

Projectnr.: 101.6050

Onderzoek: Toezicht op uitbesteding onderzoek boterconcentraten

Projectleider: C.G.M. Onstenk

Rapport 92.10

Juni 1992

ONDERZOEK NAAR DE INVLOED VAN HET TOEVOEGEN VAN VANILLINE OP DE BEPALING VAN
HET ZUURGEHALTE (FFA-GEHALTE) VAN BOTERVET

Ing. R. Lam, J.F. Labrijn

Afdeling: Algemene Chemie

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-75400

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370-17717

Copyright 1992, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten.
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur
hoofden onderzoeksafdelingen
programmabeheer en informatieverzorging (2x)
projectleider
circulatie
bibliotheek (3x)
afdeling Algemene Chemie (7x)

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek
Directie Milieu, Kwaliteit en Voeding, Ir. G. de Peuter
Directie Wetenschap en Technologie
Directie Veehouderij en Zuivel, Ir. J.H. Bakker
Algemene Inspectie Dienst Kerkrade, Dhr. W.M.J. Nooy
Voedselvoorzieningsin- en Verkoop Bureau, Ing. G.J.P. Hofmans
Centraal Orgaan Zuivelcontrole (COZ) Leusden, Ir. J.A. Jans
VIV Zelhem, Ing. P. Pauw

ABSTRACT

Onderzoek naar de invloed van het toevoegen van vanilline op de bepaling van het zuurgehalte (FFA-gehalte) van botervet.

Investigation of the influence of the addition of vanillin on the determination of the titratable acidity (FFA-content) of butterfat. (In Dutch)

Report 92.10

june, 1992

R. Lam, J.F. Labrijn

DLO-State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
PO Box 230, 6700 AE Wageningen, The Netherlands.

2 figures, 3 tables, 3 appendices, 20 pages

In the framework of the project "Supervision of the control of butterconcentrates." (projectnr. 101.6050) a study was done on the addition of the tracer vanillin (4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde) to butterfat (according to the EEC ordain nr. 570/88). It was suggested that the denaturation of butterfat by the addition of vanillin might rise the FFA-content to a legally unacceptable level.

The results of the investigation show an increase of the value of the FFA-content of approximately 0.04%, after the addition of an amount vanillin to the butterfat (according to the EEC ordian 250 mg/kg).

These increase may be caused by the "low acidity behaviour" of the vanillin.

Therefore the found FFA-content of denaturated butterfat, which contains the tracer vanillin (appr. 250 mg/kg), must be corrected for the increase caused by this tracer.

Keywords: butter, butterfat, butterconcentrates, vanillin, tracers, FFA-content,
4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde.

()

()

INHOUDSOPGAVE	Blz.
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODE	8
2.1 Monstermateriaal	8
2.2 Werkwijze	8
3 RESULTATEN	9
4 CONCLUSIE	13
BIJLAGEN	14

()

()

SAMENVATTING

In het kader van het project "Toezicht op uitbesteding onderzoek boterconcentraten." (projectnr. 101.6050) is onderzocht of het toevoegen van de tracer vanilline (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) aan botervet (volgens EEG verordening nr. 570/88) een verhoging van de waarde voor het FFA-gehalte van het gedenatureerde produkt tot gevolg heeft. Deze eventuele verhoging zou er toe kunnen bijdragen dat boterconcentraten na tracering van de grondstof (botervet) niet meer aan de wettelijke eisen inzake het FFA-gehalte voldoen, terwijl deze hieraan, voor de tracering, wel voldeden.

Uit het onderzoek blijkt dat tracering met vanilline inderdaad een verhoging van de waarde voor het FFA-gehalte tot gevolg heeft.

Tevens blijkt deze verhoging in het onderzochte gebied evenredig te zijn aan de toegevoegde hoeveelheid vanilline.

De toename van de waarde voor het FFA-gehalte bij de volgens de verordening voorgeschreven hoeveelheid vanilline is ca. 0.05%.

Er wordt voorgesteld bij de bepaling van het FFA-gehalte van getraceerd botervet te corrigeren voor genoemde verhoging.

()

()

1 INLEIDING

Botervet dat tegen verlaagde prijs wordt verkocht of waar steun op wordt verleend dient aan diverse voorwaarden te voldoen. Een van deze voorwaarden is het bijmengen van tracers, bijvoorbeeld 0.025 gewichtsprocenten vanilline (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde). Deze voorwaarde staat vermeld in verordening (EEG) Nr. 570/88 van de commissie van de Europese Gemeenschappen d.d. 16 februari 1988, artikel 6, lid 1, eerste en tweede streepje (met verwijzing naar resp. Bijlage I, Ia, eerste streepje en Bijlage II, Ia, eerste streepje). In deze verordening staat bij de kwaliteitseisen voor zuiver boterconcentraat (Bijlage IV) dat in de grondstof, dus in het botervet, een gehalte aan vrije vetzuren van ten hoogste 0.35% (uitgedrukt in oliezuur) mag voorkomen.

In het kader van het project "toezicht op de uitbesteding onderzoek boterconcentraten wordt bij dit onderzoek nagegaan of de toevoeging van vanilline aan botervet invloed heeft op de bepaling van het FFA-gehalte van het desbetreffende produkt (boterconcentraat). De reden hiervoor is dat er vermoedens bestaan dat de toevoeging van de tracer een verhoogde waarde geeft bij de bepaling van het FFA-gehalte. Deze verhoging zou als consequentie kunnen hebben dat de grondstof (botervet) dat aan de normen van de verordening voldoet, na denaturatie met vanilline wordt afgekeurd omdat men dan een FFA-gehalte hoger dan 0,35% vindt.

2 MATERIAAL EN METHODE

2.1 Monstermateriaal

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van 2 verschillende botervetten en twee verschillende vanilline's. De botervetten hebben de Rikilt-nummers 90/22062 en 90/22063. De vanilline's (100% USP) hebben de Rikilt-nummers 90/22064 en 90/22065. Bij 90/22065 is de datum en het batchnummer vermeld (resp. 170189 en 30981), bij 90/22064 zijn beide onbekend.

2.2 Werkwijze

Van elk van de botervetten is, door toevoegen van verschillende hoeveelheden vanilline, een reeks gemaakt waarin aan het botervet resp. 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40 en 0.50 gewichtsprocenten vanilline is toegevoegd. Het "FFA-gehalte" van deze botervetten is (in viervoud) bepaald volgens NEN 3728 (1^o druk, sept 1976) "Bepaling van de zuurtegraad (zuurgehalte, zuurgetal) van botervet.". Tevens is, volgens hetzelfde voorschrift, het "FFA-gehalte" bepaald van een hoeveelheid vanilline die na inwogen is opgelost in het in bovenstaand voorschrift vermelde mengsel van oplosmiddelen.

3 RESULTATEN

Bepaling "FFA-gehalte" van vanilline.

In tabel 1 staan de resultaten van de titratie (volgens NEN 3728) van de vanilline's.

Tabel 1. Bepaling van het "FFA-gehalte" van de vanilline's. Van zowel monster 22064 als 22065 is twee maal 50 mg ingewogen. Na oplossen in 50 ml oplosmiddel (ethanol-diethylether (50/50 v%)) en toevoegen van 0.1 ml indicator (fenolftaleïne) is er getitreerd met 0,1000 N loog.

Rikiltnr. vanilline	Volume loog (ml)	"FFA-gehalte"* (%)
22064	3.35	0.047
22064	3.33	0.047
22065	3.36	0.047
22065	3.32	0.047

* Bij toediening van de minimum voorgeschreven hoeveelheid vanilline bevat het produkt 250 mg vanilline per kilo. De theoretische inweeg aan botervet is dus 200 gram.

Berekening (NEN 3728)

$$\frac{28.2 \cdot V \cdot T}{m}$$

Hierin is: 28.2 = omrekeningsfactor naar massaprocenten oliezuur

V = volume loog dat is verbruikt (ml)

T = titer van gebruikte loog (N)

m = inweeg botervet (g)

De invloed van de toevoeging van verschillende concentraties vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet.

In bijlage A1 t/m A4 staan de resultaten per reeks (combinatie botervet/vanilline) uitgewerkt. In tabel 2 staan deze resultaten samengevat.

Tabel 2. De toename van het "FFA-gehalte" van botervetten na het toevoegen van verschillende hoeveelheden tracer (vanilline). Per reeks is de gemiddelde toename van het "FFA-gehalte" bij verschillende concentraties vanilline berekent. Tevens is over de 4 reeksen de gemiddelde toename en de standaardafwijking berekent.

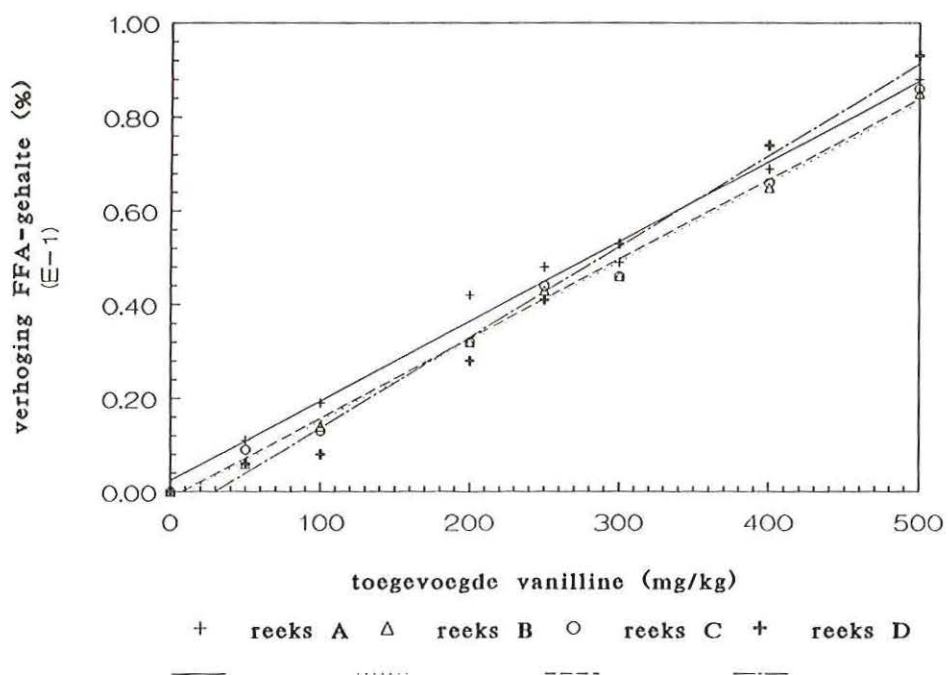
Vanilline (mg/kg)	Toename FFA-gehalte t.o.v. (reeks-)blanco					s.d. (n-1)
	reeks A	reeks B	reeks C	reeks D	gem.	
50	.011	.006	.009	.006	.008	.002
100	.019	.014	.013	.008	.014	.005
200	.042	.032	.032	.028	.034	.006
250	.048	.043	.044	.041	.044	.003
300	.049	.046	.046	.053	.049	.003
400	.069	.065	.066	.074	.069	.004
500	.088	.085	.086	.093	.088	.004

Per reeks zijn bovenstaande resultaten weergegeven in afzonderlijke grafieken (bijlage B).

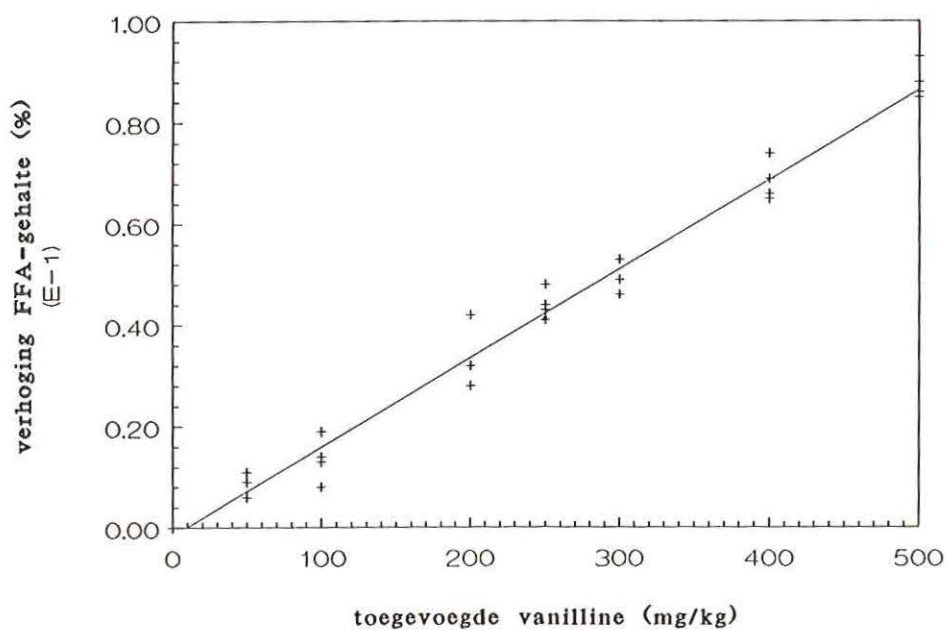
In figuur 1 zijn de vier reeksen gecombineerd in een grafiek samengebracht.

(In bijlage C staan de "graph"/statistische-data die corresponderen met de desbetreffende reeks.)

Voor figuur 2 zijn de gemiddelde waarden van alle vier de reeksen gebruikt. ("Graph"/statistische-data, bijlage C)



Figuur 1. De toename van het 'FFA-gehalte' van botervet na het toevoegen van verschillende concentraties vanilline. De vier reeksen zijn afzonderlijk in de grafiek weergegeven.



Figuur 2. De toename van het 'FFA-gehalte' van botervet na het toevoegen van verschillende concentraties vanilline. Voor de grafiek is gebruik gemaakt van de gemiddelde waarden van de vier reeksen.

Invloed van de tijd en temperatuur op de toename van het "FFA-gehalte".

Na traceren van het botervet zijn de bepalingen van het "FFA-gehalte" binnen één werkdag uitgevoerd. Om te controleren of er in de tijd of door de bewaartemperatuur geen verhoging optreedt is een kleinschalig experiment uitgevoerd. Getracerd (ca. 260 mg vanilline/kg) en ongetracerd botervet zijn gedurende een periode van 10 dagen zowel bij kamertemperatuur als bij ca. 5 °C (koelkast) bewaard. Gedurende deze periode is enkele malen het "FFA-gehalte" van de botervetten bepaald. De toename van het "FFA-gehalte" was niet noemenswaardig (maximaal 0.005%) wat blijkt uit de resultaten die samengevat zijn in tabel 3.

Tabel 3. Bepaling van de invloed van de bewaartemperatuur en de tijd op de toename van het "FFA-gehalte" van met vanilline getracerd botervet. Elk monster is in duplo onderzocht.

Dag	"FFA-gehalte" na bewaren in Koelkast (5 °C) in %		"FFA-gehalte" na bewaren bij Kamertemperatuur in %.	
	Blanco	Getracerd	Blanco	Getracerd
0	0.182	0.227	0.184	0.228
3	0.188	0.234	0.180	0.230
7	0.182	0.234	0.185	0.236
10	0.182	0.230	0.183	0.232

4 CONCLUSIE

Uit de bepaling van het " FFA-gehalte" van de vanilline (zie bijlage A) blijkt dat de vanilline, in de hoeveelheid waarin zij minimaal aan de grondstof toegevoegd dient te worden (250 mg/kg), een hoeveelheid loog verbruikt die overeen komt met een FFA-gehalte van 0.047%. De oorzaak van de verhoging is waarschijnlijk dat vanilline zich als een zwak zuur gedraagt.

Door toevoegen van de tracer vanilline aan botervet neemt de waarde van het FFA-gehalte, bij de bepaling van dit gehalte volgens NEN 3728, toe. Deze toename is evenredig met de toegevoegde hoeveelheid tracer (zie figuur 1 en 2 en tabel 2).

Aan de hand van de resultaten in tabel 3 lijkt de bewaartemperatuur geen invloed en de tijd een geringe invloed op de toename van het FFA-gehalte van met vanilline getraceerd botervet te hebben.

Voorstel:

Daar de eis geldt voor de grondstof, en het niet mogelijk is de grondstof te bemonsteren, moet na de analyse van het boterconcentraat, indien vanilline is toegevoegd, het gevonden "FFA-gehalte" met 0.05% per 250 mg vanilline per kg produkt worden verlaagd en daarna pas getoetst worden aan de wettelijk gestelde norm van 0.35%

BIJLAGEN

- A 1. Resultatentabel: "Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet." (reeks A)
- A 2. Resultatentabel: "Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet." (reeks B)
- A 3. Resultatentabel: "Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet." (reeks C)
- A 4. Resultatentabel: "Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet." (reeks D)
- B Afzonderlijke grafieken: "Toename FFA-gehalte bij de verschillende reeksen"
- C "Graph"-data/statistische gegevens van de figuren 1 en 2.

Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet.
(Reeks A) Rikiltnr. vanilline: 22064 Rikiltnr. botervet: 22062

Inweeg Vanilline (mg/kg)	Inweeg Botervet (g)	Volume 0.1 N KOH (ml)	Gehalte F.F.A. (m-%)	Gem. gehalte F.F.A. (m-%)
0	11.41	0.89	0.220	$X_{\text{gem.}} = 0.221$ $s_{(n-1)} = 0.002$ 0.22
	9.71	0.75	0.218	
	10.54	0.83	0.222	
	10.00	0.79	0.223	
50	10.77	0.91	0.238	0.232 0.005 0.23
	10.45	0.85	0.229	
	11.87	0.96	0.228	
	10.83	0.89	0.232	
100	11.23	0.94	0.236	0.240 0.004 0.24
	10.18	0.88	0.244	
	11.36	0.98	0.243	
	11.02	0.93	0.238	
200	9.86	0.92	0.263	0.263 0.006 0.26
	13.35	1.28	0.270	
	10.39	0.96	0.261	
	11.46	1.04	0.256	
250	9.71	0.93	0.270	0.269 0.002 0.27
	13.28	1.26	0.268	
	10.28	0.97	0.266	
	12.62	1.21	0.270	
300	11.00	1.04	0.267	0.270 0.002 0.27
	10.65	1.02	0.270	
	10.11	0.97	0.271	
	10.07	0.97	0.272	
400	10.51	1.07	0.287	0.290 0.003 0.29
	9.89	1.02	0.291	
	10.66	1.09	0.288	
	11.17	1.16	0.293	
500	10.32	1.13	0.309	0.309 0.001 0.31
	11.38	1.25	0.310	
	9.46	1.03	0.307	
	10.24	1.12	0.308	

Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet.
 (Reeks B) Rikiltnr. vanilline: 22064 Rikiltnr. botervet: 22063

Inweeg Vanilline (mg/kg)	Inweeg Botervet (g)	Volume 0.1 N KOH (ml)	Gehalte F.F.A. (m-%)	Gem. gehalte F.F.A. (m-%)
0	13.51	1.47	0.307	$X_{\text{gem.}} = 0.309$ $S_{(n-1)} = 0.002$ 0.31
	10.16	1.12	0.311	
	12.96	1.42	0.309	
	11.30	1.23	0.307	
50	9.62	1.08	0.317	0.318 0.002 0.32
	10.07	1.13	0.316	
	11.08	1.26	0.321	
	11.21	1.27	0.319	
100	10.45	1.20	0.324	0.322 0.001 0.32
	12.39	1.41	0.321	
	10.76	1.23	0.322	
	11.68	1.33	0.321	
200	9.63	1.16	0.340	0.341 0.002 0.34
	10.37	1.25	0.340	
	10.32	1.25	0.342	
	11.02	1.34	0.343	
250	11.86	1.47	0.350	0.353 0.003 0.35
	9.38	1.19	0.358	
	11.57	1.45	0.353	
	11.02	1.19	0.352	
300	10.31	1.31	0.358	0.355 0.002 0.36
	9.88	1.24	0.354	
	9.92	1.25	0.355	
	11.62	1.46	0.354	
400	9.66	1.28	0.374	0.375 0.002 0.38
	10.34	1.38	0.376	
	9.54	1.28	0.378	
	12.71	1.68	0.373	
500	11.48	1.60	0.393	0.395 0.002 0.40
	9.50	1.34	0.398	
	10.62	1.49	0.396	
	11.66	1.63	0.394	

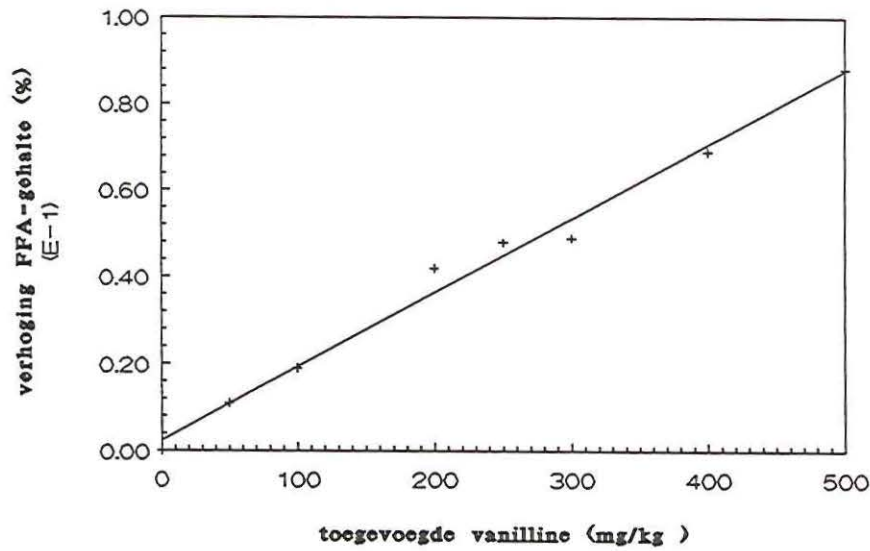
Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet.
 (Reeks C) Rikiltnr. vanilline: 22065 Rikiltnr. botervet: 22062

Inweeg Vanilline (mg/kg)	Inweeg Botervet (g)	Volume 0.1 N KOH (ml)	Gehalte F.F.A. (m-%)	Gem. gehalte F.F.A. (m-%)
0	10.99	0.81	0.208	$X_{\text{gem.}} = 0.212$ $s_{(n-1)} = 0.003$ 0.21
	12.56	0.95	0.213	
	11.05	0.83	0.212	
	10.25	0.78	0.215	
50	9.50	0.73	0.217	0.218 0.002 0.22
	10.33	0.80	0.218	
	9.65	0.74	0.216	
	10.89	0.85	0.220	
100	12.02	0.97	0.228	0.226 0.002 0.23
	11.35	0.90	0.224	
	12.58	1.01	0.226	
	9.86	0.79	0.226	
200	12.30	1.07	0.245	0.244 0.002 0.24
	11.37	0.99	0.246	
	12.24	1.06	0.244	
	10.06	0.86	0.241	
250	11.80	1.07	0.256	0.255 0.003 0.26
	10.48	0.96	0.258	
	10.51	0.95	0.255	
	9.78	0.87	0.251	
300	10.05	0.93	0.261	0.258 0.003 0.26
	9.86	0.91	0.260	
	10.42	0.94	0.254	
	9.45	0.86	0.257	
400	9.01	---	---	0.277 0.001 0.28
	11.15	1.10	0.278	
	9.81	0.96	0.276	
	11.55	1.13	0.276	
500	9.37	0.99	0.298	0.297 0.001 0.30
	9.40	0.99	0.297	
	12.10	1.28	0.298	
	11.34	1.19	0.296	

Bepaling van de invloed van vanilline op de bepaling van het FFA-gehalte van botervet.
 (Reeks D) Rikiltnr. vanilline: 22065 Rikiltnr. botervet: 22063

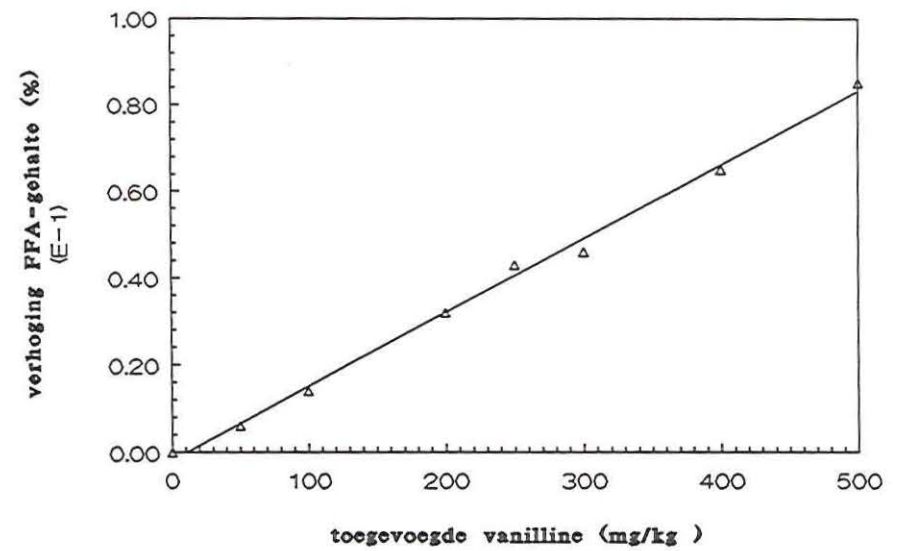
Inweeg Vanilline (mg/kg)	Inweeg Botervet (g)	Volume 0.1 N KOH (ml)	Gehalte F.F.A. (m-%)	Gem. gehalte F.F.A. (m-%)
0	11.98	1.30	0.306	$X_{\text{gem.}} = 0.308$ $s_{(n-1)} = 0.002$ 0.31
	11.04	1.21	0.309	
	10.68	1.17	0.309	
	9.66	1.05	0.307	
50	9.64	1.06	0.310	0.314 0.003 0.31
	10.45	1.17	0.316	
	9.65	1.08	0.316	
	10.58	1.18	0.315	
100	10.52	1.18	0.316	0.316 0.001 0.32
	9.57	1.07	0.315	
	9.69	1.09	0.317	
	9.86	1.11	0.317	
200	10.04	1.19	0.334	0.336 0.001 0.34
	11.50	1.37	0.336	
	11.34	1.35	0.336	
	10.79	1.29	0.337	
250	10.57	1.30	0.347	0.349 0.002 0.35
	11.34	1.40	0.348	
	11.15	1.38	0.349	
	9.48	1.18	0.351	
300	8.54	1.09	0.360	0.361 0.002 0.36
	10.35	1.32	0.360	
	9.91	1.26	0.359	
	10.61	1.37	0.364	
400	9.97	1.35	0.382	0.383 0.001 0.38
	10.71	1.45	0.382	
	9.05	1.23	0.383	
	10.58	1.44	0.384	
500	10.44	1.47	0.397	0.401 0.004 0.40
	9.40	1.35	0.405	
	9.86	1.41	0.403	
	10.78	1.53	0.400	

Toename FFA-gehalte bij reeks A.



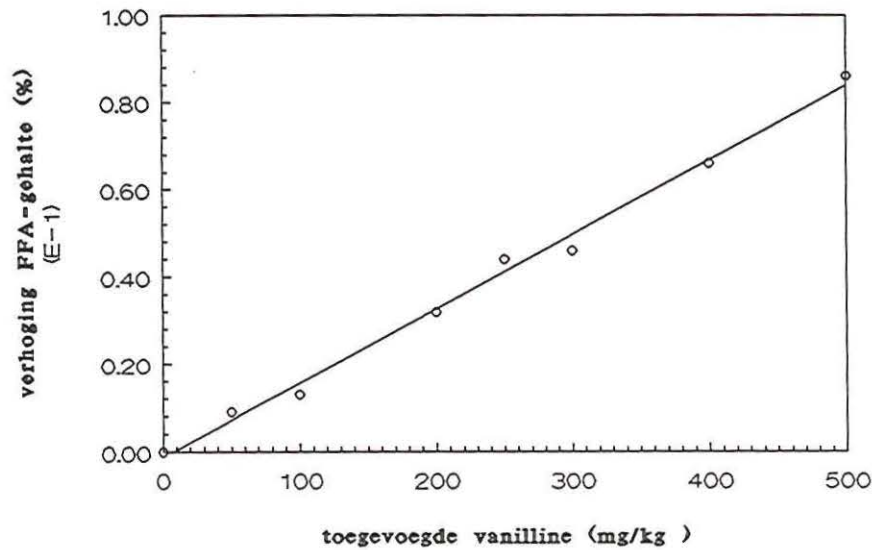
+

Toename FFA-gehalte bij reeks B.



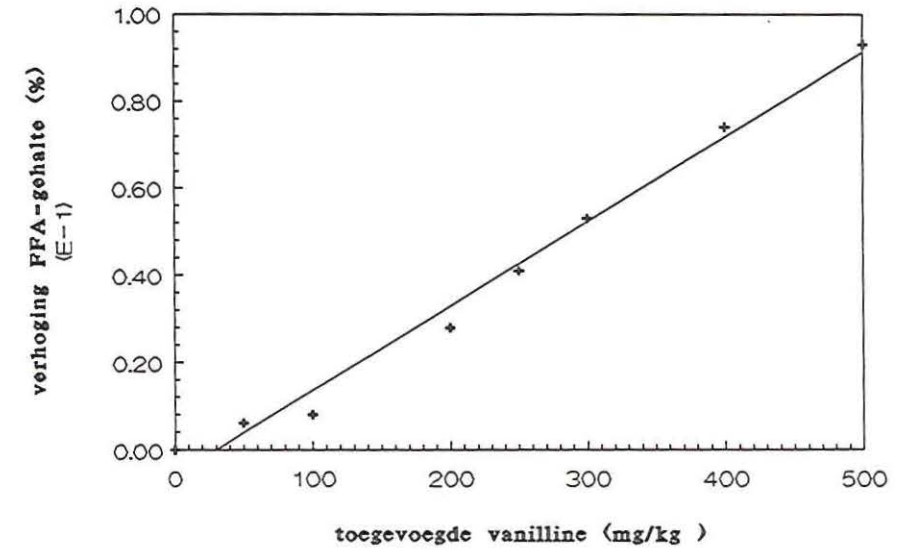
Δ

Toename FFA-gehalte bij reeks C.



o

Toename FFA-gehalte bij reeks D.



+

1. "Graph"-data/statistische gegevens van figuur 1.

Statistics	Graph A	Graph B	Graph C	Graph D
Size	8	8	8	8
Total	0.326	0.291	0.296	0.303
Mean	0.04075	0.036375	0.037	0.037875
Maximum	0.088	0.085	0.086	0.093
Minimum	0	0	0	0
Standard Dev.	0.029692	0.029486	0.029583	0.033854
Standard Error	0.010498	0.010425	0.010459	0.011969
95% Confidence	0.020576	0.020433	0.0205	0.02346
99% Confidence	0.027085	0.026896	0.026984	0.030881
a0	0.002393	-0.001848	-0.001304	-0.005813
a1	0.00017	0.00017	0.00017	0.000194
a2	0	0	0	0
a3	0	0	0	0
a4	0	0	0	0
a5	0	0	0	0
a6	0	0	0	0
Rval	0.994439	0.997913	0.996731	0.993389

2. "Graph"-data/statistische gegevens van figuur 2.

Statistics	Graph A
Size	32
Total	1.216
Mean	0.038
Maximum	0.093
Minimum	0
Standard Dev.	0.029235
Standard Error	0.005168
95% Confidence	0.01013
99% Confidence	0.013334
a0	-0.001643
a1	0.000176
a2	0
a3	0
a4	0
a5	0
a6	0
Rval	0.992046