

Zum Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **25 (1934)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983271>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Weise wird eine Lösung von 9,8 mg Arabinose behandelt. Es ist dies die Arabinosemenge, welche aus 8,8 mg Araban entstehen müsste. Man fällte sowohl in den Destillaten, als auch in den Rückständen das gebildete Furfurol mit Phloroglucin, zentrifugierte das Phloroglucid nach einigen Stunden in kleinen Messröhrchen (Mellimeter von J. Thöni) aus und mass die Niederschläge. Man fand im Gummi zusammen 47 Teilstriche, in der Arabinose 40.

Eine allzugrosse Genauigkeit kann hier nicht erwartet werden, da kleine Unterschiede in der Korngrösse die Schichthöhe in den engen Röhrchen leicht verschieden beeinflussen können und solche Unterschiede sind leicht möglich, da die zugesetzte Phloroglucinmenge leider nicht genau gemessen worden war.

Immerhin spricht auch diese Bestimmung dafür, dass unser Gummi ein reines Pentosan ist. Zu gelegener Zeit soll die Untersuchung weiter ausgedehnt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Roggengummi neutral reagiert, dass es Fehling'sche Lösung direkt nicht reduziert, dass es frei ist von Glucose, Fruktose, Galactose und dass es Furfurol in ähnlicher Menge bildet, wie Arabinose, dass es somit ein reines Pentosan ist.

Zum Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

1. Versuche, die sich auf den Nachweis von Trifruktosan gründen.

Für das Schweizerische Lebensmittelbuch ist eine Vorschrift zum Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl vorgesehen. Vor allem wurde dabei an die Reaktion von *Tillmans*¹⁾ gedacht, welche auf der Fällung von Trifruktosan-Natrium in 70%igem Alkohol beruht.

Eine Nachprüfung der Reaktion mit einer Anzahl Mehle, welche uns durch die Eidgenössische Getreideverwaltung geliefert wurden, brachte nun aber eine gewisse Enttäuschung, indem einzelne Weizenmehle Reaktionen gaben, als ob sie mit bis 30% Roggenmehl versetzt worden wären, während einzelne Roggenmehle gegenüber den trifruktosanreichsten auf einen Zusatz von ca. 30% Weizen schliessen liessen.

In dem wässrigen Auszug eines solchen Weizenmehls, welches einen Zusatz von 30% Roggen vortäuschte, liess sich im Gegensatz zu anderem Weizenmehl durch die Jodreaktion Dextrin nachweisen. Andererseits wurde festgestellt, dass käufliches Dextrin ebenso wie Trifruktosan in 70% alkoholischer Lösung mit Natronlauge eine Trübung gibt. Somit wird die *Tillman'sche* Reaktion u. U. durch einen Dextringehalt, wie er etwa in Mehl aus ausgewachsenem Weizen vorkommen kann, vorgetäuscht.

¹⁾ Z. U. L., 56, 26, 1928.

Es mag nun gleich anfangs bemerkt werden, dass wir für die Unverfälschtheit der in dieser Arbeit verwendeten Mehle keine Garantie haben, indem uns das Eidgenössische Getreideamt mitteilte, dass alle Roggenmehle in der Schweiz einen gewissen Zusatz von Weizenmehl erfahren, um sie backfähiger zu machen.

Diese «Verfälschung der Roggenmehle» wie man vom Standpunkt des Liebhabers von Roggenbrot wohl sagen kann, kann dadurch gerechtfertigt werden, dass ein gutes Roggenbrot nur durch Sauerteiggärung zu erhalten ist; diese Art der Teigführung kann aber, seitdem das Verbot der Nachtarbeit für das Bäckereigewerbe in Kraft getreten ist, kaum mehr durchgeführt werden.

Da das Trifruktosanverfahren in seiner gegenwärtigen Form nicht befriedigte, wurde versucht, ob sich der Nachweis dieses Kohlenhydrates nicht auf andere Weise durchführen lasse.

*Fiehe*²⁾ gibt bereits in seiner Arbeit über die Bestimmung des Oxymethylfurfurols an, dass sich dies Verfahren wahrscheinlich zur Erkennung von Roggenmehl in Weizenmehl verwenden lassen. Nachdem ich das Verfahren modifiziert und für kleinste Mengen brauchbar gemacht hatte,³⁾ versuchte ich, ob damit zum Ziele zu gelangen sei.

5 Weizen- und 5 Roggenmehle wurden in folgender Weise verarbeitet: Je 10 g Mehl werden mit 50 cm³ Wasser kräftig geschüttelt. Man fügt 25 cm³ Lösung I nach *Carrez* (150 g Kaliumferrocyanid im Liter) zu, schüttelt durch, setzt 25 cm³ Lösung II (300 g Zinkvitriol im Liter) dazu, schüttelt wieder gut und filtriert.

Im Filtrat wird nach der Vorschrift von *Fiehe* der Zucker zerstört, wobei aus 100 Teilen Fruktose 24,6 Teile Oxymethylfurfurol entstehen. Aus 100 Teilen Trifruktosan C₁₈H₃₂O₁₆ müssen sich demnach 26,4 Teile dieses Aldehyds bilden.

Je 2,5 cm³ Filtrat, entsprechend 0,25 g Mehl, werden mit 1 cm³ 5 n-HCl versetzt, 30 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit 3,5 cm³ 32%iger Salzsäure und 1 cm³ Phloroglucin-Salzsäure versetzt und weiter verarbeitet, wie in der vorletzten Arbeit angegeben ist. Die verbrauchten cm³ 0,1 n-Bichromat mit 1,49 multipliziert ergeben mg Trifruktosan.

Man fand folgende Werte:

| | | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 | Mittel |
|----------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| % Trifruktosan | Weizenmehle | 0,47 | 0,64 | 0,71 | 0,60 | 0,64 | 0,61 |
| | Roggenmehle | 2,19 | 2,16 | 1,92 | 2,29 | 1,82 | 2,08 |

Bei Roggenmehl liegt der Wert durchschnittlich 3,4 mal höher, als bei Weizenmehl, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass unsere Roggenmehle ja alle mit Weizenmehl versetzt sind. Die Differenzen wären also in Wirklichkeit grösser.

²⁾ Z. U. L., **63**, 288, 1932.

³⁾ Siehe *Th. v. Fellenberg*, Oxymethylfurfurol-Mikrobestimmung, diese Mitt., **25**, 249, 1934.

Ein Zusatz von 20% eines Roggenmehls mittleren Gehaltes zu einem Weizenmehl mittleren Gehaltes an Oxymethylfurfuroiden würde dessen Trifruktosangehalt von 0,61 auf 0,91 erhöhen. Dieser Wert liegt genügend hoch über dem höchsten Wert für Weizenmehl, um den Zusatz sicher zu erkennen. Ein Zusatz von 20% des Roggenmehls mit dem höchsten Gehalt zum Weizenmehl mit dem höchsten Gehalt ergibt 1,03%, eine Mischung der entsprechenden Mehle mit dem niedrigsten Gehalt im selben Verhältnis hingegen nur 0,75%. Dieser Wert liegt kaum über dem höchsten für Weizen gefundenen Wert, so dass sich also ein Zusatz von 20% Roggenmehl wohl in manchen, nicht aber in allen Fällen zu erkennen geben würde.

Wir haben nun also nicht nur bei Roggen, sondern auch bei Weizen gewisse Phloroglucinniederschläge erhalten. Wir wissen aber nicht, ob bei Weizen auch Trifruktosan vorhanden ist oder ob vielleicht eine gewisse Menge Rohr- oder Invertzucker, welche ja auch Oxymethylfurfurol liefern, jenes Trisaccharid vorgetäuscht hat. Man versuchte daher, das Trifruktosan zuerst durch alkoholische Natronlauge auszufällen und diesen Niederschlag mit Salzsäure zu verkochen und mit Phloroglucin zu fällen.

Je 2,5 cm³ der vorgenannten Filtrate von der Fällung nach *Carrez* werden mit 7,5 cm³ 95%igem Alkohol und mit 0,1 cm³ n-NaOH versetzt. Man erhält schon vor dem Laugenzusatz starke weisse Fällungen, die von den Reagentien herrühren. Sie sind sehr erwünscht, da sie das Trifruktosan mitreissen. Die Niederschläge werden auszentrifugiert, mit 5 cm³ 70%igem Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und wie oben mit Salzsäure verkocht und gefällt.

Bei den Weizenmehlen No. 1 und 2 erhält man keinen Niederschlag, bei den übrigen Weizen eine so minimale Spur, dass sie beim Auswaschen in Lösung geht, also nicht bestimmbar ist. Bei Roggen No. 1 geschah ein Versehen, die übrigen Roggenproben ergaben:

| | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 | Mittel |
|----------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| % Trifruktosan | 0,22 | 0,20 | 0,22 | 0,21 | 0,21 |

Die Niederschläge sind bei Weizen infolge der Fällung nahezu vollständig ausgeblieben, bei Roggen sind sie auf ungefähr $\frac{1}{10}$ der direkt erhaltenen Menge gesunken. Das Trifruktosan, bzw. die Oxymethylfurfurol liefernde Substanz ist somit nur zum kleinsten Teil ausgefällt worden.

Man führte nun die Fällung des Trifruktosans mit Alkohol von steigender Konzentration in den Filtraten des Weizens No. 2 und des Roggens No. 2 aus und verfuhr im übrigen genau wie bei der vorigen Versuchsreihe. Man erhielt folgende Resultate:

| Vol. % Alkohol | % Trifruktosan gefunden in | |
|----------------|----------------------------|------------------|
| | Weizenmehl No. 2 | Roggenmehl No. 2 |
| 71 | Spur | 0,20 |
| 76 | 0,09 | 0,50 |
| 81 | 0,19 | 0,86 |
| 85 | 0,35 | 1,58 |
| 90 | 0,57 | 1,67 |

Zu unserer Ueberraschung zeigt es sich, dass sowohl Weizen wie Roggen ziemlich erhebliche Mengen von Oxymethylfurfuroiden (Fruktose, Rohrzucker, Trifruktosan) enthalten. Stellen wir nach unsern Zahlen zwei Kurven auf, so zeigt es sich, dass die Ausscheidung der Oxymethylfurfuroide bei einem Alkoholgehalt von 67% beginnt. Sie steigt dann in beiden Fällen zuerst langsam, dann stärker an. Bei Roggen ist die Zunahme vom Alkoholgehalt von 85% an nur noch gering. Wir sehen also, dass der Unterschied bei den beiden Getreidesorten nur graduell ist, so dass sich das Trifruktosan wahrscheinlich nicht nur im Roggen, sondern auch im Weizen vorfindet.

2. Versuche, die sich auf die Gegenwart von Roggengummi gründen⁴⁾.

Ein hervorstechendes Merkmal des Roggengummi ist die hohe Viskosität seiner Lösungen.

Die 10 Mehle, welche zu den vorigen Versuchen gedient hatten, wurden verwendet. Je 10 g Mehl werden mit 100 cm³ Wasser geschüttelt und nach einigen Minuten filtriert, wobei das zuerst durchgegangene wieder auf das Filter gegeben wird, bis die Lösung klar abfließt. Die Filtration dauert ca. 2 Stunden. Nun wird sogleich die relative Viskosität bei 20° mit Hilfe eines Viskosimeters nach *W. Ostwald*⁵⁾ bestimmt. Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde nicht berücksichtigt, da es ja nur auf Vergleichszahlen ankommt. Man dividiert die gefundene Auslaufszeit t durch die Auslaufszeit von destilliertem Wasser t_0 und findet so die relative Viskosität η bezogen auf Wasser = 1.

Man fand folgende Werte: $t_0 = 72,8$.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Weizen t : | 102,8 | 105,9 | 98,2 | 98,3 | 99,2 |
| η : | 1,412 | 1,455 | 1,349 | 1,350 | 1,363 |
| Roggen t : | 238,6 | 129,7 | 156,3 | 243,0 | 187,7 |
| η : | 3,277 | 1,783 | 2,147 | 3,383 | 2,508 |

Mischungen von Weizen No. 2 mit Roggen No. 4 in verschiedenem Verhältnis ergaben folgende Werte:

| Weizen % | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Roggen % | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| t | 105,9 | 113,6 | 122,6 | 134,2 | 143,8 | 154,8 | 165,8 | 178,0 | 191,2 | 205,0 | 218,4 |
| η | 1,455 | 1,574 | 1,670 | 1,843 | 1,975 | 2,126 | 2,266 | 2,459 | 2,626 | 2,816 | 3,000 |

Die relativen Viskositäten der verschiedenen Weizenmuster differieren nicht stark, sie schwanken zwischen 1,349 und 1,455. Viel grössere Differenzen weisen die Roggenproben auf, 1,783 bis 3,338.

Die Mischungsreihe steigt gleichmässig an, erreicht aber mit 100% Roggen nicht mehr den Wert von 3,338, den die Lösung einige Stunden

⁴⁾ Siehe *Th. v. Fellenberg*, Ueber das Roggengummi, diese Mitt., **25**, 257, 1934.

⁵⁾ Siehe *Ostwald-Luther*, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen; vergl. auch *Th. v. Fellenberg*, diese Mitt., **2**, 161, 1911.

vorher hatte. Das ungefähre Alter unserer Lösungen im Zeitpunkt der Viskositätsmessungen ergibt sich aus folgendem. Zwischen 11 und 12 Uhr vormittags wurden die 10 Lösungen hergestellt und zwischen 2 und 6 Uhr nachmittags, also 3—7 Stunden, nachdem das Mehl mit Wasser in Berührung gekommen war, gemessen. Die erste Reihe war ungefähr um 4 Uhr beendet, die zweite um 5 Uhr 50. In Zeit von knapp 2 Stunden hatte somit die Viskosität der Lösung des Roggens No. 4 um 0,338 abgenommen. Man liess die Lösung bis am nächsten Morgen stehen und fand nun den Wert 2,280.

Ein frisch hergestellter Roggenmehlauszug zeigte folgende Aenderungen der Viskosität im Laufe der Zeit:

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|----------------|
| Zeit: | 9 h 10 | 9 h 18 | 9 h 22 | 9 h 35 | 10 h 42 | 11 h 40 | 2 h 25 | 4 h 10 | 16 Std. später |
| | 2,25 | 2,40 | 2,44 | 2,35 | 2,04 | 1,91 | 1,80 | 1,71 | 1,52 |

Zu Beginn steigt die Viskosität etwas an, um dann allmählich immer mehr abzufallen. Die Ursachen dieser Erscheinung liegen vermutlich in enzymatischen Veränderungen des Gummis, die sich entweder nur auf den Polymerisationsgrad der Verbindung oder auf das Grundmolekül selbst erstrecken.

Zur Erkennung eines Roggenzusatzes ist die Viskositätsbestimmung, falls sie mit den richtigen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wird, jedenfalls in vielen Fällen zu brauchen. Bei unsern Mischungen von Weizenmehl No. 2 mit Roggenmehl No. 4 tritt bereits bei 10% Zusatz eine Viskosität auf, die deutlich höher ist, als bei sämtlichen untersuchten Weizenproben. In allen Fällen wird die Bestimmung allerdings nicht zum Ziele führen. Wenn beispielsweise ein Roggenmehl von der Beschaffenheit von No. 2 verwendet wird, so steigt die Viskosität erst bei wesentlich höhern Zusätzen derart, dass sie erheblich über den Weizenproben No. 1 und 2 liegt.

Methode. Zur Prüfung von Weizenmehl auf Zusatz von Roggenmehl möchten wir folgenden Arbeitsgang empfehlen:

1. *Durch Viskositätsbestimmung.*

10 g Mehl werden in einem 200 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben mit 100 cm³ Wasser übergossen und 2 Minuten lang kräftig geschüttelt. Eventuell entstehende Knollen werden mit einem Glasstab zerdrückt. Man filtriert klar durch ein grosses Faltenfilter und bestimmt sofort die relative Viskosität bei 20°. Liegt dieselbe über 1,5, so ist auf einen Zusatz von Roggenmehl zu schliessen.

Gibt die Bestimmung trotz Verdachts auf Roggenzusatz kein eindeutiges Resultat, so wird folgendermassen vorgegangen:

2. *Durch Oxymethylfurfurolbestimmung.*

Reagentien: Lösungen nach Carrez, I. 150 g Kaliumferrocyanid im Liter, II. 300 g krist. Zinksulfat im Liter, 5 n-Salzsäure, ferner die in der vorletzten Arbeit angeführten Reagentien.

10 g Mehl werden mit 50 cm³ Wasser kräftig geschüttelt und hinter einander mit je 25 cm³ *Carrez*-Lösung I und II gefällt. Man filtriert und erhitzt 2,5 cm³ Filtrat mit 1 cm³ 5 n-HCl 30 Minuten im Wasserbad, fällt wie angegeben mit Phloroglucin-Salzsäure, verbrennt den Niederschlag am nächsten Tag mit Bichromat und Schwefelsäure. Jeder cm³ 0,1 n-Bichromat entspricht 1,49 mg Trifruktosan.

Ein Gehalt von über 0,75% Trifruktosan deutet auf Zusatz von Roggenmehl hin.

Je nachdem ein als Zusatz benütztes Roggenmehl einen höhern Gehalt an Gummi oder an Trifruktosan enthalten kann, eignet sich bald das eine, bald das andere Verfahren besser zu seinem Nachweis.

Zusammenfassung.

1. Es wird versucht, den Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl nach *Tillmans* dadurch zu verbessern, dass statt der Fällung des Trifruktosans eine Bestimmung des daraus gebildeten Oxymethylfurfurols vorgenommen wird. Die Beurteilung wird dadurch erschwert, dass auch Weizen Fruktose bzw. fruktosehaltige Kohlenhydrate enthält.

2. Es wird versucht, den Nachweis des Roggenmehls durch Bestimmung der relativen Viskosität wässriger Mehlauszüge zu erbringen, da Roggenauszüge wegen ihres Gehaltes an Roggenmehl sehr viskös sind.

Es zeigt sich dabei, dass die einzelnen Roggenmehle sich in der Viskosität ihrer Auszüge ziemlich stark unterscheiden und dass die Viskosität mit der Zeit stark abfällt.

Ueber den Nachweis der Stempelentfernung bei Eiern.

Von Dr. H. MOHLER und Dr. J. HARTNAGEL, Zürich.

Durch den Bundesratsbeschluss vom 12. Februar 1934 betreffend die Abänderung des Art. 119 der Verordnung vom 23. Februar 1926 über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, der auf den 1. April 1934 in Kraft gesetzt wurde, müssen aus dem Ausland eingeführte Eier bei der Einfuhr sowohl auf den Packungen als auf den einzelnen Eiern eine Kennzeichnung ihres ausländischen Ursprungs tragen. Inländische Eier müssen nicht mit einer Ursprungsbezeichnung versehen sein. Sie können jedoch einen Hinweis auf ihre inländische Herkunft, wie «S. E. G.» (Schweizerische Eilverwertungsgenossenschaft), «Landeier» tragen und dürfen als «Trinkeier» bezeichnet werden, sofern sie nicht über 8 Tage alt und im Geruch und Geschmack einwandfrei sind. Im Verkehr sind daher Eier anzutreffen, die entweder ungestempelt oder mit einem Stempel versehen sind, der auf eine inländische bzw. ausländische Herkunft der betreffenden Eier schließen lässt.