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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 23 (1932)

Heft: 1-2

Artikel: Ueber den Nachweis von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäuremethyl-, äthylpropylester, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure in Schmelzkäse

Autor: Hostettler, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983173

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: 22.08.2025

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

Ueber den Nachweis von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäuremethyl-, äthyl-, propylester, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure in Schmelzkäse.

Von Dr. H. HOSTETTLER

Ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Schweizer. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt, Liebefeld-Bern.

Nach den Untersuchungen von *Csiszar*[1]) über die Mikrobenflora des Schmelzkäses scheint es unter Umständen möglich zu sein, dass bald nach dessen Herstellung eine Vermehrung der Mikroorganismen einsetzt. Sind an der unerwünschten Bakterienvermehrung gasbildende Mikroorganismen beteiligt, so kommt es zu den jedem Praktiker bekannten Blähungserscheinungen. In der Käsemasse bilden sich Hohlräume, die Packung (Pappschachteln und Blechdosen) wird aufgetrieben, wodurch die Ware unansehnlich wird. Die als Verderbnis bewertete Veränderung wird vielfach durch Zusatz von Frischerhaltungsmitteln zu unterdrücken versucht. Nach dem heutigen Stand der Konservierungsmittelfrage ist die Verwendung ausgesprochener Konservierungsmittel für Schmelzkäse ausser Salpeter unzulässig und in den meisten Staaten verboten, *O. Mezger* und *J. Umbrecht*[2]).

Neben Salicylsäure und Benzoesäure gelangen in neuerer Zeit die von *Sabalitschka*[3]) empfohlenen Ester der p-Oxybenzoesäure zur Anwendung. Ebenfalls verwendet werden die p-Chlorbenzoesäure und das Hexamethylentetramin, für dessen Nachweis *D. Marotta* und *F. di Stefano*[4]) eine gute Methode ausgearbeitet haben. Nach den Untersuchungen von *Sabalitschka* ist die Reihenfolge der hemmenden Wirkung verschiedener Frischerhaltungsmittel auf Penicillium glaucum folgende: p-Oxybenzoesäureester, Ameisensäure, Benzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, Salicylsäure, m- und o-Oxybenzoesäure. Die Wirkung dieser Mittel auf das Bakterienwachstum scheint jedoch nicht im gleichen Sinne zu verlaufen wie bei Schimmelpilzen.

Nach *Gratz*[5]) vermag ein Zusatz von 4—5‰ Benzoesäure die Blähung in Schmelzkäse nicht zu unterdrücken. Besser wirkt dagegen nach seinen Angaben ein Zusatz von 2‰ p-chlorbenzoesaurem Natrium. Ueber die Eignung von Frischerhaltungsmitteln für die Schmelzkäsefabrikation haben auch *F. Kieferle* und *W. Leicht*[6]) Untersuchungen angestellt. In

[1]) *Csiszár*, Milchw. Forschungen, 319, **11**, 1931.

[2]) *O. Mezger* und *J. Umbrecht*, Schmelzkäse, 1930, S. 31.

[3]) *P. H. Sabalitschka*, Pharm. Zeitg., 454, **75**, 1930.

[4]) *D. Marotta* e *F. di Stefano*, Annali della Chim. Appl., 201, **16**. Ref. Z. f. Unters. d. Lebensm., 520, **60**, 1930.

[5]) *O. Gratz*, Die Technik der Schmelzkäseherstellung, 1931, S. 126.

[6]) *F. Kieferle* u. *W, Leicht*, Süddeutsche Molkereiztg., 732, 50. Jahrg., Nr. **20**, 1931.

ihren Mitteilungen finden sich jedoch keine Angaben über die Mengenverhältnisse, sodass über die vergleichsweise Wirkung der von ihnen angewendeten Konservierungsmittel keine Anhaltspunkte gegeben sind. Weitere Literaturangaben über die Wirkung der Benzoesäure auf das Mikrobenwachstum im allgemeinen finden sich in der Abhandlung von *H. Serger* und *K. Clark*[7]) über die Konservierungsmittelfrage.

1. Für den Nachweis der in neuester Zeit beim Schmelzkäse hauptsächlich angewendeten Frischerhaltungsmittel schien uns wichtig zu wissen, wie weit die Nachweismöglichkeiten der in Betracht fallenden Methoden sich erstrecken. Zu diesem Zweck stellten wir eine Reihe Schmelzkäsemuster her und versetzten sie mit steigenden Mengen Konservierungsmittel. Zum Schmelzen wurde Dinatriumzitratlösung verwendet, hergestellt nach den Vorschriften von *Pâsztor* (*Gratz*, S. 59). Zudem wurde ca. 1% Kochsalz zugesetzt. Auf diese Weise wurden folgende Schmelzkäseproben hergestellt:

No.	Gewicht der Schmelzkäsemasse	Menge zugefügten Konservierungsmittels	Chemische Bezeichnung der Konservierungsmittel	Handelsbezeichnung [8])
	g	mg		
1.	300	200	Benzoesäure	Benzoesäure-Präparat
2.	300	100	»	—
3.	600	kein Zusatz	—	—
4.	300	200	p-Oxybenzoesäure-Methylester	Nipagin M, Solbrol M, Azipan
5.	300	100	»	—
6.	300	200	p-Oxybenzoesäure-Aethylester	Nipagin A, Solbrol A
7.	300	100	»	—
8.	300	200	p-Oxybenzoesäure-Propylester	Nipasol, Solbrol P
9.	300	100	»	—
10.	300	100	Salicylsäure	—
11.	200	50	p-Chlorbenzoesäure	Mikrobin

Für die Proben No. 1, 4, 6, 8 beträgt der Konservierungsmittelzusatz somit $^2/_3$‰; für No. 2, 5, 7, 9 und 10 $^1/_3$‰ und für die Probe No. 11 $^1/_4$‰. Unter Berücksichtigung der Angaben von *Gratz*[4]) können niedrigere Zusätze als wirkungslos angenommen werden und fallen somit ausser Betracht.

Da sämtliche oben angeführten Frischerhaltungsmittel mit Wasserdampf flüchtig sind, schien uns die Wasserdampfdestillation das geeignetste Verfahren um eine Trennung von der Käsemasse und den beim Schmelzverfahren zugesetzten Chemikalien herbeizuführen. Zu diesem Zweck wurde der Schmelzkäse (20—50 g) mit wenig destilliertem Wasser verrieben, in einem 500 cm³ Stehkolben gebracht, 50 cm³ heisses Wasser

[7]) *H. Serger* u. *K. Clark*, Chem. Ztg., 838, 55. Jahrg., Nr. **87**, 1931.
[8]) *A. Behre*, Chem. Ztg., 325, **54**, 1930.

und 20 cm³ 10-prozentige Schwefelsäure zugefügt und Wasserdampf durchgeleitet. Hatte sich die Käsemasse vollständig gelöst, so wurde auch unter dem Kolben eine kleine Flamme angezündet. Zur Prüfung auf ein einzelnes Konservierungsmittel genügten 2—300 cm³ Destillat. Beim Nachweis verschiedener Mittel nebeneinander wurde die Destillatmenge entsprechend gesteigert. Der Nachweis der einzelnen Frischerhaltungsmittel geschah nach folgenden Methoden:

a) Benzoesäure. Zuerst versuchten wir die Benzoesäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Salicylsäure überzuführen und dann mit Ferrichlorid als solche nachzuweisen. Bei Anwendung des von *Nicholls*[9]) ausgearbeiteten Verfahrens erhielten wir immer nur eine wenig charakteristische Färbung, die sich auch zeigte, wenn die Probe mit p-Oxybenzoesäureester gemacht wurde. Wesentlich zuverlässiger schien uns dagegen die Probe nach *Mohler*[10]) in der verbesserten Form nach *von der Heide* und *Jacob*[11]) zu sein. Die Reaktion geht am besten, wenn die Benzoesäure vorher gereinigt wird. Hiezu werden die 2—300 cm³ Destillat mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf dem Wasserbad auf etwa 50° C. erwärmt und hernach allmählich soviel von einer 5-prozentigen Permanganatlösung zugesetzt, bis die Rotfärbung erhalten bleibt. Salicylsäure und p-Oxybenzoesäureester werden dabei zerstört, wie wir uns selbst überzeugen konnten, während Benzoesäure nicht angegriffen wird. Diese Behandlung ist nicht zu unterlassen, denn bei der Prüfung zeigte sich, dass Salicylsäure eine ähnliche Farbreaktion ergibt. Die Ester der p-Oxybenzoesäure stören die *Mohler*'sche Reaktion, sodass diese auch bei Anwesenheit von Benzoesäure negativ ausfällt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure reduziert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert bis sich der gebildete Braunstein löst. Danach schüttelt man einmal mit 40 cm³ und dreimal mit 25 cm³ Aether aus. Der ätherische Auszug wird dreimal mit 5 cm³ destilliertem Wasser gewaschen und der Aether auf wenige cm³ abgedunstet. Der letzte Aether wird am besten durch Ueberleiten von Luft weggenommen. Der Rückstand wird quantitativ in ein Reagensglas verbracht, der Aether wie angegeben entfernt und die Probe nach *Mohler* ausgeführt wie sie im Handbuch von *Rosenthaler*[12]) angegeben ist. Die bei Anwesenheit von Benzoesäure erhaltene Rotfärbung bleibt während der ersten 2 Stunden bestehen, geht aber bei längerem Stehen an der Luft (16 Stunden) vollständig zurück.

b) Para-Oxybenzoesäureester. Als ausgezeichnetes Gruppenreagens von grosser Empfindlichkeit erweist sich das Millon'sche Reagens. Von

---

[9]) *J. R. Nicholls,* The Analyst, 19, **53**, 1928.

[10]) *Mohler,* Bull. Soc. chim., 414, **3**. Zt. f. analyt. Chem., 202, **36**, 1897.

[11]) *Von der Heide* u. *Jakob,* Z. U. N. G., 141, **19**, 1910.

[12]) *Rosenthaler,* Nachweis der organischen Verbindungen, 2. Aufl., 1928.

den andern hier in Betracht fallenden Frischerhaltungsmitteln geben Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure keine Färbung, dagegen gibt Salicylsäure dieselbe Reaktion. Man hat sich demnach stets von deren An- oder Abwesenheit zu überzeugen, was am besten durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Ferrichloridlösung (0,1 n) zu 50 cm^3 Destillat geschieht. Durch kolorimetrischen Vergleich mit abgestuften Mengen einer 0,1-prozentigen Salicylsäurelösung kann die Menge Salicylsäure im Destillat ermittelt werden. Ergibt die Probe mit Eisenchlorid, dass Salicylsäure abwesend ist, so wird das gesamte Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Extrakt mit Wasser gewaschen und der Aether abgedunstet. Zum Rückstand gibt man einige cm^3 destilliertes Wasser und 5 bis 10 Tropfen Millon'sches Reagens hinzu und stellt ca. 15—20 Minuten auf ein siedendes Wasserbad. Bei Anwesenheit der p-Oxybenzoesäureester tritt eine deutliche blass- bis kirschrote Färbung auf. Durch kolorimetrischen Vergleich mit genau bekannten Mengen der Ester ist eine quantitative Ermittlung möglich. Die Färbung ist sehr beständig. Selbst nach 8 Tagen Stehen an der Luft zeigte sich kein Rückgang im Farbton.

Ergibt die Eisenchloridreaktion dagegen die Anwesenheit von Salicylsäure, so muss diese vorher entfernt werden. Dies geschieht, indem man den ätherischen Extrakt dreimal mit 4 cm^3 $^1/_{20}$ n Natronlauge durchschüttelt. Dadurch wird die Salicylsäure vollständig weggenommen, ohne dass die Ester angegriffen werden. Man wäscht noch dreimal mit 5 cm^3 destilliertem Wasser, dunstet den Aether ab und führt die Reaktion mit Millon'schem Reagens aus wie angegeben.

c) p-Chlorbenzoesäure. Zum Nachweis der p-Chlorbenzoesäure ist der Chlornachweis der zuverlässigste. Das Wasserdampfdestillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedunstet und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Im Sublimat wird dann das Chlor nach der organischen Elementaranalyse durch Erhitzen mit chlorfreiem Kalk nachgewiesen. Zur Sublimation haben wir die Vakuumsublimation angewendet, wobei wir die Temperatur des Glyzerinbades langsam von 70 auf 90° steigerten. Diese Reinigungsmethode ist deshalb notwendig, weil bei der Wasserdampfdestillation kleine Mengen Chlor, wohl herstammend vom Kochsalz der Käsemasse ins Destillat gehen.

Ueber die Bestimmungsversuche der einzelnen Frischerhaltungsmittel in den von uns hergestellten Schmelzkäsen berichtet die Zusammenstellung auf Seite 69.

Die Proben wurden mehrmals ausgeführt und stets ungefähr dieselben Mengen Konservierungsmittel gefunden. Es ergibt sich daraus, dass es nach den angegebenen Methoden gelingt, die aufgeführten Frischerhaltungsmittel bei den angegebenen Konzentrationen nachzuweisen. Es ergibt sich ferner, dass es nicht gelingt, die gesamte Menge der im Käseteig vorhandenen Konservierungsmittel zu erlangen.

Käseprobe	Angewendete Menge Schmelzkäse	Reaktion		Gefundene Menge Konservierungsmittel
	g			mg
1. (2/3 ‰)	20	Benzoesäure, kräftig rot		6
2. (1/3 ‰)	20	» » »		2,5
3. (ohne Zusatz)	40	» negativ		0
4. (2/3 ‰)	20	p-Oxybenzoesäure-Methylester,	kräftige Rotfärbung	3
5. (1/3 ‰)	20	»	deutliche »	1,5
3. (ohne Zusatz)	40	»	farblos	0
6. (2/3 ‰)	20	p-Oxybenzoesäure-Aethylester,	kräftige Rotfärbung	2,5
7. (1/3 ‰)	20	»	deutliche »	1
3. (ohne Zusatz)	40	»	farblos	0
8. (2/3 ‰)	20	p-Oxybenzoesäure-Propylester,	kräftige Rotfärbung	2
9. (1/3 ‰)	20	»	deutliche »	1
3. (ohne Zusatz)	40	»	farblos	0
10. (1/3 ‰)	20	Salicylsäure, kräftig violett		3,2
3. (ohne Zusatz)	40	» farblos		0
11. (1/4 ‰)	20	p-Chlorbenzoesäure		positiv
		Benzoesäure		negativ
3. (ohne Zusatz)	40	p-Chlorbenzoesäure		negativ

2. Vielfach werden die Konservierungsmittel nicht einzeln angewendet, sondern als Gemisch. Im Handel gibt es eine Reihe solcher Mischpräparate. Zudem kann sich jeder selbst eine Mischung herstellen. Von den im Handel erhältlichen Mischpräparaten sind zu erwähnen: Animal-Spezial, das ein Gemisch von Benzoesäure und Hexamethylentetramin darstellt, Animal-K (Benzoesäure und Ameisensäure), Abakterin (p-Chlorbenzoesäure und Benzoesäure), Nipakombin (sehr wahrscheinlich ein Gemisch von p-Oxybenzoesäureäthyl- und propylester, C. 1930 II. 2708), Hadenon (Benzoesäure, benzoesaures Natrium und Mikrobin) u. a. m.

Um die Nachweismöglichkeit der Frischerhaltungsmittel in solchen Gemischen festzustellen, haben wir 300 g Schmelzkäse hergestellt mit Zusatz von 100 mg Benzoesäure, 100 mg Salicylsäure, 100 mg p-Oxybenzoesäureestergemisch und 100 mg p-Chlorbenzoesäure. Die Arbeitsweise gestaltet sich wie folgt:

40—50 g Käsemasse werden der Wasserdampfdestillation unterworfen bis 900 cm³ Destillat vorhanden sind. Das Destillat wird in zwei Teile geteilt.

I. In 50 cm³ wird die Salicylsäure kolorimetrisch bestimmt und auf die gesamte Destillatmenge umgerechnet (gefunden 9 mg). Die übrigen 400 cm³ werden einmal mit 50, dreimal mit 30 cm³ Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt wird nun dreimal mit 4 cm³ $^1/_{20}$ normal Natronlauge ausgeschüttelt. Benzoesäure, Salicylsäure und p-Chlorbenzoesäure gehen in die wässerige Phase, während die p-Oxybenzoesäureester im Aether verbleiben. Es wird dreimal mit 5 cm³ destilliertem Wasser gewaschen und das Waschwasser zum alkalischen Auszug gefügt. Im äthe-

rischen Auszug wird der Aether abgedunstet und die Reaktion mit Millons-Reagens vorgenommenn (gefunden 2,5 mg). Der alkalische Auszug wird auf dem Wasserbad wie angegeben mit Permanganatlösung behandelt, die abgekühlte und wieder farblos gemachte Lösung einmal mit 30 und dreimal mit 20 cm^3 Aether ausgeschüttelt, dreimal mit 5 cm^3 destilliertem Wasser gewaschen, der Aether abgedunstet und die Probe auf Benzoesäure ausgeführt (gefunden 3 mg).

II. Die Probe auf p-Chlorbenzoesäure wird wie unter *c* angegeben ausgeführt. (Probe kräftig positiv.)

Es gelingt somit auf diese Weise bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Frischerhaltungsmittel die einzelnen Stoffe qualitativ nachzuweisen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass es mit den beschriebenen Untersuchungsmethoden gelingt einen Zusatz von $^1/_3{}^0/_{00}$ Salicylsäure, Benzoesäure, p-Oxybenzoesäureester sowie von $^1/_4{}^0/_{00}$ p-Chlorbenzoesäure zu Schmelzkäse qualitativ nachzuweisen.

2. Die Arbeitsmethode wird beschrieben, die gestattet, die angeführten Frischerhaltungsmittel bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit in Schmelzkäse in einer Konzentration von $^1/_3{}^0/_{00}$ noch deutlich einzeln nachzuweisen.

Kupferbestimmung in Wein.

Von Dr. TH. von FELLENBERG.

(Aus dem Laboratorium des eidgenössischen Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die 3. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches schreibt zur Bestimmung von Kupfer in Wein die elektrolytische Methode vor, sei es im Wein selbst oder in der Asche nach Aufschliessen mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

Die elektrolytische Bestimmung erfordert nun aber relativ viel Ausgangsmaterial. Unter Verwendung von 50 cm^3 Wein kommen bei dem erlaubten Grenzwert von 10 mg Kupfer im Liter nur 0,5 mg zur Wägung, was viel zu wenig für eine genaue Bestimmung ist; auch bei Verwendung von einigen 100 cm^3 ist die zur Bestimmung gelangende Menge noch sehr gering, abgesehen davon, dass man oft nicht über so viel Material verfügen wird. Ich habe daher ein jodometrisches Verfahren ausgearbeitet, welches mit sehr kleinen Mengen noch genaue Resultate liefert.