

Kennlichmachung aussetzen und auch nicht den Gefahren, die entstehen können, wenn insbesondere beim Vertrieb loser Ware einmal die Kennlichmachung vergessen wird. Insbesondere werden diese Bedenken dort geltend gemacht, wo Brühwürste zum unmittelbaren Verzehr gebracht werden. Dagegen wird nicht eine nachteilige Wirkung auf den Umsatz befürchtet, also nicht eine Ablehnung der kenntlich gemachten Lebensmittel durch die Verbraucher. Die meisten Gewerbetreibenden nehmen lieber teurere Brühwürste in Kauf, als sich der Gefahr auszusetzen, mit den Lebensmitteluntersuchungsämtern in Diskussionen zu geraten, weil sie irgendeine Äußerlichkeit bei der Kennlichmachung übersehen haben.

Man wird vielleicht diesem Tatsachenbericht entgegenhalten, daß er für die Gestaltung des Lebensmittelrechts nicht interessant sei, weil vorwiegend nur Folgen auf dem Gebiet der Wirtschaft geschildert wurden, jedoch wirtschaftliche Faktoren für das Lebensmittelrecht nicht maßgebend seien; dieses habe vor allem den Schutz der Gesundheit des Verbrauchers zum Ziele. Schwierigkeiten in der Wirtschaft können aber naturgemäß fast nur auf wirtschaftlichem Gebiet entstehen und sie sollten beachtet werden, wenn die Versorgung der Verbraucher mit Lebensmitteln hierdurch erschwert wird, besonders dann, wenn — wie in fast allen geschilderten Fällen — Fragen der Gesundheit überhaupt nicht berührt werden.

Aus der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold

Die Kontrolle des Wassergehaltes bei Teigwaren und Teigen durch automatische Titration mit Karl-Fischer-Lösung*)

Von Prof. Dr. sc. nat. habil. P. F. Pelshenke, Dr. W. Seibel und Dipl.-Chem. H. Bolling

I. Problemstellung

Auch bei der Teigwarenherstellung versucht man seit einigen Jahren erfolgreich mit Hilfe der Automatisierung möglichst viel manuelle Arbeit und Zeit einzusparen. Es gibt jedoch auch heute noch einige Punkte im Produktionsablauf, die mangels neuer Methoden nach alten und sehr zeitaufwendigen Untersuchungsverfahren überprüft werden müssen.

Da wir uns seit einiger Zeit mit der Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung mittels eines automatischen Titriergerätes in Getreide und Getreideprodukten (2; 3) beschäftigen, wurde von Seiten der Industrie und der Teigwarenproduzenten der Wunsch geäußert, dieses Verfahren bezüglich seiner Brauchbarkeit für die Kontrolle des Wassergehaltes bei der Herstellung von Teigwaren zu überprüfen. Die Arbeit stellt somit eine Ergänzung unserer bisherigen Veröffentlichungen speziell für die Teigwarenproduktion dar.

II. Herstellung der Teigmasse

Im allgemeinen ist es üblich, möglichst mittlere und feine Grieße oder Dunste im Hinblick auf eine möglichst kurze Aufquellzeit für die Herstellung von Teigwaren zu verwenden¹⁾. In einem automatisch eingerichteten Betrieb werden Grieß und Wasser mit kontinuierlich arbeitenden Schneckenpressen gemischt. Sowohl die Grieß- als auch die Wasserdosierung erfolgt automatisch. Entscheidend für diesen Arbeitsprozeß ist die genaue Dosierung des Wassers, da sowohl eine zu hohe als auch eine zu niedrige Wasserzugabe nur schwer zu korrigierende Fehler in der fertigen Teigware bedingen. Die Temperatur des zugegebenen Wassers beträgt durchschnittlich 40° C mit Ausnahme bei der Herstellung von Stanzware, wo man kaltes Wasser zusetzt.

III. Bestimmung des Wassergehaltes der Teigmasse

Für die Bestimmung des Wassergehaltes der Teigmasse mit Hilfe von Wäge-Trocknungsverfahren gibt es auch heute noch keine einheitliche Arbeitsvorschrift. Man findet in der Fachliteratur sehr unterschiedliche Trocknungsbedingungen.

Da den verschiedenen Arbeitsvorschriften entsprechend auch unterschiedliche Wassergehalte gefunden werden, ist offenkundig, daß mit keiner Trocknungsmethode das Wasser quantitativ erfaßt werden kann.

Die Wassergehaltsbestimmung der Teigmasse erfolgt im allgemeinen mit Hilfe einer Trocknung über Nacht bei 105 bis 110° C. Anschließend wird die Teigmasse fein gemahlen und der Rest-Wassergehalt von ungefähr 1 bis 3 % mit Hilfe einer zweiten Trocknung bei 130° C bestimmt, so daß erst nach ungefähr 10 bis 15 Stunden der gewünschte Wert vorliegt.

IV. Bestimmung des Wassergehaltes des Fertigproduktes

Die Wasserbestimmung im Fertigprodukt erfolgt unter sehr unterschiedlichen Trocknungsbedingungen:

1. 90 Min. 130° C
2. 12 Sdt. 105° C
3. 3 Std. 100° C, 20 Torr.

Die Teigware muß vor dem Trocknungsprozeß so fein zerkleinert werden, daß sie möglichst zu 100 % durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 300 μ hindurchfällt. Da die Durchführung dieser Bestimmungen recht langwierig ist und auch einer möglichst schnellen Kontrolle der einzelnen Verarbeitungsprozesse entgegensteht, versuchten wir, diese beiden Kontrollpunkte mit Hilfe eines automatischen Titrationsgerätes möglichst schnell und exakt zu erfassen.

V. Automatische elektrometrische Titration mit Karl-Fischer-Lösung

Die Ursache, warum die Bestimmung des Wassers mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration auf den verschiedenen Gebieten der Getreidechemie noch nicht allge-

*) Nr. 2652 der Veröffentlichungen der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung

mein Verwendung gefunden hat, ist darin zu suchen, daß die visuelle Erfassung des Endpunktes auf Grund unterschiedlicher Eigenfärbungen der Lösungen sehr schwierig ist. Auch mit den halbautomatisch arbeitenden elektrometrischen Titrationsgeräten erzielten wir keine befriedigenden Erfolge. Aus diesem Grunde konstruierten wir selbst ein Titrationsgerät, das vollautomatisch arbeitet und das Prinzip der Dead-Stop-Methode anwendet.

Das Prinzip der Dead-Stop-Methode läßt sich wie folgt kurz erklären³⁾:

Enthält eine Lösung eine Substanz, die sowohl reduzierbare wie oxydierbare Eigenschaften besitzt, so fließt bereits bei einer sehr geringen Spannung zwischen 2 eintauchenden Platinelektroden ein Strom; man spricht in diesem Falle von einem „unpolarisierbaren System“. Der fließende Diffusionsstrom ist direkt proportional zur Elektrodenoberfläche und kann durch diese entsprechend vermehrt oder vermindert werden. Wird im Laufe einer Titration durch die zugesetzte Maßlösung der eine Bestandteil des Redoxsystems umgesetzt, so ist im Augenblick der quantitativen Umsetzung ein Stromfluß nicht mehr möglich und das Galvanometer geht auf 0, den „toten Punkt“ zurück. Das vorher unpolarisierbare System ist polarisierbar geworden. Erst durch eine wesentliche Erhöhung der Spannung, durch Erreichen der Zersetzungsspannung, ist ein Stromfluß wieder möglich. Die an die Elektroden anzulegende Spannung muß somit so groß sein, daß die Stromstärke im nichtpolarisierten Zustand vom Meßinstrument noch angezeigt werden kann, jedoch wesentlich niedriger als die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes.

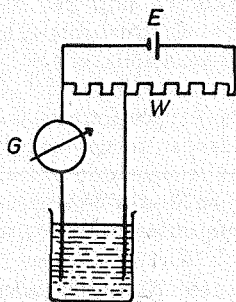
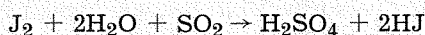


Abb. 1: Prinzip der Schaltung

Das Prinzip der Schaltung ist aus Abbildung 1 ersichtlich, und zwar wird die Spannung der Stromquelle E durch Potentiometerschaltung so gesteuert, daß an den Platinelektroden eine Spannung von 15 bis 20 mV liegt. In eine Elektrozuleitung wird ein empfindliches Meßinstrument zwischengeschaltet. Bei der Titration wirkt das in der Karl-Fischer-Lösung vorhandene Jod als Depolarisator. In wasserfreier Lösung reagieren Jod und SO₂ nicht miteinander. Bei Anwesenheit von Wasser erfolgt die Umsetzung unter Bildung von H₂SO₄ und HJ:



Um die Reaktion quantitativ von links nach rechts verlaufen zu lassen, müssen die gebildeten freien Säuren abgepuffert werden. Hierzu dienen Pyridin und als Lösungsmittel sämtlicher Bestandteile Methanol.

Das verwendete Titrationsgerät zeichnet sich besonders durch seine einfache Bedienungsweise aus und arbeitet außerdem vollautomatisch. Das Gerät wird an

das Wechselstromnetz angeschlossen und ist sofort betriebsbereit. Die Zugabe der Maßlösung erfolgt über ein Magnetventil. Kurz vor Erreichen des Endpunktes schließt sich dieses Magnetventil und über einen Impulsgeber wird die Maßlösung nur noch tropfenweise zugegeben. Hierdurch wird eine Übertitration grundsätzlich vermieden. Ist der Endpunkt erreicht, bleibt das Magnetventil geschlossen und die rote Kontrolllampe zeigt den Endpunkt der Titration an. Polarisationsspannung und Tropfengröße sind durch 2 Potentiometer stufenlos einstellbar, so daß man 1 ml Maßlösung bis zu ungefähr 40 Tropfen aufteilen kann. Für die Titration ist das Fernhalten von Luftfeuchtigkeit unerlässlich. Aus diesem Grunde verwendeten wir das in Abbildung 2 dargestellte Titrationsgefäß. Aus Ab-

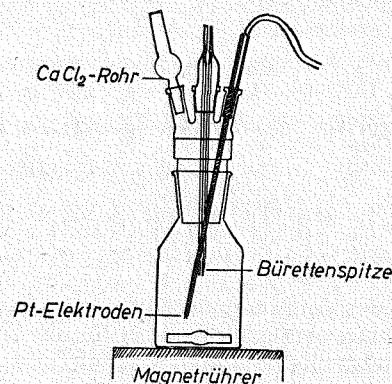


Abb. 2: Titriergefäß

bildung 3 ist das gesamte Titrieraggregat ersichtlich (Abb. 3).

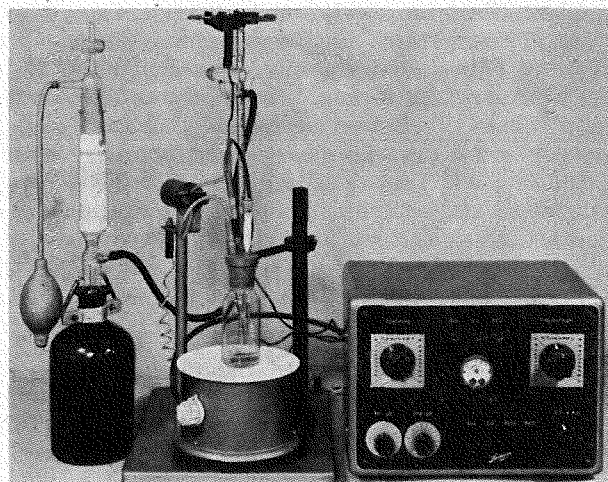


Abb. 3: Gesamtansicht der Titriereinrichtung

Arbeitsvorschrift

Ungefähr 0,3 bis 0,5 g Substanz (Teigmasse oder Grieß) werden in den Glaskolben eingewogen. Der Kolben wird an der Titrationsapparatur angeschlossen, diese in Betrieb gesetzt und sobald die rote Kontrolllampe ununterbrochen 3 Minuten lang aufleuchtet, ist der Endwert erreicht. Den Wassergehalt errechnet man aus der Einwaage, dem Titer der Karl-Fischer-Lösung und der verbrauchten ml Karl-Fischer-Lösung. Die Titerstellung erfolgt durch Wassereinwaage. Nähere Einzelheiten sind aus der Arbeit von Seibel, v. Osten und Bolling²⁾ ersichtlich.

VI. Untersuchungsergebnisse

a) Teigmasse

Es wurde bereits darauf hingewiesen, wie entscheidend die genaue Dosierung des Wassers in der kontinuierlich arbeitenden Schneckenpresse ist bezüglich der Vermeidung schwerer Fehler beim Fertigprodukt. Wir stellten zunächst mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration den Wassergehalt eines Grießes und Dunstes fest. Anschließend wurde der Grieß mit verschiedenen Mengen Wasser von ungefähr 40° C angeteigt und der Wassergehalt der Teigmasse titrimetrisch gemessen.

Tabelle 1

Untersuchungsergebnisse an der Teigmasse

Material	Wassergehalt %	Theoret. Wassergehalt % auf Grund der Wasserzugabe	Titrationwert (Wassergehalt %)
Grieß	13,86	31,27	31,15
Grieß	13,86	37,35	37,37
Dunst	13,65	37,00	36,89

Die Extraktionsdauer bei Grieß, Dunst und Teigmasse beträgt 20 Minuten. Stellt man dieser Extraktionsdauer die 10 bis 15stündige Prozedur im Trockenschrank gegenüber, so ist die Zeitersparnis offenkundig. Während bei der Durchführung der Wasserbestimmung im Trockenschrank die Korrektur der Wasserzugabe im Verlauf der Fabrikation unmöglich ist, kann man mit Hilfe dieser automatischen Schnelltitration die Dosierung des Wassers im Bedarfsfalle bereits nach 20 Minuten verändern.

b) Grieß und Dunst

Bei Grieß und Dunst führten wir nach der angegebenen Arbeitsvorschrift ebenfalls zahlreiche Titrationen durch. Einige Werte sind in Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

Wasserbestimmung bei Grieß und Dunst

Muster	Feinheitsgrad μ	Extraktionsdauer Min.	Karl-Fischer-Wert (Wassergehalt %)
Grieß I	<300	20	12,48
Grieß II	<460	20	12,53
Grieß III	<750	20	12,83
Dunst	<400	20	11,40

Alle durchgeführten Bestimmungen bei Grießen und Dunsten waren nach 20 Minuten beendet und ergaben im Vergleich zu den unterschiedlichen Bedingungen verschiedener Wäge-Trocknungsverfahren immer einen höheren Wert, das beweist, daß mit Hilfe der verwendeten Trocknungsbedingungen das Wasser nicht quantitativ ausgetrieben wurde.

c) Teigwaren

Wir zerkleinerten die Teigwaren grob in einem Beutel und brachten sie mit Hilfe eines Laborwalzenstuhles auf den in Tabelle 3 angegebenen Feinheitsgrad. Es war ein zweimaliger Durchgang bei einem Walzenabstand von 0,2 mm erforderlich. Zum Vergleich zur Karl-Fischer-Titration führten wir noch Trocknungen unter folgenden Bedingungen durch:

1. 90 Min. 130° C
2. 12 Std. 105° C
3. 3 Std. 100° C, 20 Torr.

Die erhaltenen Werte sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3

Wasserbestimmungen bei Teigwaren

Muster	Feinheitsgrad μ	Extraktionsdauer	Karl-Fischer-Wert	90 Min. 130° C	12 Std. 105° C	3 Std. 100° C 20 Torr
Teigwaren I (ohne Ei)	<300	20	11,35	10,88	10,69	11,11
Teigwaren II (mit wenig Ei)	<300	20	12,14	11,53	11,30	11,70
Teigwaren III (mit wenig Ei)	<300	20	12,43	11,88	11,60	12,08
Teigwaren IV (4 Eier je kg)	<300	20	11,26	10,52	10,30	10,78
Teigwaren V (Eierware)	<300	20	12,41	11,72	11,50	11,91

In Abbildung 4 sind die in Tabelle 3 angegebenen Werte nochmals graphisch nach steigendem Wassergehalt zusammengestellt. Aus dieser Darstellung ist er-

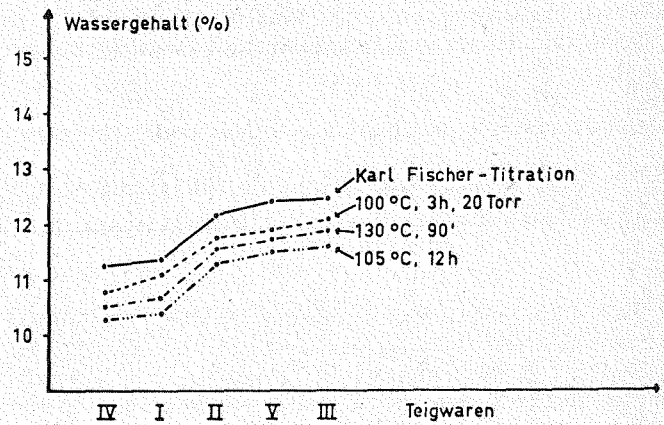


Abb. 4: Vergleichende Wasserbestimmungen bei Teigwaren

sichtlich, daß der Feuchtigkeitsgehalt direkt von den angewandten Trocknungsbedingungen abhängig ist. Der niedrigste Wert wird ausschließlich mit der 12-stündigen Trocknung bei 105° C erreicht, dann folgt der Wert, der unter den Bedingungen der Standardmethode ermittelt wurde. Den höchsten Wassergehalt von allen Wäge-Trocknungsverfahren ergibt die 3-stündige Vakuumtrocknung bei 100° C. Über diesen drei Verfahren liegen jedoch noch die Feuchtigkeitsgehalte, die nach der Karl-Fischer-Methode ermittelt wurden. Somit ist auch unter den Bedingungen der Vakuumtrocknung das Wasser nicht quantitativ aus den Teigwaren ausgetrieben worden.

VII. Diskussion der Ergebnisse

Bei allen durchgeführten Untersuchungen, sowohl bei Grieß und Dunst als auch bei der Teigmasse und den Fertigprodukten traten keine Störungen während der Titration auf. Die Untersuchungsdauer wurde sehr wesentlich verringert, was bei einem Vergleich der Trocknungszeit mit der Extraktionsdauer offensichtlich ist. Da die Titrationsanlage vollkommen automatisch arbeitet, ist die Bestimmung des Wassergehaltes mit Hilfe dieses Gerätes auch von Laboranten durchführbar.

Die Differenzen, die im Vergleich zu Wäge-Trocknungsverfahren auftauchen, basieren auf der Tatsache, daß gerade bei relativ harten Materialien unter den angegebenen Trocknungsbedingungen das Wasser nicht quantitativ ausgetrieben wird. Wir haben inzwischen

andere Untersuchungsergebnisse vorliegen, die exakt beweisen, daß die Karl-Fischer-Methode speziell nur auf Wasser anspricht und der mit Hilfe dieser Methodik gefundene Wert den tatsächlichen Wassergehalt der verschiedenen Produkte angibt. Die Differenz läßt sich gerade bei Teigwaren mit unterschiedlichem Eigehalt dadurch erklären, daß diese Titration in alkoholischer Phase durchgeführt wird, dadurch eine Auflockerung der Teigstruktur erfolgt und das Wasser somit leichter extrahierbar ist. Beim Trocknungsprozeß tritt eine Verhärtung bestimmter Zellverbände ein und verhindert somit eine quantitative Austreibung des Wassers aus dem Produkt.

VIII. Zusammenfassung

Bei der Automatisierung der Teigwarenherstellung ist es unbedingt erforderlich, für die Betriebskontrolle eine möglichst schnelle Erfassung des Wassergehaltes sowohl bei Grieß als auch bei der Teigmasse und dem Fertigprodukt zur Verfügung zu haben. Es wurden Wasserbestimmungen mit Karl-Fischer-Lösung an Grieß und Dunst, an Teigmasse und Fertigprodukten

durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde ein von uns konstruiertes Titrationsgerät verwendet, das zur Erfassung des Endpunktes die Dead-Stop-Methode anwendet und somit von vornherein alle Titrationsfehler ausscheidet. Die Bedienung dieses Gerätes ist sehr einfach. Die Titration kann von jeder Hilfskraft durchgeführt werden. Bei keiner Substanz traten Schwierigkeiten hinsichtlich der Anwendung der Karl-Fischer-Titration auf, und wir können infolgedessen diese Methodik gerade für die Betriebskontrolle bei der Teigwarenherstellung empfehlen.

LITERATUR:

- 1) Lehberger, H. G.: Der Hartgrieß und seine Weiterverarbeitung zu Teigwaren.
Die Mühle 95, 23, 304–305 u. 24, 316–317, 1958.
- 2) Seibel, W. K. v. Osten und H. Bolling: Methodik der maßanalytischen Bestimmung in Getreide mit Karl-Fischer-Lösung.
Getreide und Mehl 8, 1, 1–4, 1958.
- 3) Seibel, W. und H. Bolling: Automatische Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung in Getreideprodukten.
Getreide u. Mehl 8, 10, 73–76, 1958.

Aus dem Bundesgesundheitsamt, Max von Pettenkofer-Institut, Abt. Lebensmittelchemie (Leiter: Dr. R. Franck)

Über eine infrarotspektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Pentachlornitrobenzol-Rückständen

Von Dr. G. Paulig

Nach § 5a des Gesetzes über den Verkehr mit Lebensmitteln in der Fassung des Gesetzes vom 21. 12. 1958 (BGBl. I S. 950) können für Pflanzen- und Vorratsschutzmittel Toleranzwerte festgelegt werden, die höchstens als Rückstände in oder auf Lebensmitteln geduldet werden können. Um eine Kontrolle der Lebensmittel auf diese Rückstände zu ermöglichen, ist es notwendig, Methoden auszuarbeiten, die es gestatten, auch unter diesen Toleranzwerten liegende Rückstandsmengen analytisch zu erfassen. Das trifft auch für Pentachlornitrobenzol als fäulnisverhütendes Einstreumittel bei wintergelagertem Kopfkohl zu, für das vom Bundesgesundheitsamt ein vorläufiger Toleranzwert von 0,1 ppm vorgeschlagen worden ist.

Eine der bisher veröffentlichten Analysenmethoden für Pentachlornitrobenzol beruht auf einer Modifikation der Janovski-Reaktion mit Tetraäthylammoniumhydroxyd und Aceton. Bei Anwesenheit von Verbindungen mit aromatischen Nitrogruppen entstehen gefärbte Lösungen¹⁾, mit Pentachlornitrobenzol z. B. eine gelbe Färbung. Diese Methode ist für den vorliegenden Fall wenig geeignet, da eine Gelbfärbung leicht durch Begleitstoffe aus dem Extrakt vorgetäuscht werden kann, so daß diese Methode für Pentachlornitrobenzol nicht spezifisch ist. Eine andere colorimetrische Methode wird von Ackermann u. a.²⁾ angegeben. Sie beruht auf der Abspaltung der Nitrogruppe durch Alkali, der Diazotierung von Procain mit dem so entstandenen Nitrit und der Kupplung des diazotierten Procains mit Naphtylamin. Wir haben auch diese Methode für unsere Bestimmungen nicht eingesetzt, da wir die bereits in „Beilsteins Handbuch der organischen Chemie“³⁾ zitierte Feststellung, daß diese Reaktion nicht quantitativ abläuft, nur bestätigen können. Außerdem ist auch diese Reaktion nicht spezifisch für Pentachlornitroben-

zol, da auch andere chlorierte Nitrobenzole die gleiche Reaktion geben.

Wir haben daher unser Augenmerk von vornherein den spektrophotometrischen Bestimmungsmethoden zugewandt. Das Pentachlornitrobenzol besitzt ein ausgeprägtes Infrarotspektrum zwischen 6 und 15 μ (Abb. 1), dessen Banden jedoch keine große Intensität auf-

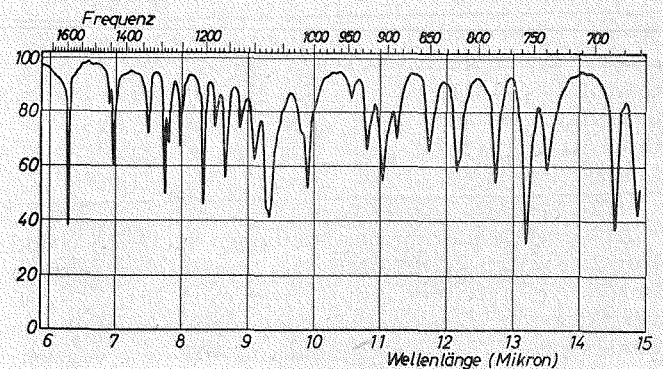


Abb. 1: Infrarotspektrum des Pentachlornitrobenzols; 2 mg in 300 mg KBr.

weisen und von denen daher anzunehmen war, daß sie bei der geforderten Empfindlichkeit nicht für die Analyse heranzuziehen seien. Wir suchten daher nach einer quantitativ verlaufenden chemischen Reaktion des Pentachlornitrobenzols, die ein Produkt mit wesentlich größerer Bandenintensität liefert. Zu diesem Zweck setzten wir das Pentachlornitrobenzol mit naszierendem Wasserstoff aus Zink und Eisessig zum Pentachloranilin mit durchschnittlich 98%iger Ausbeute um. Diese Reaktion ist gut reproduzierbar. Das Infrarotspektrum des Pentachloranilins besitzt ebenfalls