewöhnlichen UV-Absorptionsspektrum in 0,5%iger Lösung überhaupt nicht abgebildet wurde und in 0,1%iger Lösung nur als leichte Ausbuchtung angedeutet war. Diese verblüffende Wirkung der Differenz-Analyse ist, wie erwähnt, darauf zurückzuführen, daß die im kurzwelligen UV sehr starke Absorption der Isolenfettsäuren und der gesättigten Fettsäuren ausgeschaltet, bzw. durch die Modells substanz kompensiert wurde. Im

Differenz-Absorptionsspektrum in 1%iger Lösung liegt das Maximum der Dienbande oberhalb der Extinktion = 1 und ist auf dem Diagramm nicht mehr abgebildet. Die gestrichelte Linie deutet den weiteren Verlauf der Absorptionsbande ungefähr an.

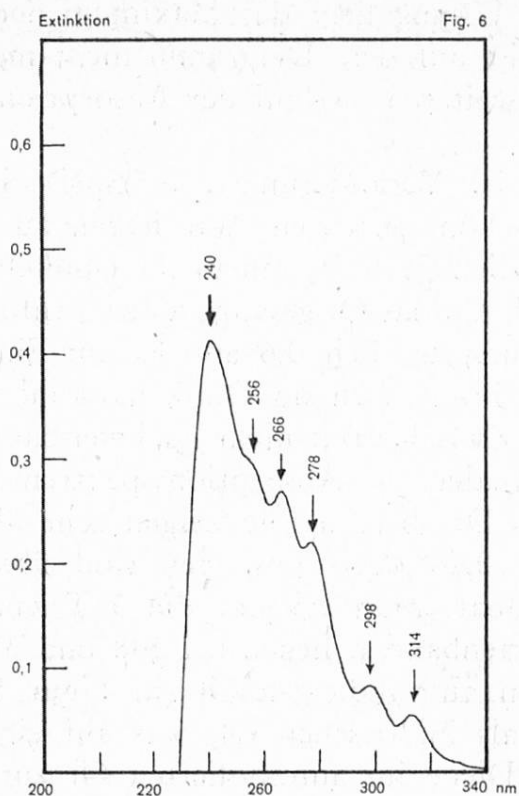
Mit Hilfe der Differenzanalyse lassen sich Veränderungen der Speiseöle während der Lagerung (Autoxydation) sehr schön verfolgen. Wir haben zu diesem Zweck ein frisch raffiniertes Rapsöl künstlich gealtert, indem im Dunkeln während 10 Tagen bei 50 ° C gereinigte Luft durch das Öl gesaugt wurde. Infolge der Autoxydation stieg die Peroxidzahl von ursprünglich 0,6 auf 15 an. Eine Vergleichsprobe des gleichen Rapsöles wurde inzwischen im Dunkeln, kühl bei ca. 6 ° C gelagert. Dieses Öl hatte sich in der Zwischenzeit nicht nachweisbar verändert. In den Figuren 4 und 5 sind die normalen UV-Absorptionsspektren des frischen und autoxydierten Öles dargestellt. Die beiden Öle zeigen sehr ähnliche Absorptionskurven. Zwischen den beiden 0,25%igen Lösungen sind überhaupt keine nennenswerten Unterschiede feststellbar. Man erkennt die 3 Trienbanden bei 256, 266 und 278 nm. Die beiden Tetraenbanden liegen bei 298 und 314 nm. In 0,1%iger Lösung beobachtet man beim autoxydierten Öl (in Figur 5) eine etwas stärkere Ausbuchtung bei 232 nm als im frischen Öl, was auf eine Vermehrung der Absorption im Bereich der Diene im autoxydierten Öl zurückzuführen ist.



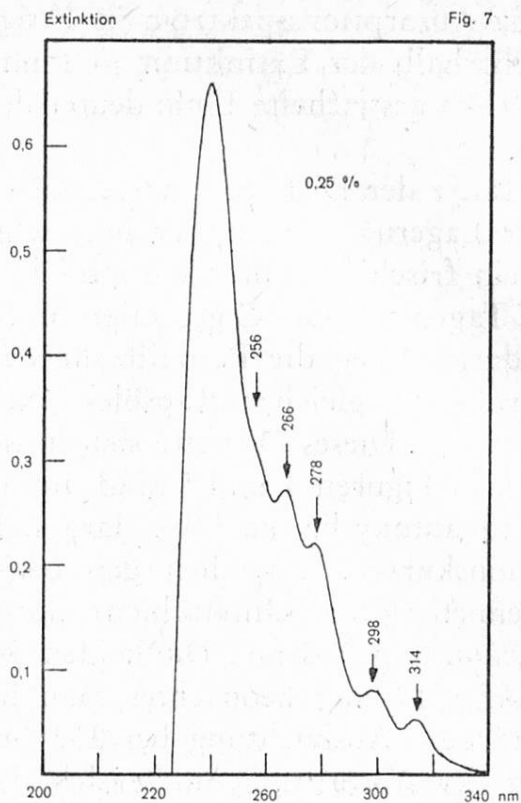
Figur 4
UV-Absorptionsspektrum von raffiniertem Rapsöl 0,1 % und 0,25 % in Isooctan (1 cm Küvette).



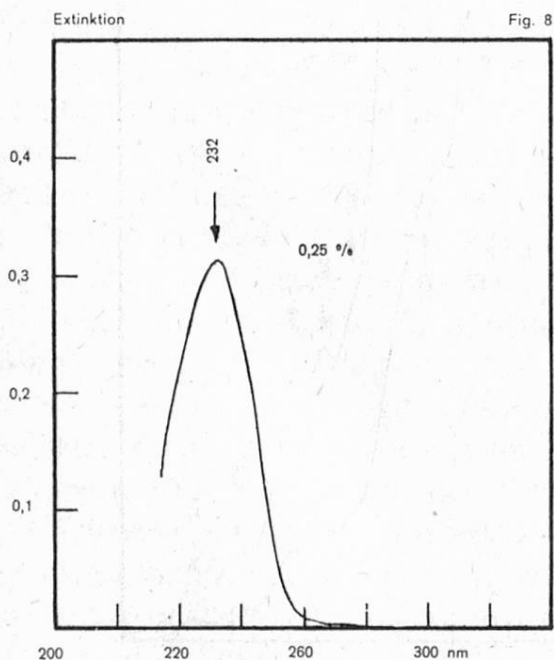
Figur 5
UV-Absorptionsspektrum von raffiniertem Rapsöl nach Autoxydation. 0,1 % und 0,25 % in Isooctan (1 cm Küvette).



Differenzabsorptionskurve von raffiniertem Rapsöl 0,25 % in Isooctan, gemessen gegen 1 % Stearinsäure-methylester in 1 cm Küvette.



Differenzabsorptionskurve von raffiniertem Rapsöl nach Autoxydation. 0,25 % in Isooctan, gemessen gegen 1 % Stearinsäure-methylester in 1 cm Küvette.



Klassische Differenz-Absorptions-Analyse von Rapsöl vor und nach Autoxydation. 0,25 % in Isooctan (1 cm Küvette).

In den Figuren 6 und 7 sind die Differenz-Absorptionsspektren (gemessen gegen 1 % Stearinsäure-methylester) des frischen und des autoxydierten Öles dargestellt. Die Dienbande ist nun in beiden Fällen sehr deutlich ausgebildet. Im autoxydierten Öl ist sie viel höher, was beweist, daß während der Autoxydation nur Stoffe entstanden sind, die im Bereich der Diene absorbieren. Die Banden der Triene und Tetraene erscheinen im Differenz-Absorptionsspektrum genau an der gleichen Stelle und zeigen die gleiche Extinktion wie im normalen Absorptionsspektrum. Nach der Differenzial-Analyse nach *Hampel* (7) kann der Anstieg der Diene im autoxydierten Öl ebenfalls sichtbar gemacht werden. In die Vergleichsküvette wird eine 0,25%ige Lösung des unbehandelten, in der Zwischenzeit kühl

gelagerten Öles, in die Meßküvette eine 0,25%ige Lösung des gealterten autoxydierten Öles eingefüllt. Figur 8 zeigt die Absorptionskurve dieser «Differenzial-Analyse». Im Diagramm erscheint nur eine Absorptionsbande im Bereich der Diene, welche genau der Menge der neu gebildeten absorbierenden Stoffe (Diene) entspricht. Die Trien- und Tetraenbanden sind verschwunden, weil im unbehandelten und im autoxydierten Öl die Trien- und Tetraen-Gehalte gleich sind. Der große Vorteil der Differenzanalyse mit Stearinsäure-methylester als Modellschubstanz liegt darin, daß auf dem gleichen Diagramm sämtliche für die Beurteilung wichtigen Absorptionsbanden von den Dienen über die Triene bis zu den Tetraenen abgebildet werden können.

4. Ausarbeitung der optimalen Versuchsbedingungen für die Differenzanalyse

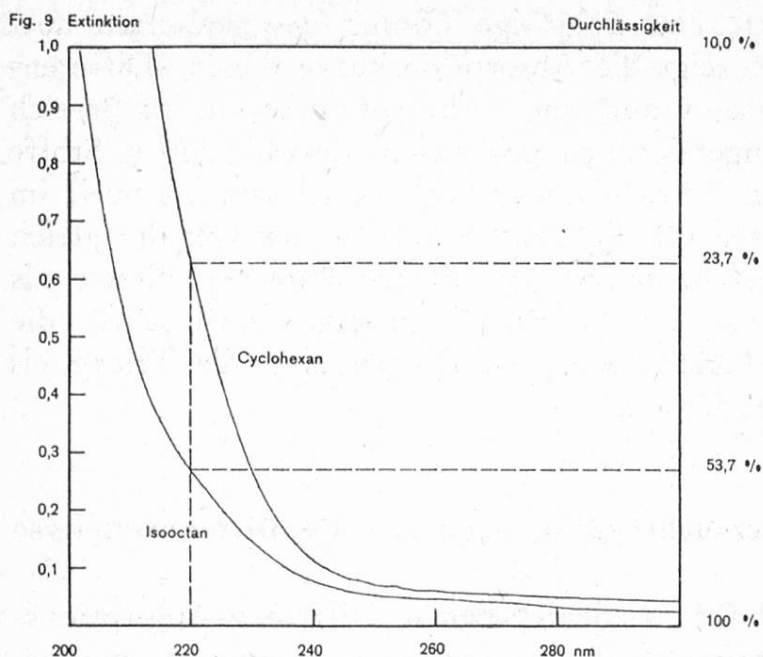
Die im vorhergehenden Abschnitt wiedergegebenen Differenz-Absorptionskurven sind unter bestimmten optimalen Bedingungen aufgenommen worden. Hier sollen einige Versuche besprochen werden, die zur Auffindung der günstigsten Versuchsbedingungen führten.

a) Apparatives und Wahl des Lösungsmittels

Für unsere Messungen stand ein Beckmann-Spektralphotometer DB in Kombination mit einem Sargent-Schreiber Modell SRL zur Verfügung. Der Meßbereich reichte vom kurzwelligen UV von 200 nm über den gesamten UV- und den sichtbaren Bereich. Auf dem Papier konnten Extinktionen von 0 bis 1,0 (oder 1,0 bis 2,0) aufgezeichnet werden.

Nach Angaben der Beckmann-Gebrauchsanweisung sollen für Messungen im kurzwelligen UV nur Lösungsmittel verwendet werden, welche auch im kurzwelligen UV eine gute Durchlässigkeit aufweisen (mindestens 50 % Durchlässigkeit). Zu unseren Versuchen verwendeten wir zunächst Cyclohexan, später Isooctan, da letzteres für kurzwelliges UV durchlässiger ist, wie aus der Figur 9 hervorgeht. Bei 220 nm beträgt die Durchlässigkeit des Cyclohexans bei 1 cm Schichtdicke nur 23,7 % und ist ungenügend; diejenige des Isooctans ist mit 53,7 % viel höher. Besonders bei Differenzanalysen darf die Gesamtextinktion der zu messenden Lösung nicht zu hoch liegen (Extinktion nicht über 2), weil sonst das Beckmann-Gerät nicht mehr zuverlässig arbeiten würde. Cyclohexan zeigt bei 214 nm bereits eine Extinktion von 1,0. Bei kürzeren Wellenlängen werden Differenz-Messungen von stark absorbierenden Verbindungen, wie Fettsäuren, bereits problematisch. Mit Isooctan, das erst bei 204 nm eine Extinktion von 1 zeigt, sind Differenz-Messungen mit 1 cm Küvetten im Gebiet um 220 nm herum möglich. Bei Verwendung von 1 mm Küvette und höherer Konzentration der Lösung lassen sich die Messungen bei 200 nm noch zuverlässig durchführen.

Wir haben für alle weiteren Messungen Isooctan als Lösungsmittel benützt. Bei den in der Literatur beschriebenen UV-Absorptionsspektren von Speiseölen ist jedoch fast ausnahmslos Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet worden. Wir haben zum



Durchlässigkeit im UV von Cyclohexan und Isooctan (1 cm Küvette).

Vergleich verschiedene Öle mit charakteristischen Absorptionsspektren sowohl in Cyclohexan als auch in Isooctan ausgemessen. Die Absorptionskurven zwischen 250 nm und 350 nm sind in beiden Lösungen nahezu gleich, wie übrigens zu erwarten war. Die für raffinierte Öle charakteristischen drei Trienbanden (und die Tetraenbanden) sind in Isooctan minim, um 1—2 nm, nach kürzeren Wellen verschoben und die Extinktionen der einzelnen Maxima ($E_{1\text{ cm}}^{1\text{ \%}}$ -Wert) etwas erhöht. In der Tabelle 1 sind die wichtigsten Absorptionsmaxima und ihre Extinktionen in Cyclo-

hexan und in Isooctan aufgeführt. Die in der Literatur beschriebenen Absorptionsspektren für unraffinierte und raffinierte Öle in Cyclohexan können ohne weiteres mit neuen, in Isooctan ausgemessenen Spektren verglichen werden. Die Verschiebung der Absorptionsbanden der Triene und Tetraene um 1—2 nm nach kürzeren Wellen und die geringe Erhöhung der Extinktion in Isooctan sind unbedeutend und können in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

b) Modellschubstanz

Als Modellschubstanz für die Differenzanalyse kommen nur Verbindungen in Frage, die in geeigneter Konzentration eine möglichst ähnliche Absorptionskurve wie native, frische Speiseöle aufweisen. Wie bereits erwähnt, absorbieren diese im längerwelligen UV oberhalb 250 nm nicht merklich. Im kurzwelligen UV zeigen sie eine sehr intensive Absorptionsbande, deren Maximum unter 200 nm liegt, und mit unserer Apparatur nicht mehr aufgezeichnet werden konnte.

In Figur 10 sind die Absorptionsspektren für 3 naturbelassene Öle dargestellt (0,25 % in Isooctan, 1 mm Küvette). Die Kurven steigen zwischen 210 und 215 nm sehr steil an. Die verschiedenen Speiseöle zeigen im Prinzip sehr ähnliche Kurven. Für Sonnenblumen- und Sojaöl (nicht eingezeichnet) verlaufen die Kurven fast genau gleich. Diejenige des Rapsöls ist etwas nach kürzeren Wellen verschoben, noch stärker nach kürzeren Wellen verschoben ist die Kurve des Olivenöls. Erdnußöl liegt zwischen Oliven- und Rapsöl. Zwischen der Lage der Absorptionsbande im kurzwelligen UV und der Jodzahl der Öle besteht eine, allerdings lockere Korrelation. In der Tabelle 2 ist als Maß für die Lage der Absorptions-

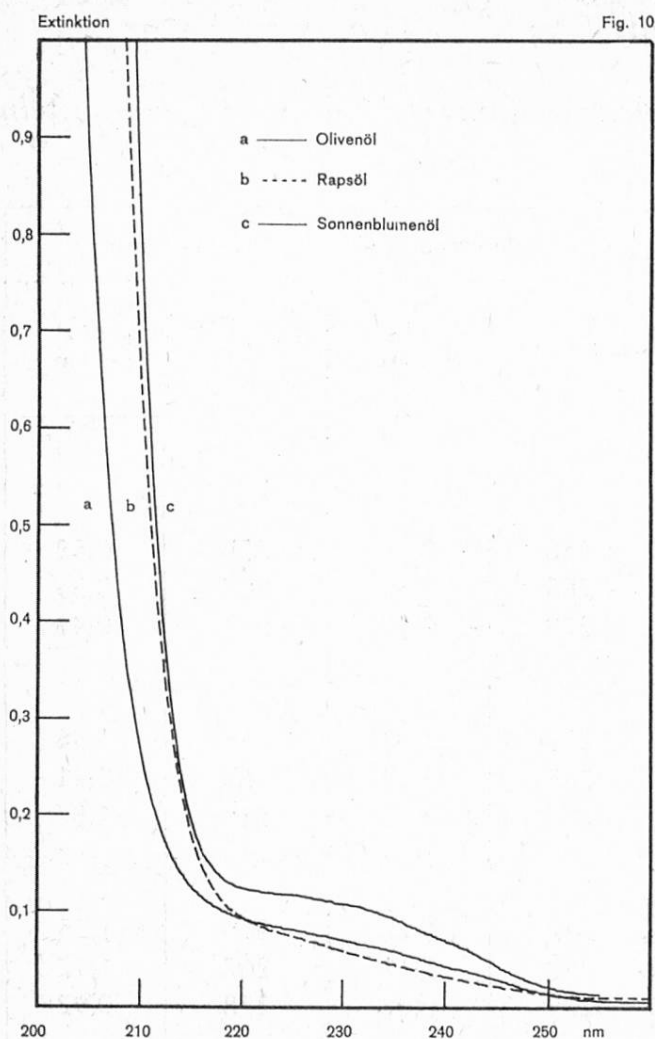
Tabelle 1

Charakteristische Daten der Absorptionskurven in verschiedenen Lösungsmitteln

	Cyclohexan		Isooctan	
	Absorpt. max. nm	E ₁ ^{1%} cm	Absorpt. max. nm	E ₁ ^{1%} cm
Olivenöl des Handels, raffiniert, 0,5 g in 100 ml Trienbanden	258	0,47	256	0,52
	268	0,50	267	0,55
	279	0,40	278	0,44
Sonnenblumenöl des Handels, raffiniert, 0,3 g in 100 ml Trienbanden	259	1,82	258	1,96
	269	2,22	268	2,41
	279	1,75	278	1,87
Rapsöl des Handels, raffiniert, 0,6 g in 100 ml Trienbanden	257	1,23	256	1,25
	268	1,11	267	1,12
	279	0,92	278	0,92
Tetraenbanden	301	0,34	299	0,37
	316	0,25	314	0,25

Tabelle 2 Korrelation zwischen UV-Absorption und Jodzahl

Bezeichnung des Öles	Extinktion bei 210 nm einer 0,25%igen Lösung in Isooctan (1 mm Küvette)	Kennzahlen (Mittelwerte aus der Literatur)		
		Jodzahl	Rhodan- zahl	Versei- fungszahl
Sonnenblumenöl, roh	0,85	130	81	190
Sojaöl, roh	0,97	106	80	191
Rapsöl, roh	0,65	100	78	175
Erdnußöl, roh	0,40	101	74	191
Olivenöl, naturbelassen	0,30	83	73	190
Kokosöl, roh	0,13	9	7	257



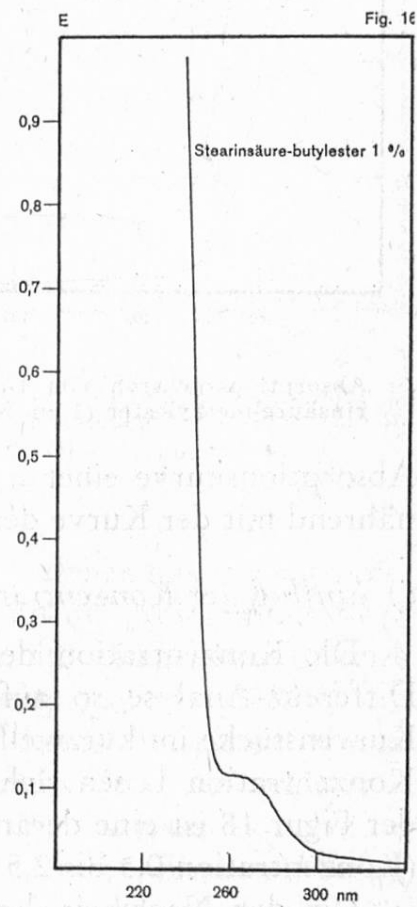
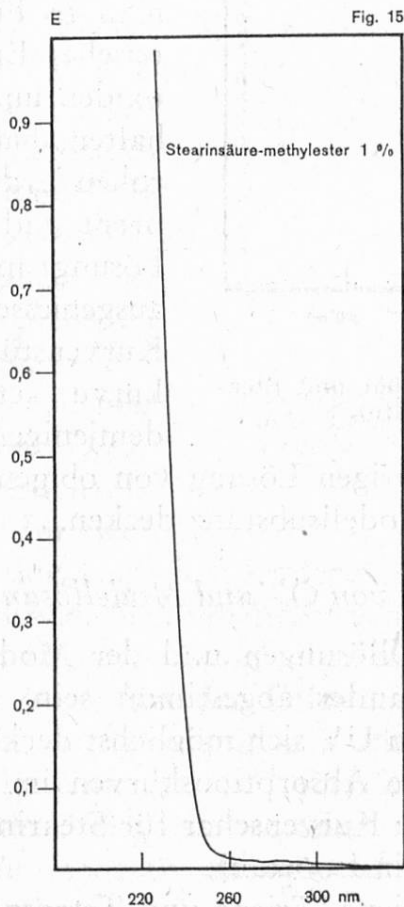
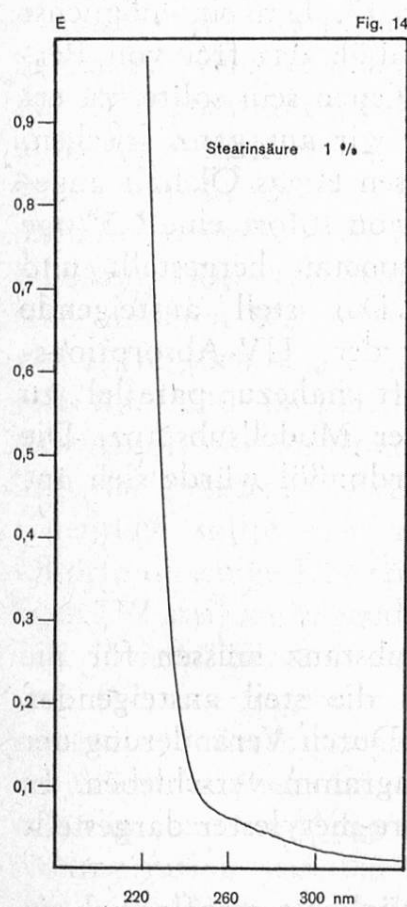
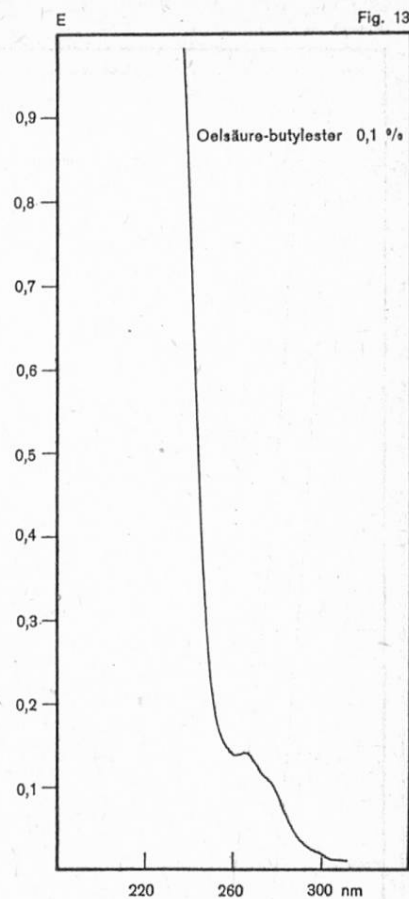
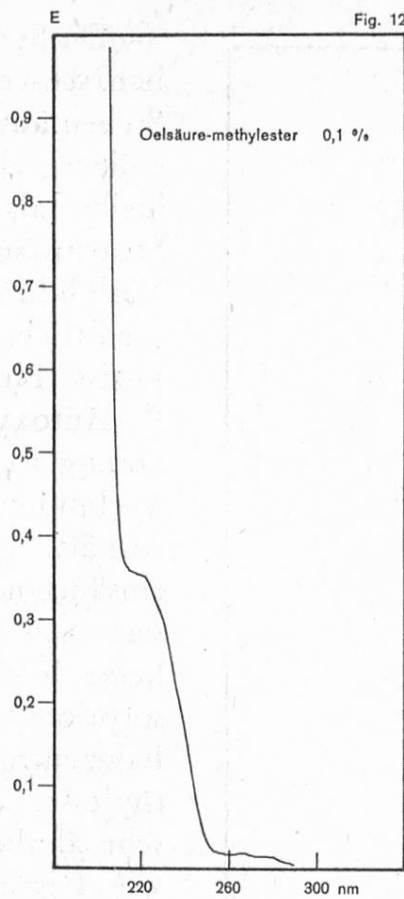
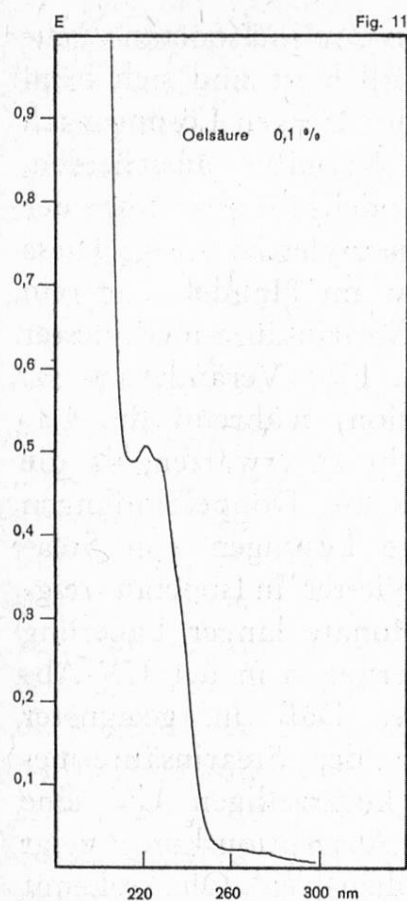
Verlauf der Absorptionsbanden verschiedener Speiseöle im kurzwelligen UV. 0,25 % in Isooctan (1 mm Küvette).

bande die Extinktion bei 210 nm angegeben (0,25 % Öl in Isooctan, Schichtdicke 1 mm). Sonnenblumen- und Sojaöl mit den höchsten Jodzahlen zeigen auch die größte Extinktion bei 210 nm. Es folgen Raps-, Erdnuß- und Olivenöl. Kokosöl mit einer niedrigen Jodzahl, d. h. mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren, zeigt die geringste UV-Absorption. Hieraus darf geschlossen werden, daß die Lichtabsorption im kurzwelligen UV zum größten Teil auf ungesättigte Fettsäuren zurückzuführen ist. Vermutlich absorbieren mehrfach ungesättigte Fettsäuren stärker als einfach ungesättigte, wodurch sich gewisse Unterschiede in der UV-Absorption zwischen Ölen mit annähernd gleicher Jodzahl erklären lassen.

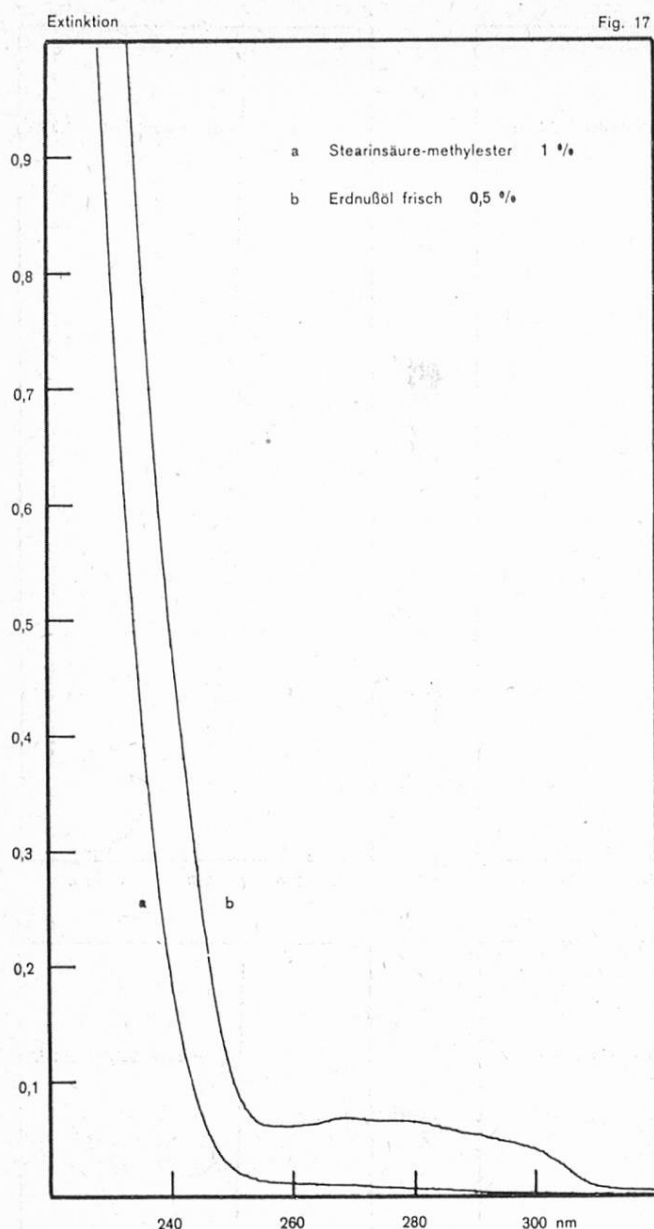
Für die Messung der Dien-, Trien- und Tetraenbanden benützt man zweckmäßig 0,25 bzw. 0,5%ige Lösungen und 1 cm Küvetten. Dadurch erscheinen die Absorptionskurven 10- bzw. 20mal höher als in der Figur 10. Bei 220 nm liegt die Extinktion für die meisten Öle bereits über 1.

Wir suchten nun nach einer Modellschubstanz, die in geeigneter Konzentration eine möglichst ähnliche Absorptionskurve zeigt, wie ganz frische Speiseöle (ohne Konjugenfettsäuren) in 0,25 bzw. 0,5%iger Lösung.

In den Figuren 11 und 16 sind die Absorptionsspektren verschiedener Modellschubstanzen in geeigneten Konzentrationen dargestellt. Ölsäure und ihre Ester sind ungeeignet, weil ihre Absorptionskurven bei 220—226 nm eine deutliche Dienabsorption zeigen (Figuren 10, 11, 12). Diese, durch ein schwaches Maximum bei 220 nm oder eine Schulter angedeutete Absorptionsbande stammt vermutlich von Verunreinigungen, wie Diensäuren oder Nebenprodukten, die durch Autoxydation entstanden sind. Sehr schöne Absorptionsbanden geben Stearinsäure und Stearinsäure-methylester. Die Kurven fallen im längerwelligen UV steil ab und zeigen keine Unebenheiten. Der von uns geprüfte Stearinsäure-butylester dagegen zeigt je eine Schulter bei ca. 220 nm und 270 nm, was auf Verunreinigungen hindeutet.



UV-Absorptionsbanden verschiedener Modellschubstanzen in 0,1 % bzw. 1 % in Isooctan (1 cm Küvette).



Absorptionsspektren von Erdnußöl und Stearinsäure-methylester (1 cm Küvette).

Absorptionskurve einer 0,25%igen Lösung von obigem Erdnußöl würde sich annähernd mit der Kurve der Modells substanz decken.

c) Einfluß der Konzentration von Öl- und Modellösung

Die Konzentration der Öllösungen und der Modells substanz müssen für die Differenz-Analyse so aufeinander abgestimmt sein, daß die steil ansteigenden Kurvenstücke im kurzwelligen UV sich möglichst decken. Durch Veränderung der Konzentration lassen sich die Absorptionskurven im Diagramm verschieben. In der Figur 18 ist eine derartige Kurvenschar für Stearinsäure-methylester dargestellt (Konzentration 0,5 bis 2,5 % in Isooctan).

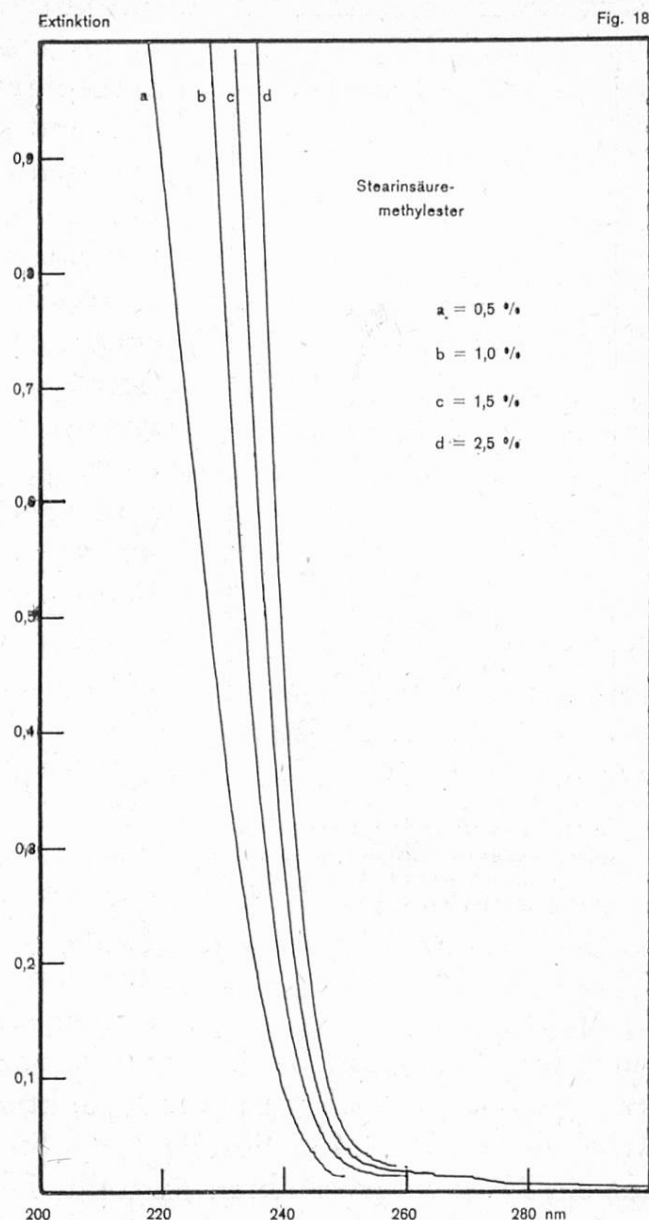
Um den Nachweis der Diene, Triene und Tetraene möglichst empfindlich zu gestalten, sollten die einzelnen Absorptionsbanden im Differenz-Absorptionsspek-

Da Stearinsäure in Isooctan ziemlich schwer löslich ist und sich beim Stehen aus einer 1%igen Lösung nach einiger Zeit Kristalle ausscheiden, bleibt als Modells substanz nur der Stearinsäure-methylester übrig. Diese Verbindung ist im Handel sehr rein erhältlich. (Stearinsäure-methylester puriss. Fluka). Eine Veränderung (z. B. Autoxydation) während der Lagerung ist nicht zu erwarten, da die Verbindung keine Doppelbindungen enthält. 1%ige Lösungen von Stearinsäure-methylester in Isooctan zeigten nach 8 Monate langer Lagerung keine Veränderungen in der UV-Absorptionskurve. Daß in geeigneter Konzentration der Stearinsäure-methylester im kurzwelligen UV eine sehr ähnliche Absorptionskurve zeigt wie frische, dien-freie Öle, erkennt man in Figur 17. Um ein möglichst frisches Erdnußöl, das frei von Peroxiden und Dienen sein sollte, zu erhalten, haben wir aus ganz frischen, rohen Erdnüssen etwas Öl kalt abgepreßt und davon sofort eine 0,5%ige Lösung in Isooctan hergestellt und ausgemessen. Das steil ansteigende Kurvenstück der UV-Absorptionskurve verläuft nahezu parallel zu demjenigen der Modells substanz. Die

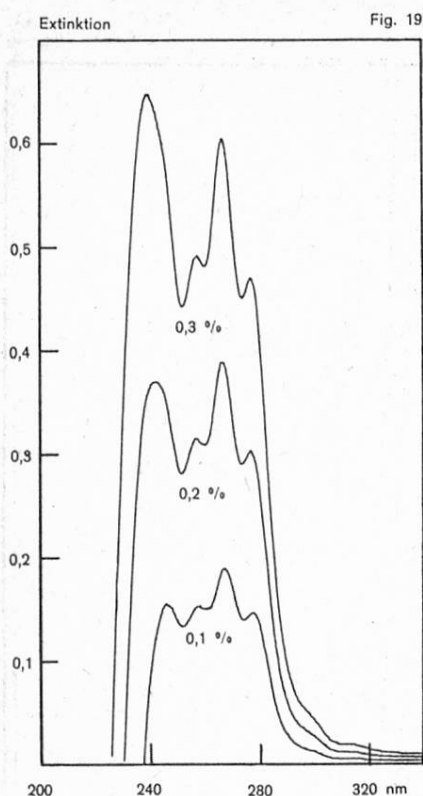
trum ziemlich hoch sein, jedoch nicht über die Extinktion 1,0 hinausragen, da sie sonst mit unserem Gerät nicht mehr aufgezeichnet werden können. Orientierende Vorversuche ergaben als optimale Konzentration für die meisten Speiseöle 0,25 %, für Olivenöle 0,5 %.

Eine Konzentration von 1 % Stearinsäure-methylester als Modell-Lösung erwies sich für unsere Zwecke als am günstigsten. Diese Konzentration wurde in allen Versuchen konstant gehalten. Die im kurzwelligen UV steil ansteigenden Kurvenäste der Modell- und der Öllösung verlaufen in Wirklichkeit meist nicht ganz genau übereinander oder streng parallel. Die Kurve der Modellösung steigt etwas steiler an als die Absorptionskurve der Speiseöle. An einer bestimmten Stelle überschneiden sich die beiden Kurven. Im Schnittpunkt fällt die Differenzabsorptionskurve auf null. Bei noch kürzeren Wellenlängen wird sie nicht mehr aufgezeichnet. Je nach der gewählten Konzentration der Öllösung liegt der Schnittpunkt bei einer anderen Wellenlänge. Die Kurven sollten sich bei ca. 220 nm keinesfalls über 230 nm scheiden, weil hier das Absorptionsmaximum der Diene liegt, das unbedingt erfaßt werden soll.

Eigentlich sollte man nun für jede Ölart diejenige Konzentration empirisch festlegen, bei welcher das im kurzwelligen UV steil ansteigende Kurvenstück möglichst genau mit der Absorptionskurve der 1%igen Stearinsäure-methylesterlösung übereinstimmt. Umgekehrt könnte man für eine gegebene Konzentration der Öllösung (beispielsweise 0,25 %) die geeignete Konzentration der Modellösung aufsuchen. Beide Vorgehen wären etwas umständlich. Es ist viel einfacher und für die Praxis durchaus genügend, wenn immer eine 1%ige Modellösung benützt wird. Für Olivenöl erwies sich eine Konzentration von 0,5 % in Isooctan als optimal. Für Sonnenblumen-, Soja-, Raps- und Erdnußöl haben wir mit 0,25%igen Lösungen in Isooctan gute Resultate erzielt. Im Differenz-Spektrum wird bei längeren Wellenlängen (oberhalb des



Absorptionsspektren von Stearinsäure-methylester-Lösungen verschiedener Konzentration in Isooctan (1 cm Küvette).



Differenz-Absorptionsspektrum von Sonnenblumenöl gemessen in Isooctan gegen 1 % Stearinsäure-methylester (1 cm Küvette).

Schnittpunktes der beiden Kurven) die Differenz-Kurve aufgezeichnet. Die Diene erscheinen als gut ausgeprägte Bande mit einem Maximum zwischen 230 und 240 nm. Anschließend folgen im längerwelligen UV die Banden der Triene und Tetraene. Die im Differenz-Absorptionsspektrum neu auftretende Dienbande kann mehr oder weniger verzerrt erscheinen, weil die Versuchsbedingungen empirisch festgelegt wurden und die UV-Absorptionskurve der Modellösung nur näherungsweise der Absorptionskurve eines naturbelassenen Öles entspricht. Stellt man von einem bestimmten Öl Lösungen verschiedener Konzentrationen her und nimmt von diesen Lösungen die Differenz-Absorptionsspektren gegen eine 1%ige Lösung von Stearinsäure-methylester auf, so erhält man Kurven vom gleichen Typus (Figur 19). Die Maxima der Trien- und Tetraenbande erscheinen in allen 3 Kurven genau bei der gleichen Wellenlänge. Die Höhe (Extinktion) der einzelnen Maxima steigt ungefähr proportional mit der Konzentration an. Das Lambert-Beersche Gesetz ist demnach für die Trien- und Tetraenbanden annähernd erfüllt. Bei den Dienbanden der verschieden konzentrierten Lösungen beobachtet man eine geringe Verschiebung des Maximums. Bei höheren Ölkonzentrationen wird es nach kürzeren Wellen verschoben. Auch steigt die Extinktion nicht genau proportional an, weil das Arbeiten mit der Modellösung (1 % Stearinsäuremethylester) in diesem Bereich nur ein Näherungsverfahren darstellt. Die Höhe der Dienbande gibt daher keine genauen quantitativen Angaben über die Menge der Diene.

Gegenüber den gewöhnlichen UV-Absorptionsspektren, in denen die Dienabsorption nicht erkennbar, oder bei sehr hohen Gehalten nur durch eine geringe Ausbuchtung der Absorptionskurve angedeutet war, bedeutet die neue Methode einen wesentlichen Fortschritt. Über die Auswertung der Differenz-Absorptionskurven zur Beurteilung der Speiseöle, vorab zum Nachweis von Raffination oder Alterung, wird in einer späteren Arbeit berichtet.

5. Arbeitsvorschrift für die Differenz-Analyse

a) Lösungen

Von Olivenöl stellt man eine Lösung her, die 0,5 g Öl in 100 ml reinstem Isooctan enthält (Isooctan für UV-Spektroskopie 2,2,4-Trimethyl-pentan, FLUKA).

Von Erdnuß-, Sonnenblumen-, Raps-, Maiskeim- und Sojaölen werden Lösungen von 0,25 g Öl in 100 ml Isooctan zubereitet (bzw. 0,125 g in 50 ml). Als Modelllösung dient eine Lösung von 1,0 g Stearinsäure-methylester (puriss. FLUKA) in 100 ml Isooctan (bzw. 0,2 g in 20 ml).

b) Messung

In zwei tadellos gereinigte Quarzküvetten bringt man die Stearinsäure-methylester-Lösung und stellt den Gerätenullpunkt ein. Eine Küvette wird nun mit der zu messenden Öllösung gefüllt, in den Strahlengang des UV-Spektralphotometers gebracht und die Differenzkurve im Spektralbereich zwischen 340 nm und ca. 210 nm aufgezeichnet. Als Referenz dient die 1%ige Stearinsäure-methylester-Lösung.

c) Auswertung

Im kurzwelligen UV erscheint eine meistens gut ausgebildete Dienbande mit einem Maximum zwischen 230 und 240 nm. In unraffinierten, naturbelassenen Ölen sind außer der Dienbande keine anderen deutlich ausgeprägten Absorptionsbanden sichtbar. Bei raffinierten Ölen erscheinen bei etwas längeren Wellen die Trienbanden. Meistens sind es 3 mehr oder weniger deutlich ausgebildete Banden mit Maxima bei 258 nm, 268 nm (Hauptbande) und 279 nm. Bei noch längeren Wellen treten gelegentlich auch Tetraenbanden auf mit Maxima bei ca. 300 nm und 316 nm. Die Dienbande ist ein Maß für den Frischezustand des Öles. Bei der Alterung (Autoxydation) steigt die Dienbande stark an. Durch die Raffination verschwindet ein großer Teil der Diene, es entstehen Triene und Tetraene. Bei der Alterung raffinierter Öle steigt die Dienbande wieder an, die Triene und Tetraene bleiben praktisch unverändert.

Auf Einzelheiten über das Verhalten der verschiedenen Öle und die quantitative Auswertung der Differenz-Absorptionsspektren wird in einer späteren Arbeit eingegangen.

Zusammenfassung

1. Die UV-Absorptionsspektren von naturbelassenen und von raffinierten Speiseölen werden kurz besprochen. Im normalen UV-Absorptionsspektrum wird die Absorptionsbande der Dienfettsäuren von der sehr stark ausgeprägten Bande der Isolenfettsäuren überlagert und meistens verdeckt.

2. Durch Differenz-Analyse kann die Absorptionwirkung der Isolenfettsäuren aufgehoben werden. Dadurch wird die Dienbande deutlich hervorgehoben. Als Modellsubstanz, die an Stelle des naturbelassenen Speiseöls in die Vergleichsküvette eingefüllt wird, dient Stearinsäure-methylester.

3. Die neue Methode gestattet es, sämtliche Absorptionsbanden der Dien-, Trien- und Tetraenfettsäuren als kontinuierliche Absorptionskurve auf einem Diagramm darzustellen.

Résumé

1. Brève discussion des spectres d'absorption UV des huiles comestibles vierges et raffinées. Dans le spectre d'absorption UV normal la bande d'absorption des acides gras diéniques est le plus souvent recouverte par celle des acides gras isoléniques.

2. Par analyse différentielle il est possible de supprimer l'effet gênant des acides gras isoléniques, ce qui permet à la bande d'absorption des acides gras diéniques de ressortir nettement.

Comme substance-modèle on a utilisé l'ester méthylique de l'acide stéarique pour remplir la cuvette de comparaison, à la place de l'huile comestible vierge.

3. Cette nouvelle méthode permet d'obtenir sur un seul diagramme et sous forme d'une courbe d'absorption continue toutes les bandes d'absorption des acides gras diéniques, triéniques et tétraéniques.

Summary

Description of a new procedure for the examination of the UV absorption spectrum of non refined and refined edible oils by differential analysis, which eliminates the masking effect of the isolenic fatty acids.

Literatur

1. Wolff J. P.: Ann. fals. et des fraudes **50**, 149 (1957).
2. Kurita K.: J. Japan Oil Chemists Soc. **5**, 347 (1956). Referat in Fette, Seifen, Anstrichmittel **59**, 471 (1957).
3. Fabris A. und Vitagliano M.: Olii minerali, Grassi, Saponi, Colori Vernici **36**, 313 (1959) Oléagineux **15**, 68 (1960). Referat in Fette, Seifen, Anstrichmittel **63**, 373 (1961).
4. Mirna A.: Fette, Seifen Anstrichmittel **62**, 577 (1960).
5. Kortüm G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Auflage, Seite 259, Berlin: Springer (1962).
6. Pestemer M.: Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren S. 31, Stuttgart: Georg Thieme (1964).
7. Hampel B.: Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, S. 98, Braunschweig: Friedr. Vieweg und Sohn (1962).
8. Kaufmann H. P., Thieme J. G. und Volbert F.: «Der Nachweis der Raffination von Schweineschmalz: Das UV-Absorptionsspektrum». Fette, Seifen, Anstrichmittel **58** I. Seite 505—506, II. ebenda Seite 995—96, III. ebenda Seite 1046—57 (1956).