

Zum Nachweis von Formaldehyd in Fischkonserven

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **26 (1935)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984112>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zum Nachweis von Formaldehyd in Fischkonserven.

Von Dr. Th. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Zum Nachweis von Formaldehyd in Lebensmitteln wird meist die Reaktion von *Jorissen*¹⁾ benützt, indem das unter Säurezusatz erhaltene Destillat mit etwas Phenol versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet wird. Eine karminrote, von einem weissen Ring überlagerte Schicht zeigt Formaldehyd an.

Bei reinen Materialien lässt die Reaktion an Schärfe nichts zu wünschen übrig. Manche Fischkonserven geben jedoch so unreine Färbungen, dass die Beurteilung oft nicht leicht ist. So hatten wir kürzlich ein besonders unangenehmes Material, holländische Matjes-Häringe, in Händen. Das Destillat gab mit Phenol und Schwefelsäure eine braunrote Zone, welche sehr wohl eine eventuell mitentstandene karminrote Färbung hätte verdecken können. Da kein weisser Ring auftrat, schlossen wir zwar auf Abwesenheit von Formaldehyd; die Reaktion befriedigte aber trotzdem keineswegs. Ich versuchte daher, die störenden Stoffe zu beseitigen und gelangte auf ziemlich einfache Weise zum Ziel.

Es schien denkbar, dass zum Zustandekommen der Nebenreaktion konzentrierte Schwefelsäure erforderlich wäre, dass aber die Formaldehydreaktion bei gleichzeitigem Erhitzen eine weniger starke Säure benötige.

Es zeigte sich denn auch bald, dass wenigstens die weissliche Trübung, welche wohl als Phenol-Aldehydharz bezeichnet werden muss, bei nicht zu niedrigen Formaldehydmengen schon beim Erhitzen mit Phenol und demselben Volumen Schwefelsäure (1+1) auftritt, während die Karminfärbung eine höhere Säurekonzentration benötigt. Durch das Erhitzen mit der verdünnten Säure wird nun der störende Körper beseitigt, was gar nicht vorauszusehen war, sodass man bei nachherigem Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure bei unserer Fischkonserve keine Färbung mehr erhält, während andererseits kleine zugesetzte Formaldehydmengen sich eindeutig durch die karminrote Färbung zu erkennen geben.

Je 1 cm³ des Destillates aus Matjes-Häringen wurde mit 1 Tropfen 1%iger Phenollösung versetzt. Wurde nun direkt mit Schwefelsäure unterschichtet, so entstand die erwähnte braunrote Schicht, wurde aber vorerst mit der verdünnten Schwefelsäure aufgeköcht und dann erst nach dem Abkühlen mit der konzentrierten Säure unterschichtet, so erhielt man nur noch eine hellbraune Zone. Wurde schliesslich die schwefelsaure Flüssigkeit eine Minute lang in ganz leichtem Sieden erhalten und dann unterschichtet, so trat überhaupt keine Färbung mehr auf, die störende Nebenreaktion war ausgeschaltet. Zugesezte Formaldehydmengen gaben sich von 0,3⁰/₀₀ an schon dadurch zu erkennen, dass beim Erhitzen mit der verdünnten Schwefelsäure

¹⁾ Z. anal. Chem. **39**, 332, 1900.

Trübungen auftraten, bei 0,15 bis 0,2⁰/₀₀ war die Trübung erst beim Abkühlen der Lösung sichtbar, mit 0,1⁰/₀₀ blieb sie auch da aus. In allen diesen Fällen trat aber beim Unterschichten mit der konzentrierten Säure die weisse Zone auf und nach einiger Zeit auch die karminrote Zwischenschicht.

Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate wieder:

Je 1 cm³ Destillat mit 1 Tropfen Phenollösung und 1 cm³ Schwefelsäure (1 : 1).

Formaldehyd- zusatz	mit der verdünnten H ₂ SO ₄	vor den Unterschichten mit konz. H ₂ SO ₄	nach dem Unterschichten mit konz. H ₂ SO ₄
0	nicht erhitzt	klar	intensiv rotbrauner Ring
0	aufgekocht	»	hellbraune Färbung
0	1 Min. gekocht	»	farblos
0,1 ⁰ / ₀₀	1 » »	»	nach einiger Zeit weisse Zone, leichter karminroter Ring
0,15 ⁰ / ₀₀	1 » »	heiss klar, kalt leichte Trübung	weisse Zone, später leichte karminrote Zone
0,2 ⁰ / ₀₀	1 » »	» » » » »	wie oben, karminrote Zone, erscheint aber rascher
0,3 ⁰ / ₀₀	1 » »	schon in der Hitze trüb, in der Kälte intensiver	karminrote und weisse Zone fast momentan

Es gelingt also, durch 1 Minute langes Kochen mit derselben Menge Schwefelsäure (1+1), die störenden Stoffe unschädlich zu machen, sodass nachher bei Abwesenheit von Formaldehyd keine Färbung mehr auftritt.

Die *Vorschrift*, die ich empfehlen möchte, lautet demnach:

Reagentien: Schwefelsäure (1+4), (1+1) und konzentrierte, 1%ige Phenollösung.

Bei Fleisch, Fisch und dergleichen werden 10 g fein zerhacktes Material mit 20 cm³ Wasser und 1 cm³ Schwefelsäure (1+4) destilliert, bis 10 cm³ übergegangen sind. Von Flüssigkeiten werden 20 cm³ mit 1 cm³ Schwefelsäure ebenso destilliert.

2 cm³ Destillat werden in einem Reagensglas mit 1 Tropfen Phenollösung versetzt und sorgfältig (mittels einer Pipette) mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Entsteht an der Berührungsstelle innert einigen Minuten eine karminrote, von einem trüben, weissen Ring überlagerte Schicht, so ist Formaldehyd bzw. Hexamethylentetramin nachgewiesen. Beim Umschwenken entsteht sofort oder nach kurzer Zeit durch die ganze Flüssigkeit eine weisse Trübung. Wurde mit mehr Schwefelsäure unterschichtet, als angegeben, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Umschwenken trüb rötlich mit rötlichweissen Flocken.

Empfindlichkeit: 0,1% Formaldehyd gibt bereits eine sehr deutliche Reaktion.

Falls die Reaktion unsicher ausfällt, indem statt der rein violetten eine bräunliche oder rotbraune Zone auftritt, so wiederholt man den Versuch mit einer neuen Probe Destillat folgendermassen:

1 cm³ Destillat wird mit 1 Tropfen Phenollösung und 1 cm³ Schwefelsäure (1+1) sorgfältig aufgeköcht und 1 Minute lang derart erhitzt, dass die Flüssigkeit eben siedet, das Reagensglas aber an den obern Teilen noch nicht heiss wird. Bei grössern Formaldehydmengen tritt schon in der Hitze, noch deutlicher nach dem Abkühlen eine weisse Trübung auf. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Bei Anwesenheit von Formaldehyd oder Hexamethylentetramin tritt nun die violette, von einem weissen Ring überlagerte Schicht rein hervor.

Der Abbau des Nicotins bei der Fermentation des Tabaks.

Von W. WEBER

(aus dem agrikulturchemischen Laboratorium der E. T. H.)

Einleitung.

Obschon die Fermentation der wichtigste Vorgang bei der Aufbereitung des Tabaks ist, ist ihre Natur sehr wenig geklärt, was einmal darauf zurückzuführen ist, dass die verschiedenen nebeneinander verlaufenden Reaktionen die Untersuchung ausserordentlich erschweren, dann aber auch darauf, dass es sehr schwierig ist, eine Fermentation in einem durchsichtigen Laboratoriumsexperiment durchzuführen. Immerhin hat es an Erklärungen nicht gefehlt, die jedoch oft in der Auffassung nicht übereinstimmen. Auch über die Ursache der Abnahme des Nicotingehalts bei der Fermentation gehen die Meinungen weit auseinander. Einer der ersten Beobachter dieser Nicotinabnahme, die bis 25% der ursprünglichen Menge betragen kann, war *Suchsland*¹⁾, welcher vermutete, dass es sich dabei um die Ueberführung von Nicotin in Nicotianin oder Tabakcampher handelt. Ein solcher mysteriöser Körper konnte jedoch nie gefunden werden.

Auf Grund der Entdeckung von *Behrens*^{2,3)}, dass der Schimmelpilz *Botrytis cinerea* seinen Stickstoffbedarf mit Nicotin decken kann, sowie dass gewisse Bakterien in einer Nährlösung ausgezeichnet gedeihen, welche als einzige Stickstoffquelle Nicotin enthält, das dabei vollständig verschwindet, liegt die Vermutung nahe, dass die Nicotinabnahme bei der Fermentation auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist. In neuerer Zeit war es *Faitelowitz*^{4,5)}, der die Abnahme des Nicotingehalts der Tätigkeit von Bakterien zuschrieb. Tabakbrei oder wässrige Extrakte von Tabak zeigten nach vierundzwanzigstündigem Stehen eine starke Verminderung des Nicotins unter gleichzeitiger Erhöhung der Alkalität der Flüssigkeit. Beide Erscheinungen unterbleiben bei Zusatz von Chloroform. Als Zersetzungsprodukte sollen sich nach *Faitelowitz* leicht flüchtige organische Basen bilden, die jedoch aus den Extrakten verdunsten. Da mit dem Abbau des Nicotins eine