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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 55 (1964)

Heft: 4

Artikel: Untersuchungen an synthetischem Olivenöl. III. Mitteilung, Über die Geschwindigkeit der Peroxidbildung

Autor: Staub, M. / Hoffmann, Fanny

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982396

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: 13.07.2025

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

9. *Hadorn H.* und *Jungkunz R.:* diese Mitt. **40**, 416 (1949).
10. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Auflage, Kapitel Diätetische Nährmittel (provisorisches Ringbuch) zu beziehen durch das Eidg. Gesundheitsamt, Bern.
11. *Winton A. L.* and *Winton K. B.:* «Structure and Composition of Foods» Vol. 4, 121, 123—124 (1939), Edition: Chapmann & Hall, Limited, London.
12. *Doerffel K.:* Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen, Springer-Verlag, Berlin (1962). Erschienen in der Zeitschrift f. anal. Chemie **185**, 1—98 (1962).
13. Perforator nach *Pritzker* und *Jungkunz*, Abbildung eines verbesserten Modells, siehe diese Mitt. **42**, 232 (1951).

Untersuchungen an synthetischem Olivenöl

III. Mitteilung: Über die Geschwindigkeit der Peroxidbildung

Von *M. Staub* und *Fanny Hoffmann*
Aus dem kantonalen Laboratorium Zürich

In den früheren Mitteilungen (1) wurde auf den auffälligen Unterschied in der Geschwindigkeit der Peroxidbildung bei IR-Bestrahlung zwischen echten und synthetischen Olivenölen hingewiesen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem systematischen Studium der Peroxidbildungsgeschwindigkeit bei Bestrahlung mit IR-, UV- und sichtbarem Licht, wobei auch der Einfluß der Lichtintensität und der Temperatur berücksichtigt wird. Für die grundlegenden Versuche wurden nur selbst hergestellte echte und synthetische Olivenöle verwendet.

Versuchsteil

I. Herstellung der Versuchsöle

a) Echtes Olivenöl: 10 kg spanische Oliven werden mit den Kernen zerquetscht und in der Presse vom Öl befreit. Das Öl wird in der Zentrifuge abgetrennt und bei 50 ° durch ein Papier filtriert. Ausbeute 1,2 Liter. Verseifungszahl = 191,0.

b) Synthetisches Olivenöl*:
100 g Fettsäuren, hergestellt aus dem authentischen Olivenöl a);
10,8 g Glycerin;
0,6—0,8 g Zinkpulver rein.

NB. Bei jedem Ansatz sind 2 % Fettsäuren als Überschuß beizugeben.

---

* Die Darstellung des synthetischen Öls verdanken wir Frl. Dr. *R. Widmer*.

Dieses Gemisch wird während einer Stunde bei 220 ° bei einem Druck von ca. 40 m/m erhitzt. Ausbeute 75—85 %. Nach der Veresterung wird das synthetische Öl mit Äther versetzt und von den Zinkverbindungen durch Abnutschen befreit. Die ätherische Lösung wird vorsichtig mit Sodalösung ausgeschüttelt und nach dem Entfernen der freien Fettsäuren mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Dann wird das Öl im Vakuum bei 80 ° getrocknet. Verseifungszahl = 188,4. Säuregrad = 1,2.

II. Versuche

1. Die Geschwindigkeit der Peroxidbildung in den Olivenölen wurde auf folgende Weise ermittelt.

30 g Öl werden in einer flachen Porzellanschale (⌀ am Schalenrand 10 cm) mit einer Infrarotlampe (250 Watt) bestrahlt. Abstand der Lampe von der Oberfläche des Öles = 35 cm. Die Versuche werden im Dunkelraum durchgeführt. Je nach einer Stunde läßt man die Probe bedeckt erkalten und entnimmt dann jeweils 1 g Öl mittels Pipette zur Bestimmung der Peroxidzahl. Nach einstündiger Bestrahlung beträgt die Temperatur im Öl 61 °. Dann wird wieder eine Stunde belichtet usw. Nach 2 Stunden beträgt die Temperatur 62 °, nach 5 Stunden 63 ° und nach 6stündiger ununterbrochener Bestrahlung 65,2 °. Die Entnahme von jeweils 1 ml beeinflußt somit die Temperatur sehr wenig.

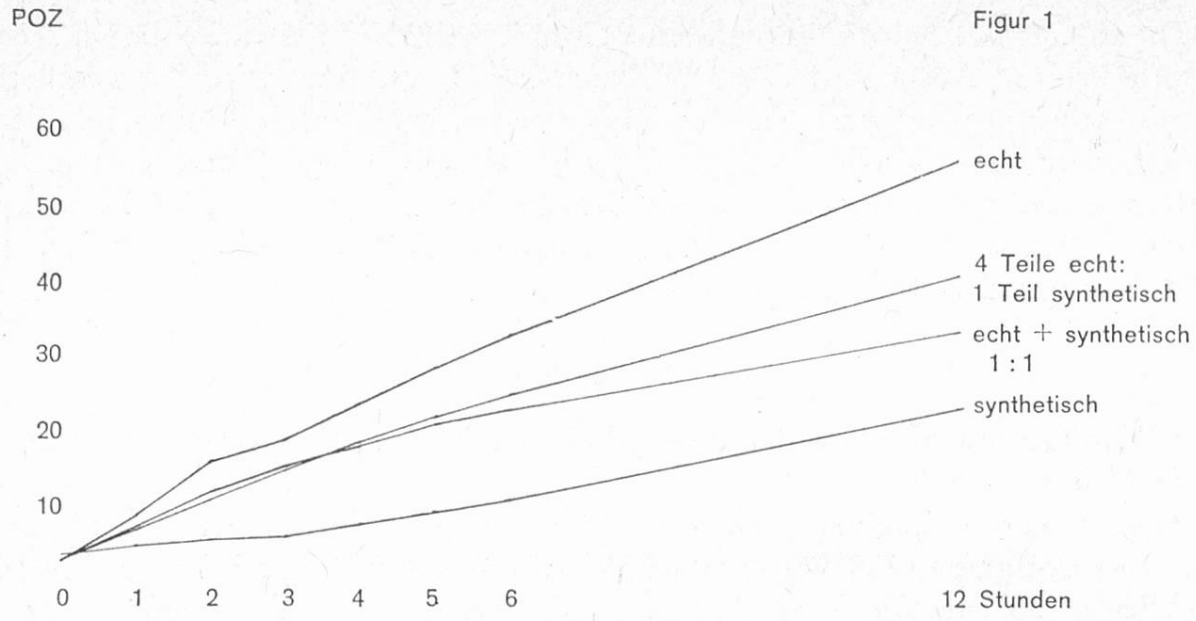
Die Bestimmung der Peroxidzahl (POZ) erfolgt nach der von uns leicht modifizierten Methode von *Wheeler* (2).

Ausführung: 1 g Öl wird mit 25 ml Eisessig/Chloroform (3 : 2) und 0,5 ml gesättigter KJ-Lösung genau während einer Minute (Stoppuhr) umgeschwenkt. Dann setzt man 50 ml dest. Wasser zu und titriert mit 0,01 n-Thiosulfat. ml × 5 = POZ.

In Tabelle 1 ist die Peroxidzunahme nach 1—12 Stunden IR-Bestrahlung aufgezeichnet und zwar für echtes, synthetisches und gemischtes Olivenöl. Die Bestrahlung erfolgte 6 × 1 Stunde; während der weiteren 6 Stunden wurde ununterbrochen bestrahlt.

Tabelle 1

Zeit in Stunden		Olivenöl kalt gepreßt	Synthetisches Olivenöl	Echtes + synthetisches Öl 1 : 1	Echtes + synthetisches Öl 4 : 1
0	POZ	3,8	4,7	3,8	3,8
1	POZ	9,9	5,9	8,5	8,0
2	POZ	15,2	6,6	13,0	12,0
3	POZ	20,0	7,6	16,5	16,0
4	POZ	24,8	8,9	19,0	19,5
5	POZ	29,5	10,2	22,0	23,0
6	POZ	33,7	12,0	24,0	26,0
12	POZ	57,4	24,3	34,5	42,0



Die Zunahme an Peroxid verläuft bei konstanter Bestrahlung angenähert linear. Da besonders zwischen 3 und 6 Stunden die Kurve praktisch eine gerade ist, dürfen auch die Punkte zwischen 6 und 12 Stunden mit einer Geraden verbunden werden, dies um so eher, als der Punkt nach 12 Stunden auf der Geraden liegt. Es zeigt sich, daß nach 3 Stunden Bestrahlung das echte Öl 2,6, nach 6 Stunden 2,8 und nach 12 Stunden 2,4mal mehr Peroxid gebildet hat.

Die Mischung 1 : 1 gibt eine Kurve, die im mittleren Bereich zwischen den Kurven der unvermischten Öle liegt. Der Einfluß des synthetischen Öls auf die POZ macht sich etwas stärker bemerkbar. Dasselbe gilt für die Mischung $^4/_5$ echtes mit $^1/_5$ synthetisches Öl.

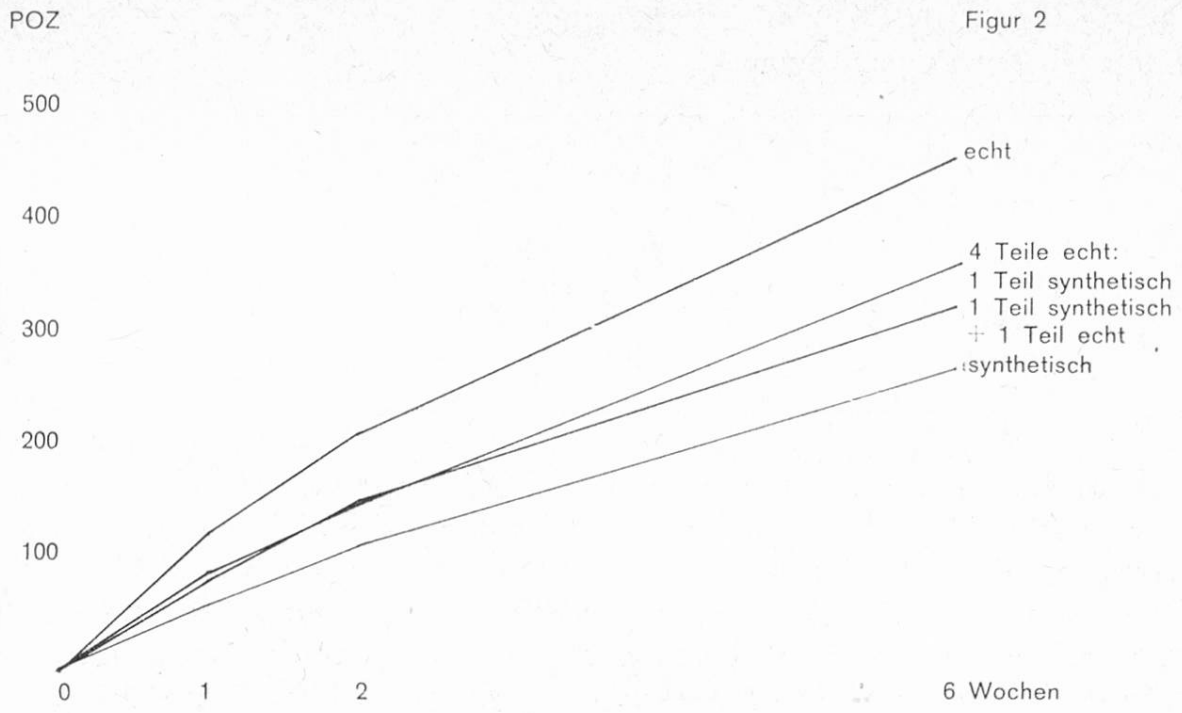
Das bemerkenswerteste an diesem Versuch 1 ist aber die Beobachtung, daß die jeweilige Größe der POZ für die weitere Zunahme offensichtlich keinen Einfluß hat. Da nach je einer Stunde Bestrahlung abgekühlt wird, ist die weitere Bestrahlung als neuer Versuch zu betrachten. Die auch in den folgenden Versuchen immer wieder festgestellte Linearität der POZ-Kurven dürfte die praktische Erfüllung der Gleichung $y = mx$ bewiesen haben.

2. Versuche am diffusen Tageslicht.

Die Ölproben wurden am Fenster aufgestellt (30 g Öl in Porzellanschalen ⌀ 35 cm). Nach 1, 2 und 6 Wochen wurden die POZ bestimmt.

Tabelle 2

POZ nach	Olivenöl kalt gepreßt	Synthetisches Olivenöl	Echtes + synthetisches öl 1 : 1	Echtes + synthetisches öl 4 : 1
0 Wochen	2,7	3,2	2,9	2,8
1 Woche	124,0	60,8	83,2	90,6
2 Wochen	213,1	113,4	153,5	150,1
6 Wochen	456,8	272,3	325,0	360,4



Die Peroxidkurven verlaufen im selben Sinne wie diejenigen von Versuch 1. Die bei Versuch 1 nach 12 Stunden festgestellten POZ wurden bei Versuch 2 nach etwa $^1/_2$ Woche erreicht. Das Verhältnis POZ echt : POZ synthetisch beträgt 1,68 : 1, bei Versuch 1 aber 2,36 : 1. Somit ist das synthetische Öl gegen Tageslicht betr. Peroxidbildung empfindlicher als gegen IR. In Versuch 6 konnte nachgewiesen werden, daß synthetisches Öl gegen UV empfindlicher ist. Im diffusen Tageslicht ist aber UV vorhanden.

3. IR-Bestrahlung ohne Unterbruch und Einfluß verschiedener Ölmengen.

Tabelle 3

a) 30 g Öl. Bestrahlung 6 Stunden.

	POZ nach 6 Stunden:	Zum Vergleich Versuch 1 nach 6 Stunden
echtes Öl	25,1	33,7
synthetisches Öl	12,4	12,0
echt + synthetisch 1 : 1	24,6	24,0
4 Teile echt + 1 Teil synthetisch	21,2	26,0

Unter Berücksichtigung der etwas verschiedenen POZ am Beginn der Versuche dürfte stündlich unterbrochene oder ununterbrochene Bestrahlung ungefähr denselben Einfluß auf die Geschwindigkeit der Peroxidbildung haben.

Tabelle 4

b) 15 g Öl. Bestrahlung 6 Stunden.

	POZ nach 6 Stunden	
echtes Öl	48,5	(POZ am Beginn = 2,8)
synthetisches Öl	19,4	
echt + synthetisch 1 : 1	45,2	
4 Teile echt + 1 Teil synthetisch	36,5	

Beim echten Öl beträgt die Zunahme der POZ fast das Doppelte. Das Verhältnis POZ echt : POZ synthetisch ist 2,5 : 1, also ganz ähnlich wie bei Versuch 1; bei Versuch 3 a) ist das Verhältnis 2,0 : 1. Wie wir später sehen werden, spielen bei Versuch 3 b) energetische Überlegungen eine Rolle und zwar ist vermutlich weniger die Temperatur daran beteiligt als die Lichtquanten. Nach einstündiger Bestrahlung ist die Temperatur erst auf 60 ° gestiegen; nach 2 Stunden liegt sie ebenfalls bei 60 °.

4. Bestrahlungszeiten: 2, 4 und 6 Stunden.

Tabelle 5

POZ nach	Echtes öl	Handelsöl kalt gepreßt	Handelsöl kalt gepreßt aus 2. Büchse
0 Stunden	5,6	5,4	5,2
2 Stunden	19,5	24,3	24,7
4 Stunden	34,3	45,2	44,2
6 Stunden	53,6	68,5	66,5

NB. Je 15 g Öl angesetzt.

Die Kurven verlaufen wiederum nahezu linear. Beim echten Öl beträgt die Zunahme der POZ = 48,0, bei Versuch 3 b) = 45,7. Die während 6 Stunden ununterbrochene Bestrahlung bei Versuch 3 b) wirkt sich somit gleich aus, wie bei unterbrochener Bestrahlung. Bei den beiden Handelsölen dürfte es sich um echte Olivenöle handeln.

5. IR-Bestrahlung mit und ohne Kühlung.

Beim gekühlten Versuch wurde das Öl während der Bestrahlung mittels Magnetrührer bewegt.

Temperatur des ungekühlten Öles nach 1 Stunde 65—70 °

Temperatur des gekühlten Öles nach 1 Stunde 25—27 °.

Je 30 g Öl 6 × 1 Stunde mit IR bestrahlt.

Tabelle 6

POZ nach	Synthetisches öl ohne Kühlung	Synthetisches öl mit Kühlung	Calabrisches öl* ohne Kühlung	Calabrisches öl* mit Kühlung	Handelsöl ohne Kühlung	Handelsöl mit Kühlung
0 Stunden	7,5	8,0	22,3	22,5	8,4	12,2
1 Stunde	8,5	8,5	28,1	27,5	15,4	17,8
2 Stunden	9,3	9,8	34,4	32,6	22,4	22,9
3 Stunden	10,9	10,0	40,2	38,0	28,5	26,7
4 Stunden	13,4	10,4	46,3	43,0	35,0	30,5
5 Stunden	15,4	10,9	51,7	48,6	40,1	34,4
6 Stunden	17,5	11,6	57,8	53,6	45,5	38,5

NB. Die Anfangswerte der POZ sind deshalb etwas verschieden, weil die Öle nach verschiedenen Lagerzeiten untersucht wurden.

Der Einfluß der Kühlung ist erstaunlich gering. Offenbar wirkt IR auf die Geschwindigkeit der POZ nicht vor allem wegen der Wärme, sondern durch eine von den Lichtquanten ausgelöste photochemische Reaktion.

6. Bestrahlung mit UV.

Benutzt wurde ein Quarzbrenner mit folgender Leistung:

Brennspannung	115 Volt
Brennstrom	0,80 Ampère
Brennleistung	80 Watt
Elektrodenabstand	20 mm
Äußerer Rohrdurchmesser	10 mm

Je 30 g Öl werden 6 × 1 Stunde im Abstand von 35 cm bestrahlt. Temperatur nach 1 Stunde = 22 °.

Tabelle 7

POZ nach	Synthetisches öl	Calabrisches öl	Handelsöl
0 Stunden	8,0	22,3	11,0
1 Stunde	8,7	23,1	13,2
2 Stunden	10,6	24,8	14,6
3 Stunden	12,3	26,9	17,3
4 Stunden	13,3	27,5	17,6
5 Stunden	14,8	30,0	19,8
6 Stunden	16,6	33,1	22,2

* Das calabrische Öl stammt aus einem bäuerlichen Betrieb.

Beim Vergleich mit Versuch 5 (IR mit Kühlung) zeigt sich das überraschende Ergebnis, daß UV-Bestrahlung das synthetische Öl stärker beeinflußt als echte Öle. Übrigens verlaufen auch diese Kurven angenähert linear. Die IR-Bestrahlung ohne Kühlung beeinflußt die echten Öle aber beträchtlich stärker.

7. Verringerung des Abstandes der Strahlungsquelle.
Die UV-Stablampe wird in 17,5 cm Abstand über der Öloberfläche angebracht.

Tabelle 8

POZ nach	Synthetisches öl		Calabrisches öl		Handelsöl	
	35 cm	17,5 cm	35 cm	17,5 cm	35 cm	17,5 cm
0 Stunden	8,0	8,0	22,3	22,3	11,0	11,2
1 Stunde	8,7	8,9	23,1	24,2	13,2	13,8
2 Stunden	10,6	11,4	24,8	26,2	14,6	18,0
3 Stunden	12,3	16,7	26,9	31,2	17,3	21,7
4 Stunden	13,3	18,2	27,5	34,5	17,6	25,6
5 Stunden	14,8	21,3	29,9	37,5	19,8	28,2
6 Stunden	16,6	26,0	33,1	43,5	22,2	32,3

Nach dem Gesetz der Lichtintensitäten $L_1 : L_2 = \frac{1}{r_1^2} : \frac{1}{r_2^2}$ wäre eine viel stärkere Zunahme der POZ bei halbem Abstand zu erwarten. Wie aber *Czok* (3) in seiner umfassenden Arbeit darlegt, beruht die chemische Wirkung auf dem photochemischen Aequivalenzgesetz $E = n. h. v$, wobei v die Frequenz des einfallenden Lichtes bedeutet. Tabelle 8 zeigt eine leichte Zunahme der POZ bei halbem Abstand der Lampe, was erklärlich ist, da offenbar die Zahl n (= Zahl der photochemisch reagierenden Moleküle) in diesem Falle größer ist (stärkerer Lichteinfall).

Zusammenstellung der Ergebnisse

1. Bei Bestrahlung von echtem und synthetischem Olivenöl mit IR nimmt die POZ angenähert linear zu. Der aus der Geradengleichung $y = m \cdot x$ berechnete tg des Steigungswinkels α ($m = \frac{y}{x}$) gibt einen Hinweis auf die Art des Olivenöls. Bei unbekannten Ölen kann durch 3 Punkte (POZ nach 2, 4, 6 Stunden Bestrahlung) der Winkel α ermittelt werden.

2. Für die Zunahme der POZ bei IR-Bestrahlung ist der jeweilige Anfangswert des betreffenden Öles ohne Einfluß, da bei intermittierender Bestrahlung die POZ linear zunehmen. Dieser Befund war nicht zu erwarten, da bei einer bestimmten Menge Peroxid die weitere Oxidation eher exponentiell vor sich gehen sollte.

3. Bei Mischungen von echtem mit synthetischem Olivenöl liegen die erhaltenen POZ-Kurven zwischen den Kurven der unvermischten Öle.

4. Bei Einwirkung von Tageslicht verhalten sich die POZ gleichsinnig wie bei Bestrahlung mit IR. Das synthetische Öl ist aber etwas empfindlicher gegen Tageslicht als gegen IR. Versuche mit UV zeigten tatsächlich die größere Empfindlichkeit synthetischen Olivenöls gegen diese Strahlenart.

5. Wird die mit IR bestrahlte Ölmenge auf die Hälfte vermindert, steigen die POZ stärker an. Da aber die in Öl gemessene Temperatur nicht höher ist als bei der doppelten Ölmenge, handelt es sich vermutlich um photochemische Effekte, die durch die Temperatur nur wenig beeinflußt werden.

6. Der geringe Einfluß der Temperatur bei IR-Bestrahlung konnte in Versuch 5 experimentell aufgezeigt werden.

7. Bei UV-Bestrahlung wird synthetisches Olivenöl stärker beeinflußt als echte Öle, wenn man mit Versuch 5 vergleicht. IR-Bestrahlung ohne Kühlung beeinflußt aber echte Olivenöle beträchtlich stärker als UV, trotzdem die Frequenz des UV größer ist als bei IR. Wie früher gezeigt werden konnte, werden synthetische Öle infolge Isomerisierung der Ölsäure weitgehend gegen IR-Einwirkung geschützt.

8. Wird der Abstand der UV-Lampe auf die Hälfte vermindert, nehmen die POZ nicht entsprechend dem Gesetz der Lichtintensitäten zu.

9. Ein synthetisches Olivenöl kann aus dem Steigungswinkel der POZ-Kurve bekannt werden, da dieser bei IR-Bestrahlung stets niedriger liegt als bei echten Ölen; er beträgt etwa 10 °. Echte Öle haben Winkel von etwa 20 °.

Zusammenfassung

Bei IR-Bestrahlung von echten und synthetischen Olivenölen nehmen die Peroxidzahlen linear zu und sind unabhängig vom ursprünglichen Peroxidgehalt des betreffenden Öles. Ein synthetisches Olivenöl kann mit Sicherheit aus dem Steigungswinkel der Peroxidzahlkurve erkannt werden. Es wird ferner der Einfluß der verschiedenen Lichtarten auf die Geschwindigkeit der Peroxidbildung in Olivenölen abgeklärt.

Résumé

L'irradiation d'huiles d'olive naturelle et synthétique par des rayons infra-rouges cause un accroissement linéaire — en fonction du temps — de l'indice de peroxides. On peut distinguer ainsi avec certitude une huile naturelle d'une huile synthétique (la pente de la courbe est plus forte pour l'huile naturelle).

L'influence de divers rayonnements lumineux sur la vitesse de formation des peroxides dans des huiles d'olive a aussi été examinée.

Summary

Infrarot irradiation of natural and synthetic olive oils causes a linear increase — in function of time — of the peroxide number. This increase is smaller for synthetic olive oil and allows the identification of the latter with certainty.

Literatur

1. I. Mitteilung: diese Mitt. **49**. 61 (1958).
   II. Mitteilung: diese Mitt. **50**. 77 (1959).
2. *Wheeler D. H.:* Oil and Soap **9**. 89 (1932).
3. *Czok G.:* Deutsche Lebensm. Rdsch. **57**. 297 (1961).

Bestimmung von Fluoridionen im Mikrogrammbereich

Von *J. Bäumler* und *E. Glinz*

Gerichtlich-medizinisches Institut Basel

Vortrag, gehalten an der Jahresversammlung der S. G. a. a. Ch., am 4./5. September 1964 in Solothurn, in erweiterter Form

I. Einleitung

Mannigfache Gründe haben in den letzten Jahren bewirkt, daß sich heute nicht nur Wissenschaftler, sondern auch die Öffentlichkeit eingehender mit dem Fluorgehalt verschiedenster Stoffe befassen.

Vor allem hat die Erkenntnis, daß Fluoride in der Cariesprophylaxe einen überaus günstigen Einfluß besitzen, dazu geführt, daß in vermehrtem Maße Fluorsalze der Nahrung zugefügt werden. In Amerika werden bereits über 50 Millionen Einwohner mit fluorhaltigem Trinkwasser versorgt. Trotz vorsichtiger Zurückhaltung ist auch in der Schweiz in den letzten Jahren ein vermehrter Zusatz von Fluoriden zur Nahrung eingetreten. So finden wir in Aigle und Basel eine Fluoridierung des Trinkwassers, in Winterthur eine solche der Schulmilch, in zahlreichen andern Kantonen wird dem Kochsalz Fluor zugesetzt.

Anderseits führt die industrielle Verarbeitung von Fluorsalzen und fluorhaltigen Substanzen zu Fluoremmissionen, wobei vor allem die Herstellung von Aluminium, das Aufschließen von Rohphosphaten zur Düngemittelherstellung und die Verwendung fluorhaltiger Flußmittel für metallurgische Prozesse eine Rolle spielen. Besonders die stürmische Entwicklung der Produktion von Aluminium und von Düngemitteln hat eine sehr erhebliche Emmission von Fluor in die Luft zur Folge mit zahlreichen unangenehmen Nebenerscheinungen für Pflanze und Tier durch die stark toxische Wirkung des Fluorwasserstoffes.

Es ist daher begreiflich, daß in der neueren Literatur immer mehr Arbeiten zu finden sind, die sich mit der Analytik des Fluors befassen. Einerseits müssen