

Nach Zugabe von 5 bis 8 ml Wasser und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid wird so lange gekocht, bis starke weiße Nebel entweichen. Zur Abtrennung aller Begleitstoffe wird nun das Zinn aus dem Aufschluß als Tetrabromid abdestilliert. Dazu wird er mit 10 ml verd. Schwefelsäure quantitativ in einen Zweihalskolben (A7) gespült. Nach Zusatz von 1 bis 2 g Hydrazinsulfat wird die Destillationsapparatur zusammengesetzt. Durch das Gaseinleitungsrohr leitet man Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 bis 3 Blasen pro sek. durch die Apparatur. Als Vorlage dient ein Kjeldahlkolben, der mit soviel Wasser beschickt ist, daß die Spitze des Kühlervorstoßes gerade darin eintaucht (etwa 5 ml). Man erhitzt nun, bis die Temperatur der Analysenlösung 160° C erreicht, wechselt die Vorlage gegen eine gleichartig beschickte aus und läßt aus dem Tropftrichter langsam ein Gemisch aus 15 ml 6n-HCl mit 8 ml 40%iger HBr eintropfen, wobei die Wärmezufuhr so geregelt wird, daß die Destillationstemperatur höchstens zwischen 145 und 160° C schwankt. Ist alles zugetroffen, wird die Destillation abgebrochen. Das Destillat versetzt man mit 0,5 bis 1 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml konz. Salpetersäure und erwärmt vorsichtig über kleiner Flamme bis es sich kräftig rotbraun färbt (Brom). Durch langsame Temperatursteigerung wird dann alles Brom verköcht und eingedampft bis Schwefelsäurenebel entstehen. Danach werden noch zweimal je etwa 8 ml Wasser und 3 Tropfen Wasserstoffperoxid zugegeben und erneut abgeraucht. Im Rückstand kann das Zinn entweder polarographisch oder photometrisch bestimmt werden.

Zur polarographischen Bestimmung wird der Aufschlußrückstand mit 4 ml 6n-HCl versetzt, auf 60 bis 80° C erwärmt und quantitativ unter zweimaligem Nachspülen mit je 2,5 ml Wasser in das Polarographiergefäß überführt. Es ergeben sich so ca. 10 ml einer Lösung, die 9 bis 11% Salzsäure und 15 bis 20% Schwefelsäure enthält. Nach Zusatz von etwa 10 mg Harnstoff und 10 min. langem Stehen polarographiert man die Lösung gegen die Quecksilber-Bodenelektrode zwischen -0,3 und -0,7 V. Die Zinnkonzentration wird nach der Zumischmethode (Zugabe von 0,1 ml Vergleichslösung) ermittelt. Blindwertbestimmungen sind mit allen verwendeten oder neu eingesetzten Chemikalien unbedingt durchzuführen. Zum Ansetzen der Lösungen, zum Verdünnen usw. soll nur bidestilliertes Wasser verwendet werden.

Soll das Zinn spektralphotometrisch bestimmt werden, so ist Dithiol (Toluol-3,4-dithiol) nach unseren Erfahrungen vorzüglich geeignet<sup>3)</sup>.

Berechnung:

1 mg Sn entspricht 3,241 mg C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>OSn

## Zusammenfassung

Tricyclohexylzinnverbindungen sind wirksame Akarizide und Fungizide. Sie werden deshalb im Pflanzenschutz mit Erfolg verwendet. Zur Bestimmung von Restmengen auf und in Pflanzenteilen wurde eine Methode entwickelt, die nach Extraktion und Reinigung den Wirkstoff zu Zinn-IV-verbindungen mineralisiert und diese dann polarographisch oder spektralphotometrisch bestimmt. Diese Methode lehnt sich eng an eine frühere zur Bestimmung von Triphenylzinnverbindungen an<sup>1)</sup>.

## Summary

Tricyclohexyl tin compounds are very effective acaricides and fungicides; they are therefore successfully utilized in plant protection. To determine residual quantities on and in plant elements, a method has been developed, which, after extraction and purification, mineralizes the agent into tin-IV compounds and then identifies these by means of polarography or spectroscopy. This method is closely related to a former one destined to trace triphenyl tin compounds.

## Résumé

Les composés d'étain tricyclohexylique sont des acaricides et des pesticides actifs. C'est pourquoi on les utilise avec succès dans la protection des végétaux. Pour doser les quantités résiduelles sur et dans certains parties des plantes, on a développé une méthode qui, après extraction et purification, minéralise la matière active en composés d'étain(IV) et permet de doser ensuite ceux-ci par polarographie ou par spectrophotométrie. Cette méthode s'apparente étroitement à celle utilisée antérieurement pour le dosage de composés d'étain triphénylique.

Für die geschickte und sorgfältige Durchführung der Analysen danke ich meinen chem.-techn. Assistentinnen Fr. M. Meklenborg und Fr. G. Ebert an dieser Stelle recht herzlich.

## LITERATUR

- 1) Kröllner, E.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 56, 190 (1960).
- 2) Bürger, K.: Analyt. Labor der Farbwerke Hoechst, Mitteilung vom 16. 3. 1959.
- 3) Koch, O. G., und G. A. Koch-Dedic: „Handbuch der Spurenanalyse“ 1964, S. 881.

Aus dem Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei Hamburg (BRD)

## Über die Bedeutung flüchtiger Aromastoffe bei Fisch

### III. Mitteilung

Von H. Trommsdorff

#### 1. Einleitung

Mitteilung II über die flüchtigen Aromastoffe bei Fisch (Deutsche Lebensmittel-Rundschau 71 (6) 201 (1975)) behandelt speziell den Aminkomplex. Neben methodischen Untersuchungen zur Gas-Chromatographie der Amine wurde der Komplex der flüchtigen Basen (TVB) gaschromatographisch aufgetrennt sowie das Lagerverhalten von Osteodorsch bei Eislagerung verfolgt. Als Ausgangsmaterial dienten die bei der routinemäßig durchgeführten TVB-Bestimmung anfallenden Aminalsätze.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Aminen des

TVB-Komplexes von Hering. Es lag wieder eine bis auf 21 Tage Lagerzeit ausgedehnte Versuchsreihe zugrunde, welche zum Vergleich verschiedener Varianten der TVB-Analyse im Laboratorium für Lebensmitteluntersuchungen des Institutes von N. Antonacopoulos durchgeführt wurde. In diesem Zusammenhang kamen NaOH (B) und MgO (A und C) als alkalische Zusätze, eine Extraktionsmethode (D) sowie Destillationen mit (E) und ohne (F) Formaldehyd-Zusatz zur Anwendung. (Der Zusatz von Formaldehyd bezweckt eine Bindung von Ammoniak als Hexamethylentetramin, wodurch der sonst erforderliche Ammoniak-Blindwert überflüssig wird).

## 2. Durchführung der Versuche

Insgesamt wurden 92 Chromatogramme aufgenommen, welche sich auf 4 Lagerzeiten (0, 7, 14 und 21 Tage) verteilen.

### 2.1. Probenvorbereitung

Die Durchführung entspricht den Angaben der Mitteilung II unter 3.2.1. Nach Überschichten der Aminalsätze mit n-Heptan wurden die Amine mit KOH in Freiheit gesetzt und 1  $\mu$ l der Heptan-Schicht auf den Gaschromatographen dosiert.

### 2.2. Gas-Chromatographie

Die gaschromatische Trennung erfolgte an einer 1,5 m Glassäule (i. D. 4 mm) an 27% „Pennwalt 223“ als stationärer Phase; Temperaturprogramm von 75 bis 200° mit einer Steigerungsrate von 5°/min und einem FID. Als Trägergas diente Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 45 ml/min. Gerät Siemens L 400.

### 2.3. Auswertung der Chromatogramme

Um die einzelnen Amine auch durch Retentionsindizes identifizieren zu können, wurde ein Gemisch von n-Kohlenwasserstoffen (C<sub>5</sub>—C<sub>12</sub>) unter gleichen Bedingungen wie die Aminproben chromatographiert. Diese Kohlenwasserstoff-Chromatogramme wurden innerhalb der sich über mehrere Wochen erstreckenden Versuchszeit mehrfach wiederholt und die Auswertung der Amine mit dem jeweils neuesten Kohlenwasserstoff-Chromatogramm vorgenommen.

Neben den Retentionsindizes wurden für jeden Peak noch die Retentionszeit ( $t_r$ ) sowie die relative Retention (bezogen auf n-Decan = 1) ( $t_{rel}$ ) ermittelt.

Für eine halbquantitative Beurteilung der größeren Peaks diente die aus Peakhöhe (H) und Peakbreite in halber Höhe (b) berechnete Fläche und deren relativer Anteil in % (RFA) zur sich ergebenden Flächensumme aller in Betracht gezogenen Peaks.

## 3. Diskussion

### 3.1. Zur Gaschromatographie der flüchtigen Amine des Herings.

#### 3.1.1. Qualitative Charakterisierung der Peaks.

In den 92 Chromatogrammen werden insgesamt 50 Peaks beobachtet, von denen allerdings eine ganze Reihe nur von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint. Die Anzahl der Peaks in den einzelnen Chromatogrammen liegt zwischen 16 und 46.

Um im TVB-Komplex signifikante Tendenzen der Amine bezüglich Zusammensetzung bzw. Veränderungen erkennen zu können, werden für die weiteren Überlegungen nur 29 Amine herangezogen. Wie bereits erwähnt, erfolgt eine qualitative Charakterisierung der Peaks durch  $t_r$ ,  $t_{rel}$  und RI.

Für die insgesamt 10 Chromatogramme der Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>—C<sub>12</sub> ergeben sich folgende Retentionszeiten in Minuten (Tabelle I):

Es zeigt sich auch hier wieder, daß bei einer Vielzahl von Peaks im Chromatogramm eine Identifizierung nur mittels der Retentionszeit allein keine eindeutigen Aussagen zuläßt.

#### 3.1.1.1. Identifizierte Peaks.

Von den 29 näher betrachteten Peaks gehören 12 zu den n-Aminen der primären (p), sekundären (s) und tertiären (t) Reihe, deren Retentionswerte aus Testchromatogrammen erhalten wurden (s. Mitteilung II). Es handelt sich hierbei also um solche Amine, welche im Kohlenstoffskelett keine Verzweigung aufweisen.

Für diese 12 Amine werden allerdings nur 10 Peaks erhalten, da bei den Substanzpaaren Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA), Peak 2, sowie Butylamin (BA) und Triäthylamin (TÄA), Peak 6, unter den verwendeten Bedingungen keine Trennung erzielt wird. (Nach Abtrennung dieser nicht einheitlichen Peaks durch „cutting“ ist eine Differenzierung über die Trifluoracetyl-Derivate gegeben, da in beiden Paaren ein t-Amin enthalten ist, welches durch die Trifluoracetylierung nicht derivatisiert wird. (Über die Gas-Chromatographie der Trifluoracetylamine s. Mitteilung II). In Tabelle II sind die Retentionswerte dieser 10 Peaks zusammengestellt. Die Peaks werden von 1 bis 10 durchnummeriert.

#### 3.1.1.2. Noch nicht identifizierte Peaks.

Die übrigen 19 noch nicht identifizierten Peaks werden mit Ziffern und Buchstaben bezeichnet, wobei die Ziffer diejenige des aufgrund der Retention vorausgehenden der 10 identifizierten Peaks bedeutet. Wenn also zwischen DÄA (Peak 5) und BA/TÄA (Peak 6) zwei noch nicht identifizierte Peaks erscheinen, erhalten diese die Bezeichnung 5a und 5b.

Tabelle I  
Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe in min

C	5	6	7	8	9	10	11	12
$t_r$	2,5—3,5	4,4—5,8	7,4—9,1	11,4—13,1	15,2—17,4	19,6—21,9	23,9—25,9	27,9—30,3

Tabelle II  
Retentionen (Mittelwerte) identifizierter Peaks

Peak	0 Tage			7 Tage			14 Tage			21 Tage		
	$t_r$	$t_{rel}$	RI	$t_r$	$t_{rel}$	RI	$t_r$	$t_{rel}$	RI	$t_r$	$t_{rel}$	RI
1 MA	1,0	0,05	350	1,1	0,05	362	1,25	0,06	360	1,3	0,06	360
2 DMA/TMA	1,9	0,10	447	2,2	0,11	475	2,5	0,12	455	2,45	0,11	448
3 ÄA	2,3	0,11	470	2,9	0,12	520	3,2	0,15	487	2,6	0,12	460
4 PA	4,5	0,22	600	4,7	0,22	605	5,1	0,24	577	4,95	0,23	570
5 DÄA	6,1	0,30	640	6,2	0,29	655	7,3	0,34	675	7,1	0,33	645
6 BA/TÄA	8,0	0,40	695	8,3	0,39	710	8,2	0,41	700	8,8	0,40	681
7 DPA	10,8	0,52	760	11,1	0,53	795	11,8	0,56	775	11,7	0,54	765
8 TPA	17,5	0,85	930	18,0	0,85	965	18,5	0,86	945	18,6	0,86	935
9 DBA	18,7	0,87	963	19,0	0,88	985	19,5	0,90	965	19,5	0,90	950
10 TBA	26,9	1,30	1166	25,9	1,26	1138	27,5	1,32	1168	—	—	—

Tabelle III enthält in Analogie zu Tabelle II die Retentionswerte dieser 19 noch nicht identifizierten Peaks.

Bei einer Deutung dieser Peaks ist in Betracht zu ziehen, daß die Retentionszeiten isomerer Verbindungen Unterschiede aufweisen können. So erscheinen im

Chromatogramm iso-Verbindungen oft vor den entsprechenden n-Isomeren (z. B. i-Octan vor n-Octan). Bei derartigen Überlegungen ist jedoch stets auch die Polarität der stationären Phase in Betracht zu ziehen, da sich das Retentionsverhalten eines Stoffes aus seiner Wechselwirkung mit der stationären Phase ergibt.

Tabelle III  
Retentionen (Mittelwerte) nicht identifizierter Peaks.

Peak	0 Tage			7 Tage			14 Tage			21 Tage		
	t <sub>r</sub>	t <sub>rel</sub>	RI	t <sub>r</sub>	t <sub>rel</sub>	RI	t <sub>r</sub>	t <sub>rel</sub>	RI	t <sub>r</sub>	t <sub>rel</sub>	RI
3a	3,9	0,20	570									
4a				5,7	0,26	640	6,0	0,31	620	5,9	0,27	600
5a	7,1	0,34	680	6,7	0,33	645	7,1	0,36	650			
5b	7,4	0,36	685									
6a	8,6	0,37	720	8,9	0,36	740	9,3	0,45	715	9,8	0,46	710
6b	9,7	0,48	750	10,4	0,50	770	10,8	0,50	750	11,0	0,50	745
6c				11,5	0,55	800	11,4	0,52	765	11,4	0,53	750
7a	13,5	0,66	840	13,1	0,62	840	13,6	0,68	825	14,0	0,65	820
7c	16,0	0,79	900	16,1	0,77	910	17,0	0,80	890	17,2	0,79	905
7b	14,4	0,77	870	14,4	0,68	875	15,0	0,71	860	15,6	0,73	865
7d				17,8	0,83	930	17,6	0,82	915			
8a	17,8	0,87	950	18,2	0,87	960	18,6	0,93	950	19,2	0,88	945
8b							21,4	1,03	1005			
9a	22,6	1,04	1055	23,1	1,13	1060	22,8	1,14	1045	23,8	1,09	1050
9b	23,5	1,17	1080	23,5	1,14	1070	24,3	1,15	1080	24,1	1,13	1070
9c	24,4	1,20	1100	25,5	1,15	1095	25,3	1,16	1105	25,4	1,21	1090
9d	25,9	1,26	1140	25,7	1,16	1120						
9e	26,8	1,30	1160									
10a							36,7	1,74	1300			

Tabelle IV  
RFA und Häufigkeit der wichtigen Amine.

	0		7		14		21	
	RFA %	Häufigkeit	RFA %	Häufigkeit	RFA %	Häufigkeit	RFA %	Häufigkeit
1	8,1	12	—	24	7,0	2 (2)	—	4
2	8,1	9	5,0	16	14,1	19 (23)	10,0	12
3	4,5	12	2,1	12	12,6	3 (4)	10,3	12
3a	4,5	7	—	—	—	—	—	—
4	14,8	22	15,6	24	13,9	15 (18)	19,6	20
4a	—	—	9,0	2	—	1 (1)	—	1
5	10,5	15	14,3	11	7,4	13 (16)	9,1	15
5a	10,4	3	3,3	4	—	1 (1)	—	—
5b	—	1	—	—	—	—	—	—
6	11,9	20	12,5	23	11,7	19 (23)	9,1	21
6a	—	2	—	1	5,8	5 (6)	4,0	6
6b	8,7	13	8,2	16	9,6	11 (13)	6,7	17
6c	—	—	7,2	9	7,9	7 (8)	—	1
7	7,3	17	14,7	23	2,9	18 (22)	2,0	21
7a	17,0	2,0	5,7	4	16,8	4 (5)	4,4	4
7b	—	1	16,0	3	14,3	5 (6)	12,4	6
7c	13,9	18	20,5	17	17,7	19 (23)	22,1	18
7d	—	6	24,7	6	3,7	2 (2)	—	—
8	7,7	19	5,8	23	4,7	18 (22)	—	21
8a	—	1	—	1	—	1 (1)	8,0	4
8b	—	—	—	23	11,0	3 (4)	—	—
9	24,8	18	8,0	23	6,5	14 (17)	8,0	21
9a	14,8	3	1,2	4	6,5	8 (10)	—	1
9b	24,2	16	2,5	14	4,4	15 (18)	2,8	17
9c	21,5	11	9,2	21	6,9	13 (16)	7,4	19
9d	—	3	8,4	7	—	—	—	—
10	5,4	7	—	2	—	3 (4)	—	—
10a	—	—	—	—	12,4	2 (2)	—	—

Es wäre daher interessant zu prüfen, wie sich eine verzweigte C-Kette, z. B. i-Butylamin, oder eine nicht endständige Aminogruppe, z. B. Butyl-2 Amin zur Retention des n-Butylamin verhält. Es ist anzunehmen, daß es sich bei den Peaks 9a bis 9e entsprechend verhält.

### 3.1.2. Halbquantitative Betrachtung.

Wie bereits unter 2.3. erwähnt, wurde für die markanten Peaks auch ein Vergleich der relativen Flächenanteile (RFA) der einzelnen Peaks zur resultierenden Summe aller betrachteten Flächen des jeweiligen Chromatogrammes vorgenommen. Dabei wurde wiederum bezüglich der Lagerzeiten (0 bis 21 Tage) differenziert. Da bei diesen Flächenwerten noch keine, das jeweilige Molekül berücksichtigenden spezifischen Faktoren in die Berechnung einbezogen werden konnten, haben die zu ziehenden Folgerungen nur halbquantitativen Charakter, lassen jedoch in der Bedeutung der einzelnen Amine Unterschiede erkennen. Hierdurch ergeben sich für weitere Arbeiten zur Aufklärung der Aminzusammensetzung im TVB-Komplex Ansatzpunkte bzw. Prioritäten, was in Anbetracht der zahlreichen Komponenten wünschenswert ist. Den weiteren Überlegungen werden die Mittelwerte der RFA aus sämtlichen Chromatogrammen der jeweiligen Untergruppe (0 bis 21 Tage) zugrunde gelegt (s. Tabelle IV).

Die Peaks 5a, 5b, 8, 8b, 9d und 9e bleiben bei der weiteren Betrachtung unberücksichtigt, da diese nur gelegentlich auftreten oder einen sehr unbedeutenden RFA aufweisen.

Wie Tabelle IV und Abbildung 1 zeigen, werden von einzelnen Aminen RFA-Mittelwerte von 20 bis 25 % erreicht, so bei 0 Tagen Lagerzeit von Dibutylamin (DBA Peak 9), sowie von den Peaks 9b und 9c, bei 7 Tagen von den Peaks 7c und 7d, bei 21 Tagen wiederum von Peak 7c. Es sei hervorgehoben, daß nur diese 5 Peaks, 7c, 7d, 9, 9b und 9c den RFA-Bereich von 20 bis 25 % erreichen.

Im Bereich 10 bis 20 % RFA finden sich die Peaks DMA/TMA (2), ÄA (3), 3a, PA (4), DÄA (5), BA/TÄA (6), 7a, 7b, 8b, 10a, die beiden letzteren nur bei 14 Tagen Lagerzeit. Vor allem die Peaks 4, 5 und 6 dieses RFA-Bereichs werden regelmäßig gefunden (PA, DÄA, BA/TÄA). Auch Peak 6b ist in allen Untergruppen mit 7 bis 9 % RFA vorhanden. In gleicher Größenordnung wird Methylamin (MA, Peak 1) nur zu Beginn der Lagerzeit festgestellt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß vom Standpunkt der mengenmäßigen Anteile folgende Amine bedeutungsvoll sind:

- primäre Amine: MA (1), ÄA (2), PA (4), BA (6);
- sekundäre Amine: DMA (2), DÄA (5), DBA (9);
- tertiäre Amine: TMA (2), TÄA (6).

Hinzu kommen noch die 10 noch nicht identifizierten Peaks 3a (wohl i-Propylamin), 6b, 7a bis 7d, 9b bis 9c sowie 10a.

Interessant ist die Häufung wichtiger Peaks mit höherer Retention als BA (6), was auf Amine der C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Reihe schließen läßt. Bei Peak 10a kann mit noch längerer C-Kette gerechnet werden.

Über die Tendenzen der Veränderungen in den Mengenanteilen einzelner Amine orientiert Abbildung 2. Im allgemeinen ist eine Tendenz zur Nivellierung anfangs vorhandener Unterschiede festzustellen. So werden am Anfang der Lagerzeit Maximalwerte bis zu 25 % RFA beobachtet; nach 21 Tagen liegt dieser Maximalwert bei 12 bis 15 % RFA.

Einzelne Amine verhalten sich bei der Lagerung zum Teil recht unterschiedlich. So nehmen die RFA von PA (4), BA/TÄA (6) und 6b verhältnismäßig gleichmäßig über die gesamte Lagerzeit ab, während DBA (9), 9b und 9c bereits im ersten Stadium der Lagerung stark abfallen. Eine ähnliche Tendenz weist noch 7d auf, obwohl dieses Amin erst vom 7. Lagertag an beobachtet wird.

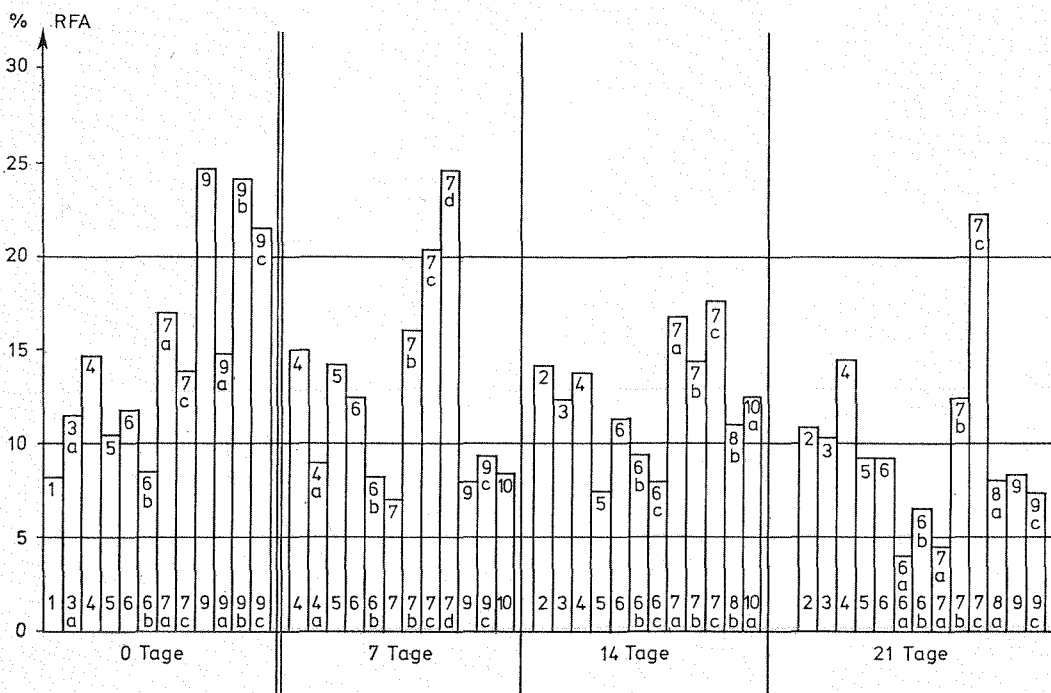


Abb. 1. Anteile einzelner Amine bei Lagerung.

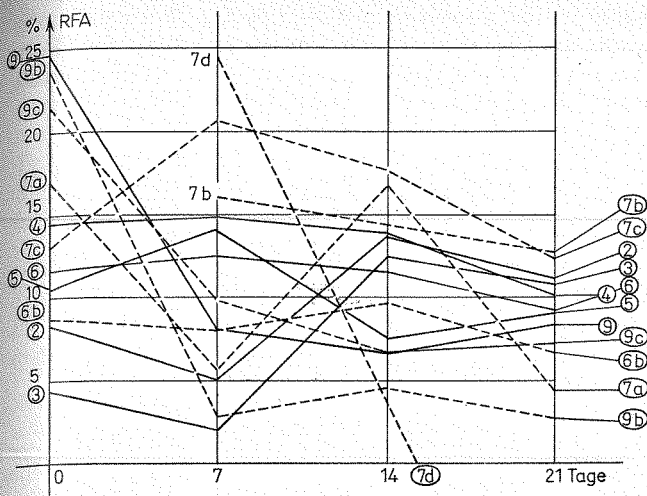


Abb. 2. Verhalten einzelner Amine bei Lagerung.

Bei einer weiteren Gruppe von Aminen ist das stetige Absinken dieser Werte nicht festzustellen; hier liegen zwischenzeitlich sogar Zunahmen der RFA-Werte vor, so bei DMA/TMA (2), ÄA (3), DÄA (5) und 7c.

### 3.1.3. Häufigkeit der beobachteten Peaks.

Neben dieser halbquantitativen Betrachtung über die RFA wurde das vorliegende experimentelle Material noch bezüglich der Häufigkeit der einzelnen Peaks bearbeitet (Tabelle IV). Bei dieser Tabelle ist zu beachten, daß sich in den Untergruppen 0 Tage, 7 Tage und 21 Tage Lagerzeit die Häufigkeiten auf insgesamt je 24 Chromatogramme, bei 14 Tagen Lagerzeit hingegen nur auf 20 Chromatogramme beziehen. Die auf 24 Chromatogramme umgerechneten Häufigkeiten dieser Untergruppe (14 Tage) sind in ( ) zusätzlich angegeben.

Einige der mengenmäßig interessanten Amine weisen auch eine hohe Häufigkeit auf, vor allem PA (4), DÄA (5), BA/TÄA (6) und DBA (9). Von den nicht identifizierten Peaks sind dies 7c, 9b und 9c. Daneben werden sehr häufig Amine gefunden, welche mengenmäßig wenig interessant erscheinen, wie DPA (7) und TPA (8). MA (1) wird nur bis zu 7 Tagen Lagerzeit häufig beobachtet, während DMA/TMA (2) und ÄA (3) auch am Ende der Lagerzeit noch bei ca. der Hälfte der Chromatogramme gefunden werden.

Die Amine 3a, 6a, 7a, 7b, 7d und 10a, welche mengenmäßig noch interessant erscheinen, treten nur gelegentlich auf.

### 3.2. Einfluß der Isolierungsmethoden auf die Zusammensetzung des TVB-Komplexes.

In Tabelle V werden anhand der RFA die einzelnen Varianten zur Gewinnung des TVB-Komplexes miteinander verglichen, wobei wieder nach den Untergruppen der Lagerzeit differenziert wird. Es sei darauf hingewiesen, daß für die Variante C (MgO-Zusatz) nur für die Untergruppen 0 und 7 Tage Messungen vorliegen. Folgende Tendenzen lassen sich aus Tabelle V ablesen:

a) Vergleicht man bei den einzelnen Aminen die Aufbereitungsmethoden A bis F in bezug auf die jeweils erhaltenen Maximalwerte der RFA, so ist dies bei Variante E (Destillation mit Formaldehyd-Zusatz) 9mal der Fall. Ähnlich verhält sich Variante

Tabelle 5  
RFA % bei Varianten der Gewinnung von TVB-Komplexen

Lagerz.	Peak	A	B	C	D	E	F
0	2						7,8
	3						4,8
	4		15,8	10,0	10,3	13,0	
	5	7,5	6,5		4,0	11,3	12,8
	6		3,0	6,3	15,5	3,8	15,3
	6b			3,5	14,6	3,8	11,9
	7	10,0	28,1		1,5		2,0
	7c		2,7	8,9	10,2	11,5	26,1
	8			6,5	4,5		
	9		5,7	3,6	10,3	48,0	2,5
7	9b	22,5		10,0	8,9	16,7	
	9c		50,0	11,7	5,1	9,8	4,4
	10		10,7	2,0			
	2	3,0	10,8	5,8	2,3	0,5	3,8
	3					0,5	
	4	13,5	17,5	15,3	22,5	8,5	12,5
	5	1,5	3,3		1,5	2,1	
	6	10,5	11,8	16,5	11,0	7,3	8,8
	6b	3,8	10,1	5,5	13,7	18,4	
	7	3,3	2,2	11,8	4,3	1,5	2,3
14	7c	11,8	25,1	28,7	23,2	3,0	
	8		2,8				
	9	10,5	1,0		5,5		5,0
	9b	2,8	2,3	2,4	2,8		
	9c	16,3	4,3	10,3	9,8	2,8	4,4
	2	15,2	10,5			2,0	24,2
	4	15,7	19,0		10,0		12,3
	5					5,3	2,6
	6	14,5	13,3		10,7		8,6
	6b		11,4		8,6	1,8	15,6
21	7	2,0	2,8				
	7c	19,8	16,1		24,9	8,1	23,8
	8					1,0	1,8
	9	8,5	7,0		3,3		11,3
	9b	3,6	4,5		4,2	9,5	3,2
	9c	8,8	6,0		7,8		7,6
	2	13,5	21,0		12,8	1,8	
	3					8,5	7,3
	4	13,0	13,0		12,8	12,0	9,5
	5	3,3	0,8		0,7	7,3	16,0
6	23,0	9,0		9,0	9,2	3,5	
6b	5,5	8,7		8,0	9,0	2,6	
7						1,5	
7c	25,9	24,0		21,5	34,5	15,3	
8		0,5					
9		4,0			8,7	4,8	
9b	2,7	2,5		2,2	4,9	4,8	
9c	8,7	6,5		8,6	8,9	5,8	

B (NaOH), welche 8mal den Maximalwert der RFA erbringt.

b) Wie bereits ausgeführt, wird die Beurteilung des MgO-Zusatzes bei der Probenaufarbeitung erschwert, da bei Variante C nur bei 0 und 7 Tagen Lagerzeit Messungen vorliegen. Bei Beschränkung auf diese Lagerzeiten ergibt Variante B 5mal, Variante C 4mal Maximalwerte der RFA. Bei Betrachtung der Variante A (ebenfalls MgO-Zusatz), für welche bei allen 4 Lagerzeiten Messungen vorliegen, werden 6mal Maximalwerte beobachtet. Die

MgO-Variante nimmt somit eine Mittelstellung innerhalb der eingesetzten Methoden zur TVB-Gewinnung ein.

- c) Die Extraktionsmethode (D) verhält sich bei diesem Vergleich am ungünstigsten. Auch die Destillation ohne Formaldehyd (F) fällt gegenüber den Varianten E und B ab.

#### 4. Schlußbetrachtung

##### 4.1. Zur Gaschromatographie der Amine.

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß unter den gewählten Bedingungen beim Hering im TVB-Komplex mit ca. 30 verschiedenen Aminen in quantitativ erfaßbarer Menge zu rechnen ist. Die bisher nicht identifizierten Peaks sollten durch Vergleichschromatogramme gedeutet werden. Durch Ausnutzung inzwischen erfolgter apparativer Weiterentwicklungen der Gaschromatographie (z. B. Säulenumschaltung, cutting) wäre die Gaschromatographie der Amine auszubauen, um z. B. Doppelpeaks wie DMA/TMA oder BA/TAA eindeutig auf die Komponenten aufzuteilen.

Nach Identifizierung aller interessant erscheinenden Peaks und Ermittlung der substanzspezifischen Faktoren sollte die bisherige halbquantitative Betrachtung durch eine quantitative ersetzt werden.

##### 4.2. Zur Aminzusammensetzung im Fisch.

Nach Identifizierung aller wichtigen Peaks, des TVB-Komplexes sollten die quantitativen Veränderungen der einzelnen Amine bei Lagerung und Verderb ermittelt werden. In Analogie zu Abbildung 2 können diejenigen Amine, die sich bei Lagerung bzw. Verderb signifikant verändern, zur Qualitätsbeurteilung des Fisches herangezogen werden und u. U. zu einer dem TVB-Wert überlegenen Aussage führen.

Die Untersuchungen wurden durch den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Die Untersuchungen wurden zwischen Oktober 1973 und Ende 1974 durchgeführt.

Anschrift des Verfassers:

Dr. H. Trommsdorff  
Eichenbergstraße 17  
2800 Bremen

Aus dem Chemischen Untersuchungslaboratorium Dr. Kreutzig, Kassel

## Zur Bestimmung des Trocknungsverlustes von Saccharin

Von Lothar Kreutzig

### Einleitung

In der Anlage 5 zu § 8 der Verordnung über diätetische Lebensmittel (Diätverordnung) vom 14. April 1975<sup>1, 2)</sup> werden Reinheitsanforderungen für die zurzeit in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Süßstoffe festgelegt.

Bei der Bestimmung des Trocknungsverlustes von Saccharin schreibt der derzeitige Verordnungstext vor, daß die Substanz 2 Stunden lang bei 150°C getrocknet werden soll. Mit der Zusammenstellung von Untersuchungsvorschriften für die in der Anlage 5 zu § 8 der Diätverordnung festgelegten Reinheitsanforderungen befaßt sich derzeit der „technisch-wissenschaftliche Ausschuß“ des Süßstoffverbandes e. V.

Frau Dr. Szalay<sup>3)</sup> aus dem Kontroll-Labor des Togonal-Werkes AG, München, die sich mit der Überprüfung der Trocknungsbedingungen beschäftigte, machte auf Schwierigkeiten bei der Durchführung der Bestimmung des Trocknungsverlustes von Saccharin bei 150°C aufmerksam. Dieser Hinweis veranlaßte uns, dem Verhalten des Saccharins bei der angegebenen Temperatur nachzugehen, zumal wir uns regelmäßig mit der Untersuchung von Süßstoffen als Reinheitssubstanz beschäftigen.

Die Angabe einer Trocknungstemperatur von 150°C bei Saccharin schien fragwürdig, zumal alle Arzneibücher<sup>4, 5, 6)</sup>, in denen diese Substanz als Monographie aufgeführt ist, lediglich eine Trocknung bei 105°C vorschreiben. Nach Helv. VI und BP 1973 trocknet man bis zur Gewichtskonstanz, während nach USP XVIII 2 Stunden lang behandelt wird. Saccharin in Form der freien Säure enthält kein Kristallwasser; der Trocknungsverlust kann daher nur von Feuchtigkeit und Lösungsmittelresten aus dem Herstellungsprozeß, die sich in der Substanz befinden, herühren. Nach unseren bisherigen Erfahrungen konnten wir bei Saccharin-Mustern unterschiedlicher Provenienz bei 105°C bestimmte Trocknungsverluste zwischen 0,2 und 0,8% beobachten. Die Gehaltsbestimmungen ergaben dabei in der Regel Werte, die — bezogen auf die getrocknete Substanz — zwischen 99 und 100% lagen.

### Eigene Untersuchungen

Das Verhalten beim Trocknen von zwei Saccharin-Mustern, die uns auf Grund früherer Untersuchungen hinsichtlich Reinheit und Gehalt bekannt waren, wurde bei Temperaturen von 150°C und 105°C überprüft. Bei beiden Temperaturen wurde die Trocknung bis zur Dauer von 14 Stunden verfolgt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wurden bei 150°C nach dieser Zeit Trockenmassen erhalten, die bei beiden Substanzen ca. 95 bis 96% betragen. Die Zwischenwerte lassen erkennen, daß die Trockenmassen keinem Endwert zustreben.

Wir waren erstaunt, daß bereits nach 1 Stunde Trocknungsverluste beobachtet wurden, die wesentlich größer waren als die, die wir früher bei 105°C bestimmt hatten. Der Gedanke lag nahe, daß mit einer Sublimation des Saccharins bei dieser Trocknungstemperatur zu rechnen ist. Durch Auflegen von Uhrgläsern auf die Wägegläser während des Trocknens konnten nur geringe Mengen an Sublimat gewonnen werden, da die Uhrgläser innerhalb kurzer Zeit die Temperatur von 150°C annehmen. Größere Mengen sublimierten Saccharins konnten jedoch erhalten werden, wenn wir über den Warmluftabzug des Trockenschrankes ein großes Becherglas stülpten. Die Innenwände desselben waren innerhalb von 1 Stunde mit einer weißen Schicht bezogen. Am Ende der Versuche hatten sich ferner in den Öffnungen des Trockenschrank-Abzugschachtes Nadeln aus Saccharin abgeschieden. Die Sublimat wurden in wenig Aceton gelöst und die Iden-