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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 70 (1979)

Heft: 2

Artikel: Verbesserte Apparatur zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Gewürzen

Autor: Zürcher, K. / Hadorn, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983724

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: 15.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 278—282 (1979)
Eingegangen 18. Januar 1979. Angenommen 23. Februar 1979

Verbesserte Apparatur zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Gewürzen

K. Zürcher und *H. Hadorn*
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

Einleitung

Im Schweiz. Lebensmittelbuch (1) ist zur Bestimmung des ätherischen Oeles die Diffusionsmethode von *Hadorn* und Mitarbeitern (2) aufgenommen worden. Sie beruht auf folgendem Prinzip:

Die abgewogene Gewürzprobe wird in einem Glasbecherchen mit Wasser versetzt, dann in das mit dem Oxidationsgemisch (Dichromat-Schwefelsäure) beschickte Absorptionsgefäß eingehängt und im Trockenschrank eine gewisse Zeit auf 103—105 °C erhitzt. Mit dem Wasser verdampft das ätherische Oel und wird im geschlossenen System von der Absorptionslösung aufgenommen und oxidiert. Die zur Oxidation verbrauchte Dichromatmenge wird jodometrisch bestimmt und daraus mit einem Oxidationsfaktor der Gehalt an ätherischem Oel berechnet.

Die Methode ist einfach und liefert in der Regel gut reproduzierbare Werte. Gelegentliche Unstimmigkeiten sind auf apparative Mängel zurückzuführen. Die beschriebene Apparatur ist in der Abbildung 37.1 im Lebensmittelbuch fehlerhaft wiedergegeben (siehe Abb. 1). Am seitlichen Ansatz mit den beiden Kugeln muß oben ein kurzes Stück Kapillarrohr angeschmolzen werden, damit die Flüssigkeit nicht zu rasch in die Kugeln aufsteigen und verspritzen kann. Das untere, in das Kölbchen ragende Rohrstück muß bis auf den Boden reichen.

Die Aufhängevorrichtung für das Glasbecherchen, welches die Gewürzprobe aufnimmt, erwies sich im Laufe der Jahre nicht als ideal. Wenn während der Bestimmung nicht mit größter Sorgfalt gearbeitet wird, kann das Becherchen in die Dichromat-Schwefelsäure hinunterfallen. Die Analyse muß neu begonnen und die Apparatur vorerst wieder gründlich gereinigt werden. Die Drahtbügel aus rostfreiem Stahldraht gehen leicht verloren und können nur schwer ersetzt werden, da dünner, rostfreier Stahldraht heute kaum mehr erhältlich ist. Die Drahtbügel müssen übrigens genau eingepaßt werden, so daß das Becherchen nicht mit der Dichromat-Schwefelsäure in Berührung kommt. Wir haben daher eine neue Apparatur entwickelt, bei welcher all diese Nachteile wegfallen (siehe Abb. 2). Der untere Teil der Apparatur (Erlenmeyerkölbchen) sowie das Becherchen haben die gleichen Abmessungen wie bisher. Das Becherchen mit der Gewürzprobe wird durch eine Haltevorrichtung aus Glas (Einsatzstück) fixiert. Dieses besteht aus

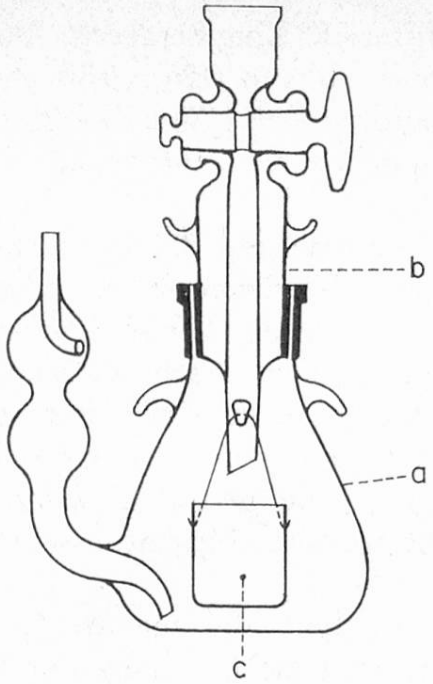


Abb. 1. Alte Apparatur, Zeichnung nach Lebensmittelbuch 37/A05, Abb. 37.1.

a = Glaskolben
b = Schliffstopfen
c = Glasbecherchen

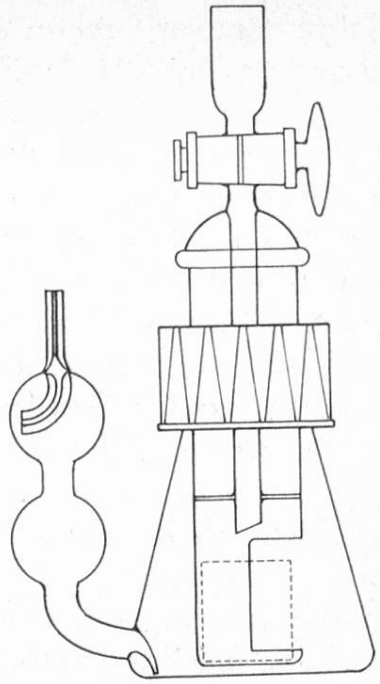


Abb. 2. Neue, verbesserte Apparatur
Hersteller:
A. Kleger, Glastechnische Werkstätte
CH-4132 Muttenz

einem Glasrohr unten mit flachem Boden und einem Fenster, durch welches das Becherchen hineingeschoben wird. Der Tropftrichter für die Zugabe des Wassers ist im Einsatzstück eingeschmolzen. Mit Hilfe eines Sovirel-Verschlusses kann das Einsatzstück in der gewünschten Höhe fixiert und die Apparatur luftdicht verschlossen werden. Wenn die Apparatur zusammengestellt ist, kann das Becherchen nicht mehr aus der Halterung herausfallen. Um ein zu tiefes Eintauchen beim Lösen des Verschlusses zu verhindern, kann oben unmittelbar über dem Sovirel-Schraubverschluß eine Schliffklammer befestigt werden.

Praktische Versuche

Wir haben mit der neuen Apparatur einige Versuche durchgeführt, um festzustellen, wie gut die Werte reproduzierbar sind. Die meisten Gewürze müssen unmittelbar vor der Analyse zerkleinert werden. Dabei sollten jedoch Verluste an ätherischem Oel möglichst vermieden werden.

Zerkleinerung der Gewürzproben

Im Schweiz. Lebensmittelbuch steht unter Methode 37 A/05 wörtlich: «Ganze oder geschnittene Gewürze, bei denen das ätherische Oel in epidermalen Drüsen lokalisiert ist (besonders Gewürze aus der Familie der Labiaten), sind unzerkleinert einzuwägen. Die anderen Gewürze, bei denen sich das ätherische Oel in

inneren Exkretorganen lokalisiert (z. B. Umbelliferen, Zingiberaceen, Paprika usw.), sind unmittelbar vor der Bestimmung zu pulverisieren (Korngröße ca. 500 μ), bzw. zu quetschen (Umbelliferenfrüchte, Wacholderbeere).» Wie die Zerkleinerung zu erfolgen hat, ohne daß Verluste an ätherischem Oel auftreten, wird im Lebensmittelbuch nicht erwähnt.

In unserem Laboratorium hat sich für die Zerkleinerung der Gewürze eine Fliehkraftkugelmühle* gut bewährt. Die abgewogene Gewürzprobe wird mit genau der 4fachen Menge Seesand in die Kugelmühle gegeben. Dieselbe wird luftdicht verschlossen und rotiert dann exzentrisch mit großer Geschwindigkeit. Innert 20 Minuten werden Gewürz und Seesand gemeinsam zu einem homogenen, staubfeinen Pulver vermahlen. Auf diese Weise kann ein größeres Durchschnittsmuster (10 g Gewürz + 40 g Sand) gemahlen werden. Die meisten Gewürze können unzerkleinert in die Kugelmühle eingebracht werden. Muskatnüsse werden vorher etwas zerkleinert.

Bei der Bestimmung des ätherischen Oeles muß die Einwaage der Gewürz-Seesandmischung um den Faktor 5 erhöht werden, weil die Mischung nur $^1/_5$ aus Gewürz besteht. Das Resultat wird selbstverständlich auf reines Gewürz ohne Sand berechnet.

Vergleich mit alter und neuer Apparatur

Wir haben zunächst eine Anzahl Parallelbestimmungen mit der alten und mit der neuen Apparatur durchgeführt. Wie zu erwarten war, erhielten wir mit beiden Apparaturen praktisch die gleichen Werte, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Wiederholbarkeit, Streubereich

Mit der neuen Apparatur wurden nun an verschiedenen Gewürzen je 4 Parallelbestimmungen durchgeführt, um Erfahrungen zu sammeln. Ein Zimtpulver des

Tabelle 1. Bestimmung des ätherischen Oeles mit alter und neuer Apparatur

Probe Nr.	Gewürz	Alte Apparatur %	Neue Apparatur %
1	Pfeffer, weiß	1,70	1,65
2	Pfeffer, weiß	1,9	2,1
3	Pfeffer, schwarz, ganz	3,45	3,65
4	Pfeffer, schwarz	1,7	1,7
5	Muskatnuß	4,9	4,8
6	Rosmarin	1,4	1,3
7	Poulet-Gewürz	0,28	0,26
8	Knoblauchgranulat	0,75	0,74

* *Fliehkraftkugelmühle* Fritsch Pulverisette Nr. 6. Generalvertretung Digitana AG, Burghaldenstr. 11, CH-8810 Horgen

Handels wurde ohne weitere Zerkleinerung untersucht. Bei allen übrigen Gewürzen sind wir von der ganzen Droge ausgegangen und haben sie wie beschrieben in der geschlossenen Kugelmühle mit 4 Teilen Quarzsand vermahlen. Bei der Einwaage (bezogen auf Gewürz ohne Sand), der Menge des Oxidationsgemisches und den Oxidationsfaktoren für die Berechnung hielten wir uns an die Angaben der Tabelle 37.1 des Lebensmittelbuches und verfuhren genau nach der Methode 37 A/05. Aus den Resultaten wurden Mittelwert, Standardabweichung und Streubereich berechnet.

In der Tabelle 2 haben wir die Resultate in Standardform gemäß Lebensmittelbuch Kapitel 60 wiedergegeben.

Tabelle 2. Bestimmung des ätherischen Oeles mit neuer Apparatur (48 Einzelbestimmungen)

Gewürz	Datum der Analyse	Mittelwert $\bar{x}$ %	Streubereich T (P = 95% n = 4) %	Standardabweichung s
Zimt, gemahlen, Handelsware	29. 8. 78	0,70	± 0,048	± 0,015
	10. 10. 78	0,53	± 0,159	± 0,050
	20. 10. 78	0,47	± 0,067	± 0,021
Nelken, ganz	8. 9. 78	19,7	± 0,35	± 0,11
	9. 10. 78	19,2	± 0,96	± 0,30
	14. 11. 78	19,2	± 0,70	± 0,22
Kümmel, ganz		3,58	± 0,054	± 0,017
Muskatnuß, ganz		5,37	± 0,13	± 0,041
Pfeffer, schwarz, ganz		2,76	± 0,20	± 0,064
Pfeffer, weiß, ganz		2,06	± 0,13	± 0,040
Wacholderbeeren, ganz		1,35	± 0,07	± 0,022
Anis, ganz		2,33	± 0,15	± 0,048

$$\text{Resultat} = \bar{x} \pm T; (\pm s; P\%; n)$$

Bei Parallelbestimmungen erhielten wir fast ausnahmslos gut reproduzierbare Werte. Es ist jedoch wichtig, daß die Bestimmungen gleichzeitig oder kurze Zeit hintereinander durchgeführt werden, weil sich die gemahlenen Gewürzproben während der Lagerung verändern. Der Gehalt an ätherischem Oel nimmt, vermutlich infolge Oxidation oder Verharzung, merklich ab. Dies war besonders stark ausgeprägt beim Zimtpulver, welches wir in Abständen von mehreren Wochen wiederholt untersucht haben. Aber auch bei den Gewürznelken ging in der gemahlenen Probe der Gehalt an ätherischem Oel während der Lagerung etwas zurück.

Von den übrigen Gewürzen wurden jeweils unmittelbar nach dem Mahlen 4 Parallelbestimmungen durchgeführt.

Aus den Resultaten in Tabelle 2 geht hervor, daß die Bestimmung der ätherischen Oele nach der Diffusionsmethode mit der neuen Apparatur gut reproduzierbar ist. Störungen oder Ausreißer wurden nicht beobachtet.

Zusammenfassung

Es wird eine verbesserte Apparatur zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Gewürzen nach der Diffusionsmethode beschrieben.

Parallelbestimmungen mit der alten und der neuen Apparatur ergaben die gleichen Resultate.

An 8 verschiedenen Gewürzen wurden je 4 Parallelbestimmungen durchgeführt und daraus Mittelwerte, Standardabweichung und Streubereich berechnet. Die Methode liefert gut reproduzierbare Resultate.

Résumé

On a décrit un appareil plus perfectionné pour le dosage des huiles essentielles dans les épices.

On a obtenu des résultats analogues pour des dosages prallèles effectués avec l'ancien et le nouvel appareil.

On a effectué 4 dosages parallèles de 8 épices différentes et on en a calculé les moyennes et la déviation standard. Avec cette méthode on a obtenu des résultats très reproductibles.

Literatur

1. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Auflage, 2. Band, Kapitel Gewürze, Methode 37A/05; Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970.
2. *Hadorn, H., Jungkunz, R.* und *Biefer, K. W.:* Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen und Drogen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **45**, 200—221 (1954).

K. Zürcher
Dr. H. Hadorn
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz
Thiersteinerallee 12
CH-4002 Basel

Trav. chim. aliment. hyg. **70**, 283—286 (1979)
Présenté le 12 février 1979. Accepté le 15 mars 1979

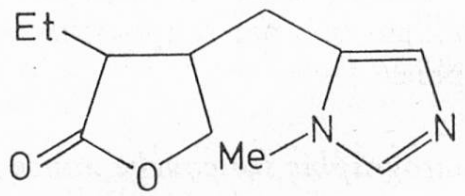
Recherche de la pilocarpine dans les lotions capillaires

E. Mérat et *J. Vogel*
Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Introduction

Selon l'Ordonnance du département fédéral de l'intérieur concernant les cosmétiques, les teintures pour cheveux ne doivent pas contenir des composés organiques nocifs tels que la pilocarpine (1).

La pilocarpine est un alcaloïde extrait des feuilles de jaborandi (Pilocarpus jaborandi, Holmes), de formule brute $C_{11}H_{16}N_2O_2$.



En cosmétologie, la pilocarpine est réputée exerçant un effet stimulant sur la croissance des cheveux, et est souvent utilisée dans une proportion atteignant 0,4%. Il est reconnu que la pousse de cheveux obtenue grâce à la pilocarpine est plus grosse et plus foncée que la normale (2).

La dose léthale LD_{50} est de 264 mg par kilogramme de poids corporel chez le rat (3).

Principe de la méthode

Après une extraction fondée sur les propriétés acide-base de la pilocarpine, on effectue une chromatographie sur couche mince.

Réactifs et appareillage

Acide sulfurique, p. a. (Merck): solution diluée: 1 + 9 dans l'eau distillée
Ammoniaque, solution à 25%, p. a. (Merck)
Chloroforme, pur, rectifié par distillation
Acétone, pure, rectifiée par distillation

Diéthylamine, 99%, pour synthèse (Merck)
Cyclohexane, pur (Fluka)
Acide hexachloroplatinique, en solution à 10%, p. a. (Merck)
Iodure de potassium, p. a. (Merck)
Nitrate basique de bismuth, p. a. (Merck)
Acide acétique, p. a. (Merck)

Matériel pour chromatographie sur couche mince

Verrerie usuelle

Mode Opératoire

Extraction de la pilocarpine (4)

Peser 30 g de lotion que l'on transfère — éventuellement à l'aide d'eau distillée — dans une ampoule à décanter de 250 ml.
Acidifier au moyen de 5 ml d'acide sulfurique à 10%.
Laver par agitation avec 3 x 50 ml de chloroforme, que l'on jette.
Alcaliniser la phase aqueuse au moyen d'ammoniaque à 25%.
Extraire la pilocarpine par agitation avec 4 x 50 ml de chloroforme.
Concentrer la solution à 1 ml environ par évaporation du solvant.
Procéder à la chromatographie.

Chromatographie sur couche mince (5—7)

Support: silicagel (plaques finies de silicagel 60, Merck)
Solvants de saturation et de migration:
I: chloroforme + acétone + diéthylamine (5 + 4 + 1)
II: cyclohexane + diéthylamine (9 + 1)
Ces mélanges se conservent environ 2 jours à l'abri de la lumière.
Révélateurs:
I. Iodoplatinate (à préparer juste, avant l'usage)
Solution A: Diluer à 5 ml avec de l'eau 150 µl de solution hexachlorplatinate à 10%.
Solution B: Diluer à 5 ml avec de l'eau 300 mg d'iodure de potassium.
Réactif à vaporiser: Mélange de A et B.
La pilocarpine donne une tache brun clair.
II: Réactif de Dragendorff, selon *Munier* et *Machebœuf* (8)
Solution A: Dissoudre 0,85 g de nitrate basique de bismuth dans 10 ml d'acide acétique et 40 ml d'eau.
Solution B: Dissoudre 8,0 g d'iodure de potassium dans 20 ml d'eau.
Solution stock: Mélange à volumes égaux de A et B.
Réactif à vaporiser: 1 ml de solution stock + 2 ml d'acide acétique + 10 ml d'eau.
Mélanger juste avant l'usage.

La pilocarpine donne une tache orange, d'abord fugace, puis persistante si l'on répète la vaporisation après séchage de la plaque.

Rf:

Solvant I: environ 0,6
Solvant II: 0,0

Sensibilité: environ 1 μg
en déposant 5 μl d'extrait concentré, on décèle 10 ppm de pilocarpine dans la lotion.

Résultats

Nous avons contrôlé par cette méthode 13 lotions et teintures capillaires prélevées sur le marché genevois sans y trouver trace de pilocarpine.

Résumé

On recherche la pilocarpine dans des lotions capillaires par extraction liquide-liquide et chromatographie sur couche mince (limite de détection: 1 μg).

Zusammenfassung

Pilocarpine wird aus Haarwässern durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und Dünnschichtchromatographie nachgewiesen (Nachweisgrenze: 1 μg).

Summary

A simple method is described for the detection of pilocarpine in hairtonics. Extraction is carried out by liquid-liquid partition and identification by thin layer chromatography (detection limit: 1 μg).

Bibliographie

1. Ordonnance du département fédéral de l'intérieur concernant les cosmétiques du 7 décembre 1967, art. 3, al. 2.
2. *Harry, R. G.:* Modern cosmetology, p. 247—248. Leonard Hill Ltd, London 1946.
3. *Poe, C. F.* and *Johnson, C. C.:* Toxicity of colchicine. Acta Pharmacol. Toxicol. **5**, 112 (1949).
4. Official methods of the AOAC: Alkaloids, opium. General titration method 38.002, p. 706 (1975).

5. *Karawya, M. S.* and *Ghoubrab, M. G.:* Colorimetric estimation of pilocarpine in drug preparations. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **55**, 1180—1182 (1972).
6. *Ebel, S., Mikulla, W. D.* und *Wiesel, K. H.:* Ueber die dünnschichtchromatographische halbquantitative Bestimmung von Alkaloiden in Augentropfen. Deut. Apotheker Ztg. **111**, 931—932 (1971).
7. *Dijkhuis, J. C.:* Identification of atropine, homatropine, sopolamine (Hyoscine) and pilocarpine as impurities in eye-drops. Pharm. Weekblad **104**, 1317—1324 (1969) dans Anal. Abstr. **19**, 4340 (1970).
8. *Stahl, E.:* Thin layer chromatography, 2d edition, p. 873—874. Springer, Berlin 1969.

Dr E. Mérat
Dr J. Vogel
Laboratoire cantonal de chimie
Institut d'hygiène
22, quai Ernest Ansermet
CH-1211 Genève 4