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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 44 (1953)

Heft: 4

Artikel: Anwendungen der Papierchromatographie bei der Untersuchung von Lebensmitteln. 3. Mitteilung, Der papierchromatographische Nachweis von Glyzerin und Glykolen in Tabak

Autor: Bergner, K.G. / Sperlich, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982863

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: 02.07.2025

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

Résumé

On décrit un mode opératoire pour la détermination des indices A et B qui permet de travailler avec 5 g de graisse et d'économiser ainsi de la substance, du temps et du travail.

Summary

Description of a procedure for the determination of the A and B values of fats in 5 g of substance.

Literatur

[1]) Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Aufl., Bern 1937, Seite 78.
[2]) *M. Klostermann* und *H. Quast:* Z.U.L. **54**, 298 (1927).

Anwendungen der Papierchromatographie bei der Untersuchung von Lebensmitteln

3. Mitteilung: *)

Der papierchromatographische Nachweis von Glyzerin und Glykolen in Tabak

Von *K. G. Bergner* und *H. Sperlich*
(Aus der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart)

Unter den hygroskopischen Stoffen, die Zigaretten und Pfeifentabake als Feuchthaltemittel zugesetzt werden, stehen Glyzerin und Glykole an erster Stelle. Der Vorschlag, hygroskopische Salze, z. B. Lithiumchlorid, oder angefeuchtete Adsorptionsmittel, wie Silicagel, Aluminiumhydroxyd usw. zu verwenden (A.P. 2114 287 und F.P. 847 099), scheint bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden zu haben. Die Feuchthaltemittel werden gewöhnlich in einer Menge von 1 bis 3 %, bezogen auf Tabaktrockensubstanz, den Saucen zugesetzt. Sie sollen das Austrocknen des Tabaks verhindern und ihn geschmeidig machen, um die Verarbeitung, insbesondere das Schneiden, zu erleichtern.

Während man früher ausschliesslich Glyzerin gebrauchte, kommen seit einiger Zeit auch Glykole zur Anwendung, besonders dann, wenn Glyzerin Mangelware ist. So wurde im Jahre 1952 in Deutschland das 1,3-Butylenglykol

*) 1. Mitteilung: Nachweis und Trennung von Vanillin, Äthylvanillin usw. DLR. 47, 134—138 (1951).

2. Mitteilung: Nachweis und Reinheitsprüfung von Glykolen und ähnlichen Verbindungen; erscheint i. d. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.

als Tabakfeuchthaltemittel zugelassen (Rdsch. d. BMdI v. 11. 3. 1952; GMBl. S. 52), nachdem bis dahin die Verwendung von Glykolen im Lebensmittelverkehr, also auch für Tabak, grundsätzlich untersagt war (RdErl. d. RMdI v. 10. 8. 1942; MBliV. S. 1687). In anderen Ländern, wie England, den USA, Holland, Schweden, der Schweiz. usw., ersetzt man das Glyzerin durch Diäthylenglykol.

Bei Anwendung von Glykolen ist deren unterschiedliche Toxizität zu berücksichtigen. So fand *Loeser* (1949) bei der Bestimmung der mittleren tödlichen Dosis (LD 50), d. h. der Substanzmenge pro kg Körpergewicht, welche innerhalb 24 Stunden 50 % der Versuchstiere tötet, folgende Werte:

Substanz	LD 50 per os cm³/kg Maus
Glyzerin	20,71
Äthylenglykol	13,79
1,2-Propylenglykol	30,76
1,3-Propylenglykol	6,0
1,3-Butylenglykol	23,31
1,4-Butylenglykol	2,14
2,3-Butylenglykol	9,0
Diäthylenglykol	25,23

Da Glykole beim Verbrennen des Tabaks z. T. unverändert in den Rauch übergehen (*Reif* 1949), dürfen nur diejenigen als Tabakfeuchthaltemittel verwendet werden, die gesundheitlich unbedenklich sind. Ein analytisches Verfahren, das die kleinen, dem Tabak zugesetzten Glykolmengen sicher und mit einfachen Mitteln nachzuweisen erlaubt, ist daher dringend erforderlich.

Für den Nachweis von Glykolen und Glyzerin war es bisher nötig, diese Verbindungen zunächst in möglichst reiner Form zu isolieren und dann durch Identitäts-Reaktionen zu kennzeichnen. Demzufolge sind die früher bekanntgegebenen Methoden (*Chapman* 1926; *Forbes* und *Haag* 1938) so umständlich und zeitraubend, dass sie für Reihenuntersuchungen nicht in Betracht kommen. Ausserdem ist der Bedarf an Untersuchungsmaterial beträchtlich; so werden z. B. für das Verfahren von *Chapman* 300 g Tabak benötigt.

Da die Identifizierung der isolierten Glykole gewöhnlich durch Farbreaktionen und die Darstellung der Dinitrobenzoesäureester oder α-Naphthylurethane erfolgt, versagen diese Verfahren, wenn zum Anfeuchten des Tabaks Glykolgemische verwendet werden. Hierzu sei bemerkt, dass nach unseren Feststellungen auch sog. reinen Glykolen des Handels ein oder mehrere andere Glykole beigemischt waren. So enthielten z. B. «1,2-Prophylenglykol reinst» und sog. reines Diäthylenglykol erhebliche Mengen an Äthylenglykol.

Demgegenüber konnten wir vor kurzem zeigen, dass sich Glykole auch in kleinsten Mengen papierchromatographisch auf einfache Weise nachweisen und voneinander und von Glyzerin, Hexiten und Zuckern trennen lassen (*Bergner* und *Sperlich*). Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit waren:

Zur papierchromatographischen Trennung von Glykolen eignen sich als Lösungsmittel Chloroform-Äthanol (8 : 2 Vol.) sowie wassergesättigter Äther. Die Laufstrecken sollen 15 cm nicht überschreiten, um eine stärkere Diffusion im Papier zu verhindern, die sich in der Ausbildung verschwommener Flecken bemerkbar macht. Die angegebenen Lösungsmittel trennen auch bei dieser kurzen Laufstrecke scharf.

Zur Sichtbarmachung der Glykole besprüht man das Papier mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und trocknet 15 bis 20 Minuten lang bei 100° C. Die Glykole erscheinen dann als braune bis schwarze Flecken auf hellbraunem Untergrund. Durch Herauslösen des überschüssigen Silbers mit angesäuerter Thioharnstofflösung können die Chromatogramme haltbar gemacht werden. Die Reaktionsfähigkeit der Glykole gegenüber ammoniakalischer Silbernitratlösung nimmt mit der Zahl der Hydroxylgruppen und ihrer Entfernung voneinander ab. Glykoläther und -ester, die nur eine oder keine freie Hydroxylgruppe haben, reagieren nicht. Zur Ausbildung gut sichtbarer Flecken müssen die verwendeten Analysenlösungen mindestens 10 bis 20 % an Glykolen enthalten; doch reichen Mengen von jeweils 1 bis 2 mm^3 aus. Bei der Herstellung derartig konzentrierter Analysenlösungen aus glykolhaltigem Material ist die Tatsache zu berücksichtigen, dass die meisten Glykole bei 100° C und mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig sind. Es ist daher nicht möglich, verdünnte wässerige Lösungen durch Eindampfen zu konzentrieren. Dagegen gelingt es leicht, Glykole aus festen Substanzen oder aus verdünnten wässerigen Lösungen durch Extraktion oder Perforation mit Äther und vorsichtiges Eindunsten des Ätherextraktes anzureichern. Mit den angegebenen Lösungsmitteln wurden folgende Rf-Werte erhalten:

Substanz	Rf-Werte Chloroform-Äthanol (8 : 2)	wasserges. Äther
Glyzerin	0,18	0
1,2,4-Butantriol	0,20	0
Äthylenglykol	0,47	0,08
1,3-Propylenglykol	0,55	0,14
1,2-Propylenglykol	0,67	0,24
Diäthylenglykol	0,72	0,08
1,4-Butylenglykol	0,74	0,26
1,3-Butylenglykol	0,76	0,35
2,3-Butylenglykol	0,78	0,48
Triäthylenglykol	0,83	0,08

Papier Schleicher und Schüll Nr. 2043 a; t = 22° C.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Tabak erwies sich die Verwendung von Äther zur Extraktion der Glykole als besonders günstig, da dieser im Gegensatz zu anderen organischen Lösungsmitteln nur geringe Mengen solcher Tabakbestandteile mitextrahiert, die bei der Chromatographie stören. Die Reinigung

des Extrakts ist daher sehr einfach. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, auch zur Isolierung von Glyzerin und schwerflüchtigen Glykolen, wie Di- und Triäthylenglykol, Äther zu verwenden.

Wenn man nach dem unten beschriebenen Verfahren den Extrakt eines Tabaks chromatographiert, der keine Feuchthaltungsmittel enthält, so tritt auf dem Chromatogramm häufig ein schwach sichtbarer Fleck mit dem Rf-Wert des Glyzerins auf. Bei der Anwendung grösserer Tabakmengen (50 bis 100 g) konnte dieser Fleck in jedem Falle beobachtet werden. Er trat auch bei unfermentiertem und bei grünem Tabak auf, ebenso wenn Extrakte aus anderen Pflanzen, z. B. Spinat, chromatographiert wurden. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Glyzerin, das anscheinend in pflanzlichem Material in freier Form viel weiter verbreitet vorkommt, als bisher bekannt ist.

Der papierchromatographische Nachweis von zugesetztem Glyzerin wird dadurch jedoch in keiner Weise beeinträchtigt. Bei der vorgeschriebenen Anwendung von 10 g Tabak erscheint zugesetztes Glyzerin als gut sichtbarer Fleck, der sich in seiner Intensität deutlich von dem unterscheidet, der bei der gleichen Menge unbehandeltem Tabak gelegentlich auftreten kann (siehe Abbildung 2).

Für den papierchromatographischen Nachweis von Glyzerin und Glykolen in Tabak ergab sich folgende Arbeitsvorschrift:

A. Herstellung der Extrakte

10 g feingeschnittener, lufttrockener Tabak werden in einem Durchflussextraktor 30 Minuten mit 50 bis 100 ml Äther (je nach der Grösse des Apparates) extrahiert. Der Ätherextrakt wird bis auf zirka 15 ml abdestilliert und dann in eine Porzellanschale (zirka 6 cm Durchmesser) gegossen. Der eingeengte Ätherextrakt darf nicht filtriert werden, da sonst unter Umständen Glyzerin und schwer ätherlösliche Glykole, die sich ausgeschieden haben, auf dem Filter zurückbleiben. Man spült den Kolben mit 5 ml Äther nach und lässt die vereinigten Lösungen bei Zimmertemperatur oder auf einem Wasserbad von 40 bis 45° C eindunsten. Der Rückstand wird mit 2 ml Methanol mit Hilfe eines Glasstäbchens gründlich verrieben. Man filtriert vom Ungelösten durch ein kleines, mit Methanol befeuchtetes Filter in eine kleine Schale, spült mit 0,5 ml Methanol nach und dampft die Lösung in einem Wasserbad von 65° C ein. Man vermeide es, die Schale nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad stehen zu lassen, da sich sonst manche Glykole, wie Äthylenglykol und die Propylen- und Butylenglykole verflüchtigen. Der Rückstand wird in 0,1 ml Äthanol gelöst. 1 Tropfen (zirka 2 bis 3 mm^3) wird zur Chromatographie verwendet.

B. Papierchromatographischer Nachweis

Der papierchromatographische Nachweis der Feuchthaltemittel erfolgt nach der aufsteigenden Methode (*Williams* und *Kirby*, 1948) in einer Apparatur, deren Einrichtung aus der Abbildung 1 ersichtlich ist. Es empfiehlt sich, die

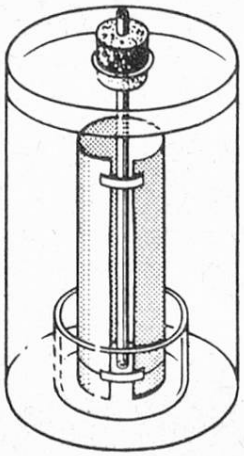

Abbildung 1
Apparatur für aufsteigende Chromatographie mit Chromatogramm

Innenwand des Chromatographiergefässes mit Filtrierpapier auszukleiden, um eine schnellere Sättigung der Kammeratmosphäre mit Wasser und den anderen Lösungsmittelbestandteilen zu erreichen. Die Länge der Papierstreifen soll aus dem oben angegebenen Grunde 15 cm nicht wesentlich überschreiten; die Breite richtet sich nach der Zahl der zu untersuchenden Proben. Die Startlinie ist 3 cm von der unteren Kante entfernt, die Startpunkte werden darauf 2 cm vom Rand und 1,5 cm voneinander markiert. Für die gleichzeitige Untersuchung von vier Proben einschliesslich einer Vergleichslösung genügt das Format 12 × 15 cm. Die Vergleichslösungen werden, der besseren Haltbarkeit wegen, mit 50 %igem Äthanol bereitet. Sie haben folgende Konzentrationen:

Glyzerin und 1,2,4-Butantriol	5 Vol %
α-Glykole (Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol usw.) . . .	10 Vol %
Alle anderen Glykole (1,3- und 1,4-Butandiol, Diäthylenglykol usw.)	20 Vol %

Als Lösungsmittel werden verwendet:

1. Zum Nachweis von Glyzerin, 1,2,4-Butantriol, Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol:

Chloroform	8 Vol
Äthanol (96 %)	2 Vol

2. Zum Nachweis von 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-, 1,4- und 2,3-Butandiol: wassergesättigter Äther.

Für eine Trennung von Gemischen der unter 2 genannten Glykole reicht eine Steighöhe des Lösungsmittels von 10 bis 12 cm nicht aus. In diesem Fall wendet man das Prinzip der Mehrfachentwicklung an (*Jeanes, Wise* und *Dimler*, 1951). Dabei wird das Chromatogramm abwechselnd entwickelt, getrocknet, mit dem-

selben Lösungsmittel wieder entwickelt usw. Dieses Verfahren hat vor der Verwendung längerer Papierstreifen folgende Vorteile:

1. Es können kleine Chromatographiergefässe und kurze, handliche Papierstreifen verwendet werden.
2. Die Zeitdauer einer mehrfachen Entwicklung über kurze Strecken (z. B. 4 × 12 cm) ist kürzer als die einmalige Entwicklung über eine lange Strecke (z. B. 48 cm), bei gleichem Trenneffekt.

Zur Trennung von Gemischen dieser Glykole entwickelt man 4 bis 5 mal. Dabei lässt man nach jeder Entwicklung den Äther vom Filtrierpapier bei normaler Temperatur verdunsten, was nur wenige Sekunden erfordert. Ist nur ein einzelnes Glykol der Gruppe 2 nachzuweisen, so genügt eine einmalige Entwicklung über 12 cm, von der Startlinie gerechnet. Bei zweimaliger Entwicklung wird jedoch die Beurteilung sicherer.

Für den Nachweis unbekannter Glykole fertigt man zweckmässig je ein Chromatogramm mit Lösungsmittel 1 und 2 an, wobei man als Bezugssubstanz einen Tropfen der Vergleichslösung von Äthylenglykol mitlaufen lässt. Bei einiger Übung wird man dann feststellen können, welches Glykol in Betracht kommt und dieses mit einem neuen Chromatogramm und der entsprechenden Vergleichslösung identifizieren können.

Die fertig entwickelten Chromatogramme werden mit ammoniakalischer Silbernitratlösung von nachstehender Zusammensetzung besprüht:

5 %ige $AgNO_3$-Lösung	9 Vol
25 %ige Ammoniak-Lösung	1 Vol

Man trocknet die besprühten Chromatogramme 15 bis 20 Minuten lang bei 100° C, bis die Flecken deutlich hervortreten. Bei Tabakextrakten treten nach dem Besprühen bereits in der Kälte langgestreckte graue Flecken auf, die von mitextrahierten Tabakbestandteilen herrühren (Polyphenole; vgl. *Wenusch* und *Molinari*, 1937). Sie unterscheiden sich jedoch in der Form und Farbtönung deutlich von den Glykolflecken, die erst beim Erhitzen hervortreten, so dass eine Verwechslung nicht möglich ist (vgl. Abbildung 2).

Die Chromatogramme können auf folgende Weise haltbar gemacht werden: Man legt sie in eine 10 %ige wässerige Lösung von Thioharnstoff, die etwa 0,1 normal an Schwefelsäure ist. Sobald das überschüssige Silber herausgelöst ist und nur noch die Flecken sichtbar sind, giesst man die Thioharnstofflösung ab und spült etwa eine halbe Stunde in fliessendem Leitungswasser. Die Flecken erscheinen dann schwarz oder grau auf weissem Untergrund. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann zu empfehlen, wenn die Flecken von vornherein gut sichtbar sind.

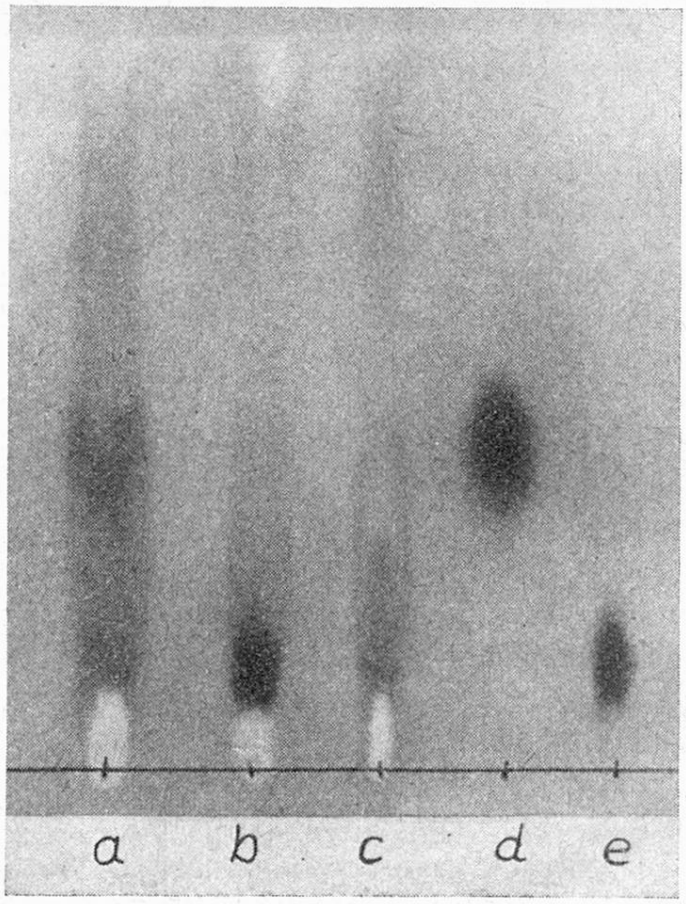

Abbildung 2
a = Tabak mit Äthylenglykol, b = Tabak mit Glyzerin, c = Tabak ohne Feuchthaltemittel, d = Äthylenglykol-Vergleichslösung, e = Glyzerin-Vergleichslösung

Für die Unterstützung dieser Arbeit haben wir dem Deutschen Tabakforschungsinstitut, Forchheim, der Firma Brinkmann GmbH, Bremen, und besonders der Firma Reemtsma, Hamburg-Wandsbeck, zu danken.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum qualitativen Nachweis von Glyzerin und Glykolen in Tabak beschrieben. Dabei werden diese Verbindungen zunächst durch Ätherextraktion des Tabaks angereichert. Die Identifizierung erfolgt durch papierchromatographische Untersuchung des Ätherextrakts. Als Lösungsmittel dienen

1. Chloroform — 96 %iges Äthanol (8 : 2)
2. wassergesättigter Äther.

Zur Sichtbarmachung der Flecken wird das Chromatogramm mit ammoniakalischer Silbernitratlösung besprüht und 15 bis 20 Minuten bei 100° C getrocknet. Die Chromatogramme können durch Herauslösen des überschüssigen Silbers mit angesäuerter Thioharnstofflösung haltbar gemacht werden.

Résumé

On décrit un procédé de recherche qualitative de la glycérine et des glycols dans le tabac, consistant à concentrer ces substances dans un extrait éthéré puis à chromatographier ce dernier sur papier. Les éluants utilisés sont:

1. Un mélange de chloroforme et d'alcool à 96 % (8 : 2)
2. de l'éther saturé d'eau.

La mise en évidence des taches est faite par pulvérisation d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent sur le chromatogramme, suivie d'un séchage de 15—20 minutes à 100° C. Les chromatogrammes peuvent être stabilisés par traitement avec une solution acide de thiourée qui dissout l'excès d'argent.

Summary

A procedure is described for the detection of glycerine and glycols in tobacco, consisting in the extraction of these chemicals with ether, followed by paper chromatography of the ether extract. The solvent mixtures used are:

1. Chloroform and 96 % alcool (8 : 2)
2. ether saturated with water.

The spots are developed by spraying the chromatogram with an ammoniacal silver nitrate solution and heating it for 15—20 minutes at 100° C. The chromatograms can be stabilized by dissolving the excess of silver in an acid solution of thiourea.

Literatur

K. G. Bergner und *H. Sperlich:* Nachweis und Reinheitsprüfungen von Glykolen und ähnlichen Verbindungen; erscheint i. d. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.

A. C. Chapman: Analyst **51**, 382 (1926).

I. C. Forbes und *H. B. Haag:* Ind. Eng. Chem. **30**, 717 (1938).

A. Jeanes, C. S. Wise und *R. J. Dimler:* Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951).

A. Loeser: Pharmazie **4**, 263 (1949).

G. Reif: Pharmazie **4**, 110 (1949).

A. Wenusch und *E. Molinari:* Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel **74**, 182 (1937).

R. Williams und *H. Kirby:* Science (New York) **107**, 481 (1948).