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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 44 (1953)

Heft: 1

Artikel: Zum Nachweis einer Solubilisierung von Kakaopulver

Autor: Streuli, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982844

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

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

Zum Nachweis einer Solubilisierung von Kakaopulver

Von *H. Streuli*, Zürich

1. Das pH

a) Bedeutung

Weshalb wird Kakao solubilisiert? Um ihm eine dunklere Farbe, eine bessere Löslichkeit (vgl. [6]) zu verleihen. Wie wird dies erreicht? Durch Erhöhung des pH!

Wir haben früher [6]) gezeigt, dass das pH des Kakaogetränkes von entscheidendem Einfluss auf diese Eigenschaften ist: «Es ist nicht möglich, die Gesamtwirkung der Alkalisierung auf Farbe und Satz des Kakaogetränks mit irgendwelchen andern Mitteln zu erzielen.» Soll also das gewünschte Ziel erreicht werden, so muss der Fabrikant das pH des Kakaos erhöhen. Umgekehrt dürfen wir aus einem abnorm hohen ($> 6{,}4$) pH des Kakaos schliessen, dass Alkalisierung stattgefunden hat. (Die Umkehrung dieses Satzes ist unzulässig: Durch Zusatz von Säure nach erfolgter alkalischer Präparation kann man das pH sehr wohl wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurückführen; der praktische Nutzen dieses Vorgehens ist allerdings derart gering, dass es kaum irgendwo angewandt wird. Trotzdem werden wir diesen unwahrscheinlichen Fall bei unsern folgenden Ausführungen stets im Auge behalten.)

b) Bestimmung

Rühre 4 g Kakaopulver mit 100 ml siedendem Wasser an, lass unter gelegentlichem Umrühren erkalten und miss das pH bei 20° mittels Glaselektrode oder Lyphanpapier.

Die Messwerte sind gut reproduzierbar: $\pm\, 2\sigma = \pm\, 0{,}1$ pH-Einheit. Wir vermerken dies besonders, weil wir bei pH-Messungen in Kakaomasse schlechtere Reproduzierbarkeit gefunden haben; die Streuung der Messungen betrug dort $s_v = 0{,}14$ pH-Einheiten[8]). (Zur Terminologie: σ : Streuung der Grundgesamtheit, s: Streuung der Stichprobe. Für grössere Stichproben ist $s \cong \sigma$.)

c) Veränderung

Knapp [3]) fand, dass mit zunehmendem Alter des Pulvers der pH-Wert ansteigt. Wir machten die gegenteilige Beobachtung: Von 32 verschiedenen Kakaopulvern zeigten nach dreijähriger Lagerung 31 eine Abnahme des pH von 0,03—0,65 Einheiten, nur ein einziges Pulver wies eine Erhöhung um 0,08 Einheiten auf. Im allgemeinen steigt die Abnahme des pH mit steigendem pH des frischen Kakaopulvers, doch scheinen die Art der Präparation und die Rohkakaosorte mit von Einfluss zu sein.

d) Einfluss der zugesetzten Alkalimenge auf das pH des Kakaos

Aus dem pH des Kakaos darf nicht auf die zugesetzte Alkalimenge geschlossen werden; nicht nur kann Säure zugesetzt worden sein, um das pH wieder zu reduzieren, sondern es spielen auch gewisse Bedingungen bei der Präparation

eine Rolle. Man beachte ferner, dass Kakao eine erhebliche Pufferkapazität besitzt und dass Alkalisierungsmittel unterschiedlicher Basizität auch in äquivalenten Mengen das pH unterschiedlich beeinflussen.

2. Der Aschenquotient

a) Definition

$$\text{Aschenquotient } Q = \frac{\text{Wasserlösliche Asche}}{\text{Gesamtasche}}.$$

Daraus errechnet sich auch sofort das Verhältnis von wasserlöslicher zu wasserunlöslicher Asche: $\frac{\text{Wasserlösliche Asche}}{\text{Wasserunlösliche Asche}} = \frac{Q}{1-Q}$.

b) Bedeutung

Sjöstedt [5]) hat die wichtige Tatsache entdeckt, dass bei alkalisiertem Kakao ($>$ 0,6 % Alkali) die wasserlösliche Asche den wasserunlöslichen Teil stets übersteigt. Nach unserer Formulierung: Für alkalisierten Kakao gilt: $Q > 0{,}5$ (Ausnahme: Alkalisierung mit Ammoniak oder Ammonsalzen [5]).

3. Das Ammoniak

a) Qualitativer Nachweis

Die qualitative Prüfung auf NH_3, wie sie das Schweizerische Lebensmittelbuch [4]) vorschreibt, sollte m. E. in der nächsten Auflage des Lebensmittelbuches fallen gelassen werden; sie gibt zu vage Auskunft. Das Indikatorpapier wird in jedem Falle stärker oder schwächer gebläut, und es bedarf einiger Erfahrung, um auch nur halbwegs sicher beurteilen zu können, ob das betreffende Pulver mit Ammoniak behandelt worden ist.

b) Quantitative Bestimmung

Nach *Farnsteiner* [2]). Reproduzierbarkeit dieser Methode: $\pm 2\sigma = \pm$ 0,0010 % (abs.).

Hier von uns durchgeführte Messungen:

Kakaopulvér	NH_3 in % der Einwaage	NH_3 in % der FFT	pH
S I	0 0353	0 050	7,07
S II	0 0190	0 027	7,47
S III	0 0272	0 038	
S IV	0 0475	0 065	6,72
S V	0,0272	0 037	7,20
S VI	0 020		
H I	0 0289	0 041	6,96
E I	0 0306	0 046	7,12
H II	0,0250	0 035	7,35

Kakaopulver	NH_3 in % der Einwaage	NH_3 in % der FFT	pH
Diät-Kakao	0,0425		
SV	0,0204		
San Thomé, nicht alk. (Eigenfabrikat)	0,0510	0,069	
H III	0,0187	0,027	7,25

(Daten aus den Jahren 1948/49. Alle angegebenen Werte sind Mittel aus Doppelbestimmungen. Aus letztern ist der oben angegebene Näherungswert für die Streuung der Grundgesamtheit [nicht Streuung s der Doppelbestimmungen!] errechnet worden. pH-Bestimmung mittels Glaselektrode. Wo keine Werte angegeben sind, stand ein pH-Meter noch nicht zur Verfügung. Herkunft der Pulver: S : Schweiz, H : Holland, E : England, SV : Schweden.)

Es fällt auf, dass die NH_3-Werte von Pulvern mit hohem pH niedriger liegen als bei Pulvern mit niedrigem pH. Offenbar wird beim Alkalisierungsprozess etwas Ammoniak ausgetrieben, wie denn auch in der Fabrikation ein schwacher Ammoniakgeruch spürbar ist.

Mit *Farnsteiner* halten wir dafür, dass normaler Kakao stets unter 0,10 % NH_3 in % der fettfreien Trockenmasse (FFT) aufweist.

4. Die Sedimentationsprobe

Ich verweise auf die von mir früher beschriebenen Vorgänge bei der Sedimentation von Kakaopulver, insbesondere den «Temperatureffekt» [6]). Die damals beschriebene Methode zum Vergleich der Sedimentation verschiedener Kakaopulver bietet die Möglichkeit, eine «künstliche Solubilisierung» unpräparierter Pulver erkennen zu lassen: mit oberflächenaktiven Stoffen behandelter nicht-alkalisierter Kakao zeigt den charakteristischen Temperatureffekt alkalisierten Pulvers. (Solche Zusätze dürften heute noch äusserst selten sein.) Die Probe versagt demgemäss bei alkalisierten Pulvern ($pH > 6{,}3$), ihr Wert ist daher recht gering.

(Zur Erläuterung: Alkalisierter und nicht-alkalisierter Kakao zeigen bei höhern Temperaturen ($> 70^0$) gleiches Verhalten bei der Sedimentation: Bildung einer deutlichen Grenzfläche zwischen der Gesamtheit der absitzenden Teilchen und der überstehenden Flüssigkeit. Unpräparierter Kakao zeigt auch bei tiefern Temperaturen dasselbe Bild; präparierter Kakao dagegen flockt nicht mehr, die Teilchendichte nimmt von oben bis unten mehr oder weniger gleichmässig zu, wie wir es bei «normalem» Setzen eines polydispersen Systems erwarten würden. Diese Erscheinung heisse ich «Temperatureffekt». *W. Pauli* hat dafür eine Erklärung gegeben [6].)

5. Die Viskosität

Ohne besondere Zusätze bleibt die Viskosität der flüssigen Phase im Kakaogetränk auffallend konstant; ein Unterschied zwischen solubilisierten und unpräparierten Kakaopulvern des Handels bzw. selbst fabrizierten Test-Pulvern

war nicht festzustellen [6]). Nach Zubereitung eines Kakaogetränks durch Anrühren von 4 g Pulver mit 100 ml siedendem Wasser und Filtration nach frühestens 10 Minuten betrug damals die relative Viskosität des Filtrates im Bereich von 40—80° rund 1,2, die absolute Viskosität bei 60° also rund 0,56 Centipoise. Wir haben jene Versuche heute wiederholt und fanden durchwegs etwas niedrigere Werte: η (20—60° C): 1,08—1,14, Mittel: 1,11 (12 in- und ausländische Pulver). Die Ursache dieser Differenz ist uns unerklärlich.

Obschon unser Analysenmaterial etwas gering ist und die Daten von anderer Seite noch überprüft werden müssen, möchten wir doch vorläufig als obere Grenze für die Viskosität normalen Kakaopulvers den Wert 1,23 vorschlagen. (Dieser Wert gilt für Kakaopulver mit Fettgehalten von 16—25 %.) Ein Kakaopulver mit $\eta\, 20^0 > 1{,}23$ ist eines Verdickungsmittelzusatzes dringend verdächtig.

Einige Zahlen:

	η 20°
Kakao H I	1,10
Kakao H I mit 1,00 % Johannisbrotkernmehl	1,70
Kakao S V	1,09
Kakao S V mit 0,25 % Johannisbrotkeimmehl	1,22
Kakao S V mit 0,50 % Johannisbrotkeimmehl	1,36
Kakao S I	1,12
Kakao S I mit 5,00 % Maizena	1,12

Das heute für unsere Messungen verwendete Ostwald-Viskosimeter besass einen Wasserwert von rund 90 sek. bei 20°. Bei sorgfältigem Arbeiten konnte mit einem zweiten kleinern Viskosimeter die zweite Dezimale reproduziert werden.

Leider gelingt es mit dieser Methode nicht, einen Stärkezusatz nachzuweisen.

Zum chemischen Nachweis und zur Identifizierung von Verdickungsmitteln siehe *Ewart* und *Chapman* [1]).

6. Der Zuckergehalt

Es existieren «durch Zuckerverfahren aufgeschlossene» Kakaopulver: Pulver, welche mit (geröstetem(n) Zucker(n) versetzt wurden, um ihnen eine dunklere Farbe zu verleihen. Nichtalkalisierte Pulver mit dunkelbrauner Farbe sind solcher Zusätze verdächtig. Das Zuckerverfahren dürfte nur selten angewandt werden, solche Pulver sind meist deklariert.

Da die Methodik der Zuckerbestimmungen in Kakao noch nicht in wünschenswertem Masse bereinigt ist, müssen wir vorläufig darauf verzichten, Grenzwerte für den Zuckergehalt normalen Kakaos anzugeben. Die optische Drehung zeigt erst höhere Zusätze (> 5 %) mit Sicherheit an.

Auf Grund vorstehender Ausführungen schlagen wir zur Untersuchung von Kakaopulver folgenden Analysengang vor:

Nachweis kakaofremder Zusätze im Kakaopulver

A. Methoden

I. Mikroskopisch

Nach Schweizerischem Lebensmittelbuch [4]). Besonders einfach wird der Nachweis von Fremdstärke bei Anwendung polarisierten Lichtes: bei gekreuzten Nicols leuchten die Stärkekörner weiss auf und zeigen ein Achsenkreuz.

II. Chemisch-physikalisch

1. Bestimmung des pH
   Rühre 4 g Kakaopulver mit 100 ml siedendem Wasser an, lass unter gelegentlichem Umrühren erkalten und miss das pH bei 20° mittels Glaselektrode oder Lyphanpapier.

2. Berechnung des Aschenquotienten

$$Q = \frac{\text{Wasserlösliche Asche}}{\text{Gesamtasche}}$$

3. Bestimmung des Ammoniaks
   Nach *Farnsteiner* [2]). Vorlage : 25 ml 0,1n HCl + 3 Tr. Methylrot; Rücktitration mit 0,1n NaOH. 1 ml 0,1n H entspricht 0,0017 g NH_3. Angabe des Ammoniakgehaltes in % der fettfreien Kakaotrockenmasse.

4. Sedimentationsprobe (fakultativ)
   Giesse einen Teil der unter 1 erhaltenen noch heissen Aufschlämmung in ein Reagensglas (1,5 × 16 cm), so dass dieses bis etwa 2 cm unterhalb des Randes gefüllt wird, verschliesse mit Korken und stelle in Becherglas voll heissen (> 60°) Wassers. Sobald die Badtemperatur freiwillig auf 60° gesunken ist, wirble den Satz im Reagensglas durch dreimaliges Wenden oder kurzes, ruckweises Schütteln auf (Daumen auf Korken!), stelle ins Bad zurück und lass freiwillig erkalten. Beobachte, ob sich zwischen der Gesamtheit der absitzenden Teilchen und der überstehenden Flüssigkeit eine scharfe Grenzfläche bildet oder ob die Teilchendichte von oben bis unten mehr oder weniger gleichmässig zunimmt. — Lass bei jedem Versuch gleichzeitig authentische Vergleichsproben von alkalisiertem und nichtalkalisiertem Kakao sedimentieren.

5. Bestimmung der Viskosität
   Filtriere nach erfolgter pH-Messung die dort zubereitete Aufschlämmung und miss die relative Viskosität des Filtrates im Ostwald-Viskosimeter bei 20 ± 0,2°.

B. Interpretation

I. Fehlen von Fremdstärke-Körnern ist kein Beweis für Abwesenheit von Fremdstärke. Die Stärke kann als Kleister zugefügt worden sein. Bei nichtsolubilisierten Kakaopulvern ist ein Zusatz von Stärkekleister unwahrscheinlich, da fabrikatorisch umständlich.

II. pH > 6,4: Das Pulver ist alkalisiert.
pH < 6,4:
Aschenquotient Q > 0,5: Das Pulver ist alkalisiert, evtl. mit Neutralsalzen versetzt worden.

Aschenquotient $Q < 0{,}5$:

NH_3-Gehalt $> 0{,}10$ % FFT: Das Pulver ist mit Ammoniak oder Ammonsalzen behandelt worden.

NH_3-Gehalt $< 0{,}10$ %: Sedimentationsprobe:

a) Das Pulver zeigt das Verhalten unpräparierten Kakaos: Ein Zusatz von Fremdstoffen darf ausgeschlossen werden.

b) Das Pulver zeigt den «Temperatureffekt»: Verdacht auf Zusatz oberflächenaktiver Stoffe.

c) Das Pulver zeigt keinen Temperatureffekt, setzt sich aber merklich langsamer als authentisches unpräpariertes Pulver: Verdacht auf Zusatz von Verdickungsmitteln.

Relative Viskosität $\eta\ 20^0 < 1{,}23$: Pulver einwandfrei.

Relative Viskosität $\eta\ 20^0 > 1{,}23$: Dringender Verdacht auf Zusatz von Verdickungsmitteln.

Zum Nachweis eines übermässigen Alkalizusatzes siehe *Streuli* [7]).

Zusammenfassung

Es wird ein Analysengang zum Nachweis kakaofremder Zusätze im Kakaopulver der Diskussion unterbreitet.

Résumé

On décrit, en vue d'une discussion du sujet, la marche à suivre pour mettre en évidence dans la poudre de cacao des adjonctions de substances étrangères.

Summary

Description of an analytical method for the detection of foreign matters added to cocoa powder.

Literatur

1) *M. H. Ewart* und *R. A. Chapman:* Anal. Chem. **24**, 1461 (1952).
2) *K. Farnsteiner:* Z.U.N.G. **16**, 625 (1908).
3) *A. Knapp:* Internat. Fachschr. Schokolade-Ind. **7**, 230 (1952).
4) Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Auflage 1937, S. 249.
5) *Ph. Sjöstedt:* Diese Mitt. **41**, 372 (1950).
6) *H. Streuli:* Internat. Fachschr. Schokolade-Ind. **6**, 253 (1951).
7) *H. Streuli*, Ibid. **8**, Februar 1953.
8) *H. Streuli* und *Marianne Stesel:* Diese Mitt. **43**, 431 (1952).