

Lagerfähigkeit von Margarine

Von Dr. H. Schmidt

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

Die Frage der bei verschiedenen Temperaturen erzielbaren Lagerfähigkeit wurde an zwei typischen Margarine-Sorten geprüft. Durch Verwendung verschiedener Verpackungsfolien wurde gleichzeitig deren Einfluß auf die Haltbarkeit der Margarine festgestellt.

Storability of Margarine

The problem of storabilities at various temperatures was studied with two typical margarine-types. By using different packing foils the influence of these at the keeping quality of the margarine was established at the same time.

Der Margarine-Verbrauch hat in den letzten Jahren im In- und Ausland laufend zugenommen. In der Bundesrepublik wurde 1955 der Bedarf an Nahrungsfetten zu 42% durch Margarine und zu 24% durch Butter¹, der Rest durch Schlacht- und Backfette sowie durch Speiseöle gedeckt; die gesamte Margarine-Produktion betrug hierbei einschließlich Berlin etwa 640 000 t²; davon entfielen 92% auf die Spitzensorten und 8% auf die Tafelmargarine. Somit steht der Verbrauch an Margarine, und zwar speziell der der Spitzensorten, in der Bundesrepublik an erster Stelle vor allen übrigen Nahrungsfetten, woraus sich die große Bedeutung der Margarine für die Volksernährung ergibt.

Margarine ist auf Grund ihrer komplexen Zusammensetzung ein leicht verderbliches Nahrungsfett. Um die mögliche Lagerdauer der Margarine zu erhöhen, kann man sie bei herabgesetzten Temperaturen und, falls nötig, auch bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes lagern. Über den Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Lagerfähigkeit der Margarine besteht jedoch keine einheitliche Auffassung; außerdem sind entsprechende Versuche vor längerer Zeit ausgeführt worden und dürften heute wegen der inzwischen wesentlich veränderten Bestandteile und Herstellungsverfahren nicht mehr gelten. Es erschien daher zweckmäßig, die Frage nach der bei verschiedenen Temperaturen erzielbaren Lagerfähigkeit wenigstens an zwei typischen Margarine-Sorten zu prüfen.

Während früher zum Verpacken von Margarine meist Pergamentpapier benutzt wurde, verwendet man heute mehr und mehr mit Pergamentpapier kaschierte Aluminiumfolie. Die neuesten Einwickler besitzen zusätzlich eine auf die Aluminiumfolie aufgebraachte Kunststoff-Schicht, so daß diese Folien nicht nur licht-, sondern auch nahezu wasserdampf- und luftundurchlässig sind. Bei unseren Versuchen wurden die beiden Sorten in 3 verschiedene Einwickler verpackt, so daß gleichzeitig der Einfluß der Verpackungsfolie auf die Haltbarkeit der Margarine festgestellt werden konnte.

Vorliegende Ergebnisse

Wie bereits oben erwähnt, sind derartige Untersuchungen in den letzten Jahren in der Bundesrepublik anscheinend nicht durchgeführt worden. Vor längerer Zeit, zuletzt 1943, haben H. Schmalfuß u. Mitarbb.^{3, 4, 5, 6} eine Reihe von Arbeiten über das Verderben von Margarine veröffentlicht. Er lagerte die in Pergamyn verpackte Margarine 6 bzw. 13 Wochen bei +20°C und 18 Wochen bei 0°C und untersuchte

¹ F. Tillmann, Fettprobleme der Ernährungswirtschaft, Fette · Seifen · Anstrichmittel 57, 894 [1955].

² Fette · Seifen · Anstrichmittel 58, 154 [1956].

Capacidad de almacenamiento de la margarina

Se estudió el problema del almacenamiento a varias temperaturas con dos clases típicas de margarina. Al mismo tiempo se estableció la influencia de diferentes hojas de empaque sobre la cualidad de la margarina.

Possibilités d'emmagasinage de la margarine, en fonction de ses propriétés

Le problème des possibilités d'emmagasinage pour des températures différentes, a été étudié sur deux sortes typiques de margarine. Par l'emploi de différents papier d'emballage, on a établi en même temps l'influence de ceux-ci sur la possibilité de conserver la margarine.

den Einfluß verschiedener Margarine-Bestandteile, wie Magermilch, Kochsalz, Benzoesäure und Diacetyl, sowie der Zusammensetzung des Fettanteils auf die Haltbarkeit der Margarine. Schmalfuß stellte fest, daß 1. die Zugabe von Magermilch und Kochsalz zur Margarine ihre Lagerfähigkeit verringert, 2. der Butteraromastoff Diacetyl als Konservierungsmittel der Benzoesäure überlegen ist, 3. der Einfluß der Zusätze von Milch und Kochsalz auf das Verderben von Margarine größer ist als der der Fettzusammensetzung und daß 4. das Ungenießbarwerden der Margarine durch Ketone und freie Säuren verursacht wird, nicht aber durch Peroxyde, Epiphydrinaldehyd oder freie Aldehyde.

Im Jahre 1939 hat F. Kiermeier⁷ Lagerversuche mit Margarine bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen +18,5 und -16,5°C durchgeführt. Er untersuchte die Margarine nicht wie wir in der üblichen 250 g-Originalverpackung, sondern benutzte 8,5 kg-Proben, die mehrmals in festes Packpapier eingeschlagen waren; es handelte sich hierbei um eine mit Magermilch gekirnte, handelsübliche Spitzenqualität. Eine Probe enthielt Benzoesäure und Natriumbenzoat, die andere war frei von konservierenden Zusätzen. Es wurde untersucht, wie lange Margarine mit und ohne Konservierungsmittel bei +18,5°, +8,5°, 0°, -6,5° und -16,5°C frischgehalten werden kann.

Kiermeier fand: 1. Bei +8,5° bis +18,5°C kann Margarine nur 5 bis 8 Wochen frischgehalten werden, bei 0°C erhöht sich diese Zeit auf 3 bis 4 Monate. Eine Vorratshaltung auf lange Sicht, d. h. über 6 Monate, ist nur im Gefrierlager möglich.

2. Bei Temperaturen über 0°C steht der mikrobiologische Verderb durch Ketonig- und Sauerwerden im Vordergrund. Konservierungsmittel haben in diesem Temperaturbereich Berechtigung; die Auswahl dieser Mittel bedarf der weiteren Untersuchung.

3. Die analytisch ermittelten Säurezahlen können die Sinnerprüfung nur wenig stützen; der Peroxyd-Nachweis wird erst positiv, wenn der Geschmacksabfall bereits eingetreten ist.

Einige Anforderungen an die Margarine

Seit 1939 hat sich die Zusammensetzung der Margarine, vor allem die der Spitzensorten, ganz erheblich ge-

³ H. Schmalfuß u. H. Schmalfuß, Über das Verderben von Margarine I. Der Einfluß von Milch und Salz. Zugleich ein Beitrag zur jodometrischen Säurezahl, Fette u. Seifen 45, 479 [1938].

⁴ Über das Verderben von Margarine II. Der Einfluß von Benzoesäure und Diacetyl, Fette u. Seifen 46, 719 [1939].

⁵ H. Schmalfuß u. H. Schmalfuß, Über das Verderben von Margarine III. Der Einfluß des Fettgemisches, Fette u. Seifen 47, 1 [1940].

⁶ H. Schmalfuß u. U. Stadie, Über das Verderben von Margarine IV. Der Einfluß der Benzoesäure, des Diacetyls und des Fettgemisches, Fette u. Seifen 50, 392 [1943].

⁷ Über die Vorratshaltung von Margarine, Fette u. Seifen 47, 400 [1940].

Tabelle 1
Versuchsplan für den Margarine-Lagerversuch 1955

Lagertemperatur	+ 20° C	+ 15° C	+ 5° C	- 5° C	- 25° C
Lagerort	Brutschrank	Kühlraum	Kühlschrank bei Zimmertemperatur	Kühlschrank im Kühlraum von 0° C	Gefrierlagerraum
rel. Luftfeuchte	40 %	80 %	60 %	75 %	70—80 %

ändert. H. P. Kaufmann^{8, 9} hat bereits 1944 darauf hingewiesen, daß bei der Margarine-Herstellung besonders auf die mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie Linol-, Linolen- und Arachidonsäure, Rücksicht genommen werden sollte. Diese lebenswichtigen oder essentiellen Fettsäuren sind in vielen pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten enthalten. Da für die Verarbeitung zu Margarine Fette mit Schmelzpunkten zwischen 28 und 35° C¹⁰ benötigt werden, müssen die flüssigen Fette aufgearbeitet und hydriert werden, wobei allerdings die essentiellen Fettsäuren verloren gehen. Wegen des zu hohen Schmelzpunktes vollständig gehärteter Fette für die Margarine-Herstellung wird die Hydrierung bei dem gewünschten Schmelzpunkt abgebrochen oder besser dem gehärteten Fett nachträglich ein physiologisch hochwertiges, niederschmelzendes Öl zugesetzt. Damit werden dem Fett mehrfach ungesättigte Fettsäuren wieder zugeführt, und gleichzeitig kann der Schmelzpunkt des Gemisches auf die gewünschte Höhe eingestellt werden. So ist es zu erklären, daß die Fette der heutigen Margarine-Spitzensorten ungesättigter sind als beispielsweise Butterfett. Während letzteres Jodzahlen zwischen 27 und 43 besitzt, liegen die Jodzahlen der von uns untersuchten Margarinefette bei 55.

Die Margarine-Werke sind auf Grund ihrer großen Fertigungskapazität in der Lage, die erforderlichen Mengen in relativ kurzer Zeit herzustellen*. Margarine ist daher für den alsbaldigen Verzehr bestimmt. Um sie für einen Zeitraum von etwa 4 Wochen gegen mikrobiellen Verderb zu schützen, setzt man ihr Konservierungsmittel, wie Benzoesäure oder Natriumbenzoat, zu.

Für den Hersteller besteht also kein zwingender Grund, zur Anpassung an den Markt lange Zeit lagerfähige Margarine zu erzeugen, sondern er lagert lieber statt des sehr komplex zusammengesetzten und daher leicht verderblichen Fertigproduktes die viel haltbareren Rohstoffe. Für die Praxis reicht es völlig aus, wenn die Margarine innerhalb eines Zeitraumes von rund 4 Wochen, in dem sie normalerweise verbraucht wird, ihre Ausgangsqualität möglichst behält. Diesem Zweck dienen nicht nur Konservierungsmittel, sondern es wird angestrebt, mit Hilfe guter Emulgatoren und verbesserter Verfahren Margarine als eine möglichst gleichmäßige Emulsion von wässriger Phase (Margarine-Serum) in Fett herzustellen. Die durchschnittliche Tröpfchengröße der von uns untersuchten Spitzensorten betrug etwa 5 µ. Diese feine Verteilung des Serums hat verschiedene Vorteile: 1. wird die Wasserlässigkeit der Margarine stark zu-

rückgedrängt, 2. wird das Spritzen der Margarine beim Braten verhütet und 3. haben Mikroben, die fast ausschließlich die wässrige Phase befallen, einen relativ kleinen Lebensraum, nämlich 1 Tröpfchen, zur Verfügung; haben sie die Nährstoffe dieses Raumes aufgebraucht, dann gehen sie zugrunde. So ist es zu erklären, daß die Zahl der Mikroben in den Margarine-Würfeln während der Lagerung oft gleich bleibt oder sogar abnimmt.

Geeignete Verpackung ist für die Frischhaltung der Margarine über einen gewissen Zeitraum sehr wesentlich. Es ist heute die Tendenz unverkennbar, möglichst alle Lebensmittel verpackt in den Handel zu bringen. Bei der Margarine bedeutet dies, z. B. gegenüber dem Verkauf aus dem Faß, eine erhebliche Vergrößerung der Fettoberfläche, die aus verschiedenen Gründen vor der Berührung mit der Atmosphäre geschützt werden muß. Erstens wird das Fett durch die Luft zu schlechschmeckenden und übelriechenden Stoffen, wie Ketonen, Aldehyden und Säuren, oxydiert, und zwar fast ausschließlich über Fetthydroperoxyde bzw. Fettperoxyde. Durch die Sauerstoff-Aufnahme wird das Fett ranzig und kann ungenießbar, ja sogar gesundheitsschädlich werden, wenn die Ranzigkeit sehr weit fortgeschritten ist. Zweitens verdampft von der Margarine-Oberfläche laufend Wasser, da die umgebende Luft meist nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Das aber führt einerseits zu unerwünschten Gewichtsverlusten der Margarine-Würfel und andererseits zu der sog. Auskantung, die ebenfalls nicht erwünscht ist. In dem Maß, wie aus der Margarine-Oberfläche Wasser verdampft, verliert diese ihr butterähnliches Aussehen und wird durchscheinend glasig. Da dieser Effekt an den exponierten Kanten besonders deutlich in Erscheinung tritt, nennt man ihn das Auskanten der Margarine.

Versuchsdurchführung

Für den Margarine-Lagerversuch wurden zwei für den deutschen Markt typische, handelsübliche Margarine-Sorten, *Rama* und *Sanella*, die in verschiedene Einwickler verpackt waren, verwendet*. Sie wurden nach der Abpackung im Werk umgehend nach Karlsruhe gebracht und in der Bundesforschungsanstalt bei 5 verschiedenen Temperaturen gelagert (vgl. Tab. 1). Die *Rama*-Würfel waren in 3 verschiedene Folien eingewickelt, während *Sanella* nur in der üblichen Art verpackt war. Auf diese Weise erhielten wir 4 verschiedene Margarine-Proben:

1. *Rama* I: In Aluminiumfolie, innenseitig mit Pergamentpapier und außenseitig mit einer PVC-Folie kaschiert (*Rama*-Folie).
2. *Rama* II: In Aluminiumfolie, innenseitig mit Pergamentpapier kaschiert (*Sanella*-Folie).
3. *Rama* III: In Pergamentpapier.
4. *Sanella*: Ausschließlich in kaschierter Aluminium-Folie (*Sanella*-Folie) verpackt.

* Der Margarine-Union AG. und insbesondere Herrn Dir. Schepers von der Zweigniederlassung Mannheim sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Untersuchungen durch Überlassung verschiedenartiger Proben gedankt.

⁸ Fettversorgung und Fettforschung, Fette u. Seifen 51, 215 [1944].

⁹ Über den Gehalt von Handelsmargarinen an essentiellen Fettsäuren, Fette · Seifen · Anstrichmittel 57, 405 [1955].

¹⁰ O. K. Palladina u. A. G. Stjashkina, Zur Frage der Aufstellung von Fettrezepturen für Margarine, Öl- und Fett-Industrie (russ.) 20, 9 [1955].

* Ein einziges Werk in der Bundesrepublik kann am Tage 400 t Margarine ausstoßen, das sind 1.6 Mill. Margarine-Würfel zu je 250 g.

Die Auswahl der Lager-Temperaturen von +20°, +15°, +5°, -5° und -25° C geschah vorwiegend nach praktischen Gesichtspunkten: +20° C ist normale Zimmertemperatur, +15° C wird oft in Lebensmittel-Geschäften angetroffen, und +5° C ist durchschnittliche Kühlschrank-Temperatur; -25° C ist eine bereits recht tiefe Gefrierlager-Temperatur.

Die angelieferte Margarine stammte aus je einer Charge *Rama* und *Sanella*, die beide am 19. 2. 55 hergestellt worden waren. Am 21. 2. traf die Margarine im Institut ein und wurde in den entsprechenden Lagerräumen untergebracht; die Würfel lagen hier lose über- bzw. nebeneinander, so daß die Luft ungehindert auf sie einwirken konnte.

Die Margarine-Proben wurden organoleptisch und mikrobiologisch** untersucht. Der Wassergehalt wurde nach der amtlichen Methode¹² ermittelt. Von der wäßrigen Phase der Margarine wurden der Gefrierpunkt und der Brechungsindex bestimmt, von der Fettphase ebenfalls der Brechungsindex, ferner Säurezahl, Jodzahl und Peroxydzahl. Die chemischen Fettkennzahlen wurden doppelt bestimmt und die erhaltenen Werte gemittelt.

Die Margarine-Proben wurden während der ersten Lagerwochen wöchentlich einmal organoleptisch bewertet, und zwar die Proben aller Lagertemperaturen und aller Einwickler bzw. Margarine-Sorten gleichzeitig an einem Tag der betreffenden Lagerwoche. Bewertet wurde nach dem Karlsruher Schema, das bekanntlich die Noten von 0 bis 10 umfaßt, wobei 0 verdorben, 5 mittelmäßig und 10 vorzüglich bedeutet. Mit zunehmender Lagerdauer fanden die organoleptischen Bewertungen in immer größeren Zeitabständen statt.

Die Untersuchungen, für die jeweils 2 Margarine-Würfel verwendet wurden, verliefen folgendermaßen: Die eine Hälfte eines 250 g-Würfels wurde zur organoleptischen Bewertung verwendet, während ein kleiner Teil der anderen Hälfte der Bestimmung des Wassergehalts diente. Wegen der Gefahr der Fremdinfection mußte zur mikrobiologischen Untersuchung ein zweiter unversehrter Würfel benutzt werden. Bei der sterilen Probenahme von der Oberfläche und aus dem Inneren des Würfels wurde auch dieser zweite Würfel halbiert und eine Hälfte davon mit dem zur Wasserbestimmung bereits benutzten, restlichen Würfelteil vereinigt. Die beiden Teile wurden im Wasserbad bei +40° C geschmolzen und Fett und wäßrige Phase durch Zentrifugieren und Filtrieren voneinander getrennt. Auf diese Weise erfolgte die Probenahme für die physikalischen und chemischen Untersuchungen aus 2 verschiedenen Würfeln, wodurch die Ergebnisse auf eine breitere Basis gestellt wurden.

Untersuchung der Margarine-Proben und Ergebnisse

Auf Grund der organoleptischen Bewertung wurde die Lagerung der Proben bei +20° und +15° C nach 5 Wochen und bei +5° C nach 13 Wochen beendet. Die Lagerdauer bei -5° C und -25° C betrug 28 Wochen.

Der Wassergehalt der Margarine-Proben wurde während der ersten 5 Lagerwochen nach der amtlichen Methode¹² bestimmt. Diese Methode lieferte bei einem Vorversuch mit jeweils 5 *Rama*- und *Sanella*-Proben gut übereinstimmende Werte, wie aus Abb. 1 hervorgeht. Die 5 Proben, die je einem *Rama*- und *Sanella*-Würfel entstammten, wurden durch kurzzeitiges, aber intensives Rühren bei Zimmertemperatur bis zur salbigen Konsi-

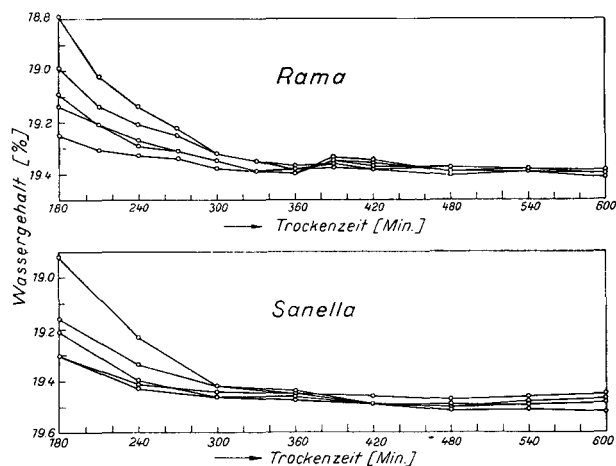


Abb. 1. Wasser-Bestimmung in Margarine nach der amtlichen Methode

stanz^{13,14} homogenisiert und mit geglühtem Seesand verrührt; das krümelige Produkt wurde dann in Nickelschalen bei 105° C im Trockenschrank erhitzt. Die Proben zeigten nach 6 Std. Trockenzeit befriedigende Übereinstimmung ihrer Wassergehalte. Die Werte der *Rama*-Proben lagen zu diesem Zeitpunkt zwischen 19.37 und 19.39%, d. h. die Fehlerbreite für die Wasserbestimmung in einem Würfel betrug 0.1% des Meßwertes. Die entsprechenden Werte der *Sanella*-Proben schwankten nach 6 Std. Trockenzeit zwischen 19.44 und 19.47%.

Waren die Ergebnisse des Vorversuches zur Bestimmung des mittleren Wassergehaltes in der Gesamtmasse des Margarine-Würfels auch ermutigend, so ist die amtliche Methode doch nicht geeignet, den Wasserverlust eingewickelter Margarine-Würfel während der Lagerung zu verfolgen. Dies lehrten die stark streuenden Ergebnisse während der ersten 5 Lagerwochen. Die Hauptursache für die Streuung bilden die Unterschiede in der Verpackung: Das bei der Lagerung verdampfende Wasser entweicht auch durch Überlappungen und sonstige Undichtigkeiten der gefalteten Einwickler, und diese sind von Würfel zu Würfel recht unterschiedlich. Man erhält daher bei geringerem Arbeitsaufwand weniger streuende Ergebnisse, wenn man den Gewichtsverlust ein und desselben verpackten Würfels während der Lagerung laufend verfolgt. Abb. 2 zeigt die Gewichtsverluste der untersuchten Margarine-Proben, die bei +15° C und 80% rel. Luftfeuchte 235 Tage lang gelagert hatten: Jeder Meßwert entspricht einem Mittel von 2 jeweils an 2 verschiedenen Würfeln durchgeführten Bestimmungen.

Aus den Kurven geht deutlich der Einfluß der verschiedenen Einwickler auf den Wasserverlust der Margarine hervor. Nach den ersten 4 Lagerwochen haben die in *Rama*-Folie verpackten *Rama*-Würfel 0.25 g an Gewicht verloren, die in kaschierter Aluminium-Folie eingewickelten *Sanella*- und *Rama*-Würfel 0.7 bzw. 1.0 g, die in Pergamentpapier verpackten *Rama*-Würfel 2.5 g. Daraus geht hervor, daß die Wasserdampf-Durchlässigkeit der Einwickler in der Reihenfolge *Rama*-Folie → *Sanella*-Folie → Pergamentpapier ansteigt, was durch die Bestimmung der Wasserdampf-Durchlässigkeit der Folien nach der Methode von *Wolodkewitsch*,

** Über die durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen ist bereits an anderer Stelle berichtet worden¹¹.

¹¹ N. Maltshewsky, Der Einfluß der Lagerungstemperatur auf die Vermehrung der Bakterien in der Margarine, Fette · Seifen · Anstrichmittel 58, 336 [1956].

¹² A. Bömer, A. Juckenack u. J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie, Band IV, Verlag Springer, Berlin 1939, S. 643.

¹³ V. Mares, Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Margarine, Fette u. Seifen 50, 148 [1943].

¹⁴ A. Schütz, Zur Wassergehaltsbestimmung in Butter, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89, 250 [1949].

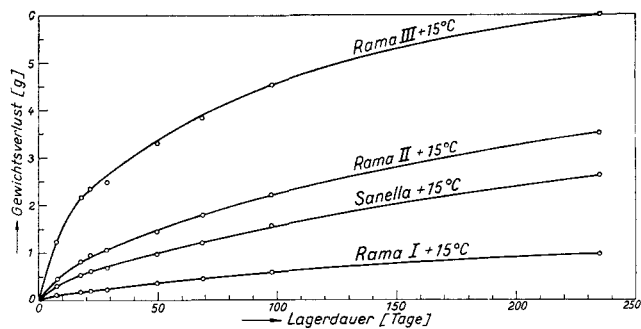


Abb. 2. Gewichtsverlust ~ Wasserverlust der in verschiedene Einwickler verpackten Margarine-Würfel, rel. Luftfeuchte = 80 %

Rama I Rama-Folie (wachskasch. Alufolie + PVC)
 Rama II Sanella-Folie (wachskasch. Alufolie)
 Rama III Pergamentpapier
 Sanella Sanella-Folie

erstmalig beschrieben bei G. Kaeß¹⁵, bestätigt wird. Die nach dieser Methode ermittelten Werte für die Wasserdampf-Durchlässigkeit bei +20° C betragen für Rama-Folie 13 mg/Tag·dm², für Sanella-Folie 23 mg/Tag·dm² und für Pergamentpapier 27 g/Tag·dm².

Während der ersten beiden Lagerwochen wurden die Gefrierpunkte der beiden Margarine-Sera bestimmt. Nach vorsichtigem Schmelzen der Margarine wurden die Sera durch Zentrifugieren vom Fett getrennt, filtriert und nochmals zentrifugiert. Rama- und Sanella-Serum waren deutlich unterschieden. Der Gefrierpunkt des Rama-Serums schwankte zwischen -0.90° und -1.01° C, der des Sanella-Serums lag zwischen -0.64° und -0.71° C.

Außerdem wurden während der ersten 4 Lagerwochen die Brechungsindices von Fett und wässriger Phase der beiden Margarine-Sorten gemessen. Die n_{D}^{20} -Werte der wässrigen Phase von Rama lagen über alle Temperaturen und Einwickler hinweg zwischen 1.3372 und 1.3390, die der wässrigen Phase von Sanella zwischen 1.3362 und 1.3371. Die Brechungsindices der Fette lagen dichter beieinander und waren bei Rama und Sanella bis zu 4 Wochen bei allen Lagertemperaturen gleich. Bei über 95% aller gemessenen Proben war der Brechungsindex $n_{D}^{40} = 1.4569$ und bei den restlichen 5% schwankte er zwischen 1.4567 und 1.4570.

Als chemische Fettkennzahlen wurden die Säurezahl und die Jodzahl vom reinen Margarinefett sowie zum Nachweis der Fettoxydation die Peroxydzahl bestimmt. Nach Schmalfuß⁵ ist die Säurezahl ein gutes Kriterium für den Nachweis des Margarine-Verderbs. Daß dies für die untersuchten Spitzensorten nicht zutrifft, geht aus Abb. 3 hervor. Die Säurezahlen wurden nach den DGF-Einheitmethoden¹⁶ bestimmt. Die Anfangssäurezahlen der beiden Margarine-Sorten lagen zwischen 0.56 und 0.74. Bei allen untersuchten Proben waren keine ausgeprägten Änderungen der Säurezahlen während der Lagerung zu erkennen. Auch war kein Einfluß der Einwickler feststellbar. Die Werte zeichneten sich eher durch eine gewisse Konstanz aus.

¹⁵ Prüfung von Verpackungen von Gefrierdauerverpackung 15, H. 21/22 [1940].

¹⁶ Deutsche Einheitmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, hrsgg. von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., Münster/Westf., Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1950.

Nach den bisherigen Veröffentlichungen^{3, 4, 7} konnten wir annehmen, daß in den ersten Lagerwochen mit kleinen Peroxydzahlen im Margarinefett zu rechnen war. Es mußte daher eine geeignete Methode gefunden werden, die schnell und mit möglichst geringem Aufwand gut reproduzierbare Werte ergab. Die Bestimmung der Peroxydzahlen erwies sich anfangs als schwierig, weil diese Zahlen leicht durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf das Reaktionsgemisch während der Bestimmung verfälscht werden. Als beste jodometrische Methode erkannten wir schließlich die nach D. B. Sully^{17, 18}, bei der das Reaktionsgemisch während der Bestimmung durch eine Schicht von Lösungsmittel-Dampf vor der Berührung mit atmosphärischem Sauer-

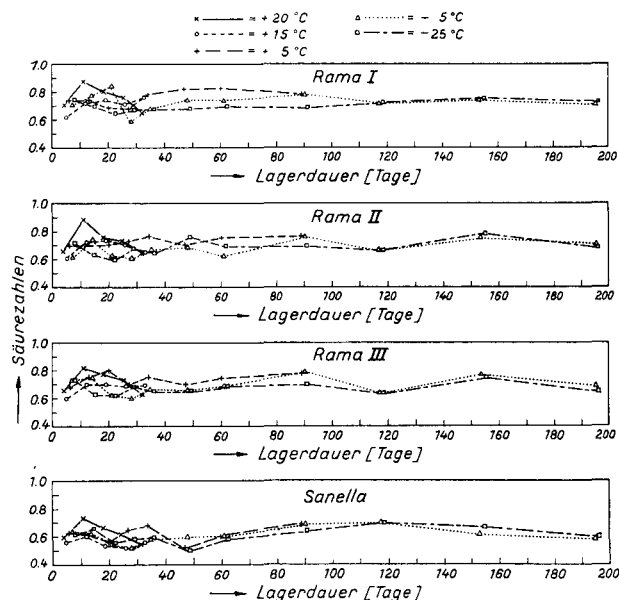


Abb. 3. Säurezahlen von Margarinefett nach Lagerung der Margarine-Würfel bei verschiedenen Temperaturen

Rama I = Rama verpackt in „Rama-Folie“ (wachskasch. Alufolie + PVC-Überzug)

Rama II = Rama verpackt in „Sanella-Folie“ (wachskasch. Alufolie)

Rama III = Rama verpackt in Pergamentpapier

Sanella verpackt in „Sanella-Folie“ (wachskasch. Alufolie)

stoff geschützt ist, alle Reagentien vor der Fetzzugabe ausreichend entlüftet werden können und bei Verwendung reiner Substanzen (Reinheitsgrad DAB 6) eine Blindprobe¹⁷ überflüssig ist. Die Abb. 4 a—d zeigen die Peroxydzahlen des Margarinefettes der verschiedenen Proben. Alle Rama-Proben lassen erkennen, daß die Peroxydzahlen auf um so höhere Werte ansteigen, je höher die Lagertemperaturen sind. Die bei +20° und +15° C gelagerten Rama-Würfel zeigten nach etwa 4 Wochen einen plötzlich einsetzenden starken Anstieg der Peroxydzahlen. Die Geschwindigkeit dieses Anstiegs nahm in der Reihenfolge der Einwickler Rama-Folie → Sanella-Folie → Pergamentpapier deutlich zu. Dieselbe Tendenz zeigten auch die Peroxydzahlen des Fettes derjenigen Würfel, die zur Bestimmung des Wasserverlusts 235 Tage lang bei +15° C gelagert und anschließend zur Peroxydzahl-Bestimmung herangezogen wurden.

¹⁷ A modified iodometric determination of organic peroxides, Analyst **79**, 86 [1954].

¹⁸ Cl. Franzke, Bemerkungen über die jodometrischen Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl in Nahrungsfetten, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 108 [1956].

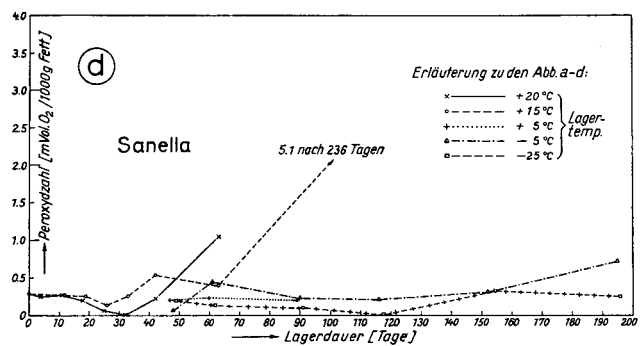
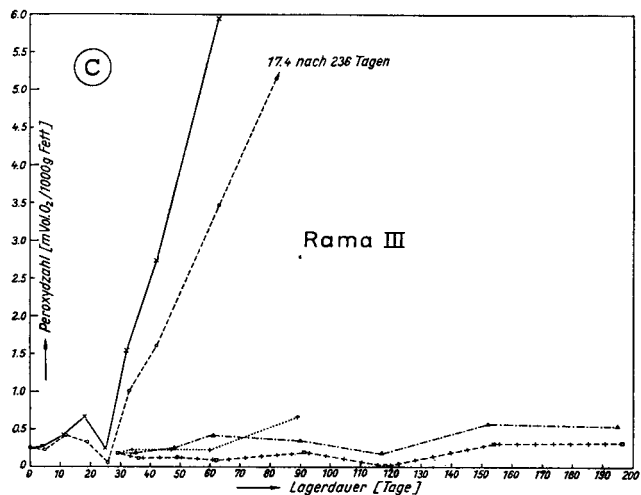
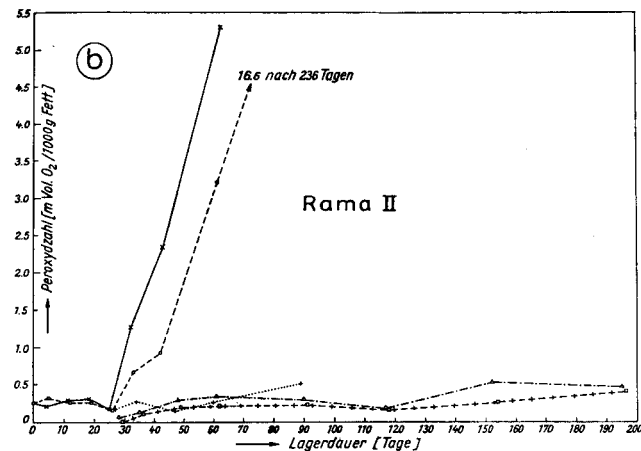
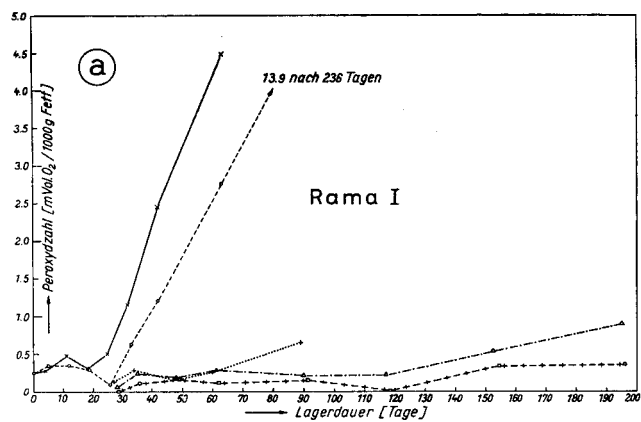


Abb. 4. Peroxydzahlen von Margarinefett nach Lagerung der Rama I = Rama verpackt in „Rama-Folie“ (wachs-kasch. Alufolie + PVC-Überzug)
 Rama II = Rama verpackt in wachs-kasch. Alufolie
 Rama III = Rama verpackt in Pergamentpapier
 Sanella verpackt in wachs-kasch. Alufolie

Sanella neigt dagegen weniger zur Peroxydigkeit als *Rama*, wie aus Abb. 4d hervorgeht. Während nach 63 Tagen die Peroxydzahlen der bei +20° C gelagerten *Rama*-Proben auf 4.5 bis 5.9 angestiegen waren, betrug der entsprechende Wert bei *Sanella* 1.0 und derjenige der 236 Tage bei +15° C gelagerten Probe 5.1.

Ähnliche Peroxydzahlen, wie sie die in *Rama*-Folie verpackte und bei +15° C gelagerte *Rama*-Margarine aufwies, fand F. D. Tollenaar und Mitarb.¹⁰ für zwei Proben 13 Wochen lang bei derselben Temperatur gelagerter Margarine. Während die Peroxydzahlen seiner Proben in diesem Zeitraum von 0.16 auf 4.3 bzw. von 0.23 auf 4.2 angestiegen waren, zeigte *Rama* I einen Anstieg von 0.25 auf 4.7.

Um festzustellen, wie sich die Fettperoxyde über einen ganzen Margarine-Würfel verteilen, schnitten wir in bestimmten Abständen 9 Scheiben von je 1 bis 2 mm Dicke aus den Würfeln heraus und ermittelten von den erhaltenen Proben die Peroxydzahlen. Dabei entfernten wir von den nahe der Oberfläche liegenden Scheiben die Ränder, damit diese mit ihren höheren Peroxydwerten die Durchschnittsperoxydzahl der gesamten Scheibe nicht unverhältnismäßig erhöhten. Abb. 5 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung, woraus zu ersehen ist, daß die Oberfläche der Margarine-Würfel mehr Peroxyde als das Innere enthielt. Bei früheren Lagerversuchen stellte *Kiermeier*⁷ keinen Unterschied zwischen dem Peroxyd-Gehalt der Oberfläche und dem Innern der Margarine-Würfel fest. Weiter ist in Abb. 5 deutlich zu erkennen, daß der in *Sanella*-Folie eingewickelte *Rama*-Würfel an der Oberfläche und im Innern reichlicher Peroxyde enthielt als der in *Rama*-Folie eingewickelte. Die in der unteren Kurve fehlenden 3 Peroxydzahlen konnten infolge eines Versehens nicht bestimmt werden.

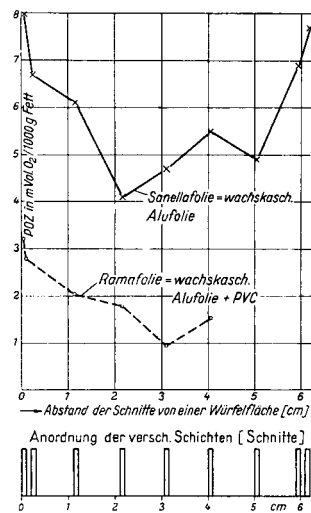


Abb. 5. Peroxydzahlen von Margarinefett in verschiedenen Schichten von *Rama*-Würfeln
 Rama 4 Monate bei +15° C gelagert

Auf Grund unserer Ergebnisse darf der Schluß gezogen werden, daß die mit einem PVC-Überzug versehene *Rama*-Folie die *Rama*-Margarine besser gegen Peroxydigkeit schützt als *Sanella*-Folie und diese wieder besser als das Pergamentpapier.

Die Jodzahlen nach *Kaufmann* wurden vom isolierten Margarinefett nach den DGF-Einheitmethoden¹⁰ bestimmt. Sie lagen für *Rama* bei 56, für *Sanella* bei 55.

Die Sinnenprüfung der Margarine-Proben wurde während der ersten Lagerwochen gemeinsam mit einigen Prüfern der *Margarine-Union AG.* durchgeführt*.

¹⁰ F. D. Tollenaar u. H. J. Vos, Untersuchungen über die Verwendung von butyliertem Hydroxytoluol als Antioxydans in Lebensmitteln, Fette · Seifen · Anstrichmittel 58, 112 [1956].

* Auch an dieser Stelle sei den Herren der *Margarine-Union* für ihre Bereitwilligkeit verbindlich gedankt.

Diese Maßnahme erwies sich als sehr vorteilhaft, da nur auf Margarine gut geschulte Prüfer in der Lage sind, einwandfreie Bewertungen vorzunehmen, und darüber hinaus die geschmacklichen und die Geruchsveränderungen gerade während der ersten Zeit wenig ausgeprägt waren.

Als Ausgangsnote für alle Proben wurde 9, d. h. sehr gut, ermittelt. Sämtliche $+20^{\circ}$ C-Proben waren im Geschmack bereits nach 4 Wochen Lagerzeit auf unter 5 liegende Bewertungsnoten abgesunken, während die $+15^{\circ}$ C-Proben erst nach 5 bis 6 Wochen die Note 5 erreichten bzw. unterschritten. Beim Vergleichen der Geschmacksnoten der bei den hohen Temperaturen gelagerten *Rama*-Proben mit den entsprechenden Peroxydzahlen stellt man fest, daß der Geschmack von *Rama* etwa zu dem Zeitpunkt Mängel aufzuweisen beginnt, in dem die nach der Methode von *Sully* bestimmten Peroxydzahlen den Wert 1.0 erreichen.

Bei *Sanella* ist dies dagegen nicht der Fall, da die Geschmacksnote bereits auf 5 oder darunter abgesunken ist, bevor die Peroxydzahl deutlich anzusteigen beginnt.

Bei $+5^{\circ}$ C ist die organoleptisch ermittelte Lagerfähigkeit der beiden Margarine-Sorten von derjenigen bei $+15^{\circ}$ C nicht sehr verschieden. Dieses etwas unwahrscheinliche Ergebnis dürfte z. T. auf einen Fremdgeschmack zurückzuführen sein, den die $+5^{\circ}$ C-Proben während der ersten Lagertage angenommen hatten. Im übrigen stellte auch *Kiermeier*⁷ bei seinem Margarine-Lagerversuch fest, daß die Lagerfähigkeit seiner bei $+8.5^{\circ}$ C gelagerten Proben gegenüber den bei $+18.5^{\circ}$ C gelagerten Proben nur unwesentlich besser war. Er gibt die Durchschnittslagerzeit bei $+18.5^{\circ}$ C mit 5 Wochen und die bei $+8.5^{\circ}$ C mit $6\frac{1}{2}$ Wochen an.

Bei den Temperaturen von -5° und -25° C lassen sich *Rama* und *Sanella* mehrere Monate lang frischhalten. Auffallend war, daß nach 4 bis 5 Wochen Lagerzeit die -5° C-Proben besser schmeckten als die -25° C-Proben. Besonders auffällig und auch über mehrere Monate hinweg anhaltend war dieser Effekt bei *Rama* II. Nach $\frac{1}{2}$ Jahr war allerdings der Geschmack der -25° C-Proben aller Sorten dem der -5° C-Proben überlegen, wenn auch gegenüber dem Ausgangswert beachtlich verschlechtert.

Der Einfluß der Verpackung kommt zwar auch in der Geschmacksbewertung zum Ausdruck, aber bei weitem

nicht so deutlich wie beim Wasserverlust und bei den Peroxydzahlen. Augenfällig dagegen war der Einfluß der Verpackung auf das Aussehen der ausgewickelten Würfel, da die in Pergamentpapier verpackten Würfel infolge der starken Auskantung kräftig gelb gefärbt erschienen. Die in *Rama*-Folie verpackten Proben hatten sich dagegen kaum verändert.

Zusammenfassend läßt sich aus der Geschmacksbewertung folgender Schluß ziehen: Bei Zimmertemperatur kann man *Rama* und *Sanella* 3 bis 4 Wochen aufbewahren, ehe sie geschmackliche Mängel aufzuweisen beginnen. Will man sie länger als 6 Wochen frischhalten, so muß man Gefriertemperaturen anwenden. Frischhaltezeiten bis zu einem halben Jahr können nur durch tiefere Gefrierlagertemperaturen erreicht werden. Ob allerdings die verhältnismäßig tiefe Temperatur von -25° C dazu unbedingt erforderlich ist, kann erst durch einen weiteren Lagerversuch entschieden werden.

Zusammenfassung

1. Zur Bestimmung des Wasserverlusts von eingewickelten Margarine-Würfeln während der Lagerung ist es vorteilhafter, den Gewichtsverlust ein und desselben Würfels laufend zu verfolgen als jeweils neue Würfel für die Wasserbestimmung nach der amtlichen Methode zu verwenden.

2. Die Säurezahl des aus *Rama* und *Sanella* isolierten Fettes ist kein Kriterium für den Verderb dieser Margarine-Sorten während der Lagerung.

3. Wird *Rama* bei Zimmertemperatur gelagert, so treten geschmackliche Mängel dann ein, wenn die nach dem Verfahren von *Sully* bestimmte Peroxydzahl des isolierten Fettes etwa den Wert 1.0 erreicht hat.

4. Der Peroxyd-Gehalt des aus *Rama*-Margarine isolierten Fettes nimmt nach viermonatiger Lagerung der Würfel bei $+15^{\circ}$ C vom Innern der Würfel bis zur Oberfläche laufend zu.

5. Die Qualität der *Rama*-Einwickler hinsichtlich Wasserverlust (Gewichtsverlust), Auskantung (Gelbfärbung der Margarine) und Peroxydigkeit nimmt eindeutig in der Reihenfolge *Rama*-Folie \rightarrow *Sanella*-Folie \rightarrow Pergamentpapier ab. Dasselbe gilt — bis auf die Peroxydigkeit — auch für *Sanella*.

6. *Rama* und *Sanella* kann man bei Zimmertemperatur 3 bis 4 Wochen lang aufbewahren, ehe merkliche, geschmackliche Mängel auftreten. Will man sie länger als 6 Wochen frischhalten, so muß man Gefrierlagertemperaturen anwenden. Frischhaltezeiten bis zu einem halben Jahr können nur durch tiefere Gefrierlagertemperaturen erreicht werden.