**Zeitschrift:** Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 90 (1999)

**Heft:** 5

**Artikel:** Künstliche Farbstoffe in Safran : Nachweismethode und Resultate

**Autor:** Meier, Daniel J. / Stemmer, Ursula

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-981793

**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:** 12.12.2025

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

# Künstliche Farbstoffe in Safran: Nachweismethode und Resultate

Daniel J. Meier und Ursula Stemmer, Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich

Eingegangen 12. Juli 1999, angenommen 2. September 1999

## Einleitung

Die getrockneten Narben der Safrankrokusblüten *(Crocus sativus L.)* sind als Safran zum Würzen und Färben von verschiedensten Speisen so beliebt, dass für 1 kg des teuersten aller Gewürze mehrere tausend Franken bezahlt werden. Der Preis hängt dabei stark von der Qualität ab. Neben weiteren Qualitätsmerkmalen, wie Sandverunreinigungen, Bitterstoffgehalt und die Färbekraft, ist auch der Anteil der gelben Griffel- und anderer Blütenteile an den sonst tief braunrot gefärbten Narben massgebend (1). Die Versuchung ist somit gross, Safran nicht nur mit Fremdmaterial zu verfälschen, sondern auch seine Qualität durch Einfärben von minderwertigen Anteilen scheinbar zu erhöhen. Obwohl Farbstoffzusätze immer wieder diskutiert werden (2, 3), beruhen die diesbezüglichen Prüfungen auf rudimentären Färbetests mittels verschiedenen Lösungsmitteln (4, 5), beziehungsweise auf Dünnschichtchromatographie des rohen Safranextraktes (1, 6). Mit den genannten Verfahren können nur massive Farbstoffzusätze beobachtet werden, hingegen bleiben anteilmässig geringe Zusätze an gefärbtem Material unentdeckt.

Die Beobachtung, dass in letzter Zeit vermehrt Safran auf dem schweizerischen Markt vertrieben wurde, welcher mit künstlichen Farbstoffen eingefärbte Anteile enthielt, veranlasst uns, eine empfindliche Prüfmethode zum Nachweis von Spuren künstlicher wasserlöslicher Farbstoffe in Safran und unsere Resultate hinsichtlich der gefundenen Verfälschungen vorzustellen.

## Material und Methoden

### *Proben*

Die Proben stammten aus der stichprobenweisen amtlichen Kontrolle im Zeitraum von 1992 bis 1999 und wurden einerseits im Detailhandel und andererseits in Restaurants beziehungsweise in safranverarbeitenden Betrieben erhoben.

### *Chemikalien und Material*

Es wurden Chemikalien und Materialien folgender Qualität verwendet: Wasser, entionisiert; Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC), puriss. p.a. für die Ionenchromatographie, Fluka; Chloroform, stab. mit Ethanol; Petrolether 30–50 °C, purum; Essigsäure, konz.; Ethanol, abs. Ph. H. VII; Aceton, p.A.; Methanol, p.A.; Natriumhydroxid, Plätzchen p.A.; 1-Propanol, purum; Ethylacetat, p.A.; Diethylether, Ph. Eur. II stab.; MN Polyamid SC 6, Macherey-Nagel; DC-Kieselgel-60-Platten auf Alufolie 20 x 20 cm, Merck.
Referenzmaterialien der Farbstoffe: Tartrazin (E 102, CI 19140), Standard, Fluka; Roccellin (CI 15620), Ciba-Geigy; Gelborange S (E 110, CI 15985), Azorubin (E 122, CI 14720), Amaranth (E 123, CI 16185) und Ponceau 4R (E 124, CI 16255) wurden vom Bundesamt für Gesundheit, CH-3003 Bern, überlassen.

### *Probenvorbereitung*

Safranfäden wurden vor der Extraktion im Mörser pulverisiert. Gemahlene Safranpulver wurden direkt zur Analyse eingesetzt.

### *Probenaufarbeitung*

200 mg Safran wurden in ein Zentrifugenglas mit Schraubdeckel eingewogen. Nach der Zugabe von 2 ml Wasser und 2 ml TBAC-Lösung (10 g in 90 ml Wasser) liess man ca. 2 min im Ultraschallbad reagieren. 4 ml Chloroform wurden darauf zugegeben. Das Glas wurde verschlossen und kräftig geschüttelt. Anschliessend wurde 5 min bei 3500 U/min zentrifugiert. Die farbstoffhaltige Chloroformphase wurde mittels einer Pasteurpipette in einen 25-ml-Spitzkolben transferiert und vollständig eingedampft.

Der Rückstand wurde in je 2 ml Petrolether und Wasser aufgenommen. Nach kurzem Vermischen wurde die Petroletherphase abgetrennt.

Die wässerige Phase wurde mit 1 Tropfen Essigsäure angesäuert und mit 0,3 g Polyamid versetzt. Nach gutem Mischen wurde das Gemenge quantitativ in eine Nutsche überführt und portionenweise mit insgesamt 50 ml Wasser gewaschen. Weiter wurde mit 2 ml Ethanol und zweimal mit je 1 ml Aceton gewaschen, indem die Festphase und das Lösungsmittel jeweils mit einem Glasstab vermischt und anschliessend die Flüssigkeit am Vakuum abgesogen wurde. Danach wurde der Nutschenablauf mit Aceton gereinigt.

Die Farbstoffe wurden mit 4 x je 1,6 ml Elutionslösung (0,5 g Natriumhydroxid in 1000 ml Methanol (70 Vol.-%)) in einen 25-ml-Spitzkolben extrahiert. Dabei wurde jeweils das Gemisch mit einem Glasstab ca. 1 min durchmischt und anschliessend das Eluat mit Vakuum abgesaugt. Das vereinigte Eluat wurde zur Trockne eingedampft und der verbleibende Rückstand in 500 µl Methanol (70 %) / Essigsäure 1 + 1 aufgenommen.

### *Dünnschichtchromatographische Bestimmung*

100 µl der Probelösung wurden neben jeweils 10 µl der Referenzsubstanzlösungen (ca. 50 mg/l in Wasser) auf 8 cm Höhe mit einer Bandenbreite von 2 cm auf die DC-Platte mit der Hilfe eines Auftragegerätes (Linomat IV Camag) aufgetragen. Nach dem Entwickeln mit Diethylether vom Kopfende her gemäss Abbildung 1 (Richtung 1), wurde die Platte ca. 1,5 cm unterhalb der Auftragszone abgeschnitten und mit 1-Propanol / Ethylacetat / Essigsäure / Wasser 40 + 30 + 12 + 20 in die entgegengesetzte Richtung 2 entwickelt. Die Auswertung erfolgte, nachdem die DC-Platten 2 bis 3 h bei Tageslicht belichtet wurden.

Die Identität wurde über den Vergleich der $R_f$-Werte mit den Referenzsubstanzen eruiert und anhand der Farbe der Banden sowie durch Kochromatographie bestätigt.

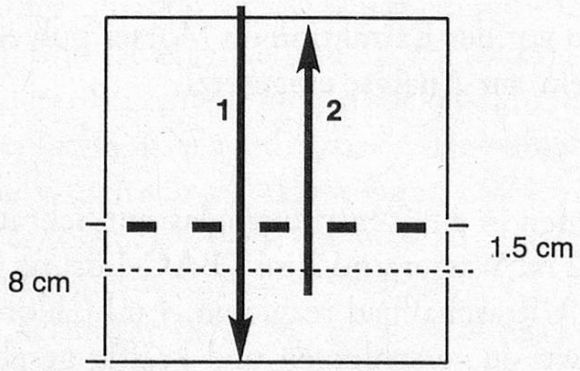


Abbildung 1 **Auftrags- und Laufschema für die DC-Trennung**

## Resultate und Diskussion

### *Analysenmethode*

Die Prüfung von Safran auf Farbstoffzusätze nach den herkömmlichen und allgemeingültigen Verfahren von Farbstoffen in Lebensmitteln (7) ist durch die mengenmässig dominanten natürlichen Farbstoffe des Safrans erschwert. Aus diesem Grunde wurden die verschiedenen Reinigungsschritte hinsichtlich einer verbesserten Trennung der natürlichen von den künstlichen Farbstoffen angepasst. Auf eine vorgängige Entfernung von fettlöslichen Komponenten aus dem Safran mittels ei-

ner Lösungsmittelextraktion konnte verzichtet werden, da der Extrakt in einem späteren Schritt mit Petrolether entfettet wurde. Gegebenenfalls bestand die Möglichkeit, diesen Petroletherextrakt auf fettlösliche Farbstoffe zu untersuchen (7). Die Proben wurden daher direkt in TBAC-Lösung aufgeschlämmt und mit Chloroform extrahiert. Dabei erwies sich dieses Extraktionsmittel dem Isopropanol als überlegen, da Chloroform weniger Matrix mitextrahierte, die nach der DC-Trennung die Bestimmung der Farbstoffe erschwerte.

Zur effizienten Bindung der synthetischen Farbstoffe in Gegenwart der immensen Mengen an natürlichen Safranfarbstoffen – der Crocingehalt beträgt bis zu 2 % (8) – wurde die Menge des Polyamidadsorbens im Vergleich zu den üblichen Verfahren erhöht. Dies bedingte, dass das Adsorbens anschliessend ausgiebig mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen wurde, um die ebenfalls gebundenen natürlichen Farbstoffe möglichst abzutrennen.

Die viermalige Elution der künstlichen Farbstoffe mit basischem Methanol ergab, dass die vierte Portion praktisch immer farblos blieb, was eine vollständige Elution anzeigte.

Aufgrund der Möglichkeit der DC zur Mehrfachentwicklung, wie sie sich auch schon in der Aflatoxinanalytik bewährt hatte (9), wurde diese Trenntechnik der HPLC vorgezogen. In Diethylether als Laufmittel chromatographierten die künstlichen Farbstoffe nicht. Hingegen wanderte ein Grossteil der verbliebenen natürlichen Safranfarbstoffe mit diesem Laufmittel und konnte durch Abschneiden der entsprechenden Zone entfernt werden.

Das zweite Laufmittel orientierte sich an den Mischungen, die zur Auftrennung der Safranfarbstoffe Verwendung finden (1, 10), wurde jedoch mit Essigsäure analog zu den gängigen Farbstofflaufmitteln versetzt (4, 7), damit die zur Diskussion stehenden, vor allem roten, orangen und gelben künstlichen Farbstoffe chromatographiert wurden. Typische $R_f$-Werte für die einzelnen Farbstoffe sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Nach der Auftrennung der künstlichen Farbstoffe im sauren Laufmittel ergaben sich nur noch unwesentliche Störungen durch natürliche gelbe Inhaltsstoffe, die im Gegensatz zu den künstlichen Farbstoffen bei Tageslicht innerhalb von einigen Stunden ausblichen. Die $R_f$-Werte der einzelnen Farbstoffe wurden durch die verbleibende Safranmatrix nur unwesentlich beeinflusst. Bei Zweifeln wurden die Banden zusätzlich durch Kochromatographie mit Referenzsubstanzen identifiziert.

### *Empfindlichkeit*

Zusätze der entsprechenden Referenzsubstanzlösungen wurden zu pulverisiertem Safran gegeben und die Proben anschliessend aufgearbeitet. Die Nachweisgrenzen für die interessierenden Farbstoffe Azorubin, Roccelin, Gelborange S und Tartrazin lagen im Bereich von 5 bis 10 mg/kg (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1
**Chromatografisches Verhalten und mengenmässige Nachweisbarkeit von Zusätzen künstlicher Farbstoffe zu Safran**

| *Farbstoff* | *Zusatz (mg/kg)* | *$R_f$-Werte* | *Befund* |
|---|---|---|---|
| Azorubin | 10 | 0,64 | deutlich sichtbar |
| Azorubin | 7,5 | 0,65 | gut sichtbar |
| Azorubin | 5 | 0,61 | gut sichtbar |
| Azorubin | 2,5 | 0,61 | schwach sichtbar |
| Roccellin | 10 | 0,86 | deutlich sichtbar |
| Roccellin | 7,5 | 0,84 | schwach sichtbar |
| Roccellin | 5 | 0,85 | andeutungsweise sichtbar |
| Roccellin | 2,5 | – | nicht sichtbar |
| Amaranth | 10 | 0,36 | sichtbar |
| Ponceau 4R | 10 | – | nicht sichtbar |
| Gelborange S | 10 | 0,59 | gut sichtbar |
| Tartrazin | 10 | 0,33 | gut sichtbar |

### *Befunde der amtlichen Kontrolle*

Im Zeitraum von 1992 bis 1999 wurden insgesamt 143 Safranproben auf Farbstoffe geprüft. Aufgrund der schweizerischen Anforderungen an Safran (11) handelte es sich ausschliesslich um Produkte der ISO-Qualitätsklassen I und II. In 28 Mustern (20 % der Proben) waren künstliche Farbstoffe nachweisbar (Tabelle 2), am häufigsten (23 Befunde) der Lebensmittelfarbstoff Azorubin (E 122). Weiter wurde Roccellin (CI 15620) in 13 Fällen nachgewiesen. Dieser Textilfarbstoff ist in der Schweiz, wie in der EU zur Verwendung in Lebensmitteln nicht zugelassen. Auffallend war, dass Roccellin 12mal in Kombination mit Azorubin festgestellt wurde. Seltener ergaben sich Befunde von Ponceau 4R (E 124) und von Gelborange

Tabelle 2
**Nachgewiesene Farbstoffe in Safranproben, erhoben in den Jahren 1992–1999**

| *Farbstoff* | *Anzahl positive Befunde* |
|---|---|
| *Total (143 untersuchte Proben)* | *28* |
| Azorubin | 23 |
| Roccellin | 13 |
| Ponceau 4R | 2 |
| Gelborange | 1 |
| Tartrazin | 1 |

S (E 110). In einer Probe wurde der Farbstoff Tartrazin (E 102) entdeckt, welcher in der Schweiz im Gegensatz zu einigen anderen Ländern überhaupt nicht zur Verwendung in Lebensmitteln erlaubt ist.

Die Resultate zeigen, dass die Qualität von Safran innerhalb der letzten Jahre immer wieder durch unzulässige Zusätze von künstlichen Farbstoffen scheinbar erhöht wurde. Da es sich bei den Produkten um Stichproben handelte und keine systematische Marktübersicht durchgeführt wurde, können mit den einzelnen Zahlen keine allgemeingültigen Aussagen über die Häufigkeit derartiger Täuschungsversuche gemacht werden.

**Dank**

Wir danken Dr. *W. Steiner,* Migros-Genossenschaftsbund, Postfach, 8030 Zürich, der das Thema ursprünglich aufgenommen hatte, für die dannzumaligen vorläufigen Arbeiten.

**Zusammenfassung**

Die üblichen Untersuchungsmethoden für Safran erlaubten bislang nur den Nachweis von massiven Verunreinigungen des Safrans mit künstlichen Farbstoffen, und die allgemeingültigen Verfahren zur Farbstoffanalyse von Lebensmitteln werden durch Safraninhaltsstoffe derart gestört, dass eine Bestimmung im Spurenbereich nicht möglich ist. Die Untersuchung von 143 Safranproben aus dem schweizerischen Markt mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode zum empfindlichen Nachweis von künstlichen wasserlöslichen Farbstoffen ergab in insgesamt 28 Fällen Verunreinigungen mit künstlichen Farbstoffen. Dabei wurden die Farbstoffe Azorubin (E 122), Ponceau 4R (E 124), Gelborange S (E 110) und Tartrazin (E 102) sowie der Textilfarbstoff Roccellin (CI 15620) nachgewiesen.

**Résumé**

Jusqu'à présent, les méthodes couramment utilsées pour la recherche de colorants artificiels dans le safran ne permettaient de détecter leur présence qu'en grande quantité. En utilisant les méthodes conventionnelles de détermination des colorants artificiels dans les denrées alimentaires, une détection sensible n'est pas possible car les composés naturels du safran jouent un rôle perturbateur. Au moyen de la méthode présentée dans ce travail, l'analyse de 143 échantillons de safran prélevés sur le marché suisse a donnée les résultats suivants: 28 échantillons étajent contaminés par des colorants artificiels tels que azorubine (E 122), ponceau (E 124), jaune orangé S (E 110) et tartrazine (E 102), et par un colorant pour textile, rocélline (Cl 15620).

**Summary «Artificial Colorants in Saffron: Analytical Method and Results»**

The methods commonly used for the analysis of saffron were limited so far to the detection of high amounts of contaminations by artificial colorants. Tests by

universal procedures for the determination of artificial colorants in foods in trace amounts were hampered by natural saffron components. The analysis of 143 saffron samples originating from the Swiss market by the method able to detect traces of water-soluble synthetic colorants in saffron presented in this paper resulted 28 cases of contaminations by synthetic colorants. Colorants such as azorubine (E 122), ponceau 4R (E 124), sunset yellow FCF (E 110) and tartrazine (E 102), but also the textile colorant roccelline (CI 15620) were detected.

**Key words**

Saffron, Synthetic, Colorants, Adulteration, Analysis

**Literatur**

1 Anonym: International Standard Organisation, ISO 3632: 1993.
2 *Krogh, G.:* Analysis of water-soluble synthetic colorants. Var-Foeda **39**, 420–432 (1987).
3 *Oberdieck, R.:* Ein Beitrag zur Kenntnis und Analytik von Safran (Crocus sativus L.). Dtsch. Lebensm.-Rundsch. **87**, 246–252 (1991).
4 *Sampathu, S. R., Shivashankar, S.* and *Lewis, Y. S.:* Saffron (Crocus sativus Linn.) – cultivation, processing, chemistry and standardisation. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition, Vol. 20, Issue 2, 123–157. CRC Press, Cleveland 1984.
5 *Humphries, J.:* The essential saffron companion, pp. 31. Grub Street, London 1996.
6 Anonym: Ph. Eur., Schweizer Ausgabe, Bd III, 245–246, 1981.
7 Anonym: Schweiz. Lebensmittelbuch, Kapitel 42, Abschnitt 2, Prüfung auf Farbstoffe in oder auf Lebensmittteln. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1994.
8 *Steinegger, E.* und *Hänsel, R.:* Pharmakognosie, 5. Aufl., 249. Springer Verlag, Berlin 1992.
9 *Arbeitsgruppe «Toxine 2» der eidg. Lebensmittelbuchkommission:* Bestimmung der Aflatoxine B1, B2, G1 und G2. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **73**, 362–367 (1982).
10 *Pister, S., Meyer, P., Steck, A.* and *Pfander, H.:* Isolation and structure elucidation of carotinoid-glycosyl esters in gardenia fruits and saffron. J. Agric. Food Chem. **44**, 2612–2615 (1996).
11 Anonym: Schweiz. Lebensmittelbuch, Kapitel 37A, Monographie zu Safran. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1997.

Korrespondenzadresse: Dr. Daniel J. Meier, Kantonales Laboratorium Zürich, Postfach, CH-8030 Zürich