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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 51 (1960)

Heft: 3

Artikel: Die Bestimmung des Isopropylätherextraktes in Lebensmittelfarbstoffen

Autor: Sulser, H. / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982918

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: 12.07.2025

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

Die Bestimmung des Isopropylätherextraktes in Lebensmittelfarbstoffen

Von *H. Sulser* und *O. Högl*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Der Bestimmung des durch organische Lösungsmittel extrahierbaren Anteiles von Lebensmittel-Farbstoffen kommt für die Beurteilung der Reinheit derselben beträchtliche Bedeutung zu. Bei den für die Lebensmittelfärbung zulässigen künstlichen Farbstoffen handelt es sich stets um wasserlösliche Stoffe. Die Verwendung künstlicher Farbstoffe zur Färbung von Fetten ist in der Schweiz verboten. Auch die basischen Farbstoffe, die z.T. eine gewisse Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, sind unzulässig. Den heutigen Anschauungen entsprechend muss ein physiologisch unbedenklicher Lebensmittelfarbstoff gute Wasserlöslichkeit aufweisen, da nur so eine rasche Eliminierung desselben aus dem Körper erfolgt. Durch Einführung von Sulfogruppen, Hydroxylgruppen und dergl. in die aromatischen Ringsysteme kann dies erreicht werden. Demgegenüber können die Ausgangsmaterialien, wie gewisse Amine, Phenole usw., oder noch nicht genügend sulfonierte Zwischenprodukte, eine beträchtliche Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, vor allem in Aether, zeigen. Je höher also der Aetherextrakt ausfällt, umso mehr der genannten Ausgangs- oder Zwischenprodukte kann in dem betreffenden Muster enthalten sein. Da es sich bei diesen Stoffen vielfach um physiologisch stark aktive und zum Teil deutlich schädliche Substanzen handelt, muss eine möglichste Freiheit davon angestrebt werden (*Högl* 1957, derselbe 1959, «Eurotox» Montecatini, 1958).

In den amerikanischen Reinheitsnormen für Lebensmittelfarbstoffe (Food and Drug Adm. USA 1940) sind darum die Höchstwerte für Aetherextrakt für alle zugelassenen Lebensmittelfarbstoffe genau festgelegt. Im Dezember 1959 wurden auch international solche Normen fixiert (FAO/WHO 1959). Der Grenzwert beträgt hier 0,2 %.

Es ergibt sich die Notwendigkeit, auch in der Schweiz die Reinheitsnormen für Lebensmittel-Farbstoffe in dieser Richtung zu erweitern. Aus den oben dargelegten Gründen müssen die Grenzwerte möglichst tief fixiert werden, so dass die Methodik sehr gute Reproduzierbarkeit zeigen sollte. Leider ist dies nicht immer in erwünschtem Masse der Fall.

Der Aetherextrakt wird vorteilhafterweise nicht mit dem üblichen Diäthyläther, sondern mit Diisopropyläther (s. Vorschrift AOAC) bestimmt, da Diisopropyläther wesentlich weniger Wasser aufnimmt und damit eine sauberere Trennung der wasserlöslichen von den fettlöslichen Substanzen erlaubt (*Mosimann* und *Högl* 1958).

Der höhere Siedepunkt des Isopropyläthers (67,5 Grad) gegenüber dem Diäthyläther (34,6 Grad) wirkt sich vor allem in dem Sinne aus, dass gewisse leichter flüchtige Substanzen beim Abdestillieren mitverdampfen, während sie beim

Diäthyläther im Rückstand – mindestens zunächst – verbleiben. Auf diesen Umstand werden wir später zurückkommen.

Die Vorschrift in den Methods of Analysis AOAC (1955) lautet (von uns übersetzt) wie folgt:

Bestimmung des Aetherextraktes von Farbstoffen durch Auszug im Scheidetrichter

Zur Bestimmung des neutralen Aetherextraktes bringt man die wässrige Lösung, welche die 10-g-Probe enthält, in einen Scheidetrichter und verdünnt auf 200 ml. Man extrahiert mit zwei 100-ml-Portionen des gewaschenen Isopropyläthers*), wobei während jeder Extraktion 1 Minute geschüttelt wird. Man giesst den Aether in einen sauberen Scheidetrichter und spült den ersten Scheidetrichter mit 10 ml des Aethers aus, unter Ablassen in den zweiten Scheidetrichter. Die vereinigten Extrakte werden mit 20-ml-Portionen Wasser gewaschen, bis die Waschwässer farblos sind. Der Aether wird in ein Becherglas gegossen, der Scheidetrichter mit 10 ml Aether nachgespült und in das gleiche Becherglas übergeführt. Man stellt das Becherglas auf ein Wasser- oder Dampfbad in staubfreier Luft, lässt den Aether bis auf 50 ml verdampfen und überführt diesen Rest in eine gewogene, flache 200-ml-Kristallisierschale, welche vorher bis zur Gewichtskonstanz über einem wirksamen Trocknungsmittel getrocknet wurde. Man spült das Becherglas mit 10 ml Aether nach und lässt in die gleiche Schale ab. Nun wird der restliche Aether verdampft und zur Gewichtskonstanz (± 0,5 mg) im Exsikkator getrocknet. Der Gewichtszuwachs entspricht dem neutralen Aetherextrakt.

Vorsichtsmassnahme: Das Becherglas soll nicht mehr als 1/3 gefüllt sein. Man lasse den Aether nicht kochen.

Neben diesem «neutralen» Auszug wird auch noch ein solcher aus saurem und schliesslich einer aus alkalischem Milieu in den angelsächsischen Vorschriften vorgesehen. Wir beschränkten uns auf die Ueberprüfung der Methodik in Bezug auf den neutralen Auszug, da dieser die wichtigsten Anhaltspunkte betr. Reinheit der Farbstoffe liefert. Zudem dürften für die Genauigkeit der Bestimmung der anderen Auszüge die gleichen Umstände massgebend sein.

Bei der Bestimmung dieses neutralen Isopropylätherextraktes wurde von mehreren Mitarbeitern in unserem Laboratorium die Feststellung gemacht, dass es schwierig ist, konstante Werte zu erhalten. Die Resultate waren z.T. ganz unbrauchbar, weil die Streuung über 100 % betrug, obschon man sich bemühte, möglichst gleiche Bedingungen einzuhalten.

Im Journal AOAC (1950) wurden übrigens ähnliche Feststellungen wiedergegeben: die Reproduzierbarkeit von Laboratorium zu Laboratorium war keine gute.

---

*) Reinigung des Isopropyläthers: Man wäscht 1 Liter Isopropyläther mit zwei 100-ml-Portionen ca. 0,5 n Natronlauge und dann mit drei 100-ml-Portionen Wasser.

Tabelle 1

Aetherextrakt: Ergebnisse verschiedener Analytiker

Analytiker	Farbstoff			
	A	B	C	D
	%	%	%	%
1	0,50	0,07	0,12	0,07
2	0,47	0,16	0,12	0,06
3	0,27	0,19	0,03	0,004
4	0,30	0,15	0,03	0,08
5	0,36	0,25	0,09	0,20
6	0,75	0,50	—	0,28

Um die Ursache der erwähnten Streuungen festzustellen, musste man sich etwas näher mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Aetherextrakte befassen. Ueber die eigentliche chemische Natur dieser Stoffe konnten wir vorläufig allerdings nichts Sicheres in Erfahrung bringen. Eine spezielle Arbeit ist in Aussicht genommen, um das schon Bekannte auf diesem Gebiet zu sammeln und eigene Versuche anzustellen. Die Möglichkeit besteht, dass es sich um definierte Zwischenprodukte der Synthese oder vielleicht auch teilweise um Zersetzungsprodukte handelt.

Leicht feststellbar sind dagegen zwei Eigenschaften dieser Aetherextrakte, nämlich eine gewisse Temperaturempfindlichkeit und die Flüchtigkeit.

Folgender Versuch lässt die Temperaturempfindlichkeit erkennen: Der Isopropyläther wird das eine mal nach Vorschrift auf dem siedenden Wasserbad verdampft, das andere mal schonend bei etwa 50 Grad. Das Aussehen der beiden Rückstände ist verschieden, im ersten Fall dunkelbraun, im zweiten gelblich. Löst man etwas davon in Aether, tropft auf Filtrierpapier, lässt eintrocknen und besprüht mit einer 0,5%igen wässrigen Echtblausalz-B-Lösung (Reagens auf Phenole und kupplungsfähige Amine) und anschliessend mit n/10-Natronlauge, so sind die erhaltenen Färbungen sehr unterschiedlich. Im ersten Fall sind die Flecken dunkel-violett, im zweiten intensiv gelb. Offenbar gehen unter dem Einfluss der erhöhten Temperatur beträchtliche Veränderungen vor sich.

Dass die Aetherextrakte eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen, ist naheliegend, denn man erhält sie nicht als feste Rückstände, sondern vorwiegend in dickflüssigem Zustand, was auf Gemische verschiedener Substanzen deutet. Die weiteren Versuche zeigten, dass ein Teil relativ leichter, ein anderer schwer flüchtig ist. Es sieht so aus, als ob ziemlich grosse Unterschiede in der Flüchtigkeit bestehen, was eine Trennung der beiden Fraktionen möglich erscheinen lässt.

Bei der Bestimmung des Aetherextraktes kommt es nun darauf an, die flüchtigeren Anteile von den wenig flüchtigen möglichst quantitativ abzutrennen.

Nur wenn das leichter Flüchtige entfernt ist, lässt sich im Exsikkator innert nützlicher Frist Gewichtskonstanz erreichen.

Es galt also vor allem, die geeigneten Bedingungen beim Abdampfen des Isopropyläthers, einschliesslich der Entfernung der letzten Reste desselben und der flüchtigeren Bestandteile des Extraktes, ausfindig zu machen und eine Anordnung zu treffen, welche gut reproduzierbare Bedingungen einzuhalten erlaubte. Allgemein besteht die Gefahr, und speziell bei der relativ hohen Temperatur des Wasserbades, dass ein verschieden langes Verweilen bei erhöhter Temperatur nach Entfernung der letzten Reste des Lösungsmittels zu wechselnden Verlusten an Extraktbestandteilen und damit eben zu den eingangs erwähnten Differenzen führt.

Einige Versuche ergaben, dass eine Temperatur von 70 bis 80 Grad am besten geeignet ist, konstante Werte zu liefern. Bei noch niedrigerer Temperatur gelingt es nicht mehr, im Exsikkator innert angemessener Frist Gewichtskonstanz zu erreichen. Der Anteil an relativ leichten flüchtigen Stoffen im Rückstand ist dann so gross, dass fortlaufend wägbare Mengen in die Schwefelsäure übergehen. Die Menge an Aetherextrakt kann bei 50 Grad das doppelte dessen betragen, was bei 70 bis 80 Grad verbleibt (siehe Tab. 2).

Tabelle 2

Gewichtsabnahme des Aetherextraktes im Vakuum über konz. Schwefelsäure

(362 Fruchtrot A extra gelblich)

	Nach Entfernung des Aethers im Luftstrom bei 50 Grad		Nach Entfernung des Aethers im Luftstrom bei 70 Grad	
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 1	Nr. 2
1. Wägung	248,4	190,4	107,2	109,4
2. Wägung	237,1	186,1	106,7	108,7
3. Wägung	227,7	164,8	105,6	107,8
4. Wägung	225,4	—	104,9	107,0
5. Wägung	205,0	—	104,7	106,9

Die Wägungen erfolgten nach je etwa 4 Stunden Verbleiben im Exsikkator.

Um den gewünschten Temperaturbereich beliebig einstellen zu können und auch das Abdampfen zu beschleunigen (nach obiger Vorschrift auf dem Wasserbad dauert es sehr lange) und in einem gewissen Sinn zu standardisieren, hat sich folgende Anordnung bewährt:

Auf einem Dreifuss liegt eine runde Heizplatte aus Anticorrodal (etwa 26 cm im Durchmesser und 3,5 cm Dicke), welche mit einer seitlichen Bohrung für das Thermometer versehen ist. Als Heizquelle dient ein Mikrobrenner. Die Temperatur lässt sich so leicht auf der gewünschten Höhe halten. Auf die Heizplatte stellt man eine Glasglocke von etwa 36 cm Höhe mit plangeschliffenem Rand

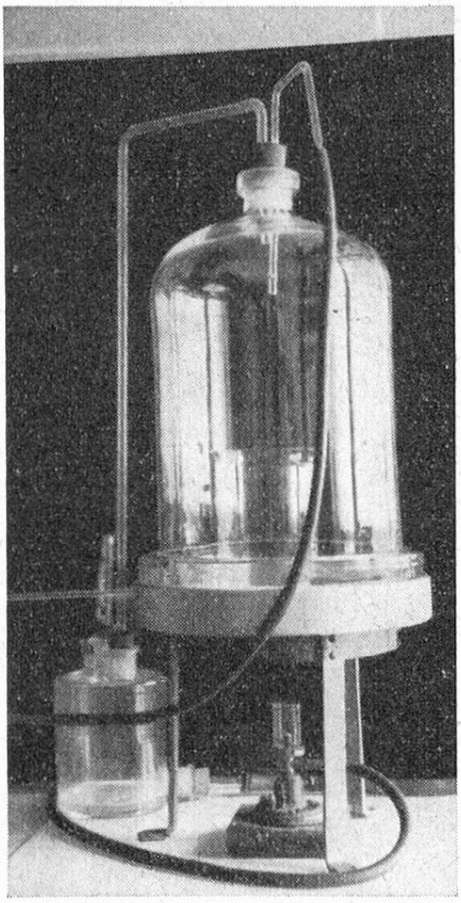

Abbildung: Abdunsten des Aethers im Luftstrom

und Tubus. Letzterer wird mit einem Gummistopfen versehen, welcher 2 Bohrungen aufweist zum Durchsaugen eines Luftstromes mittels einer Wasserstrahlpumpe. Das Becherglas mit dem Aether stellt man auf die 70 bis 80 Grad warme Platte. Die Aetherdämpfe werden fortlaufend vom Luftstrom weggeführt. Ein Vakuum ist nicht notwendig. Das Eindunsten von 200 ml Isopropyläther dauert etwa 30 Minuten. Die folgende Tabelle 3 zeigt, welchen Einfluss die Art und Weise des Abdampfens auf die Menge Rückstand hat.

Tabelle 3

Man erkennt, dass das Verdunsten auf der Heizplatte bei 70 bis 80 Grad im Luftstrom sogar etwas niedrigere Werte liefert als dasjenige auf dem Wasserbad, dass aber die Werte des ersten Verfahrens viel besser übereinstimmen. Durch den Luftstrom wird offenbar bei dieser Temperatur für gründliche Entfernung der leichter flüchtigen Anteile gesorgt, ohne dass das schwerer Flüchtige stärker angegriffen wird.

Bei 50 Grad sind diese Bedingungen nicht mehr gewährleistet. Die Ausbeuten sind höher, aber wiederum stark schwankend, vermutlich wegen wechselnder Mengen an relativ leichter flüchtigen Verbindungen.

Tabelle 3

Aetherextrakt von Farbstoffen

Farbstoff	Abdampfen des Isopropyläthers	Aetherextrakt			
		Einzelwerte mg	Mittel mg	Abweichung absolut mg	Abweichung %
362 Fruchtrot A extra gelblich G	Wasserbad *)	110,1	130,5	± 20,4	± 15,6
	Wasserbad *)	150,9			
	Heizplatte 70—80° *)	102,5	102,7	± 0,20	± 0,19
	Heizplatte 70—80° *)	102,9			
	Heizplatte 70° *)	104,7	105,8	± 1,1	± 1,0
	Heizplatte 70° *)	106,9			
	Heizplatte 70° **)	101,0	101,9	— 0,93	— 0,91
	Heizplatte 70° **)	102,1		+ 0,17	+ 0,17
	Heizplatte 70° **)	102,3		+ 0,37	+ 0,36
	Heizplatte 70° **)	102,3		+ 0,37	+ 0,36
	Heizplatte 50° *)	164,8	184,9	± 20,1	± 10,9
	Heizplatte 50° *)	205,0			
Sonnenorange A G	Wasserbad *)	10,5	18,65	± 8,15	± 43,7
	Wasserbad *)	26,8			
	Heizplatte 70—80° *)	8,9	9,25	± 0,35	± 3,8
	Heizplatte 70—80° *)	9,6			
377 Lachsrot G (Scharlach GN)	Heizplatte 70—80° *)	8,7	9,0	± 0,3	± 3,3
	Heizplatte 70—80° *)	9,3			

*) Analytiker 1) **) Analytiker 2)

Arbeitsvorschrift

Es ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des neutralen Isopropylätherextraktes von Farbstoffen:

10 g Farbstoff werden in ein Becherglas eingewogen und mit 200 ml Wasser versetzt. Zur Auflösung muss eventuell einige Zeit unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen werden oder man bedient sich der Schüttelmaschine. Sicherheitshalber filtriert man anschliessend durch Glaswolle.

In einem 500 ml Scheidetrichter wird dann zweimal mit je 100 ml Isopropyläther je 1 Minute lang ausgeschüttelt. Die Reinigung des käuflichen Isopropyläthers erfolgt nach der Vorschrift AOAC (s. S.181). Nach dem Ausschütteln wird der Aether in einem 300 ml Scheidetrichter gesammelt, der erste Scheidetrichter, sowie auch die zum Filtrieren verwendete Glaswolle, mit 10 ml frischen Aethers nachgespült und dieser zur Hauptmenge gegeben. Man wäscht die vereinigten Aetherauszüge 5 bis 6 mal mit je 20 ml Wasser aus, bis dieses farblos ist. Dann

wird der Aether in ein 600 ml Becherglas gegeben, der Scheidetrichter mit 10 ml frischen Aethers nachgespült und dieser ebenfalls ins Becherglas abgelassen. Das Becherglas stellt man auf die 70 bis 80 Grad warme Heizplatte und dunstet den Aether im Luftstrom auf 40 bis 50 ml ein. Dieser Rest wird in ein genügend grosses, flaches, gewogenes Wägegläschen mit Schliff übergeführt unter Nachspülen mit 10 ml frischen Aethers. Man verdampft weiter auf der Heizplatte bis zur Trockne. Nachdem aller Aether entfernt ist, lässt man noch etwa 5 Minuten im Luftstrom auf der Heizplatte bei unveränderter Temperatur. Dann stellt man das Wägegläschen offen in einen Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure und evakuiert. Nach einigen Stunden nimmt man das Wägegläschen heraus, verschliesst und stellt es auf eine saubere Unterlage neben die Waage. Nach 15 Minuten wägt man. Dies wird so lange wiederholt, bis Gewichtskonstanz (± 0,5 mg) erreicht ist. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem neutralen Aetherextrakt.

Zusammenfassung

Bei der Bestimmung des Aetherextraktes von Farbstoffen nach der Methode AOAC wurden oft sehr unregelmässige Werte erhalten. Die vorliegende Arbeit gibt geeignete Bedingungen an, diese Differenzen zu beseitigen.

Résumé

Le dosage de l'extrait éthéré des colorants par la méthode de l'AOAC donne fréquemment des valeurs très irrégulières. On a examiné cette méthode et trouvé des conditions expérimentales qui permettent d'éviter ces écarts.

Summary

Examination of the AOAC method for the ether extract determination in food dyes. A procedure is described by means of which reproducible results are obtained.

Literatur

Eurotox: Bericht über die 4. Konferenz des «Ständigen Europäischen Forschungskomitees für den Schutz der Bevölkerung vor chronisch-toxischen Umweltschädigungen» Montecatini Terme, 6. bis 8. Oktober 1958. Notiziario dell'Amministr. San. XII, 11 (1959).

FAO/WHO: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 4th Report, Rome, 30th November—7th December 1959.

Food and Drug Administration (USA) Coal-Tar Color Regulations; Service and Regulatory Announcements; Food, Drug and Cosmetic No 3, Sept. 1940.

Högl O., Acta Union intern. contre le cancer **8**, 299 (1957).

Högl O., JUPAC — Kongressbericht München, Sept. 1959 (im Druck).

Journal of the Ass. of Off. Agric. Chemists (AOAC) **33**, 397 (1950).

Methods of Analysis of the Ass. of Off. Agric. Chemists (AOAC) 8. Aufl., Washington 1955, S. 733.

Mosimann W. und *Högl O.*, Diese Mitt. **49**, 433 (1958).