

Nachweis von ranziger Butter durch Chemolumineszenz mit MgPc

Auszug aus der Examensarbeit: Schulversuche mit Milch und Einsatzmöglichkeiten im Chemieunterricht, von Michaela Kampner, 2005; Kap. 3.3.3, S. 77f.

Geräte:

Bechergläser, Urgläser, Heizplatte, Spatel

Chemikalien:

frische und ranzige Butter, frisches und ranziges Pflanzenfett (z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl), Magnesiumphthalocyanin (MgPc), Kupfersulfat-Pentahydrat

Sicherheit:

Abzug, Schutzkleidung, Schutzbrille, Verbrennungsgefahr durch heißes Fett. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: Xn, R22-36/ 38, S 2-22

Durchführung:

1. Vorbereitung: Nach Zugabe von etwas Kupfersulfat werden je 5 g Butter und Pflanzenfett zwei Tage am Fenster stehen gelassen, um ranziges Fett zu erhalten.
2. Etwa 5g ranzige und frische Fettproben werden in ein Becherglas gegeben und, falls nötig, auf der Heizplatte zum Schmelzen gebracht. Dann wird je eine Spatelspitze Magnesiumphthalocyanin hinzugefügt, das Becherglas abgedeckt und auf der Heizplatte unter dem Abzug bis zum Sieden erhitzt. Der Raum wird abgedunkelt.

Auswertung:

Das Ranzigwerden von Butter kann außer durch die Chemolumineszenzreaktion mit MgPc auch quantitativ durch sensorische Analyse oder chemische und physikalische Untersuchungsverfahren erfasst werden. Zum Beispiel durch Titration der freien Fettsäuren oder Nachweis der Peroxide durch versetzen mit Kaliumiodid und Rücktitration des gebildeten Iods mit Natriumthiosulfatlösung [20, S.200].

Im hier durchgeführten Versuch ist bei Erreichen des Siedepunktes eine rote Chemolumineszenz bei den ranzigen Fettproben erkennbar. Die frischen Fettproben leuchten nicht. Die ranzige Butter zeigt mit MgPc eine geringere Chemolumineszenz als das ranzige Olivenöl, was darauf schließen lässt, dass sich weniger Hydroperoxide in der Butter gebildet haben. (vgl. Examensarbeit, Kap 2.1.2.2, S.12f)

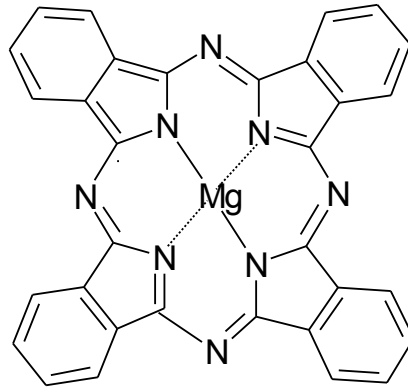


Abb. 1 Magnesiumphthalocyanin [nach 44]

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Redoxreaktion. Das Magnesiumphthalocyanin ist eine Koordinationsverbindung eines Phthalocyanin-Ringsystems mit Magnesium, seine intensiv blaue Farbe ist auf die Delokalisierung der Elektronen im ausgedehnten π -System zurückzuführen. Die bei der Autooxidation von Fetten gebildeten Hydroperoxide spalten beim Erhitzen Wasserstoffperoxid ab, dieser oxidiert das MgPc ermöglicht damit die rote Chemolumineszenz. Das Molekül wird in den ersten Singulett-Zustand angehoben. Bei der Rückkehr in den Grundzustand erfolgt die Emission von Licht mit einer Wellenlänge von etwa 630 nm. [46]

Anmerkung:

Der enzymatische Abbau von Fett zu Glycerin und freien Fettsäuren durch Lipasen wird als Lipolyse bezeichnet. Das Vorhandensein freier Fettsäuren wie Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure der Milch und der Butter bereits in geringen Konzentrationen einen typisch ranzigen¹ Geschmack.

Eine Lipolyse findet erst statt, nachdem die Fettkügelchenmembran durch Behandlungsverfahren beschädigt wurde. Die originären Lipasen werden durch Erhitzungsmethoden inaktiviert, bakterielle Lipasen überstehen selbst eine Hoherhitzung [2, S. 51].

Als Fettoxidation bezeichnet man die hydrolytische Spaltung von Triglyceriden und Oxidationsreaktionen an ungesättigten Fettsäuren. Die

¹ Von lat. rancidus = stinkend.

Fettoxidation führt zu einem metallischen Geschmack. Die Oxidation erfolgt bevorzugt an den Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren im Milchfett. Besonders Lecithin ist für den oxidativen Angriff empfindlich [2, S.50]. Der erste Schritt der Reaktionsfolge besteht in der Bildung von Peroxiden, entweder durch einen radikalischen Angriff von Luftsauerstoff auf C-H-Bindungen oder durch eine Lipxygenase-katalysierte Addition von Sauerstoff an die Doppelbindungen im Fett enthaltener ungesättigter Fettsäuren. Ungesättigte Fettsäuren werden besonders bevorzugt, da die Doppelbindungen die benachbarten CH-Bindungen schwächen und sie dadurch Wasserstoffatome mit besonders niedriger Bindungsenergie enthalten.

Durch den Angriff eines Sauerstoffmoleküls in statu nascendi wird die CH-Gruppe einer ungesättigten Fettsäure unter Verschiebung einer Doppelbindung direkt zum Hydroperoxid oxidiert [43, S.17]:

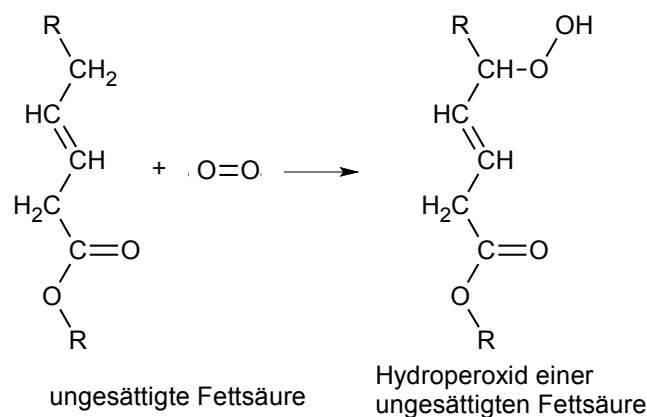
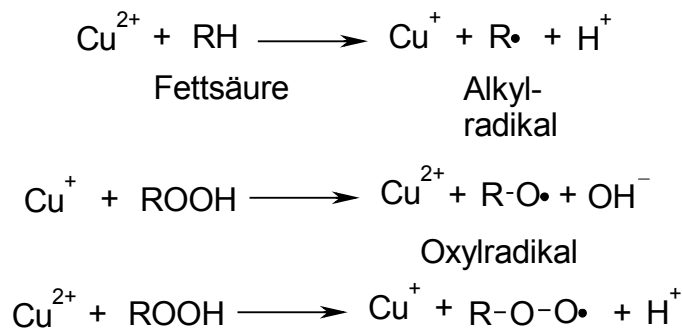


Abb. 2 Hydroperoxidbildung [Quelle: 43, S.17]

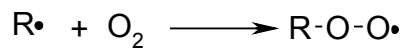
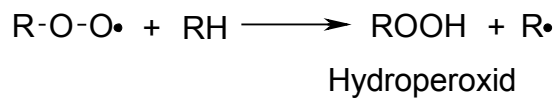
Durch Licht und Feuchtigkeit, sowie durch die Anwesenheit von Oxidations-Promotoren, wie beispielsweise Chlorophyll, Blutfarbstoffe od. Schwermetall-Spuren wird die Autooxidation begünstigt.

Beispielsweise wirkt Kupfer als Katalysator und beschleunigt die Fettoxidation durch Bildung von Peroxyradikalen, die die autooxidative Kettenreaktion starten [43, S.19]:

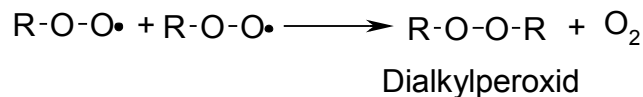
Katalytische Wirkung des Cu²⁺:



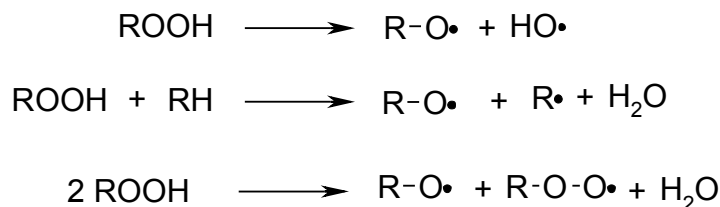
Startreaktion:



Kettenabbruch:



Kettenverzweigungen:



Hingegen wirkt beispielsweise die Erhitzung von Milch hemmend auf die Oxidation, da SH-Gruppen als reduzierende Verbindungen gebildet werden [2, S.50]. Die Oxidationsprodukte der Peroxide² und Hydroperoxide rufen einen „metallischen“ Geschmack hervor. Zu ihnen zählen 2-Oktenal, 2-Nonenal, 2, 4-Dienale und α-, β-ungesättigte Aldehyde mit einer Kettenlänge von C₅-C₁₁, diese gelten als karzinogen. Butter enthält jedoch auch 2.1.4; 2.1.6.2) Einmal induziert läuft die Kettenreaktion an den ungesättigten natürliche

² Ein qualitativer Nachweis der Peroxide kann auch durch die in Kap.3.3.3, S. 77 der Examensarbeit durchgeführte Chemolumineszenz von Magnesiuphtalocyanin (MgPc) in Gegenwart von Peroxiden erfolgen.

Antioxidantien wie das Tocopherol [3; 13]. Die Autooxidation ist bei gleicher Lichtstärke umso größer je kurzwelliger das Licht ist. Auch sichtbares Licht induziert die Radikalbildung. Am Wirksamsten ist die Autooxidation bei einer Wellenlänge von 437,5 nm [3].

Literatur:

- [2] Eisenbarth, O., Kohler, H., Kurtz, H. J., Handbuch der Milch- und Molkereitechnik, 1. Aufl., Hamburg, Klett, 1982, S.50f
- [3] Töpel, A., Chemie und Physik der Milch, 1. Aufl., Leipzig, VEB, 1976, S.456
- [13] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme, Stuttgart, 1995
- [20] Becker, H.G., Organikum- Organisch-chemisches Grundpraktikum, 20. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S.200
- [43] Brandl, H., Chemolumineszenz von Magnesiumphthalocyanin, PdN- Chemie 50/6 (2001), S.17f
- [44] Brandl, H., Kaltes Leuchten verrät ranzige fette und Öle, PdN-Chemie 49/1 (2000), S.28f
- [46] Becker, H. G. O., Böttcher, H., Dietz, F. et al., Einführung in die Photochemie, 3. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1991
- [47] Brandl, H., Tausch, M.W., Lichtbeteiligung bei chemischen Reaktionen, MNU 50/4 (1997), S. 206f