

2 Untersuchungen sind durchzuführen:

- Iodzahlbestimmung nach Kaufmann
- Bestimmung des Fettsäurenmusters mittels Gaschromatographie (GC) nach Umesterung der Fettsäuren zu Methylestern

Untersuchung einer Margarine

Die biologische Bedeutung der Fette ist durch ihren hohen ernährungsphysiologischen Wert gegeben:

1 g Fett ergibt bei der Verbrennung 38–39 KJ,
1 g Kohlenhydrat oder Protein dagegen nur 17–19 KJ.

Die wasserunlöslichen Fette stellen damit den konzentriertesten und beständigsten natürlichen Reserve- und „Brennstoff“ dar.
Etwa 80% der Weltproduktion an Fetten dienen der Ernährung.

Eine völlig fettfreie Ernährung führt infolge des Fehlens der beiden essentiellen Fettsäuren Linolsäure und Arachidonsäure zu starken Mangelerscheinungen.

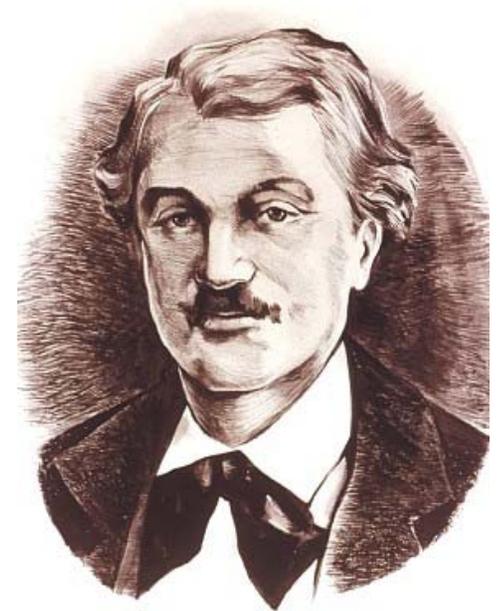
Untersuchung einer Margarine

Das Wort „Margarine“ entstand aufgrund des „perligen“ Schimmers von Margarine in Anlehnung an das Gr. Wort Margaron = Perle

1869 von dem fr. Chemiker Mège Mouriès entwickelt.

Auftrag von Napoleon III einen billigen Butterersatz zu erfinden.

Gemisch aus Rindertalg und Magermilch



(1817–1880)

Untersuchung einer Margarine

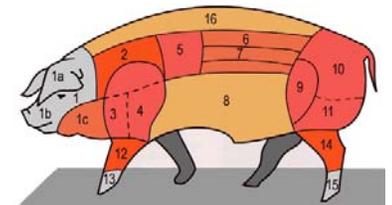
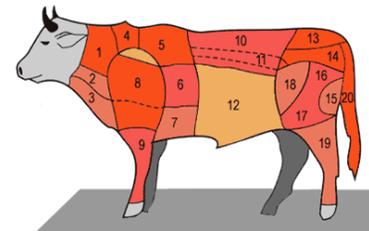
Rindertalg ist ein Schlachtfett und wird aus den fettreichen Teilen des Rindes gewonnen.

bei Zimmertemperatur sehr hart und nicht streichfähig. Beschaffenheit: porös - bröckelig
Um es zu zerkleinern wird es mit der Reibe oder einem Messer abgeschabt.
hoher Schmelzpunkt, 40 bis 45°C.

Je nachdem, wie hoch der Gehalt an Carotin im Futter der Rinder war, besitzt Rindertalg einen grauweißen bis gelben Farbton.

Margarinesorten werden hergestellt mit Oleomargarin, einem Fett mit leichtem Schmelz, aus Rindertalg.

Zusammensetzung: tierische Schlachtfette
Flomenschmalz, Liesenschmalz, Griebenschmalz (Schwein)
Gänseschmalz, Rindernierenfett, Rindertalg,
auch Hammelfett, Pferdefett und Fischöle möglich.



Untersuchung einer Margarine

Kaiser Wilhelm II. erließ 1897 das erste Margarinegesetz

Zweck: Unterscheidung von Butter

Margarine musste als abgestumpfter Kegel im Becher oder als quadratischer Würfel im Handel angeboten werden. Zudem musste die Verpackung einen deutlich sichtbaren roten Streifen und die Aufschrift „Margarine“ tragen.



(1859-1941)

„Echte“ Butter wurde teilweise mit Margarine gepanscht.

Per Gesetz: Zusatz von Kartoffelstärke zur Unterscheidung von Butter

Neue Analysemethoden machten dieses Gesetz überflüssig
(1985 trat eine entsprechende Gesetzesänderung in Kraft).

Untersuchung einer Margarine

VO (EU) Nr. 2991/94 v. 5. 12.1994 mit Normen für Streichfette

Margarine ist nach

§ 2 Des Milch- und Magarinegesetzes und der EU-Verordnung mit Normen für Streichfette:

1. Plastische Emulsion vom Typ Wasser in Öl (W/O) aus pflanzlichen oder tierischen Fetten mit einem Milchfettanteil von weniger als 3 %.
2. Ein dem Butterreinfett ähnliches Erzeugnis aus genusstauglichen Fettstoffen

Disperse Systeme (Dispersio = Zerteilung)

Feinstverteilung eines Stoffes in einer anderen Phase mit
Kontinuierlicher Phase = Dispersionsmittel

Dispergierter Phase (darin verteilte Phase) = Dispergens

Emulsionen, Schäume und Suspensionen

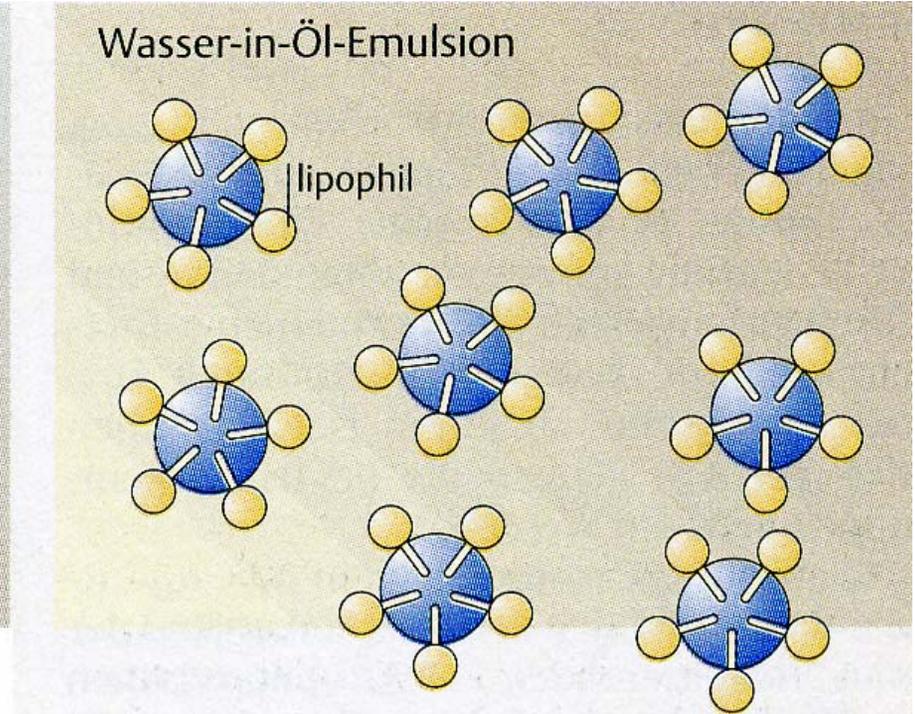
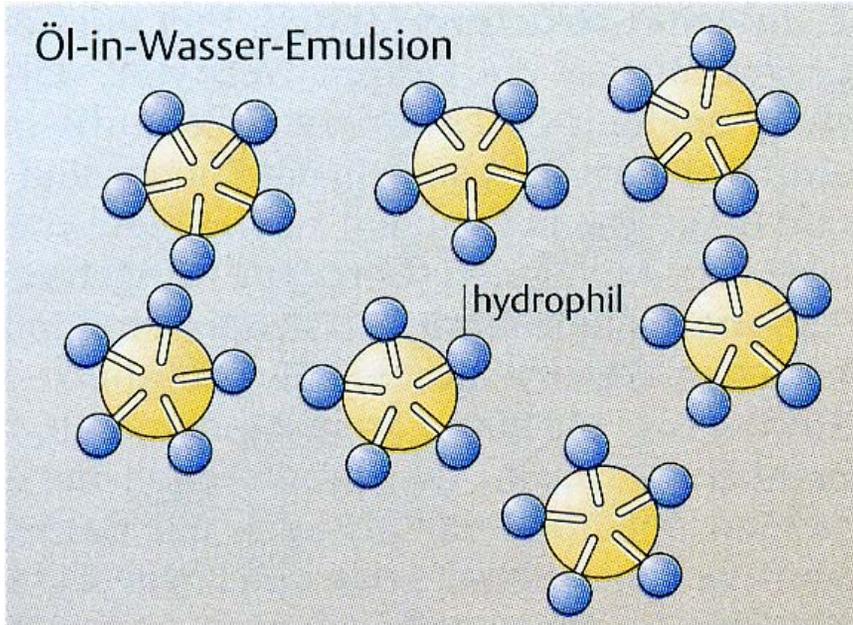
Emulsion = äußere und innere Phase Flüssigkeiten

z. B. aufgeschlagene Saucen wie Sauce hollandaise,
Mayonnaise (80 % Fett aber O/W), Salatdressing, Speiseeis und Eigelb.

Öl in Wasser (O/W) bzw. Wasser in Öl-Emulsionen (W/O)

International: Lipos in Hydros (L-H), bzw. Hydros in Lipos (H-L)

Untersuchung einer Margarine



Margarine = plastische Emulsion: Dispergenz bei Raumtemperatur flüssig



Butter = feste Emulsion: Dispergenz bei Raumtemperatur fest

Untersuchung einer Margarine

VO (EU) Nr. 2991/94 v. 5. 12.1994 mit Normen für Streichfette

Margarine:	Fettgehalt mind. 80 % max. 90 %
Dreiviertelfettmargarine:	Fettgehalt mind. 60 % max. 62 % = Margarine 60
Halbfettmargarine:	Fettgehalt mind. 39 % max. 41 % = Margarine 40
Streichfett:	Fettgehalt weniger als 39 %, > 41 < 60 %, > 62 < 80 %
Zusatz fettreduziert:	Fettgehalt > 41 % bis 62 %
Zusatz "fettarm", "light", "leicht"	max. 41 %

Zu den Inhaltsstoffen:

tierische Speisefette und -öle

z. B. Rindertalg, Schweineschmalz, Gänseschmalz, Hammelfett, Pferdefett, Fischöl - Die Speisefette- und -öle können raffiniert und gehärtet sein.

Milchfett: früher technologisch unerlässlich, heute nicht mehr notwendig.

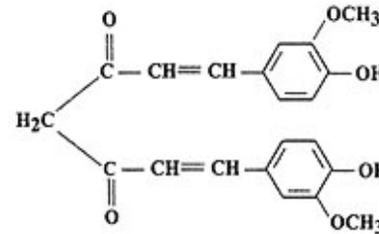
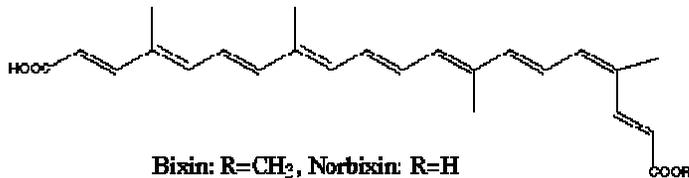
Emulgatoren: Eigelb, Lecithin sowie Mono- und Diglyceride von Speisefettsäuren, die in der ZZuV aufgeführt werden.

Außerdem Zusatz von Trinkwasser und Speisesalz.

Untersuchung einer Margarine

Zusätze (lt. Zusatzstoffzulassungsverordnung)

Farbstoffe: Kurkumin (E100), Carotine (E160), Annatto, Bixin, Norbixin (E160a)



Allgemein zugelassene Zusatzstoffe (§5 Anlage 3): z. B. Kohlendioxid (E290)
 Begrenzt zugelassene Zusatzstoffe (§5 Anlage 4a): z. B. Ascorbinsäure (E300), Citronensäure (E330), Mono- und Diglyceride, Sorbinsäure (E200), Calciumsorbat (E203), Geschmacksverstärker (Neohesperidin)

Lt. Diätverordnung für diätetische Margarinen

Calcium, Magnesium, Kalium, Eisen
 Vitamin A (< 10 mg/kg),
 Vitamin D (< 25 µg/kg) und
 Vitamin E

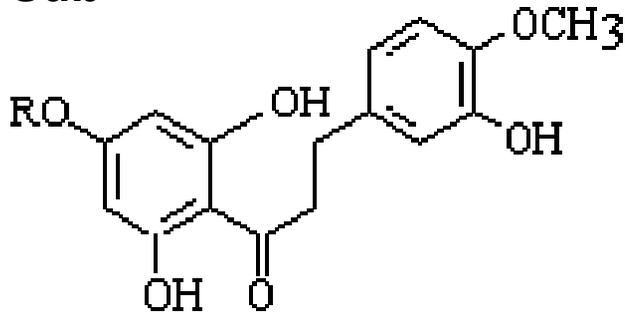
VO über vitaminisierte Lebensmittel (§ 1b) außerdem zugelassen:

Vitamin A-acetat und -palmitat (< 10 mg/kg)
 Ergocalciferol, Cholecalciferol und
 Cholecalciferolcholesterin (< 25µg/kg)

Untersuchung einer Margarine

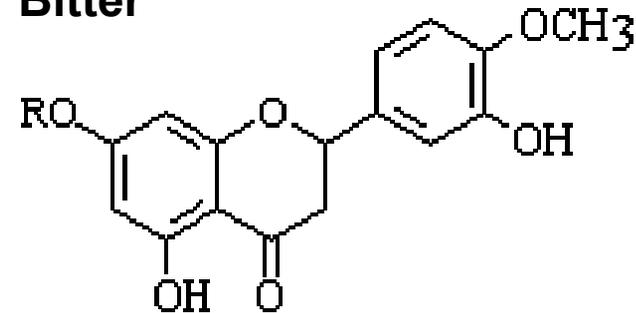
Neohesperidin Dihydrochalkon (E 959)

Süß



Neohesperidin DC
(R=Disaccharide)

Bitter



Neohesperidin
(R=Disaccharide)

Künstlicher Süßstoff und Geschmacksverstärker (E 959); 600 x Zucker

Aufnahme nur in unbedeutenden Mengen + unverändert ausgeschieden

Vorkommen: in der Natur in Zitrusfrüchten (Schalen von Bitterorangen).

USA: GRAS-Status = generally recognized as safe; ADI der EU = 5 mg/kg KG
kann in Lebensmitteln enthalten sein, die auch Acesulfam (E950) enthalten

Untersuchung einer Margarine

Pflanzenmargarine

Mind. zu 98 Prozent aus pflanzlichen Fetten.

Zudem müssen mehr als 50 Prozent der Fettsäuren, der zur Herstellung verwendeten Fette, in ihrer natürlichen Form enthalten sein. Der Anteil der essentiellen Linolsäure muss mindestens 15 Prozent betragen

Pflanzenmargarine aus einer Pflanzenart:

Der Fettanteil dieser Margarinesorte besteht zu mindestens 97 Prozent aus einer einzigen Pflanzenart.

Die Margarine kann entsprechend der verwendeten Fettsorte bezeichnet werden. Beispielsweise: Margarine aus reinem Sonnenblumenöl.

Pflanzenmargarine, linolsäurereich:

Mindestens 30 Prozent muss der Anteil an Linolsäure betragen.

Untersuchung einer Margarine

Fettkennzahlen

Verseifungszahl (VZ):

Angabe der Menge Kaliumhydroxid (KOH) in mg, die zur völligen Verseifung von 1 g Fett sowie zur Neutralisation gegebenenfalls vorliegender freier Säuren erforderlich ist.

Säure-Zahl (SZ):

Angabe der Menge Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien, unveresterten Fettsäuren erforderlich ist (direkte Titration ohne vorherige Verseifung). Die SZ ist ein Maß für den in Fetten und Fettsäuren auftretenden Gehalt an freien Säuren (freie Fett- und Mineralsäuren).

Ester-Zahl (EZ):

Angabe der Menge Kaliumhydroxid in mg, die zur Verseifung der Neutralester in 1 g Fett erforderlich ist. Berechnet sich aus der Differenz von Verseifungs- minus Säurezahl.

Untersuchung einer Margarine

Hydroxyl-Zahl, Acetyl-Zahl (OHZ):

Angabe der Menge an Kaliumhydroxid in mg, die der bei der Acetylierung von 1 g Fett verbrauchten Menge Essigsäure entspricht.

Peroxid-Zahl (POZ):

Angabe der in 1 kg Fett enthaltenen mÄq aktiven Sauerstoffs, die in einem Gemisch aus Chloroform und Eisessig aus Kaliumiodid elementares Iod freisetzen.

Nach Wheeler wird dabei in der Kälte, nach Sully in siedendem Lösungsmittel gearbeitet.

Reichert-Meißl-Zahl (RMZ):

Angabe der Menge an 0,1 n NaOH in ml, die zur Neutralisation der aus 5 g Fett abdestillierten flüchtigen Fettsäuren erforderlich ist; liegt in der Regel unter 1.

Iod-Zahl nach Kaufmann (IZ) (Praktikumsversuch):

Angabe der Menge an elementarem Iod, die von 1 g Fett unter Aufspaltung der Doppelbindungen addiert werden.

Wird heute jedoch in der Regel mit Brom durchgeführt und dient als Maß für die Ungesättigtheit eines Fettes.

Untersuchung einer Margarine

Addition:

Die Addition ist ein Reaktionstyp der organischen Chemie, der speziell die Reaktivität von ungesättigten Verbindungen wie Alkenen und Alkinen bestimmt.

Bei den Reaktionen unterscheidet man zwischen elektrophiler, nucleophiler und radikalischer Addition.

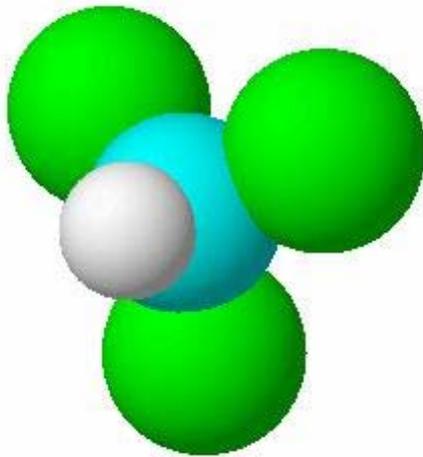
Beispiele:

- Elektrophile Addition: Addition von Halogenwasserstoffen an Alkene
- Nucleophile Addition: Addition von Carbanionen an ungesättigte Carbonyl-Verbindungen
- Radikalische Addition: Dimerisation von Halogenalkanen

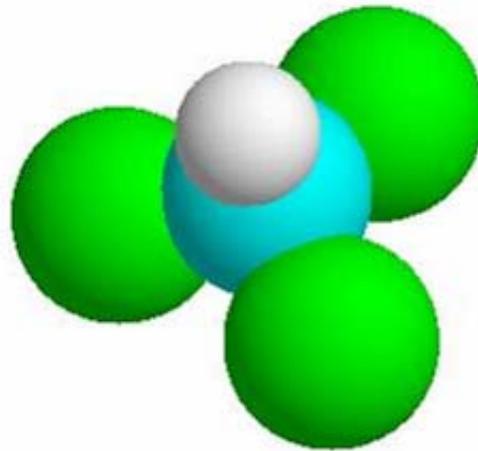
Untersuchung einer Margarine

Iod-Zahl nach Kaufmann (IZ) (Praktikumsversuch):

Trichlormethan



Chloroform CHCl_3



0,2 -0,3 g Fett werden in ca. 10 ml
Chloroform vollständig gelöst

Untersuchung einer Margarine

Bromlösung nach Kaufmann:

5,2 mL Brom zu 1 L NaBr gesättigte Methanol

Br: Atomgewicht: 80 \Rightarrow 1 Mol $\text{Br}_2 \cong 160$ g Brom

Dichte bei 20°C: 3,14 g/cm³

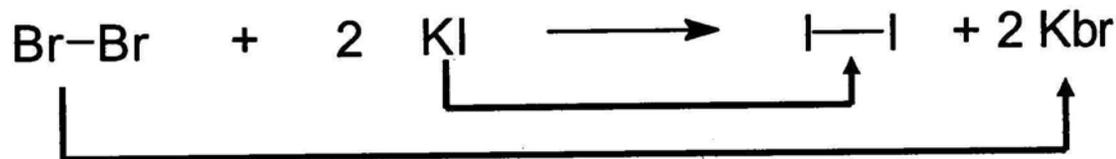
\Rightarrow 5,2 mL Brom ≈ 16 g $\cong 0,1$ Mol

Mol: Atom- bzw. Molekulargewicht eines Elements bzw. einer Verbindung in Gramm

1 Mol: $6,023 \times 10^{23}$ Atome bzw. Moleküle (Avogadro-Zahl)

Molarität: Angabe zur Konzentration von Lösungen in Mol/L. Eine 1 molare (1m) Lösung enthält 1 Mol des Stoffs pro Liter.

\Rightarrow Kaufmann'sche Bromlösung ca. 0,1 Mol/Liter $\cong 0,1$ molar



Br_2 : Oxidationsmittel wird reduziert

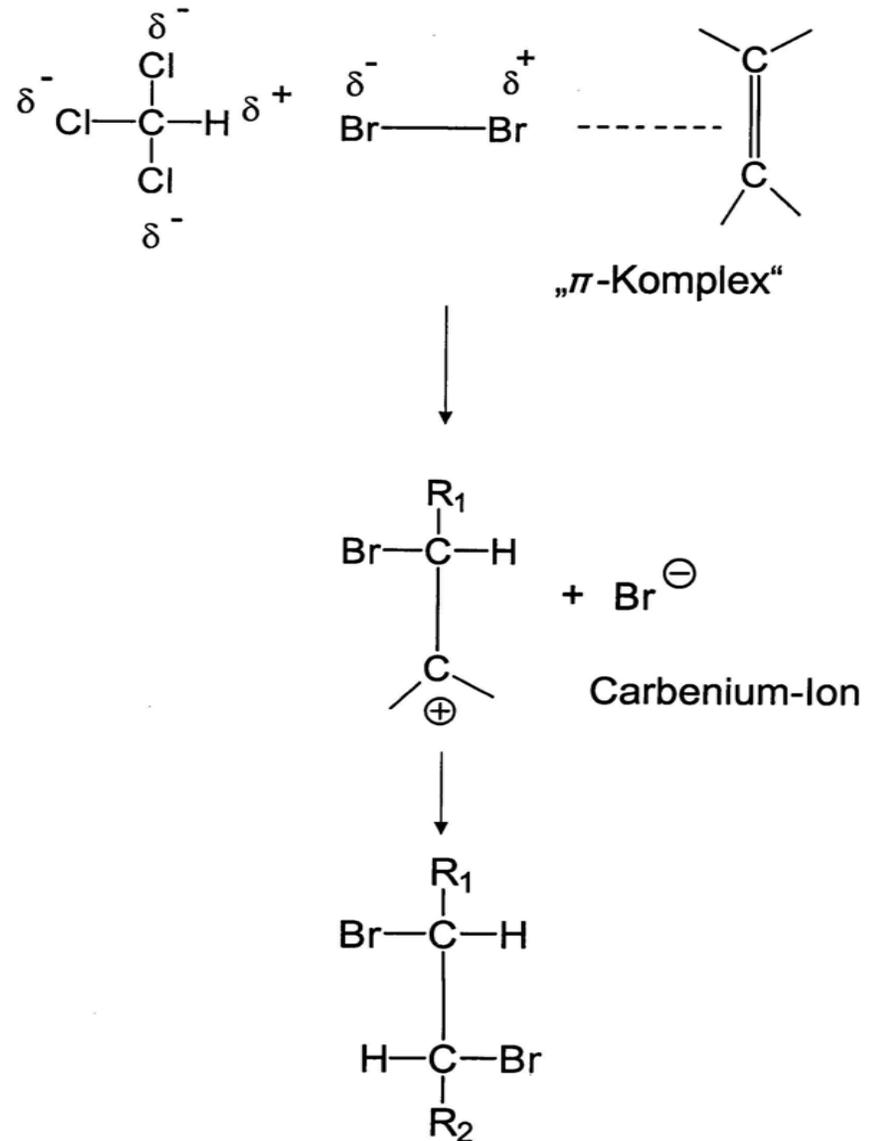
KI: Reduktionsmittel wird oxidiert

Untersuchung einer Margarine

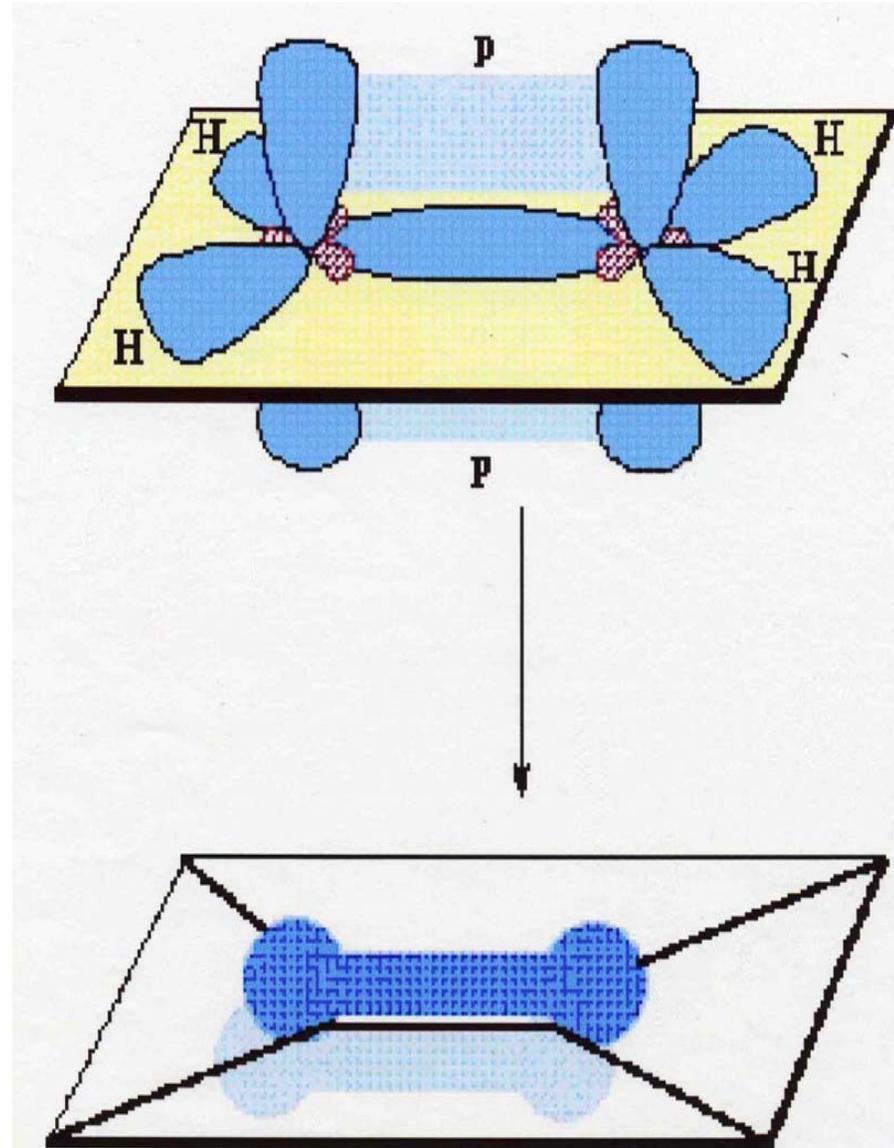
Carbenium-Ion

Bezeichnung für Kohlenstoff-Kationen (Carbokationen) mit dreibindigem Kohlenstoff.

Meist reaktive Zwischenstufen, es gibt aber auch stabile Carbenium-Ionen, wie z.B. das Triphenylmethyl-Kation $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{C}^+$.



Untersuchung einer Margarine

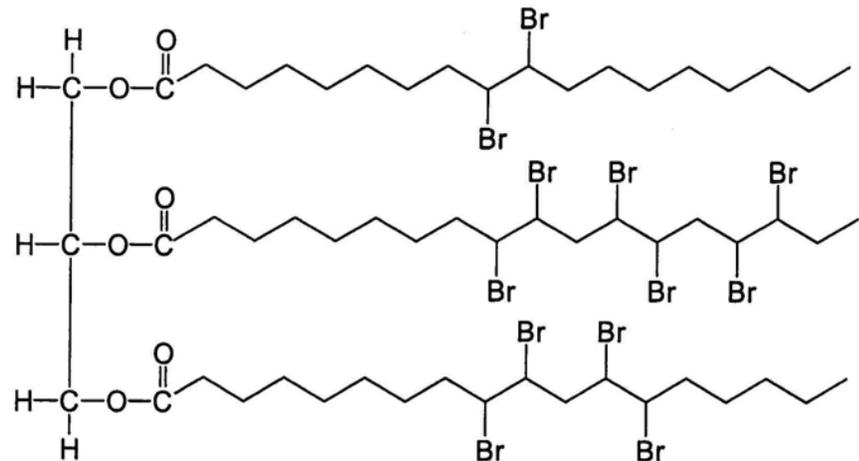
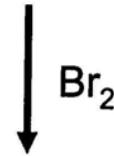
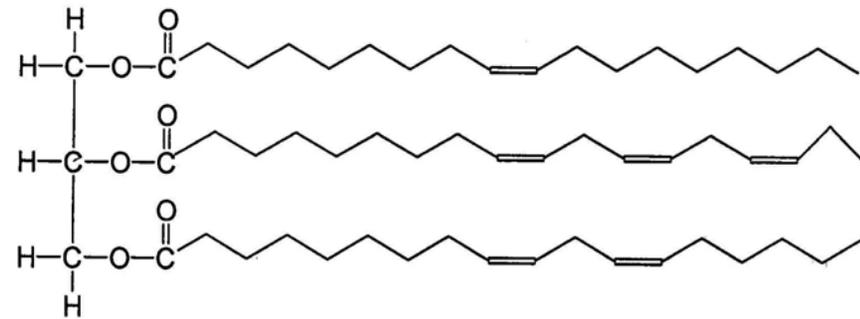


Untersuchung einer Margarine

Addition von Brom an
Doppelbindungen des Triglycerids

Bromverbrauch wird über das noch
vorhandene Brom ermittelt

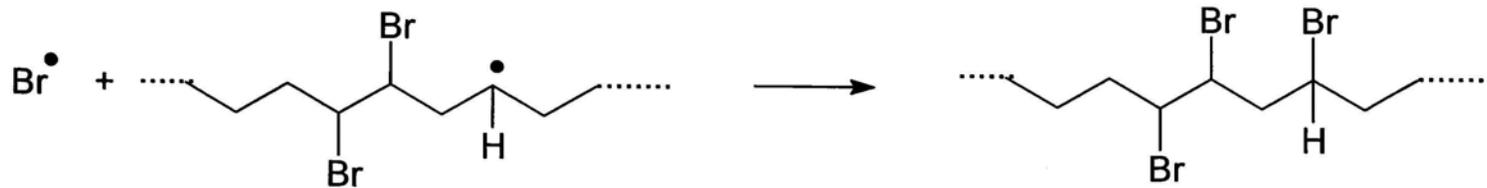
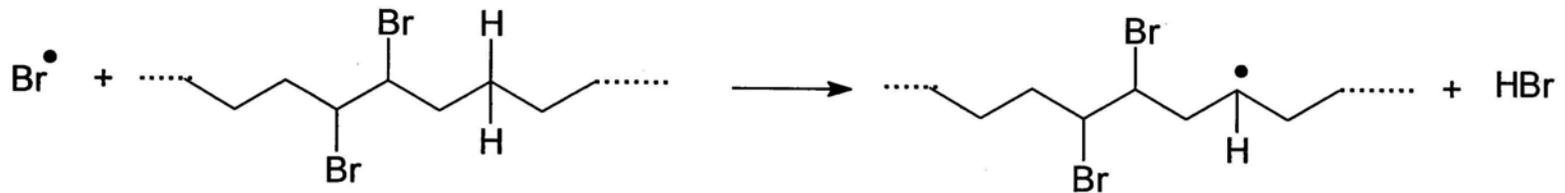
Eingesetztes Brom – vorhandenes Brom
= addierte Menge



Untersuchung einer Margarine

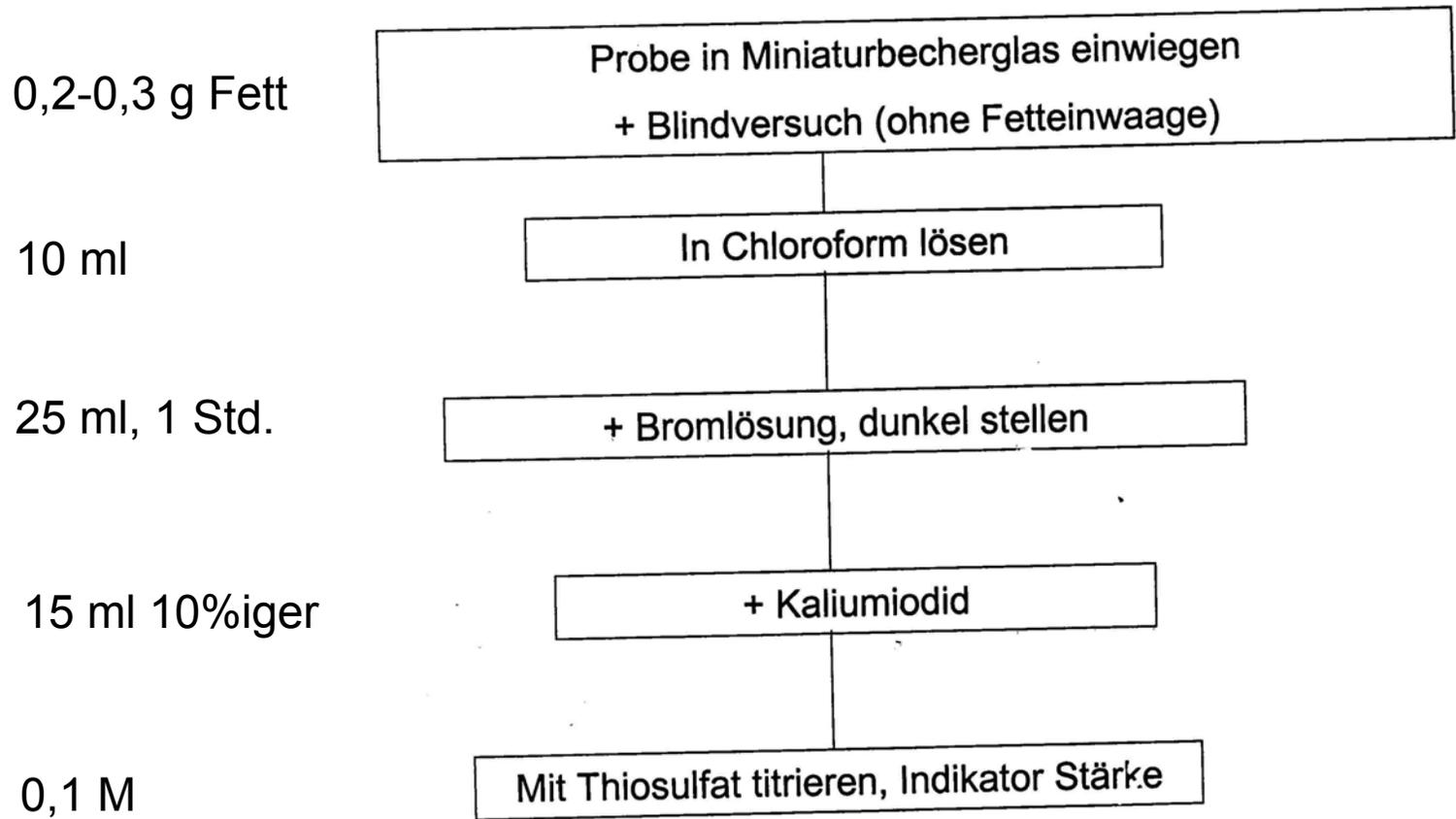
Radikalische Substitution durch Lichteinwirkung

Dunkelstellen des Untersuchungsmaterials



Untersuchung einer Margarine

Iodzahl = Menge an Halogen, berechnet als Iod in Gramm, die von 100 g Fett oder fettem Öl gebunden wird



Untersuchung einer Margarine

Unter Zugrundelegung des Verbrauchs an **X** ml Thiosulfat im Blind- wie auch im Hauptversuch sowie der Einwaage wird die Iodzahl errechnet

$$IZ = \frac{(b-a) \times 126,9 \times F \times 100}{E \times 1000 \times 10}$$

wobei

a = verbrauchte ml Thiosulfat im Hauptversuch

b = verbrauchte ml Thiosulfat im Blindversuch

E = Einwaage an Fett in g

F = Faktor der 0,1 M Thiosulfatlösung

Untersuchung einer Margarine

Bestimmung des Fettsäurenusters mittels Gaschromatographie (GC)
nach Umesterung der Fettsäuren zu Methylestern

Margarineprobe wird in tert. –Buthylmethylether gelöst und in Gegenwart eines basischen Katalysators (Trimethylsulfoniumhydroxid) umgeestert.

Die resultierenden Fettsäuremethylester werden dann
gaschromatographisch analysiert

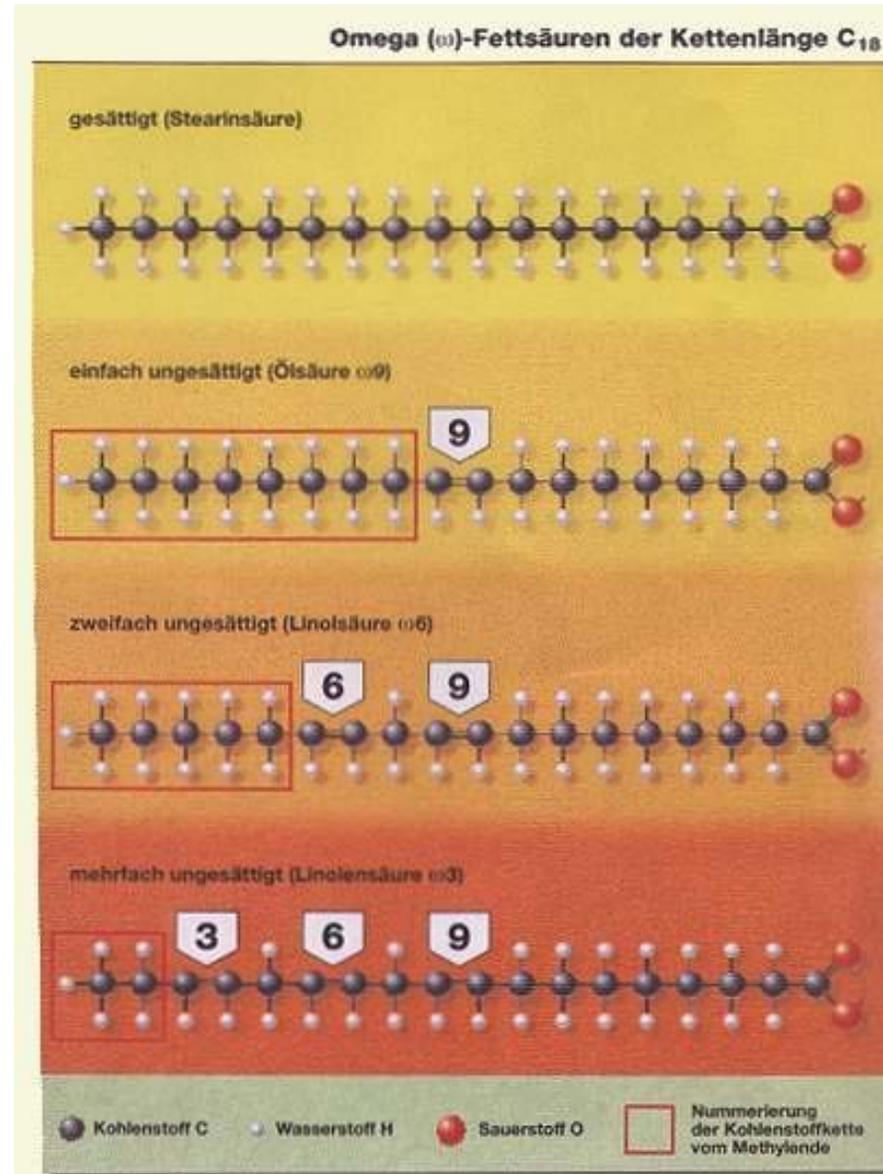
Untersuchung einer Margarine

Stearinsäure

Ölsäure

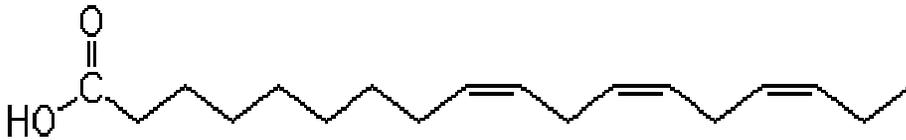
Linolsäure

Linolensäure



Untersuchung einer Margarine

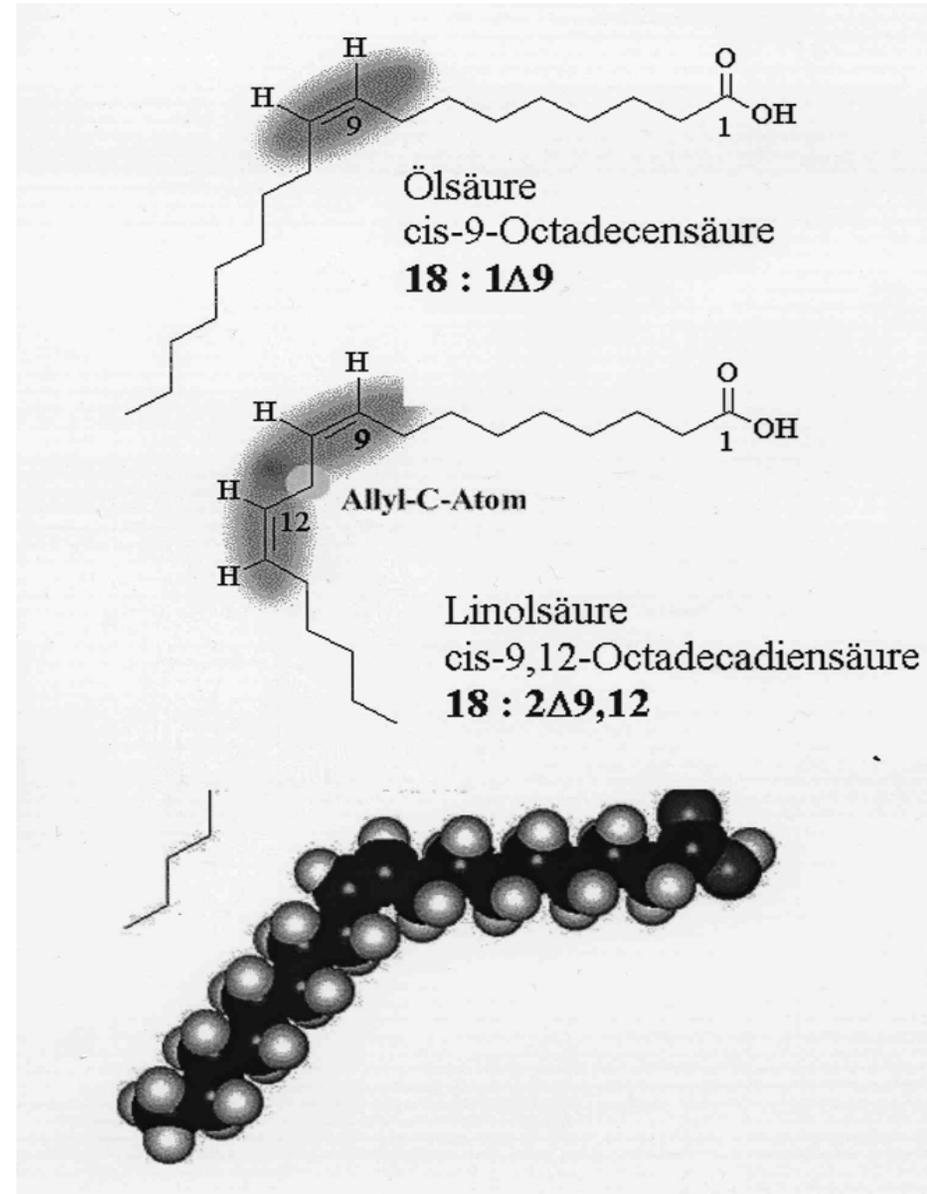
Zuordnung der Fettsäuren ergibt sich meist aus Vergleich mit Beispiel Chromatogramm



MG 278,42 g Linolensäure
Octadecatriensäure

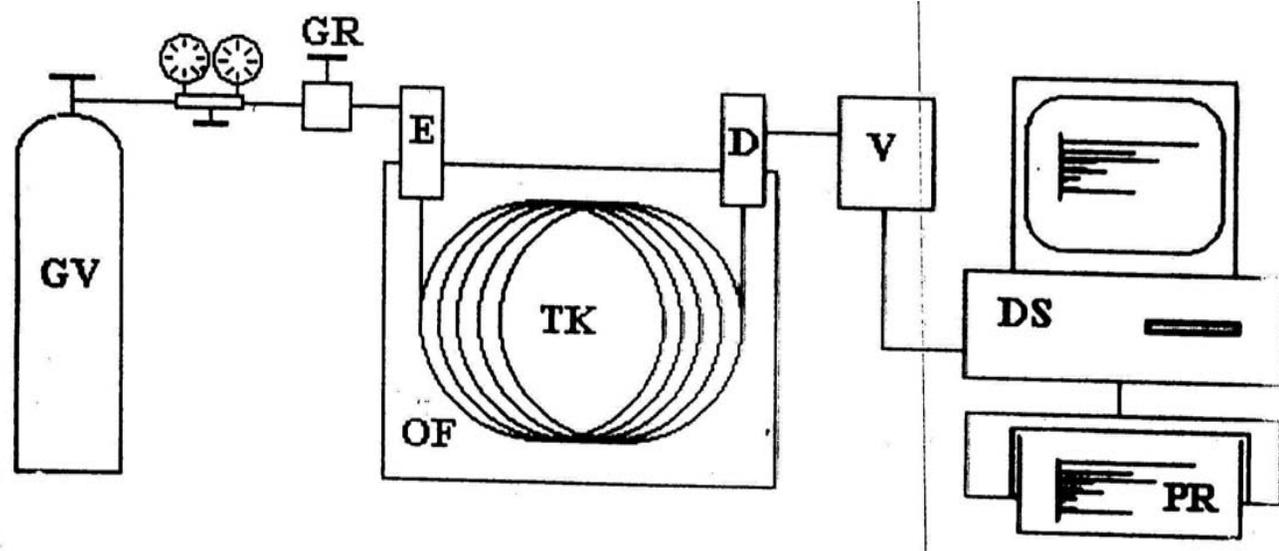
3 Mol Iod (3x 253,8 g) = 761,4 g

An 100 g 273,47 g Iod addiert



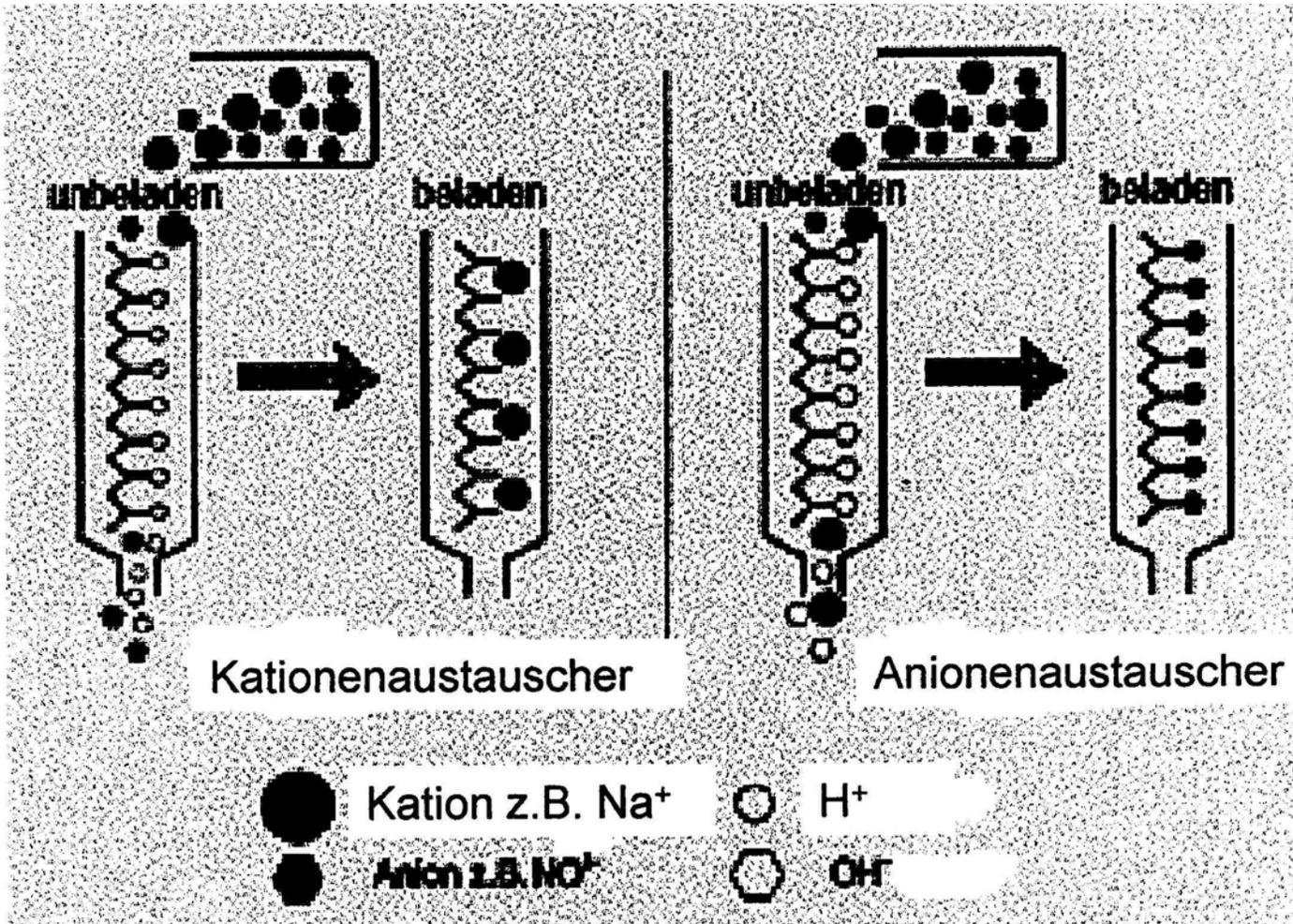
Untersuchung einer Margarine

Komponenten eines
Gaschromatographen



- GV** Gasversorgung durch Druckgasflasche
- GR** Gasregelung: Druckregler, Strömungsregler
- E** Einlaßteil: Injektor, Gasprobengeber etc.
- TK** Kapillarsäule oder gepackte Säule
- OF** Ofen
- D** Detektor
- V** Verstärker
- DS** Datensystem
- PR** Printer/Plotter

Untersuchung einer Margarine



Untersuchung einer Margarine

- ■ **Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD)**
- ⇒ ■ **Flammenionisationsdetektoren (FID)**
- ⇒ ■ **Elektroneneinfangdetektoren (ECD)**
- **Stickstoff-Phosphor-Detektoren (NPD)**
- **Flammenphotometrische Detektoren (FPD)**
- **Elektrolytische Leitfähigkeitsdetektoren (ELCD, HALLTM)**
- **Photoionisations-Detektoren (PID)**
- ⇒ ■ **Massenselektive Detektoren (MSD) GC-MS**
- **Infrarot-Detektoren (IRD)**
- **Atomemissions-Detektoren (AED)**
- **Helium-Ionisations-Detektoren (HID)**
- **Redox-Chemilumineszenz-Detektoren (RCD)**
- **Thermoionische Detektoren (TID)**

Untersuchung einer Margarine

