Zur Bestimmung des Schalengehaltes in gebrochenem Kakaokern

Autor(en): **Streuli, H. / Schär, J.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **44 (1953)**

Heft 3

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982852

Nutzungsbedingungen

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

Haftungsausschluss

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

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Zur Bestimmung des Schalengehaltes in gebrochenem Kakaokern

Von *H. Streuli*, Zürich, und *J. Schär*, Frauenfeld

Eine der wichtigsten Kontrolluntersuchungen bei der Verarbeitung von Kakao ist die Bestimmung des Schalengehaltes in gebrochenem Kakaokern, bzw. des Kerngehaltes in den Schalen. Sie bewahrt den Fabrikanten vor Verlusten an wertvollem Kakaokern, welche bei unkontrolliertem Reinigungsprozess leicht entstehen können, anderseits gibt sie ihm Gewissheit, dass seine Produkte praktisch schalenfrei sind und damit der gesetzlichen Vorschrift genügen. Die Schokolade-Industrie überwacht also den Schalengehalt ihrer Erzeugnisse durch Prüfung des Ausgangsmaterials, nicht der Endprodukte! Dort wäre eine Schalenbestimmung ungleich mühevoller und ungenauer.

Die Schwierigkeiten, welche mit der Bestimmung der Kakaoschalen in einem Fertigprodukt, einem Kakaopulver oder gar einer Schokolade verbunden sind, werden meist unterschätzt. *Grete Josephy* [1]) hat jüngst gezeigt, dass chemische und physikalische Bestimmungsmethoden ausser Betracht fallen müssen und zur Untersuchung einzig mikroskopische Methoden geeignet sind; selbst bei Anwendung modernster optischer Hilfsmittel durch erfahrene Fachleute lässt aber die erreichte Genauigkeit zu wünschen übrig. *G. Josephy* hat daraus die u.E. einzig richtige Konsequenz gezogen: sie empfiehlt, im Verdachtsfall bei den Herstellern der verdächtigen Ware das Rohmaterial, den Kakaokern zu kontrollieren.

I. Methode

Prinzip: Trennung von Schalen und Kern auf Grund ihres unterschiedlichen spezifischen Gewichtes (Fettgehalt) durch Schlämmen in einer Flüssigkeit, worin der Kern schwimmt, die Schalen aber sinken.

Reagenzien: Schlämmflüssigkeit: Mischung (ungefähr 1 : 1) von konz. Phosphorsäure ($d\,\frac{20}{4} = 1{,}7$) und Methylalkohol; $d\,\frac{20}{4} = 1{,}30 \pm 0{,}05$ g/ml.
Brennsprit.

Probenahme: Aus stehendem Gut (z.B. aus Silo). (Proben aus bewegtem Gut sind oft mit systematischen Fehlern behaftet.)
Menge: ca. 50—100 g. (Je nach Korngrösse. Die Probe soll nicht unter 1 g und nicht über 10 g Durchfall III [s.u.] aufweisen.)

Durchführung: Wäge die Probe auf 0,1 g genau. Siebe durch das Sieb Ph.H.V. Nr. III (Maschenweite: 1,5 mm).

1. Abstoss *) III: Schütte auf weisses Papier und trenne Schalen und Kernanteile von Hand mittels Spatel. Keimlinge sind als Schalenbestandteile zu werten.
2. Durchfall III: Lies die Keimlinge aus. Schütte den Rest in ein Becherglas von 100—250 ml Inhalt, welches zu zwei Drittel mit Schlämmflüssigkeit gefüllt ist. Rühre gründlich um, bis alles Material gut benetzt ist, stelle in Exsiccator und lege für 15 Minuten Wasserstrahlvakuum an; rühre um und lasse darnach 20—30 Minuten bei Atmosphärendruck stehen. Schöpfe das schwimmende Kernmaterial mit Schöpferchen aus Drahtgewebe ab und dekantiere die Hauptmenge der Flüssigkeit samt allfälligem schwebendem Material. Nutsche den Rückstand durch gewogenes Rundfilter ab, spüle und wasche mit Brennsprit. Trockne 1/2 Stunde bei 103—105° und wäge.

Die Summe der Schalenbestandteile beider Fraktionen ergibt den Schalengehalt der Einwaage.

Berechnung:

a: Schalen in % der Einwaage auf 1 Dezimale.
b: Schalen in % der fettfreien Trockenmasse auf 1 Dezimale.

Entsprach das zu untersuchende Material nach Herkunft und Korngrösse durchschnittlichem gebrochenem Kakaokern (z.B.Material in Silo), soll gelten:

$b = a \cdot \frac{100}{45}$ (Kakaokern mit 45 % fettfreier Trockenmasse).

Eine Fett- und Wasserbestimmung wird dadurch unnötig. Der Schalengehalt muss stets in % FFT angegeben werden.

Genauigkeit: Der systematische Fehler beträgt höchstens — 4 % (rel.).

Reproduzierbarkeit: Streuung $\sigma \approx 0{,}4$ % (abs.).

Bemerkung: Dem zu untersuchenden Gut müssen mindestens zwei Proben entnommen und einzeln untersucht werden; die Resultate sind nach den Richtlinien der statistischen Probenahme auszuwerten und zu interpretieren.

II. Begründung

Die angegebene Methode ist eine Modifikation der in den Methods of Analysis AOAC [4]) gegebenen Vorschrift, unseres Wissens der einzigen bisher publizierten Schlämmethode für Kakaokern. In jener wird als Schlämmflüssigkeit ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol ($d\,\frac{20}{4}$ = 1,335 — 1,345) verwendet; keine Vakuumbehandlung.

*) «Abstoss» = was auf dem Sieb zurückbleibt.

Mängel jener Methode sind:

1. Den Keimlingen wird keine Aufmerksamkeit geschenkt. Deren spezifisches Gewicht liegt zwischen dem der Schalen und des Kerns und besitzt eine grosse Variationsbreite: Keimlinge können daher nicht mit den Schalen durch Schlämmen abgetrennt, sondern müssen ausgelesen werden.
2. Das hohe Fettlösungsvermögen der Schlämmflüssigkeit. Feines Kernmaterial wird rasch entfettet, sinkt und täuscht so fälschlich Schalenmaterial vor. (Besonders wichtig für Schokoladefabriken, wo zur Kontrolle der Brechmaschinen häufig besonders feines Material untersucht werden muss.)
3. Die Vernachlässigung der erheblichen Variationsbreite der Dichten des Kerns und insbesondere der Schalen. Die spezifischen Gewichte von Schalen und Kern sind keine starren, unveränderlichen Grössen, sie variieren merklich nach Kakaosorte und Röstprozess. Ja sogar innerhalb derselben Probe weisen nicht alle Schalenanteile gleiches spezifisches Gewicht auf, dieses variiert u.a. mit der Korngrösse der betreffenden Teilchen.

Versuche

Zu 2: Bestimmung des scheinbaren Schalengehaltes von reinstem (von Hand geschältem und ausgelesenem) Kakaokern in Abhängigkeit von der Korngrösse.

Der vorsichtig zerstossene Kern wurde durch Siebe (handelsübliche Numerierung, Maschenweiten s. u.) in Fraktionen verschiedener Feinheit aufgeteilt. Zum Schlämmen gelangten je 10 g. Methode: AOAC.

		Scheinbarer Schalengehalt
Abstoss Sieb Nr. 20	(0,96 mm)	0,1 %
Abstoss Sieb Nr. 35	(0,45 mm)	2,6 %
Abstoss Sieb Nr. 50	(0,34 mm)	9,8 %

Zu 3: Bestimmung des scheinbaren Kerngehaltes in reinsten Schalen (wie oben). Scheinbarer Kerngehalt = 100 % — scheinbarer Schalengehalt.

		Scheinbarer Kerngehalt
Abstoss Sieb Nr. 20	(0,96 mm)	25,0 %
Abstoss Sieb Nr. 28	(0,60 mm)	11,8 %
Abstoss Sieb Nr. 35	(0,53 mm)	8,4 %

Wir haben nun festgestellt, dass die Schwankungen im spezifischen Gewicht von Schalen und Kern verschiedener Kakaopartien merklich verkleinert werden, wenn man die Proben beim Schlämmen einer Vakuumbehandlung unterwirft. Auch die Streuung des spezifischen Gewichtes innerhalb derselben Kakaopartie verringert sich etwas (Beispiel: Variationsbreite des spezifischen Gewichtes von Schalen ohne Vakuum: 0,15—0,2 Einheiten, mit Vakuum: 0,1—0,15 Einheiten). Besonders wichtig ist dabei, dass das spezifische Gewicht von Schalen und Kern leicht ansteigt. (Beispiel: Tabelle 1. Aus der Tabelle geht ebenfalls hervor, dass die optimale Dichte der Schlämmflüssigkeit um 1,25—1,30 g/ml liegt.)

Offenbar sind die Schwankungen im spezifischen Gewicht auf einen variablen Gehalt an Röstgasen zurückzuführen. Diese Gase werden durch Vakuumbehandlung entfernt, die Poren mit Flüssigkeit erfüllt. Die Wirksamkeit der Entgasung hängt offenbar von der Korngrösse ab (Tabelle 1, B).

Tabelle 1

A. Schalen

	Ohne Vakuum				Mit Vakuum		
Dichte $d\,\frac{20}{4}$	1,25	1,30	1,35	1,40	1,35	1,40	1,45
Korngrösse	D III	D III	D III	D III	D III	D III	D III
	%	%	%	%	%	%	%
Zu Boden gesunken							
nach 1/2 Stunde	100	95	40	≤ 0	≤ 100	90	70
nach 1 Stunde	100	≤ 100	70	≤ 0	100	90	70
nach 1 1/2 Stunden	100	≤ 100	90	≤ 0	100	95	70
nach 15 Stunden	100				100	100	100

B. Kern

	Ohne Vakuum				Mit Vakuum			
Dichte $d\,\frac{20}{4}$	1,10		1,15		1,10		1,15	
Korngrösse	A III	D III	A III	D III	A III	D III	A III	D III
	%	%	%	%	%	%	%	%
Zu Boden gesunken								
nach 1/2 Stunde	0	< 0,1	0	0	10	50	< 1	< 0,1
nach 1 Stunde	0	< 0,1	0	0	10	50	< 1	≤ 1
nach 1 1/2 Stunden	0	< 0,1	0	0	10	60	< 1	≤ 1
nach 15 Stunden					40	90	< 1	≤ 1

A III: Abstoss von Sieb Ph.H.V. Nr. III (Durchfall durch Nr. II); D III: Durchfall durch Nr. III.

Das Gemisch Tetrachlorkohlenstoff/Alkohol eignet sich seines tiefen Siedepunktes wegen für eine Vakuumbehandlung nicht. Wir wählten daher als Schlämmflüssigkeit eine Mischung von konz. Phosphorsäure und Methylalkohol. Halbstündiges Vakuum ändert das spezifische Gewicht dieser Mischung nur unwesentlich:

Vor Behandlung	$d\,\frac{20}{4}$ =	1,320 g/ml
Nach 1/2 Stunde im Becherglas bei 15 mm Hg		1,325 g/ml
Nach Abnutschen durch Filter		1,354 g/ml

Schalenmaterial wird durch Phosphorsäure/Methanol gut benetzt, Kernmaterial schlecht, weshalb auf das Rühren einige Sorgfalt zu verwenden ist.

Wo viele solche Untersuchungen gleichzeitig durchgeführt werden, also z.B. in Schokoladefabriken, empfiehlt es sich, die Probe erst durch das Sieb Nr. II, den Durchfall II durch Nr. III zu geben und die Abstösse II und III einzeln auszulesen. Beim Auslesen homogener Korngrössen ermüdet man weniger rasch.

Ein 100-ml-Becherglas eignet sich als Schlämmgefäss für Mengen bis zu 4 g. Für grössere Mengen ist auch ein grösseres Glas zu wählen; die Genauigkeit wird dadurch nicht beeinflusst.

Selbst gelindes Erwärmen der Schlämmflüssigkeit zwecks Verminderung der Viskosität kann zu falschen Resultaten führen.

III. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Wägt man nicht nur, wie eingangs vorgeschrieben, das zu Boden gesunkene Material, die Schalen, sondern auch das schwimmende Gut, den Kern, so findet man, dass die Summe von Kern und Schalen meist kleiner ist als die Einwaage; die Ausbeute beträgt rund 95 % mit einer Streuung von rund 4 %. Dieser Verlust erklärt sich durch den Verlust an Wasser; ein winziger Teil dürfte auch der Auflösung gewisser Kakaobestandteile in der Schlämmflüssigkeit zuzuschreiben sein. Die Ausbeute sinkt bei besonders feinem Material auf durchschnittlich 91 % und steigt bei Verlängerung der Schlämmdauer auf 100 %; diese Einflüsse sind aber derart geringfügig, dass sie für praktische Zwecke bedeutungslos sind. Ähnlich halten wir den Ersatz des von uns gewählten billigen Schlämm-Mittels durch eine weniger aggressive Flüssigkeit — z.B. Glyzerin/Chloralhydrat/Wasser — für unnötig.

An Modellversuchen (Mischungen von genau bekanntem Schalen- und Kerngehalt) ermittelten wir den systematischen Fehler des Schlämmverfahrens zu rund —7 % (rel.). Die Reproduzierbarkeit errechnete sich aus Doppel- und Tripelbestimmungen zu σ = durchschnittlich 1,8 % (abs.) (22 Freiheitsgrade). Eine Zunahme der Streuung mit steigendem Schalengehalt der Probe war nicht festzustellen, so dass also tatsächlich die Streuung, nicht der Variationskoeffizient angegeben werden muss. Dagegen scheint die Streuung leicht abhängig zu sein von der Grösse der Einwaage und der Feinheit des Materials. Es soll mindestens 1 g Material geschlämmt werden; günstig sind Mengen von 2—4 g.

Die im Abschnitt I («Methode») angegebene Reproduzierbarkeit hat nur provisorischen Charakter, die Streuung wurde ja errechnet aus den Daten eines einzelnen Laboratoriums.

Selbst wenn der Durchfall III nur wenige Prozent der Probe beträgt, darf er doch keinesfalls vernachlässigt werden. Je feiner die Kakaoteilchen nämlich, desto schalenreicher sind sie. Das Experiment bestätigt die theoretischen Erwartungen [2]), wie sie aus Betrachtungen über die Wirkungsweise der Brechmaschine abgeleitet werden können.

Eine amtliche Beanstandung ist gerechtfertigt, sobald

$$t = \frac{M-G}{s}\sqrt{N} > t_{0,01}$$ [3])

wobei N = Anzahl der Proben
M = Mittelwert der Proben
s = Streuung der Proben
G = gesetzlich festgesetzte Grenze für den Schalengehalt.

IV. Kritik

Die Schlämmflüssigkeit der Methods of Analysis AOAC besitzt eine Dichte von 1,335—1,345 g/ml. Für unsere Mischung haben wir dagegen die Dichte 1,30 ± 0,05 g/ml vorgeschrieben, obschon ja die spezifischen Gewichte von Kern und Schalen infolge der Vakuumbehandlung höher liegen als im Fall der amerikanischen Methode. Wie reimt sich dies?

Wir finden dafür keine Erklärung, möchten jedoch auf eine Fehlermöglichkeit bei unseren Versuchen hinweisen: Wohl wurde die von uns angegebene Schlämmdichte aus Versuchen an Kakaosorten verschiedenster Provenienz abgeleitet, dennoch bilden unsere Muster eine einseitige Auslese: sie stammten alle aus derselben Fabrik.

Daher möchten wir wünschen, dass auch andere Schokoladefabriken unsere Methode überprüfen; erst dann kann entschieden werden, ob die Vorschrift einer allgemeinverbindlichen Schlämmdichte zulässig ist, oder ob diese jeweils erst anhand von ausgelesenem Schalen- und Kernmaterial der zu untersuchenden Probe bestimmt werden muss.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung des Schalengehaltes in gebrochenem Kakaokern wird beschrieben, welche auf Schlämmen in Phosphorsäure/Methanol unter Anwendung von Vakuum beruht.

Résumé

La méthode de dosage de la teneur en coques des amandes de cacao concassées décrite ci-dessus repose sur la lixiviation sous vide dans un mélange d'acide phosphorique et de méthanol.

Summary

A method for the determination of the shell content of broken cocoa beans, based on lixiviation — under reduced pressure — in a mixture of phosphoric acid and methanol, is described.

Literatur

[1]) *Grete Josephy*, diese Mitt. **44**, 264 (1953).
[2]) *J. Koch*, Confectionery Production **17**, 29 (1951), gekürzt in Internat. Fachschr. Schok.-Industrie **7**, 172 (1952).
[3]) *A. Linder*, Statistische Methoden, 2. Aufl., Basel 1952, S. 89.
[4]) Methods of Analysis OAOC, 6. Aufl., 1945, § 19. 14.