

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 62 (1971)
Heft: 4

Artikel: Analyse und Beurteilung von Kuchenteig und Blätterteig
Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983581>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 28.— per Jahrgang (Ausland Fr. 33.—)
Suisse fr. 28.— par année étranger fr. 33.—

Preis einzelner Hefte Fr. 7.50 (Ausland Fr. 9.—)
Prix des fascicules fr. 7.50 (étranger fr. 9.—)

Band — Vol. 62

1971

Heft — Fasc. 4

Analyse und Beurteilung von Kuchenteig und Blätterteig

H. Hadorn und K. Zürcher

Zentrallaboratorium der Coop-Schweiz, Basel

Seit einigen Jahren findet man im Detailhandel fixfertigen Kuchenteig und Blätterteig, welcher in Kleinpackungen angeboten wird. Dieser Teig braucht von der Hausfrau nur noch ausgewallt und gebacken zu werden; er erfreut sich daher großer Beliebtheit. Früher wurde der Kuchenteig meistens mit Papier oder Pergamentpapier umwickelt. Heute sind Kunststoff-Folien gebräuchlich. Oft werden die Packungen verschweißt, einige Firmen verschließen unter Vakuum, um eine bessere Haltbarkeit zu erzielen. Weder im Lebensmittelbuch 4. Auflage noch in der Eidg. Lebensmittelverordnung findet man irgendwelche Angaben über Kuchen- oder Blätterteig. Bei diesen Teigen handelt es sich um ziemlich wasserreiche Frischprodukte, welche in den Packungen leicht verschimmeln. Von interessierten Firmen wurde daher das Eidg. Gesundheitsamt ersucht, die chemische Konservierung von Kuchenteig zu gestatten. Auf Empfehlung der Eidg. Ernährungskommission wurde im Januar 1967 Sorbinsäure als Konservierungsmittel für Kuchenteig zugelassen. Gemäß einem Beschluß der Expertenkommission der Kantons- und Stadtchemiker vom 14. März 1968 wurde ferner ein Zusatz von Calcium- bzw. Natriumpropionat bewilligt. Die höchstzulässigen Mengen betragen: Sorbinsäure 0,6 g pro kg Kuchen- oder Blätterteig, Calcium- bzw. Natriumpropionat 2 g pro kg Teigmasse. Diese Zusätze müssen auf der Etikette deklariert werden. Die Deklara-

tion hat wie folgt zu lauten: «mit Konservierungsmittel», oder »konserviert gegen Schimmelbildung», oder «mit Sorbinsäure, bzw. Propionat konserviert».

Es ist vorgesehen, im neuen Schweiz. Lebensmittelbuch (5. Aufl.) ein Kapitel über Kuchenteig und Blätterteig aufzunehmen. Wir haben daher einen Analysengang ausgearbeitet und eine Anzahl von Kuchen- und Blätterteigen des Handels untersucht. Diese Produkte können recht verschieden zusammengesetzt sein. Für die Beurteilung wichtig erscheinen uns die Bestimmung des Fett- und Wassergehaltes, ferner die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Fettes. Neben Schmelz- und Tropfpunkt gibt die gas-chromatographisch ermittelte Fettsäuren-Verteilung Aufschluß über die Art des verwendeten Fettes. Von Bedeutung sind Nachweis und Bestimmung der Konservierungsmittel sowie die Prüfung auf Insektizid-Rückstände.

I. Ausarbeitung des Analysenganges

Kuchenteig läßt sich im Prinzip nach bekannten Methoden der Lebensmittelchemie untersuchen. Für einige Bestimmungen müssen die Methoden etwas modifiziert werden. Wo dies erforderlich war, haben wir dieselben mittels Modellversuchen überprüft. Hier sollen die Methoden kurz erwähnt und die Ergebnisse der Modellversuche mitgeteilt werden. Die genauen Arbeitsvorschriften findet man am Schluß dieser Arbeit.

1. Wasser-Bestimmung

Diese Bestimmung ist problemlos. Der Wassergehalt läßt sich nach der Destillationsmethode mit Perchloräthylen als Uebertreibmittel elegant bestimmen (1, 2).

2. Fett-Bestimmung (Salzsäureaufschluß-Methode)

Das Fett läßt sich mit heißer, verdünnter Salzsäure in Freiheit setzen (3, 4, 5), gleichzeitig wird die Stärke abgebaut und geht in Lösung. Das Unlösliche wird abfiltriert, getrocknet und das Fett mit Petroläther extrahiert.

3. Schmelzpunkt und Tropfpunkt des Fettes

Diese physikalischen Daten werden nach konventionellen Methoden bestimmt. Da die Zahlen oft schlecht reproduzierbar sind, benutzten wir die von der Firma Mettler entwickelten Apparate (Tropfpunktapparat, Schmelzpunktapparat).

4. Fettsäuren-Verteilung

Die Fettsäuren wurden nach einer von uns veröffentlichten Methode mit Methanol und Natrium-methylat umgeestert und die Methylester nach einer eigenen Universal-Methode (6, 7) gas-chromatographisch getrennt.

5. Butterfett-Bestimmung

Den Butterfett-Gehalt berechneten wir aus dem gas-chromatographisch mit Hilfe eines inneren Standards ermittelten Buttersäure-Gehalt. Der Butterfett-

Gehalt kann auch aus der Halbmikro-Buttersäurezahl und der Halbmikro-Restzahl berechnet werden.

6. Konservierungsmittel

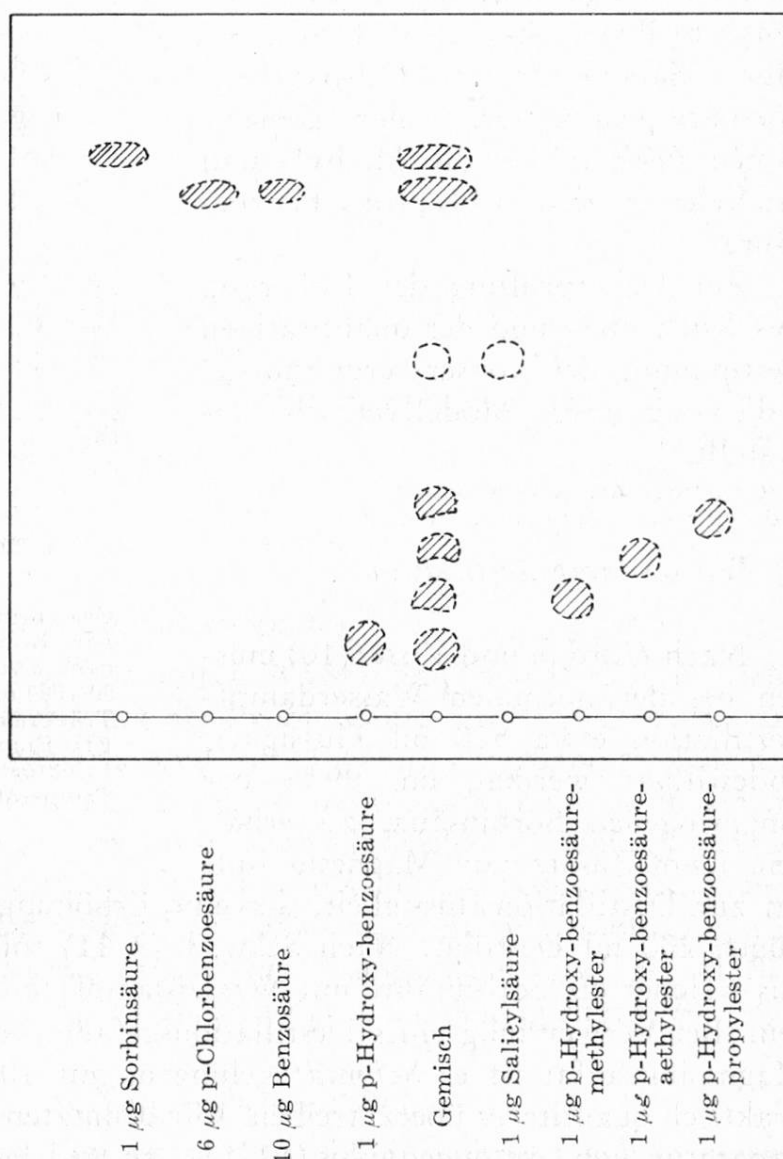
Zur Haltbarmachung, d. h. vorwiegend zur Verhütung der Schimmelbildung sind vom Eidg. Gesundheitsamt Zusätze von Sorbinsäure oder Natriumpropionat zu Kuchenteig gestattet worden. Der Zusatz anderer Konservierungsmittel ist verboten.

Zur qualitativen Prüfung auf Konservierungsmittel arbeiten wir nach der dünnschichtchromatographischen Methode von Woidich und Mitarbeitern (8) unter Verwendung von Polyamid-Dünnschichtplatten.

Modellmischungen mit reinen Konservierungsmitteln ließen sich sauber trennen (siehe Figur 1). Sorbinsäure ist im Kuchenteig leicht nachweisbar, die Methode versagt aber für den Propionsäure-Nachweis.

Zur quantitativen Sorbinsäure-Bestimmung benutzen wir die Methode von Schmidt (9). Die Sorbinsäure wird mit Wasserdampf aus dem Kuchenteig ausgetrieben und anschließend im Destillat kolorimetrisch bestimmt. (Oxydation der Sorbinsäure mit Kaliumdichromat zu Malondialdehyd, Farbreaktion desselben mit Thiobarbitursäure).

Da Propionsäure ebenfalls wasserdampf-flüchtig ist, versuchten wir, die Bestimmung der Propionsäure und der Sorbinsäure zu kombinieren. Ein Teil des wässrigen Destillates wurde zur kolorimetrischen Sorbinsäure-Bestimmung verwendet. Für die Propionsäure-Bestimmung wurde ein aliquoter



Figur 1
Dünnschicht-chromatographischer Nachweis von Konservierungsmitteln

Versuchsbedingungen

Fließmittel:

n-Pentan / n-Hexan / Eisessig (10 : 10 : 3)

DC-Fertigplatte: Polygram

Polyamid-11 UV 254 Schicht 0,1 mm

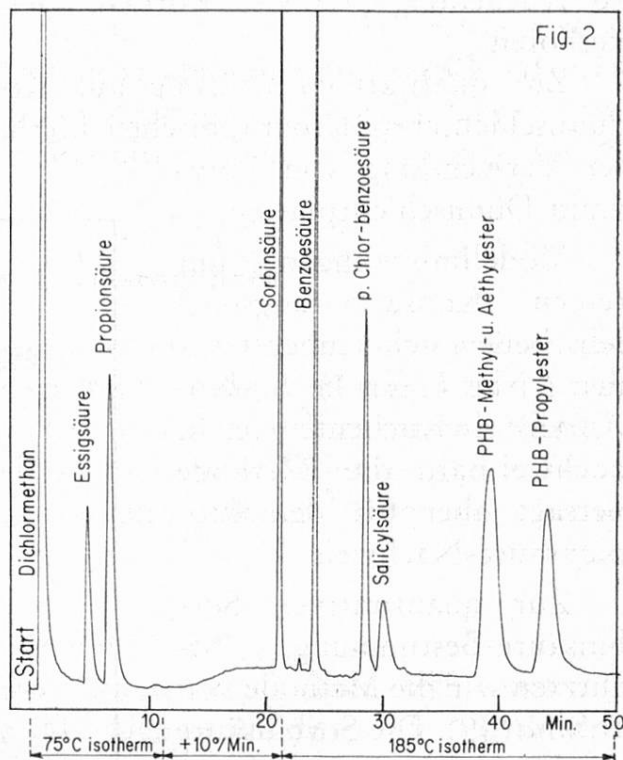
Teil mit Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbad eingengt, die Lösung in ein Spitzkölbchen übergeführt und zur Trockne verdampft. Den Trockenrückstand zersetzten wir mit 2 Tropfen konz. Phosphorsäure, fügten 1 ml Dichlormethan zu und spritzen 2 μ l der klaren Lösung in den Gas-chromatographen ein. Propionsäure und Sorbinsäure lassen sich gut trennen.

Figur 2 zeigt ein Gas-chromatogramm einer Modell-Mischung mit verschiedenen Konservierungsmitteln. Mit Hilfe eines Temperatur-Programmes gelingt es, folgende 7 Konservierungsmittel sauber voneinander zu trennen: Essigsäure, Propionsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, Salicylsäure, p-Hydroxy-benzoesäure-propylester. Einen gemeinsamen Peak bilden die Methyl- und Aethylester der p-Hydroxy-benzoesäure.

Zur Ueberprüfung der Isolierung aus Kuchenteig und der quantitativen Bestimmung der Konservierungsmittel haben wir einige Modellversuche angestellt.

a) Wasserdampfdestillation

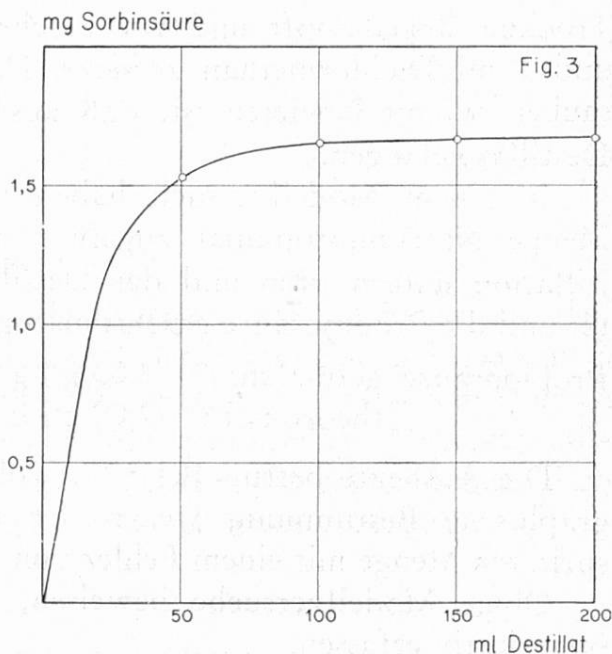
Nach *Hardon* und *Visser* (10) müssen bei der normalen Wasserdampfdestillation etwa 500 ml Flüssigkeit abdestilliert werden, um 99 % der eingewogenen Sorbinsäure zu erhalten. Beim Zusatz von Magnesiumsulfat zur Destillationsflüssigkeit, der eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt, genügen 200 ml Destillat. Nach *Schmidt* (9, 11) soll das Volumen der Flüssigkeit, aus welcher die Sorbinsäure mit Wasserdampf abdestilliert wird, möglichst gering sein. Bei Verwendung eines Destillationsgefäßes von 50—100 ml und Zusatz von Magnesiumsulfat ist es *Schmidt* gelungen, mit 100 ml Destillat die Sorbinsäure praktisch quantitativ überzutreiben. Wir benutzten die Wasserdampf-Destillationsapparatur von *Antonacopulos* (12, 13), zu welcher wir uns vom Glasbläser ein kleines Einsatzstück anfertigen ließen (Durchmesser 30 mm, Höhe ca. 125 mm, Volumen ca. 50 ml, siehe Abschnitt Methodik, Figur 4). Um abzuklären, welche Destillatmenge erforderlich ist, um die Sorbinsäure aus dem Kuchenteig quantitativ überzutreiben, haben wir 3 g eines nicht konservierten Kuchenteiges des Handels in das Destilliergefäß gegeben. Dazu fügten wir eine bekannte Menge



Gas-chromatographische Trennung verschiedener Konservierungsmittel. Versuchsbedingungen: 5 % DEGS + 1 % H_3PO_4 auf Aeropack-30 80/1000 mesh. 2 m $\times$ 1/8" (3,2 mm ϕ Stahlsäule). Trägergas N_2 , 20 ml/min. Einspritzmenge 2 μ l FID Empfindlichkeit $8 \cdot 10^{-10}$ Amp. Detektor- und Injektortemp. 220 °C, Papiervorschub 10 inch/h. Temperaturprogramm siehe Figur.

Kaliumsorbat, 6 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 6 ml 1-n Schwefelsäure und destillierten vorschriftsgemäß mit Wasserdampf. Vom Destillat wurden Fraktionen von je 50 ml in Meßzylindern aufgefangen und darin die Sorbinsäure kolorimetrisch bestimmt. Die Resultate sind in der Figur 3 dargestellt. 100—150 ml Destillat genügen, um die Sorbinsäure quantitativ überzutreiben. Die beiden ersten Fraktionen (total 100 ml) enthielten bereits 99 % der Sorbinsäure. Zur Kontrolle wurde die 3. Fraktion auf dem Wasserbad auf ca. 5 ml eingengt und auf Sorbinsäure geprüft. In diesem Konzentrat war die Farbreaktion nur noch ganz schwach positiv. Bei allen weiteren Versuchen haben wir jeweils 150—200 ml Flüssigkeit überdestilliert, in einem 250 ml-Meßkolben aufgefangen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Analoge Modellversuche mit Kuchenteig, dem wir bekannte Mengen Natriumpropionat zugefügt hatten (2 g pro kg Teig), ergaben, daß in 200 ml Destillat die gesamte Propionsäure enthalten war.



Wasserdampfdestillation von Kuchenteig. Beziehung zwischen Destillatvolumen und Sorbinsäure-Ausbeute.

b) Gas-chromatographische Propionsäure-Bestimmung

Die Propionsäure wird, wie erwähnt, durch Wasserdampfdestillation aus dem Kuchenteig abgetrennt. Zur Anreicherung der Propionsäure wird das Destillat mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Um die Propionsäure quantitativ gaschromatographisch zu bestimmen, muß sie in einem definierten Volumen eines organischen Lösungsmittels enthalten sein. Wir versetzten daher den Abdampf-Rückstand mit 2 Tropfen konz. Phosphorsäure, fügten 1,00 ml Dichlormethan zu und schüttelten. Dabei wird das Natriumpropionat zersetzt, die Propionsäure geht in das organische Lösungsmittel. 2 μl der klaren überstehenden Lösung wurden in den Gas-chromatographen eingespritzt.

c) Modellversuch zur Zersetzung des Natriumpropionates

Um zu prüfen, ob diese Operation quantitativ verläuft, haben wir in einem Spitzkölbchen 3,55 mg Natriumpropionat (entspricht 2,37 mg Propionsäure) abgewogen, mit 2 Tropfen konz. Phosphorsäure versetzt, 1,00 ml Dichlormethan hinzupipettiert, das Kölbchen mit Schliffstopfen verschlossen, kräftig geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. 2 μl der überstehenden Lösung wurden in den Gas-chromatographen eingespritzt. Den Propionsäure-Peak haben wir mit Hilfe eines Integrators ausgewertet und den Propionsäure-Gehalt aus einer Eichlösung

(reine Propionsäure in CH_2Cl_2) berechnet. Die Ausbeute an Propionsäure betrug 96 bis 102 % (Mittel 98 %).

d) Modellversuche mit Kuchenteig

In einem Blindversuch haben wir zunächst 3 g eines Kuchenteiges ohne Konservierungsmittel mit Wasserdampf destilliert, das Destillat alkalisch gemacht, zur Trockne eingedampft und wie beschrieben mit 2 Tropfen konz. Phosphorsäure und 1 ml Dichlormethan zersetzt. Das Gas-chromatogramm dieser Lösung war sauber, womit bewiesen ist, daß aus Kuchenteig keine störenden Stoffe in das Destillat gelangen.

In einem Modellversuch haben wir dem Kuchenteig eine genau bekannte Menge Natriumpropionat zugefügt, wiederum 3 g Teig der Wasserdampf-Destillation unterworfen und das Destillat (200 ml) in gleicher Weise aufgearbeitet und die Propionsäure gaschromatographisch bestimmt.

Propionsäure gefunden:	2,03 g/kg
theoretisch:	2,00 g/kg

Die Ausbeute betrug 101,5 %, wobei zu bemerken ist, daß die gas-chromatographische Bestimmung wegen der nicht sehr präzisen Dosierung der eingespritzten Menge mit einem Fehler von 3—5 % behaftet ist.

Obige Modellversuche beweisen, daß wir die Propionsäure im Kuchenteig quantitativ erfassen.

e) Sorbinsäure-Nachweis gas-chromatographisch

Propionsäure und Sorbinsäure lassen sich gas-chromatographisch gut trennen (siehe Figur 2). Da bei der Wasserdampf-Destillation sowohl Sorbinsäure als auch Propionsäure aus dem Kuchenteig abgetrennt werden und quantitativ ins Destillat gelangen, versuchten wir, auch die Sorbinsäure quantitativ gas-chromatographisch zu bestimmen. Wir erhielten zwar im GC saubere Peaks der Sorbinsäure, die Ausbeute war jedoch unbefriedigend. Beim Eindampfen des alkalisch gemachten Destillates auf dem Wasserbad geht gelegentlich ein Teil der Sorbinsäure verloren. Die Verluste betrugen 10—25 %. Wir begnügten uns daher mit einem qualitativen gas-chromatographischen Sorbinsäure-Nachweis und führten die quantitative Sorbinsäure-Bestimmung kolorimetrisch durch.

f) Bestimmung von Sorbinsäure und Propionsäure nebeneinander

In einem weiteren Modellversuch haben wir einem Teig Sorbinsäure und Propionsäure zugefügt und beide Konservierungsmittel nebeneinander bestimmt.

Zu 3 g Teig wurden Stammlösungen entsprechend 2,00 mg Kaliumsorbat und 6,00 mg Natriumpropionat in das Destilliergefäß pipettiert, ca. 200 ml Flüssigkeit abdestilliert, neutralisiert und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. In dieser Lösung wurde die Sorbinsäure kolorimetrisch und die Propionsäure gas-chromatographisch bestimmt. Wir fanden die in der Tabelle 1 angegebenen Resultate. Die beiden Konservierungsmittel lassen sich im gleichen Destillat bestimmen und werden quantitativ erfaßt.

Tabelle 1
Modellversuche zur Bestimmung von Sorbinsäure und Propionsäure

	Kaliumsorbat ber. pro kg Teig	Natriumpropionat ber. pro kg Teig
zugesetzt mg/kg	666,7	2000
gefunden mg/kg	675	2030
Ausbeute in %	101,2	101,5

7. Insektizid-Rückstände

Zur Bestimmung der Insektizid-Rückstände isolierten wir zunächst das Fett nach der gleichen Methode, wie dies bei Insektizid-Bestimmungen in Käse üblich ist. Dieses Fett, welches die chlorierten Kohlenwasserstoffe enthält, wurde nach einer von uns früher beschriebenen säulenchromatographischen Methode aufgearbeitet. Die gereinigten Insektizid-Extrakte wurden gas-chromatographisch getrennt, die einzelnen Insektizide identifiziert und quantitativ bestimmt.

II. Diskussion der Analysenresultate

Wir haben 9 Kuchenteige und 9 Blätterteige des Handels nach den am Schluß dieser Arbeit angegebenen Methoden analysiert.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Gehaltszahlen, die Tropf- und Schmelzpunkte der Fette sowie die Gehalte an Konservierungsmitteln aufgeführt. Ueber die Fettsäurenverteilung der Fette und die Insektizid-Rückstände geben die Tabellen 4 und 5 Aufschluß.

Fett- und Wassergehalt

Der Fettgehalt der untersuchten Kuchenteige variiert zwischen 16 und 27 %. Fettreichere Teige liefern in der Regel ein mürberes Gebäck, sie sind günstiger zu beurteilen, kosten meistens auch mehr. Der Wassergehalt des Teiges richtet sich vor allem nach Mehllanteil und den Mehleigenschaften, wie Wasserbindungsvermögen und Quellbarkeit. In der Praxis wird die Wassermenge derart bemessen, daß ein gut auswalzbarer, nicht zu weicher Teig entsteht. Der Wassergehalt der von uns untersuchten Teige bewegt sich zwischen 24 und 33,5 %. Bezogen auf die fettfreie Teigmasse beträgt der Wassergehalt 33—41 %.

Die Blätterteige sind ähnlich zusammengesetzt wie die Kuchenteige. Die Fett- und Wassergehalte liegen im Durchschnitt etwas höher. Der Fettgehalt schwankt zwischen 20 und 32 %, der Wassergehalt zwischen 28 und 32,5 %. Bezogen auf fettfreie Teigmasse ergeben sich deutlich höhere Wassergehalte als bei Kuchenteig. (39—43 %). Dadurch wird der Blätterteig weicher und leichter auswalzbar.

Wichtig für die Qualität von Kuchen- und Blätterteig sind die Eigenschaften der verwendeten Fette. Aus ernährungsphysiologischen Erwägungen wären Fette mit niedrigem Schmelzpunkt und relativ hohen Gehalten an ungesättigten Fettsäuren erwünscht, weil sie leichter verdaulich sind. Für Kuchenteige und vor allem für Blätterteige werden in der Praxis Fette mit ziemlich hohem Schmelzpunkt verwendet, weil dadurch die Herstellung und Verarbeitung des Teiges erleichtert werden und keine Kühlplatte nötig ist. Der Klarschmelzpunkt der Fette aus den von uns untersuchten Kuchenteigen lag zwischen 36 und 47 ° C. Die Fette aus Blätterteig schmelzen im allgemeinen höher (Klarschmelzpunkt 44—48 ° C). Die Tropfpunkte liegen um 3—6 ° niedriger als der Klarschmelzpunkt.

Die gas-chromatographisch ermittelte Fettsäuren-Verteilung gibt Aufschluß über die Art der verwendeten Fette. In der Regel handelt es sich um tierische Fette oder um Mischungen von pflanzlichen und tierischen Fetten, welche partiell hydriert wurden. Einzelne Fettsäuren sind für bestimmte Fette charakteristisch, beispielsweise Buttersäure für Butterfett, Laurinsäure für Kokos- und Palmkernfett und Erucasäure für Rapsöl. In einem einzigen Fett (Kuchenteig E) fanden wir Buttersäure (0,75 %). Da Buttersäure nur in Butterfett vorkommt (im Mittel 3,7 %), ist die Anwesenheit von Butterfett bewiesen. Das Fettgemisch enthält 20 % Butterfett. Auf den fertigen Kuchenteig umgerechnet ergibt sich ein Butterfett-Gehalt von 5,4 %. Alle anderen Kuchen- und Blätterteige enthalten keine Spur Butter. Im Fett aus dem Kuchenteig D wurden 18,6 % Laurinsäure (C₁₂) gefunden, was auf einen Zusatz an Kokos- oder Palmkernfett hindeutet. Diese Fette enthalten im Mittel 45—47 % Laurinsäure. In der Fettmischung sind somit rund 40 % Kokos- oder Palmkernfett enthalten. Durch diesen Zusatz wird auch der auffallend niedrige Klarschmelzpunkt (36 ° C) des Fettes erklärt.

Palmitinsäure ist charakteristisch für Palmöl, welches ca. 47 % enthält. Die Palmitinsäure findet man in beträchtlichen Mengen auch in tierischen Fetten. Nach Angaben des Handbuches (14) enthält beispielsweise Rindertalg 25—41 %, Schweineschmalz 24—32 %, Walöl 13,6—19,6 % Palmitinsäure.

In den aus Kuchenteig isolierten Fetten fanden sich 9—27 % Palmitinsäure, in den Fetten aus Blätterteig 20—28 %. Ob diese Fettmischungen neben tierischen Fetten auch noch teilweise gehärtetes Palmöl enthalten, läßt sich aus der Fettsäuren-Verteilung nicht entscheiden. In einigen Fetten konnten wir merkliche Mengen Erucasäure nachweisen. Beispielsweise enthielt das Fett aus Kuchenteig G 16,2 %, das Fett aus Blätterteig I 18,4 % Erucasäure. Da Rapsöl durchschnittlich 45 % Erucasäure enthält, errechnet sich der Rapsöl-Anteil in obigen Fetten zu 36 %, bzw. zu 41 %.

Einige Fettfabriken stellen aus partiell hydriertem Rapsöl Spezialfette und Bäckereimargarine her. Zweifellos sind für obige Kuchen- und Blätterteige derartige Erzeugnisse verwendet worden. Der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren ist in allen untersuchten Proben relativ hoch. Die Summe aus Oelsäure und Linolsäure liegt meistens zwischen 40 und 50 %.

Tabelle 2 Kuchenteig, Zusammensetzung

Bezeichnung	Wasser Destillations- methode ‰	Fett ‰	Wasser ber. auf fettfreien Teig ‰	Fettfreie Trocken- substanz ‰	Tropfpunkt des Fettes °C	Klar- schmelzpunkt des Fettes °C	Prüfung auf Konservie- rungsmittel, dünnschicht- chromato- graphisch	Natrium- propionat gas-chromato- graphisch g/kg	Sorbinsäure kolori- metrisch g/kg
A	29,8	20,7	37,6	49,5	38,2	44	negativ	3,33	0
B	29,5	20,1	37,0	50,4	38,2	42	Sorbinsäure	0	0,33
C	33,5	20,5	42,2	46,0	42,2	46	Sorbinsäure	0	1,10
D	27,0	21,0	34,2	52,0	32,0	36	negativ	0	0
E	24,3	26,8	33,2	48,9	33,0	39	negativ	0	0
F	29,3	19,7	36,5	51,0	40,7	44	negativ	1,36	0
G	32,5	16,3	38,8	51,2	34,0	37	Sorbinsäure	0	0,84
H	32,5	20,4	40,8	47,1	42,7	47	negativ	0	0
I	31,3	16,7	37,6	52,0	41,7	47	Sorbinsäure	0	0,72

Tabelle 3 Blätterteig, Zusammensetzung

Bezeichnung	Wasser Destillations- methode ‰	Fett ‰	Wasser ber. auf fettfreien Teig ‰	Fettfreie Trocken- substanz ‰	Tropfpunkt des Fettes °C	Klar- schmelzpunkt des Fettes °C	Prüfung auf Konservie- rungsmittel, dünnschicht- chromato- graphisch	Natrium- propionat gas-chromato- graphisch g/kg	Sorbinsäure kolori- metrisch g/kg
A	32,3	19,6	40,2	48,1	44,2	48	negativ	1,63	0
B	32,5	21,7	41,5	45,8	40,7	44	negativ	0	0
C	31,8	25,4	42,6	42,8	43,0	47	negativ	0	0
D	31,3	23,9	41,1	44,8	41,9	47	Sorbinsäure	0	0,74
E	30,8	25,6	41,5	43,6	43,5	48	negativ	2,59	0
F	30,8	28,2	42,9	41,0	42,0	45	Sorbinsäure	0	1,00
G	28,3	27,5	39,0	44,2	40,5	46	Sorbinsäure	0	0,37
H	30,8	26,2	41,8	43,0	43,5	48	negativ	0	0
I	29,0	32,3	42,8	38,7	37,4	41	negativ	0	0

Tabelle 4 Kuchenteig, Fettsäurenverteilung des isolierten Fettes und Insektizid-Rückstände

Fettsäure	Symbol	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Buttersäure	C ₄	0	0	0	0	0,75	0	0	0	0
Capronsäure	C ₆	Spur	0,2	0,1	0,2	0,34	Spur			
Caprylsäure	C ₈	0,1	0,3	0,2	2,7	0,1	0,2	0,3	Spur	
Caprinsäure	C ₁₀	0,1	0,3	0,2	2,0	0,4	0,2	0,3	0,1	Spur
Caproleinsäure	C _{10:1}	0	0	0,5	0	Spur	0	0	0	0
Laurinsäure	C ₁₂	0,9	0,9	0,7	18,6	0,6	2,0	2,5	0,3	0,2
Myristinsäure	C ₁₄	1,5	2,3	3,2	6,2	2,2	1,3	1,5	2,1	2,6
Summe div. Fettsäuren	Σ ₂	0,1	1,5	2,4	0	1,1	Spur	Spur	1,2	1,4
Palmitinsäure	C ₁₆	26,3	22,7	21,6	9,2	17,0	27,5	22,1	23,3	23,5
Palmitoleinsäure	C _{16:1}	1,5	2,1	4,3	0,4	1,7	Spur	0,6	3,3	3,9
Heptadecansäure	C ₁₇	0,2	0,9	1,8	0	0,7	0	0,3	1,2	1,3
Summe div. Fettsäuren	Σ ₃	0,1	0,7	1,3	0	0,4	0	0,1	0,8	0,9
Stearinsäure	C ₁₈	10,3	9,0	16,4	5,8	12,4	6,7	6,9	18,6	17,0
Oelsäure	C _{18:1}	39,5	36,5	32,2	27,7	54,5	37,4	35,7	37,6	36,0
Linolsäure	C _{18:2}	11,4	8,9	8,2	8,6	4,3	13,1	7,9	7,5	9,1
Arachinsäure	C ₂₀	0,1	2,7	2,3	0,4	1,0	0,2	0,8	0,6	0,9
Linolensäure	C _{18:3}	2,7	3,7	4,4	2,4	1,6	3,3	3,2	2,4	2,8
Gadoleinsäure	C _{20:1}									
Behensäure	C ₂₂	5,2	3,1	Spur	1,4	1,1	Spur	1,8	0,9	0,4
Erucasäure	C _{22:1}	0	3,8	Spur	14,7	Spur	8,1	16,2	0	0
<i>Insektizide in ppb, ber. auf Fettbasis</i>										
Hexachlorbenzol HCB		8	15	5	1	24	8	13	0	5
α-Hexachlorcyclohexan		5	15	12	15	16	6	8	12	100
Lindan		9	7	27	9	139	10	10	13	4
Dieldrin		0	0	3	0	0	0	0	Spur	6
DDT inkl. Derivate		5	Spur	72	6	44	1	Spur	51	65

Tabelle 5 Blätterteig, Fettsäurenverteilung des isolierten Fettes und Insektizid-Rückstände

Fettsäure	Symbol	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Caprylsäure	C ₈	Spur	0,1	Spur	0	Spur			0,1	0,2
Caprinsäure	C ₁₀	0,1	0,1	0,1	Spur	0,1	Spur		0,1	0,2
Caproleinsäure	C _{10:1}	0	0	0	0	0	0		0	0
Laurinsäure	C ₁₂	0,3	1,0	0,4	0,2	0,3	0,2	Spur	1,0	1,5
Myristinsäure	C ₁₄	2,3	1,0	2,4	2,7	2,3	2,9	3,2	2,3	1,3
Summe div. Fettsäuren	* Σ ₂	1,2	Spur	1,9	1,2	1,3	1,7	1,2	1,3	Spur
Palmitinsäure	C ₁₆	24,0	27,7	23,6	22,1	24,4	23,2	20,1	23,0	23,1
Palmitoleinsäure	C _{16:1}	3,6	0,6	3,9	4,1	3,3	4,2	3,7	3,6	0,6
Heptadecansäure	C ₁₇	1,5	0,3	1,6	1,6	1,3	1,5	1,2	1,4	0,3
Summe div. Fettsäuren	** Σ ₃	1,0	0,1	1,0	1,1	0,8	1,0	0,7	0,8	0
Stearinsäure	C ₁₈	20,2	7,6	18,4	17,4	19,9	17,2	13,9	18,2	5,8
Oelsäure	C _{18:1}	36,0	37,6	37,1	33,5	36,1	33,8	39,1	37,4	33,7
Linolsäure	C _{18:2}	6,2	12,2	7,1	8,2	6,4	7,5	7,9	6,6	8,7
Arachinsäure	C ₂₀	0,3	0,2	Spur	1,2	0,5	1,4	2,7	0,5	0,4
Linolensäure	C _{18:3}	1,6	3,2	1,6	3,5	1,8	3,4	3,7	2,0	5,0
Gadoleinsäure	C _{20:1}	0	0	Spur	0	0	Spur	Spur	0	0
Behensäure	C ₂₂	1,3	Spur	Spur	Spur	Spur	0,7	1,3	Spur	0,6
Erucasäure	C _{22:1}		8,0	0,6	2,4	1,5	1,3	1,2	1,7	18,4
<i>Insektizide in ppb, ber. auf Fettbasis</i>										
Hexachlorbenzol		20	14	2	39	23	23	17	4	14
α-Hexachlorcyclohexan		12	9	5	18	10	14	12	14	16
Lindan		25	28	7	4	8	16	13	18	160
Dieldrin		0	0	0	30	0	10	0	0	0
DDT inkl. Derivate		35	0	59	50	17	40	6	48	10

Konservierungsmittel

Von den untersuchten 5 Kuchenteigen sind 2 mit Propionat und 4 mit Sorbinsäure konserviert. Der Kuchenteig A enthält zuviel Propionat und ist zu beanstanden (gefunden 3,3 g/kg; gesetzlich zulässig sind höchstens 2 g/kg). Die Kuchenteige C, G und I enthalten zu hohe Mengen Sorbinsäure (1,1 g/kg, 0,84 und 0,72 g/kg; höchstzulässig sind 0,6 g/kg Sorbinsäure).

Von den 9 untersuchten Blätterteigen sind 2 Proben mit Propionsäure konserviert, wobei der Blätterteig E etwas zu viel Propionsäure (2,6 g/kg) enthält. 3 Blätterteige sind mit Sorbinsäure konserviert, wobei die Muster D und F etwas zu viel Konservierungsmittel enthalten. 3 Kuchenteige und 4 Blätterteige sind frei von chemischen Konservierungsmitteln.

Insektizidrückstände

In sämtlichen Proben Kuchen- und Blätterteig konnten wir Spuren von Insektiziden nachweisen. Es handelt sich um die folgenden chlorierten Kohlenwasserstoffe: Hexachlorbenzol, α -Hexachlorcyclohexan, Lindan, Dieldrin, DDT und Derivate des DDT. Diese Insektizidrückstände stammen zum Teil aus dem Mehl, DDT und dessen Derivate vorwiegend aus tierischen Fetten. Von den Insektiziden Heptachlorepoxyd und Aldrin konnten in den geprüften Kuchen- und Blätterteigen keine Spuren nachgewiesen werden. Die gefundenen Insektizidmengen sind in den meisten Proben gering und geben zu keinen Bedenken Anlaß. Lediglich im Kuchenteig E fanden wir 139 ppb Lindan, im Blätterteig I 160 ppb Lindan. Zu diesen Teigen, welche aus der gleichen Bäckerei stammten, wurde zweifellos ein Mehl verarbeitet, das aus stärker mit Lindan kontaminierten Getreideposten herrührte. Im Kuchenteig I sind 100 ppb α -Hexachlorcyclohexan enthalten. Der Gehalt an diesem Isomeren wird für die Beurteilung zum Lindan addiert. Vom Eidg. Gesundheitsamt (15) wurde die gesetzlich zugelassene Höchstkonzentration (gesetzliche Markttoleranz) an Lindan inkl. Isomeren für Getreideprodukte auf 50 ppb festgesetzt. Wegen zu hohen Gehalten in Insektizidrückständen sind die beiden Teigmuster zu beanstanden. Bei allen andern Kuchen- und Blätterteigen bewegen sich die Insektizidrückstände innerhalb der gesetzlich zulässigen Markttoleranzen.

In den Tabellen 4 und 5 sind alle Insektizidgehalte auf Fettbasis berechnet. Zur besseren Beurteilung der Proben mit erhöhten Insektizidgehalten, wurden in Tabelle 6 zunächst die Summe aus Hexachlorbenzol, (HCB), α -Hexachlorcyclohexan (α -HCH) und Lindan im Fett berechnet. Diese Werte werden auf den gesamten Kuchenteig und schließlich auf die fettfreie Trockensubstanz umgerechnet. Da die fettfreie Trockensubstanz annähernd dem Mehlgelhalt des Teiges entspricht, kann der darin berechnete Insektizidgehalt mit den gesetzlichen Vorschriften für Mehl verglichen werden. Man erkennt aus den Resultaten in Tabelle 6 (unterste Zeile), daß die Lindangehalte (inkl. Isomere) beim Kuchenteig E und beim Blätterteig I die Toleranzgrenze von 50 ppb um das 2- bzw. 3fache überschreiten. Der Kuchenteig I dagegen entspricht den gesetzlichen Vorschriften.

Tabelle 6

Insektizidgehalte in Kuchenteig, berechnet auf Fettbasis, Teigmasse und fettfreie Trockensubstanz

	Kuchenteig E ppb	Blätterteig I ppb	Kuchenteig I ppb
Summe HCB + α -HCH + Lindan berechnet auf Fettbasis	179	190	109
berechnet auf Teigmasse	48	61	18
berechnet auf fettfreie Trockensubstanz (Mehl)	98	159	35

III. Methodik

1. Wasser-Bestimmung (Destillationsmethode)

Prinzip

Das Wasser wird in einer geeigneten Apparatur mittels Uebertreibmittel (Perchloräthylen) aus dem Kuchenteig abdestilliert und das Volumen abgelesen.

Apparatur (Makroapparatur mit kalibriertem Rohr von 15 ml Inhalt) nach *Pritzker* und *Jungkunz* (2).

Ausführung der Bestimmung

In den Erlenmeyerkolben werden 20 g Kuchenteig eingewogen, ca. 60 ml Perchloräthylen zugegeben; dann wird das Mittelstück des Perforators mit dem kalibrierten Teil aufgesetzt und soviel Perchloräthylen eingefüllt, bis der Ueber-schuß eben unten abzufließen beginnt. Der Kühler wird aufgesetzt, dann vor-sichtig unter gelegentlichem Umschwenken des Kolbens bis zum Sieden erhitzt, wobei ein Anbrennen des Kuchenteiges vermieden werden muß. Die Wärmezufuhr ist so zu regulieren, daß die Flüssigkeit (Perchloräthylen und Wasser) regel-mäßig, in rascher Tropfenfolge vom Kühler tropft. Nach 15 bis 20 Minuten, wenn das Kondensat in der Kühlzone klar erscheint und das Volumen des Wassers im Meßrohr nicht mehr zunimmt, wird die Heizung abgestellt. Nach dem Erkalten wird das Volumen der Wasserschicht abgelesen.

Berechnung

Der Wasser-Gehalt wird in % berechnet und mit einer Dezimale angegeben. Doppelbestimmungen sollten nicht mehr als um 0,5 % Wassergehalt voneinander abweichen.

2. Fett-Bestimmung (Säureaufschlußmethode)

Prinzip

Eine abgewogene Probe Kuchenteig wird mit heißer Salzsäure aufgeschlos-sen, wobei die Stärke abgebaut wird und in Lösung geht. Das freigesetzte Fett

wird samt unlöslichen Stoffen abfiltriert, das Filter getrocknet und anschließend das Fett mit Petroläther extrahiert, getrocknet und gewogen.

Reagenzien

Salzsäure 25 %

Bimssteingrieß.

Ausführung der Bestimmung

10 g Kuchenteig werden abgewogen, in einem 250 ml-Becherglas mit 50 ml lauwarmem Wasser versetzt und mittels Glasstab möglichst gleichmäßig verteilt. Hierauf fügt man 50 ml 25%ige Salzsäure und einen Kaffeelöffel voll Bimssteingrieß zu, erhitzt vorsichtig zum Sieden und läßt während 10 Minuten schwach kochen. Nun fügt man 100 ml kaltes Wasser zu und filtriert durch ein angefeuchtetes Faltenfilter. Becherglas und Faltenfilter werden säurefrei ausgewaschen und hierauf trocknen gelassen. Das getrocknete Filter stellt man in ein zweites trockenes Filter und bringt beide zusammen in einen Extraktionsapparat (siehe Abbildung 20.1, Lebensmittelbuch, 2. Band, Kapitel Teigwaren). Das Becherglas wird mit Petroläther ausgespült, um die anhaftenden Fetts Spuren zu erfassen und der Petroläther in den Extraktionsapparat gegossen. Das Faltenfilter wird während 2 Stunden extrahiert. Anschließend destilliert man den Petroläther ab, trocknet das Fett unter mehrmaligem Ausblasen des Kölbchens im Trockenschrank bei 100 ° C und wägt. Zur Kontrolle, ob Gewichtskonstanz erreicht ist, wird nochmals während 10 Minuten bei 100 ° C getrocknet. (Weitere Einzelheiten siehe Lebensmittelbuch Methode 22C/04).

Berechnung

Man berechnet den Fettgehalt in % und gibt das Resultat mit einer Dezimale an.

3. Schmelzpunkt- und Tropfpunktbestimmung

In den nach der Säureaufschlußmethode isolierten Fetten wurden die Schmelz- und Tropfpunkte mit den Mettlerapparaturen* bestimmt. (Temperaturanstiegsrate 0,2 °/Min.)

Schmelzpunkt: Steuergerät FP 5 und Ofen für Schmelz- und Siedepunktbestimmung FP 51.

Tropfpunkt: Steuergerät FP 5, Ofen für Tropfpunktbestimmung FP 53.

4. Gas-chromatographische Untersuchung des Fettes

Die Bestimmung erfolgt nach einer von uns ausgearbeiteten Universalmethode. Sie erlaubt die genaue Bestimmung der Buttersäure und die Berechnung der übrigen

* Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee-Zürich.

gen Fettsäuren von C_4 bis C_{24} (Fettsäuren-Verteilung). Aus dem Buttersäuregehalt läßt sich der Anteil des Butterfettes im Gesamtfett berechnen.

Prinzip

Ca. 500 mg Fett oder Öl werden in Heptan gelöst und mit Natriummethylat und Methanol am Rückflußkühler umgeestert. Mit Dowex-Ionenaustauscher wird neutralisiert und anschließend das restliche Methanol mit Calciumchlorid entfernt. Die überstehende Lösung wird in den Gas-chromatographen eingespritzt.

Zur genauen Bestimmung der Buttersäure und der Capronsäure wird vor der Umesterung Valeriansäure-Methylester als innerer Standard zugegeben.

Ausführung der Bestimmung

Siehe Originalarbeit (6, 7).

5. Dünnschicht-chromatographische Prüfung auf Konservierungsmittel nach Woidich und Mitarbeitern (8)

20 g Teig werden mit Seesand verrieben, so daß eine gleichmäßige krümelige Masse entsteht. Diese wird in einem Erlenmeyerkolben 3mal mit je 30 ml Äther-Petroläthergemisch (1:1) ausgeschüttelt. Die Lösungsmittelfractionen werden vereinigt und zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Hierauf wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert.

Der Fettrückstand, welcher die Konservierungsmittel enthält, wird noch heiß mit ca. 1 ml Äthanol intensiv geschüttelt und warm zentrifugiert. Von der überstehenden Äthanolphase wird 1 μ l auf die Dünnschichtplatte aufgetragen.

Versuchsbedingungen

DC-Fertigplatte, Polygram Polyamid-11 UV 254, Schicht 0,1 mm.

Fließmittel: n-Pentan / n-Hexan / Eisessig (10:10:3).

Vergleichs-Chromatogramm siehe Figur 1.

Das Dünnschichtchromatogramm wird im UV-Licht beobachtet. Die meisten Konservierungsmittel geben dunkle, absorbierende Flecken. Der Salicylsäure-Fleck fluoresziert.

6. Abtrennung der Konservierungsmittel durch Wasserdampfdestillation

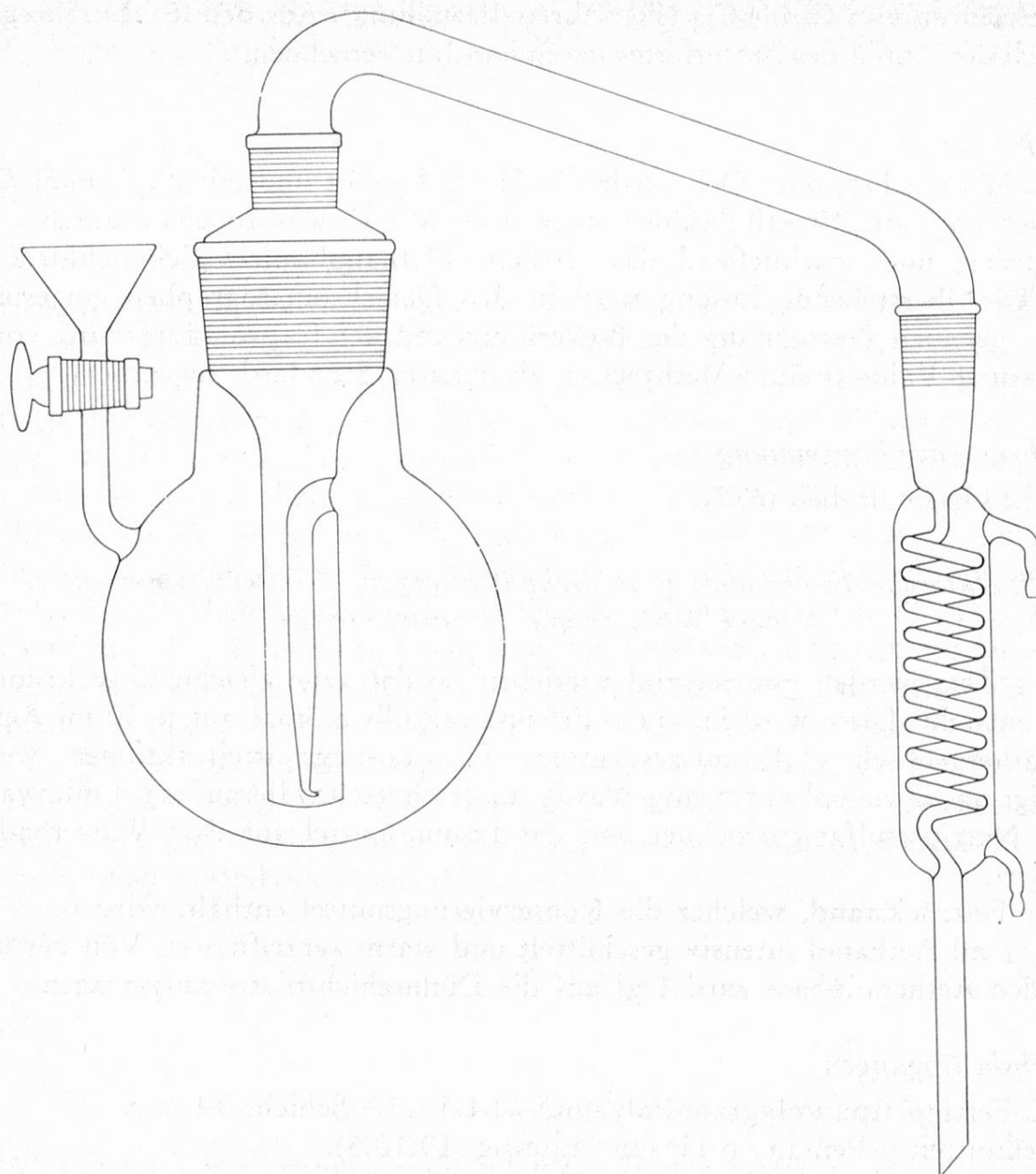
Prinzip

Die Konservierungsmittel (Sorbinsäure, Propionsäure) werden in einer speziellen Apparatur mit Wasserdampf abdestilliert.

Reagenzien

Magnesiumsulfat krist. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Schwefelsäure 1-n.



Figur 4 Modifizierte Apparatur nach Antonacopulos für Wasserdampfdestillation.

Apparatur

Apparatur nach *Antonacopulos* für Wasserdampf-Destillation mit kleinem, ca. 50 ml fassendem Einsatzstück (siehe Figur 4).

Ausführung der Wasserdampfdestillation

6 g krist. Magnesiumsulfat werden auf einem Pergamentpapier flächenartig aufgeschüttet und auf einer Waage tariert.

3 g des in etwa erbsengroße Stücke zerschnittenen Teiges werden auf das Magnesiumsulfat aufgestreut, um ein Zusammenkleben der Teigmasse zu verhindern und auf 0,01 g genau gewogen.

Die eingewogenen Komponenten werden in das 50 ml Einsatzstück der Destillierapparatur geschüttet und mit 6 ml 1-n Schwefelsäure versetzt.

In das äußere Dampfentwicklungsgefäß gibt man zum Wasser so viel Calciumchlorid, daß die Temperatur des entweichenden Dampfes ca. 105 ° C beträgt. Wenn die Lösung kocht, hängt man das mit der Probe beschickte Einsatzstück ein und destilliert. Als Vorlage dient ein 250-ml Meßkolben. Man treibt etwa 200 ml Flüssigkeit über. Das Destillat wird mit 1 Tropfen Phenolphthalein versetzt, mit 1-n Natronlauge neutralisiert und mit Wasser bis zur 250-ml Marke aufgefüllt. Diese Lösung dient zur gas-chromatographischen Propionsäurebestimmung, zum gas-chromatographischen Nachweis der Sorbinsäure und zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung der Sorbinsäure.

7. Propionsäurebestimmung (gas-chromatographisch)

Von dem nach Methode 6 erhaltenen neutralisierten Destillat werden 100 ml ($\frac{2}{5}$ der Einwaage) in einer Platinschale auf dem Wasserbad bis nahe zur Trockne eingedampft.

Die Flüssigkeit wird unter Nachspülen mit Wasser quantitativ in ein 30 bis 50-ml Spitzkölbchen übergeführt und am Rotationsverdampfer unter schwachem Vakuum im Luftstrom zur Trockne eingedampft.

Zur Zersetzung der Salze versetzt man den Trockenrückstand mit 2 Tropfen konz. Phosphorsäure (85 %), pipettiert 1,00 ml Dichlormethan zu, verschließt das Kölbchen mit Schliffstopfen, schüttelt kräftig und läßt stehen bis sich das Salz vollständig in der Phosphorsäure gelöst hat. 2 µl der überstehenden Lösung werden in den Gas-chromatographen eingespritzt. (Versuchsbedingungen siehe Legende zu Figur 2, Seite 342).

Die quantitative Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichlösung, die 2 bis 3 mg Propionsäure pro ml Dichlormethan enthält. Von dieser Eichlösung werden ebenfalls 2 µl in den Gas-chromatographen eingespritzt.

Im Gas-chromatogramm erscheint ebenfalls der Peak der Sorbinsäure. Die gas-chromatographische Methode ist jedoch für die Sorbinsäurebestimmung nicht ganz quantitativ.

8. Sorbinsäurebestimmung kolorimetrisch

Prinzip

Zur Sorbinsäurebestimmung dient das nach Methode 6 erhaltene Destillat. Sorbinsäure wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumdichromatlösung teilweise zu Malondialdehyd oxydiert. Dieser bildet mit Thiobarbitursäure eine Rotfärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 530 nm, welche photometrisch gemessen wird.

Reagenzien

Sorbinsäure (im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet; Feuchtigkeit < 0,1 %).

Thiobarbitursäure-(TBS)-Lösung 0,5%ig. 0,5 g TBS (Merck) werden in etwa 20 ml Wasser und 10 ml 1-n NaOH-Lösung unter Umschwenken gelöst. Die Lösung wird mit 50 ml dest. Wasser in einen 100-ml Meßkolben gegeben und 11 ml 1-n HCl zugesetzt. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Für genaue Messungen sollte die TBS-Lösung täglich neu hergestellt werden.

Schwefelsäure, 1-n.

Schwefelsäure, 0,3-n.

Kaliumdichromatlösung, 0,01-n. Man wägt 0,4903 g pulverisiertes, bei 150 ° C getrocknetes $K_2Cr_2O_7$ ab, löst in Wasser und füllt zum Liter auf.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, techn.

Natriumkarbonat-Lösung, 10%ig.

Natriumhydroxid-Lösung, 1-n.

Apparatur

Proberöhren, ca. 35 cm Länge und ca. 13 mm Innendurchmesser.

Wasserbad, mit Verschußplatte. Mit Bohrungen, in welche die Proberöhren passen. Letztere werden mittels Gummimanchetten derart aufgesetzt, daß sie die Verschußplatte ca. 20 cm überragen.

Ausführung der Bestimmung

2,00 ml des nach Methode 6 erhaltenen neutralisierten Destillates ($1/_{125}$ der Einwaage) werden in ein Reagenzrohr abpipettiert. Bei hoher Sorbinsäurekonzentration pipettiert man nur 1,00 ml Destillat ab ($1/_{250}$ der Einwaage) und verdünnt mit 1 ml Wasser. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit 2 ml Wasser angesetzt. In jedes Rohr pipettiert man je 2 ml einer Mischung gleicher Teile 0,01-n Kaliumdichromatlösung und 0,3-n Schwefelsäure zu und erhitzt im siedenden Wasserbad während genau 5 Minuten. (Die Flüssigkeit in den Proberöhren soll vollständig in das Wasser eintauchen). Darauf versetzt man mit 2 ml 0,5%iger Thiobarbitursäure und beläßt die Rohre noch während genau 10 Minuten im Wasserbad. Die Rohre werden herausgenommen, unter fließendem Wasser abgekühlt, mit Gummistopfen verschlossen und gemischt. Die Extinktion der rotgefärbten Lösung wird bei 530 nm (Absorptionsmaximum) in der 1 cm Küvette gegen dest. Wasser gemessen. Von diesem Wert wird der Blindwert mit dest. Wasser abgezogen. Die Extinktion der Lösung soll 0,400 nicht übersteigen.

Eichkurve. 100 mg wasserfreie Sorbinsäure werden in 2 ml 10%iger Soda-lösung gelöst und im Meßkolben mit dest. Wasser auf 1 Liter verdünnt (Lösung I). 25 ml dieser Lösung I werden entnommen und in einem weiteren Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt (Lösung II). Von Lösung II werden 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ml in 4 Proberöhren pipettiert und mit Wasser auf genau 2 ml ergänzt. (Blindprobe mit 2 ml Wasser). In den 4 Röhren sind dann 1; 2; 3; 4 γ Sorbinsäure in je 2 ml Lösung enthalten. Diese 4 Eichlösungen und die Blindprobe werden, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Als Eichkurve erhält man eine Gerade.

Berechnung

Der Sorbinsäuregehalt des Ansatzes wird aus der Eichkurve abgelesen und hieraus der Sorbinsäuregehalt des Kuchenteiges berechnet und in Gramm pro Kilogramm angegeben.

9. Insektizid-Rückstände

Prinzip

Aus dem Kuchenteig wird zunächst das Fett samt den Insektiziden durch Extraktion gewonnen. In einem zweiten Arbeitsgang werden die Insektizide säulenchromatographisch auf zwei übereinander angeordneten Säulen aus dem Fett isoliert und schließlich gaschromatographisch getrennt und bestimmt.

Ausführung

Isolierung des Fettes. 10 g Kuchenteig werden in einem Zentrifugenglas mit 20 ml Methanol, 3 ml Wasser, 0,4 g Natriumoxalat und 1 ml Eisessig versetzt. Mit einem Polytron-Stabmischer wird gemischt bis eine homogene Masse entsteht. Nun gibt man 20 ml Petroläther (30—45 ° C) zu und mischt gut. Anschließend wird zentrifugiert und die überstehende Petrolätherschicht abgezogen. Diese Behandlung wird noch zweimal mit je 20 ml Petroläther wiederholt. Die vereinigten Petroläther-Auszüge werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch ein Wattefilter in ein Spitzkölbchen filtriert. Gefäß und Filter werden mit Petroläther gut nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird hierauf am Vakuum-Rotationsverdampfer auf einem Wasserbad von maximal 50 ° C abdestilliert. In 1,5 g des isolierten Fettes werden die Insektizide bestimmt.

Säulenchromatographische Reinigung und gas-chromatographische Bestimmung der Insektizide

Man verfährt nach den gleichen Methoden, wie wir sie für Käsefett (16) und für Kakao und Schokolade (17) beschrieben haben.

Dank

Frau Gertrud Stoerr hat die gas-chromatographische Untersuchung der Fette durchgeführt, Herr W. Beetschen befaßte sich mit der kolorimetrischen Sorbinsäure-Bestimmung. Wir möchten unseren Mitarbeitern an dieser Stelle für ihre sorgfältige Arbeit bestens danken.

Zusammenfassung

1. Es wurde ein Analysengang für Kuchen- und Blätterteig ausgearbeitet, welcher folgende Bestimmungen berücksichtigt: Fett- und Wasserbestimmung, physikalische und gas-chromatographische Untersuchung des Fettes, Nachweis und Bestimmung von Konservierungsmitteln, Identifizierung und quantitative Bestimmung von Insektizid-Rückständen.
2. Die Analysenergebnisse von 9 Kuchenteigen und 9 Blätterteigen des Handels werden mitgeteilt und besprochen.

Résumé

1. Une analyse complète de la pâte à tarte et de la pâte feuilletée a été composée. Cette analyse comporte: la détermination de la graisse, de l'eau, une analyse physique et chromatographique de la graisse, la recherche et le dosage des agents conservateurs, l'identification et la détermination quantitative des résidues d'insecticide.
2. On a fait part des résultats d'analyse de 9 pâtes à tarte et des 9 pâtes feuilletées du commerce et on les a discutées.

Literatur

1. Wasserbestimmung durch Destillation mit Uebertreibmittel, Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 1. Band, S. 499 (1964).
2. J. Pritzker und R. Jungkunz: Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Kochsalz. Diese Mitt. **20**, 65 (1929); ebenda **43**, 499 (1952).
3. Internationale Säureaufschluß-Methode. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 1. Band, S. 534 (1964); Untersuchungsmethoden des Office internat. du Cacao et du Chocolat (OICC) Blatt 8a-D, Glättli Zürich (1952).
4. H. Hadorn und R. Jungkunz: Beitrag zur Bestimmung von Gesamtfett, MilCHFett und Kokosfett in Schokoladenerzeugnissen. Internat. Fachschr. Schokoladen-Industrie **7**, 289 (1952).
5. J. Kleinert. Internat. Fachschr. Schok.-Ind. **10**, 302 (1955).
6. H. Hadorn und K. Zürcher: Universalmethode zur gas-chromatographischen Untersuchung von Speisefetten und Ölen. Dtsche. Lebensm. Rundsch. **66**, 77—87 (1970).
7. H. Hadorn und K. Zürcher: Fettsäuren-Verteilung sowie MilCHFett- und Kokosfett-Bestimmung in Fetten, Ölen und fetthaltigen Lebensmitteln. Diese Mitt. **62**, 123—150 (1971).
8. H. Woidich, H. Gnauer und E. Galinovsky: Dünnschichtchromatographische Trennung einiger Konservierungsmittel. ZUL, **133**, 317 (1966/67).
9. H. Schmidt: Eine spezifische colorimetrische Methode zur Bestimmung der Sorbinsäure. Fresenius' Z. analyt. Chem. **178**, 173—184 (1960/61).
10. H. J. Hardon und D. Visser: Colorimetrische Methoden zur Bestimmung der Sorbinsäure. ZUL. **108**, 397—402 (1958).
11. H. Schmidt: Colorimetrische Bestimmung der Sorbinsäure im Wein. Dtsch. Lebensm.-Rundschau **58**, 1 (1962).
12. Antonacopulos: Verbesserte Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampf-flüchtiger Stoffe. ZUL. **113**, 113 bis 116 (1960).
13. A. S. Kovacs, P. Denker und H. O. Wolf: Zum Nachweis und zur Bestimmung von Konservierungsstoffen in Lebensmitteln. Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung **47**, 547 (1962).
14. Handbuch der Lebensmittelchemie 4. Band, S. 1019/20, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag (1969).
15. Ergänzung zur Liste II vom 21. Oktober 1969 betreffend die vorübergehenden praktischen Grenzwerte von Rückständen in oder auf Lebensmitteln (vom 10. Februar 1970).
16. H. Hadorn und K. Zürcher. Säulenchromatographische Aufarbeitung chlorhaltiger Insektizid-Rückstände aus Käsefett und quantitative GC-Analyse. Diese Mitt. **61**, 141—169 (1970).
17. H. Hadorn und K. Zürcher. Bestimmung von chlorhaltigen Insektizid-Rückständen in Kakao und Schokoladen. Internat. Fachschr. f. Schokoladenindustrie **26**, 9—19 (1971).