

Lagerfähigkeit von Margarine

Von Dr.-Ing. H. Schmidt

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrischhaltung, Karlsruhe

Bei dem im Jahre 1955 durchgeführten ersten Lager-versuch¹ waren die zwei Margarine-Sorten *Rama* und *Sanella* zur Prüfung der Haltbarkeit bei verschiedenen Temperaturen gelagert worden. Dabei hatte sich erwartungsgemäß ergeben, daß die bei der tiefsten Temperatur (-25°C) gelagerten Proben sich am längsten frischhalten ließen. Der Qualitätsunterschied zwischen den bei -5° und -25°C unter gleichen Bedingungen gelagerten Proben war dabei verhältnismäßig gering. Um festzustellen, ob die Gefrier-Lagertemp. von -25°C zum Erreichen einer Frischhaltezeit von etwa 6 Monaten unbedingt erforderlich ist, wurde im Jahre 1956 ein zweiter Versuch mit Lagertemperaturen von 20° , 5° , -5° und -15°C angesetzt.

Versuchsdurchführung

Es wurden wieder, wie beim Lager-versuch 1955, die beiden Margarine-Sorten *Rama* und *Sanella* eingelagert, diesmal aber ausschließlich in der Originalverpackung, wie sie 1956 üblich war, d. h. *Rama* in Aluminiumfolie, die innenseitig mit Pergamentpapier und außenseitig mit PVC-Folie kaschiert war, und *Sanella* in kaschierter Aluminiumfolie*.

Die Margarine-Proben waren am Herstellungstag je einer Charge *Rama* und *Sanella* entnommen und verpackt worden und trafen 3 Tage später im Institut ein, wo sie sofort in die vorgesehenen Räume eingelagert wurden. Die Würfel lagen lose nebeneinander, so daß die Luft ungehinderten Zutritt hatte. Lagertemperaturen, Lagerorte und die rel. Luftfeuchtigkeiten in den einzelnen Lagerräumen sind aus Tab. 1 ersichtlich.

* Für die Überlassung dieser Proben sei der *Margarine-Union AG.* und besonders Herrn Direktor *J. Schepers* von der Zweigniederlassung Mannheim an dieser Stelle verbindlich gedankt.

¹ H. Schmidt, Lagerfähigkeit von Margarine, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* 58, 821 [1956].

Tabelle 1

Versuchsplan für den Margarine-Lagerversuch 1956

Lagertemp.	20° C	5° C	- 5° C	- 15° C
Lagerort	Brut-schrank	Kühlschrank bei Zimmer-temp.	Kühlschrank im 0° C-Raum	Gefrier-lageraum
rel. Luftfeuchtigk.	60 %	65 %	60—70 %	75—85 %

Sämtliche Proben wurden am Einlagerungstag und während der beiden ersten Lagermonate innerhalb jeder Woche einmal organoleptisch bewertet. Mit zunehmender Lagerdauer fanden die Kostproben in größeren Zeitabständen statt. Bewertet wurde nach dem Karlsruher Schema mit den Noten von 10 = vorzüglich über 5 = mittelmäßig bis 0 = verdorben.

Der Wasserverlust der verpackten Margarine-Würfel wurde durch laufende Wägung von je 2 bei 20° und 5° C gelagerten *Rama*- und *Sanella*-Würfeln bestimmt und die erhaltenen Werte gemittelt.

Die Proben für die Analysen wurden, wie im ersten Lager-versuch ausführlich beschrieben, aus je 2 verschiedenen Würfeln entnommen. Von der Fett-Phase wurden SZ, JZ und POZ bestimmt, von der wässrigen Phase der pH-Wert und der Verbrauch an 0.1 n NaOH bei der Titration von 1.0 ml Serum bis zum Phenolphthalein-Umschlagspunkt. Sämtliche Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt und die erhaltenen Werte gemittelt. Alle Untersuchungen erstreckten sich über einen Zeitraum von 32 Wochen, mit Ausnahme der organoleptischen Bewertung der bei 20° C gelagerten Margarine-Proben, die nach 7 Wochen abgebrochen wurde.

Untersuchung der Margarine-Proben und Ergebnisse

Abb. 1 zeigt den Verlauf der Gewichtsverluste von *Rama*- und *Sanella*-Würfeln, die in der Originalverpackung bei 20° und 5° C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 60 % 225 Tage gelagert worden waren. Bei beiden Temperaturen verloren die *Sanella*-Würfel mehr Wasser als die *Rama*-Würfel, was mit den Ergebnissen des Lagerversuchs 1955 übereinstimmt¹, wenn man in der dortigen Abb. 2 die Werte von *Rama I* und *Sanella* zum

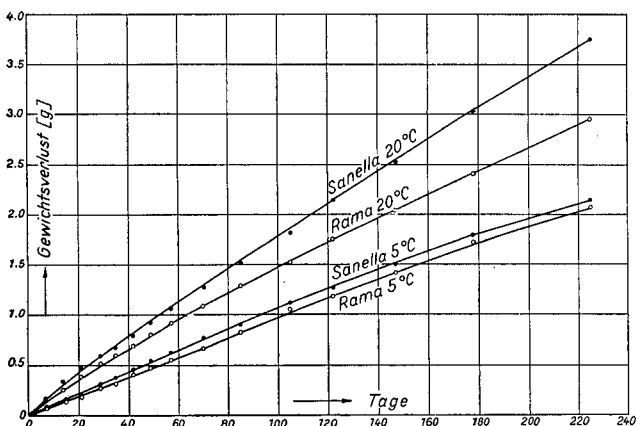


Abb. 1. Gewichts- und Wasserverlust von Margarine-Würfeln in Originalverpackung. Rel. Luftfeuchtigkeit 60 %

Vergleich heranzieht, da diese beiden Proben in den gleichen Einwickeln gelagert worden waren wie die des Lagerversuchs 1956.

Durch Zentrifugieren und Filtrieren der bei 40° C geschmolzenen Margarine-Proben wurden wässrige und Fettphase der beiden Margarine-Sorten voneinander getrennt.

Mit Hilfe einer hochohmigen Glaselektrode wurde der pH-Wert der wässrigen Phase während der Lagerung laufend verfolgt. Alle gemessenen Werte der *Rama*-Sera lagen zwischen pH 5.0 und 5.3, die der *Sanella*-Sera zwischen pH 5.3 und 5.6 (Abb. 2a). Die Serum-pH-Werte der bei 20° C gelagerten Margarine-Proben beider Sorten durchliefen 5 bis 6 Wochen nach der Einlagerung ein flaches Minimum, nach etwa 10 Wochen ein flaches Maximum und sanken darauf bis zum Ende der Lagerung langsam ab. Die Sera der bei tieferen Temperaturen gelagerten Proben zeigten einen ähnlichen Verlauf ihrer pH-Werte.

Die zur Neutralisation von 1 ml Margarine-Serum erforderliche Menge 0.1 n NaOH lag während des gesamten Lagerversuchs bei allen *Rama*-Proben zwischen 0.18 und 0.26 ml, bei allen *Sanella*-Proben zwischen 0.13 und 0.18 ml. Drückt man die bis zum Phenolphthalein-Umschlagspunkt benötigte Laugen-Menge in mg KOH/ml Serum aus, so erhält man eine der SZ des Fettes vergleichbare „Säurezahl des Serums“ unter der vereinfachenden Annahme, daß 1 ml = 1 g Serum ist. Diese errechneten Serum-Säurezahlen lagen bei *Rama* zwischen 1.01 und 1.46, bei *Sanella* zwischen 0.82 und 1.01 (Abb. 2b). Die „Säurezahlen des Serums“ stiegen zunächst bei *Rama* und *Sanella* bei allen Lagertemperaturen an, durchliefen bei *Sanella* nach etwa 6 Wochen ein flaches Maximum, nach etwa 10 Wochen ein flaches Minimum und stiegen danach wieder langsam an. Bei *Rama* war dieselbe Tendenz erkennbar, doch streuten die Werte stärker als bei den *Sanella*-Proben.

Beim Vergleich der Serum-pH-Werte und der „Serum-Säurezahlen“ ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen beiden Werten erkennbar. Während der ersten 6 Lagerwochen werden offenbar wasserlösliche Säuren gebildet, d. h. die Säure-Konzentration steigt deutlich an und infolgedessen sinken die pH-Werte ab. Dieser Vorgang wird durch die Lagertemperatur wenig beeinflusst. Darauf erfolgt bis etwa zur 10. Lagerwoche eine Abnahme der wasserlöslichen Säuren und damit ein geringer Anstieg der pH-Werte. Nach der 10. Lagerwoche steigt die Konzentration der Säuren wieder langsam an bei gleichzeitigem Absinken der pH-Werte.

Aus den Abb. 3 a, b sind die SZZ des Fettes der *Rama*- und *Sanella*-Proben während der Lagerung ersichtlich. Alle SZZ des *Rama*-Fettes lagen während der ersten 7 Wochen zwischen 0.67 und 0.85. Danach stiegen nur die SZZ des Fettes der bei 20° C gelagerten *Rama*-Proben annähernd linear bis auf etwa 1.1 an, während alle übrigen den Wert 0.81 nicht überschritten. Die SZZ des *Sanella*-Fettes zeigten die gleiche Tendenz. Das Fett der bei 20° C gelagerten *Sanella*-Würfel erreichte gegen Ende des Versuchs die SZ 1.0; alle übrigen Werte lagen zwischen 0.54 und 0.70. Wie beim Lagerversuch 1955 zeigten auch diesmal die SZZ des Fettes beider Margarine-Sorten während der Lagerung eine gewisse Konstanz. Nur die des Fettes der 20° C-Proben waren geringfügig angestiegen. Dieser Anstieg wurde aber erst deutlich, nachdem die Margarine bereits verdorben war.

Die JZZ des Margarine-Fettes wurden nach Kaufmann² und Wijs² bestimmt und lagen für beide Mar-

² Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, hrsggb. von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft eV., Münster (Westf.), Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1956.

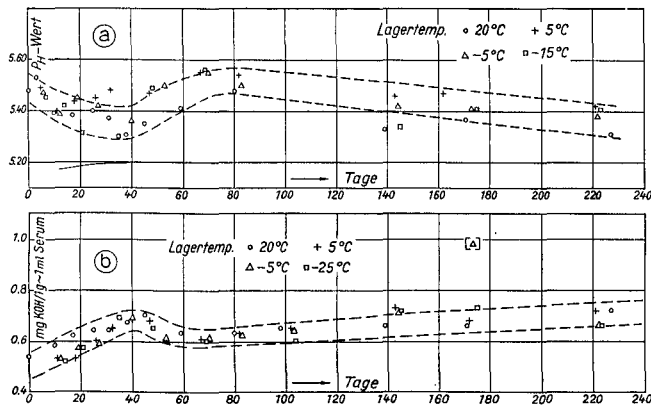


Abb. 2. a) pH-Werte von *Sanella*-Serum, b) „Serum-Säurezahlen“ von *Sanella*

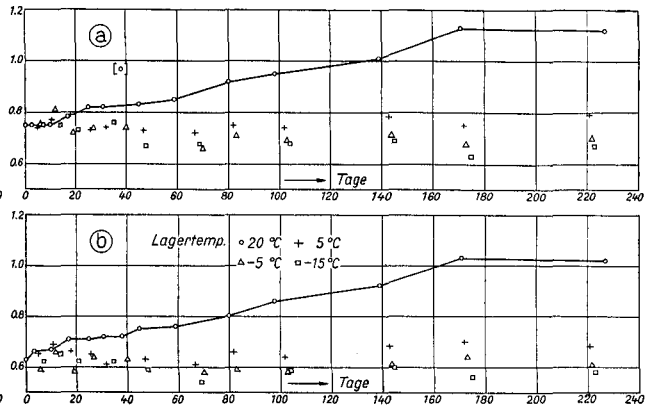


Abb. 3. a) Säurezahlen von *Rama*-Fett, b) von *Sanella*-Fett

garine-Sorten bei 50 bis 51. Sie sanken während der Lagerung um 1.5 bis 2 JZZ ab.

Die POZZ des isolierten Margarine-Fettes wurden nach einer modifizierten *Sully*-Methode^{3,4} bestimmt. Abb. 4 zeigt die POZ des Margarine-Fettes der *Rama*- und *Sanella*-Proben, die bei 20° C gelagert worden waren, ausgedrückt in mVal/kg Fett. Im Gegensatz zum Lagerversuch 1955 wurden während der ersten Lagertage keine Peroxyde gefunden. Sie traten erstmals nach etwa 14 Tagen auf. Dieses spätere Auffinden von Peroxyden im 2. Lagerversuch dürfte auf die Anwendung der modifizierten *Sully*-Methode zurückzuführen sein, da bei dieser der Luftsauerstoff noch weniger auf das Reaktionsgemisch einwirken kann als bei der Original-*Sully*-Methode. In Übereinstimmung mit dem vorjährigen Lagerversuch stiegen die POZZ des *Rama*-Fettes schneller an als die des *Sanella*-Fettes. Auffallend ist der nahezu lineare Anstieg dieser Werte nach einer gewissen Induktionsperiode. Diese Linearität im Anstieg der POZ-Werte könnte durch die mit konstanter Geschwindigkeit erfolgende

Diffusion des Luftsauerstoffs durch die Einwickler und durch die äußeren Margarine-Schichten in das Innere der Würfel erklärt werden.

Um die Aussage über den geradlinigen Anstieg der POZZ beim *Rama*-Fett (20° C) zu erhärten, sind in Tab. 2 neben den Mittelwerten die POZZ der gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen aufgeführt.

Alle POZZ der bei Temperaturen unter 20° C gelagerten *Rama*- und *Sanella*-Proben lagen während des gesamten Lagerversuchs unter 1.0.

Die Ausgangsbewertung des Geschmacks der beiden Margarine-Sorten *Rama* und *Sanella* hatte in der Herstellerfirma die Note 9 = sehr gut ergeben, in der Bundesforschungsanstalt 3 Tage danach bei der Einlagerung die Note 8 = gut. Bemerkenswert ist, daß der Geschmack der bei 20° C gelagerten *Rama*- und *Sanella*-Proben 3 Tage nach Beginn der Lagerung, was gleichbedeutend ist mit dem 6. Tage nach der Margarine-Herstellung, im Institut mit der Note 9 bewertet wurde, also um eine Note besser als der Geschmack bei der Ausgangsprobe. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß zur vollen Entfaltung des Geschmacks und Aromas von Margarine bei Zimmertemperatur ein Zeitraum von etwa einer Woche erforderlich ist.

Abb. 5a und b zeigen den Verlauf der Geschmacksbewertung von *Rama*- und *Sanella*-Proben, die bei 20° und 5° C und einer mittleren rel. Luftfeuchte von 60% in der Originalpackung gelagert worden waren. Die Geschmacksnoten sind Mittelwerte von jeweils 4 bis 6 Einzelbewertungen. Um die Grenze zwischen noch genußtauglicher und nicht mehr genießbarer Margarine festzulegen, wurde die Lagerdauer an dem Punkt der Kurve abgelesen, an dem diese die Geschmacksnote 5 unterschritt. Zur organoleptischen Bewertung der Margarine-Proben ist zu bemerken, daß die Mittelwerte der Geschmacksnoten bei *Rama* stärker streuten als bei *Sanella*.

Bei einer Lagertemp. von 20° C traten in guter Übereinstimmung mit dem vorjährigen Lagerversuch erhebliche geschmackliche Mängel bei *Rama* und *Sanella* erst etwa 3 bis 4 Wochen nach Beginn der Einlagerung auf. Dagegen konnten die 5° C-Proben beider Margarine-Sorten im Mittel knapp 3 Monate lang gelagert werden, ehe der Geschmack auf die Note 5 oder darunter abgesunken war, d. h. etwa doppelt so lange wie beim vor-

Tabelle 2

POZZ des *Rama*-Fettes der bei 20° C gelagerten Proben

Lagerversuch 1956			Parallel-Lagerversuch 1956 mit anderer Margarine-Charge				
Lager-tage	Bestimmung 1	Bestimmung 2	Mittelwert	Lager-tage	Bestimmung 1	Bestimmung 2	Mittelwert
17	0.29	0.27	0.28				
25	0.39	0.37	0.38	24	0.39	0.41	0.40
31	0.50	0.51	0.51	38	0.46	0.47	0.47
38	0.74	0.79	0.77	59	1.17	1.31	1.24
45	1.13	1.16	1.15	71	1.94	1.97	1.96
59	1.84	1.80	1.82	112	4.19	4.18	4.19
80	3.38	3.45	3.42	192	8.90	8.80	8.85
98	4.74	4.74	4.74				
138	7.94	7.95	7.95				
171	12.64	12.24	12.44				
227	13.78	13.72	13.75				

³ D. B. Sully, A modified iodometric determination of organic peroxides, *Analyst* **79**, 86 [1954].

⁴ H. Schmidt, Modifizierte Methode nach Sully zur jodometrischen Bestimmung von Peroxydzahlen, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* **59**, 837 [1957].

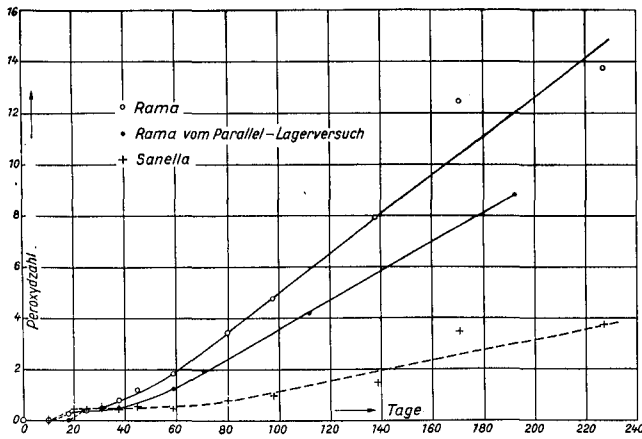


Abb. 4. Peroxydzahlen (in mVal O₂/kg Fett) von Margarine-Fett Lagertemp. 20° C

jährigen Lagerversuch. Dieser Unterschied in der Lagerfähigkeit dürfte z. T. auf den Fremdgeschmack zurückzuführen sein, den die 5° C-Proben des vorjährigen Lagerversuches während der ersten Tage angenommen hatten¹.

Die Haltbarkeit von Margarine ist selbstverständlich in starkem Maße von der Fett-Zusammensetzung abhängig. Die JZZ des Fettes der Proben vom Lagerversuch 1956 lagen um 4 bis 5 Einheiten tiefer als die des Lagerversuches 1955, d. h. das Fett der Proben von 1956 enthielt mehr gesättigte Fettsäuren und war damit schwerer oxydabel als das der Proben von 1955. Diese Tatsache dürfte mit ein Grund dafür sein, daß die POZZ des Rama- und Sanella-Fettes vom Lagerversuch 1956 bei 20° C und beim gleichen Einwickler deutlich tiefer lagen als die der Fette vom Lagerversuch 1955. Man wird wohl nicht fehlgehen in der Annahme, daß auch die bessere Lagerfähigkeit der +5° C-Proben von 1956 bis zu einem gewissen Grade auf dem geringeren Gehalt des betreffenden Fettes an ungesättigten Fettsäuren beruhte.

Die bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts gelagerten Proben zeigten nach anfänglich relativ schnellem Qualitätsabfall auf die Geschmacksnoten 7 und 6 anschließend einen ausgesprochen langsamen Abfall auf die Note 5 oder darunter. Außerdem ist die Streuung der Geschmacksnoten bei den tiefen Lagertemperaturen in der Nähe der Note 5 relativ groß. Aus diesen Gründen ist das Festlegen des Kurvenverlaufs mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die sich naturgemäß auf die Aussagen über die Lagerfähigkeit der Margarine-Proben bei Gefriertemperaturen überträgt.

Der 2. Lagerversuch ergab, daß die Rama-Proben bei einer Lagertemp. von -5° C nach etwa 5 Monaten, bei -15° C nach etwa 6 Monaten geschmackliche Mängel aufzuweisen begannen. Die bei -5° C gelagerten Sanella-Proben begannen nach 3 bis 4 Monaten, die bei -15° C nach 4 bis 5 Monaten einen schlechten Geschmack zu entwickeln.

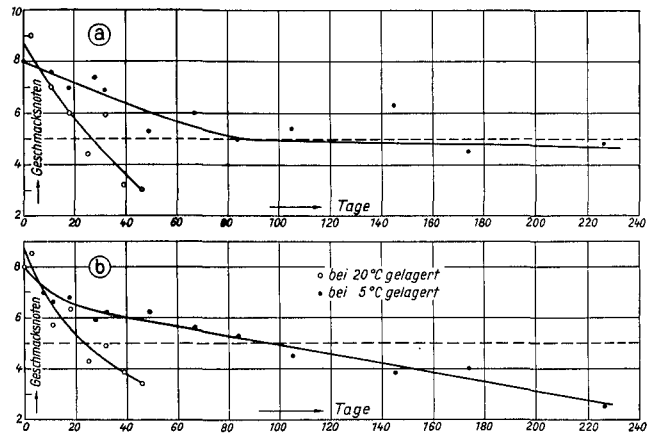


Abb. 5. a) Geschmacksnoten von Rama-Proben, b) von Sanella-Proben

Zusammenfassung der Ergebnisse der Lagerversuche von 1955/56

Auf Grund der Margarine-Lagerversuche von 1955 und 1956 läßt sich über die Lagerfähigkeit der untersuchten originalverpackten Rama- und Sanella-Proben bei verschiedenen Temperaturen folgendes aussagen (Abb. 6):

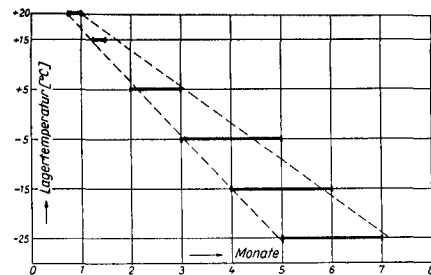


Abb. 6. Lagerfähigkeit von Rama- und Sanella-Margarine in Originalverpackung bei verschiedenen Temperaturen

Rama- und Sanella-Proben von sehr guter bis guter Ausgangsqualität, die bei 20° C gelagert worden waren, begannen nach 3 bis 4 Wochen geschmackliche Mängel aufzuweisen.

Die Haltbarkeit der bei 15° C gelagerten Margarine-Proben betrug etwa 5 bis 6 Wochen.

Beim Lagerversuch 1956 begannen die bei 5° C gelagerten Proben nach 3 Monaten einen schlechten Geschmack zu entwickeln, beim Lagerversuch 1955 bereits nach 5 Wochen. Aus den angeführten Gründen ist jedoch eine maximale Lagerdauer von 5 Wochen als zu kurz anzusehen, und es dürfte gerechtfertigt sein, für die Lagerfähigkeit bei 5° C einen Zeitraum von 2 bis 3 Monaten anzunehmen.

Bei -5° C ließen sich die Proben 3 bis 5 Monate, bei -15° C 4 bis 6 Monate und bei -25° C etwa 5 bis 7 Monate lang frischhalten.