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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 1

Artikel: Versuche zur Bestimmung bromhaltiger Konservierungsmittel in Fruchtsäften

Autor: Fellenberg, Th. von

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982447

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: 09.07.2025

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

Versuche zur Bestimmung bromhaltiger Konservierungsmittel in Fruchtsäften

von *Th. von Fellenberg*, Muri bei Bern

Es sind in letzter Zeit von verschiedenen Seiten in amerikanischen Fruchtsäften und auch in Früchten selbst organische, ätherlösliche, bromhaltige Konservierungsmittel nachgewiesen worden.

Es wurde von amerikanischer Seite behauptet, das Brom sei natürlicherweise aus bromreichen Böden aufgenommen worden und so in die Fruchtsäfte gelangt. Da organische Bromverbindungen in der Natur sehr selten vorkommen, kann diesen Angaben nur mit einem gewissen Zweifel begegnet werden. Zur Abklärung der Frage schien es ratsam, zunächst eine Reihe von Fruchtsäften des Handels und ferner Früchte verschiedener Provenienz zu untersuchen und das Brom nicht nur qualitativ festzustellen, sondern, so genau dies bei den äusserst geringen in Betracht fallenden Mengen möglich war, quantitativ zu bestimmen.

Zum Nachweis bromhaltiger Bleichmittel in Mehl gibt das Schweizerische Lebensmittelbuch die Methode von *Simons* [1]) an, welche auf der Überführung von Fluorescein in Eosin beruht, wobei in Fluoresceinlösung getauchte Papierstreifen den Dämpfen des sich entwickelnden Broms ausgesetzt werden.

Das Verfahren habe ich [2]) vor Jahren zum Nachweis bromhaltiger Konservierungsmittel in Fruchtsäften verwendet. Die Bromverbindungen, welche aus Alkoholen oder Estern bestehen, werden mit Äther aus dem Fruchtsaft ausgezogen, mit alkoholischer Kalilauge verseift, verbrannt und die Lösung der Asche in einem Reagensglas mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure versetzt, wobei sich elementares Brom bildet, welches von einem eingeklemmten, fluoresceinhaltigen Papierstreifen aufgenommen wird und eine mehr oder weniger grosse Zone von Eosin bildet.

Das Abschätzen des Bromgehaltes unter Verwendung von Teststreifen ist ziemlich schwierig. Man ging deshalb jetzt dazu über, das Brom mit Wasserdampf in eine Fluorresceinlösung überzudestillieren und einen Wollenfaden bestimter Länge mit dem Destillat auszufärben. Auch so ist die Bestimmung nicht sehr genau und Doppelbestimmungen fallen nicht immer gleichmässig aus. Man kann aber doch durch Vergleichen mit Testfäden Anhaltspunkte über den Bromgehalt gewinnen.

Die Bestimmung des Broms erfolgt folgendermassen:

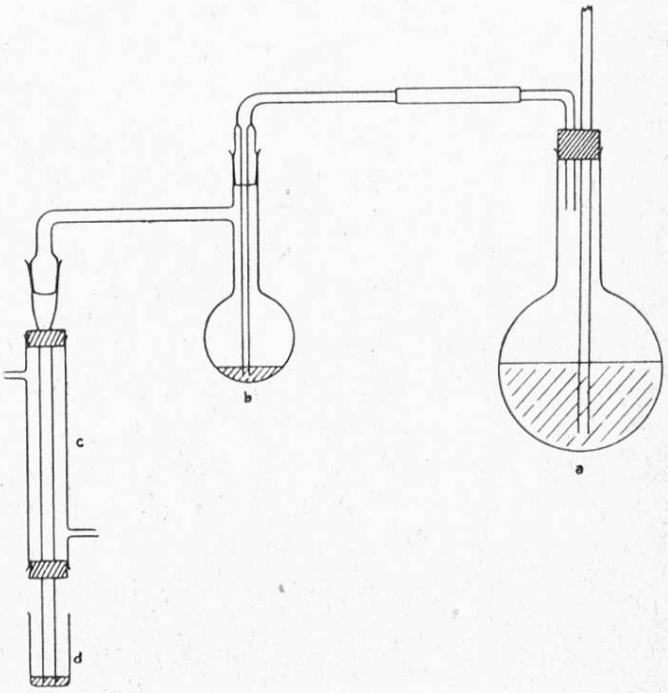
Brombestimmung in Fruchtsäften und Früchten

Reagenzien. *Fluoresceinlösung:* Rohes Fluorescein wird in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Man schüttelt nun mehrmals mit kleinen Mengen Äther aus, wobei eine schwer lösliche Zwischenschicht zurückbleibt, welche aus dem gereinigten Fluorescein besteht. Man wäscht dieses mehr-

mals mit Wasser, trocknet es und bereitet daraus eine Lösung von 0,1 mg Fluorescein pro cm³ in 35 %iger Essigsäure. *n-alkoholische Kalilauge.* Kalilauge enthält wahrscheinlich stets etwas Brom. Wenigstens wurde in Kalium hydrium pro analysi Merk eine messbare Menge gefunden. Der Gehalt muss daher bestimmt und eventuell abgezogen werden.

75 %ige Schwefelsäure, 5 %ige Kaliumpermanganatlösung, Kaliumbromidlösung für Testfärbungen. Man löst 14,9 mg Kaliumbromid, entsprechend 10 mg Brom in 100 cm³ Wasser. 1 cm³ der Lösung enthält 100 γ Brom.

Apparat zur Wasserdampfdestillations (siehe Abbildung). Er besteht aus einem Dampfentwicklungskolben (a) von 500 cm³ Inhalt mit Steigrohr. Um das Stossen zu verhüten, wird dem Wasser eine kleine Messerspitze Calciumcarbonat zugesetzt. Der Dampfentwicklungskolben ist mit einem Destillierkolben (b) von 100 cm³ Inhalt verbunden. Das bis zum Boden reichende Dampfeinleitungsrohr ist eingeschliffen, das Abzugsrohr ist ebenfalls durch einen Glasschliff mit einem Kühler (c) verbunden. Als Vorlage dient ein Wägegläschen (d) von 15 mm Durchmesser und 30 mm Höhe.



Testausfärbungen. Steigende Mengen Kaliumbromidlösung, entsprechend 0, 2,5, 5, 10, 20 bis 100 γ Brom, werden zur Herstellung einer Testreihe in den Destillierkolben gegeben. Die Vorlage wird mit 0,5 cm³ Fluoresceinlösung beschickt und das Wasser im Dampfentwickler zu leichtem Sieden erhitzt. Man gibt nun in den Destillierkolben mittelst eines Kapillartrichters hintereinander 0,3 cm³ Kaliumpermanganatlösung und 0,3 cm³ Schwefelsäure und verbindet den Kolben sogleich mit dem Dampfeinleitungsrohr und mit dem Kühler. Man erhitzt nun den Destillierkolben mit grosser Flamme unter leichtem Umschwenken. Wenn die Flüssigkeit siedet und das Abzugsrohr heiss wird, destilliert man genau 40 Sekunden lang. Erfahrungsgemäss geht in dieser Zeit das gesamte Brom in die Vorlage über. Es sollen etwa 2 cm³ Flüssigkeit übergehen. Bei höhern Bromgehalten färbt sich die Fluoresceinlösung leicht rötlich. Man giesst sie in ein Reagensglas, gibt einen Wollfaden hinzu, kocht auf und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbad. Bei den niedrigen Gehalten bis zu etwa 20 γ Brom verwendet man einen Faden von 1 cm Länge, bei den höhern Gehalten entsprechend längere Fäden. Man erhält so eine Vergleichsskala zur Bestimmung der Gehalte.

Da, wie erwähnt, die verwendete Kalilauge Brom enthalten kann, prüft man sie, indem man 5 cm^3 nach Eindampfen in einer Platinschale in den Apparat spült und die Bestimmung damit ausführt. Lässt sich eine Rotfärbung des Wollfadens feststellen, so wird bei den Bestimmungen ein entsprechender Abzug gemacht.

Fruchtsäfte. 100 g Fruchtsaft werden 3 mal mit 100 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Meist bildet sich dabei eine Emulsion, die durch Zentrifugieren getrennt werden muss. Die vereinigten Ätherauszüge werden 2 mal mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert den Äther unter Zusatz einiger Bimssteingranula in einer Apparatur mit Glasschliff ab, führt den Rückstand mit etwas 95 %igem Alkohol in ein 100 cm^3 fassendes Kölbchen mit angeschliffenem Steigrohr, setzt 2 cm^3 Kalilauge hinzu und verseift während 30 Min. Nun wird die Flüssigkeit in eine Platinschale gegossen, der Kolben mit etwas Wasser nachgespült und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird sehr sorgfältig geglüht, 2 mal mit Wasser befeuchtet und wieder geglüht. Es bleibt in allen Fällen Kohle zurück.

Man kann nun entweder den Rückstand in sehr wenig Wasser lösen und ihn überdestillieren oder man löst ihn in 2,5 cm^3 Wasser und verwendet 1 cm^3 davon für die Bestimmung und den Rest für eine zweite Probe. Nach dem Ausfall der 1. Bestimmung wählt man die Länge des Wollfadens für die 2. Bestimmung, so dass die Färbung womöglich mit einer der Testausfärbungen übereinstimmt.

Berechnung. Das Resultat wird in γ Brom in 100 g Saft angegeben.

Ganze Früchte. Die Bestimmungen wurden mit Citrusfrüchten vorgenommen. Man bestimmte das Brom in 3 Fraktionen.

a) Die Früchte werden mehrmals mit Äther abgespült. Der Äther wird abdestilliert, der geringe Rückstand mit 0,3 cm^3 alkoholischer Kalilauge verseift und wie angegeben weiter verarbeitet.

b) Die Ölzellenschicht der Citrusfrüchte wird abgeschält und in einem Extraktionsapparat nach Besson 30 Minuten mit 95 %igem Alkohol extrahiert. Der Alkohol wird abdestilliert, der wässrige Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und wie angegeben weiter verarbeitet.

c) Die Früchte werden gepresst und der Saft verarbeitet.

Berechnung. Die Resultate werden auf 100 g Frucht berechnet, die 3. Bestimmung auch auf 100 g Saft.

Da, wie die Tabelle zeigt, die meisten untersuchten Citrusfrüchte nachweisbare Brommengen in den Schalen enthalten, konnte man sich fragen, ob vielleicht überhaupt die Wachsschicht an der Oberfläche der Früchte ganz allgemein eine ätherlösliche Bromverbindung enthalte. Man untersuchte daher auch Äpfel aus dem eigenen Garten, die nicht gesprizt worden waren. Die dünn abge-

Bromgehalte von Säften und Früchten, in Br pro 100 g

a) Säfte		
1. Libbys unsweetened Pineappel Juice		100 γ / 100 g Saft
2. Libbys unsweetened Grapefruit Juice		20 γ / 100 g Saft
3. Libbys unsweetened Florida Orange Juice		20 γ / 100 g Saft
4. Libbys sweetened Orange and Grapefruit Juice		12 γ / 100 g Saft
Michel, Pur Jus de Fruits, Ananas		60 γ / 100 g Saft
Michel, Pur Jus de Fruits, Grapefruit		36 γ / 100 g Saft
b) Früchte		
Amerikanische Grapefruit:		
a) Mit Äther abwaschbar		3 γ / 100 g Frucht
b) In der Ölzellenschicht		22 γ / 100 g Frucht
c) Im Saft		8 γ / 100 g Frucht
d) Im Saft		16 γ / 100 g Saft
Palästinensische Grapefruit (Jaffa):		
a) Mit Äther abwaschbar		4,3 γ / 100 g Frucht
b) In der Ölzellenschicht		3,5 γ / 100 g Frucht
c) Im Saft		0
Amerikanische Orangen:	I.	II.
a) Mit Äther abwaschbar	18	10 γ / 100 g Frucht
b) In der Ölzellenschicht	35	65 γ / 100 g Frucht
c) Im Saft	22	18 γ / 100 g Frucht
d) Im Saft	34	29 γ / 100 g Saft
Orangen, Südafrika:	I.	II.
a) Mit Äther abwaschbar	1,9	3,3 γ / 100 g Frucht
b) In der Ölzellenschicht	37	— γ / 100 g Frucht
c) Im Saft	11	22 γ / 100 g Frucht
d) Im Saft	27	55 γ / 100 g Saft
Mandarinen, Spanien:		
a) Mit Äther abwaschbar		10 γ / 100 g Frucht
b) In der Ölzellenschicht		10 γ / 100 g Frucht
c) Im Saft		12 γ / 100 g Frucht
d) Im Saft		18 γ / 100 g Saft
Clementinen, Spanien (Zwischenform zwischen Orangen und Mandarinen)		
a) Mit Äther abwaschbar		0
b) In der Ölzellenschicht		0
c) Im Saft		0
Äpfel, in Muri bei Bern gewachsen		0

schnittene Schale von 450 g Äpfel liess keine Färbung erkennen, die über die kleine Menge hinausging, din in der Kalilauge enthalten war (2,5 γ Brom in 5 cm^3 Kalilauge).

Die vorstehende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Die untersuchten Fruchtsäfte enthalten alle kleine Mengen organisch gebundenen Broms. Der Höchstgehalt beträgt 100 γ in 100 g oder 1 mg in 1 kg Saft. Wenn wir den Bromgehalt eines eventuellen Konservierungsmittels zu etwa 35 % annehmen, kommen wir auf 3 mg Konservierungsmittel. 3—10 mg gewisser bromhaltiger Konservierungsmittel sollen nun bereits die Gärung von Süssmost verhindern. Wir kommen also bei dem höchsten gefundenen Gehalt gerade an die unterste wirksame Grenze. In allen andern Säften wären die gefundenen Werte weit unter der Grenze der Wirksamkeit.

Nun sind aber auch in allen untersuchten Citrusfrüchten ausser in den spanischen Clementinen ebenfalls kleine Brommengen festgestellt worden, und zwar in Früchten amerikanischer südafrikanischer, palästinischer und spanischer Provenienz. In der Regel ist die Ölzellenschicht am bromreichsten. Da auch an der Oberfläche der Früchte durch Äther abwaschbare Bromverbindungen nachweisbar sind, muss wohl angenommen werden, dass diese Verbindungen nicht auf dem Saftweg, sondern möglicherweise von aussen in die Früchte gelangen, sei es durch Spritzmittel, sei es durch Mittel, welche die Haltbarkeit während der Aufbewahrung gewährleisten sollen, oder in anderer Weise. Diese Stoffe würden dann offenbar in das Innere der Frucht diffundieren. Grossenteils lösen sie sich in den ätherischen Ölen der Ölzellenschicht, während ein Teil weiter bis in den Saft gelangt.

Zusammenfassung

In käuflichen Fruchtsäften (Ananas und Citrusfrüchten) sowie in Citrusfrüchten verschiedener Provenienz sind organische, ätherlösliche Bromverbindungen vorhanden. Es ist möglich, dass sie durch Spritzmittel oder durch Konservierungsmittel, welche bei der Aufbewahrung angewendet werden, hineingelangen. Die Brommengen sind durchwegs recht klein.

Résumé

On trouve dans les jus de fruits du commerce (ananas et agrumes), de même que dans les agrumes de diverses provenances, des dérivés organiques du brome, solubles dans l'éther. Il se peut que la présence de ces dérivés du brome soit due à des substances utilisées sous forme depulvérisation pour la protection des fruits contre des parasites ou encore à des substances appliquées sur le geste des fruits pour en assurer la conservation. Les quantités de brome trouvées ont partout très faibles.

Literatur

[1]) *H. Simons*, Mühle **66**, 803 (1929); Ref. Z.U.L. **66**, 571 (1933).

[2]) *Th. von Fellenberg*, Diese Mitt. **35**, 367 (1944).