VERORDNUNG (EWG) Nr. 1061/69 DER KOMMISSION

vom 6. Juni 1969

zur Festlegung der Analysemethoden für die Anwendung der Verordnung (EWG) Nr. 1059/69 über die auf bestimmte, aus landwirtschaftlichen Erzeugnissen hergestellte Waren anwendbare Handelsregelung

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Verordnung (EWG) Nr. 97/69 des Rates vom 16. Januar 1969 über die zur einheitlichen Anwendung des Schemas des Gemeinsamen Zolltarifs erforderlichen Maßnahmen (1), insbesondere auf Artikel 3, und

in Erwägung nachstehender Gründe:

Um eine gleichförmige Behandlung bei der Einfuhr in die Gemeinschaft von Waren, auf welche die Verordnung (EWG) Nr. 1059/69 des Rates vom 28. Mai 1969 zur Festlegung der Handelsregelung für bestimmte, aus landwirtschaftlichen Erzeugnissen hergestellte Waren (2) anwendbar ist, sicherzustellen, ist es erforderlich, die Analysemethoden und die anderen notwendigen technischen Bestimmungen bezüglich ihrer Erkennungsmerkmale oder ihrer Zusammensetzung festzulegen. Gemäß Artikel 4 Absatz 2 dieser Verordnung müssen die Analysemethoden und die anderen diesbezüglichen technischen Bestimmungen gemäß dem in Artikel 3 Absätze 2 und 3 der Verordnung (EWG) Nr. 97/69 vorgesehenen Verfahren festgelegt werden.

Die Verordnung (EWG) Nr. 1059/69 tritt an die Stelle der Verordnung Nr. 160/66/EWG des Rates vom 27. Oktober 1966 zur Einführung einer Handelsregelung für bestimmte landwirtschaftliche Verarbeitungserzeugnisse (3). Zur Anwendung dieser letzten Verordnung sind durch die Verordnung Nr. 83/67/EWG des Rates vom 18. April 1967 zur Festlegung der Zollspezifikationen für unter die Verordnung Nr. 160/66/EWG des Rates fallende Erzeugnisse und zur Festsetzung der auf diese anwendbaren festen Teilbeträge sowie der Richtmengen von verarbeiteten Grunderzeugnissen (4), zuletzt geändert durch die Verordnung (EWG) Nr. 2121/68 (5), die Analysemethoden festgelegt worden. Außer einigen Änderungen, die sich in der Praxis als notwendig erwiesen, empfiehlt es sich, die Anwendung dieser Analysemethoden beizubehalten. Zur Feststellung des Vorhandenseins von Weichweizenmehl oder -grieß in Teigwaren ist es jedoch angezeigt, eine neue Methode anzuwenden, die zu genaueren Ergebnissen führt.

Die Vorschriften dieser Verordnung entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für das Schema des Gemeinsamen Zolltarifs —

HAT FOLGENDE VERORDNUNG ERLASSEN:

Artikel 1

(1) Hängt es von dem gewichtsmäßigen Gehalt an Stärke einer in Artikel 1 der Verordnung (EWG) Nr. 1059/69 aufgeführten Ware ab, zu welcher Tarifstelle des Gemeinsamen Zolltarifs diese Ware gehört, so wird dieser Gehalt nach der in dieser Ware enthaltenen Menge an wasserfreier Stärke ermittelt.

(2) Der gewichtsmäßige Gehalt an Stärke einer Ware wird nach dem abgewandelten polarimetrischen Ewers-Verfahren bestimmt, das in der Anlage zur Verordnung Nr. 228/67/EWG der Kommission vom 28. Juni 1967 über die Bestimmungen des Stärkegehalts von Kleie und Mischfuttermitteln sowie die Denaturierung von Mehl aus Maniok und anderen Wurzeln (6) beschrieben worden ist.

Enthält die betreffende Ware jedoch andere als native Stärken und enthält sie gleichzeitig weder Saccharose noch Invertzucker, so wird der Stärkegehalt dieser Ware nach der in Anhang I beschriebenen Verzuckerungsmethode festgestellt.

Zur Anwendung der Bestimmungen dieses Absatzes gelten Dextrine als andere als native Stärken.

---

(1) ABl. Nr. L 14 vom 21. 1. 1969, S. 1.
(2) Siehe Seite 1 dieses Amtsblatts.
(3) ABl. Nr. 195 vom 28. 10. 1966, S. 3361/66.
(4) ABl. Nr. 81 vom 26. 4. 1967, S. 1597/67.
(5) ABl. Nr. L 311 vom 28. 12. 1968, S. 1.
(6) ABl. Nr. 136 vom 30. 6. 1967, S. 2925/67.

Artikel 2

Das Vorhandensein von Weichweizenmehl oder -grieß in Teigwaren der Tarifnummer 19.03 des Gemeinsamen Zolltarifs wird nach der in Anhang II beschriebenen Methode festgestellt.

Artikel 3

Der Gehalt an Milchfett einer Ware wird nach der in Anhang III beschriebenen Methode festgestellt.

Artikel 4

Das Verhältnis von Mannit in den Waren der Tarifstelle 29.04 C III des Gemeinsamen Zolltarifs zu ihrem Gehalt an Sorbit wird nach der in Anhang IV beschriebenen Methode festgestellt.

Artikel 5

Diese Verordnung tritt am 1. Juli 1969 in Kraft.

Diese Verordnung ist in allen ihren Teilen verbindlich und gilt unmittelbar in jedem Mitgliedstaat.

Brüssel, den 6. Juni 1969

Für die Kommission

Der Präsident

Jean REY

ANHANG I

BESTIMMUNG DES GEHALTS AN STÄRKE NACH DER VERZUCKERUNGSMETHODE

I. Prinzip der Methode

Durch Säurehydrolyse wird die Stärke in reduzierende Zucker zerlegt, die volumetrisch mit Fehling-Lösung bestimmt werden.

II. Geräte und Reagenzien

1. Kolben von ungefähr 250 ml Fassungsvermögen,
2. Meßkolben von 200 ml Fassungsvermögen,
3. Bürette von 25 ml Fassungsvermögen,
4. Salzsäure, Dichte 1,19,
5. wäßrige Kalilauge,
6. Aktivkohle,
7. Fehling-I- und Fehling-II-Lösung,
8. einprozentige wäßrige Methylenblaulösung.

III. Versuchsdurchführung

In einem Kolben von ungefähr 250 ml Fassungsvermögen wird eine etwa 1 g Stärke enthaltende Probemenge eingewogen und 100 ml destilliertes Wasser sowie 2 ml Salzsäure zugefügt. Die Mischung wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kolbens quantitativ in einen Meßkolben mit einem Fassungsvermögen von 200 ml gespült und soviel Kalilauge zugefügt, daß die Lösung nur noch schwach sauer reagiert. Nun wird mit destilliertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt und zum Entfärben durch etwas Aktivkohle filtriert.

Mit dieser Lösung wird sodann eine Bürette gefüllt und 10 ml Fehling-Lösung wie folgt reduziert:

In einen Stehkolben von etwa 250 ml Fassungsvermögen werden 10 ml Fehling-Lösung (5 ml Lösung I und 5 ml Lösung II) gegeben. Man schüttelt, bis eine klare Lösung entsteht, und fügt sodann 40 ml destilliertes Wasser und eine geringe Menge Quarz oder Siedesteinchen hinzu.

Der Kolben wird auf eine quadratförmige Asbestplatte gesetzt, die in der Mitte eine kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 6 cm aufweist. Diese Asbestplatte wird wiederum auf ein Drahtnetz gelegt. Der Kolben ist nunmehr so zu erhitzen, daß die Flüssigkeit in etwa 2 Minuten zu sieden beginnt.

Der siedenden Flüssigkeit wird jetzt aus der Bürette so viel von der Zuckerlösung zugegeben, bis die blaue Farbe der Fehling-Lösung kaum noch wahrnehmbar ist. Es werden nun 2 bis 3 Tropfen Methylenblaulösung als Indikator zugesetzt und die Titration durch weiteren tropfenweisen Zusatz der Zuckerlösung fortgesetzt, bis die blaue Farbe des Indikators verschwindet.

Zwecks größerer Genauigkeit wird die Titration unter den gleichen Bedingungen wiederholt, wobei jedoch fast die gesamte Zuckerlösung, die zum Reduzieren der Fehling-Lösung erforderlich ist, auf einmal zugesetzt wird. Bei dieser Titration muß die Fehling-Lösung in 3 Minuten vollständig reduziert sein.

Der Gehalt der Probe an Stärke in Gewichtshundertteilen wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Stärke in v. H.} = \frac{T \times 200 \times 100}{n \times p} \times 0{,}90.$$

Hierin bedeuten:

T: die Menge in g an wasserfreier Dextrose, die 10 ml Fehling-Lösung entsprechen. 10 ml Fehling-Lösung (5 ml Lösung I und 5 ml Lösung II) entsprechen 0,04945 g wasserfreier Dextrose, wenn Lösung I 17,636 g Kupfer je Liter enthält;

n: die bei der Titration verbrauchte Menge an Zuckerlösung in ml;

p: die Einwaage;

0,90: den Faktor zur Umrechnung von wasserfreier Dextrose in Stärke.

In der Probe ursprünglich vorhandener Zucker ist — nach Umrechnung in den äquivalenten Stärkewert — von dem nach obiger Formel ermittelten Prozentsatz zu subtrahieren.

IV. Herstellung der Fehling-Lösungen

Lösung I: In einem Meßkolben werden 69,278 g kristallisiertes, analysenreines, eisenfreies Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Der genaue Titer der Lösung ist durch eine quantitative Bestimmung des Kupfers festzustellen.

Lösung II: In einem Meßkolben werden 100 g Natriumhydroxyd und 346 g Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Die beiden Lösungen I und II sind zu gleichen Teilen unmittelbar vor der Verwendung zu mischen. 10 ml Fehling-Lösung (5 ml Lösung I und 5 ml Lösung II) werden durch 0,04945 g wasserfreie Dextrose vollständig reduziert, wenn wie unter III beschrieben verfahren wird.

ANHANG II

NACHWEIS VON WEICHWEIZENMEHL ODER WEICHWEIZENGRIESS IN TEIGWAREN

(nach der Methode Young und Gilles, abgeändert durch Bernaerts und Gruner)

I. Prinzip der Methode

Von der Teigwarenprobe wird unter Verwendung eines nichtpolaren Lösungsmittels ein Auszug gewonnen.

Dieser Auszug wird auf einer Kieselgeldünnschicht chromatographiert. Hierdurch werden die vorhandenen Sterine in verschiedene streifenförmige Fraktionen zerlegt.

Aus der Zahl der intensiven Farbstreifen kann geschlossen werden, ob die Teigware nur aus Hart- oder Weichweizen oder aus einer Mischung von Hart- und Weichweizen hergestellt worden ist. Ferner kann festgestellt werden, ob bei der Herstellung der Teigwaren Eier verwendet worden sind.

II. Geräte und Reagenzien

1. Homogenisator oder Laboratoriumsmühle, um ein Mahlgut zu erreichen, das ein Sieb mit Maschenweite 0,200 mm passiert;
2. genormtes Sieb mit einer Maschenweite von 0,200 mm;
3. Vakuum-Eindampfgerät mit Wasserbad;
4. Glasplatte, Aluminiumfolien oder andere geeignete Träger im Format 20 × 20 cm mit Kieselgeldünnschicht. Wird die Kieselgeldünnschicht selbst hergestellt, so wird eine Kieselgel-Gips-Mischung mit einem Gipsgehalt von etwa 13 v. H. verwendet. Die Schicht wird unter Befolgung der Angaben des Herstellers mit einem geeigneten Gerät aufgebracht. Sie soll 0,25 mm dick sein;
5. Mikropipette zum Abmessen von 20 Mikrolitern;
6. Gefäß mit Deckel für die Entwicklung der Chromatogramme;
7. Sprühgerät;
8. Petroläther mit einem Siedebereich von 40° C bis 60° C, vor Gebrauch nachdestilliert;
9. Diäthyläther, wasserfrei, zur Analyse;
10. Tetrachlorkohlenstoff, für die Chromatographie, vor Gebrauch nachdestilliert;
11. Molybdatophosphorsäure, zur Analyse;
12. Äthylalkohol, 94 volumenprozentig.

III. Versuchsdurchführung

Etwa 20 g der Probe werden so fein gemahlen, daß sie das Sieb vollständig passieren. Die zerkleinerte Probe wird in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben, mit 150 ml Petroläther bedeckt, und bis zum nächsten Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der Kolben ist dabei von Zeit zu Zeit zu schütteln.

Danach wird die Mischung durch einen Büchner-Trichter mit Filtrierschicht oder durch ein Faltenfilter filtriert. Das klare Filtrat wird portionsweise in einen 100-ml-Kolben übergeführt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 40 bis 50° C Wasserbadtemperatur verdampft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Erwärmen unter vermindertem Druck noch etwa 10 Minuten fortgesetzt.

Nach Abkühlen des Kolbens wird das Gewicht des erhaltenen Auszugs bestimmt. Der Auszug wird sodann in Diäthyläther gelöst, wobei je 60 mg Auszug 1 ml Diäthyläther zu verwenden sind.

Die Kieselgeldünnschichten werden durch dreistündiges Erwärmen bei 130° C aktiviert. Man läßt sie im Exsikkator über Kieselgel abkühlen. Nicht sofort verwendete Platten werden im Exsikkator belassen.

Auf eine möglichst frisch aktivierte Schicht werden 20 Mikroliter der klaren Lösung in Form eines aus nebeneinander liegenden Tröpfchen bestehenden gleichbleibenden Streifens von 3 cm Länge aufgebracht, worauf man das Lösungsmittel verdampfen läßt.

Das Chromatogramm wird bei Zimmertemperatur mit Tetrachlorkohlenstoff in einem Chromatographiergefäß entwickelt, dessen Wände mit Filterpapier bedeckt werden, welches das Laufmittel enthält. Nach etwa einer Stunde hat das Lösungsmittel eine Höhe von 18 cm erreicht. Man nimmt die Platte heraus und läßt das Laufmittel an der Luft verdunsten. Das Chromatogramm wird alsdann ein zweites Mal entwickelt, damit die Streifen besser getrennt werden. Das Laufmittel läßt man wieder an der Luft verdunsten.

Die Kieselgeldünnschicht wird nunmehr mit einer 20prozentigen Lösung von Molybdatophosphorsäure in Äthylalkohol besprüht. Die Farbe der Schicht muß gleichmäßig gelb sein. Durch anschließendes 5 Minuten langes Erwärmen auf 110° C werden die Streifen sichtbar gemacht.

IV. Auswertung des Chromatogramms

Weist das Chromatogramm einen einzigen kräftigen Hauptstreifen mit einem Rf-Wert von etwa 0,4 bis 0,5 auf, so ist zur Herstellung der Teigware Hartweizen verwendet worden. Zeigen sich dagegen zwei Hauptstreifen von gleicher Intensität, ist der verwendete Rohstoff Weichweizen. Mischungen von Hart- und Weichweizen können durch die unterschiedliche Intensität der beiden Streifen erkannt werden.

Stellt man auf dem Chromatogramm drei Streifen fest (zwei Streifen in Höhe der Hauptstreifen des Weichweizens sowie einen dazwischenliegenden Streifen), so weist dies auf einen Eigehalt der Teigware hin. Wenn in diesem Fall der obere Streifen schwächer ist als der Zwischenstreifen, diente als Rohstoff Hartweizen. Ist der obere Streifen dagegen ausgeprägter als der Zwischenstreifen, so ist Weichweizen verwendet worden.

ANHANG III

BESTIMMUNG DES GEHALTS AN MILCHFETT

I. Prinzip der Methode

Nach Ermittlung des Gesamtfettgehalts der Probe in Gewichtshundertteilen wird von dem Gesamtfett die Buttersäurezahl bestimmt. Ausgehend von einer durchschnittlichen Buttersäurezahl von 20 für Milchfett wird sodann der Milchfettgehalt der Probe errechnet.

II. Geräte und Reagenzien

1. Destillationsapparatur mit Rückflußkühler;
2. Beckel-Röhrchen;
3. alkoholische Kalilauge; 40 ml Kalilauge (D = 1,5) werden mit 40 ml destilliertem Wasser vermischt und mit 95/96 volprozentigem Alkohol auf 1 Liter aufgefüllt;
4. reines Glyzerin (D = 1,23);
5. gesättigte Kaliumsulfatlösung;
6. verdünnte Schwefelsäure. Zu 3 Volumenteilen destilliertem Wasser wird 1 Volumenteil konzentrierte Schwefelsäure (D = 1,84) gegeben;
7. Kokos-Seifen-Lösung. 50 g reines, raffiniertes, jedoch nicht gehärtetes Kokosnußfett (Schmelzpunkt 24 bis 26° C) werden mit 50 g Glyzerin, 15 g Kaliumhydroxyd und 20 ml Wasser in einem 1-Liter-Kolben verseift. Nach dem Abkühlen unter 100° C wird auf 500 ml verdünnt;
8. einprozentige alkoholische Phenolphthaleinlösung;
9. 0,01 n Natronlauge.

III. **Versuchsdurchführung**

Es wird zunächst der Gesamtfettgehalt der Probe in Gewichtshundertteilen bestimmt. Von dem Gesamtfett wird die Buttersäurezahl nach dem Halbmikroverfahren von Großfeld unter nachstehenden Bedingungen ermittelt:

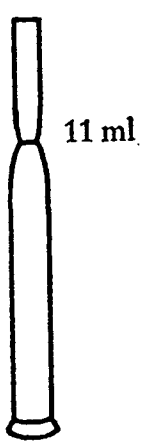
500 bis 550 mg Fett werden in ein 50 ml fassendes Stehkölbchen genau eingewogen und mit 5 ml alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß zum leichten Sieden erhitzt. Nach vollständiger Verseifung des Fettes entfernt man den Rückflußkühler, gibt aus einer Stabpipette 1 ml Glyzerin hinzu und erhitzt weiter, bis der Alkohol größtenteils verdampft ist (wobei eine starke Schaumentwicklung auftritt). Um den Restalkohol zu verflüchtigen, setzt man den Kolben in liegender Stellung in einen Trockenschrank und beläßt ihn dort eine Stunde lang bei einer Temperatur von 100° C.



Zeichnung 1

Sofort nach Entnahme aus dem Trockenschrank gibt man unter kräftigem Schütteln aus einer Pipette 15 ml Kaliumsulfatlösung hinzu, läßt bis auf 20° C abkühlen und fügt nacheinander (jedesmal unter Schütteln) 0,5 ml verdünnte Schwefelsäure, 1 ml Kokos-Seifenlösung und etwa 0,1 g gereinigte Kieselgur hinzu.

Dann filtriert man durch ein Faltenfilter von 9 cm Durchmesser in ein Beckel-Röhrchen (Zeichnung 1), bis das Filtrat die 12,5-ml-Marke erreicht hat. Hierbei kann es nötig sein, den Filtrationsrückstand auf dem Filter mit einem Stab etwas zusammenzudrücken, um genügend Filtrat zu erhalten. Das Filtrat gießt man in einen 100-ml-Stehkolben und spült das Beckel-Röhrchen mit 5 ml Wasser nach, das man ebenfalls in den Stehkolben gibt.



Zeichnung 2

Nach Zugabe von Siedesteinchen destilliert man 11 ml in ein Röhrchen nach Zeichnung 2. Nach Umfüllen in ein Becherglas und Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man mit 0,01 n Natronlauge bis zu einer bleibenden schwachen Rötung, spült das Röhrchen mit der neutralisierten Lösung aus und titriert erneut bis zur schwachen Rötung.

Die Buttersäurezahl des Gesamtfettes wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Buttersäurezahl} = \frac{n \times 1{,}4 \times 500}{E} = 1{,}2$$

Hierin bedeuten:

n: die bei der Titration verbrauchten ml Natronlauge;

E: die Einwaage an Gesamtfett in mg.

Der Gehalt der Probe an Milchfett in Gewichtshundertteilen wird nach folgender Formel berechnet:

$$P = \frac{a \times b}{20}$$

Hierin bedeuten:

P: den Milchfettgehalt der Probe in Gewichtshundertteilen;

a: den Gesamtfettgehalt der Probe in Gewichtshundertteilen;

b: die nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelte Buttersäurezahl des Gesamtfettes.

ANHANG IV

METHODE ZUR BESTIMMUNG DES GEHALTS AN MANNIT IN WAREN DER TARIFSTELLE 29.04 C III DES GEMEINSAMEN ZOLLTARIFS, BEZOGEN AUF IHREN GEHALT AN SORBIT

I. **Prinzip der Methode**

Zur Bestimmung des Gehalts an Mannit in Waren der Tarifstelle 29.04 C III des Gemeinsamen Zolltarifs, bezogen auf ihren Gehalt an Sorbit, wird die gaschromatographische Analyse verwendet. Hierzu müssen die nichtflüssigen Erzeugnisse zunächst in ihre Acetylderivate überführt werden.

II. **Geräte und Reagenzien**

1. Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor;
2. mit „5 % XE 60 auf Aeropak 30" (Körnung 80 bis 100 mesh) gefüllte Säule;
3. wasserfreies Pyridin zur Analyse;
4. Aceton zur Analyse;
5. Essigsäureanhydrid zur Analyse;
6. Meßkolben von 25 ml Fassungsvermögen.

III. **Versuchsdurchführung**

a) *Herstellung der Acetylderivate*

1. Feste Erzeugnisse:

   Etwa 200 mg des Erzeugnisses werden eingewogen und eine Stunde mit 3 ml wasserfreiem Pyridin und 3 ml Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Abkühlen lassen und mit Aceton auf 25 ml auffüllen. Diese Lösung wird in den Chromatograph gegeben.

2. Erzeugnisse in wäßriger Lösung:

   Etwa 3 g des Erzeugnisses einwiegen. 60 ml Pyridin hinzufügen; destillieren, bis die Dampftemperatur 115° C erreicht. Sodann 30 ml Essigsäureanhydrid zugeben und 2 Stunden unter Rückfluß kochen. Abkühlen lassen und mit Aceton auf 250 ml auffüllen. Diese Lösung wird in den Chromatograph gegeben.

b) *Durchführung der gaschromatographischen Analyse*

Einspritzblocktemperatur: 300° C;

Säulentemperatur: 210° C;

Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (z. B. Stickstoff): 25 ml/Minute;

Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs: 25 ml/Minute;

eingespritzte Menge: 1 Mikroliter.

Es erscheint zunächst der Mannitpeak, sodann der Sorbitpeak.

Um den Gehalt an Mannit in den analysierten Waren, bezogen auf ihren Gehalt an Sorbit, zu bestimmen, genügt es, das Verhältnis zwischen den Flächen des Peaks zu berechnen.