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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 57 (1966)

Heft: 1

Artikel: Über die chemische Behandlung von Citrusfrüchten unter besonderer Berücksichtigung der Verfahren zum Schutz gegen Verderb

Autor: Souci, S.W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983109

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: 28.01.2026

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

Über die chemische Behandlung von Citrusfrüchten unter besonderer Berücksichtigung der Verfahren zum Schutz gegen Verderb

Von *S. W. Souci*
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Durch die neuesten Diskussionen im Rahmen der EWG über die weitere Zulassung von Diphenyl und 2-Hydroxydiphenyl sowie dessen Natriumverbindung (SOPP) für Citrusfrüchte* ist die Problematik der chemischen Verfahren zum Schutz von Citrusfrüchten gegen Verderb erneut aktuell geworden. Daher sollen nachfolgend die Möglichkeiten der Verhinderung des Verderbs von Citrusfrüchten erörtert werden. Die beschriebenen Verfahren betreffen besonders die Verhältnisse in USA, da hierüber eigene Erfahrungen (2, 3) vorliegen; sie dürften jedoch großenteils auch für andere Produktionsländer gelten. Über die Ergebnisse einer Informationsreise nach Israel wird an anderer Stelle (72) berichtet.

Daß Citrusfrüchte, die über weitere Strecken transportiert werden müssen, vielfach mit Diphenyl behandelt werden, ist allgemein bekannt. Weniger bekannt aber ist, daß noch eine Reihe weiterer Substanzen angewandt wird, um diese besonders anfälligen Früchte vor Verderb zu schützen. Der Verderb kann einmal im mikrobiellen Befall durch Blauschimmel *(Penicillium italicum)*, Grünschimmel *(Penicillium digitatum)*, Stielendfäule *(Diplodia natalensis, Phomopsis citri)*, ferner durch Alternariafäule *(Alternaria citri)* sowie andere Verderbserreger bestehen, auf der anderen Seite in einer Schrumpfung, die die Früchte nicht nur unansehnlich macht, sondern die auch mit einem Verlust an ätherischen Ölen (Aroma) und an Vitamin C verbunden ist.

A. Vorerntebehandlung

Die chemische Behandlung beginnt schon vor der Ernte auf der Pflanzung, wo eine Reihe von Schädlingsbekämpfungsmitteln — vielfach gemeinsam angewandt — versprüht wird. Die Zahl und Art der hierfür zugelassenen und angewandten Pesticide ist in den verschiedenen Produktionsländern verschieden. In USA sind für den Citrusanbau und die Citrusverarbeitung derzeit die in Tabelle 1 aufgeführten Stoffe zugelassen**, von denen allerdings nur ein Teil tatsächlich angewandt werden dürfte. Mit den entsprechenden Rückstandsmengen muß bei Importen jedoch gerechnet werden.

* Die Auslauffrist wurde für die Mitgliedstaaten der EWG bis 31. XII. 1966 verlängert (1).

** Die Zulassungen einschließlich der festgelegten Toleranzen werden im Federal Register (4) fortlaufend veröffentlicht. Tabelle 1 ist nach den von der Food and Drug Administration (FDA) (5) und dem US Department of Agriculture (USDA) (6) herausgegebenen Schriften zusammengestellt.

Tabelle 1

Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel für die Citrusproduktion in USA[1]

Nr.	Substanz	Wissenschaftliche Bezeichnung	Höchstmenge[2] mg/kg
1	Äthylen	—	—
2	Äthylendibromid	—	10[3]
3	Aldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4,5,8-dimethylen-naphthalin	0,25
4	Allethrin	Chrysanthemum-monocarbonsäure-2-allyl-3-methyl-2-cyclopentenyl-1-on-ester	4[4]
5	Ammoniak	—	—
6	Aramit	2-(p-tert.-Butyl-phenoxy)-1-methyl-äthyl-2-chloräthylsulfit	0
	Azinphosmethyl	siehe Nr. 35	
7	Bleiarsenat	—	1[5]
8	Calciumarsenat	—	k. R.
9	Calciumcyanid	—	0
10	Captan	N-Trichlormethyl-mercapto-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid	100
	Carbaryl	siehe Nr. 70	
	Carbophenothion	siehe Nr. 82	
11	Chlorbenzilat	Äthyl-4,4′-dichlorbenzilat	5
12	Chlordan	1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindan	0,3
13	Cyanwasserstoff	—	k. R.
14	2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	5
15	Dalapon (Na-Salz)	Natrium-2,2-dichlorpropionat	5[6]

[1] Die Angaben gelten für die Vor- und Nacherntebehandlung von Orangen, Zitronen und Grapefruits.

[2] Die Zahlen geben die gesetzlich zulässigen Höchstmengen («Toleranzen») für Rückstände in oder auf den Erntegütern beim Inverkehrbringen an. — *Bedeutung:* Die Zahl 0 bedeutet, daß mit den besten analytischen Methoden kein Rückstand nachweisbar sein darf (üblicherweise $< 0{,}1$ mg/kg). — Der Ausdruck «k. R» (kein Rückstand) bedeutet, daß bei Anwendung der Stoffe überhaupt kein Rückstand verbleibt bzw. zulässig ist. — Ein Strich («—») bedeutet, daß der Stoff von einer Toleranzfestlegung befreit ist.

[3] Berechnet als Br.

[4] Nur für Orangen.

[5] Berechnet als Pb.

[6] Berechnet als 2,2-Dichlorpropionsäure. — Nur für Orangen und Grapefruits.

Nr.	Substanz	Wissenschaftliche Bezeichnung	Höchstmenge mg/kg
16	DDD, TDE	4,4′-Dichlor-diphenyl-dichloräthan	7
17	D-D-Mixtur, Vidden-D	Dichlorpropen/Dichlorpropan	k. R.
18	DDT	4,4′-Dichlor-diphenyl-trichloräthan	7
19	Delnav, Dioxathion	2,3-p-Dioxandithiol-S,S-bis-(0,0-diäthyl)-phosphordithionat	2,8
	Demeton	siehe Nr. 74	
	Derris	siehe Nr. 68	
20	Diammonium-äthylen-bis-(dithiocarbamat)	—	7[1]
21	Diazinon	0,0-Diäthyl-0-(2-isopropyl-4-methylpyrimidyl-6)-thionophosphat	0,75[2]
22	Dibrom, Naled	1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl-dimethylphosphat	k. R.
23	Dieldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4,5,8-dimethylen-naphthalin	0,25
24	Dinitro-o-cyclohexyl-phenol	—	1
	Dinoseb	siehe Nr. 28	
	Dioxathion	siehe Nr. 19	
25	Diphenyl	—	110
26	Diuron	3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	1
27	DN 111	Dinitro-o-cyclohexylphenol (Dicyclohexylaminsalz)	1
28	DNBP, Dinoseb	4,6-Dinitro-o-sek.-butylphenol	k. R.
29	EPN	0-Äthyl-0-p-nitrophenyl-thionobenzolphosphonat	3
30	Ethion	0,0,0′,0′-Tetraäthyl-S,S′-methylen-bisphosphordithionat	2
31	Ferbam	Eisen-dimethyl-dithiocarbamat	k. R.
32	Fluorverbindungen (einschl. Kryolith)	—	7[3]
	Folpet	siehe Nr. 62	
33	Fumazon, Nemagon	1,2-Dibrom-3-chlorpropan	5[4]
34	Gibberellinsäure (einschl. Na- und K-Salz)	—	k. R.[5]
35	Gusathion, Azinphosmethyl, Guthion	0,0-Dimethyl-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazinyl)-3-methylphosphordithionat	2
	Guthion	siehe Nr. 35	

[1] Berechnet als Zn-Salz.
[2] Nur für Orangen und Zitronen.
[3] Berechnet als F.
[4] Berechnet als Br.
[5] Nur für Zitronen.

Nr.	Substanz	Wissenschaftliche Bezeichnung	Höchstmenge mg/kg
36	Heptachlor	1(oder 3a),4,5,6,7,8-Heptachlor-3a,4,7, 7a-tetrahydro-4,7-methanoinden	k. R.
37	Hexachlorbenzol	—	5
	2-Hydroxydiphenyl	siehe Nr. 56	
38	Kalium-antimonyltartrat	—	3,5[1]
39	Kelthan	1,1-Bis-(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthanol	10
40	Kupferarsenat	—	k. R.[2]
41	Kupfermetaarsenit + Kupferacetat-Komplex	—	k. R.
42	Kupferverbindungen[3]	—	—
43	Lindan	γ-Hexachlor-cyclohexan	10
44	Malathion	0,0-Dimethyl-S-(1,2-dicarbäthoxyäthyl)-phosphordithionat	8
45	Maleinsäurehydrazid	1,2-Dihydropyridazin-3,6-dion	k. R.
46	Methylbromid	—	30[4]
47	Methylenchlorid	—	—
	Methylparathion	siehe Nr. 59	
	Mevinphos	siehe Nr. 63	
48	Monuron, Telvar	3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	1
49	Monuron TCA	Monuron-trichloracetat	k. R.
50	Nabam	Dinatrium-äthylen-bis-(dithiocarbamat)	7[5]
	Naled	siehe Nr. 22	
51	Natriumarsenit	—	k. R.
52	Natriumfluorosilicat	—	k. R.
	Nemagon	siehe Nr. 33	
53	Neotran	Bis-(p-chlorphenoxy)-methan	k. R.[6]
54	Nicotinhaltige Verbindungen	—	2[7]
55	Oberflächenaktive Substanzen	—	k. R.
56	Orthophenylphenol, 2-Hydroxydiphenyl	—	—[8]
57	Ovex	p-Chlorphenyl-p-chlorbenzolsulfonat	5
58	Parathion und/oder	0,0-Diäthyl-0-p-nitrophenyl-thiophosphat	1
59	Methylparathion	0,0-Dimethyl-0-p-nitrophenyl-thiophosphat	
60	PCP	Pentachlorphenol	k. R.
61	Petroleum	—	—

[1] Berechnet als Sb_2O_3.
[2] Nur für Grapefruits.
[3] Cu-oxid, Cu-Zn-chromat, Tetra-Cu-Ca-oxychlorid, bas. Cu-sulfat, Cu-oxychlorid-sulfat, Cu-oleat, Cu-linoleat, Cu-abietat, Cu-carbonat, Cu-Kalkmischung, bas. Cu-sulfat + -chlorid, bas. Cu-carbonat.
[4] Berechnet als Br.
[5] Berechnet als Zn-Salz.
[6] Nur für Orangen.
[7] Berechnet als Nicotin.
[8] Bis zu 0,8 % im Überzugsmittel.

Nr.	Substanz	Wissenschaftliche Bezeichnung	Höchstmenge mg/kg
62	Phaltan, Folpet	N-Trichlor-methylthiophthalimid	50
63	Phosdrin, Mevinphos	2-Carbmethoxy-1-methylvinyl-dimethyl-phosphat	0,25
64	Phosphamidon	2-Chlor-2-diäthylcarbaminyl-1-methyl-vinyl-dimethyl-phosphat	k. R.[1]
65	Piperonylbutoxid	3,4-Methylendioxy-6-propylbenzyl-butyl-diäthylen-glycoläther	8[1]
66	n-Propyl-isome	Di-n-propylmaleat-isosafrol-Kondensat	—
67	Pyrethrin	—	1[1]
68	Rotenon, Derris	—	—
69	Sabadilla	—	—
70	Sevin, Carbaryl	1-Naphthyl-n-methylcarbamat	10
71	Simazin	2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin	k. R.[2]
72	Sommeröl	—	k. R.
73	SOPP	Natrium-o-phenylphenolat	10
74	Systox, Demeton	β-Oxy-thioäthyläther-diäthyl-thiophosphat + β-Thio-thioäthyläther-diäthylphosphat	0,75
	TDE	siehe Nr. 16	
75	Tedion, Tetradifon	2,4,5,4′-Tetrachlordiphenylsulfon	2
76	Telon	Dichlorpropen	k. R.
	Telvar	siehe Nr. 48	
77	TEPP	Tetraäthylpyrophosphat	0
78	Terpentinöl	—	k. R.
	Tetradifon	siehe Nr. 75	
79	Thalliumsulfat	—	k. R.
80	Toxaphen	chloriertes Camphen (Chlorgehalt 67—69 %)	7
81	1,1,1-Trichloräthan	—	k. R.
82	Trithion, Carbophenothion	0,0-Diäthyl-S-p-chlorphenylthiomethyl-phosphordithionat	2
	Vidden-D	siehe Nr. 17	
83	Xylol	—	k. R.
84	Zineb	Zink-äthylen-bis-(dithiocarbamat)	7[3]

[1] Nur für Orangen.
[2] Nur für Orangen und Zitronen.
[3] Berechnet als Zn-Salz.

B. Nacherntebehandlung

Im Verpackungsbetrieb erfolgt dann eine sorgfältige Behandlung, deren technische Phasen, wie Sortierung nach der Größe, Auslese nach Farbe und Qualität, Verpackung und Lagerung hier nicht zu behandeln sind. An *chemischen Behandlungsverfahren* sind — abgesehen von der Färbung, die nicht Gegenstand dieser Abhandlung sein soll — zu unterscheiden die Wäsche, die Begasung, die Wachsbehandlung und die Haltbarmachung.

1. *Wäsche*

Die Wäsche der Früchte ist erforderlich, um anhaftende Erde, Schmutz und Ruß (z. B. von den Heizöfen auf den Feldern in Kalifornien) sowie Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln zu beseitigen und die Anfangsinfektion zu reduzieren. Ohne Wäsche wären die Früchte nicht verwendbar. Die als Zusätze zur Waschlauge verwendeten Stoffe sind verschiedener Natur; sie besitzen entweder nur eine reinigende Wirkung (Erniedrigung der Oberflächenspannung) oder auch antimikrobielle Eigenschaften. Am häufigsten angewandt werden Seife und Soda (1,25—1,75%ige Lösung), daneben auch Trikaliumphosphat, Borax (5—8%ige Lösung), Natriummetaborat («Metbor»; 5%ige Lösung) und/oder Borsäure* sowie Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit oder Chlorkalk. Bisweilen werden auch Alkoholsulfonate oder 2-Hydroxydiphenyl-Natrium (SOPP) zur Erhöhung der Haltbarkeit zugesetzt. Bezüglich sonstiger Zusätze, die vorgeschlagen wurden und möglicherweise angewandt werden, sei auf die Abhandlungen von *Rose* und Mitarbeitern (7) sowie von *Godfrey* und *Ryall* (8) verwiesen. Die genannten Substanzen werden wahlweise und zwar zum Teil gemeinsam, zum Teil in getrennten Arbeitsgängen nacheinander angewandt. Die Dauer der Behandlung, während der die Früchte in die Waschlauge getaucht werden, beträgt in der Regel 1—3 Min.; Temperatur bis 43 ° C. Nach der Wäsche wird die Waschlauge sogleich mit reinem Wasser wieder abgespült («Rinsing»), so daß die Waschzusätze kaum in die Frucht eindringen können. Experimentell ist für Borax und Soda erwiesen, daß ein Eindringen unter den gewählten Arbeitsbedingungen nicht erfolgt.

Für die Verwendung von *Borax zur Citruswäsche* wurde von der «Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung» der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) festgestellt, daß Borsäure in diesem Fall als «Technischer Hilfsstoff» geduldet werden kann, sofern der Borgehalt im Rahmen des natürlichen Borgehaltes der Citrusfrüchte bleibt (9). Nach dem deutschen Lebensmittelgesetz § 4b (3) dürften die zur Citruswäsche benützten Stoffe insgesamt zur Gruppe der «Technischen Hilfsstoffe» gehören, die keiner besonderen Zulassung bedürfen.

2. *Begasung*

Als Begasungsmittel werden Äthylen und Stickstofftrichlorid verwendet, beide in sehr starker Verdünnung.

Äthylen wird in der Citrusproduktion hauptsächlich zur Entwicklung der natürlichen Färbung («Degreening» = Zerstörung des Chlorophylls; dadurch

* In Ländern unter französischem Einfluß, z. B. Algerien, werden an Stelle von Borax (Natriumtetraborat) häufig *Natriumpentaborat* oder *organische Borverbindungen* verwendet, die leichter löslich, leichter abwaschbar und wirksamer sind. — In Israel werden heute Borate nur noch in geringem Ausmaß verwendet, da die borhaltigen Abwässer schon in Konzentrationen von 1 : 1 Million den Pflanzenwuchs schädigen.

Sichtbarwerden der Gelbfärbung) verwendet. Man begast Orangen und Grapefruits während der üblichen Lagerung 24—72 Stunden lang in einem Entgrünungsraum («Degreening» oder «Coloring Room»). Die Begasung erfolgt entweder intermittierend oder kontinuierlich unter genau festgelegten Bedingungen (Äthylen-Konzentration, Temperatur, Feuchtigkeit, Zwischenbelüftung usw.). Einzelheiten über die Äthylenbegasung sind einem Zirkular des US Department of Agriculture zu entnehmen (10). Ferner finden sich Angaben über den Einfluß der Lagerungsbedingungen auf die Qualität der Citrusfrüchte bei *Harvey* (11).

Stickstofftrichlorid — seit 1934 angewandt in Form des sog. «Decco-Prozesses» — wirkt besonders als mikrobicides Gas gegen Blau- und Grünschimmel sowie andere Verderbserreger (12—14). Man begast die in den Entgrünungsräumen lagernden Früchte 1—3mal wöchtentlich 3—6 Stunden lang mit NCl_3, das nach der Gleichung

$$NH_4Cl + 3\,Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 4\,HCl$$

aus Ammoniumchlorid und Chlor in wäßriger Lösung in der Kälte frisch bereitet wird. Die Konzentration liegt optimal bei 7 mg NCl_3 pro Kubikfuß, entsprechend ca. 250 mg/m³. Die Schwankungsbreite beträgt 5 bis 12 mg pro Kubikfuß. Höhere Konzentrationen verbieten sich wegen einer dadurch eintretenden Braunfärbung der Früchte (sog. «Burning»). Die Einhaltung der optimalen Konzentration wird colorimetrisch kontrolliert.

Das NCl_3 reagiert mit der Feuchtigkeit der Luft und der Früchte nach der Gleichung

$$NCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow NH_3 + 3\,HClO$$

unter Bildung von unterchloriger Säure, die im undissoziierten Zustand wirksam ist (freies Chlor wäre wegen der erheblichen Chlorzehrung der meisten Substanzen und Gegenstände nicht verwendbar; außerdem würde es auf die Früchte schädigend wirken).

Toxikologisch ist Stickstofftrichlorid, das früher auch unter der Bezeichnung «Agene» als Mehlbleichungsmittel verwendet wurde, zwar als solches gewiß nicht harmlos, jedoch ist nicht damit zu rechnen, daß die in die Fruchtschale eingedrungenen Anteile des Gases darin unzersetzt erhalten bleiben. Der Gehalt an anorganischem Chlor nimmt durch die Begasung etwa um 3 mg/kg zu. Da in der Fruchtschale Methionin, bzw. methioninhaltige Proteine, die mit NCl_3 unter Bildung des giftigen Methioninsulfoximins reagieren könnten, nicht oder nur in Spuren vorhanden sind (15), wird das Verfahren als unbedenklich angesehen (16).

3. Behandlung mit Überzugsmitteln

Die Behandlung mit Überzugsmitteln — hier kurz als «Wachsbehandlung» bezeichnet — dient nicht so sehr dem Zweck, den Glanz der Früchte zu erhöhen, als dazu, Gewichts- und Qualitätsverluste durch Eintrocknen (Schrumpfung) zu vermeiden und für Mikroorganismen den Eintritt zu erschweren. Mit dem

Eintrocknen ist ein Weich- oder Lederig-Werden der Früchte verbunden, welches diese unansehnlich macht; gleichzeitig treten auch Verluste an Vitamin C und an Aromastoffen ein. Als Beispiel für die Wirkung der Wachsbehandlung ist in Tabelle 2 ein repräsentativer Vergleichsversuch zwischen behandelten und unbehandelten Orangen wiedergegeben.

Tabelle 2

Verluste mit und ohne Wachsbehandlung bei Orangen unter normalen Lagerungsbedingungen (21 ° C; rel. Luftfeuchigkeit 68 %)

Zeit nach der Ernte	mit Wachsbehandlung	ohne Wachsbehandlung
	Feuchtigkeitsverlust	
1 Woche	2,5 %	4,0 %
2 Wochen	4,5 %	7,2 %
3 Wochen	6,0 %	10,5 %
	Vitamin C-Verlust	
2 Wochen	3 %	11 %
3 Wochen	4 %	13 %

Noch größer sind die Unterschiede bei Zitronen: Gewichtsverlust innerhalb von drei Wochen: 11 % bei Wachsbehandlung gegenüber 28 % ohne solche. Selbstverständlich wirken sich die Unterschiede am stärksten bei größerer Lagerdauer aus: bei ungewachsten Zitronen wird die Schrumpfung schon nach 2 Wochen äußerlich erkennbar; nach 4 Monaten sind die Früchte völlig geschrumpft.

Das Wesen des Prozesses besteht darin, daß die Feuchtigkeitsabgabe verringert wird; ferner wird durch den Überzug zugleich auch die Sauerstoffaufnahme und die CO_2-Abgabe beeinträchtigt und dadurch die Enzymaktivität gehemmt (Verlangsamung der Atmung und der Alterungsvorgänge). Das technische Problem der Wachsbehandlung liegt somit darin, den Gasaustausch an der Oberfläche zu verringern, ohne die Atmung und den aeroben Stoffwechsel der Frucht vollständig zu unterbinden. Würde letzteres geschehen, so würden anaerobe Abbauvorgänge einsetzen, die einen unangenehmen Geschmack und Geruch *(»Anaerobic off taste»)* zur Folge hätten und die Frucht bald ungenießbar machen würden. Es sind also für die Dicke der Wachsschicht (Anwendungsmenge) nach oben und unten Grenzen gesetzt: Wäre die Schichtdicke zu gering, so würde der angestrebte Zweck nicht erreicht werden, wäre sie zu groß, so würde die Sauerstoffaufnahme unterbunden und der erwähnte Qualitätsabfall wäre die Folge.

Wichtig ist die Art der *Aufbringung des Überzugs* auf die Früchte. Diese kann im Prinzip in dreierlei Weise erfolgen:

1. Besprühen mit geschmolzenem Wachs,
2. Besprühen mit einer Lösung des Überzugsmittels in organischen Flüssigkeiten,
3. Behandlung mit einer wäßrigen Emulsion wachsähnlicher Verbindungen.

Das Besprühen mit geschmolzenem Wachs dürfte heute nur noch in Ausnahmefällen gebräuchlich sein. Das Wachs wurde hierfür in Kammern vernebelt und sodann bei 99 ° C aufgebracht. — Besonders häufig wird die unter 2 genannte Behandlung angewandt. Hierbei werden die Früchte in besonders konstruierten Apparaturen («Wax Sealing Machines») besprüht, in denen sie sich — auf Rollen rotierend — kontinuierlich vorwärtsbewegen. Gleichzeitig wird ein warmer Luftstrom darübergeleitet, so daß das organische Lösungsmittel sich innerhalb weniger Sekunden verflüchtigt. Durch Veränderung der Düsenöffnung, der Rotations- und Durchlaufgeschwindigkeit sowie der Geschwindigkeit und Temperatur des Luftstroms und der Konzentration der Lösung kann man die aufgetragene Menge beliebig variieren und somit den besonderen Verhältnissen anpassen. Ein Eindringen des organischen Lösungsmittels ist unter den gegebenen Arbeitsverhältnissen praktisch ausgeschlossen. — Neben dem Versprühen von Lösungen haben sich auch die Verfahren bewährt, bei denen wäßrige Emulsionen angewandt werden, die auf die Früchte aufgetropft oder aufgesprüht werden.

Die *Menge der aufgetragenen Substanz** ist je nach Art, Jahreszeit und Anbaugebiet** verschieden; sie liegt zwischen 10 und 30 mg pro Frucht (gerechnet zu 200 g), entsprechend 50 und 150 mg/kg. Da durch die Wäsche der Früchte ein Teil der natürlichen Wachsschicht verlorengeht, dient das zugesetzte Wachs zugleich auch dem Ersatz dieser verlorengegangenen Anteile. Ohne Wachsbehandlung würde infolge der Wäsche die Schrumpfung sogar noch etwas rascher eintreten als bei ungewaschenen Früchten. Tabelle 3 gibt einen Vergleich der bei der Wachsbehandlung angewandten Mengen mit den natürlichen Verhältnissen.

Die aufgebrachte Schicht lagert sich auf der Fruchtoberfläche als dünner Film ab, ohne in die Frucht selbst einzudringen; ihre Dicke beträgt etwa 0,004 mm. Durch die meist schuppenförmige Struktur des Belages, die der der natürlichen Wachsschicht nicht unähnlich ist, bleibt ein genügender Gasaustausch gewährleistet. Das Verfahren dürfte seit etwa 1940 im Gebrauch sein. 1934 wurde es erstmalig von wissenschaftlicher Seite empfohlen (17).

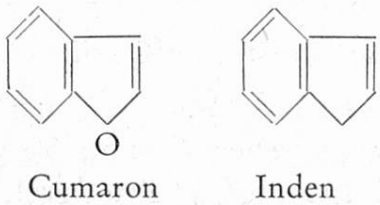
* Die Anwendungsmengen müssen zwischen 0,7 und 2,5 kg Wachs pro 1000 Fruchtkartons zu ca. 18 kg liegen. Selbstverständlich hat sich die Wachsmenge aber nicht nur nach dem Gewicht, sondern auch nach der Oberfläche zu richten; sie muß also bei kleineren Früchten größer sein als bei großen.

** In *Küstennähe* hoher, in *trockenen Gebieten* niederer natürlicher Wachsgehalt. — Die in Tabelle 3 angegebenen Zahlen stellen nicht die möglichen Extremwerte sondern nur Durchschnittswerte dar.

Tabelle 3 Natürliche und künstliche Wachsschicht von Orangen

	mg/Frucht	mg/kg
Natürliche Wachsschicht der reifen Früchte	18—26	90—130
Wachsverlust beim Waschen	~ 4	~ 20
Beim Lagern und Transport durch Biosynthese neu entstehendes Wachs*	~ 4	~ 20
Bei der Wachsbehandlung zugefügte Wachsmenge**	10—30	50—150
Gesamtmenge natürlich und zugefügt	28—56	140—280

Die *für die Wachsbehandlung dienenden Stoffe* sind je nach den in den verschiedenen Ländern geltenden gesetzlichen Bestimmungen, der Fruchtart und dem Behandlungszweck (Wachse für Lagerung oder Inverkehrbringen) verschieden. Häufig angewandt werden harzartige Polymerisate aus Cumaron und Inden, die — gelöst in einem benzinähnlichen Lösungsmittel mit einem Siedeintervall zwischen 100 und 150 ° C — den Früchten aufgesprüht werden. Ferner sind als



wichtigste Überzugsmittel für Citrusfrüchte zu nennen: natürliche Pflanzenharze, teilweise hydrogenierte Harze und andere Harzderivate, Schellack, Carnaubawachs und sonstige Pflanzenwachse, Walrat, halbfeste und feste Paraffine (in USA: «Petrolatum» und «Petroleum wax»), Pflanzenöle, Fettsäuren, Natriumoleat, Triäthanolamin sowie das neuerdings in Israel entwickelte Überzugsmittel TAG, das Polyäthylen und Morpholin in wäßriger Emulsion enthält (73). Bisweilen werden auch noch 2-Hydroxydiphenyl, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Natriumlaurylsulfat und andere Substanzen hinzugefügt.

Toxikologisch wird die Wachsbehandlung als unbedenklich angesehen. Die Toxicität von Cumaron-Inden-Harzen wurde schon in einer 1942 veröffentlichten Arbeit (19) untersucht. Es wurde damals bei einmaliger oraler Gabe an Mäuse eine LD_{50} von etwa 50 g/kg Körpergewicht gefunden***. Auch eine Untersuchung im

* Bei der Lagerung und beim Transport grün geernteter Zitronen können sogar bis zu 100 % der ursprünglich vorhandenen Wachsschicht durch Biosynthese hinzukommen.

** Nach neueren mit der Isotopen-Tracer Methode in USA durchgeführten Untersuchungen betragen die zugefügten Wachsmengen auf kleinen *Zitronen* etwa 100 mg/kg, auf *Orangen* etwa 50 mg/kg und auf *Grapefruits* etwa 20 mg/kg (18).

*** LD_{50} = einmalige Dosis, die den Tod von 50 % der Tiere verursacht.

Jahr 1958 ergab sehr hohe Werte von über 25 g/kg Körpergewicht für Cumaron-Inden-Harze vom Reinheitsgrad R-1 bei Ratten (20). Bei solchen massiven Dosen tritt die Schädigung aber schon allein dadurch ein, daß die unlöslichen Massen das Magen-Darmsystem blockieren und die Verdauung anderer Stoffe verhindern. Auch halbchronische Untersuchungen zeitigten günstige Ergebnisse (bis zu 5 Monate an Mäusen). — Wichtig ist, daß die verwendeten Polymerisate keine Restmengen von Monomeren enthalten, um die Möglichkeit allergischer Erkrankungen auszuschließen. Solche wurden bei *hellen* Harzen der Cumaron-Inden-Reihe, wie sie für Kaugummi und als Fruchtüberzüge ausschließlich verwendet werden, nicht beobachtet, wohl aber bei dunkleren Erzeugnissen, die in großem Ausmaß für technische Zwecke eingesetzt werden, und besonders auch bei der als Ausgangsmaterial dienenden Schwerölfraktion selbst. Durch Einhaltung entsprechender Reinheitsanforderungen muß diesen Erfordernissen Rechnung getragen werden. Die Bestimmung monomerer Anteile ist dabei erforderlich (21).

Bestimmte Toleranzen für die angewandten Wachsmengen wurden in USA neuerdings für Cumaron-Inden-Harze festgelegt. Hingegen wird für die anderen zulässigen Stoffe nur gefordert, daß die angewandten Mengen guter Herstellungspraxis entsprechen bzw. nicht in höheren Mengen als nötig angewandt werden. Die Festlegung bestimmter Toleranzen in diesen Fällen wird in USA als nicht sinnvoll angesehen, weil die Bestimmung der zugefügten Wachse neben den natürlichen Wachsen analytisch schwierig ist und auch die natürliche Wachsschicht und die nachträgliche biologische Wachssynthese der Citrusfrüchte starken Schwankungen unterliegen und es daher vorkommen kann, daß ungewachste Früchte einen höheren Wachsgehalt aufweisen als gewachste Früchte mit niederem Ausgangswachsgehalt. Außerdem verbietet sich ein Zuviel an Wachs ohnehin wegen der sonst eintretenden Beschränkung der Atmung mit ihren unerwünschten Folgen.

In der deutschen Bundesrepublik ist die Wachsbehandlung der Citrusfrüchte durch die Fruchtbehandlungs-VO (22) geregelt: es dürfen nicht mehr als 140 mg/kg Bienenwachs, Walrat, Carnaubawachs, Schellack, Cumaron-Inden-Harze, Alkalisalze der Ölsäure, auch in Vermischung untereinander, zugesetzt werden. In USA beträgt die zulässige Höchstmenge für Cumaron-Inden-Harze 200 mg/kg.

4. Schutz gegen Verderb durch Mikroorganismen

Nach obigen Ausführungen wird schon bei der Wäsche, Begasung und Wachsbehandlung ein gewisser Schutz gegen Mikroorganismen erreicht. Für eine wirksame Haltbarmachung, wie sie bei längeren Transportwegen unerläßlich ist, reichen diese Maßnahmen jedoch nicht aus.

Zur eigentlichen Haltbarmachung dient derzeit neben anderen Verfahren vor allem das Diphenyl. Die Anwendung des früher manchmal gebräuchlichen, im Hinblick auf den Geruch günstigeren Thioharnstoffs NH_2-CS-NH_2 wurde in den meisten Produktionsländern wohl allgemein eingestellt, nachdem die «Union Internationale contre le Cancer» (UICC) (23) und die «Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung» der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (24) diesen Stoff als bedenklich bezeichnet haben.

Das *Diphenyl* hat sich durch seine fungistatische bzw. fungicide Wirkung gegen verschiedene dominierende Verderbserreger bewährt und wird heute in zahlreichen Produktionsländern angewandt. Die mit der Anwendung dieses Stoffes zusammenhängenden Probleme wurden neuerdings in einer sehr gründlichen Abhandlung von *Rajzman* (25) behandelt, auf die besonders hingewiesen sei.

Der durch Diphenyl bedingte Schutz gegen Schimmelpilze ist zwar kein hundertprozentiger, jedoch steht eine für die Praxis entscheidende Haltbarkeitsverlängerung außer Frage. Die haltbarkeitsverlängernde Wirkung tritt am deutlichsten in Erscheinung, wenn die Verderbsquote an sich schon hoch ist, d. h. also, wenn ungünstige Bedingungen vorliegen. Tabelle 4 zeigt als Beispiel die Abhängigkeit der Haltbarkeit von dem Diphenylgehalt des Einwickelpapiers* auf Grund eines Vergleichsversuchs aus Israel (26), bei dem 100%ig infizierte Früchte verwendet wurden.

Tabelle 4

Verderb von Orangen bei Anwendung wechselnder Diphenylmengen

Temperatur: 17 ° C Diphenylgehalt im Einwickelpapier mg	Verderb nach	
	2 Wochen %	4 Wochen %
0 (Vergleich)	52,3	75
10	17,4	24,8
15	15,0	21,8
20	13,8	20,2
30	12,8	19,0
40	8,3	11,3
60	8,6	—

Die *Anwendung des Diphenyls* erfolgt heute wohl ausschließlich unter Ausnutzung des relativ hohen Dampfdruckes dieser Substanz** und zwar erfolgt der Übergang auf die Früchte über die Dampfphase nach Maßgabe der allmählichen Sublimation des Diphenyls während des Transports und der Lagerung***. Hierzu werden entweder in die Fruchtkartons diphenyl-imprägnierte Papierbogen ein-

* In Israel befinden sich in einem Einwickelpapier von 25×25 cm (625 cm²) etwa 30 mg Diphenyl. Einwickelpapiere mit weniger sind besonders bei längeren Transporten und höheren Temperaturen nicht genügend wirksam gegen *Penicillium digitatum* und *Diplodia natalensis*.

** Der Dampfdruck beträgt bei 0 ° C 0,0017 mm Hg, bei 15 ° C 0,0047 mm Hg, bei 25 ° C 0,0096 mm Hg; er entspricht bei 25 ° C bei Sättigung einer Konzentration von 0,08 mg Diphenyl in 1 l Luft.

*** Der in deutschsprachigen Ländern häufig anzutreffende Ausdruck *«Spritzen»* trifft für die Diphenylbehandlung nicht zu, da diese niemals durch Spritzen oder Besprühen der Früchte erfolgt.

gelegt oder die Früchte werden einzeln in Diphenylpapier eingewickelt. Der Diphenylgehalt der Papierbögen bzw. des Einwickelpapiers wird so bemessen, daß ein ausreichender Schutz gewährleistet ist und nicht mehr als unbedingt nötig angewandt wird. Das Diphenyl dringt während des Transportes in die natürliche bzw. künstliche Wachsschicht und über diese in die Fruchtschale ein und verbleibt vornehmlich gelöst in den ätherischen Ölen der Ölzellen in der Schale der Früchte. — Im Fruchtfleisch bzw. Fruchtsaft liegen die Konzentrationen im allgemeinen unter 1 mg/kg. Nach einer neuesten Publikation von *Rajzman* (27) lag der Gehalt des Fruchtfleisches an Diphenyl bei 1201 Proben von Orangen, Zitronen und Grapefruits aus Israel zwischen 0,01 und 0,91 mg/kg und zwar enthielten nur 8,90 % der gesamten Proben mehr als 0,5 mg/kg im Fruchtfleisch und nur 1,57 % mehr als 0,75 mg/kg.

An einer großen Anzahl von Citrusfrüchten des Handels, die mit Diphenyl behandelt waren, wurden vor 1959 in USA Rückstandsbestimmungen durchgeführt. Aus den zur Verfügung gestellten Ergebnissen haben wir folgende Werte statistisch errechnet. Die damals zugrundeliegende Toleranz betrug 110 mg/kg.

	Diphenyl	
	in den ganzen Früchten mg/kg	im Fruchtsaft mg/kg
Schwankungsbreite	10,7—57,5	0,16—0,66
Mittelwert	34,1	0,41

In Deutschland wurden Analysen von *Ihloff* und *Kalitzki* (28) im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung an der Chemischen und Lebensmitteluntersuchungsanstalt Hamburg durchgeführt. Sie ergaben, daß die Rückstandsmengen nach Inkrafttreten der Fruchtbehandlungs-VO (22), also nach Festsetzung der Toleranz 70 mg/kg, in der gleichen Größenordnung lagen wie vorher. Eine Reihe von in den Jahren 1959 bis 1965 in Deutschland gefundenen Werten ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Es ergab sich, daß in fast 90 % aller Fälle der Diphenylgehalt der Früchte unter 70 mg/kg, bezogen auf die Gesamtfrucht, lag.

Wohl die umfassendsten Untersuchungen, die jemals über die Diphenylrückstände in Citrusfrüchten durchgeführt wurden, stammen von *Rajzman* (27), die zusammen mit ihren Mitarbeitern insgesamt 2093 Proben aus Israel untersucht hat. Die Bestimmungen wurden nach einer von der Autorin (32, 33) selbst ausgearbeiteten Methode an Orangen, Zitronen und Grapefruits durchgeführt, welche genau den kommerziell üblichen Verhältnissen hinsichtlich Behandlung, Lagerung und Transport entsprachen. Die gefundenen Diphenylmengen schwanken zwischen 0,9 und 115,3 mg/kg, bezogen auf die Gesamtfrucht, und 28,77,

Tabelle 5 Diphenylgehalt von nach Deutschland importierten Citrusfrüchten

Institut	Jahr	Zahl der Proben				Prozentuale Verteilung der Diphenyl-geschützten Proben nach ihrem Diphenylgehalt*			
		gesamt	ohne Diphenyl	mit Diphenyl					
				quantitativ	nur qualitativ	< 30 mg/kg %	< 70 mg/kg %	< 100 mg/kg %	> 100 mg/kg %
Chemisches und Lebensmitteluntersuchungsamt Hamburg (28)	1959—1961	149**	0	149	—	59	95	97	3
Chemisches und Lebensmitteluntersuchungsamt Hamburg (28)	1959—1961	100	46	33	21	36	76	88	12
Chemisches und Lebensmitteluntersuchungsamt Hamburg (29)	1961—1965	132	83	31	18	29	68	87	13
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München (30)	1960/61	13**	0	13	—	46	92	92	8
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München (30)	1964/65	17**	0	17	—	29	88	100	0
Chemisches Laboratorium Dr. *Hermann* ULEX Nachf., Hamburg (31)	1965	20**	0	20	—	30	75	85	15
Gesamt:	1959—1965	431	129***	302		48	88	94	6

* Für die prozentuale Verteilung sind die in europäischen Ländern derzeit gültigen Toleranzen zugrundegelegt.
** Diese Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf Diphenyl-geschützte Früchte.
*** Von 232 Proben des Handels.

2,01, 0,10 bzw. 0,05 % der Proben enthielten Mengen über 30, 70, 100 bzw. 110 mg/kg. Selbstverständlich waren die Rückstandsmengen je nach Fruchtart und -varietät verschieden. So schwankten die untersten Werte zwischen 0,9 mg/kg (Grapefruits) und 4,4 mg/kg (Washington-Orangen), die Maxima zwischen 77,4 mg/kg (Grapefruits) und 115,3 mg/kg (Valencia-Orangen).

Aus den Untersuchungen in USA, Deutschland und Israel ist zu folgern, daß es für die Praxis außerordentlich schwierig ist, bestimmte Rückstandsmengen einzuhalten, weil die Applikation über die Dampfphase keine exakte Dosierung erlaubt, wie bei andern Zusatzstoffen, die direkt zugesetzt werden können. Selbst bei genau gleichem Ausgangsgehalt des diphenylimprägnierten Einwickelpapiers bzw. der Einlegebögen werden nicht vorauszusehende Faktoren wie Transportdauer, Transport- und Lagertemperatur und dgl. stets zu verschiedenen Restmengen beim Inverkehrbringen führen. Auch der Reifegrad und der Wachsgehalt der Schale sind von Einfluß: künstlich gewachste Früchte nehmen nach israelischen Erfahrungen wesentlich mehr Diphenyl auf als ungewachste Früchte.

Bei der *Festlegung von Toleranzen* sollten diese Umstände berücksichtigt und die nach der Verteilungskurve möglichen Schwankungen — da sie nicht zu toxikologischen Bedenken Anlaß geben — berücksichtigt werden, um einen ausreichenden Schutz gegen Verderb zu gewährleisten. Auch sollte versucht werden, anhand des umfangreichen Analysenmaterials zu einheitlichen Toleranzen in allen Ländern zu gelangen, da die Gesichtspunkte hierfür überall die gleichen sind. Außerdem müssen zuverlässige analytische Methoden vorliegen, um die Rückstandsmengen zu bestimmen. Bisher wurden etwa 30 Methoden zur Bestimmung des Diphenyls beschrieben, die jedoch z. T. zu verschiedenen Ergebnissen führen. Die Auswahl der Standardisierung der Methoden durch Ringtestversuche ist daher eine dringende Notwendigkeit für die Aufstellung und Überwachung der Einhaltung der Toleranzen.

Toxikologisch bestehen keine Bedenken gegen Diphenyl. Seine LD_{50} beträgt bei Ratten 2,5—5 g/kg Körpergewicht (34—36). Auch in langfristigen Versuchen wurden günstige Befunde und selbst in relativ hohen Versuchskonzentrationen niemals kumulative Wirkungen oder bösartige Tumoren erhalten (37—41).

Auch für die Entstehung allergischer Erkrankungen durch Diphenyl existieren keine Anhaltspunkte (42). Hingegen führen Citrusfrüchte selbst, insbesondere Orangen, gelegentlich zu Allergosen (43, 44), was durch Bestandteile des Citrusöls der Schale — insbesondere D-Limonen — sowie durch Orangensamenproteine, die im Orangensaft vorkommen können, bedingt ist. Nach Mitteilung des Bundesgesundheitsamtes (45) wurde ein allergisierender Effekt von Orangenpreßsaft aus nachweislich nicht mit Diphenyl behandelten Früchten nachgewiesen. Die Entstehung von Allergosen durch Diphenyl würde auch in Herstellungs- und Verarbeitungsbetrieben, in denen die Arbeiter ständig mit höheren Konzentrationen dieses Stoffs in Berührung kommen, bekannt geworden sein, was jedoch nicht der Fall war.

Eine Zusammenstellung aller toxikologischen Befunde bis 1956 wurde von den *Hazleton*-Laboratories (46) gegeben. Ferner ist in neuerer Zeit eine kritische Sichtung des gesamten toxikologischen Materials über Diphenyl von *van Stratum* (47) am Zentralinstitut für Ernährungsforschung T. N. O. in den Niederlanden vorgenommen worden. Hiernach werden als höchstzulässige Diphenylgabe für den Menschen (bei Anwendung des Sicherheitsfaktors 1 : 100) 20 mg pro

Person und Tag angesehen, während der europäische Verbraucher im Durchschnitt nur ca. 0,06 mg bzw. bei kontinuierlich hohem Verbrauch ca. 0,6 mg Diphenyl täglich aufnimmt. Nach Schätzung des «Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives» (48—50) können vom Menschen vorbehaltlos bis zu 0,05 mg/kg Körpergewicht (entsprechend 3,75 mg für den Erwachsenen*, unter Vorbehalt** bis zu 0,25 mg/kg Körpergewicht (entsprechend 18,75 mg für den Erwachsenen) pro Tag aufgenommen werden***. Auf Grund der toxikologischen Daten wurde Diphenyl auch von der «Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung» der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) als unbedenkliches Mittel für den Schutz der Citrusfrüchte anerkannt (9).

Als Höchstmengen für Diphenyl sind in den Niederlanden 30 mg/kg, in Frankreich, Belgien, Finnland und der Deutschen Bundesrepublik 70 mg/kg, in Großbritannien und Schweden 100 mg/kg, in USA und Kanada 110 mg/kg zugelassen. In Österreich und in der Schweiz ist die Diphenylbehandlung ohne Höchstgrenze erlaubt.

Da der fremdartige *Geruch des Diphenyls* seiner Anwendung im Wege steht****, wurden in neuester Zeit an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München Versuchsreihen durchgeführt, die sich mit der Wahrnehmbarkeit des Geruchs, seinem Verschwinden bei der Belüftung und den Zusammenhängen zwischen Diphenylgeruch und -gehalt der Früchte befaßten (30). Die analytischen Bestimmungen erfolgten nach *Souci* und *Maier-Haarländer* (51); für die organoleptischen Prüfungen wurden Testpersonen mit besonders ausgeprägtem Diphenyl-Wahrnehmungsvermögen ausgewählt. Es ergab sich, daß der Diphenylgeruch bei offener Lagerung innerhalb von 2—3 Tagen völlig oder fast völlig verschwindet; hingegen bleibt unter den gleichen Bedingungen ein analytisch bestimmbarer Mengenanteil an Diphenyl in den Früchten zurück. Eine Beziehung zwischen Diphenylgehalt und -geruch besteht nicht. Auffallend war, daß die Erkennbarkeit des Diphenyls von vielerlei Einflüssen — auch psychischen Faktoren — abhängig ist. So wurden diphenylfreie Früchte in 11,8 % (Orangen), bzw. 13,9 % (Zitronen), bzw. 22,5 % (Grapefruits) der Fälle auf Grund der sensorischen Analysen als diphenylhaltig und diphenylhaltige Früchte in 28 % (Orangen), bzw. 0 % (Zitronen), bzw. 21,5 % (Grapefruits) der Fälle als diphenylfrei bezeichnet. — Nach *Rajzman* (53—55) entweichen bei der Belüftung der Früchte analytisch erfaßbare Diphenylmengen, womit die Abnahme des Ge-

* Bei der Umrechnung auf das Gewicht des Erwachsenen wurde ein Durchschnittsgewicht von 75 kg zugrundegelegt.

** Die Angabe *«unter Vorbehalt»* («Conditional acceptance») bedeutet, daß unter bestimmten Umständen bis zu der angegebenen Grenze gegangen werden kann, vorausgesetzt, daß ein Expertengremium nach Prüfung des Falles die Zustimmung erteilt (52).

*** Der Schätzung der vorbehaltlos zulässigen Aufnahme liegt in diesem Fall der Sicherheitsfaktor 1 : 500 zugrunde.

**** Von Laien wird bisweilen aus dem Geruch auf eine toxische Wirkung geschlossen. Dieser Schluß ist jedoch nicht zutreffend, da Geruch und Geschmack eines Stoffes keine Rückschlüsse auf seine Toxicität bzw. das biologische Verhalten gestatten.

ruchs einhergeht. Offenbar wird der Diphenylgeruch diphenyl-geschützter Früchte nur durch oberflächlich adsorbierte Diphenylmengen bedingt, während das im Innern der Fruchtschale vorliegende Diphenyl nicht genügend rasch an die Oberfläche diffundiert, um die Geruchsschwelle zu überschreiten. Im Hinblick auf die in der Schale zurückbleibenden Diphenylmengen wird in der Deutschen Fruchtbehandlungs-VO (22) eine Deklaration der Diphenylbehandlung gefordert. In der neuesten Richtlinie der EWG (1) wird die Deklarationspflicht den Mitgliedstaaten anheimgestellt.

Neben Diphenyl hat auch dessen Orthohydroxyderivat, das *2-Hydroxydiphenyl* (= Orthophenylphenol, Dowicid 1) bzw. dessen Natriumverbindung 2-Hydroxydiphenyl-Natrium (= Natrium-o-phenylphenolat, SOPP, Dowicid A) eine gewisse Bedeutung erlangt. 2-Hydroxydiphenyl, das auch im tierischen Stoffwechsel aus Diphenyl entsteht, besitzt einen geringeren Dampfdruck als Diphenyl und auch einen schwächeren Geruch. Völlig geruchlos ist es jedoch nicht, ebensowenig wie SOPP, das durch Feuchtigkeits- und Kohlendioxidaufnahme aus der Luft Spuren von freiem 2-Hydroxydiphenyl bildet*. Die Wirkung des SOPP gegen Grünschimmel wurde erstmalig 1935 beschrieben und seine Anwendung patentiert (56). Es wird entweder für sich allein oder zusammen mit Hexamethylentetramin** angewandt (57—61), letzteres unter der Bezeichnung «Dow-Hex-Prozess». Beide Stoffe wirken in den Anwendungsdosen fungistatisch; sie treten bisweilen an die Stelle des Diphenyls, meist aber werden sie zusätzlich verwendet. Besonders bei Orangen hat sich der Dow-Hex-Prozeß bewährt. Durch Tauchen (2—3 Min.) in wäßrige Lösungen von 1,5—2 % SOPP, 0,8—1 % Hexamethylentetramin und 0,4 % NaOH (Badtemperatur 32 ° C) und nachheriges Spülen mit reinem Wasser läßt sich die durch Pilze hervorgerufene Infektion weitgehend verringern. Das Hexamethylentetramin vermindert dabei die durch das SOPP verursachten Schalenschädigungen. Nach australischen Untersuchungen (62) ist die Schalenschädigung hauptsächlich auf die Anwesenheit von freiem 2-Hydroxydiphenyl, das sich aus der Natriumverbindung bildet, zurückzuführen. Sie kann durch Einstellung der Alkalität der Lösung auf pH 11,7—12,0 mittels Natronlauge eingeschränkt werden. Verwendet man SOPP allein, so beträgt die Konzentration nur 1—1,2 %; höhere Anwendungsdosen verbieten sich wegen der sonst unvermeidlichen Schalenschädigungen, geringere Konzentrationen sind nicht genügend wirksam.

Abgesehen von der erwähnten Anwendung in Form einer Tauchbehandlung werden 2-Hydroxydiphenyl und SOPP auch als Mittel zur Imprägnierung von Einwickelpapier oder als Beigabe zu den wäßrigen Wachsemulsionen, die der Wachsbehandlung dienen, verwendet. Bei der Verwendung von mit 2-Hydroxydiphenyl bzw. SOPP imprägniertem Einwickelpapier beruht die Wirkung wie beim Diphenyl auf der Schaffung einer fungistatisch wirkenden Atmosphäre

* Mit SOPP imprägniertes Einwickelpapier ist hingegen nach israelischen Erfahrungen praktisch geruchlos.

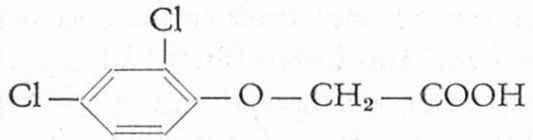
** Derzeit wird Hexamethylentetramin in Florida, Brasilien, Spanien, nicht aber in Kalifornien, Italien und Israel verwendet.

über den Früchten. 2-Hydroxydiphenyl bzw. SOPP vermochten jedoch trotz des geringeren Geruchs Diphenyl nicht zu verdrängen.

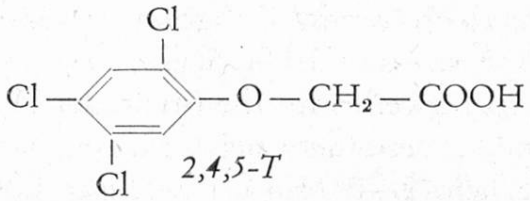
Toxikologisch erwiesen sich beide Stoffe als relativ harmlos (63, 64). Die LD_{50} von SOPP beträgt bei Ratten etwa 2,7—3 g/kg Körpergewicht. Bei den üblichen Anwendungsdosen sind Schädigungen nicht zu erwarten. Nach Schätzung des «Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives» 48—50 können vom Menschen vorbehaltlos bis zu 0,2 mg/kg Körpergewicht (entsprechend 15 mg für den Erwachsenen), unter Vorbehalt bis zu 1 mg/kg Körpergewicht (entsprechend 75 mg für den Erwachsenen) pro Tag aufgenommen werden.

Die in Citrusfrüchten höchstzulässige Menge beträgt in Deutschland auf Grund der Fruchtbehandlungs-VO (22) für 2-Hydroxydiphenyl und SOPP 10 mg/kg, letzteres berechnet als 2-Hydroxydiphenyl. In USA, Kanada, Belgien, Schweden und Finnland ist die höchstzulässige Menge ebenfalls 10 mg/kg, in England 70 mg/kg. — Für Hexamethylentetramin wurde eine Toleranz nicht festgelegt, da dieser Stoff rasch in Ammoniak und Formaldehyd zerfällt, der sich mit Proteinen weiter umsetzt.

Sonstige Zusätze zur Haltbarmachung sind *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure* («2,4-D») und *2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure* («2,4,5-T»), die bei der Wäsche, im Tauch- oder Sprühverfahren oder als Zusatz zur Wachs-Wasseremulsion ver-



2,4-D



2,4,5-T

wendet werden. Auch schon vor der Ernte finden diese beiden Stoffe gelegentlich Anwendung, um den Fruchtabfall zu vermindern und die Farbentwicklung zu beschleunigen. Durch 2,4,5-T läßt sich die Lagerfähigkeit bei hellgrünen Zitronen um 2—3 Wochen, bei dunkelgrünen um 4—5 Wochen erhöhen. Besonders die Stielenden der Citrusfrüchte bleiben bei solcher Behandlung länger fest und grün. 2,4,5-T hat sich allgemein als wirksamer erwiesen. Die Anwendungskonzentrationen betragen in wäßrigen Lösungen für letzteres 0,2 %, für 2,4-D 0,5 %; in Wachsemulsionen angewandt sind die Konzentrationen geringer.

Für 2,4-D wurde in USA die Toleranz 5 mg/kg festgelegt; in der Deutschen Bundesrepublik sind 2,4-D und 2,4,5-T nicht erlaubt.

Neben den genannten Substanzen wurde noch eine Reihe anderer Verbindungen versuchsweise zum Schutz von Citrusfrüchten erprobt, z. T. auch vorübergehend versuchsweise eingeführt. Besondere Erwartungen knüpften sich an das *Ammoniak,* das als Gas — ähnlich wie Diphenyl — fungistatisch wirkt. Obgleich die technischen Voraussetzungen der kontinuierlichen NH_3-Entwicklung aus bestimmten Ammoniumsalzen als gelöst angesehen werden können, konnte sich dieser Stoff aus Gründen der nicht ganz genügenden Wirkung nicht einführen.

Wenn auch nicht bestritten werden kann, daß ein Schutz von Citrusfrüchten gegen den Verderb bei längeren Transportwegen unerläßlich ist, so stellen doch die z. Zt. gebräuchlichen Verfahren mit der dominierenden Rolle des Diphenyls auch in den Augen der Fachleute keine Ideallösung dar. Zwar können toxikologisch

keine ernsten Bedenken gegen Diphenyl und 2-Hydroxydiphenyl erhoben werden, jedoch wird der fremdartige Geruch dem Absatz auch in Zukunft im Wege stehen bzw. zu Vorurteilen in den Reihen der Konsumenten führen. Aus diesem Grund hat es nicht an Versuchen gefehlt, nach *anderen Wegen zur Haltbarmachung* zu suchen. Nach vorliegenden Unterlagen (25, 65—67) wurden in USA bisher etwa 2500 Stoffe — hierunter auch Antibiotica und Citrusinhaltsstoffe — auf ihre Eignung zum Schutz von Citrusfrüchten gegen Verderb untersucht, wobei jedoch nur ganz wenig Substanzen in engere Wahl gezogen werden konnten. Die Mehrzahl der geprüften Stoffe erwies sich entweder als zu toxisch oder als zu wenig wirksam oder schied aus technischen Gründen aus. Die Bestrebungen, einen geeigneten Ersatz zu finden, werden auch heute noch in vielen Ländern fortgesetzt. In Deutschland werden derzeit an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie Arbeiten durchgeführt, um die Ursachen des Verderbs und die biochemischen Voraussetzungen seiner technischen Bekämpfung näher kennen zu lernen (68, 69). Es konnte bisher nachgewiesen werden, daß sowohl Diphenyl, als auch 2-Hydroxydiphenyl typische morphologische Veränderungen an einer Reihe von Citrusverderbern hervorrufen, z. B. Hemmung der Konidienbildung, Zunahme der Verzweigungsrate der Pilzhyphen, Bildung großer, teilweise reversibler Involutionsformen durch Änderung der Permeabilität der Zellwände u. a. Im Ausmaß dieser Wirkungen erwiesen sich Diphenyl und SOPP als verschieden. Speziell für letzteres konnte gezeigt werden, daß der aerobe wie auch der anaerobe Glucosestoffwechsel der Mikroorganismen inaktiviert wird und daß — vermutlich infolge von Zellwandschädigungen — die Ausscheidung von freien Cytoplasma-Aminosäuren gesteigert wird.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich aus der näheren Kenntnis der biochemischen Vorgänge beim Verderb Hinweise für geeignetere Schutzmaßnahmen ergeben, als sie heute noch üblich sind. Dabei sollte aber das Ziel nicht aus dem Auge verloren werden, den Verderb von vornherein schon durch geeignete technische Maßnahmen, wie z. B. die Schaffung optimaler Lagerungsbedingungen, Verringerung der Infektionsmöglichkeiten und Verbesserung der Transporteinrichtungen (Kühltransporte mit entsprechenden Ventilationseinrichtungen und dgl.) auf ein Minimum zu reduzieren und die chemischen Verfahren zum Schutz gegen Verderb nur insoweit einzusetzen, als die beschriebenen technischen Maßnahmen nicht ausreichen. In vielen modernen Produktionsländern zeichnet sich diese Entwicklung bereits ab; ein völliger Verzicht auf chemische Behandlungsverfahren dürfte aber noch kaum möglich sein, wenn man sich nicht wie früher auf Citrusimporte nur im Winter aus nahen Ländern beschränken will. Ob die Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen eine Änderung der Situation bringen wird, erscheint nach den derzeit vorliegenden Erfahrungen zumindest fraglich (70, 71).

Zusammenfassung

Schon zur *Vorerntebehandlung* von Citrusfrüchten werden viele Substanzen benützt, deren Art und Zahl in verschiedenen Ländern stark variiert. Im Verpackungsbetrieb erfolgt dann zunächst eine *Wäsche,* wofür oberflächenaktive Substanzen und häufig auch

antimikrobiell wirkende Stoffe verwendet werden. Zur nachfolgenden *Begasung* dienen Äthylen und Stickstofftrichlorid. Ersteres fördert die Entwicklung der natürlichen Färbung durch Zerstörung des Chlorophylls; Stickstofftrichlorid wirkt als mikrobicides Gas gegen Blau- und Grünschimmel. Die *Behandlung mit Überzugsmitteln* dient der Verhinderung von Feuchtigkeits- und Vitaminverlusten. Gleichzeitig erfolgt auch eine Hemmung der Enzymaktivität und der Atmungsvorgänge. Das technische Problem besteht in einer Reduktion des Gasaustausches, ohne den aeroben Stoffwechsel ganz zu unterbinden. Man behandelt meist mit Lösungen synthetischer Harze in organischen Flüssigkeiten oder mit wäßrigen Wachsemulsionen. Die Menge des Überzugsmittels beträgt 50—150 mg/kg; daneben sind noch 90—130 mg/kg natürliches Wachs auf den Früchten vorhanden. Angewandt werden hierfür u. a. Carnaubawachs und andere Pflanzenwachse, Paraffine, Pflanzenöle und synthetische Cumaron-Inden-Harze.

Zum eigentlichen *Schutz gegen Verderb* dient das Diphenyl, das gegen verschiedene Verderbserreger fungistatisch wirkt. Das Diphenyl sublimiert langsam und tritt aus der Dampfphase in die Wachsschicht und die Fruchtschale ein, wo es vornehmlich in den Ölzellen gelöst verbleibt. Bei der Festlegung von Toleranzen ist zu berücksichtigen, daß die Applikation über die Dampfphase keine genaue Dosierung ermöglicht, also eine gewisse technische Sicherheitsspanne einkalkuliert werden muß. Nach neueren Versuchen verschwindet der Diphenylgeruch bei offener Lagerung innerhalb von 2—3 Tagen, obgleich eine bestimmte Menge Diphenyl in den Früchten zurückbleibt. Eine Beziehung zwischen Diphenylgehalt und -geruch besteht nicht. Offenbar wird der Diphenylgeruch nur durch oberflächlich adsorbiertes Diphenyl hervorgerufen, während das im Innern der Fruchtschale vorliegende Diphenyl nicht genügend rasch an die Oberfläche diffundiert, um die Geruchsschwelle zu überschreiten. — Neben Diphenyl besitzen auch das 2-Hydroxydiphenyl (Orthophenylphenol) und dessen Natriumverbindung (SOPP) eine gewisse Bedeutung zur Bekämpfung von Citrusverderbern. Bisweilen wird gleichzeitig noch Hexamethylentetramin zugefügt, um die durch SOPP verursachten Schalenschädigungen zu verringern. — Weitere Stoffe zur Haltbarmachung sind 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure; auch gasförmiges Ammoniak wirkt fungistatisch, wenn auch seine Wirkungsintensität der des Diphenyls nachsteht. Da der fremdartige Geruch des Diphenyls dem Konsum im Wege steht, wurden bisher schon etwa 2500 Stoffe geprüft, um einen besseren Schutz zu ermöglichen. Nach derzeit im Gang befindlichen Untersuchungen bedingen Diphenyl und SOPP charakteristische morphologische Veränderungen sowie Membranschädigungen an Citrusverderbserregern und greifen in verschiedene Stufen des aeroben und anaeroben Kohlenhydratstoffwechsels ein.

Résumé

Dans ce travail les divers agents chimiques et les traitements utilisés pour assurer la conservation des agrumes sont passé en revue. Il s'agit, d'une part, d'enduits appliqués sous forme de solutions de résines synthétiques ou, d'autre part, d'émulsions aqueuses de cires végétales sur l'écorce des fruits.

Le procédé de protection le plus répandu est toutefois l'emploi de papier d'emballage imprégné de diphényle. L'innocuité du diphényle est incontestable mais son odeur désagréable en rend l'emploi délicat. Toutefois 2500 autres substances examinées jusqu'à ce jour n'ont pas permis de remplacer le diphényle.

Summary

Review of the various chemicals and processes used for the preservation of citrus fruits.

The procedure mostly used is the wrapping of citrus fruits in paper impregnated with diphenyl. Diphenyl is recognized as innocuous but its disagreable smell makes its use somewhat delicate. However, diphenyl is still used, although 2500 other substances have been examined to date in order to replace it.

Literatur

1. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 3263/65 vom 28. XII. 1965.
2. *Souci S. W.:* Lebensmittelforschung und Fremdstoffprobleme in USA. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München 1959.
3. *Souci S. W.:* Die Behandlung von Zitrusfrüchten mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in USA. In: World Fruit Trade; Internationales Jahrbuch des Früchtegroßhandels. S. 52—103. Düsseldorf: Koch & Wolf 1959.
4. Federal Register. Hrsg. v. d. Office of the Federal Register, National Archives and Records Service, General Services Administration. Washington, D. C., bis 1966.
5. Summary of tolerances and exemptions for residues of pesticide chemicals. Food and Drug Administration, US Department of Health, Education and Welfare. Fortlaufende Ergänzungslieferungen bis 1966.
6. USDA Summary of registered agricultural pesticide chemical uses. Pesticides Regulation Division, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture. Fortlaufende Ergänzungslieferungen bis 1966.
7. *Rose D. H., Cook H. T.* und *Redit W. H.:* Harvesting, handling and transportation of citrus fruits. US Department of Agriculture. Bibl. Bulletin Nr. 13. Washington, D. C., 1951.
8. *Godfrey G. H.* und *Ryall A. L.:* The control of transit and storage decays in Texas lemons. Bulletin Nr. 701 der Texas Agricultural Experiment Station. Texas 1948.
9. Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch. **124**, 120 (1964).
10. *Winston J. R.:* The coloring or degreening of mature citrus fruits with ethylene. Circular Nr. 961 des US Department of Agriculture. Washington, D. C., 1955.
11. *Harvey E. M.:* Changes in lemons during storage as affected by air circulation and ventilation. Technical Bulletin Nr. 908 des US Department of Agriculture. Washington, D. C., 1946.
12. *Littauer F.:* Palestine J. of Botany, Rehovot Series **6**, 205 (1947).
13. *Ryall A. L.* und *Godfrey G. H.:* Phytopathology **38**, 1014 (1948).
14. *Klotz L. J.:* Hilgardia **10**, 27 (1936).
15. *Townsley P. M., Joslyn M. A.* und *Smit C. J. B.:* Food Res. **18**, 522 (1953).
16. *Badinand A.* (Fakultät für Medizin und Pharmazie in Lyon): Gutachten über die Toxicität von Stickstofftrichlorid vom 30. V. 1951.
17. *Winston J. R.:* Industr. Engin. Chem. **26**, 762 (1934).
18. *Whitmore R. A.* und *Kalmar A. F.* (Riverside, Calif.): Resin residue studies. Bericht vom 20. III. 1959.
19. *Spiridonoff S. V.:* Federat. Proc. **1**, 168 (1942).
20. *Haag E. C.*, jr. und *Williams W. H.:* Untersuchungsbericht über Herstellung, Analyse und Toxicität von Cumaron-Inden-Harzen vom 24. II. 1958.

21. *Groebel W.:* Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. **129**, 292 (1966).
22. Verordnung über den Zusatz fremder Stoffe bei der Behandlung von Früchten und Fruchterzeugnissen vom 19. XII. 1959. BGBl. I, S. 751; ref. in Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. (Ges. u. VO) **112**, 46 (1960).
23. Unio Internationalis contra Cancrum Acta **13**, 192 (1957).
24. Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG): Mitteilung II vom 27. VII. 1956.
25. *Rajzman A.:* Les résidus de biphényle dans les agrumes. Residue Reviews **8**, 1—73 (1965).
26. *Lattar S. F.* (Agricultural Research Station, Hebrew University, Rehovot/Israel): Persönliche Mitteilung 1959.
27. *Rajzman A.:* Biphenyl residues found in citrus fruit in Israel during the citrus seasons 1958/59 to 1964/65. The Volcani Institute of Agricultural Research. Div. of Scientific Publications No. 105. Rehovot/Israel 1966.
28. *Ihloff M. L.* und *Kalitzki M.:* diese Mitt. **52**, 321 (1961).
29. *Werner H.* (Chemisches und Lebensmitteluntersuchungsamt Hamburg): Persönliche Mitteilung 1965.
30. *Souci S. W.* und *Maier-Haarländer G.* unter Mitwirkung von *R. Kohn:* Über die Verflüchtigung von Diphenyl aus diphenyl-geschützten Citrusfrüchten bei Belüftung. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München. s'Gravenhage (Niederlande) 1966.
31. *Mierendorff H. J.* (Chemisches Laboratorium Dr. Hermann ULEX, Hamburg): Persönlicher Bericht, Sept. 1965.
32. *Rajzman A.:* Analyst **85**, 116 (1960).
33. *Rajzman A.:* Analyst **88**, 117 (1963).
34. *Deichmann W. B., Kitzmiller K. V., Dierker M.* und *Witherup S.:* J. industr. Hyg. Toxicol. **29**, 1 (1947).
35. *Mc Even M.:* Organic coolant databook. Monsanto Chemical Comp. St. Louis, Techn. Publ. No. AT-1-July, 1958.
36. *Pecchiai L.* und *Saffiotti:* Med. Lavoro **48**, 247 (1957).
37. *Booth A. N., Ambrose A. M., De Eds F.:* Federat. Proc. **15**, Nr. 1, 1956.
38. *Ambrose A. M., Booth A. N., De Eds F.* und *Cox A. J.*, jr.: Food Res. **25**, 328 (1960).
39. *Newell G. W.:* A toxicological study of diphenyl in citrus wraps. Stanford Research Inst. (Calif.); final report 1953.
40. *Hazleton L. W., Kundzins W., Howard J. W* und *Johnston C. D.:* Studies on biphenyl in the dog. In: XXth International Physiological Congress, Brüssel, 29. VII.—4. VIII. 1956. Abstr. of commun., S. 412.
41. *Selle W. A.:* Progress reports on the effects of topical application of diphenyl vom 6. XI. 1952, 23. VII. 1953 und 23. II. 1954.
42. *Bär F.* und *Griepentrog F.:* Med. u. Ernährung **1**, 99 (1960).
43. *Schwartz L.:* Arch. Dermat. and Syph. **37**, 631 (1938).
44. *Beerman H., Fondé G. H.* und *Callaway J. L.:* Arch. Dermat. and Syph. **38**, 225 (1938).
45. *Bundesgesundheitsamt:* Überempfindlichkeit gegenüber Citrusfrüchten. BGesundhBl. **2**, 32 (1959).
46. *Hazleton L. W.:* Report of investigations on biphenyl. Teil C, D und G. Hazleton Laboratories, Falls Church (Va.) 1956.
47. *Van Stratum P. G. C.:* The toxicity of the citrus fungistat diphenyl. Deutsche Fassung: Die Toxicität von Diphenyl, einem fungistatischem Schutzmittel für Citrusfrüchte.

Zentralinstitut für Ernährungsforschung T. N. O. Zeist, Niederlande. Rep. Nr. R 1838, 1964.
48. 6. Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO Nutrition Meetings Report Series No. 31. Rom 1962.
49. 8. Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO Nutrition Meetings Report Series No. 38. Rom 1965.
50. FAO/WHO: Specifications for identity and purity and toxicological evaluation of some antimicrobials and antioxidants. FAO Nutrition Meetings Report Series No. 38 A, Genf 1965.
51. *Souci S. W.* und *G. Maier-Haarländer:* Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. **119**, 217 (1963).
52. 7. Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO Nutrition Meetings Report Series No. 35. Rom 1964.
53. *Rajzman A.:* Ann. Nutrit. et Aliment. **15**, 239 (1961).
54. *Rajzman A.:* Israel J. agric. Res. **11**, 125 (1961).
55. *Rajzman A.:* The odor of oranges protected by biphenyl-impregnated wraps and stored in wooden boxes. Prelim. Report No. 495, Project No. 4/6212. Dept. of Food Storage and Technology, Div. of Fruit and Vegetable Storage, Rehovot, Israel 1965.
56. *Sharma J. N.:* South African Patent 1255/35 (1935).
57. *Hopkins E. F.* und *Loucks K. W.:* Citrus Magazine, Sci. Sect. **13**, Nr. 12, S. 22 (1951).
58. *Hopkins E. F.* und *Loucks K. W.:* Citrus Industry, Okt. 1953.
59. *Hopkins E. F.* und *Loucks K. W.:* Citrus Magazine, Sci. Sect. **17**, Nr. 8, S. 9, 33 (1955).
60. *Hopkins E. F.* und *Loucks K. W:* Citrus Magazine, Sci. Sect. **19**, Juni 1957.
61. *Wolf P. A.:* Sodium orthophenylphenate (Dowicide A) combats microbiological losses of fruits and vegetables; hrsg. v. The Dow Chemical Comp., Midland (Mich.) 1956.
62. *Long J. K.* und *Roberts E. A.:* Austral. J. agric. Res. **9**, 609 (1958).
63. *Hodge H. C., Maynard E. A., Blanchet H. J.*, jr., *Spencer H. J.* und *Rowe V. K.:* J. Pharmacol. exp. Therap. **104**, 202 (1952).
64. *Macintosh F. C.:* Analyst **70**, 334 (1945).
65. *Winston J. R., Meckstroth G. A., Roberts G. L.* und *Cubbedge R. H.:* Fungicidal screening tests for the control of decay in Florida oranges. Bureau of Plant Industry, Soils, and Agricultural Engineering, Agricultural Research Administration des US Dept. of Agriculture. H. T. & S. Office Report No. 201, Beltsville, Maryland 1949; No. 253, Orlando, Florida 1951; No. 292, Orlando, Florida 1953.
66. *Meckstroth G. A., Winston J. R. und Melvin C. F.:* Fungicidal screening tests for the control of decay in Florida oranges. Market Quality Research Division, Agricultural Marketing Service. AMS — 352. Washington, D. C., 1959.
67. *Gunther F. A.:* Persönl. Mitteilung über einschlägige Untersuchungen von *Klotz L. J.* und *Eckert J. W.* an der Citrus Experiment Station in Riverside, Calif. (USA) 1965.
68. *Souci S. W.* und *Rehm H.-J.:* Investigations about the antimicrobial action of biphenyl and derivatives of biphenyl on citrus spoilage microorganisms. Arbeitsbericht vom 21. VI. 1965.
69. *Wallnöfer P.* und *Rehm H.-J.:* Zbl. Bakt. II (im Druck).
70. *Beraha L., Ramsey G. B., Smith M. A.* und *Wright W. R.:* Phytopathology **49**, 91 (1959).
71. *Beraha L.:* Phytopathology **54**, 755 (1964).
72. *Souci S. W.:* Ernährungswirtsch. **13**, H. 7 (1966).
73. Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. (Ges. u. VO) **125/126**, 50 (1964/1965).