

Zur Problematik der Bestimmung von Ammoniak in Braunen Lebkuchen und zur Bedeutung von Ammoniumhydrogencarbonat für deren Herstellung

Autor(en): **Sturm, W. / Thaler, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **66 (1975)**

Heft 2

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982671>

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.

Zur Problematik der Bestimmung von Ammoniak in Braunen Lebkuchen und zur Bedeutung von Ammonium- hydrogencarbonat für deren Herstellung

W. Sturm und H. Thaler

Analytisches Laboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik KG, Hannover und Institut für
Lebensmittelchemie der Technischen Universität Braunschweig

Einleitung

Hirschhornsalz bzw. die «... Ammoniumverbindungen der Kohlensäure und der Carbaminsäure...» wurden in der Bundesrepublik Deutschland durch die Fremdstoff-Verordnung ab 1959 nur noch «... als Backtriebmittel für trockenes Flachgebäck...», also unter Einschränkung zugelassen, weil man bei dickeren Gebäcken zu große Ammoniak- bzw. Ammoniumsalmrückstände befürchtete (1).

Nur Hirschhornsalz benötigt keinen Säureträger, es ist wegen seines Hitzezerfalls in Kohlendioxid, Ammoniak und Wasserdampf das stärkste unter den bekannten Triebmitteln und gilt insbesondere bei der Lockerung der schweren Lebkuchen- und auch Honigkuchenteige als unentbehrlich. So erfolgte 1967 doch die erweiterte Zulassung dieser Ammoniumverbindungen als Backtriebmittel für alle Dauerbackwaren sowie für flache Frischbackwaren bei gleichzeitiger Begrenzung des Restammoniaks auf 100 mg NH₃, bezogen auf 100 g Trockenmasse des fertigen Gebäckes (2) bzw. 1000 mg/kg. Zur Ermittlung dieses Restammoniaks wurde zuerst eine Wasserdampfdestillationsmethode nach *Tillmans-Mildner* (3) und schließlich 1968 eine solche von *Sturm und Hanssen* (4) — beide mit anschließender azidimetrischer Titration — als verbindlich vorgeschlagen (2).

Inzwischen war jedoch eindeutig nachgewiesen, daß jede bei Normaldruck arbeitende Wasserdampfdestillationsmethode in Gegenwart empfindlicher organischer Stickstoffverbindungen — sogar bei schwächster Alkalisierung — NH₃-Abspaltungen verursacht (5). Dies obwohl fast alle Aminosäuren — außer Cystin und Cystein — auch stärkerer alkalischer Behandlung widerstehen, wie entsprechende Destillationsversuche an 19 reinen Aminosäuren zeigen. Nur Glutamin gibt auffallend leicht Ammoniak ab, wobei es sich ausschließlich um dessen Amidstickstoff handelt, der bei genügend langer Kochdauer vollständig abdestilliert (6). Da Glutamin Hauptbestandteil der Weizenproteine ist, dürfte bei Anwendung einer normalen Wasserdampfdestillation auf Backwaren Glutamin auch den wesentlichen, durch Abspaltung entstehenden Anteil an Ammoniak liefern.

Solange man diese Vorgänge nicht kannte und künftig nicht berücksichtigen würde, mußte bzw. würde es zwangsläufig zu folgender Fehlbeurteilung kommen: Alle nach solchen Methoden an Backwaren ermittelten NH_3 -Werte wurden bzw. würden irrtümlich als NH_3 -«Restgehalte» oder -«Rückstandsmengen», d. h. als Folge der Verarbeitung ammoniumhaltiger Backtriebmittel angesehen. Daher mußten diese Verfahren zur Ammoniakfreisetzung neben empfindlichen organischen Stickstoffverbindungen gerade für Backwaren, aber auch für andere eiweißhaltige Lebensmittel abgelehnt werden (5).

Methodik

Allgemeines

Die analytische Aufgabe, kleinste Ammoniakmengen quantitativ auszutreiben, ohne dabei zugleich aus den im Ueberschuß vorhandenen Proteinen ebenfalls Ammoniak abzuspalten, ist bisher nur mit dem Mikro-Vakuum-Destillationsgerät nach *Burg-Mook* (7) erfüllbar. Bei Vergleichsversuchen mit der üblichen Wasserdampfdestillation sowie mit zwei anderen Ammoniak austreibungsmethoden (8, 9) an Glutamin als Testsubstanz hat es sich als weitaus am schonendsten erwiesen (6). Die Besonderheit dieser Vakuumdestillation beruht prinzipiell auf den nachfolgend angedeuteten Geräteeigenschaften bzw. Arbeitsbedingungen: Kleine apparative Ausmaße und Einwaage, ein vor Destillationsbeginn erzeugter und bei gutem Abdichten anhaltender Unterdruck, bei geschlossenem System durchführbares Alkalisieren, deutliches Temperaturgefälle zwischen Destillationskölbchen und Vorlage sowie Beschleunigen der Destillation durch ständiges Bewegen des robusten Gerätes (10).

Zur zuverlässigen Messung so freigesetzter geringer Ammoniakmengen dient das von einem von uns früher schon eingesetzte (11), aber sonst im Bereich der Lebensmittelchemie wenig bekannte Phenolat-Hypochloritverfahren. Danach reagieren Ammoniak und Phenol in Gegenwart von Hypochlorit sehr empfindlich unter Bildung eines indophenolartigen blauen Farbstoffes (12). Zu dessen maximaler Ausbildung und Beständigkeit für photometrische Messungen wurden die optimalen Bedingungen ermittelt (13).

Da diese beiden Methoden — die der selektiven Freisetzung und die der empfindlichen Messung von Ammoniak — bisher nur getrennt veröffentlicht sind (10, 6, 13), werden sie hier zusammenhängend und in präziser Fassung wiedergegeben:

Geräte

1. für Destillation

Kleine Vakuumdestillationsapparatur, bestehend aus:

Destillationskölbchen	= a	} = alle mit «KPV» = « K lare P räzisions- V erbindungen
Einsteckkölbchen	= b	
Uebergangsstück mit Hahn	= c	
Vorlageröhrchen	= d	
Absaugstutzen	= e	
Vakuumpumpe		

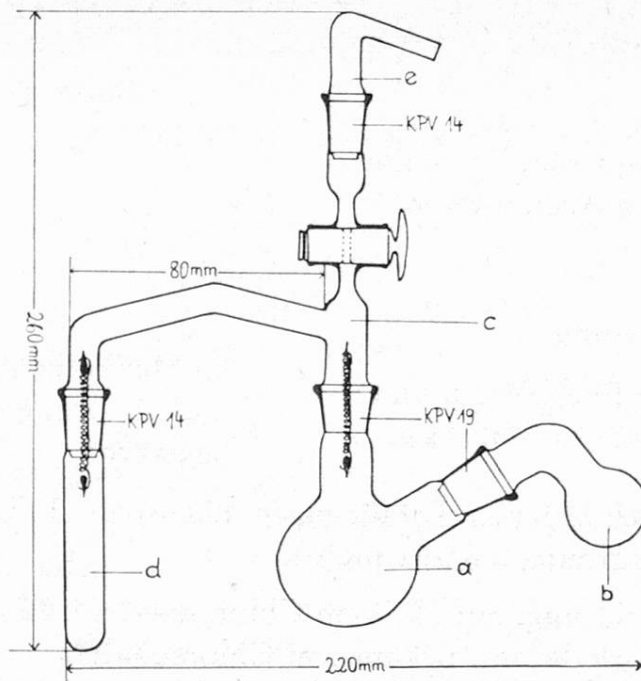


Abb. 1. Mikro-Vakuum-Destillationsapparatur nach Burg-Mook

- | | |
|------------------------------|--|
| a = Destillationskölbchen | d = Vorlageröhrchen |
| b = Einsteckkölbchen | e = Absaugstutzen |
| c = Uebergangsstück mit Hahn | «KPV» = «Klare Präzisionsverbindungen» |

2. für Photometrie

10-ml-Vollpipetten

10-ml-Meßpipetten

Tropfpipette

Reagenzgläser mit NS 14,5, Länge mit Schliff 100 mm,
äußerer Durchmesser 20 mm

Wasserbad mit Thermostatanschluß

Wasserbad (= Behälter) mit Eiswasser(-Kühlung)

Wasserbad, elektrisch

Reagenzglasständer, in Wasserbad passend

Filterphotometer

Filter für Absorptionsmaximum bei 625 nm und 1-cm-Küvetten

Reagentien

1. für Destillation

n-Schwefelsäure, wahlweise entweder:

Borat-Natronlaugepufferlösung pH 10,

Herstellung: 12,4 g Borsäure in 100 ml n-NaOH lösen und auf 1 l auffüllen.

6 Teile dieser Lösung und

4 Teile 0,1 n-NaOH vermischen;

oder Magnesiumoxid.

Silikonfett,

Zaponlack,

Herstellung: 150 g Colodiumwolle in
850 g Aceton lösen.

2. für Photometrie

Natriumphenolatlösung,

Herstellung: 25 g Phenol p. a. und
50 ml 5 n-NaOH p. a.

} im Meßkolben auf 100 ml auffüllen
und in brauner Flasche kühl auf-
bewahren.

(Nach eigenen Erfahrungen höchstens 3 Tage haltbar; leichte Verfärbung schadet nicht).

Kaliumhypochloritlösung, mit aktivem Chlor: 1—2 g/100 ml;

Herstellung: Chlorkalk, mit bekanntem Chlorgehalt*.

Chlorkalkeinwaage nach jeweiligem Gehalt an freiem Chlor richten. Bei 70%iger Qualität z. B. 10 g Chlorkalk in 300 ml heißes Wasser einrühren, 55 ml einer 20%igen K_2CO_3 -Lösung zum Sieden erhitzen.

Beide Lösungen gründlich vermischen (= Ausfällen des Calciums), kurz auf 90°C erhitzen, abkühlen lassen, in 500-ml-Meßkolben auffüllen.

Von Suspension einige ml abfiltrieren, Filtrat auf Calcium prüfen:

Falls Reaktion positiv, zur Hauptlösung weitere Kaliumcarbonatlösung hinzufügen. Nun Hauptmenge endgültig abfiltrieren (Filtrat muß völlig klar sein), sofort in kleine braune Flaschen abfüllen und im Kühlschrank aufbewahren.

Lösung ist mindestens 3 Monate haltbar.

Dinatriumpentacyano-nitrosylferratlösung (= «Natriumnitroprussid»),

Herstellung: 0,1 g «Natriumnitroprussid» in Wasser lösen, auf 100 ml auffüllen und in braune Flaschen abfüllen. Lösung — insbesondere unter Lichteinfluß — nicht länger als 4 Wochen haltbar.

Ammoniakfreies Wasser:

Die Herstellung doppelt dest. Wassers erübrigt sich, wenn (im Austauscherverfahren gewonnenes) entmineralisiertes Wasser als zuverlässig frei von Ammoniak befunden wird.

Ammoniakverunreinigungen der Reagentien:

In den Chemikalien unvermeidbare Ammoniumspuren werden durch das vorgeschriebene Aufkochen bzw. Erhitzen der Kaliumcarbonat- und der alkalischen Hypochloritlösung vertrieben, im übrigen durch das jeweilige Ansetzen eines Blindversuches berücksichtigt.

* Bestimmung des aktiven Chlors nach DAB 6.

1. Isolierung des Ammoniaks

Alle KP-Verbindungen der Destillationsapparatur dünn mit Silikonfett bestreichen.

Apparateteile wie folgt beschicken:

In Vorlageröhrchen 3 Tropfen $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, in Einsteckkölbchen 4 ml Pufferlösung oder etwa 200 mg MgO mit etwa 4 ml Wasser.

In Destillationskölbchen ammoniumsalzhaltige Probe, z. B. 1 g gemahlene, genau abgewogene Backware (entsprechend 25—200 μg Ammoniak) und etwa 5 ml Wasser, d. h. notwendiges, aber begrenztes Volumen von etwa 5 ml beachten (wie auch bei Modell- und Eichlösungen).

Destillationskölbchen und Vorlageröhrchen mit Uebergangsstück (inkl. Absaugstutzen) verbinden und Einsteckkölbchen — nach unten gedreht — einsetzen. Alle KP-Verbindungen fest andrücken, bis sie gleichmäßig durchsichtig erscheinen (= Dichtigkeitstest), deren Rillen mit Zaponlack völlig zupinseln (ausgenommen die des Einsteckkölbchens), KP-Verbindungen mittels Spiralfederchen befestigen und Apparatur mittels Vakuumpumpe evakuieren bis mindestens 15 Torr (dauert erfahrungsgemäß etwa 5 Minuten). Nun Hahn schließen und Apparatur von der Saugpumpe trennen. Einsteckkölbchen unter Festdrücken hochdrehen (= Alkalisieren der Suspension); nun auch Rillen dieser KP-Verbindung mit Zaponlack ausfüllen und vereinigte Suspensionen durchmischen. Destillationskölbchen in Wasserbad von 40°C , Vorlageröhrchen tief in Gefäß mit Eiswasser stellen, Apparatur mittels Stativklemme nur locker befestigen und Destillationskölbchen (und damit den ganzen Apparat) im Wasserbad während der folgenden Destillation von 15 Minuten ständig hin- und herbewegen*; bei Destillationsende soll das Flüssigkeitsvolumen in der Vorlage etwa 6 ml betragen. Schließlich Hahn öffnen, Vorlageröhrchen abnehmen und Destillat je nach Ammoniakmenge in 25- bis 250-ml-Meßkölbchen überspülen (Auffüllung sollte etwa $0,5 \mu\text{g NH}_3/\text{ml}$ enthalten); Uebergangsstück gründlich nachspülen und genau auffüllen.

2. Photometrische Messung des Ammoniaks

Vorbemerkung

Neutrale oder schwach saure Ammoniumlösungen können unmittelbar, stärker saure, z. B. Kjeldahl-Aufschlüsse, erst nach annäherndem Neutralisieren *ohne Destillation*, d. h. zur *direkten* Messung des Ammoniaks verwendet werden. Solche Kjeldahl-Aufschlüsse dürfen jedoch Kupfer oder Quecksilbersalze (als Katalysatoren) nicht enthalten (13).

Die Messung dieses sehr intensiv blauen Farbstoffes ist wegen dessen linearer Entwicklung im Bereich um $1\text{—}4 \mu\text{g NH}_3$ außerordentlich exakt. Die ange-

* Bei Serienversuchen können mittels geeignetem Schüttelgerät mindestens zwei Destillationsapparate gleichzeitig bewegt werden. Im Eigenbau hergestelltes Schüttelgerät mit Motorantrieb bewegt bis zu 4 Apparate gleichzeitig. Das Beheizen bzw. Abkühlen erfolgt in zwei parallel eingebauten, isolierten Wasserbädern.

gebene Volumenbeschränkung der Reaktions- bzw. Meßlösung ist zu beachten. Aus Meßkolben aliquoten Teil, z. B. 5,0 ml (max.) (etwa 2,5 μg NH_3 enthaltend) in Schliffreagenzglas abpipettieren und im Bedarfsfalle mit Wasser auf 5 ml ergänzen. Mit folgenden Reagentien in der *angegebenen Reihenfolge* versetzen und behandeln:

1 Tropfen Natriumnitroprussidlösung, 1,0 ml Natriumphenolatlösung. (Bei Serienbestimmungen jedes dieser Reagentien gleich in alle Reagenzgläser pipettieren.) 1,0 ml Kaliumhypochloritlösung dazu und *sofort* jedes Gläschen einzeln verschließen, Inhalt *vorsichtig* durchmischen, bis Schlierenbildung verschwindet. Nun in siedendes Wasserbad 5 Min. lang einstellen und gleich danach mittels kaltem Leitungswasser auf Zimmertemperatur abkühlen. 3,0 ml Wasser zusetzen (= Ergänzen auf 10 ml) und gründlich durchmischen.

(Bei Serienbestimmungen sollte man zum gleichmäßigen Erhitzen und Abkühlen aller Reagenzgläschen einen passenden Wasserbadeinsatz verwenden.) In gleicher Weise üblichen Blindversuch durchführen.

Beachten: Größte Farbtiefe erst nach 30 Minuten erreicht.

Farbstofflösungen innerhalb 30—50 Minuten nach Abkühlen in 1-cm-Glas-*küvette* überführen und in lichtelektrischem Photometer mit einem für das Absorptionsmaximum von 625 nm geeigneten Filter (z. B. für «Elko II» J 61,7) wie üblich gegen entsprechende Blindlösung messen. Die den gemessenen Extinktionswerten entsprechenden Ammoniakgehalte einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnehmen. (Optimaler Meßbereich: etwa 1—4 μg $\text{NH}_3\text{-N}$.)

Ergebnisse von Untersuchungen an Dauerbackwaren insbesondere an Braunen Lebkuchen

Bei Anwendung dieser Mikro-Vakuumdestillation auf Dauerbackwaren wie Hart- und Mürbkekse, Löffelbiscuit und Russisch Brot, Waffeln (ohne Füllung) sowie Laugengebäcke und Kräcker wurden meist nur Ammoniakspuren, in einigen Fällen 20—40 mg/kg ermittelt. Dagegen lagen die Ammoniakausbeuten nach der in der Fremdstoff-Verordnung vorgeschriebenen Wasserdampfdestillation bei allen Gebäcken erwartungsgemäß höher, und zwar z. T. um ein Mehrfaches und streuten bei Parallelbestimmungen — auch bei genauem Einhalten der Versuchsbedingungen — bis zum Siebenfachen, verglichen mit den erstgenannten Werten (14).

Während man bei den meisten der genannten Dauerbackwaren als wesentliches Triebmittel Natriumhydrogencarbonat verwendet, werden Lebkuchenteige ausschließlich mit Hirschhornsalz* gelockert. Daher standen bei der Frage nach nennenswerten Ammoniakgehalten in Dauerbackwaren auch die Lebkuchen von Anfang an im Vordergrund. Bei den ersten Ueberprüfungen mittels der klassischen Wasserdampfdestillation wurden in solchen Erzeugnissen Ammoniakausbeuten

* Das dem Teig für Braune Lebkuchen außerdem noch zugesetzte Kaliumcarbonat stellt weniger ein Trieb- als vielmehr ein Alkalisierungsmittel dar.

von 400—1700 mg/kg gefunden (4). Nachdem bei der eigenen industriellen Herstellung technologische Aenderungen ein Vermindern der Hirschhornsalzzusätze erlaubt hatten, gingen die noch mit der gleichen Methode ermittelten NH_3 -Ausbeuten auf 300 bis maximal 600 mg/kg zurück. Welche Anteile hiervon nun als echte Restammoniakgehalte bzw. als präformiertes* Ammoniak anzusehen waren, sollte mittels der Mikro-Vakuumdestillation festgestellt werden. Die entsprechenden Ergebnisse an Braunen Lebkuchen waren höchst überraschend: Grundsätzlich wurden mit dieser neuen Methode unerwartet niedrige NH_3 -Mengen ermittelt, die sich je nach Sorte, Restwassergehalt, pH-Wert und Dicke der Gebäcke in der Größenordnung von nur 20—80 mg/kg bewegten. Diese niedrigen NH_3 -Gehalte waren an Braunen Lebkuchen gleicher Rezeptur auch bei verschiedenen Fabrikationschargen gut reproduzierbar. Die an den jeweils gleichen Lebkuchen mittels der Wasserdampfdestillation gefundenen, erwartungsgemäß um ein Vielfaches höheren NH_3 -Ausbeuten waren — wenn auch mit erheblichen Streuungen bei Parallelbestimmungen — in ihrer Größenordnung ebenfalls reproduzierbar.

Aufgrund der mit dem Mikro-Vakuumverfahren vorangegangenen umfangreichen Modell- und Zusatzversuche (10, 14) war nicht daran zu zweifeln, daß es sich bei den niedrigen NH_3 -Werten einerseits wirklich nur um präformiertes* Ammoniak handelt, das andererseits aber auch quantitativ erfaßt ist. Daher sind in den folgenden Abbildungen die nach dem neuen Vakuumverfahren erhaltenen Werte als «wahre Ammoniakgehalte» bezeichnet und in Form ausgefüllter Säulen dargestellt. Die mittels Wasserdampfdestillation, also in hergebrachter Weise erzielten Ammoniakmehrausbeuten sind bei der Darstellung einfach über die jeweiligen Säulen darübergezeichnet und werden sinngemäß «scheinbare Ammoniakgehalte» genannt.

Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, lagen die wahren Ammoniakgehalte der verschiedenen Sorten Brauner Lebkuchen zwischen 22 und 94 mg/kg und die mit der Wasserdampfdestillation ermittelten NH_3 -Ausbeuten zwischen 136 und 510 mg/kg. Berechnet man, um wieviel diese letzteren die wahren NH_3 -Gehalte übersteigen, so ergeben sich Mehrausbeuten von 115—415 mg/kg; anders ausgedrückt: Die mittels Wasserdampfdestillation gefundenen NH_3 -Mengen stellten hier etwa des Fünffache der wahren NH_3 -Gehalte dar.

Die zum Vergleich eingezeichneten NH_3 -Werte eines mit NH_4HCO_3 hergestellten Mürbekekses sowie eines Elisenlebkuchens zeigen deutliche Gegensätze: Bei ersterem erscheint über einem wahren NH_3 -Gehalt von 50 mg/kg ein nur geringfügiger Anteil scheinbaren Ammoniaks von etwa 18 mg/kg, was einer Mehrausbeute von etwa 26% entspricht. Beim Elisenlebkuchen ist dagegen der wahre NH_3 -Gehalt mit 390 mg/kg außerordentlich hoch und wird von einem scheinbaren NH_3 -Anteil um 150 mg/kg überragt.

Bei der hier in Rede stehenden Erscheinung spielen Braune Lebkuchen offenbar eine Sonderrolle, die mit der arteigenen Rezeptur zusammenzuhängen scheint: Die

* Unter «präformiertem Ammoniak» sollen in dieser Arbeit Ammoniumverbindungen sowie evtl. Spuren von gasförmigem Ammoniak verstanden werden, die das Untersuchungsmaterial unmittelbar vor Beginn der Analyse enthält.

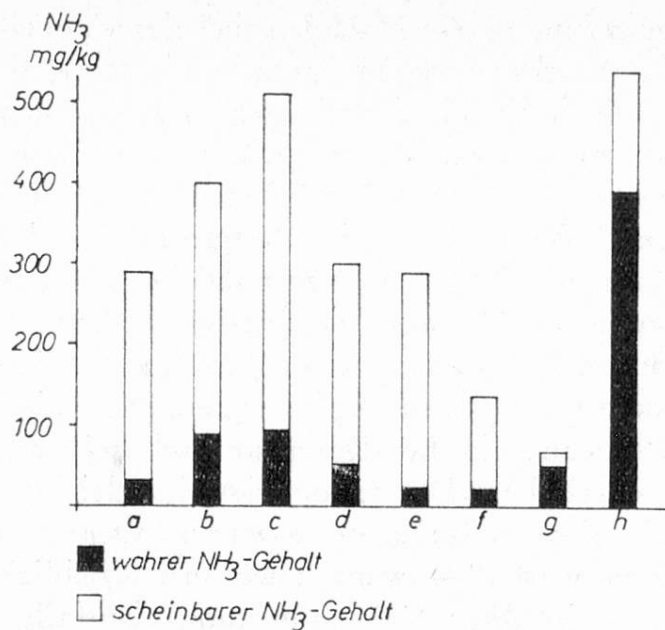


Abb. 2. Gehalte an wahrem und scheinbarem Ammoniak in einigen Lebkuchen und mit Hirschhornsalz hergestelltem Mürbkeks

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| a = Pfeffernüsse | e = Spitzkuchen |
| b = Lebkuchenscheiben | f = Dominosteine |
| c = Lebkuchensterne | g = Mürbkeks |
| d = Lebkuchenböden | h = Eisenlebkuchen |

Braunen Lebkuchen unterscheiden sich von allen anderen Dauerbackwaren einschließlich Eisenlebkuchen durch ihren hohen Anteil an Invertzuckersirup.

So wurden entsprechende Probegebäcke angefertigt, die als charakteristischen Bestandteil sauren Kandissirup (mit 43% Invertzucker) enthielten und — bei einer Ausnahme — mit Hirschhornsalz gelockert waren. Abgestufte Kaliumcarbonatzusätze sollten den Einfluß unterschiedlicher Alkalität auf Teig und Gebäck zeigen. Selbstverständlich wurden diese Proben unter gleichen Bedingungen, also direkt nebeneinander gebacken.

In Abbildung 3 sind nun die aus diesen Probegebäcken erhaltenen wahren und scheinbaren Ammoniakgehalte dargestellt. Bei den drei ersten Wertepaaren zeigt sich grundsätzlich das gleiche Bild wie bei den oben beschriebenen Braunen Lebkuchen: Die wahren Ammoniakgehalte werden jeweils von einem Vielfachen an scheinbarem Ammoniak überragt. Dabei nehmen alle NH₃-Werte — insbesondere die wahren Restgehalte — mit steigenden Kaliumcarbonatzusätzen bzw. pH-Werten verständlicherweise ab. Das 4. Wertepaar zeigt dagegen praktisch keinen wahren und auch keinen nennenswerten scheinbaren NH₃-Anteil. Es handelt sich dabei um eine Vergleichsprobe, die weder Kaliumcarbonat noch ein ammoniumhaltiges Triebmittel, sondern stattdessen nur Backpulver (d. h. also Natriumhydrogencarbonat) erhalten hatte.

Abbildung 4 zeigt nun in gleichartiger graphischer Darstellungsweise die an weiteren vier Probegebäcken mittels der beiden Destillationsverfahren bestimmten ebenfalls sehr unterschiedlichen Ammoniakwerte. Diese Lebkuchengebäcke unterscheiden sich in der Rezeptur nur hinsichtlich des einen sehr wesentlichen Be-

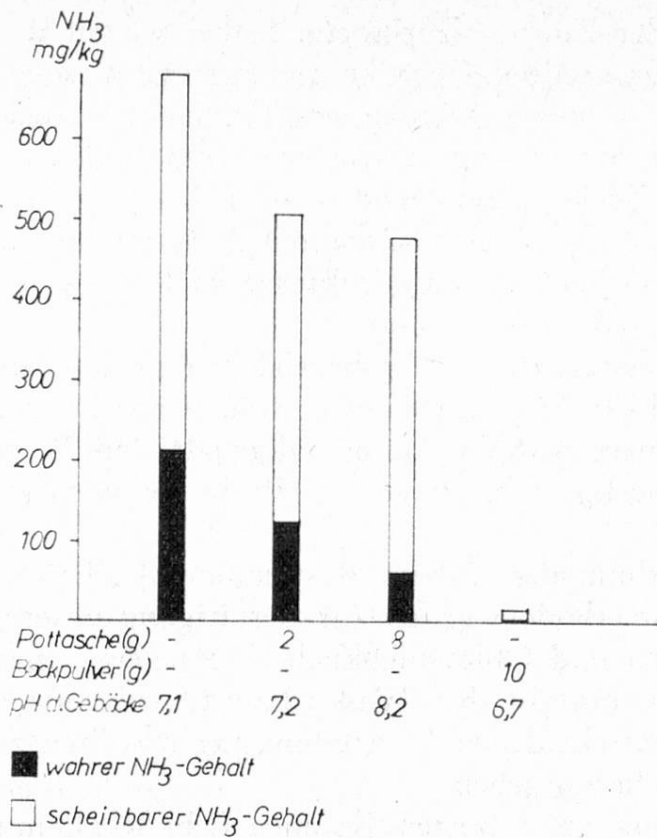


Abb. 3. Gehalte an wahrem und scheinbarem Ammoniak in Versuchsgebäcken, die mit unterschiedlichem Kaliumcarbonatzusatz hergestellt wurden.

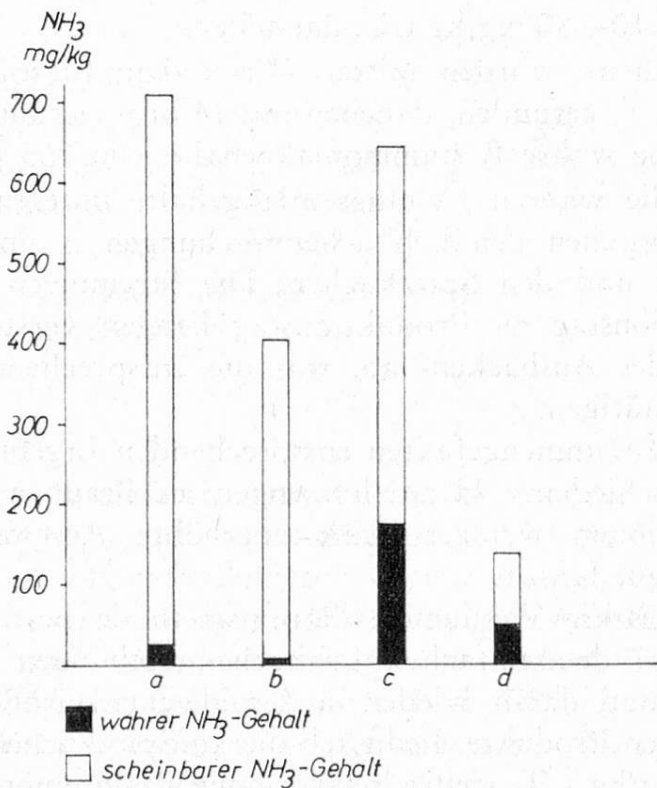


Abb. 4. Gehalte an wahrem und scheinbarem Ammoniak in Lebkuchenversuchsgebäcken, die mit verschiedenen Zuckersirupen hergestellt wurden.

a = Invertzuckersirup c = Stärkesirup
 b = Fruktosesirup d = Saccharosesirup

standteiles, nämlich der Zucker(sirup)sorte: Dabei weisen die mit Invertzucker- und Fruktosesirup hergestellten Gebäcke gleichermaßen sehr geringe wahre und sehr stark überhöhte — wenn auch unterschiedliche — scheinbare Ammoniakgehalte auf. Das mit Stärkesirup, einem nur zum Teil aus Glukose bzw. aus direkt reduzierenden Zuckern bestehenden Sirup hergestellte Gebäck enthält mit etwa 175 mg/kg zwar den höchsten wahren Restammoniakgehalt, aber — im Vergleich zu den Invertzucker- und Fruktosegebäcken — hat es einen weniger hohen Anteil an scheinbarem Ammoniak.

Von diesen drei erstgenannten Probegebäcken unterscheidet sich das vierte grundlegend: Es enthielt Saccharosesirup, d. h. keinerlei reduzierende Zucker, und lieferte neben einem wahren Ammoniakgehalt von 51 mg/kg einen scheinbaren von nur 134 mg/kg, d. h. als einzige Probe keine so stark überhöhte Ammoniakmehrausbeute.

Neben der Ermittlung der wahren Restammoniakgehalte mittels der Mikro-Vakuum-Destillationsmethode wurden zur Bestätigung unserer früheren Befunde an Braunen Lebkuchen und Oblatenlebkuchen (14) neuerdings auch wieder Vergleichsuntersuchungen mittels der Wasserdampfdestillation durchgeführt. Aus Wiederholungen an verschiedenen Herstellungstagen sollten zugleich die betrieblichen Schwankungen hervorgehen.

Tabelle 1 zeigt nun an 4 Sorten Brauner Lebkuchen mittels Wasserdampfdestillationen erzielte durchwegs stark überhöhte — wenn auch sehr unterschiedliche — Ammoniakausbeuten von etwa 180 bis über 500 mg/kg i. T., die ein Mehrfaches der aus Mikro-Vakuumdestillationen gewonnenen wahren Restammoniakgehalte von etwa 10—80 mg/kg i. T. darstellen.

Bei «Elisenlebkuchen» wurden mittels Wasserdampfdestillationen etwa 330 bis über 400 mg/kg i. T. gefunden, daneben mit Mikro-Vakuumdestillationen hier aber auch relativ hohe wahre Restammoniakgehalte von 265 bis 345 mg/kg i. T.

Vergleicht man die wahren Restammoniakgehalte untereinander, so erkennt man Unterschiede zwischen den Lebkuchenmischungen A und B einerseits und den Lebkuchenböden und den Spitzkuchen. Die Streuungen innerhalb gleicher Sorten von Produktionstag zu Produktionstag hängen verständlicherweise wesentlich vom Grad des Ausbackens ab, was die entsprechend unterschiedlichen Restwassergehalte bestätigen.

Die in Tabelle 2 zusammengefaßten entsprechenden Ergebnisse von vergleichbaren Gebäcken verschiedener Hersteller zeigen an Braunen Lebkuchen mittels Wasserdampfdestillationen weniger stark überhöhte Ammoniakausbeuten von etwa 120—250 mg/kg i. T.

Die mittels der Mikro-Vakuumdestillationsmethode bestimmten Restammoniakgehalte liegen bei den einfachen Lebkuchenmischungen zwischen etwa 50 und 80 mg/kg i. T. und damit wieder in der gleichen Größenordnung wie die Restgehalte der eigenen Produkte. Lediglich die an Spitzkuchen ermittelten Werte von 198 bzw. 237 mg/kg i. T. stellen relativ hohe Restammoniakgehalte dar, die sich wiederum aus relativ hohen Restwassergehalten erklären.

Bei den Oblatenlebkuchen wurden mit 411 und 273 mg/kg i. T. sehr hohe, aber für diese Lebkuchenart typische wahre Restammoniakgehalte ermittelt, die

Tabelle 1
Vergleichende Ammoniakbestimmungen mittels Wasserdampf- und Mikro-
Vakuumdestillation an Lebkuchen eigener Herstellung*

Her- stel- lungs- tage	Gebäcke	Wasserdampf- destillation Ammoniak-N- Ausbeute	Mikro-Vakuum- destillation Ammoniak-N- Gehalte	Anteile der wahren NH ₃ -Gehalte bez. auf Ammoniak- gesamt- ausbeute**	Wasser
		Mittelwerte mg/kg i. T.	Mittelwerte mg/kg i. T.	%	%
	<i>Braune Lebkuchen</i>				
1.	Lebkuchen-Mischung A	409	55,4	13,6	7,58
2.	Lebkuchen-Mischung A	494	71,0	14,4	7,86
3.	Lebkuchen-Mischung A	508	60,3	11,9	7,61
1.	Lebkuchen-Mischung B	399	81,5	20,4	8,69
2.	Lebkuchen-Mischung B	412	75,8	18,4	8,32
3.	Lebkuchen-Mischung B	476	79,3	16,7	7,17
1.	Lebkuchen-Böden	211	37,9	18,0	5,18
2.	Lebkuchen-Böden	201	44,5	22,1	5,70
1.	Spitzkuchen	181	11,0	6,1	5,80
2.	Spitzkuchen	202	19,6	9,7	7,36
3.	Spitzkuchen	260	31,9	12,3	8,78
	<i>Oblatenlebkuchen</i>				
1.	Elisenlebkuchen	329	265	80,6	8,60
2.	Elisenlebkuchen	345	273	79,1	8,60
3.	Elisenlebkuchen	407	345	84,8	10,5

* = reine Gebäcke, d. h. ohne Ueberzüge und Füllungen

** = mittels Wasserdampfdestillation

im Vergleich zu den überhöhten Ammoniakausbeuten der Wasserdampfdestillationen immerhin etwa 80% (relativ) ausmachen.

Bei den Braunen Lebkuchen hingegen — mit Ausnahme der zuletzt genannten Spitzkuchen — stellen in dieser Beziehung die wahren NH₃-Gehalte etwa 20—50% der jeweiligen Gesamtausbeuten dar. Betrachtet man diese Beziehung in Tabelle 1, so liegen die Anteile der wahren NH₃-Gehalte zwischen 6 und 22%. Diese prozentuale Verschiebung ergibt sich aus den z. T. sehr unterschiedlichen Ammoniakausbeuten der Wasserdampfdestillation.

Tabelle 2
Vergleichende Ammoniakbestimmungen mittels Wasserdampf- und Mikro-
*Vakuumdestillation an Lebkuchen verschiedener Hersteller**

Firma	Gebäcke	Wasserdampf- destillation Ammoniak-N- Ausbeute	Mikro-Vakuum- destillation Ammoniak-N- Gehalte	Anteile der wahren NH ₃ -Gehalte bez. auf Ammoniak- gesamt- ausbeute**	Wasser
		Mittelwerte mg/kg i. T.	Mittelwerte mg/kg i. T.	%	%
	<i>Braune Lebkuchen</i>				
A	Lebkuchen-Mischung	156	76,5	49,0	5,49
B	Lebkuchen-Mischung	193	77,2	40,0	9,05
C	Lebkuchen-Mischung	123	53,1	43,2	9,11
D	Lebkuchen-Mischung	237	51,2	21,6	8,21
E	Spitzkuchen	212	198	93,4	12,4
F	Spitzkuchen	254	237	93,3	11,7
	<i>Oblatenlebkuchen</i>				
C	Elisenlebkuchen	513	411	80,1	8,38
G	Nürnberger Lebkuchen	321	273	85,0	13,9

* = reine Gebäcke, d. h. ohne Ueberzüge und Füllungen

** = mittels Wasserdampfdestillation

Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Schon bei weiter zurückliegenden NH₃-Untersuchungen mittels der Wasserdampfdestillation an proteinhaltigen Lebensmitteln, die keinerlei Ammoniumsalz-zusatz erhalten hatten, waren offenbar durch Abspaltung entstandene NH₃-Werte bzw. «Blindwerte» aufgefallen (15). Daß die seinerzeit mit der gleichen Methode an Braunen Lebkuchen und an Oblatenlebkuchen erzielten NH₃-Ausbeuten um ein Vielfaches höher lagen als bei allen übrigen Dauerbackwaren (4), schien damals plausibel und sich zwanglos erklären zu lassen durch die bei Lebkuchenteigen üblichen höheren Hirschhornsalzzusätze sowie durch die relativ hohen Restwassergehalte und größere Gebäckdicke.

Die hier dargestellten Vergleichsuntersuchungen mittels zweier Destillationsverfahren an einer Reihe gängiger Dauerbackwaren mit besonderer Berücksichtigung der Lebkuchen erbrachten nun Ammoniakwerte von im wesentlichen zwei völlig verschiedenen Größenordnungen: Die Ergebnisse der klassischen Wasserdampfdestillation bestätigten die früheren, insbesondere bei Lebkuchen recht hohen Werte, während die neue Vakuummethode nicht nur — wie erwartet —

bei der Masse der Dauerbackwaren, sondern auch bei Braunen Lebkuchen außerordentlich niedrige NH_3 -Gehalte liefert. Da diese Methode nachweislich nur präformiertes Ammoniak und dieses quantitativ zu erfassen vermag, mußten wir die niedrigen NH_3 -Werte auch für Braune Lebkuchen als wahre Restgehalte anerkennen. Daß diese jedoch durchweg die gleiche Größenordnung wie diejenigen der anderen Dauerbackwaren hatten, mußte völlig überraschen: Wurden damit doch die bisherigen Befunde, nach denen Braune Lebkuchen die höchsten Ammoniakrestgehalte liefern sollten, eindeutig widerlegt.

Die bei Oblatenlebkuchen auftretenden Werte von umgekehrtem Verhältnis, nämlich höchste wahre Ammoniakgehalte neben relativ niedrigen scheinbaren, sind dagegen leicht erklärlich: Schwere, durch Mandeln und Nüsse fettreiche Teigmassen, die in größerer Schichtdicke, bei ungewöhnlich niedrigen Backtemperaturen kein starkes Ausbacken zulassen, führen verständlicherweise auch zu relativ hohen Restwasser- und damit auch zu entsprechenden Restammoniakgehalten.

Bei Braunen Lebkuchen liegen gerade entgegengesetzte Herstellungsbedingungen vor: Weniger schwere, fettfreie Teige und höchste Backtemperaturen ergeben sehr poröse Gebäcke mit größerer innerer und äußerer Oberfläche sowie weniger hohen Restwassergehalten. Von der grundsätzlich unterschiedlichen Zusammensetzung beider Lebkuchensorten seien hier nur die Süßungsmittel hervorgehoben: Oblatenlebkuchen werden mit normaler Saccharose, Braune Lebkuchen jedoch ausschließlich mit caramelisiertem Invertzuckersirup hergestellt, wodurch diese sich überhaupt von allen anderen Dauerbackwaren unterscheiden. Besteht nun eine Beziehung zwischen diesem Invertzucker als charakteristischer Hauptbestandteil Brauner Lebkuchen und dem Phänomen der nur bei dieser Gebäckart auftretenden hohen scheinbaren Ammoniakgehalte?

Daß reduzierende Zucker daran wesentlich beteiligt sein müssen, geht aus den Untersuchungen an den mit verschiedenen Zuckersirupen hergestellten Versuchsgebäcken eindeutig hervor: Die Annahme der Bildung von Maillard-Produkten liegt auf der Hand. Sollten dabei nun Maillard-Reaktionen zwischen Fruktose und Glukose dieses Sirups einerseits und den Aminosäuren des Mehleiweißes andererseits stattfinden? Dagegen sprechen die Ergebnisse an den Versuchsgebäcken, die zwar mit gleichen Anteilen an Mehl und Invertzuckersirup, aber anstelle von Hirschhornsalz mit Backpulver, d. h. ohne Ammoniumionen, hergestellt waren: Sie sahen weder braun aus noch schmeckten sie typisch nach Lebkuchen; außerdem gab es kaum überhöhte Ammoniakabspaltungen. Demnach ist für die Herstellung Brauner Lebkuchen neben den genannten Zuckern auch Hirschhornsalz unentbehrlich. So drängt sich die Hypothese auf, daß die für Braune Lebkuchen bekannten organoleptischen Eigenschaften im wesentlichen auf *Maillard-Produkten beruhen*, die aus *Reaktionen der reduzierenden Zucker mit den Ammoniumionen des Hirschhornsalzes entstehen*. Die physikalischen Voraussetzungen für die dabei ablaufenden Umwandlungen scheinen vor allem durch die hohen Backtemperaturen zusammen mit der alkalisierenden Wirkung der Pottasche und nicht zuletzt durch die Gegenwart überschüssiger Wasser- bzw. -dampfmenge gegeben zu sein. Die beim Backprozeß zur Bildung von Maillard-

Produkten unbemerkt verbrauchten Ammoniakmengen sind offenbar verhältnismäßig fest gebunden, denn sie werden erst unter den aggressiven Bedingungen der normalen Wasserdampfdestillation wieder als Ammoniak freigegeben. Es handelt sich also hierbei nicht um Abspaltung von Ammoniak wie bei der Amidgruppe des Glutamins, sondern um eine Art Rückgewinnung aus relativ fest eingebauten Stickstoffverbindungen. Denn diese werden in Braunen Lebkuchen mittels der schonend arbeitenden Mikro-Vakuummethode nicht mit erfaßt. Auf das Vorhandensein solcher eigentümlicher Maillard-Produkte kann bisher nur aufgrund der beschriebenen Versuchsergebnisse geschlossen werden, weil sie als solche in Lebkuchen bisher noch nicht nachgewiesen wurden. Unsere Folgerung, daß sich bei den genannten Reaktionen Verbindungen in der Art von Glykosyl- oder Fruktosylamin bilden, muß daher vorläufig noch als Hypothese gelten, wurde aber als durchaus «plausible Hypothese» bezeichnet (16, 17).

Wollte man Versuche mit Modellösungen *in vitro* damit vergleichen, bei denen derartige Maillard-Produkte sehr schwierig herstellbar sein sollen, muß man die völlig anderen Bedingungen berücksichtigen, unter denen ein zäher Lebkuchenteig gebacken wird. Die Schrifttumshinweise auf derartige, mit Ammoniumionen ablaufende Maillard-Reaktionen bei Lebensmitteln sind spärlich. Immerhin hat man bei Mehlen die Bräunungsfähigkeit nicht nur durch die allgemein bekannten Zusätze reduzierender Zucker, sondern auch durch Ammoniumsalze zu verbessern versucht (18). Der bekannteste Fall einer durch Ammoniumionen bewußt herbeigeführten starken Bildung von Maillard-Produkten in einem Lebensmittel ist die bei der Herstellung von Kulör übliche und ausdrücklich erlaubte Verwendung von Ammoniumsalzen (19, 20). Trotz dieser augenfälligen Parallele schien die besondere Bedeutung des Hirschhornsalzes für Braune Lebkuchen bisher nicht bekannt zu sein. Zwar hatten die Fachleute immer darauf bestanden, daß Hirschhornsalz zur Herstellung Brauner Lebkuchen unbedingt erforderlich sei, sie hatten das aber nur mit dessen starker Triebwirkung begründet.

Nach Erkennen dieser weiteren Funktion von Hirschhornsalz muß es hier neben Invertzucker geradezu als wertbestimmender Rezepturbestandteil betrachtet werden. Mit der erweiterten Zulassung von Hirschhornsalz als Backtriebmittel hat man somit — wenn auch völlig unbewußt — in der Bundesrepublik Deutschland zugleich über die künftige Herstellbarkeit bzw. Existenz Brauner Lebkuchen entschieden.

Die lebensmittelrechtliche Situation stellt sich formal nun wie folgt dar: Aufgrund der genannten Aenderungs-Verordnung der Allgemeinen Fremdstoff-Verordnung (2) ist zur Ermittlung von aus Hirschhornsalz stammenden Restammoniakgehalten in Backwaren nach wie vor die Wasserdampfdestillations-«Methode von W. Sturm und E. Hanssen . . .» als verbindlich vorgeschrieben. Zum Zeitpunkt des Erlasses dieser Aenderungsverordnung war jedoch schon erwiesen, daß bei Anwendung dieses Verfahrens auf Braune Lebkuchen durchweg ein Vielfaches an Rest-Ammoniak vorgetäuscht wird, d. h. hierbei völlig fehlerhafte Ergebnisse erzielt werden. Da diese Lebkuchen neben den «Amerikanern» als die typischen «Hirschhornsalzgebäcke» gelten und somit gerade Hauptgegenstand sind von Untersuchungen auf Restammoniak hin, müßte die hierfür ungeeignete Wasserdampf-

destillationsmethodik offiziell zurückgezogen werden. An ihre Stelle sollte das beschriebene Verfahren der Mikro-Vakuumdestillation treten, das bisher als einziges gestattet, geringe Mengen präformierten Ammoniaks neben empfindlichen organischen Stickstoffverbindungen zuverlässig zu ermitteln.

Zusammenfassung

1. Einleitend wird kurz von den in der Bundesrepublik Deutschland seit 1959 erfolgten lebensmittelrechtlichen Regelungen berichtet, nach denen der «Fremdstoff» Hirschhornsalz nur als Backtriebmittel zugelassen, zuerst mehr und dann weniger eingeschränkt wurde.
2. Die zur Bestimmung von Restammoniak in Backwaren als verbindlich vorgeschlagene Wasserdampfdestillation ist wegen unvermeidlicher Ammoniakabspaltung aus Proteinen u. a. Stickstoffverbindungen hierfür nicht geeignet.
3. Eine selektive Freisetzung von Ammoniak neben empfindlichen organischen Stickstoffverbindungen wie in allen (eiweißhaltigen) Backwaren gelingt nur mittels einer Mikro-Vakuumdestillation, hier unter Verwendung des (abgebildeten) Apparates nach Burg-Mook.

Die eigentliche Ammoniakbestimmung beruht auf einem optimierten Phenolat-Hypochloritverfahren: Der entstehende tiefblaue Farbstoff folgt im unteren Mikrogrammbereich dem Lambert-Beerschen Gesetz. Beide Methoden sind ausführlich beschrieben.

4. An Braunen Lebkuchen, den typischen, mit Hirschhornsalz verarbeiteten Dauerbackwaren wurden Vergleichsdestillationen mittels der vorgeschriebenen und der neuen Mikro-Vakuummethode durchgeführt: Wider Erwarten liegen die «wahren» Rest-Ammoniakgehalte — gegenüber den mittels der üblichen Destillation erhaltenen Werten — bis zu einer Zehnerpotenz niedriger. Bei Braunen Lebkuchen wird also durch Wasserdampfdestillation ein Vielfaches an Ammoniak abgespalten.

Entsprechende Modellgebäcke mit und ohne Invertzucker und Hirschhornsalz bestätigen die Ergebnisse und zeigen die Rezepturabhängigkeit dieses Phänomens.

5. Zu der charakteristischen Bräunung und arteigenen Geschmacksgebung Brauner Lebkuchen ist Ammoniumhydrogencarbonat unbedingt erforderlich. Es ist nicht nur Triebmittel, sondern muß hier als wertbestimmender Rezepturbestandteil angesehen werden.
6. Daraus wird die Hypothese abgeleitet, daß sich beim Backen Brauner Lebkuchen aus den reduzierenden Zuckern und den Ammoniumionen wahrscheinlich Anfangsstadien von Maillard-Reaktionen bilden.
7. Als lebensmittelrechtliche Schlußfolgerung wird vorgeschlagen, die mit der neuesten Aenderungs-Verordnung der Fremdstoff-Verordnung zur Bestimmung von Ammoniak bei Backwaren in der Bundesrepublik Deutschland als verbindlich erklärte Wasserdampfdestillation streichen zu lassen und dafür die beschriebene Mikro-Vakuumdestillation einzusetzen.

Résumé

1. Selon la réglementation de la République fédérale d'Allemagne, le sel de corne de cerf est autorisé uniquement comme poudre à lever dans les articles de boulangerie et de pâtisserie.

2. La distillation à la vapeur d'eau, méthode de référence pour doser l'ammoniac résiduel, n'est pas appropriée en raison de la libération d'ammoniac par les protéines et autres composés azotés qu'elle provoque.
3. Une libération sélective de l'ammoniac résiduel n'est réalisable que par microdistillation sous vide selon Burg-Mook. Le dosage proprement dit est effectué par colorimétrie avec le réactif phénolate-hypochlorite. Le mode opératoire est décrit.
4. Des essais comparatifs, effectués sur des pains d'épices confectionnés avec du sel de corne de cerf, ont montré que l'ammoniac résiduel, dosé par microdistillation sous vide, est jusqu'à 10 fois plus faible que s'il est dosé par la méthode de référence de distillation à la vapeur d'eau.
5. L'hydrogénocarbonate d'ammonium est indispensable pour obtenir le brunissement et le goût caractéristiques du pain d'épices.
6. Il est donc permis d'émettre l'hypothèse que des réactions de Maillard se produisent entre sucres réducteurs et ions ammonium au premier stade lors de la cuisson.
7. Il est proposé de remplacer, dans une nouvelle ordonnance de la République fédérale d'Allemagne sur les additifs, la méthode de distillation à la vapeur d'eau par la microdistillation sous vide décrite.

Literatur

1. Verordnung über die Zulassung fremder Stoffe als Zusatz zu Lebensmitteln (Allgemeine Fremdstoff-Verordnung) vom 19. Dez. 1959 (BGBl. I, S. 742) § 2 (2) 3.
2. Verordnung über die Zulassung fremder Stoffe als Zusatz zu Lebensmitteln (Allgemeine Fremdstoff-Verordnung) vom 19. Dez. 1959, zuletzt geändert durch die VO v. 22. Dez. 1971 (BGBl. I, S. 2147) § 2 (2) 3.
3. Tillmans, J. und Mildner, H.: Ueber den Nachweis beginnender Fleischfäulnis. Z. Untersuch. Nahr.- Genußmitt. **32**, 65—75 (1916).
4. Sturm, W. und Hanssen, E.: Ueber Hirschhornsalz als Triebmittel in Backwaren. Deut. Lebensm. Rundschau **58**, 164—168 (1962).
5. Thaler, H. und Sturm, W.: Zur Bestimmung von Ammoniak in Lebensmitteln. I. Ueberprüfung des Verfahrens der Wasserdampf-Destillation. Z. anal. Chem. **244**, 379—388 (1969).
6. Thaler, H. und Sturm, W.: Verhalten von Aminosäuren und Amidn bei der Bestimmung von Ammoniak in Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **145**, 263—270 (1971).
7. Burg, P. v. d. and Mook, H. W.: A simple and rapid method for the determination of ammonia in blood. Clin. Chim. Acta **8**, 160—162 (1963).
8. Thaler, H. und Sturm, W.: Zur Bestimmung von Ammoniak in Lebensmitteln. II. Ueberprüfung der Vakuumdestillation. Z. anal. Chem. **246**, 315—319 (1969).
9. Thaler, H. und Sturm, W.: Zur Bestimmung von Ammoniak in Lebensmitteln. III. Ueberprüfung von Verfahren der Isotherm-Diffusion. Z. anal. Chem. **250**, 120—123 (1970).
10. Thaler, H. und Sturm, W.: Zur Bestimmung von Ammoniak in Lebensmitteln. IV. Ueberprüfung von Verfahren der Mikro-Vakuumdestillation unter besonderer Berücksichtigung der Apparatur nach Burg und Mook. Z. anal. Chem. **251**, 30—33 (1970).
11. Thaler, H. und Sackmann, F.: Ueber die Proteasen des Mehles. Getreide u. Mehl **7**, 99—101 (1957).
12. Bolleter, W. T., Bushman, C. J. and Tidwell, P. W.: Spectrophotometric determination of ammonia as indophenol. Anal. Chem. **33**, 592—594 (1961).

13. *Thaler, H. und Sturm, W.*: Eine empfindliche Methode zur direkten photometrischen Bestimmung geringer Ammoniak-Mengen. Deut. Lebensm. Rundschau **62**, 35—40 (1966).
14. *Sturm, W.*: Zur Bestimmung von Ammoniak in Getreidemehlen und Backwaren. Dissertation Braunschweig 1968.
15. *Hanssen, E., Sturm, W. und Glaßer, C.*: Ammoniakbefunde in Bäckerei-Rohstoffen sowie in Backwaren ohne Hirschhornsalzzusätze. Deut. Lebensm. Rundschau **60**, 178—180 (1964).
16. Privatmitteilung von Prof. Dr. F. Schneider, seinerzeit Institut für Landwirtschaftliche Technologie und Zuckerindustrie der Technischen Universität Braunschweig.
17. Privatmitteilung von Prof. Dr. K. Heyns, Chem. Staatsinstitut der Universität Hamburg.
18. *Menger, A.*: Die Maillard'sche Reaktion und ihre Bedeutung beim Backprozeß. Brot u. Gebäck **7**, 93 (1953).
19. *Roederer, H.*: Verwendung, Untersuchung und Herstellung von Kulör. Stärke **7**, 208 (1955).
20. Verordnung über die Zulassung fremder Stoffe als Zusatz zu Lebensmitteln (Allgemeine Fremdstoff-Verordnung) vom 19. Dez. 1959, zuletzt geändert durch die VO v. 22. Dez. 1971 (BGBl. I, S. 2147) Anlage III. E 150 Zuckerkulör.

Dr. W. Sturm
Analytisches Laboratorium
der H. Bahlsens Keksfabrik K 6
D-3000 Hannover
Podbielskistraße 11

Prof. Dr. H. Thaler
D-33 Braunschweig
Fasanenstraße 3