Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 63 (1972)

Heft: 4

Artikel: Ein empfindlicher Gärtest zur Entdeckung kleiner Mengen

Konservierungsmittel in Fruchtsäften

Autor: Pilnik, W. / Piek-Faddegon, Marijke DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982801

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: 21.10.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 28.— per Jahrgang (Ausland Fr. 33.—) Suisse fr. 28.— par année (étranger fr. 33.—) Preis einzelner Hefte Fr. 7.50 (Ausland Fr. 9.—) Prix des fascicules fr. 7.50 (étranger fr. 9.—)

Band - Vol. 63

1972

Heft - Fasc. 4

Ein empfindlicher Gärtest zur Entdeckung kleiner Mengen Konservierungsmittel in Fruchtsäften

W. Pilnik und Marijke Piek-Faddegon

Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule,
Wageningen, Niederlande

Die internationalen Bestrebungen Fruchtsäfte zu standardisieren haben auch das Bedürfnis erweckt, die Abwesenheit von Konservierungsmitteln, bzw. die Anwesenheit auch kleiner Mengen, nachweisen zu können. Dieses Problem wurde auch bisher schon zu Recht mittels eines Gärtestes angepackt, da chemische Methoden ja die Kenntnis der vermuteten Konservierungsmittel voraussetzen würde. Der Gärtest der Analysenkommission der Internationalen Fruchtsaft-Union (1) beruht auf der Gasbildung in Einhornröhrchen bei 25 ° C, 20 Stunden nach Animpfung mit speziell vorgezüchteter Hefe. Die zur chemischen Konservierung nötigen Mengen der gebräuchlichen Konservierungsmittel, welche über 300 ppm liegen, werden mit diesem Test eindeutig erfaßt. Will man aber auch Mengen zwischen 10 und 100 ppm erfassen, so ist der Test nach unserer Erfahrung nicht empfindlich genug. Dies gilt auch für den ihm zu Grunde liegenden Kluyver Gärtest (2). Solche kleine Mengen können Rückstände ursprünglich konservierter Säfte sein (Entschwefelung), aus der (Mit-) Verarbeitung konservierter Konzentrate stammen oder durch Kontamination mit Reinigungsmitteln in einen Saft gelangen. Solche Möglichkeiten wollen aber Ueberwachungsinstanzen und Konsumenten heutzutage ausschließen.

In anderem Zusammenhang haben wir in unserem Institut einen deutlichen Synergismus von der abtötenden Wirkung von Hitze und Konserviermittel auf Hefen festgestellt (3). Der Gedanke lag daher nahe, den Gärtest unter marginalen Bedingungen durchzuführen, wobei auch kleine Mengen Konserviermittel die Aktivität der Hefen stark beeinflussen. Vorversuche wurden in Einhornröhrchen mit Bäckerhefe unternommen. Frische Bäckerhefe ist nach unseren Erfahrungen immer etwa gleich aktiv und gestattet die doch etwas umständliche Vorpropagierung wegzulassen (4). Die Resultate der Vorversuche mit weißem Traubensaft bekannter Vorgeschichte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Gärtest mit Traubensaft in Einhornröhrchen unter verschiedenen Bedingungen

- + Mindestens 3/4 Vol Gasbildung
- Keine oder wenig Gasbildung

Temperatur		ppm	Na-Benzoat		
	рН	0	10	20	
20	2.2				
30	3,2				
40	3,2	+			
45	3,2	+	+y=;	±	
45	3,0	+	_	- I	
45	2,8	_			
50	3,2				

Es geht daraus hervor, daß pH 3,0 und 45 °C geeignete Bedingungen sind, welche aber innert enger Grenzen eingehalten werden müssen. Dies führte uns zur folgenden

Arbeitsweise

Apparatur:

- Thermostatisches Wasserbad 45 ° C ± 0,2 ° C
- pH Meter
- Kulturröhrchen 15 mm ϕ , 150 mm lang
- Glühröhrchen, dünnwandig, 7 mm ϕ , 80 mm lang
- Frische Bäckerhefe, 2,5 g in 25 ml Wasser aufgeschlemmt
- 2 n HCl und 2 n NaOH

Die Fruchtsäfte werden in 50 ml Portionen (Meßzylinder) geteilt. Durch Zupipettieren von 0,1 bis 0,5 ml 0,5 % Konserviermittellösung werden Konzentrationen von 10 bis 50 ppm erreicht. Dann wird am pH Meter auf $3\pm0,05$ eingestellt. Je 50 ml Saft werden nun mit 0,5 ml Hefesuspension angeimpft und auf 3 Kulturröhrchen verteilt, in welchen sich je ein Glühröhrchen mit Oeffnung

nach unten befindet. Durch Umschwenken wird dafür gesorgt, daß auch das Glühröhrchen voll läuft. Stark trübe Säfte müssen erst zentrifugiert oder grob (Watte) filtriert werden. Die Kulturröhrchen werden auf einem Halter ins Wasserbad gestellt. Sie brauchen nicht verschlossen zu werden. Gasbildung ist in den Glühröhrchen gut zu sehen und kann auf ½ ihres Volumens geschätzt werden. Die Proben werden am folgenden Tag etwa zur Zeit der Animpfung beurteilt. Wenn alle 3 oder 2 der Parallelproben übereinstimmen, ist im Folgenden nur eine Zahl angegeben.

Resultate mit Trauben- und Ananassaft

Diese sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als Traubensaft wurde ein weißer Saft mit bekannter Vorgeschichte gewählt; der Ananassaft war ein eingedostes Produkt einer bekannten US-Firma. Man sieht, daß 10 ppm Natrium-Benzoat, 10—20 ppm Natrium-Salicylat und SO₂ sowie 30 ppm Kalium-Sorbat zuverlässig erfaßbar sind.

Resultate mit Apfelsaft

Bei den Versuchen mit selbst hergestelltem Apfelsaft verschiedener Sorten seigte sich sofort, daß diese Säfte bei pH 3 und 45 °C eine viel langsamere

Tabelle 2

Gasvolumen nach 24 Stunden in Traubensaft und Ananassaft bei pH 3 und 45°C und verschiedenen Zusätzen von Konservierungsmitteln
— Keine Gasbildung

Konserviermittel	0	10	20	30	50 ppm
Traubensaft:					
Na-Benzoat	7/8	1/2	$1/_2$	1/8	1/8
Na-Benzoat	7/8	1/2	1/2	1/2 1/8 1/4	1/8
Na-Benzoat		7/8 1/2 3/4	$1/_2$	1/2	1/4
Na-Salicylat	$> 7/_{8}$	3/4	<u> </u>		1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -
K-Sorbat	$> 7/_{8}$	7/8	7/8	1/2 3/4 7/8	1/4
SO_2	> 7/8	7/8	$1/_{8}$ $1/_{2}$ $1/_{4}$	_	-
Ananassaft:					
Na-Benzoat	$> 7/_{8}$	$1/_2$	1/4	1/4	1/4
Na-Benzoat	7/8	1/2	1/4	1/8	1/8
Na-Salicylat	7/8	2/3 1/3 1/4		- Legal?	- 1 <u>-1</u> 1
K-Sorbat	$> 7/_{8}$	7/8	7/8	1/2	$1/_2$
SO ₂	7/8	1/4		- <u> 2</u>	17 44

Gärung aufweisen als Trauben- und Ananassaft, indem nach 24 h die Glühröhrchen höchstens zur Hälfte mit Gas gefüllt waren. Da auch in der Industrie zum Vergären von Apfelsaft oft Gärsalze zugefügt werden, probierten wir Zusätze von Pepton, Hefeextrakt, Malzextrakt, eine Kombination dieser Zusätze mit Ammonphosphat, sowie Ammonphosphat allein. Es gelang aber nicht, eine schnellere Gasbildung zu erhalten. Erst die Anpassung des Zuckergehaltes durch Zusatz von Saccharose oder Glucose an den höheren Extraktgehalt von Traubenund Ananassaft ergab — ohne andere Zusätze — die bei diesen Säften gefundene schnelle Gärung. Da die Hefen Glucose vor Fructose vergären, ist es gut möglich, daß nicht der Extraktgehalt, sondern die Glucosekonzentration, die in Apfelsaft kleiner ist, die Anfangsgeschwindigkeit der Gärung bestimmt. Aus den vielen Resultaten gibt Tabelle 3 einen Auszug. Nach dem Zusatz von Glucose ist der Gärtest wiederum auf 10—20 ppm der zugefügten Konservierungsmittel positiv.

Tabelle 3

Gasvolumen nach 24 Stunden in Apfelsaft bei pH 3 und 45 ° C mit Zusätzen von Glucose und Konservierungsmitteln

Analasta and Zanitas	ppm Konserviermittel						
Apelsorte und Zusätze	0	10	20	30	50		
Golden Delicious Golden Delicious + Glucose Granny Smith Granny Smith + Glucose Jonathan Jonathan + Glucose Gold Reinetten Gemisch + Glucose Gemisch + Glucose + Na-Benzoat Gemisch + Glucose + Na-Salicylat Gemisch + Glucose + K-Sorbat Gemisch + Glucose + K-Sorbat H1 H1 + Glucose H2 H2 + Glucose H3 H3 + Glucose H3 H3 + Glucose H4 H4 + Glucose	$ \begin{array}{c} 1/2 \\ 2/3 \\ 1/2 \\ 7/8 \\ 1/2 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 7/8 \\ 1/2 \\ 7/8 \\ 1/2 $	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{8}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{3}$	$\frac{1/_{8}}{-\frac{1/_{2}}{<1/_{8}}}$	< 1/ ₈ - 1/ ₈ -	< 1/		

H1—H4 sind Flaschensäfte deutscher und niederländischer Firmen. Die Zunahme der Gärgeschwindigkeit bei H1, H2, H3 und H3' durch Zufügung von Glucose entspricht den mit den selbst hergestellten Säften gemachten Erfahrungen und läßt den Schluß zu, daß kein Konservierungsmittel anwesend ist. Im Produkt H4 kann man hingegen annehmen, daß dies der Fall ist.

Resultate mit Orangensaft

Bei aus Gefrierkonzentrat rekonstituiertem Organgensaft zeigte sich dieselbe Erscheinung wie bei Apfelsaft: Nach 24 Stunden Gärung beträgt das Gasvolumen etwa die Hälfte des Volumens der Glühröhrchen. Da auch dieser Saft nur etwa 12° Brix aufwies (Traubensaft und Ananassaft 16°), wurde 5% Glucose zugefügt, wodurch wiederum innert 24 Stunden die Gärung die Glühröhrchen fast vollständig mit Co2 zu füllen vermochte. Auch die Resultate nach Zusatz der verschiedenen Konserviermittel entsprechen denjenigen der Tabellen 2 und 3, sodaß auf eine separate Darstellung verzichtet wird.

Nicht gebräuchliche Konserviermittel

Der beschriebene Test eignet sich auch recht gut, um die Wirkung von Konserviermitteln überhaupt zu prüfen. Allerdings darf bei Vergleichen nie außer

Tabelle 4
Gasvolumen nach 24 Stunden in Fruchtsäften mit verschiedenen
Konservierungsmitteln
— Keine Gasbildung

Fruchtsaft und Konserviermittel	ppm Konserviermittel								
	0	10	50	100	150	200	300	500	1000
Traubensaft:							3,743	nos F	e što
+ Nipagin M (Methyl-p- hydroxybenzoat)	> 7/8		>7/8	7/8			7/8	3/4	1/4
+ Nipagin A (Aethyl-p- hydroxybenzoat)	>7/8			> 7/8				1/4	-
+ Nipasol M (Propyl-p-	> 7/8		7/8	3/4	1/2			-	
hydroxybenzoat)				1000		1		d School	
Apfelsaft + Glucose:						1000	EV. TE		
+ Na-Fluorid + Bromessigsäure + Actidion	$\frac{7}{8}$ $\frac{7}{8}$ $\frac{7}{8}$	1/ ₃ —				18 - 14 c 28			

acht gelassen werden, daß bei solchen, welche schwache Säuren sind, hauptsächlich das undissoziierte Molekül antibiotisch aktiv ist, sodaß der pH-Wert berücksichtigt werden muß, Tabelle 4 zeigt einige Resultate. Im Prospekt der Herstellerfirma der Nipa-Produkte (Nipa Laboratories Ltd., Glamorgan, South Wales, Great Britain) werden die folgenden Minimalmengen zur Inhibierung von Saccharomyces cerevisiae genannt: Nipagin M 1000 ppm, Nipagin A 500 ppm, Nipasol M 130 ppm. Dies stimmt mit unseren Resultaten überein.

Die vorliegenden Resultate gestatten es, eine Vorschrift für einen Gärtest zu entwerfen, welche lautet:

Apparate und Chemikalien: Siehe oben unter Arbeitsweise.

Ausführung: 50 ml des zu prüfenden Saftes werden am pH Meter auf pH 3 ± 0,5 (Eichung!) gebracht durch Zufügen von 2 n Lauge oder Säure. Pülpige Säfte werden erst grob filtriert (Watte) oder zentrifugiert. An Säfte mit einem Brix unter 15° wird 5% Dextrose, analysenrein, zugefügt. Der Saft wird mit 0,5 ml einer frisch gemachten Suspension von 2,5 g Bäckerhefe in 25 ml Wasser angeimpft und dann auf drei Kulturröhrchen mit Glühröhrchen verteilt, welche so geschwenkt werden, daß auch die Glühröhrchen (Oeffnung nach unten) voll Saft laufen. Sofort nach dem Animpfen werden die Röhrchen ohne Verschluß in einem Wasserbad bei 45° C ± 0,2° C inkubiert (Eichthermometer!).

Beurteilung: Nach 24 Stunden ± 2 Stunden wird das Gasvolumen in den Glühröhrchen abgelesen. Wenn dieses kleiner ist als ³/₄ des Volumens des Röhrchens gilt der Saft als verdächtig. Es empfiehlt sich einen Test mit einem selbst gemachten Saft, oder einem solchen mit bekannter Vorgeschichte, mitlaufen zu lassen.

Bemerkungen. Bei Zitrussäften müssen u. U. die Empfehlungen von Mossel und Buttiaux (2) zur Vernichtung der Limonenperoxyde befolgt werden. Die Hefe soll nicht älter als 4 Tage sein (Kühlschrank)

Zusammenfassung

Es wird ein Gärtest beschrieben, der auch gegenüber kleinen Mengen Konserviermittel empfindlich ist.

Summary

A fermentation test ist described which is sensitive towards even small quantities of preserving agents.

Résumé

Un test de fermentation est décrit qui es sensitif envers de petites quantités d'agents de conservation.

Literatur

- 1. I.F.U. (1964): Vorprüfung auf die Anwesenheit von konservierenden Stoffen (Gärtest). Internationale Fruchtsaft-Union Analysen Nr. 18.
- 2. Mossel D.A.A. und R. Buttiaux (1964): Presumptive microbiological detection of fraudulently added antimicrobial substances in foods and beverages. In: (Molin, N., ed.) Microbial Inhibitors in Food, Fourth Intern. Symposium on Food Microbiology, June 1—5, 1964. Almqvist & Wiksell, Stockholm, pp. 369—380.
- 3. Van der Ven T. (1969): Het conserveren van druivensap door een gecombineerde hitte/benzoezuur behandeling. Diplom-Arbeit, Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen, Niederlande.
 - Darwinkel-Risseeuw Mevr. P. S. (1970): Invloed van de temperatuur en natriumbenzoaat op de afstervingscurves van Saccharomyces cerevisiae in druivensap. Diplom-Arbeit, Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen, Niederlande.
 - Ypma Y. A. (1971): Gecombineerde werking van warmte en conserveermiddel op de resistentie van Saccharomyces cerevisiae in druivensap. Diplom-Arbeit, Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen, Niederlande.
- 4. Nederlandse Warenwet: Jam- en Limonadebesluit. Uitgevers Vermande Zonen, IJmuiden.

Formation of 2-acetoxyethanol in cocoa beans and cocoa powder during treatment with ethylene oxide

T. Stijve and E. Cardinale

Control laboratory of Nestlé Products Technical Assistance Co. Ltd.,

1814 La Tour-de-Peilz

In 1965, Wesley et al. (1) reported the presence of toxic ethylene chlorohydrin in foodstuffs which had been fumigated with ethylene oxide for sterilization purposes. Since that time, several publications were issued and the following residues were identified: ethylene bromohydrin by Scudamore and Heuser (3) in foods already fumigated with methylbromide and N-hydroxyethylisoleucine by G. Schlögel (4).

In our laboratory, raw materials are routinely examined for residues of ethylene chlorohydrin. This work has recently been extended to the search for other reaction products of ethylene oxide with normal food constituents.

During an investigation concerning the chemical changes provoked in cocoa powder during ethylene oxide fumigation, we observed a considerable amount