

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 57 (1966)
Heft: 2

Artikel: Über Unstimmigkeiten und Fehlerquellen bei der Bestimmung der Peroxidzahl und der Oxydationsbereitschaft
Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983112>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

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

47. *Hillig F., Shelton L. R., Longbrey J. M.*: J. A. O. A. C., **43**, 433, 1960.
48. *Katayama T.*: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., **19**, 793, 1953.
49. *Kościkowsky F. V., Dahlberg A. C.*: J. Dairy Sci., **29**, 861, 1940.
50. *Mattick L. R., Robinson W. B.*: Food Tech., **1**, 30, 1960.
51. *De Costa A. A., Tomiyama T., Stern J. A.*: nach Bul. C. L. P. R. Gdynia, **10**, 15, 1956.
52. *Eschmann H.*: diese Mitt., **50**, 541, 1959.
53. *Schweppe H.*: Red. H. Linsens. Papierchromatographie in der Botanik, Springer-Verlag, Berlin, 83, 1955.
54. *Hillig F.*: J. A. O. A. C., **43**, 427, 1960.
55. Das Sammelwerk 8-th Ed. A. O. A. C., Washington D. C., 1955.
56. *Krauze S., Bożyk Ż., Piekarski L.*: Podręcznik laboratoryjny analityka żywnościowego, P. Z. W. L., Warszawa, 1962.
57. *Wierzchowski J., Nowak J.*: Roczn. P. Z. H., **4**, 443, 1953.
58. *Wierzchowski J., Borowik J., Severin M.*: Roczn. P. Z. H., **3a**, 321, 1953.

Über Unstimmigkeiten und Fehlerquellen bei der Bestimmung der Peroxidzahl und der Oxydationsbereitschaft

Von *H. Hadorn* und *K. Zürcher*

Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

Die Peroxidzahl (POZ) wird seit Jahrzehnten dazu benützt, um den peroxidisch gebundenen Sauerstoff in Fetten und Ölen zu bestimmen. Sie ist ein Maß für die mehr oder weniger stark fortgeschrittene autoxydative Veränderung der Öle und Fette. Über die Haltbarkeit oder über die Lagerfähigkeit der betreffenden Öle lassen sich aus der Peroxidzahl allein noch keine sicheren Schlüsse ziehen. Je nach dem Frischezustand der Rohöle, oder nach Art der Raffination ist der Gehalt an natürlichen Antioxydantien der Öle und damit ihre Haltbarkeit sehr verschieden. In stark autoxydierten Rohölen oder in Rohölen aus verdorbenen Saaten sind die natürlichen Antioxydantien weitgehend zerstört. Durch entsprechende Raffination gelingt es, aus solchen Rohölen nahezu geschmacklose und peroxidfreie Raffinate herzustellen. Die Haltbarkeit derartiger Produkte ist jedoch begrenzt. Sie neigen viel stärker zu autoxydativer Verderbnis als Öle aus frischen Saaten.

Die Oxydationsbereitschaft und damit die Lagerfähigkeit eines Öles werden nach *Kaufmann* (1) analytisch durch die Dauer der «Induktionsperiode» charakterisiert. Um darüber ein Urteil zu gewinnen, ist man auf die Ergebnisse der «dynamischen» Analyse angewiesen. Diese beruht darauf, daß man von einem Ölmuster, das unter bestimmten Bedingungen durch Luftsauerstoff oxydiert wird, in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnimmt und den Verlauf der Oxydation verfolgt, beispielsweise durch Bestimmung der Peroxidzahl.

Derartige kurzfristige Modellversuche sind der *Swift-Test* (2), das *Durchleitverfahren* (3) und der *Filtrierpapier-Test* (4) von *Täufel* und *Vogel*. *Iselin* (5) bestimmte die sog. «*Umsatzbereitschaft*» d. h. die Schnelligkeit des Anwachsens der Peroxidzahl.

10 g geschmolzenes Fett oder Öl werden in einer Petrischale während 48 Stunden bei 50 ° C im Brutschrank im Dunkeln belassen. Vor und nach dem Bebrüten wird die Peroxidzahl bestimmt. Dieses Verfahren ist besonders einfach und auch für Serienuntersuchungen geeignet.

Wir benutzten in unserem Laboratorium die sog. Oxydationsbereitschaft nach *Iselin* seit Jahren zur Beurteilung der Haltbarkeit von Speiseölen. Besonders bei Ölen mit deutlich erhöhter Oxydationsbereitschaft ergaben sich gelegentlich Unstimmigkeiten, oder die Resultate waren schlecht reproduzierbar. Die Methode genoß daher unter den Fettchemikern kein besonders hohes Ansehen. Eine systematische Überprüfung drängte sich auf.

Tabelle 1
Ringversuche mit frisch raffiniertem Sonnenblumenöl in 3 Laboratorien

	Charge Nr.	Peroxydzahl			Oxydationsbereitschaft		
		Labor Öl-raffinerie	VSK Labor	Amtliches Labor	Labor Öl-raffinerie	VSK Labor	Amtliches Labor
I. Serie	43	1,2	0,7	1,3	8,8	18,5	26,3
	44	2,4	0,6	1,7	6,4	4,1	28,8
	45	1,4	0,2	0,9	3,4	1,0	24,4
	46	0,6	0,6	0,9	4,0	2,3	25,9
II. Serie	87	0	0	0,7	3,4	19,5	6,0
	88	0	0,4	0,2	3,3	8,5	5,8
	89	0,8	0	0,3	5,4	12,4	6,3
	90	0	0,8	0,2	1,5	2,0	2,7

1. Unstimmigkeiten bei Ringversuchen

Zur Kontrolle wie die Resultate in verschiedenen Laboratorien ausfallen, wurden an 3 Laboratorien gleichzeitig einwandfrei erhobene Ölmuster in sauberen Glasflaschen und vor Licht geschützt zur Untersuchung geschickt. Die Muster stammten aus 4 in gleicher Weise durchgeführten Raffinationsprozessen. Nach einigen Wochen wurden nochmals 4 neue Muster an alle 3 Laboratorien verschickt.

Die Peroxidzahl wurde nach *Wheeler* (6) bestimmt, in der modifizierten Ausführung (7) mit auf $\frac{1}{5}$ verminderten Reagenzienmengen. Die Bebrütung der Öle

für die Bestimmung der Oxydationsbereitschaft erfolgte nach *Iselin* (5), indem 10 ml Öl in einer Petrischale während 48 Stunden bei 50 ° C im Dunkeln erwärmt wurden.

Die in den einzelnen Laboratorien gefundenen Peroxidzahlen, sowie die Oxydationsbereitschaft d. h. die Peroxidzahl nach Bebrütung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Resultate, vor allem diejenigen der Oxydationsbereitschaft weichen zum Teil sehr stark voneinander ab, so daß eine zuverlässige Beurteilung der Öle auf Grund dieser Werte nicht möglich ist. Einzelne Werte sind viel zu hoch und fallen vollständig aus dem Rahmen. Vermutlich handelt es sich dabei um systematische Fehler. Wie sich später herausstellte, waren die viel zu hohen Werte auf ungenügend, oder unzureichend gereinigte Petrischalen, in denen die Bebrütung des Öles erfolgte, zurückzuführen.

2. Reinigung der Schalen

Die Petrischalen, in denen die Bebrütungsversuche angesetzt werden, müssen tadellos sauber sein. Durch Spuren von Schwermetallen wird die Autoxydation der Öle katalytisch beschleunigt. Auch Spuren von autoxydierten, verharzten Ölen beschleunigen den Oxydationsprozeß. Um Ölspuren, die von vorhergehenden Versuchen an den Schalen haften können, zu entfernen, haben wir die vorerst mit Seifenwasser gereinigten Schalen anschließend noch mit heißer alkoholischer Kalilauge behandelt. Diese Reinigungsart, die im VSK-Labor während Monaten praktiziert wurde, erwies sich als mangelhaft.

In derart gereinigten Schalen, ergaben sich auch nach gründlichem Spülen mit dest. Wasser und Trocknen bei 120 ° C bei den Bebrütungsversuchen immer zu hohe und ziemlich stark schwankende Werte.

In Schalen, die mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt worden waren, fanden wir bedeutend niedrigere Werte, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2

Bebrütung von je 10 ml Sonnenblumenöl (48 Stunden bei 50 ° C) in verschiedenen gereinigten Petrischalen

	Reinigung mit heißer alkoholischer Kalilauge			Reinigung mit Bichromat-Schwefelsäure		
POZ Einzelwerte	11,4	11,3	12,0	6,9	6,9	6,7
	9,3	11,3	9,5	4,0	5,9	4,4
	9,0	10,6	10,3	4,2	6,1	7,7
	11,9	14,3		6,6	7,0	6,8
						7,1
Schwankungen	9,0—14,3			4,0—7,7		

Glas wird durch Kalilauge bekanntlich angegriffen. Vermutlich entsteht bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge eine aktivierte Glasoberfläche, an welcher die Oxydationsvorgänge des Öles katalytisch beschleunigt werden. In den mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigten Schalen, fielen die Werte niedriger aus, sie streuten zum Teil ziemlich stark. Möglicherweise können in diesen Schalen Spuren von Chrom zurückbleiben und die Autoxydation beschleunigen. Ausnahmslos gut übereinstimmende Werte fanden wir erst, als wir die Schalen mit synthetischen Netzmitteln reinigten.

In der Tabelle 3 sind die Resultate von Bebrütungsversuchen in verschiedenen gereinigten Schalen aufgeführt. Alle Versuche wurden mit einem frisch raffinierten Sonnenblumenöl durchgeführt und alle Schalen gleichzeitig angesetzt und im gleichen Ofen während 48 Stunden bei 50 ° C bebrütet. Interessant sind die viel zu hohen und stark streuenden Resultate in den Platinschalen. Platin wirkt anscheinend stark katalytisch.

Tabelle 3

Peroxidzahl nach Bebrütung von je 10 ml Sonnenblumenöl (48 Stunden bei 50 ° C) in verschiedenen gereinigten Schalen

Platinschalen mit Salzsäure gereinigt und ausgeglüht POZ	Glasschalen (Petrischalen) gereinigt mit				
	Alkoholischer Kalilauge POZ	Bichromat- Schwefelsäure POZ	«Fox-Lösung»* POZ	Detex 11- Lösung* POZ	RBS-Lösung* POZ
4,5	2,0	2,0	2,4	1,7	1,7
14,8	2,7	2,4	2,3	2,0	1,7
14,8	2,4	1,8	2,5	1,8	1,6
17,1	2,5	2,0	2,7	1,9	1,8

* Markenbezeichnungen von synthetischen Netz- und Reinigungsmitteln des Handels.

Die am besten reproduzierbaren Resultate erzielten wir in Petrischalen die mit einer 2—5%igen Lösung des Reinigungsmittels RBS 25 der Firma Fluka AG, Buchs behandelt worden waren. Über die Reproduzierbarkeit der Resultate wird in Abschnitt 7 berichtet.

3. Einfluß der Ölmengen bzw. der Schichtdicke beim Bebrütungsversuch

Nach der Vorschrift von *Iselin* (5) werden ca. 10 g Fett oder Öl in einer Petrischale während 48 Stunden bei 50 ° C bebrütet. Je nach Schalendurchmesser und

der eingefüllten Menge Öl ändert die Schichtdicke. Da die Autoxydation des Öles von der Oberfläche her erfolgt, ist zu prüfen, ob die Schichtdicke einen Einfluß auf die Peroxidzahl nach der Bebrütung hat.

In 4 Petrischalen von 9,1 cm innerem Durchmesser (= 65 cm² Fläche) wurden verschiedene Mengen Öl eingefüllt und die Schalen bei 50 ° C im Dunkeln bebrütet. Nach bestimmten Zeiten wurde das Öl in den einzelnen Schalen gut gemischt, und die Peroxidzahl bestimmt.

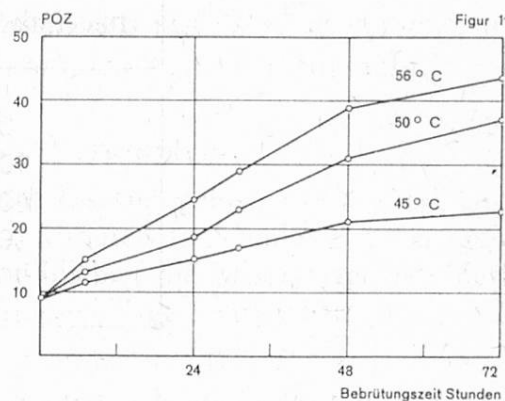
Aus den Resultaten in der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die Schichtdicke in den von uns gewählten Grenzen (5—20 ml Öl) ohne Einfluß auf die Autoxydation des Öles ist. Vermutlich wird das Öl infolge von Konvektionsströmungen während der Bebrütung genügend durchgemischt. Es muß also weder der Schalendurchmesser auf wenige Millimeter genau eingehalten noch die zu bebrütende Ölmenge peinlich genau abgemessen werden.

Tabelle 4 Einfluß der Schichtdicke

Ölmenge in ml	Schichtdicke in mm	Peroxidzahl nach einer Bebrütung von		
		9 Stunden	33 Stunden	48 Stunden
5	0,8	21,1	32,0	39,6
10	1,5	20,3	30,5	36,3
15	2,3	20,7	31,0	38,2
20	3,1	21,1	31,9	39,2

4. Einfluß von Temperatur und Bebrütungszeit

Es sollte noch abgeklärt werden wie stark sich kleinere Abweichungen von der vorgeschriebenen Bebrütungstemperatur (50 ° C) oder von der Bebrütungszeit (48 Stunden) auf das Resultat auswirken. Zu diesem Zweck haben wir von einem frisch raffinierten Sonnenblumenöl je 12 ml in gut gereinigte Petrischalen eingefüllt und gleichzeitig bei verschiedenen Temperaturen bebrütet. Die Trockenschränke wiesen folgende Temperaturen auf: 45 °, 50 °, 56 ° C. In jeden der 3 Trockenschränke wurden 2 Petrischalen mit Öl gestellt. In verschiedenen Zeitabständen wurden Ölproben entnommen und die Peroxidzahl bestimmt. Die Abweichungen zwischen Parallelbestimmungen in 2 Schalen aus dem gleichen Ofen betragen nur 0,1 bis 0,2 POZ-Einheiten.



Anstieg der Peroxidzahl von raffiniertem Sonnenblumenöl in Abhängigkeit der Zeit und der Bebrütungstemperatur.

Die Resultate sind in der Figur 1 dargestellt. Wie zu erwarten war, steigt die Peroxidzahl bei höheren Temperaturen wesentlich rascher an. Aus der Abbildung läßt sich durch Interpolation berechnen, daß in obigem Beispiel eine Abweichung um 1 ° C von der vorgeschriebenen Temperatur (50 ° C) nach 48 Stunden rund 2 Einheiten an der POZ ausmacht. Eine Abweichung um 1 Stunde von der vorgeschriebenen Reaktionszeit (48 Stunden) macht sich dagegen im Resultat kaum bemerkbar. (0,25—0,5 POZ-Einheiten).

5. Einfluß des Lichtes

Durch Licht wird bekanntlich die Autoxydation der Öle stark beschleunigt. Die zu untersuchenden Ölmuster sind daher vor Licht zu schützen, und die Bebrütungsversuche müssen in einem lichtdicht verschlossenen Trockenschrank ausgeführt werden.

Die Bestimmung der Peroxidzahl erfolgt bei diffusem Tageslicht. Um abzuklären, ob durch Lichteinwirkung während der verschiedenen Manipulationen bei der Peroxidzahl-Bestimmung die Resultate beeinflusst werden, haben wir einige Versuche angestellt.

Eine Petrischale mit einem vorschriftsgemäß bebrüteten Sonnenblumenöl wurde im Laboratorium dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und die Peroxidzahl bestimmt. Bei längerem Stehen des Öles am Licht steigt die Peroxidzahl an. (Siehe Tabelle 5).

Tabelle 5

Zunahme der POZ beim Stehen des bebrüteten Öles bei Zimmertemperatur im diffusen Tageslicht

Dauer der Lichteinwirkung	POZ
0	3,0
30 Minuten	3,0
60 Minuten	4,4
110 Minuten	5,6
190 Minuten	6,5

Die Schalen mit den bebrüteten Ölen sollen nicht unnötig lange am Licht stehen bleiben. Das beim normalen Arbeiten während einigen Minuten einfallende diffuse Tageslicht schadet jedoch nicht.

Während der eigentlichen Peroxidzahl-Bestimmung muß dagegen die Lichteinwirkung möglichst ausgeschaltet werden. Das Reaktionsgemisch bestehend aus dem in Chloroform und Eisessig gelösten Öl, mit Zusatz von Kaliumjodid ist lichtempfindlich.

Tabelle 6 Einfluß des Lichtes und der Reaktionszeit auf die POZ

Je 1,00 g Sonnenblumenöl wurden in 10 ml Chloroform-Eisessig (2:3) gelöst, 0,2 ml gesättigte KJ-Lösung zugesetzt, umgeschwenkt und unter verschiedenen Bedingungen stehen gelassen.

Reaktionszeit	Im Dunkeln POZ	Bei Kunstlicht POZ	Im diffusen Tageslicht POZ
30 Sekunden	16,5	16,8	16,8
1 Minute	17,5	18,6	21,3
2 Minuten	18,4	19,1	22,6
5 Minuten	18,6	19,9	26,0

Die Resultate in der Tabelle 6 zeigen, daß unter dem Einfluß von Licht zu hohe Peroxidzahlen gefunden werden. Direktes Tageslicht muß vermieden werden. Die Reaktionsmischungen müssen sofort nach dem Zusatz von Kaliumjodid ins Dunkle (lichtdichtes Kästchen) gestellt werden. Aus den Resultaten der Tabelle 6 geht außerdem hervor, daß die von Wheeler (6) angegebene Reaktionszeit von 1 Minute etwas zu kurz ist, da die Umsetzung der Peroxide mit dem Kaliumjodid noch nicht ganz beendet ist. Erst nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten, erreicht man (im Dunkeln) einen konstanten Endwert. Wir werden im Abschnitt 6 auf diesen Punkt zurückkommen.

Nach einer Reaktionszeit von 60 Sekunden wird nach Vorschrift das Reaktionsgemisch mit 20 ml Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit 0,01-n Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert. Wir haben geprüft, ob die Resultate verfälscht werden, wenn man das mit Wasser versetzte zweiphasige Reaktionsgemisch nicht sofort titriert, sondern noch eine gewisse Zeit im diffusen Tageslicht stehen läßt. Dieser Fall kann bei Serienuntersuchungen eintreten, wenn in der Zwischenzeit die nächste Probe angesetzt wird. Die Resultate in der Tabelle 7 zeigen, daß ein bis zu 5 Minuten langes Stehen des mit Wasser versetzten Reaktionsgemisches vor der Titration keine nennenswerten Fehler verursacht.

Tabelle 7 Lichteinfluß nach dem Verdünnen

Je 1,00 g Sonnenblumenöl wurden in 10 ml Chloroform-Eisessig gelöst, mit 0,2 ml gesättigter KJ-Lösung versetzt, kurz umgeschwenkt und 2 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Nach Zusatz von 20 ml Wasser und Stärkelösung blieben die Mischungen vor der Titration während einer bestimmten Zeit im diffusen Tageslicht stehen.

Stehzeit im diffusen Tageslicht vor der Titration	POZ
0	18,1
30 Sekunden	18,1
1 Minute	18,3
2 Minuten	18,4
5 Minuten	18,3

6. Blindwerte

Bei der Titration der Peroxidzahl muß jeweils ein Blindwert mit den Reagenzien (ohne Öl) ausgeführt und vom Resultat subtrahiert werden. Wir haben beobachtet, daß diese Blindwerte scheinbar immer null waren, da kein Thiosulfat verbraucht wurde. In Wirklichkeit verbrauchen jedoch dest. Wasser und Stärkelösung immer eine gewisse Menge Jod, bis die Lösung schwach blau angefärbt ist. Für 20 ml Wasser und 0,5 ml 1%ige Stärkelösung schwankte der Verbrauch zwischen 0,04 und 0,07 ml 0,01-n Jod. Berücksichtigt man diesen «negativen» Blindwert nicht, so werden um 0,4 bis 0,7 Einheiten zu niedrige Peroxidzahlen gefunden. Mit anderen Worten: Bei Ölen mit sehr niedriger Peroxidzahl bis ca. 0,7 würde man eine Peroxidzahl = 0 finden.

Diese Fehlerquelle läßt sich auf einfache Art ausschalten, wenn man einen Vorrat von Wasser und Stärkelösung mischt und tropfenweise 0,01-n Jodlösung zugebt, bis eine ganz schwache Blaufärbung bestehen bleibt. Zum Verdünnen des Reaktionsgemisches werden von dieser Vorratslösung pro Versuch 20 ml zugesetzt.

Die Blindwerte von Chloroform-Eisessig, Kaliumjodid und dieser verdünnten blau angefärbten Stärkelösung sind nun positiv, sie betragen 0,05—0,08 ml 0,01-n Thiosulfatlösung.

7. Einfluß der Reaktionszeit

Aus den Resultaten in Tabelle 6 hat sich gezeigt, daß bei der Peroxidzahl-Bestimmung eine Reaktionszeit von 1 Minute, während welcher die im Öl enthaltenen Peroxide mit dem Kaliumjodid reagieren, etwas knapp bemessen ist. Wir haben daher analoge Versuche an 5 Ölen mit ganz unterschiedlicher Peroxidzahl durchgeführt. Es wurde genau nach Vorschrift gearbeitet, lediglich die Reaktionszeit, während welcher die Reaktionsmischungen im Dunkeln standen, wurde zwischen 1 und 5 Minuten variiert.

Tabelle 8 Einfluß der Reaktionszeit auf die POZ

Reaktionszeit im Dunkeln	Sonnenblumen- öl 48 Stunden bei 56 ° C bebrütet POZ	Sonnenblumen- öl 48 Stunden bei 45 ° C bebrütet POZ	Sonnenblumen- öl des Handels POZ	Sonnenblumen- öl frisch raffiniert POZ	Rapsöl frisch raffiniert POZ
1 Minute	40,8	21,5	9,5	1,7	1,5
2 Minuten	41,1	21,9	10,0	1,9	1,7
3 Minuten	41,2	22,0	10,0	2,0	1,8
5 Minuten	41,1	22,2	10,2	2,1	1,8

Die Resultate in Tabelle 8 bestätigen, daß 1 Minute Reaktionszeit etwas zu kurz ist. Nach 2 Minuten findet man durchwegs um 0,2 bis 0,5 Einheiten höhere Werte. Die Reaktion ist nach 2 Minuten praktisch beendet. Aus diesem Grunde werden in einigen Laboratorien bei Peroxidzahl-Bestimmungen nach *Wheeler* die Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch vor dem Verdünnen mit Wasser 2 Minuten stehen gelassen. Da jedoch die DGF-Methode (8) eine Reaktionszeit von 1 Minute vorschreibt, empfiehlt es sich, dieselbe vorläufig beizubehalten. Die dadurch entstehenden Fehler sind durchaus tragbar.

8. Reproduzierbarkeit

Blindwerte und Peroxidzahl sind gut reproduzierbar. In vier 50 ml-Stehkölbchen, die wie in der Methode angegeben, mit RBS-Lösung gereinigt worden waren, fanden wir *Blindwerte* der Reagenzien von 0,06—0,08 ml 0,01-n Thiosulfatlösung (Mittel = 0,07 ml).

Aus einer Schale mit bebrütetem Sonnenblumenöl wurden unmittelbar nacheinander 9 Proben zu 1,00 g abgewogen und sofort die Peroxidzahl bestimmt. Die Werte schwankten zwischen 7,2 und 7,6. Der Mittelwert betrug 7,4 und die Standardabweichung $\pm 0,13$.

Um die Reproduzierbarkeit der Bebrütungsversuche zu prüfen, haben wir von einem neutralisierten, aber noch nicht fertig raffinierten Sonnenblumenöl mit ziemlich hoher Oxydationsbereitschaft zahlreiche Parallelversuche angesetzt. An drei aufeinanderfolgenden Tagen wurden je 4 vorschriftsgemäß gereinigte Petrischalen mit je 10 ml Öl beschickt und im Dunkeln bei 50 ° C bebrütet. Nach genau 48 Stunden Bebrütungszeit wurden die Peroxidzahlen der Ölproben bestimmt.

Tabelle 9

*Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Oxydationsbereitschaft
(POZ nach 48 Stunden Bebrütung bei 50 ° C)*

1. Serie vom 14. 3.	2. Serie vom 15. 3.	3. Serie vom 16. 3.
29,2	29,1	29,3
29,3	29,1	29,2
29,2	29,2	29,3
29,1	29,3	29,4

Aus obigen 12 Bebrütungsversuchen berechnet sich ein Mittelwert der Oxydationsbereitschaft von 29,2. Die Standardabweichung beträgt $\pm 0,1$. Die Resultate sind somit sehr gut reproduzierbar.

9. Anwendung der Methode zur Untersuchung der Wirkung von Antioxydantien

Die im Abschnitt 4 beschriebenen Reaktionskurven können herangezogen werden, um die Wirksamkeit von Antioxydantien zu prüfen. Kaufmann und Baltes (9) haben zuerst darauf hingewiesen, daß sich Ascorbylpalmitat gut eignet, um Speiseöle vor Autoxydation zu schützen. Seit einiger Zeit wird Ascorbylpalmitat großtechnisch hergestellt und im Handel angeboten. Die reine Substanz löst sich in kaltem Öl nur langsam und unvollständig. Wird sie in ca. 100 ° C heißes Öl eingetragen, so geht sie glatt in Lösung.

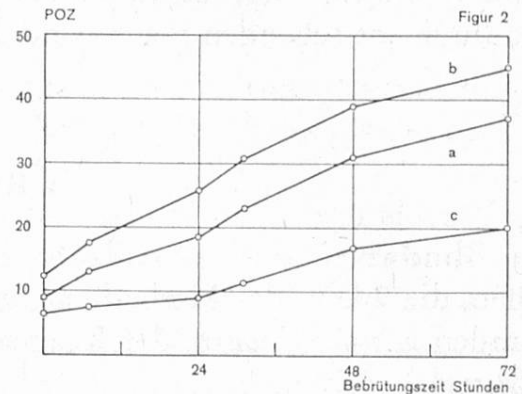
Zu unseren Versuchen verwendeten wir ein raffiniertes Sonnenblumenöl, das ziemlich stark zur Autoxydation neigte. Die Peroxidzahl zu Beginn betrug 9,0 nach 48stündiger Bebrütung bei 50 ° C stieg sie auf 31,0.

200 ml dieses Sonnenblumenöles wurden zunächst auf 110 ° C erhitzt und in 2 Schliffkölbchen verteilt. Zur einen Probe wurden 20 mg Ascorbylpalmitat zugesetzt, nochmals kurz erwärmt, bis sich das weiße Pulver vollständig aufgelöst hatte, und abgekühlt. Mit den 3 Ölproben wurden die Bebrütungsversuche in offenen Petrischalen bei 50 ° C durchgeführt. Vor Beginn der Bebrütungsversuche zeigten die Öle folgende Peroxidzahlen:

- a) Sonnenblumenöl raffiniert POZ = 9,0
- b) Sonnenblumenöl raffiniert auf 100 ° C erhitzt POZ = 12,4
- c) Sonnenblumenöl raffiniert auf 110 ° C erhitzt mit Zusatz von 20 mg/100 ml Ascorbylpalmitat POZ = 6,4

Durch das Erhitzen des Öles auf 110 ° C stieg die Peroxidzahl von 9,0 auf 12,4 an. Der Zusatz von Ascorbylpalmitat bewirkte bereits eine beträchtliche Verminderung der Peroxidzahl.

Aus den Zeit-Umsatzkurven in Figur 2 erkennt man, daß Ascorbylpalmitat die Autoxydation des Öles ganz beträchtlich hemmt. Während der ersten 24 Stunden verläuft die Kurve des Öles mit Ascorbylpalmitat sehr flach, und steigt erst zwischen 24 und 48 Stunden allmählich an. Die Kurven der beiden Ölproben ohne Zusatz verlaufen von Anfang an viel steiler.



Hemmung der Autoxydation durch Ascorbylpalmitat.

- a) Sonnenblumenöl raffiniert
- b) gleiches Sonnenblumenöl aber vorher auf 100 ° C erhitzt
- c) gleiches Sonnenblumenöl auf 100 ° C erhitzt und 20 mg/100 ml Ascorbylpalmitat zugesetzt.

10. Praktische Erfahrungen

Auf Grund mehrjähriger praktischer Erfahrungen hat sich gezeigt, daß die Oxydationsbereitschaft d. h. die Peroxidzahl nach 48stündiger Bebrütung bei 50 ° C und die Haltbarkeit des Öles fast ausnahmslos parallel gehen. Einwandfreie Erdnußöle besitzen eine Peroxidzahl von 0 bis 1 und eine Oxydations-

bereitschaft von höchstens 3. Bei zweckmäßiger Lagerung (vor Licht und Luft geschützt) sind diese Öle in Eisenfässern oder in Glasflaschen, ungefähr 1 Jahr lagerfähig, ohne daß sie sich geschmacklich verändern. Bei Ölen mit erhöhter Oxydationsbereitschaft (6—15) ist die Haltbarkeit geringer. Solche Öle nehmen oft schon nach wenigen Monaten einen Altgeschmack an.

Sonnenblumenöle und *Maiskeimöle* enthalten wesentlich mehr Ölsäure und Linolsäure als Erdnußöl. Sie sind daher anfälliger auf autoxydative Verderbnis. Liegt die Oxydationsbereitschaft zwischen 2 und 5, darf mit einer etwa halbjährigen Haltbarkeit gerechnet werden, bis sich die ersten geschmacklich wahrnehmbaren Veränderungen bemerkbar machen. *Raps-* und *Sojaöle* bekommen nach längerer Lagerung oft einen grasigen oder fischigen Nebengeschmack. Diese Art der Veränderung geht nicht parallel mit der Peroxidzahl und der Oxydationsbereitschaft. Vermutlich handelt es sich bei diesen Geschmacksstoffen nicht ausschließlich um Verbindungen, die durch autoxydativen Abbau der Fettsäuren entstehen.

Olivenöle, vor allem die unraffinierten und naturbelassenen sog. Jungfernöle besitzen meistens ziemlich hohe Peroxidzahlen und sind trotzdem gut haltbar. Bei früheren Untersuchungen (10) fanden wir Lea-Zahlen zwischen 6 und 12 was einer Peroxidzahl von 12—24 entspricht. Bei frischen naturbelassenen Olivenölen liegt die Peroxidzahl in der Regel zwischen 6 und 15.

Durch ihre natürlichen Antioxydantien sind die Olivenöle vor rascher autoxydativer Verderbnis weitgehend geschützt. Bei der Bebrütung während 48 Stunden bei 50 ° C nimmt die Peroxidzahl der naturbelassenen Olivenöle meistens nur unwesentlich etwa um 2—6 POZ-Einheiten zu.

11. Arbeitsvorschrift

I. Peroxidzahl-Bestimmung

Prinzip

Der in Speiseölen peroxidisch gebundene Sauerstoff setzt in essigsaurer Lösung aus Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod in Freiheit. Das Jod wird mit Thio-sulfat und Stärke als Indikator titriert.

Definition (nach DGF-Einheitsmethoden).

Die Peroxidzahl (POZ) gibt die in 1 kg Fett oder Öl enthaltenen Milliäquivalente peroxidisch gebundenen Sauerstoff an, welche unter nachstehenden Bedingungen erfaßbar sind.

Reinigung der Glasgefäße

Die Kölbchen, in denen die Titration der Peroxidzahl erfolgt und die Petrischalen, die zum Bebrüten der Ölproben benutzt werden, müssen tadellos sauber sein. Ein unsichtbarer Ölfilm, Metallspuren sowie Waschmittelrückstände auf der Oberfläche können zu völlig falschen Resultaten führen. Gut bewährt hat sich folgende Reinigung:

Stehkölbchen oder Erlenmeyer, sowie Petrischalen werden zunächst in warmem Seifenwasser gewaschen und gut gespült. Es dürfen nur Petrischalen mit sauberer, glatter Oberfläche benutzt werden. Matte, angeätzte oder zerkratzte Schalen sind auszuschneiden.

Die vorgereinigten Glaswaren bringt man in einen geräumigen Emailtopf, übergießt sie mit ca. 3%iger RBS 25-Lösung (Fluka AG,- Buch SG) und erhitzt zum Kochen. Das bedeckte Gefäß läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, nimmt die Glaswaren heraus und spült sie zunächst gründlich unter fließendem Leitungswasser. Zum Schluß werden sie mit dest. Wasser gespült und vor Staub geschützt trocknen gelassen. Die gereinigten Petrischalen dürfen auf der Innenseite nicht mehr berührt werden.

Reagenzien

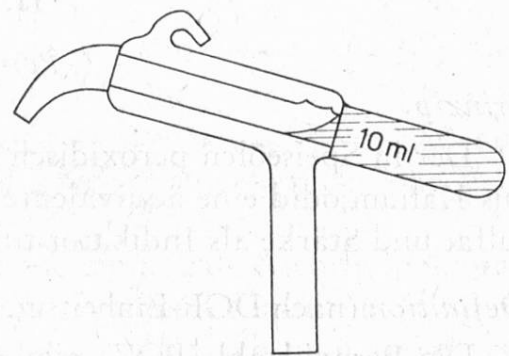
Eisessig-Chloroform-Mischung (3+2 Vol. Teile) vorteilhaft in Vorratsflasche mit automatischem Meßgerät (10 ml-Kippautomat. Siehe Bemerkung 1).

Kaliumjodidlösung, gesättigt. Man löst 14 g reines Kaliumjodid in 10 ml frisch ausgekochtem, chlorfreiem dest. Wasser.

Natriumthiosulfatlösung 0,01-n. Man pipettiert genau 10 ml 0,1-n Natriumthiosulfatlösung (eingestellt) in ein 100 ml-Meßkölbchen und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. (Haltbarkeit nur 1 Tag). Das Meßkölbchen wird an eine 10 ml-Kolbenbürette angeschlossen.

Stärkelösung 1%ig. 2 g lösliche Stärke werden mit etwas Wasser aufgeschlämmt, in 200 ml kochendes Wasser eingerührt und kurz aufgekocht. In einer gut gereinigten, frisch ausgedämpften Flasche aufbewahrt, ist die Stärkelösung mehrere Wochen haltbar.

Blau gefärbte verdünnte Stärkelösung. In einem 500 ml-Stehkolben vorteilhaft mit automatischem Meßgefäß (20 ml-Kippautomat siehe Bemerkung 1) werden ca. 400 ml Wasser mit 10 ml Stärkelösung 1%o versetzt. Mittels Pipette gibt man tropfenweise und unter Umschwenken 0,02-n Jodlösung zu bis die Lösung eben einen bleibenden blauen Schimmer zeigt. Wurde übertitriert, setzt man Wasser zu bis die blaue Farbe nahezu verschwindet. (Die Lösung ist 1—2 Tage haltbar).



Figur 3
Automatisches Meßgefäß (Kippautomat).

Bemerkung 1

Bei Serienuntersuchungen ist es praktisch und zeitsparend die 10 ml der Eisessig-Chloroform-Mischung und die 20 ml der blaugefärbten, verdünnten Stärkelösung mittels automatischen Meßgefäßen (sogenannten Kippautomaten siehe Figur 3), welche man auf die Vorratsflaschen aufsetzt, abzumessen.

Ausführung der Bestimmung

a) *Hauptversuch.* Ca. 1 g Fett oder Öl werden in einem gut gereinigten und getrockneten 50 ml-Stehkölbchen auf ± 5 mg genau abgewogen. Bei Serienanalysen, wo es nicht auf größte Genauigkeit ankommt, wird die Ölmenge abpipettiert. Mittels einer auf Auslauf geeichten Stabpipette mit weiter Ausflußöffnung mißt man 1,1 ml Öl in das Kölbchen ab. Der Meßfehler beträgt dabei höchstens $\pm 5\%$ und fällt bei Ölen mit niedriger Peroxidzahl nicht ins Gewicht.

Zu der abgemessenen Ölprobe gibt man aus der Vorratsflasche mit automatischem Meßgefäß 10 ml Eisessig-Chloroform-Mischung hinzu, schwenkt kurz um bis sich das Fett oder Öl gelöst hat und läßt aus einer Bürette 0,2 ml gesättigte Kaliumjodidlösung hinzufießen (siehe Bemerkung 2). Nun wird leicht umgeschwenkt (keine Luft hineinschütteln) und das Kölbchen sofort ins Dunkle gestellt. Als Dunkelraum gut bewährt hat sich eine Kartonschachtel mit aufklappbarem Deckel. Nach genau 1 Minute gibt man 20 ml blau gefärbte verdünnte Stärkelösung zu und titriert aus einer 10 ml-Kolbenbürette mit 0,01-n Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Am Schluß der Titration muß das Kölbchen kräftig umgeschwenkt oder leicht geschüttelt werden, um auch das in der Chloroformschicht gelöste Jod in die wäßrige Phase auszuschütteln und zu erfassen.

b) *Blindversuch.* In einem 50 ml-Stehkölbchen werden 10 ml Eisessig-Chloroform-Mischung und 0,2 ml gesättigte Kaliumjodidlösung gemischt, 1 Minute im Dunkeln stehen gelassen, dann mit 20 ml verdünnter Stärkelösung versetzt und mit 0,01-n Thiosulfat titriert. Weil sich die gesättigte Kaliumjodidlösung an der Luft rasch verändert (Jodausscheidung) soll der Blindwert ca. alle Stunden kontrolliert werden. (Siehe Bemerkung 2). Beim Blindversuch werden 0,05—0,10 ml 0,01-n Thiosulfat verbraucht.

Bemerkung 2

Die gesättigte Kaliumjodid-Lösung ist an der Luft nicht lange haltbar. Sie ist möglichst frisch zu verwenden und der Blindwert von Zeit zu Zeit (etwa alle Stunden) zu kontrollieren. Bei Serienuntersuchungen ist es nicht empfehlenswert, die Kaliumjodidlösung mittels einer Pipette hinzuzufügen. Durch das wiederholte Aufsaugen der Lösung wird sie ständig mit Luft vermischt und schon nach kurzer Zeit infolge Oxydation gelb. Beim Abmessen aus einer Bürette bleibt die Kaliumjodidlösung längere Zeit farblos.

Berechnung

$$\text{Peroxidzahl (POZ nach DGF.)} = \frac{(a-b) \cdot n \cdot 1000}{E}$$

wobei

a = Verbrauch 0,01-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Hauptversuch, in ml

b = Verbrauch 0,01-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Blindversuch, in ml

n = Normalität der Thiosulfatlösung (nach Vorschrift 0,0100-n)

E = Einwaage in g

Nach unserer Arbeitsvorschrift beträgt die Einwaage = 1,00 g;
Es wird mit genau 0,01-n Thiosulfatlösung titriert.
Es gilt somit folgende Formel:

$$\text{POZ} = 10 \cdot (a - b)$$

II. Oxydationsbereitschaft

Definition

Unter der Oxydationsbereitschaft versteht man die Peroxidzahl eines Oles nachdem es während 48 Stunden in dünner Schicht im Dunkeln bei 50 ° C in einer offenen Petrischale gelagert worden ist.

Ausführung

In eine gut gereinigte Petrischale von 9—10 cm Durchmesser (siehe Reinigung der Glasgefäße) bringt man ca. 10 ml des zu prüfenden Oles. Die Schale wird offen in einem Brutschrank bei 50 ° C während 48 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Nach 48 Stunden wird die Schale herausgenommen, durch mehrfaches Neigen der Schale mischt man das Öl gut durch. 1,00 g Öl werden abgewogen oder 1,1 ml abpipettiert und die Peroxidzahl bestimmt.

Zusammenfassung

1. Es wird auf Unstimmigkeiten bei der Bestimmung der Peroxidzahl und der Oxydationsbereitschaft von Speiseölen hingewiesen.
2. Als wichtige Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Resultate erwies sich eine ungenügende oder unzureichende Reinigung der Glaswaren. Ein unsichtbarer Film von Fett, Reinigungsmittel und dgl. auf der Oberfläche der Schalen, beschleunigt die Autoxydation und führt zu unbrauchbaren Resultaten. Ferner wird auf die Schädlichkeit von Licht und die Bedeutung der Blindwerte hingewiesen.
3. In vorschriftsgemäß mit synthetischem Netzmittel gereinigten Glaswaren und bei genauer Befolgung der Arbeitsvorschrift findet man sehr gut reproduzierbare Werte, sowohl für die Peroxidzahl als auch für die Oxydationsbereitschaft.
4. Es werden Reaktions-Zeit-Diagramme von Bebrütungsversuchen bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt. Die beträchtliche Hemmung der Autoxydation von Sonnenblumenöl durch Zusatz von Ascorbylpalmitat wurde an Modellversuchen demonstriert.

Résumé

1. Il est fait état des divergences sur la détermination de l'indice de peroxide et de la tendance à l'oxydation des huiles comestibles.
2. Une cause importante de la mauvaise reproductibilité des résultats réside dans le nettoyage insuffisant et inapproprié du verre. Une pellicule invisible laissée par la graisse

et les produits de nettoyage sur le verre accélère l'autoxydation et conduit à des résultats inutilisables. De plus, il est fait allusion aux effets défavorables de la lumière et à l'importance des essais à blanc.

3. Dans les verres nettoyés avec des produits synthétiques, en observant scrupuleusement les prescriptions de travail, on obtient de bons résultats reproductibles aussi bien en ce qui concerne l'indice de peroxyde qu'en ce qui regarde la tendance à l'oxydation.

4. Les réactions en fonction du temps des essais de chauffage à diverses températures sont notées. Le ralentissement considérable de l'autoxydation de l'huile de tournesol par addition de palmitate d'ascorbyle a été démontré par des essais.

Summary

Examination of the determination of the peroxide number in and of *Iselin's* method for investigating the oxidation of edible oils.

The cause of the poor reproducibility of the results was found to be the insufficient cleaning of the glassware used. When the cleaning is carefully done (a working procedure is given), the results are reproducible.

A favorable antioxidative action of ascorbyl palmitate on sun-flower oil has been observed.

Literatur

1. *Kaufmann H. P.*: Analyse der Fette und Fettprodukte, Band 2. 1152, Berlin, Springer-Verlag (1958).
2. *Mehlenbacher V. C.*: Oil and Soap **22**, 101 (1945), zitiert nach *Kaufmann* (1).
3. *Täufel K.* und *Vogel R.*: Ernährungsforschung **1**, 142 (1956), zitiert nach *Kaufmann* (1).
4. *Täufel K.* und *Vogel R.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel **57**, 393 (1955).
5. *Iselin E.*: Mitt. Gebiete Lebensmittel-Untersuchung Hyg. (Bern) **35**, 124 (1944).
6. *Wheeler D. H.*: Oil and Soap **9**, 89 (1932).
7. *Hadorn H.*, *Bießer K. W.* und *Suter H.*: Z. Lebensmittel-Untersuchung Forschung **104**, 317 (1956).
8. DGF-Einheitsmethoden C-VI 6a (61) Methode nach *Wheeler*, vgl. auch *Kaufmann*: Analyse der Fette und Fettprodukte, Band 2. S. 1295 (1958).
9. *Kaufmann H. P.* und *Baltes S.*: nach unveröffentlichten Versuchen zitiert nach *Kaufmann*: Analyse der Fette und Fettprodukte (1), Band I, S. 225.
10. *Hadorn H.* und *Jungkunz R.*: Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuchung Hyg. **42**, 281 (1951).