

**Bestimmung und Identifikation des
Schaumbekämpfungsmittels
Dimethylpolysiloxan in Konfitüren mittels
Graphitofen-AAS und Infrarotspektroskopie =
Determination of the antifoaming agent
dimethylpolysiloxane in jam by graphite
furnace AAS and infrared spec...**

Autor(en): Känel, H. von / Rieder, K. / Müller, U.

Objekttyp: Article

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

Band (Jahr): **81 (1990)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982618>

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.

Bestimmung und Identifikation des Schaumbekämpfungsmittels Dimethylpolysiloxan in Konfitüren mittels Graphitofen-AAS und Infrarotspektroskopie

Determination of the Antifoaming Agent Dimethylpolysiloxane
 in Jam by Graphite Furnace AAS and Infrared Spectroscopy

U. von Känel, K. Rieder und U. Müller
 Kantonales Laboratorium, Bern

Einleitung

Bei der Herstellung von Konfitüre im industriellen Massstab können sich beim Kochprozess störende Schäume bilden. In solchen Fällen werden der Konfitüre vor oder während des Kochens Schaumbekämpfungsmittel zugesetzt. Neben modifizierten Speisefetten kommt oft das bereits in sehr kleinen Konzentrationen wirksame Dimethylpolysiloxan (DMPS) zur Anwendung. Gemäss der schweizerischen Zusatzstoffverordnung darf dieses Schaumbekämpfungsmittel in Konfitüren bis zu einer Konzentration von 5 mg/kg als deklarationsfreier Fabrikationshilfsstoff eingesetzt werden.

Reines DMPS ist eine klare, farblose und hochviskose Flüssigkeit. In der Praxis werden 10%ige wässrige Emulsionen als Schaumbekämpfungsmittel eingesetzt. Die Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (1) hat für das in der Lebensmittelindustrie verwendete DMPS folgende Spezifikationen publiziert:

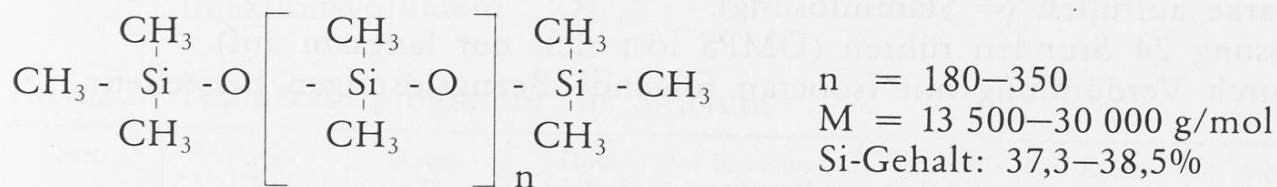


Abb. 1. Strukturformel von Dimethylpolysiloxan

Prinzip der Bestimmungsmethode

DMPS wird mit Isooctan aus der Konfitüre extrahiert. Der Extrakt wird eingengt und DMPS über eine Siliciumbestimmung mittels Graphitofen-AAS

quantitativ erfasst. Zusätzlich wird DMPS mittels Infrarotspektralphotometrie identifiziert.

Experimentelles

Geräte

- Atomabsorptionsspektralphotometer Perkin-Elmer 5000 (Zeeman-Untergrundkorrektur) mit Graphitofeneinheit HGA-500 und Autosampler AS-40, Silicium-Hohlkathodenlampe (Intensitron, Perkin-Elmer), pyrolytisch beschichtete Graphitrohre mit L'vov Plattform
- Fourier-Transform-Infrarotspektralphotometer (Perkin-Elmer 1710 FTIR)
- Zentrifuge (3000 U/min)
- Rotationsverdampfer
- Glasgeräte können erhebliche Mengen Silicium an die Messlösungen abgeben. Es ist daher wichtig, durch Blindwertbestimmungen zu überprüfen, ob die Reinheit der verwendeten Geräte genügend ist. Gut bewährt hat sich der Einsatz von Geräten aus Kunststoff.

Reagenzien

- Isooctan p. a. (z. B. Merck Art. 4727)
- Dimethylpolysiloxan (z. B. Merck Art. 9763)
- Wasser bidestilliert

Herstellung der Stamm- und Bezugslösungen

- Etwa 1,5 g DMPS in einen 100-ml-Messkolben einwiegen und mit Isooctan zur Marke auffüllen (= Stammlösung).
- Lösung 24 Stunden rühren (DMPS löst sich nur langsam auf).
- Durch Verdünnung mit Isooctan folgende Bezugslösungen herstellen:

Table 1. Verdünnungsfaktoren für die Herstellung der Bezugslösungen

Verdünnungsfaktor	Konzentration DMPS (mg/l)	Konzentration Si (mg/l)
10 000	~ 1,5	~ 0,5
20 000	~ 0,75	~ 0,25
50 000	~ 0,3	~ 0,1

Extraktion und Bestimmung von DMPS in Konfitüren

- Etwa 5 g Konfitüre in einen Erlenmeyer-Kolben mit Stopfen genau einwiegen.
- 30 ml Wasser zusetzen und gut durchmischen durch Schwenken des Kolbens.
- 30 ml Isooctan zugeben und den Erlenmeyer-Kolben verschliessen, etwa 1 Minute kräftig schütteln.
- Die entstandene Emulsion in einen Zentrifugenbecher umfüllen und etwa 10 Minuten bei 3000 U/min zentrifugieren (bis die beiden Phasen getrennt sind).
- Die überstehende Phase (Isooctan) in einen 250-ml-Rundkolben abdekantieren.
- Die Extraktionsschritte 3 bis 5 noch zweimal wiederholen.
- Isooctanphase am Rotationsverdampfer bei etwa 70 °C auf ein Volumen von etwa 5 ml einengen.
- Die eingengte Lösung in einen Messkolben 10 ml überführen, zur Marke auffüllen, den DMPS-Gehalt bzw. Siliciumgehalt mittels Graphitofen-AAS bestimmen und auf die Einwaage umrechnen:

$$\text{DMPS (K)} = \frac{\text{DMPS(M)} \cdot 10}{\text{E}}$$

DMPS(K) = DMPS in Konfitüre in (mg/kg)

DMPS(M) = DMPS in Messlösung in (mg/l)

E = Einwaage Konfitüre in (g)

Messbedingungen für die Graphitofen-AAS

DMPS wird im pyrolytisch beschichteten Graphitrohr durch Zufuhr von Sauerstoff verascht. Silicium wird ohne Zusatz eines Matrixmodifiers bestimmt. Die Messbedingungen wurden von *McCamey, Ianelli, Bryson* und *Thorpe* (2) übernommen (Tabelle 2).

Messwellenlänge: 251,6 nm Schutzgas: Ar
 Spalt: 0,2 nm Alternativgas: O₂
 Injektionsvolumen: 20 µl

Tabelle 2. Temperaturprogramm für Silicium

Step	Temp (°C)	Ramp (s)	Hold (s)	Int. Flow (ml/min)	Int. Alt. (ml/min)	Read	Rec.
1	110	10	10	300			
2	250	10	15	0	300		
3	250	1	24	300			
4	800	10	15	300			
5	2600	0	3	0		0	-3
6	2700	1	2	300			
7	20	1	10	300			

Abbildung 2 zeigt, dass das zeitaufgelöste Absorptionssignal zwei Absorptionsmaxima aufweist. Diese Erscheinung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Silicium nach der Veraschung im Graphitofen in zwei chemisch verschiedenen Formen vorliegt und somit auch verschieden rasch atomisiert (unvollständige Isoformierung).

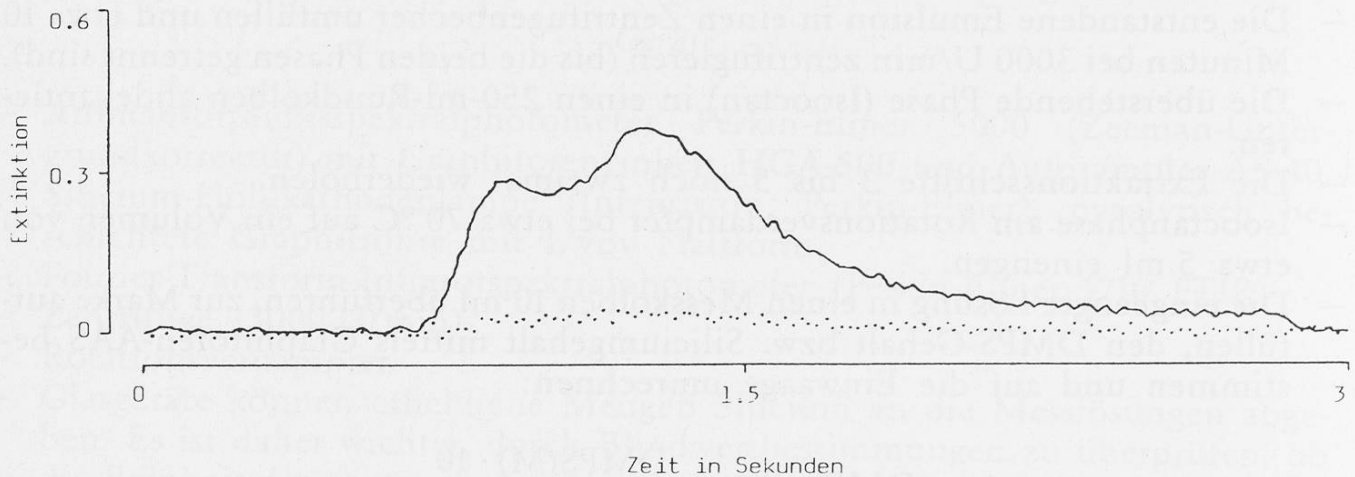


Abb. 2. Spezifische und unspezifische Absorption bei der Atomisierung einer Bezugslösung mit einem DMPS-Gehalt von 1,6 mg/l (Siliciumgehalt $\sim 0,6$ mg/l)

Trotz dieser unerwünschten Erscheinung ist die Bezugskurve im Bereich zwischen 0 und 1,5 mg/l annähernd linear (Abb. 3).

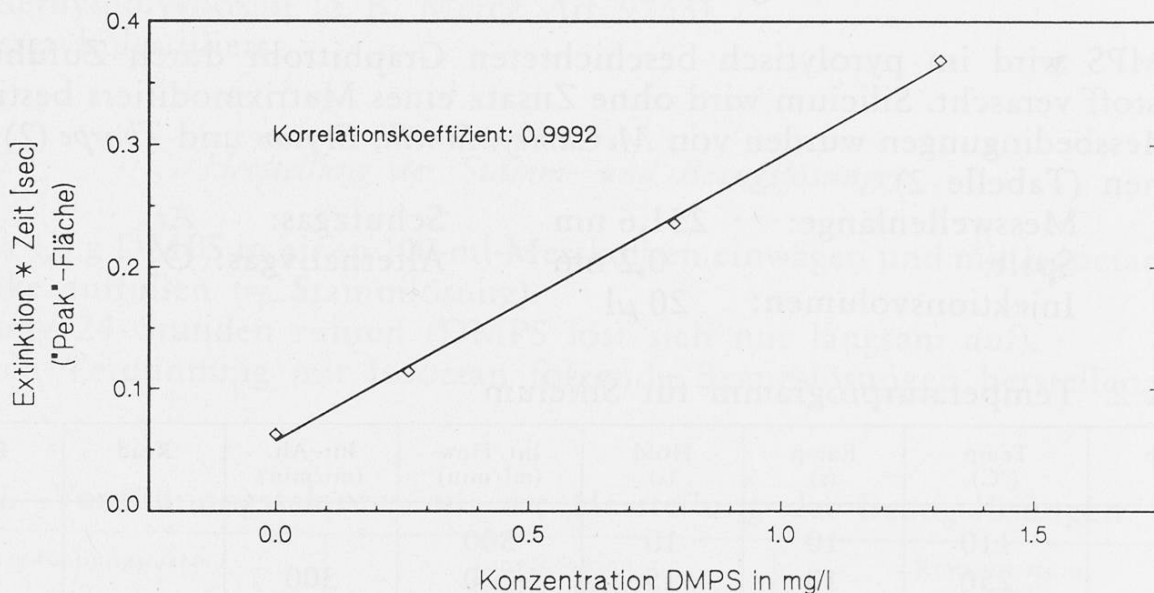


Abb. 3. Bezugskurve DMPS in Isooctan, Graphitofen-AAS

Die Nachweisgrenze für DMPS in Konfitüre mit dem beschriebenen Verfahren liegt etwa bei 2 mg/kg.

Blindwerte

Aus den verwendeten Glaswaren können störende Mengen Silicium in die Messlösungen eingeschleppt werden. Wenn immer möglich, sind deshalb Geräte aus Kunststoff einzusetzen.

Um die Belastung der Messlösung mit Silicium aus Glaswaren und Reagenzien abschätzen zu können, wurden in einer Messreihe jeweils auch zwei Proben mit Wasser anstelle von Konfitüre mitgeführt. In der Tabelle 3 sind die Resultate solcher Blindwertbestimmungen an verschiedenen Messtagen zusammengefasst.

Tabelle 3. Siliciumblindwerte aus Glasgeräten und Reagenzien

Messtag	Silicium in Messlösung (mg/l)
1	0,046
1	0,16
2	0,049
2	0,11
3	0,068
3	0,076
Mittelwert	0,085

Der Siliciumgehalt aus Glasgeräten und Reagenzien kann also einen DMPS-Gehalt von 0,2 bis 0,6 mg/kg Konfitüre vortäuschen.

Wiederauffindungsraten

Bidestilliertes Wasser und 2 Proben Konfitüren wurden mit verschiedenen Mengen DMPS versetzt und gemäss Arbeitsvorschrift aufgearbeitet (Tabelle 4).

Die Wiederauffindungsraten in Wasser zeigen, dass etwa 10 bis 25% des zugesetzten DMPS bei der Aufarbeitung verloren gehen. Vermutlich haftet ein Teil des zugesetzten DMPS auf den Gefäßoberflächen so stark, dass es mit Isooctan nicht mehr extrahiert werden kann.

Die Wiederauffindungsraten in den Konfitüreproben lagen erwartungsgemäss noch etwas tiefer (zwischen 51 und 76%).

Identifizierung von Dimethylpolysiloxan mittels Infrarotspektroskopie

DMPS wird gemäss Arbeitsvorschrift isoliert mit folgenden Abweichungen:

- 100 g Konfitüre mit 200 ml Wasser mischen.
- Fünfmal extrahieren mit je 50 ml Isooctan.

- Isooctan am Rotationsverdampfer auf etwa 1 ml einengen (nicht eintrocknen lassen).
- Destillationsrückstand mit 300 mg KBr in einem Achatmörser 1 Stunde bei 110 °C trocknen.
- Während 1 Minute verreiben und mit einer hydraulischen Presse einen in das Infrarotspektrometer passenden Pressling herstellen.

Tabelle 4. Wiederauffindungsraten für DMPS in Wasser und Konfitüre

Probenbeschreibung	Zusatz DMPS (mg/kg)	Gefunden (mg/kg)	Wiederauffindungsrate (%)
Wasser	5	4,4	80
	5	4,8	88
	5	4,1	74
	5	4,2	76
Orangen-Marmelade	0	< 2	--
	5	4,7	68
	10	8,9	76
	15	12,3	73
Johannisbeerkonfitüre	0	< 2	--
	5	4,5	62
	10	6,5	51
	15	10,7	62

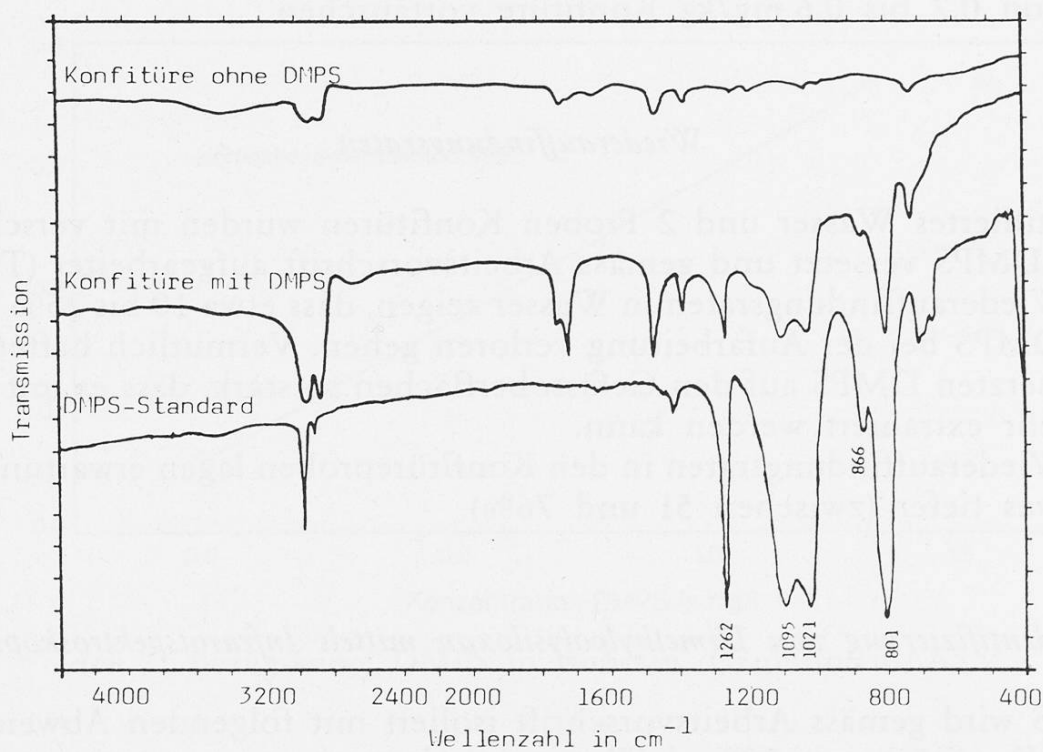


Abb. 4. IR-Spektren von DMPS in Konfitüre

Abbildung 4 zeigt, dass die Infrarotspektren von reinem DMPS (Standard) und von DMPS aus einer Konfitüre gut übereinstimmen und somit eine zusätzliche Identifikation des gesuchten Schaumbekämpfungsmittels möglich ist. Der Extrakt einer Konfitüre ohne Schaumbekämpfungsmittel wies keine störenden IR-Banden auf.

Resultate und Diskussion

38 in der Schweiz erhobene Konfitüreproben wurden auf den Gehalt an DMPS untersucht. Die Resultate sind in der Abbildung 5 zusammengefasst.

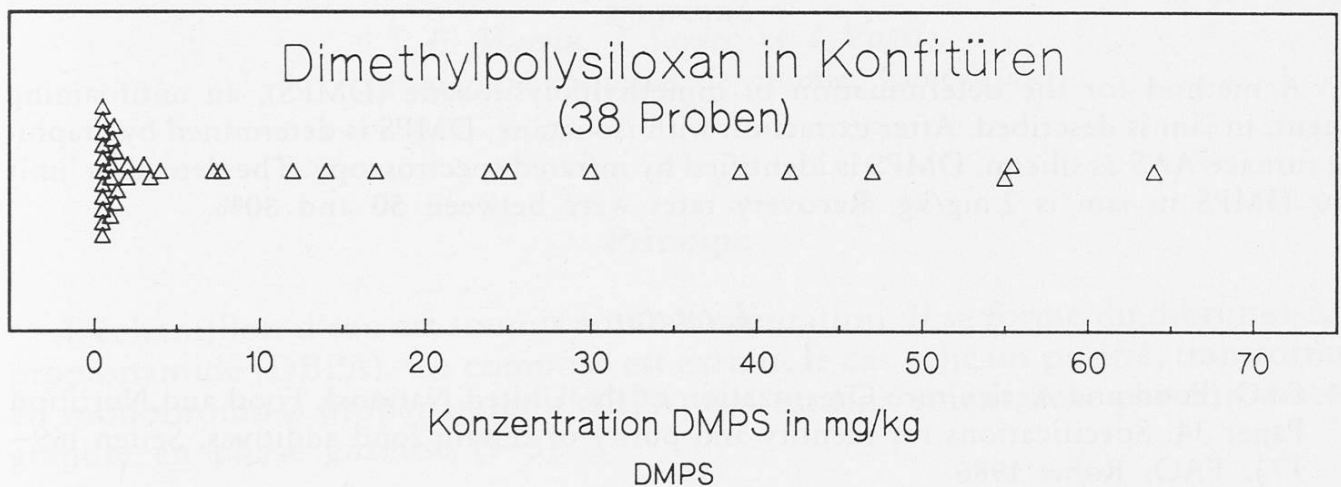


Abb. 5. DMPS in Konfitüren aus dem Markt in der Schweiz

Abbildung 5 zeigt, dass die Konfitüren von einigen Herstellern deutlich mehr DMPS als erlaubt enthielten (Toleranzwert 5 mg/kg). Nachforschungen bei den betreffenden Herstellern zeigten, dass der korrekten Dosierung des Schaumbekämpfungsmittels Dimethylpolysiloxan zu wenig Beachtung geschenkt wurde.

Dank

Wir danken Fr. R. Tanner und Fr. K. Zwahlen für ihren experimentellen Beitrag zu dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Schaumbekämpfungsmittels Dimethylpolysiloxan (DMPS) in Konfitüren vorgeschlagen. Nach Extraktion mit Isooctan wird DMPS mittels Graphitofen-AAS über eine Siliciumbestimmung erfasst. Die Möglichkeit einer zusätzlichen Identifikation mittels Infrarotspektroskopie wird aufgezeigt. Die Nachweisgrenze

ze des Verfahrens liegt bei 2 mg/kg berechnet auf Konfitüre. Die Wiederauffindungsraten liegen je nach Matrix zwischen 50 und 80%.

Résumé

Une méthode de dosage de l'anti-moussant, diméthylpolysiloxane (DMPS), dans les confitures est proposée. Le DMPS, après avoir été extrait à l'iso-octane, est déterminé par dosage du silicium au moyen de la spectrométrie d'absorption atomique avec technique du four à tube de graphite. En outre, la possibilité d'une identification supplémentaire par la spectroscopie dans l'infrarouge est décrite. La limite de détection de la méthode se situe à 2 mg/kg confiture. Les taux de récupération se situent, selon les matrices, entre 50 et 80%.

Summary

A method for the determination of dimethylpolysiloxane (DMPS), an antifoaming agent, in jam is described. After extraction with isooctane, DMPS is determined by graphite furnace AAS as silicon. DMPS is identified by infrared spectroscopy. The detection limit for DMPS in jam is 2 mg/kg. Recovery rates were between 50 and 80%.

Literatur

1. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Food and Nutrition Paper 34. Specifications for identity and purity of certain food additives, Seiten 169–173. FAO, Rome 1986.
2. *McCamey, D. A., Iannelli, D. P., Bryson, L. J. and Thorpe, T. M.*: Determination of silicone in fats and oils by electrothermal atomic absorption spectrometry with in-furnace air oxidation. *Anal. Chim. Acta* **188**, 119–126 (1986).

U. von Känel
Dr. K. Rieder
Dr. U. Müller
Kantonales Laboratorium
Muesmattstrasse 19
CH-3012 Bern