

# Quantifizierung von Milchfett in Mischungen aus Butteröl und teilhydrierten Pflanzenfetten

Von J. Mol Kentin und D. Precht

Institut für Chemie und Physik der Bundesanstalt für Milchforschung, Postfach 60 69, 24121 Kiel

## 1. Einleitung

Nach der EU-Streichfettverordnung (1) dürfen Mischfettprodukte bei entsprechender Deklaration einen Milchfettgehalt von 10-80 % des Gesamtfettgehaltes aufweisen. Neben der Kontrolle des Fettgehaltes ist die Bestimmung des Milchfettanteils in derartigen Erzeugnissen von aktuellem Interesse. Ein geeigneter Ansatz zur Quantifizierung des Milchfettanteils in Mischfetten ist die gaschromatographische Analyse der Buttersäure (2, 3), die ausschließlich in Milchfett vorkommt. Es gibt zahlreiche auf diesem Prinzip basierende analytische Normen (4-6). Nach einem Vergleich unterschiedlicher derartiger Methoden wurde kürzlich ein optimierter Methodenentwurf zur Quantifizierung des Milchfettgehaltes in Mischfetten anhand des Buttersäuregehaltes erarbeitet (7) und im Rahmen der Expertengruppe "Milch und Milchprodukte" der DG 6 der EU-Kommission in 3 EU-weiten Ringversuchen an Mischungen aus Milchfett und Fremdfetten getestet, weiterentwickelt und validiert (8).

Darüber hinaus wurde die mittels des o.a. Methodenentwurfs (7) erreichbare Genauigkeit der Milchfettbestimmung bereits an zahlreichen Mischungen von Milchfett mit 7 unterschiedlichen pflanzlichen wie tierischen Fremdfetten untersucht (9). Die vorliegenden Untersuchungen sollen Aufschluß über die mit Hilfe des Buttersäuregehaltes erzielbare Präzision der Milchfettquantifizierung in Mischungen aus Milchfett und teilhydrierten Pflanzenfetten geben, die den im Handel befindlichen Mischstreichfetten von der Zusammensetzung noch ähnlicher sind. Da der auf Handelsproben angegebene Milchfettgehalt für die Ermittlung einer methodischen Präzision nicht ausreichend zuverlässig ist, wurden in den vorliegenden Studien als Modellsystem ersatzweise Mischungen von wasserfreiem Butterfett mit dem aus Margarine bzw. Bratfett isolierten wasserfreien Fett verwendet.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Proben

Wasserfreies Milchfett wurde aus Butter der Sommerfütterungsperiode durch Aufschmelzen und Filtration der Fettphase durch ein Faltenfilter MN 615ff ¼ (Macherey-Nagel, Düren) bei 50°C im Ofen gewonnen. Partiiell hydrierte Pflanzenfette wurden auf gleichem Wege bei 70°C aus Margarine (Rama, Union D. L. GmbH) und Bratfett (Sojola, Meylip GmbH) isoliert. Aus den beiden wasserfreien Pflanzenfetten wurden jeweils

Mischungen mit 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90 % Milchfett hergestellt. Die Mischungen entsprechen somit näherungsweise den aus Mischstreichfett-Produkten isolierbaren Fetten.

## 2.2 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien waren analysenrein (p.a.) oder reiner. Natriummethylat, Methanol, Natriumhydrogensulfat-Monohydrat und *n*-Heptan wurden von Merck (Darmstadt) bezogen. Die Kalibriersubstanzen Methylbutyrat und Methylvalerat stammten von Fluka (Deisenhofen).

## 2.3 Probenvorbereitung für die Gaschromatographie

100 ± 20 mg Fett wurden auf 0,1 mg genau eingewogen und in 5 ml Methylvalerat-Standard (0,4 mg/ml in *n*-Heptan) gelöst. 1 ml dieser Lösung wurde in einer GC-Ampulle mit 20 µl Natriummethylat-Lösung (2 N in Methanol) versetzt, 3 min kräftig geschüttelt (Vortex-Mixer) und 1 min zentrifugiert (2000 min<sup>-1</sup>). Nach Zugabe von 100 mg Natriumhydrogensulfat-Monohydrat wurde die Ampulle erneut verschlossen, 2 min geschüttelt und 1 min zentrifugiert. Der klare Überstand wurde für die GC verwendet.

## 2.4 Gaschromatographie

Die Analysen der Fettsäuremethylester (FAME) wurden auf einem Gaschromatographen CP 9002 (Chrompack, Middelburg, Niederlande) mit Splitinjektor, Flammenionisationsdetektor und einer 25 m x 0,25 mm Kapillarsäule (Chrompack CP-Wax 58 CB, Film 0,20 µm) ausgeführt. Als Trägergas wurde H<sub>2</sub> mit einem Fluß von 0,9 ml/min (38 kPa) und einem Splitverhältnis von 1:50 verwendet. Die Injektor- und Detektortemperatur betrug jeweils 265°C. Die Ofentemperatur wurde anfangs für 1 min auf 45°C gesetzt, dann mit 5°C/min auf 75°C und weiter mit 10°C/min auf 225°C erhöht. Nach 5 min isothermen Betriebs wurde schließlich mit 10°C/min auf 260°C aufgeheizt, um auch alle langkettigen Fettsäuren vollständig zu eluieren. Proben von jeweils 1,0 µl wurden manuell nach der sogenannten 'hot injection'-Technik (10) eingespritzt.

## 2.5 Kalibrierung und Quantifizierung

Mit Ausnahme weniger Änderungen erfolgte die Kalibrierung und Quantifizierung in Anlehnung an das von Arens und Gertz (4) veröffentlichte Prinzip mittels Methylvalerat als internem Standard, das auch in weiteren analytischen Normen angewendet wird (5, 6). Lediglich die Flächen von Methylbutyrat (C4) und Methylvalerat (C5) wurden mit Hilfe einer 3365 II ChemStation (Hewlett Packard) integriert, um im folgenden das Verhältnis  $Q = C4/C5$  zu betrachten. Die Analyse von 5 Kalibrierlösungen (*n*-Heptan) mit verschiedenen Konzentrationen an Methylbutyrat (0,15, 0,30, 0,60, 0,90 und 1,20 mg/ml) aber jeweils gleicher Konzentration an Methylvalerat (0,40 mg/ml) ermöglichte die Berechnung einer Kalibriergeraden (Q gegen C4-Gehalt) und eines mittleren Responsfaktors für Q. Die Berechnung von Q aus der GC-Analyse einer nach 2.3 behandelten unbekanntem Fettprobe sowie die Berücksichtigung der eingewogenen Fettmenge erlaubte die Quantifizierung des Gehaltes an Methylbutyrat bzw. Buttersäure (g/100 g Fett). Alle Berechnungen wurden mit einem in Excel 5.0™ programmierten Makro ausgeführt, in das nur die integrierten Flächenwerte sowie die Fetteinwaage eingegeben werden mußten. Die prozentualen Milchfettanteile (x) wurden aus den analysierten C4-Gehalten

des reinen Milchfettes (a) und des Mischfettes (b) anhand der Gleichung  $x = (b / a) \cdot 100$  berechnet. In zusätzlichen Berechnungen wurde (a) durch den kürzlich ermittelten durchschnittlichen C4-Gehalt von Milchfett ersetzt (11).

Probenvorbereitung, GC-Analyse sowie Kalibrierung und Quantifizierung sind ausführlich in dem EU-Methodenentwurf "Determination of the milkfat content in mixed fats by quantitation of butyric acid" (7) beschrieben worden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse der Fettsäuremethylester (FAME) wurde unter Einsatz des internen Standards Methylvalerat der Buttersäuregehalt des Basismilchfettes sowie aller Mischungen dieses Milchfettes mit unterschiedlichen Anteilen von Margarine bzw. Bratfett in g/100 g Fett bestimmt. Diese Mischungen aus Milchfett und teilhydrierten Pflanzenfetten dienen dabei als Ersatz für die aus Mischfettprodukten extrahierbaren Fette, da in letzteren der Milchfettgehalt nicht ausreichend genau bekannt ist. Die Abb.1 zeigt ein Chromatogramm des Basismilchfettes. Da die Auswertung nur auf der Erfassung von C4 und C5 basiert, konnte durch Beschleunigung des Temperaturprogramms die Analysenzeit auf ca. 30 min verkürzt werden. Das führt zu einer reduzierten Auflösung im hinteren Teil des Chromatogramms, d.h. in einem für die Auswertung nicht relevanten Bereich.

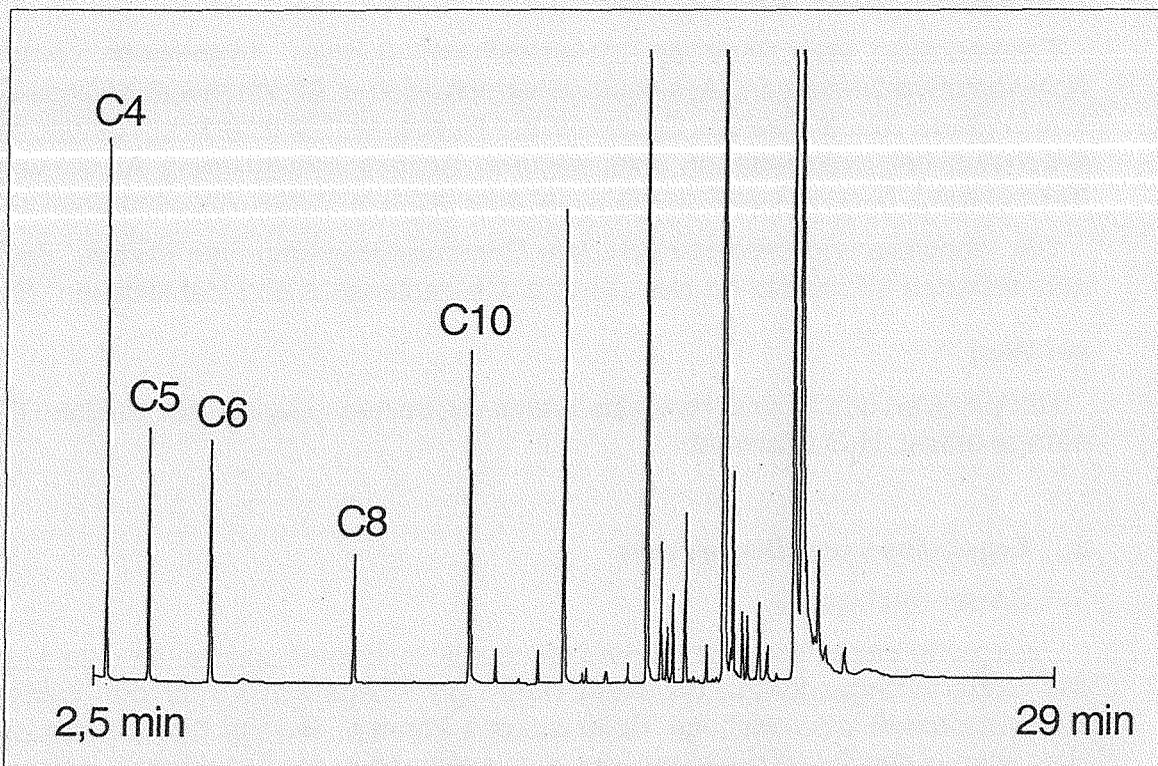


Abb. 1: Gaschromatogramm der aus Milchfett unter Zusatz des internen Standards Methylvalerat gewonnenen Fettsäuremethylester (25 mCP-Wax 58 CB)

Zur Quantifizierung des Milchfettanteils können zwei alternative Berechnungsweisen eingesetzt werden. Die Analyse des C4-Gehaltes des reinen Milchfettes (a) und des Mischfettes (b) ermöglicht über den einfachen Dreisatz  $x = (b / a) \cdot 100$  die Berechnung

des prozentualen Milchfettanteils (x). Dieses Verfahren setzt in der Kontrollpraxis allerdings die Verfügbarkeit des reinen Milchfettes der entsprechenden Produktcharge voraus (Rückstellprobe). Zur Minimierung des analytischen Fehlers wurde die Rückstellprobe (Basismilchfett) in den vorliegenden Untersuchungen täglich neu analysiert und der entsprechende Wert für die Berechnung des Milchfettgehaltes in den nachfolgenden Proben verwendet. Eine näherungsweise Berechnung kann auch ohne Analyse einer Rückstellprobe des zugrundeliegenden Milchfettes erfolgen, indem für (a) ein mittlerer Schätzwert verwendet wird. Nach kürzlich durchgeführten repräsentativen Untersuchungen beträgt der durchschnittliche C4-Gehalt europäischer Milchfette 3,42 g/100 g Fett (11), ausgedrückt als freie Buttersäure. Die obige Formel vereinfacht sich dann zu  $x = b \cdot 29,24$ . Allerdings ist aufgrund der natürlichen Variation des C4-Gehaltes in Milchfett von 3,07-3,75 g/100 g Fett (11) mit einer gewissen Ungenauigkeit zu rechnen. Die Präzision dieser beiden Varianten soll im folgenden ermittelt und verglichen werden.

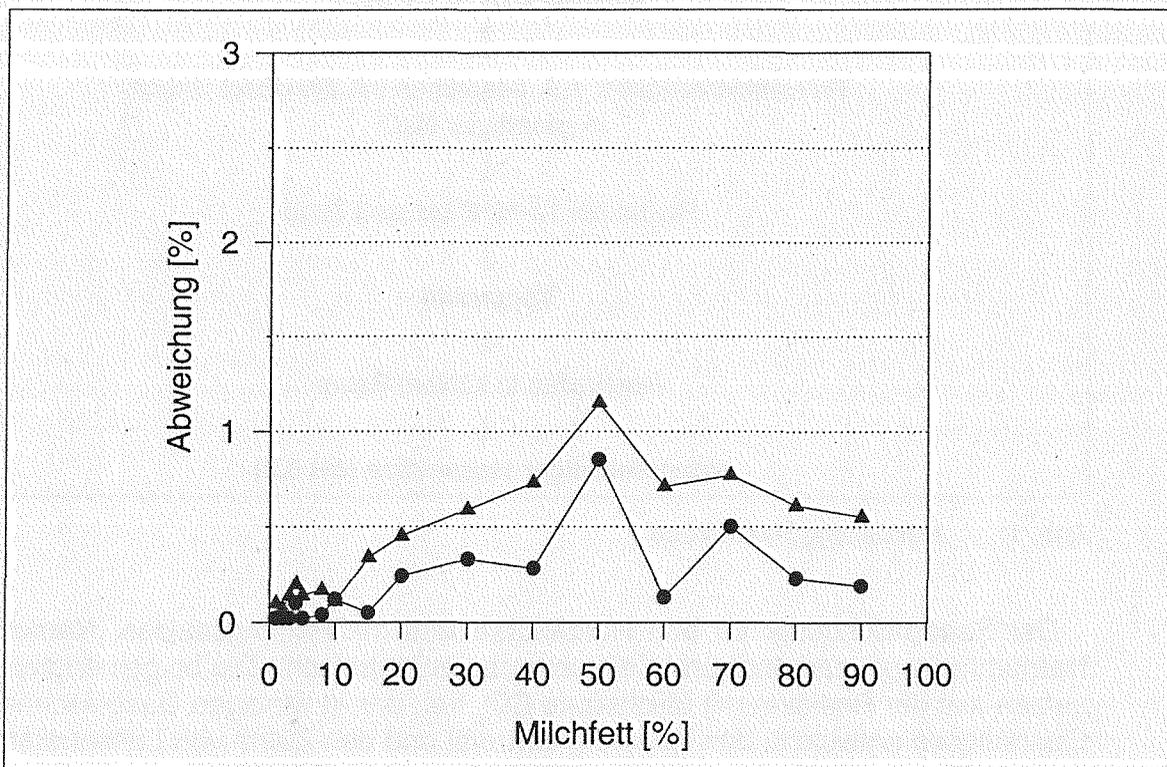
Tab. 1 enthält die mit und ohne Einbeziehung der Rückstellprobe (Basismilchfett) errechneten Milchfettanteile. Bei Bestimmung mit Rückstellprobe ist erkennbar, daß der Milchfettanteil meist sehr genau erhalten wird, wobei die Quantifizierung in Bratfett-Mischungen insgesamt geringere Fehler aufweist als in Margarine-Mischungen. Eine mögliche Erklärung für die bei Margarine höheren Fehler wäre ein geringer Gehalt an aufgrund des Sauermolkenzusatzes vorhandener Buttersäure, während das Bratfett laut Deklaration keinerlei Milchbestandteile enthält. Die gaschromatographische Analyse der reinen Margarine führte allerdings nur zu einem C4-Gehalt von 0,002 %. Daraus ergibt sich ein rechnerischer Fehler für den Milchfettgehalt von absolut ca. 0,05 % bzw. 0,006 % für Mischungen mit 10 und 90 % Milchfett. In Abb. 2 ist der Verlauf des absoluten Fehlers in den beiden Mischungsreihen dargestellt (mit Rückstellprobe). Im Vergleich zu dem zwischen beiden Reihen zu erkennenden Unterschied ist der durch C4 in der Margarine verursachte Fehler nach o.a. Berechnungen unerheblich. Die Unterschiede in der Genauigkeit der Milchfettquantifizierung sind somit wahrscheinlich nicht charakteristisch für die unterschiedlichen Produkte, sondern durch analytische Schwankungen zufällig verursacht.

Aus Abb. 2 sowie Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die absolute Abweichung vom tatsächlichen Milchfettgehalt bis etwa 10 % deutlich geringer ist als darüber. Mit Ausnahme des ungeklärten Maximums bei 50 % ist der absolute Fehler zwischen 20 und 90 % Milchfettanteil nahezu konstant und liegt im Mittel beider Reihen bei 0,52 %. Somit nimmt der relative Fehler bei höheren Milchfettgehalten ab. In dem für Mischstreichfette relevanten Bereich von 10-80 % beträgt der mittlere absolute Fehler 0,46 %. Der relative Fehler liegt hier bei durchschnittlich 1,22 %. Die maximalen absoluten Abweichungen betragen im gesamten Mischungsbereich ca. 1 %. Dieser Wert wurde auch für Mischungen 7 unterschiedlicher Fremdfette mit Milchfett gefunden, während die mittlere absolute Abweichung zwischen 10 und 90 % dort nur 0,28 % (0,26 % zwischen 10 und 80 %) betrug (9). Möglicherweise hängt der niedrigere durchschnittliche Fehler von 0,28 % mit der höheren der Mittelung zugrundeliegenden Probenzahl zusammen.

Bei Berechnung des Milchfettanteils ohne Einbeziehung des Analyseergebnisses des Basismilchfettes (ohne Rückstellprobe) ergeben sich die im rechten Teil der Tab. 1 wiedergegebenen Zahlen. Die im Vergleich zu den Spalten 2 und 3 höheren Werte sind darauf zurückzuführen, daß der zur Kalkulation verwendete mittlere C4-Gehalt von 3,42 g/100 g Fett (11) niedriger ist, als der tatsächlich im Basismilchfett vorhandene Wert von 3,61 g/100 g Fett.

**Tab. 1: Mit bzw. ohne Rückstellprobe berechnete Milchfettgehalte in Mischfettproben aus Margarine bzw. Bratfett und Butteröl (alle Angaben in Gew%)**

tatsächlicher Milchfettanteil	Milchfettanteil berechnet			
	mit Rückstellprobe		ohne Rückstellprobe	
	Margarine	Bratfett	Margarine	Bratfett
1	1,10	1,02	1,17	1,08
2	2,07	2,02	2,19	2,13
3	3,14	3,02	3,33	3,19
4	4,20	4,10	4,42	4,33
5	5,14	5,02	5,41	5,29
8	8,17	8,04	8,60	8,48
10	10,11	10,12	10,64	10,67
15	15,34	15,05	16,14	15,88
20	20,45	20,24	21,52	21,35
30	30,59	30,33	32,19	31,99
40	40,73	40,28	42,87	42,49
50	51,15	50,85	53,83	53,63
60	60,71	60,13	63,89	63,42
70	70,77	70,50	74,47	74,36
80	80,61	80,23	84,82	84,62
90	90,55	90,19	95,29	95,12



**Abb.2:** Absolute Abweichungen zwischen tatsächlichem und unter Einbeziehung des C4-Gehaltes des reinen Milchfettes (mit Rückstellprobe) errechnetem Milchfettanteil in Mischungen von Margarine (▲) bzw. Bratfett (●) mit Butteröl

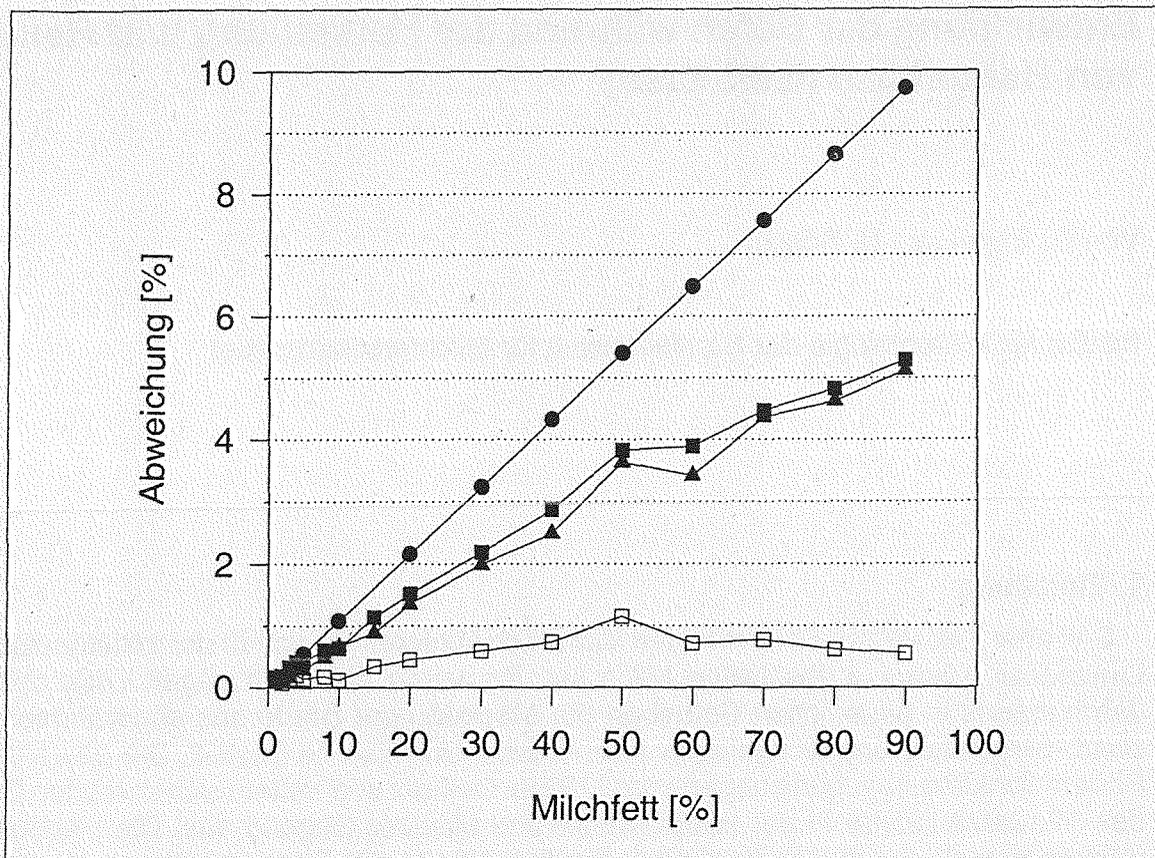


Abb. 3: Absolute Abweichungen zwischen tatsächlichem und unter Verwendung eines mittleren C4-Gehaltes (ohne Rückstellprobe) errechnetem Milchfettanteil in Mischungen von Margarine (■) bzw. Bratfett (▲) mit Butteröl sowie aus der natürlichen C4-Variation abgeleitete maximale absolute Abweichung (99 % Vertrauensbereich, ●) und maximale absolute Abweichung mit Rückstellprobe (vgl. Abb. 2, □)

Die absoluten Abweichungen zwischen tatsächlichem und berechnetem Milchfettanteil sind für beide Mischungsreihen in Abb. 3 dargestellt (schwarze Quadrate und Dreiecke). Zu dem analytischen Fehler, der aus Abb. 2 hervorgeht, schließen diese in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse die durch die Abweichung des C4-Gehaltes des Basismilchfettes vom C4-Mittelwert (3,42 g/100 g Fett) verursachte Ungenauigkeit mit ein, die in diesem Fall den größeren Beitrag liefert. So steigt der absolute Fehler mit zunehmendem Milchfettgehalt bis auf etwa 5 % an, während der mittlere relative Fehler nahezu konstant ist und zwischen 10 und 80 % Milchfettanteil bei 6,24 % liegt. Der Anteil des analytischen Fehlers bei der Milchfettbestimmung ohne Rückstellprobe ist allerdings noch etwas höher als in Abb. 2 (mit Rückstellprobe) zu sehen, da hier (Abb. 3) keine tägliche Kalibrierung über das Basisfett erfolgte. Eine leichte Verbesserung könnte jedoch durch tägliche Bestimmung und Anwendung eines Korrekturfaktors mit Hilfe eines Referenzmaterials wie z.B. CRM 164 (12) erreicht werden. Die maximale absolute Abweichung bei den früheren Untersuchungen an Mischungen 7 unterschiedlicher Fremdfette mit Milchfett stieg bei 90 % Milchfettanteil sogar bis auf 7 % an (9). Die schwarzen Kreise in Abb. 3 zeigen den aufgrund der natürlichen Variation des C4-Gehaltes in Milchfetten von 3,07-3,75 g/100 g Fett (11) maximal möglichen Fehler bei der Milchfettquantifizierung (99 % Vertrauensniveau). Dies entspricht einem relativen Fehler von maximal gut 10 %. Dazu würde allerdings auch noch der analytische Fehler kommen.

Die absolute Größe des hier in Tab. 1 und Abb. 3 gezeigten, ohne Verfügbarkeit einer Rückstellprobe des Basismilchfettes resultierenden Gesamtfehlers ist also nur als Beispiel zu werten und kann im Einzelfall sowohl geringer als auch höher ausfallen. Zum Vergleich zeigen die weißen Quadrate in Abb. 3 nochmals die deutlich geringeren maximalen absoluten Fehler bei Berechnung über die Rückstellprobe.

Bereits früher (9) konnte gezeigt werden, daß eine Bestimmung des Milchfettanteils in Mischfetten anhand des Gehaltes von mehr als einer Fettsäure (13) nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Genauigkeit führt. Einer der Gründe liegt in der im Vergleich zur Ermittlung der gesamten Fettsäurezusammensetzung besseren Wiederholbarkeit der Buttersäurebestimmung nach der hier verwendeten Methode mit Kalibrierung über einen internem Standard. So beträgt die relative Standardabweichung in unter Wiederholbedingungen aufgenommenen Analysen ( $n = 10$ ) von Milchfett 0,44 % (14). Außerdem würden bei Auswertung anderer Fettsäuren als Buttersäure 2 Rückstellproben (Milchfett und Pflanzenfett) und somit insgesamt 3 Analysen pro Mischfettprobe erforderlich sein, da diese Fettsäuren in beiden Basisfetten vorkommen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Buttersäureanalytik wurde bereits in einem internationalen Ringversuch zur Bestimmung von Milchfettanteilen in Mischfetten erprobt und hinsichtlich der Milchfettquantifizierung validiert. Dabei ergaben sich eine Wiederholgrenze von relativ 4,3 % und eine Vergleichgrenze von relativ 6,0 % bezogen auf den jeweiligen Milchfettgehalt (8).

Ein Verfahren, das ohne Rückstellproben arbeitet, ist die Triglyceridanalyse in Verbindung mit Triglyceridformeln. Im Bereich hoher Milchfettanteile, d.h. kleinerer Fremdfettzusätze, konnten dabei bessere Ergebnisse als mit der C4-Methode ohne Rückstellprobe erzielt werden. Zumischungen verschiedener Fremdfette (3-15 %) oder Kombinationen von Fremdfetten (4-7 %) führten hier zu mittleren absoluten Abweichungen von 0,7 bis 0,8 % (15). Der Nachweis von Rinderfett anhand zweier unterschiedlicher Triglyceridformeln ergab in Mischungen mit 10-90 % Milchfett zwar bereits mittlere absolute Abweichungen von 2 bzw. 3 % (16), die im Vergleich zum maximal möglichen Fehler der C4-Methode (ohne Rückstellprobe) aber noch immer akzeptabel erscheinen.

Die beste Präzision bei der Quantifizierung von Milchfettanteilen wird allerdings mit dem hier vorgestellten Verfahren der Analyse von Buttersäure sowohl in der Mischfettprobe als auch im zugrundeliegenden reinen Milchfett (Rückstellprobe) erzielt. Durch Einbeziehen der Rückstellprobe werden der aus der natürlichen Variation des C4-Gehaltes in Milchfett resultierende Fehler eliminiert sowie die täglichen analytischen Schwankungen reduziert.

#### **4. Schlußfolgerungen**

Die Quantifizierung von Milchfett in Mischungen aus Butteröl und teilhydrierten Pflanzenfetten kann mittels der Buttersäureanalyse im Mischfett und dessen Basismilchfett (Rückstellprobe) mit guter Genauigkeit durchgeführt werden. Bei Einbeziehung der Rückstellprobe treten im für Mischstreichfette relevanten Bereich von 10-80 % Milchfettanteil absolute Abweichungen von durchschnittlich 0,46 % sowie von maximal ca. 1 % auf. Somit wäre dieses Verfahren zur Deklarationskontrolle von Mischstreichfetten vergleichsweise gut geeignet.

#### **Danksagung**

Die Autoren danken Frau Bärbel Krumbek und Frau Birte Fischer für die Assistenz bei der analytischen Arbeit.

## 5. Literatur

- (1) Europäische Kommission, Verordnung Nr. 2991/94, Amtsblatt Nr. L 316 2-7 (1994)
- (2) Hadorn, H., Zürcher, K.: Rev. Int. Choc. **27** 82-92 (1972)
- (3) Molkentin, J., Precht, D.: Bestimmung des Milchfettanteiles in Mischfetten anhand des Fettsäuremusters. In.: Lipide in Lebensmitteln. Schriftenreihe des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Reihe A: Angewandte Wissenschaft, Heft 469, Ed. E. Schlimme, Köllen, Bonn, S. 47-53, 1998
- (4) Arens, M., Gertz, Chr.: Fat Sci. Technol. **92** 61-63 (1990)
- (5) Pocklington, W.D., Hautfenne, A.: Pure & Appl. Chem. **58** 1419-1428 (1986)
- (6) Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG, Methode L 17.00-12, Beuth Verlag, Berlin, 1985
- (7) Molkentin, J., Precht, D.: Determination of the milkfat content in mixed fats by quantitation of butyric acid. Europäische Kommission, CHEM/0659/98, S. 1-9 (1998)
- (8) Molkentin, J., Precht, D.: Evaluation of precision data from the third ring test on determination of milk fat contents in mixed fats by quantitation of butyric acid. Europäische Kommission, CHEM/0658/98, S. 1-9 (1998)
- (9) Molkentin, J., Precht, D.: Chromatographia **48** 758-762 (1998)
- (10) Precht, D.: Fat Sci. Technol. **92** 153-161 (1990)
- (11) Molkentin, J., Precht, D.: Milchwissenschaft **52** 82-85 (1997)
- (12) Community Bureau of Reference, Reference Material CRM 164 (anhydrous milk fat: certified butyric acid content  $3.49 \pm 0.06$  g/100 g fat)
- (13) Muuse, B., Martens, R.: Bulletin of the IDF **285** 65-69 (1993)
- (14) Molkentin, J., Precht, D.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. A **206** 213-216 (1998)
- (15) Precht, D.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. **194** 107-114 (1992)
- (16) Precht, D.: Fat Sci. Technol. **93** 538-544 (1991)

## 6. Zusammenfassung

Molkentin, J., Precht, D.: **Quantifizierung von Milchfett in Mischungen aus Butteröl und teilhydrierten Pflanzenfetten**. Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte **51** (3) 253-261 (1999)

### **20 Allgemeine Untersuchungsmethoden** (Mischstreichfett, Milchfettanteil, Buttersäure, Gaschromatographie)

Die Analyse von Buttersäure (C4) ermöglicht die Bestimmung des Milchfettanteils in einem Mischfett, da C4 ausschließlich im Milchfett vorkommt. Ein derartiges Verfahren ist u.a. hinsichtlich der Deklarationskontrolle von Mischstreichfetten von Bedeutung. Anhand von Modellmischungen von teilhydrierten wasserfreien Pflanzenfetten aus Margarine und Bratfett mit jeweils 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90 % Butteröl wurde unter Verwendung einer kürzlich optimierten Methodik die Präzision der Milchfettquantifizierung ermittelt. Unter Einbeziehung des C4-Gehaltes des zugrundeliegenden reinen Milchfettes (Rückstellprobe) ergaben sich im für Mischstreichfette in der EU vorgegebenen Bereich von 10-80 % Milchfettanteil absolute Abweichungen zwischen errechnetem und tatsächlichem Milchfettgehalt von durchschnittlich 0,46 %. Der maximale Fehler lag bei etwa 1 %. Bei Milchfettgehalten  $\leq 10$  % war die absolute Abweichung deutlich geringer. Aufgrund der natürlichen Variation des Buttersäuregehaltes in Milchfetten muß bei Verwendung eines mittleren C4-Gehaltes anstelle des in der Rückstellprobe ermittelten Wertes allerdings mit relativen Abweichungen von über 10 % gerechnet werden.

## Summary

Molkentin, J., Precht, D.: **Quantitation of milkfat in mixtures of butter oil and partially hydrogenated vegetable fats.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 51 (3) 253- 261 (1999)

**20 General analytical methods** (mixed spreadable fat, milkfat content, butyric acid, gas chromatography)

The analysis of butyric acid (C4) allows to quantify the milkfat content in a mixed fat, as C4 exclusively occurs in milkfat. Such a method is of interest e.g. for the control of the declared composition of mixed spreadable fats. The methodology for precisising milkfat quantitation could be determined by using a recently improved method for analyzing model mixtures made from partially hydrogenated vegetable fats, extracted from margarine and cooking fat, with contents of 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 and 90 % butter oil. The fact of including the C4 content of the underlying pure milkfat (component sample) led to absolute deviations between calculated and actual milkfat content of 0.46 % on average in the range of 10-80 % milkfat pre-set for mixed spreadable fats in the EU. The maximum deviation was about 1 %. For milkfat contents of  $\leq 10$  % the absolute error was distinctly lower. However, due to the natural variation of the butyric acid content in milkfats, the application of a mean C4 content instead of the actual content of C4 in the component sample may cause relative deviations of over 10 %.

## Résumé

Molkentin, J., Precht, D.: **Quantitation de matière grasse laitière dans des mixtures de butteroil et de graisses végétales partiellement hydrogénées.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 51 (3) 253-261 (1999)

**20 Méthodes d'analyses générales** (pâte grasse à tartiner, teneur en matière grasse laitière, acide butyrique, chromatographie gazeuse)

L'analyse d'acide butyrique (C4) permet de quantifier la teneur en matière grasse laitière dans une mixture de graisse, comme C4 survient exclusivement dans la matière grasse laitière. Une telle méthode est intéressante par exemple pour le contrôle de la composition déclarée de pâtes grasses mixtes à tartiner. En utilisant une méthode récemment améliorée pour l'analyse de mixtures modèles provenant de graisses végétales partiellement hydrogénées, extraites à partir de margarines et de graisse à cuire, contenant respectivement 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 % d'huile de beurre, la méthodologie pour une quantitation plus précise de la matière grasse laitière a pu être déterminée. L'analyse en question a été réalisée selon les normes de l'EU, c'est-à-dire applicables pour les pâtes grasses à tartiner de 10 à 80 % de teneur en matière grasse laitière. En tenant compte de la teneur C4 de la matière grasse laitière pure analysée, des déviations absolues pour la teneur en matière grasse laitière calculée et réelle de 0,46 % ont été enregistrées. La déviation maximum a été d'environ 1 %. Pour des teneurs en matière grasse laitière de  $\leq 10$  %, la déviation absolue a été sensiblement inférieure. Cependant, dû à des variations naturelles de la teneur en acide butyrique, l'application d'une teneur moyenne pour C4 au lieu de la teneur réelle de l'échantillon en question peut mener à des déviations relatives de plus de 10 %.