

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 52 (1961)

Heft: 4

Artikel: Ueber Konservierungs- und Schönungsmittel sowie Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln bei Importobst

Autor: Ihloff, M.L. / Kalitzki, M. / Werner

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981761>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.01.2025

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

Ueber Konservierungs- und Schönungsmittel sowie Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln bei Importobst

Von *M. L. Ihloff* und *M. Kalitzki*

(Aus der Chemischen und Lebensmitteluntersuchungsanstalt Hamburg,
Leiter: Prof. *Werner*)

In der Chemischen und Lebensmitteluntersuchungsanstalt Hamburg wurden in größerem Rahmen Untersuchungen von Importobst durchgeführt.

Zitrusfrüchte wurden auf einen Gehalt an Diphenyl, Orthophenylphenol, Borverbindungen, Fremdwachs (Cumaron-Inden-Harz) und künstliche Farbstoffe untersucht, Aepfel auf Restmengen an arsen- und bleihaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Die Untersuchungen umfassen Früchte, die in der Zeit von 1956 bis 1961 importiert wurden.

I. Zitrusfrüchte

a) Diphenyl und Orthophenylphenol

Ueber die Methoden der Blau- und Grünschimmelbekämpfung bei Zitrusfrüchten mit Diphenyl und Orthophenylphenol haben wir an anderer Stelle berichtet^{1,2}.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun durch Reihenuntersuchungen festgestellt werden, welche Diphenyl- und Orthophenylphenolmengen die Früchte enthalten, wenn sie den Endverbraucher erreichen, und wie hoch der Prozentsatz der hier zum Verkauf gelangenden konservierten Früchte ist.

1. Untersuchungsmethoden

Die zerkleinerten Früchte wurden in Wasser aufgeschwemmt, wie wir früher^{1,3} bereits beschrieben haben, und der Destillation unterworfen. Das so gewonnene ätherische Oel enthält sowohl das Diphenyl als auch das Orthophenylphenol.

Versuche, Diphenyl nach der Methode von *Bruce* und *Howard*⁴ zu bestimmen, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Newhall, *Elvin* und *Knodel*⁵ bestimmten das Diphenyl im Infrarotspektrographen. Diphenyl hat bei den Wellenlängen 13,6 μ und 14,3 μ charakteristische Absorptionen, von denen die Verfasser diejenige bei 14,3 μ für eine quantitative Bestimmung auswerteten.

Wir selbst führten unsere Messungen bei 13,6 μ aus, einmal, weil hier die stärkere Absorption liegt, und zum anderen, weil bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthophenylphenol, das bei 13,7 und 14,2 μ Absorptionen zeigt, von denen diejenige bei 14,2 μ die wesentlich stärkere ist, eine Diphenylmessung bei 14,3 μ wegen Ueberschneidungen ungenau werden würde. Die Absorption des Orthophenylphenols bei 13,7 μ ist sehr schwach. Bei Mengen von 0,01 g Orthophenylphenol/1 kg Frucht ist sie praktisch gleich Null. Bei größeren Mengen muß aber, bevor mit der Diphenylbestimmung begonnen wird, das Orthophenylphenol aus dem ätherischen Oel durch Auswaschen mit alkalischem Wasser entfernt werden.

Nach Aufstellung einer Eichkurve von Diphenyl in einem geeigneten Lösungsmittel – wir nahmen Limonen – wird das ätherische Oel der zu untersuchenden Früchte, so wie es der Wasserdampfdestillationsapparatur entnommen wurde (es ist allerdings zweckmäßig, das Oel kurze Zeit vorher über Na_2SO_4 sicc. zu trocknen), im Spektrographen gemessen. Die untere Erfassungsgrenze des Diphenyls liegt hier bei 1 mg Diphenyl/1 ml Oel. In Modellversuchen fanden wir nach dieser Methode 87 bis 120 % des zugegebenen Diphenyls wieder.

Orthophenylphenol wurde auf papierchromatographischem Wege und durch Anfärben mit 2,6-Dibromchinonchlorimid nach einer früher von uns veröffentlichten Vorschrift² nachgewiesen und bestimmt.

Neuerdings weisen wir Diphenyl und Orthophenylphenol auch in einem Arbeitsgang im Gaschromatographen nach. Zur quantitativen Bestimmung, insbesondere des Orthophenylphenols, eignet sich dagegen die bisher angewendete papierchromatographische Methode entschieden besser, da sie wesentlich empfindlicher ist als die gaschromatographische.

2. Ergebnisse

Tabelle 1 gibt den Diphenylgehalt von in der Zeit von April 1956 bis Mai 1959 importierten diphenylhaltigen Zitrusfrüchten wieder.

Tabelle 1
Diphenylgehalt behandelter Zitrusfrüchte
(1956 bis Anfang 1959)

I. Apfelsinen			
Datum	Land	Geruch	mg/kg
11. 1. 57	Florida	0	5
13. 9. 56	wahrscheinlich Nordamerika	0	19
28. 1. 57	»	0	35
19. 2. 57	»	++	21
4. 6. 57	»	+	43
11. 7. 57	Brasilien	0	28
25. 6. 58	»	++	34
27. 6. 58	»	++	37
25. 4. 58	Cypern	++	30
7. 3. 58	»	+	8
23. 4. 58	»	0	21
25. 4. 58	»	0	25
24. 4. 56	Israel	+++	57
18. 5. 56	»	++	62
28. 2. 57	»	++	32
5. 3. 57	»	++	27
8. 4. 57	»	0	39
28. 5. 57	»	++	108
6. 3. 58	»	++	57
18. 4. 58	»	0	53
23. 4. 58	»	+++	50
23. 4. 58	»	+++	32
2. 5. 58	»	0	22
8. 5. 58	»	+++	33
23. 5. 58	»	++	62
25. 2. 59	»	++	über 140
14. 4. 59	»	+	46
26. 5. 59	»	++	55
28. 5. 59	»	++	79
28. 5. 59	»	++	115

0 = nicht nach Diphenyl
+ = schwach nach Diphenyl
++ = deutlich nach Diphenyl
+++ = stark nach Diphenyl

Datum	Land	Geruch	mg/kg
18. 9. 56	Südafrika	0	7
28. 11. 56	»	0	12
23. 8. 57	»	0	34
10. 9. 57	»	0	53
27. 9. 57	»	+	34
15. 10. 57	»	0	34
28. 10. 57	»	0	8
28. 10. 57	»	0	29
18. 7. 58	»	+++	77
29. 7. 58	»	0	53
23. 9. 58	»	0	5
6. 11. 58	»	0	16
12. 4. 56	Herkunftsland unbekannt	+++	40
12. 4. 56	»	0	10
12. 4. 56	»	++	über 70
18. 9. 56	»	0	36
15. 10. 56	»	+	45
30. 10. 56	»	0	41
21. 12. 56	»	++	14
22. 1. 57	»	0	4
23. 1. 57	»	0	19
21. 2. 57	»	0	12
13. 7. 57	»	++	33
18. 12. 57	»	++	46
14. 3. 58	»	+	29
5. 5. 58	»	0	63
6. 5. 58	»	+	36
19. 5. 58	»	+	3
21. 5. 58	»	0	60
2. 7. 58	»	0	32
2. 7. 58	»	0	52
2. 7. 58	»	0	39
18. 7. 58	»	0	39
29. 7. 58	»	0	44
II. Zitronen			
15. 10. 56	Californien	+	13
28. 10. 58	»	0	16
4. 5. 56	wahrscheinlich Nordamerika	+	24
9. 5. 56	»	+	16
18. 5. 56	»	+++	6
30. 6. 56	»	++	9
15. 10. 56	»	0	23

Datum	Land	Geruch	mg/kg
7. 11. 56	wahrscheinlich Nordamerika	+++	5
12. 5. 58	»	++	6
2. 7. 58	»	++	4
16. 5. 56	Italien	++	10
22. 9. 56	»	++	129
12. 4. 57	»	++	4
12. 4. 57	»	++	4
16. 5. 57	»	+++	21
11. 7. 57	»	0	6
30. 10. 57	»	++	27
2. 4. 58	»	0	28
7. 5. 58	»	++	9
9. 7. 56	Herkunftsland unbekannt	0	35
11. 7. 56	»	++	38
13. 9. 56	»	0	40
13. 9. 56	»	0	24
19. 9. 56	»	+	43
19. 9. 56	»	+	32
19. 10. 56	»	0	5
27. 10. 56	»	0	5
3. 11. 56	»	++	47
6. 11. 56	»	0	6
15. 11. 56	»	+	9
20. 5. 57	»	++	9
20. 5. 57	»	+++	12
28. 5. 57	»	++	9
3. 6. 57	»	0	23
19. 6. 57	»	+++	6
3. 7. 57	»	+++	13
5. 7. 57	»	+	23
8. 7. 57	»	++	20
11. 7. 57	»	++	37
12. 7. 57	»	++	16
18. 7. 57	»	0	51
28. 8. 57	»	0	35
28. 8. 57	»	++	10
28. 8. 57	»	0	36
5. 9. 57	»	++	15
10. 9. 57	»	0	2
2. 10. 57	»	0	52
28. 4. 58	»	0	31
18. 4. 58	»	++	4
13. 5. 58	»	+	17
4. 6. 58	»	0	34
6. 6. 58	»	++	7
23. 6. 58	»	+	9

Datum	Land	Geruch	mg/kg
2. 7. 58	Herkunftsland unbekannt	+	16
2. 7. 58	»	0	24
2. 7. 58	»	+	55
2. 7. 58	»	0	18
8. 8. 58	»	0	55
22. 8. 58	»	0	36
6. 10. 58	»	+	19
25. 5. 59	»	++	27
III. Grapefruit			
11. 12. 58	Texas	0	4
11. 12. 58	»	0	5
18. 5. 56	Israel	0	14
28. 2. 57	»	++	16
8. 3. 57	»	+++	12
18. 9. 56	Herkunftsland unbekannt	0	15
22. 10. 56	»	+	35
20. 11. 56	»	0	14
6. 2. 57	»	0	6
25. 3. 57	»	+	6
8. 4. 57	»	+	11
11. 6. 57	»	++	17
5. 7. 57	»	0	17
5. 9. 57	»	++	14
12. 9. 57	»	++	38
16. 4. 58	»	0	64
23. 4. 58	»	0	21
6. 6. 58	»	0	7
7. 5. 58	»	0	6
2. 7. 58	»	+	18
2. 7. 58	»	0	21
15. 4. 59	»	0	18
26. 5. 59	»	0	5
26. 5. 59	»	0	33

Hier wurden Mengen zwischen 3 und über 140 ppm festgestellt*, Apfelsinen waren stärker konserviert als Zitronen und Grapefruit. Die aus Israel stammenden Früchte hatten im Schnitt die größten Diphenylmengen.

* Mengen, die teilweise die Höchstgrenze von 70 ppm und sogar die für Amerika verbindliche Toleranzgrenze von 100 ppm erheblich überschreiten.

Die Tabelle enthält gleichzeitig Vermerke darüber, ob und wie stark sich das in den Früchten befindliche Diphenyl geruchlich bemerkbar machte. Interessant ist hierbei, daß die Stärke des Geruchs nichts über die in den Früchten enthaltene Diphenylmenge aussagt. Geruchlich wahrnehmbar ist offensichtlich nur das auf der äußeren Schale haftende oder unmittelbar darunter befindliche Diphenyl. Früchte, die kurz vor der Untersuchung noch mit diphenylhaltigen Einwicklern in Berührung gekommen sind, können daher stark nach Diphenyl riechen, ohne nennenswerte Mengen davon zu enthalten (Diphenylmengen von 0,0005 bis 0,001 mg sind noch geruchlich wahrnehmbar). Andererseits kann eine Frucht, die vollkommen normal riecht, erhebliche Diphenylmengen einschließen.

Tabelle 2 enthält Angaben über zwischen Februar 1959 und April 1961 wahllos entnommene, behandelte bzw. unbehandelte Zitrusfrüchte. Soweit in ihnen Diphenyl und Orthophenylphenol nachweisbar waren, konnte nicht in allen Fällen eine quantitative Bestimmung durchgeführt werden. Auch hier sind länderspezifische Unterschiede in der Verwendung des Diphenyls deutlich erkennbar. Der höchste Diphenylgehalt lag bei 185 ppm. Aus Spanien und Marokko kommende Früchte waren kaum noch mit Diphenyl konserviert. Spanische Früchte enthielten vereinzelt Orthophenylphenol. Südafrikanische und brasilianische Früchte waren häufig mit beiden Konservierungsmitteln behandelt, desgleichen vereinzelt aus Israel stammende. Es fällt auf, daß in den Sommermonaten 1959 und 1960 importierte südafrikanische Apfelsinen konserviert waren, nicht dagegen die im Oktober/November angelieferten.

Die nachgewiesenen Orthophenylphenolmengen betragen 0,3 bis 12 ppm. Nur ein einziges Mal war der Grenzwert von 10 ppm überschritten. Zitronen und Grapefruit waren auch hier wieder schwächer konserviert als Apfelsinen.

Hinsichtlich der Konservierungsmittelkonzentrationen war eine Abnahme nach Inkrafttreten der Fruchtbehandlungs-Verordnung vom 19. 12. 1959 nicht erkennbar.

Von 105 in der Zeit vom 1. 2. 1959 bis zum 31. 1. 1961 auf Diphenyl untersuchten Zitrusfruchtproben fielen 55 positiv aus, das sind 52 %. Die in derselben Zeit auf Orthophenylphenol untersuchten 109 Proben enthielten in 42 Fällen Orthophenylphenol, das sind 39 %. Von 103 Proben enthielten 41, also 40 %, weder Diphenyl noch Orthophenylphenol.

b) Borverbindungen

Vor Einführung der Diphenyl- und Orthophenylphenolkonservierung wurden Zitrusfrüchte bisweilen zur besseren Haltbarkeit mit borhaltigen Lösungen (Borax, Borsäure) behandelt. Die konservierende Wirkung der Borlösungen ist allerdings im Vergleich zu den neueren Mitteln verhältnismäßig gering. Dennoch soll auch heute noch in vielen Packhausbetrieben eine Reinigung der Früchte mit Borax- oder Borsäurelösungen der weiteren Behandlung der Früchte vorangehen. Dabei muß mit dem Eindringen von Borverbindungen in die Früchte

Tabelle 2
Untersuchungsergebnisse von in der Zeit von Anfang 1959
bis Anfang 1961 importierten Zitrusfrüchten

I. Apfelsinen						
Datum	Herkunft	Geruch nach Diphenyl	Diphenyl mg/kg	Ortho- phenyl- phenol mg/kg	Fremdwachse Cumaron- Inden-Harz	Künstlicher Farbstoff
17. 2. 59	Spanien	0	0	—	0	0
16. 4. 59	»	0	0	0	0	0
27. 5. 59	»	0	0	1,7	*	0
10. 12. 59	»	0	0	1,0	?	0
29. 3. 60	»	0	0	0	—	—
28. 4. 60	»	0	0	2,7	—	—
5. 5. 60	»	0	?	0	?	0
6. 5. 60	»	0	0	0	0	0
25. 2. 59	Israel	+++	*	0	0	0
15. 2. 59	»	0	0	0	0	0
11. 3. 59	»	0	*	0	0	0
15. 4. 59	»	+++	*	0	0	0
15. 4. 59	»	+	*	0	0	0
8. 5. 59	»	0	*	0	0	0
25. 5. 59	»	++	55	0	0	0
27. 5. 59	»	++	79	0	0	0
27. 5. 59	»	++	115	0	0	0
24. 6. 59	»	++	76	2,5	—	—
11. 1. 60	»	+++	13	0,6	0	0
26. 1. 60	»	++	*	*	0	0
30. 3. 60	»	0	28	0	0	0
29. 4. 60	»	0	*	0	—	—
23. 5. 60	»	0	97	0	—	—
8. 6. 60	»	++	185	1,3	—	—
10. 7. 59	Brasilien	0	31	4,9	0	0
13. 7. 59	»	0	39	5,6	0	0
15. 7. 59	»	++	—	0	0	*
16. 7. 59	»	0	—	0	0	Sudan I
16. 7. 59	»	0	—	0	0	*
16. 7. 59	»	0	—	0	0	*
29. 7. 59	»	0	—	—	—	Orange SS

— = keine Untersuchung
0 = nicht nachweisbar
? = verdächtig
* = nachgewiesen; quantitativ nicht untersucht
+ = schwach nach Diphenyl
++ = deutlich nach Diphenyl
+++ = stark nach Diphenyl

Datum	Herkunft	Geruch nach Diphenyl	Diphenyl mg/kg	Ortho-phenyl-phenol mg/kg	Fremdwachse Cumaron-Inden-Harz	Künstlicher Farbstoff
29. 7. 59	Brasilien	0	—	—	—	Orange SS
3. 8. 59	»	0	—	—	*	0
4. 8. 59	»	0	—	—	—	Orange SS
10. 8. 59	»	0	—	—	—	Orange SS
28. 8. 59	»	0	38	2,1	0	0
20. 6. 60	»	++	79	3,8	—	—
4. 10. 60	»	0	49	5,0	—	—
28. 10. 60	»	+++	63	2,6	—	0
28. 10. 60	»	0	*	1,9	0	0
1. 11. 60	»	++	121	3,3	—	0
10. 7. 59	Südafrika	0	54	1,9	0	0
10. 7. 59	»	0	*	*	0	0
8. 8. 59	»	0	*	7,6	0	0
15. 9. 59	»	0	19	3,1	—	0
13. 10. 59	»	0	0	?	—	0
29. 10. 59	»	0	0	0	0	0
3. 11. 59	»	0	0	0	0	0
3. 11. 59	»	0	0	0	—	—
20. 6. 60	»	++	125	0	—	—
24. 6. 60	»	0	61	3,2	—	—
24. 6. 60	»	0	*	*	0	0
12. 8. 60	»	0	*	*	0	0
15. 8. 60	»	0	16	0,6	—	—
15. 8. 60	»	0	68	1,5	—	—
5. 9. 60	»	0	*	5,8	0	0
28. 9. 60	»	0	0	1,3	—	—
7. 10. 60	»	0	13	11,8	—	—
19. 10. 60	»	0	0	0	0	0
3. 11. 60	»	0	0	0	0	0
8. 11. 60	»	0	0	1,3	0	0
17. 11. 60	»	0	0	0	—	—
11. 3. 60	Marokko	0	0	0	0	0
10. 5. 60	»	0	0	0	0	0
7. 6. 60	»	0	21	0	—	—
14. 1. 61	Algerien	0	0	0	0	0
28. 4. 59	Unbekannt	0	0	0	—	—
25. 5. 59	»	0	—	—	0	0
27. 5. 59	»	0	0	0	0	0
8. 7. 59	»	0	49	0	*	0
15. 7. 59	»	0	*	0	0	Sudan I
26. 10. 59	»	0	0	0	0	0
8. 12. 59	»	0	0	0	0	0
9. 12. 59	»	0	0	0	0	0
14. 12. 59	»	0	0	0	0	0

Datum	Herkunft	Geruch nach Diphenyl	Diphenyl mg/kg	Ortho- phenyl- phenol mg/kg	Fremdwachse Cumaron- Inden-Harz	Künstlicher Farbstoff
22. 12. 59	Unbekannt	0	0	0	0	0
19. 1. 60	»	0	0	0	—	—
24. 2. 60	»	0	0	0	0	0
29. 2. 60	»	0	0	0	0	0
2. 3. 60	»	0	0	0	0	0
1. 9. 60	»	0	*	1,6	0	0
28. 11. 60	»	0	0	0	0	0
2. 12. 60	»	0	0	0	—	—
II. Zitronen						
3. 2. 60	Spanien	0	0	0	0	0
12. 5. 60	»	0	0	0	—	—
18. 2. 59	Italien	0	0	0	—	—
16. 4. 59	»	0	0	0*	0	0
29. 6. 59	»	++	7,1	0,4	0	0
28. 10. 59	»	0	0	0	0	0
22. 5. 59	Unbekannt	++	27	0,4	0	0
8. 8. 59	»	0	*	Spuren	—	—
12. 8. 59	»	0	0	0	0	0
15. 9. 59	»	0	0	0	0	0
14. 10. 59	»	0	0	Spuren	0	0
21. 10. 59	»	0	5,6	6,3	*	0
28. 10. 59	»	0	*	0	0	0
19. 1. 60	»	0	—	—	0	0
1. 2. 60	»	0	36	0	0	0
11. 4. 60	»	0	0	0	0	0
27. 4. 60	»	0	—	0	—	—
III. Grapefruit						
11. 1. 60	Israel	+++	13	0,5	*	0
24. 6. 60	»	+++	52	Spuren	—	—
18. 6. 59	Brasilien	0	*	1,0	0	0
27. 10. 59	»	0	*	0	*	0
15. 4. 59	Unbekannt	0	*	0	0	0
25. 5. 59	»	0	5,0	0,3	—	—
25. 5. 59	»	0	33,0	0	0	0
15. 9. 59	»	0	0	3,1	0	0
14. 10. 59	»	0	0	3,3	0	0
6. 5. 60	»	0	?	0	—	—
24. 6. 60	»	0	*	*	0	0
24. 6. 60	»	0	21	0	—	—
12. 11. 60	»	0	0	0	—	—
17. 11. 60	»	0	0	0	0	0

Datum	Herkunft	Geruch nach Diphenyl	Diphenyl mg/kg	Ortho-phenyl-phenol mg/kg	Fremdwachse Cumaron-Inden-Harz	Künstlicher Farbstoff
IV. Mandarinen						
16. 2. 60	Unbekannt	0	0	0	0	0
V. Clementinen						
3. 12. 60	Unbekannt	0	0	0	0	0

gerechnet werden. Da Borverbindungen unzulässige Fremdstoffe im Sinne des Lebensmittelgesetzes sind, hielten wir Untersuchungen von Zitrusfrüchten auf zugesetzte borhaltige Verbindungen für notwendig.

Nach Literaturangaben⁶ sollen die meisten Obstfrüchte von Natur aus Borsäure enthalten. In Zitronensaft wurden 6 mg/Liter, in Apfelsingensaft 4 mg/Liter B_2O_3 festgestellt. *Dunn* und Mitarbeiter ermittelten in Orangenschalen 5 bis 33 mg^{0/0}, in Orangenfruchtfleisch 2 bis 8 mg^{0/0} Borsäure. Nach *Souci*⁷ liegt der natürliche Borgehalt von Zitrusfruchtschalen bei 0,75 mg/kg.

Die von *Dunn* und Mitarbeitern angegebenen Zahlen für Orangenschalen fallen einmal durch die beträchtliche Höhe und außerdem durch die große Streuung auf. Es liegt daher der Verdacht nahe, daß es sich bei diesen Schalen größtenteils um borbehandelte Schalen gehandelt hat.

Zur Ermittlung des natürlichen Borgehaltes wurden uns freundlicherweise vom Leiter des Chemischen Untersuchungsamtes Konstanz einige unbehandelte Apfelsinen der Insel Mainau zur Verfügung gestellt, die frisch vom Baum gepflückt, noch mit Zweigen und Blättern behaftet zu uns gelangten.

1. Untersuchungsmethode

Bei mit Borlösungen behandelten Früchten ist die Hauptmenge des Bors in den Schalen zu erwarten. Man kann nun den Borgehalt der ganzen Frucht bestimmen oder den Gehalt der Schale. Da die Dicke der Schalen sehr unterschiedlich sein kann, erschien es uns zweckmäßig, hier den Borgehalt auf ein mittleres Schalengewicht oder auf die Schalenoberfläche zu beziehen, um zu vergleichbaren Werten zu kommen.

10 g der im Starmix zerkleinerten Probe wurden mit etwa n/1 Natronlauge schwach alkalisch gemacht, zur Trockne eingedampft und bei 600° C verascht. Die Asche wurde mit warmem Wasser ausgezogen, die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben gespült, mit etwa n/10 Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und bei 20° C mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Aliquote Teile der Lösung wurden auf Chromatographiepapier Schleicher & Schüll 2043 bM aufgetragen und

Tabelle 3
Borgehalt von Zitrusfrüchten (Gesamtfrucht)
(berechnet als Borsäure) 1960/1961

Datum	Herkunft	mg/kg
Apfelsinen		
7. 12. 60	Marokko	25
21. 12. 60	Marokko	27
16. 1. 61	Marokko	17
19. 12. 60	Marokko	46
2. 1. 61	Spanien	25
9. 1. 61	Spanien	13
		im Mittel: 25 mg/kg
Grapefruit		
21. 12. 60	Marokko	16
7. 12. 60	Spanien	21
7. 12. 60	Türkei	20
12. 12. 60	Israel	13
16. 1. 61	Israel	13
15. 12. 60	Florida	14
9. 1. 61	Florida	8
		im Mittel: 15 mg/kg
Mandarinen		
12. 12. 60	Italien	13
15. 12. 60	Italien	9
9. 12. 60	Italien	14
21. 12. 60	Italien	13
19. 1. 61	Italien	8
20. 1. 61	Italien	8
		im Mittel: 11 mg/kg
Clementinen		
12. 12. 60	Marokko	16
15. 2. 60	Spanien	14
19. 12. 60	Spanien	13
19. 1. 61	Spanien	13
20. 1. 61	Spanien	8
		im Mittel: 13 mg/kg

Tabelle 4
Borgehalt der Schalen von Zitrusfrüchten
(berechnet als Borsäure) 1960/1961

Datum	Herkunft	Schalen- anteil %	Mittlerer Schalenanteil %	mg/kg Schale	mg/kg mittlere Schale	mg/100 cm ² Schalen- oberfläche
Apfelsinen						
14. 10.	Insel Mainau	—	30	—	18	—
14. 10.	»	—	30	—	17	—
14. 10.	»	—	30	—	21	—
31. 1.	Nordafrika	29	30	13	13	0,42
31. 1.	»	31	30	14	14	0,47
17. 3.	»	30	30	25	25	0,84
17. 3.	»	33	30	25	27	0,93
24. 5.	Marokko	26	30	37	32	1,52
24. 5.	»	34	30	37	42	1,73
24. 1.	Spanien	25	30	50	42	1,36
24. 1.	»	27	30	19	17	0,53
8. 2.	»	32	30	14	15	0,55
8. 2.	»	23	30	17	13	0,48
17. 2.	»	21	30	20	14	0,56
17. 2.	»	32	30	14	15	0,56
2. 3.	»	30	30	17	17	0,73
2. 3.	»	29	30	17	16	0,61
13. 2	Italien	30	30	25	25	0,86
13. 2	»	33	30	17	19	0,64
8. 3.	»	32	30	20	21	0,70
8. 3.	»	40	30	25	33	1,04
6. 3.	Türkei	37	30	17	21	0,82
6. 3.	»	36	30	17	20	0,76
17. 3.	Israel	38	30	20	25	0,91
17. 3.	»	29	30	22	21	0,79
25. 4.	»	30	30	19	19	0,73
5. 7.	Südafrika	28	30	27	25	0,83
5. 7.	»	31	30	20	21	0,67
14. 7.	angeblich Californien	30	30	47	47	1,39
14. 7.	»	30	30	31	31	0,89

Datum	Herkunft	Schalen- anteil %	Mittlerer Schalenanteil %	mg/kg Schale	mg/kg mittlere Schale	mg/100 cm ² Schalen- oberfläche
Grapefruit						
24. 1.	Israel	29	28	20	21	0,69
24. 1.	»	28	28	17	17	0,52
3. 2.	»	28	28	13	13	0,54
8. 2.	»	33	28	8	9	0,36
22. 2.	»	30	28	13	14	0,60
2. 3.	»	30	28	19	20	0,81
14. 3.	»	28	28	18	18	0,82
14. 4.	»	32	28	8	9	0,37
17. 2.	Trinidad	23	28	17	14	0,57
17. 2.	»	26	28	17	16	0,60
3. 5.	»	29	28	17	18	0,76
3. 5.	»	24	28	17	15	0,60
19. 5.	Florida	30	28	22	24	0,85
19. 5.	»	28	28	26	26	0,99
1. 6.	»	27	28	24	23	0,85
1. 6.	»	23	28	23	19	0,78
5. 7.	Brasilien	26	28	29	27	0,97
5. 7.	»	29	28	28	29	0,97
Mandarinen						
31. 1.	Italien	31	34	8	7	0,23
3. 2.	»	25	34	10	7	0,26
13. 2.	»	33	34	8	8	0,26
13. 2.	»	37	34	10	11	0,32
24. 2.	»	35	34	14	14	0,42
24. 2.	»	36	34	10	11	0,32
9. 3.	»	38	34	10	11	0,34
9. 3.	»	34	34	13	13	0,42
Clementinen						
31. 1.	Spanien	31	37	13	11	0,38
3. 2.	»	31	37	20	17	0,55
13. 2.	»	47	37	14	18	0,56
13. 2.	»	38	37	14	14	0,46
24. 2.	»	33	37	17	15	0,46
24. 2.	»	41	37	14	16	0,49

mit 3%iger wässriger Salzsäure aufgezogen. Zu Vergleichszwecken läßt man bekannte Borsäuremengen mitlaufen. Anschließend wird das Papier leicht angetrocknet, mit 0,1%iger alkoholischer Curcuminlösung besprüht und vollständig getrocknet. Die Menge des Bors wird geschätzt, indem man die Größe und Intensität des Fleckes (ähnlich wie wir es für die Orthophenylphenolbestimmung empfohlen haben) mit denjenigen der mitgelaufenen bekannten Borsäuremengen vergleicht. Die Menge wurde als Borsäure angegeben. (Die Reagenzien müssen laufend auf ihren Borgehalt geprüft werden. Jenaer Glas ist borhaltig!)

2. Ergebnisse

Die Angaben über ein häufiges Borvorkommen in Obstfrüchten konnten wir insofern bestätigen, als in sämtlichen der von uns untersuchten Zitrusfrüchte, einschließlich der nachweislich nicht mit Borax oder Borsäure behandelten Mainauer Apfelsinen, Bor enthalten war. Dagegen ist es uns nicht möglich, über die Art der Borverbindung etwas auszusagen.

Tabelle 3 gibt den Borgehalt ganzer Früchte wieder. Der Gehalt war bei den untersuchten Apfelsinen im Mittel etwa doppelt so hoch wie bei Grapefruit, Mandarinen und Clementinen. Der Borgehalt der Schalen, berechnet auf 100 cm² Schalenoberfläche (siehe Tabelle 4), lag bei Mandarinen und Clementinen, die unseres Wissens keiner Behandlung unterzogen zu werden pflegen, bei verhältnismäßig geringer Schwankungsbreite relativ niedrig.

Aehnliche Werte wie bei Mandarinen und Clementinen fanden sich auch bei Apfelsinen und Grapefruit. Darüber hinaus wurden bei den letzteren beiden aber auch höhere und zum Teil sogar sogar wesentlich höhere Mengen festgestellt. Wir nehmen an, daß diese hohen Mengen auf eine Borbehandlung der Früchte zurückzuführen sind.

c) Fremdwachs (Cumaron-Inden-Harz)

In unserer Arbeit «Ueber natürliche und künstliche Zitrusfruchtwachse»⁸ sind wir näher auf die Frage der Wachsbehandlung von Zitrusfrüchten eingegangen. Es wurde dort angenommen, daß weitaus der größte Teil der nach Deutschland importierten Zitrusfrüchte, besonders Apfelsinen, Zitronen und Grapefruit, gewachst sind. Soweit dafür natürlich vorkommende Wachse verwendet wurden, ist ein Zusatz äußerst schwierig nachzuweisen. Mit Hilfe des Infrarotspektrographen ist uns lediglich der Nachweis des Cumaron-Inden-Harzes gelungen, nicht dagegen der natürlicher Wachse, da sich die Absorptionen dieser Wachse – auch die des Carnaubawachses, wie wir jetzt feststellen mußten – mit denjenigen des natürlichen Zitrusfruchtschalengewachses überschneiden.

Die im Rahmen dieser Arbeit angeführten Proben wurden nur qualitativ auf die Anwesenheit von Cumaron-Inden-Harz untersucht.

1. Untersuchungsmethode

Für den Nachweis von Cumaron-Inden-Harz sind 6 bis 8 mittelgroße Apfelsinen oder entsprechende Mengen anderer Zitrusfrüchte erforderlich. Das Wachs wird mit heißem Cyklohexan von den Früchten abgewaschen. Soll eine quantitative Bestimmung durchgeführt werden, so ist ein nachträgliches kräftiges Abreiben der Früchte mit entfetteter und mit Cyklohexan getränkter Watte unumgänglich. Die Watte wird anschließend extrahiert und für eine Gehaltsbestimmung der gesamte Wachsrückstand nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewogen. Zur Weiterbehandlung löst man das Wachs möglichst konzentriert in Cyklohexan. Nachweis und Bestimmung erfolgen im I.R., wo Cumaron-Inden-Harz eine starke Absorption bei der Wellenlänge $13,4 \mu$ hat. Das natürliche Zitruschalenwachs absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht.

Cumaron-Inden-Harz kann in gleicher Weise wie Diphenyl quantitativ bestimmt werden.

2. Ergebnisse

Von 324 in den Jahren 1958 bis 1960 auf Fremdwachs untersuchten Proben waren 28 mit Cumaron-Inden-Harz gewachst.

Nach Inkrafttreten der Fruchtbehandlungs-Verordnung sind hier nur noch vereinzelt mit Cumaron-Inden-Harz behandelte Früchte zur Untersuchung gekommen.

d) Künstliche Farbstoffe

Im Ausland ist das Auffärben blaßfarbener und fleckiger Apfelsinen üblich. Solche Früchte kommen häufig (jedoch nicht immer) mit einem Stempelaufdruck «Color added» in den Verkehr. Nur wachslösliche Farbstoffe eignen sich zum Färben der Schalen. Die gebräuchlichsten Apfelsinenfarbstoffe sind im Ausland unter den Bezeichnungen «Red 32» und «Citrus Red Nr. 2» bekannt. «Red 32» dürfte mit unserem «Orange SS» identisch sein, das laut Mitteilung 9 der DFG (Deutschen Forschungsgemeinschaft) schon 1956 als gesundheitlich unzutraglich oder potentiell gefährlich bezeichnet wurde. Auch in Amerika ist die Verwendung von «Red 32» für Zitrusfruchtschalen verboten.

«Citrus Red Nr. 2» soll in seiner chemischen Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit Ceresrot G (dem früheren 7 B-Farbstoff der Mitteilung 6 der DFG) haben und sich von diesem lediglich durch eine zweite Methoxylgruppe unterscheiden. Nach eingehenden Untersuchungen sollen Bedenken gesundheitlicher Art gegen diesen Farbstoff nicht vorliegen.

1. Untersuchungsmethode

Der Farbstoff wurde mit Hilfe von heißem Tetrachlorkohlenstoff oder Cyklohexan von den Früchten abgelöst (Wachs geht gleichzeitig mit in Lösung), die Lösung zur Trockne eingedampft und mit Alkohol (96%ig) ausgezogen. Mit dem

Tabelle 5
Blei- und Arsenreste auf Äpfeln
(1959 bis Mitte 1961)

Sorte	Herkunft	Blei mg/kg	Arsen	
			mg/kg	mg/Frucht
Jonathan	Dänemark	0	0	0
Cox Orange	»	0	0,30	0,030
Ingrid Marie	»	0	0,04	0,004
Jonathan	Holland	—	0,29	0,035
Steinrenetten	»	0	0	0
Steinrenetten	»	0	0	0
Jonathan	Oesterreich	0	0,04	0,005
Gravensteiner	Tirol	0	0	0
Jonathan	»	0	0,04	0,006
Jonathan	»	0	0	0
Jonathan	Italien	0	0	0
?	»	0	0,08	0,008
?	»	0	0,06	
?	»	0	0	0
?	»	0	0	0
Morgenduft	»	0	0,04	0,008
Morgenduft	»	0	0	0
Kalterer Böhmer	»	0	0,04	0,005
Jonathan	Ungarn	0	0,04	0,006
Jonathan	»	0	0,04	0,007
Jonathan	»	0	0,08	0,013
Jonathan	»	0	0,40	0,067
?	Australien	0	0	0
?	Libanon	1,27	0,28	0,03
Delicious	Argentinien	0	0,08	0,010
Granny Smith	»	0,5	0,40	0,060
Yellow Pippin	»	0	0,40	0,051
Rome Beauty	»	0	0,30	0,036
Dunns	Südafrika	0,2	0,04	0,006
Jonathan	Neuseeland	0	0	0

Farbstoff lösen sich wiederum geringe Mengen Wachs, die jedoch beim Konzentrieren der alkoholischen Lösung weitgehend ausfallen. Die Lösung engt man bis auf wenige Tropfen ein und bringt sie auf paraffiniertes Chromatographierpapier, auf dem man bekannte Farbstoffe zum Vergleich mitlaufen läßt. Als Fließmittel dient eine Mischung von 70 Teilen Alkohol und 30 Teilen einer wäßrigen Lösung von 2%igem Natriumcitrat in 5%igem Ammoniak. Es muß beachtet werden, daß, besonders wenn die Schale der Apfelsinen verletzt war, auch natürlicher Schalenfarbstoff in Lösung geht. Der Rf-Wert des Farbstoffs wird erheblich durch anhaftendes Wachs beeinflusst.

2. Ergebnisse

Mit Hilfe dieser Methode konnte in der Zeit vom 1. 2. 1959 bis 31. 1. 1961 auf 9 Apfelsinenproben künstlicher Farbstoff festgestellt werden (siehe Tabelle 2), und zwar wurde neben Orange SS auch Sudan I nachgewiesen. 8 der gefärbten Proben kamen aus Brasilien. Alle 9 Proben wurden im Sommer 1959, also vor Inkrafttreten der Fruchtbehandlungs-Verordnung zur Untersuchung eingeliefert. Später sind hier keine mit künstlichen Farbstoffen behandelte Apfelsinen mehr angetroffen worden.

II. Aepfel

a) Arsen und Blei

In den Jahren 1955/1956 wurden bei der Untersuchung auf Restmengen von Schädlingsbekämpfungsmitteln bei 42 von insgesamt 51 Apfelproben (einheimische und importierte) Arsenreste auf der Schale nachgewiesen. Diese Untersuchungen wurden jetzt an importierten Aepfeln fortgesetzt. Gleichzeitig wurde auch auf Bleirückstände geprüft.

1. Untersuchungsmethoden

Die Untersuchungen wurden nach der Methode von *Berg* und *Schmechel* durchgeführt⁹.

2. Ergebnisse

Wie Tabelle 5 zeigt, wurden Restmengen an Blei nur in 3 von 29 Proben (= 10 %) gefunden. Dagegen enthielt etwa $\frac{2}{3}$ der untersuchten Aepfel Arsenreste. Nach Exportländern geordnet ergaben sich keine bestimmten Zusammenhänge. Jedoch dürfte die Schädlingsbekämpfung mit arsenhaltigen Mitteln bei Apfelbäumen allgemein üblich sein. Bei keiner der untersuchten Proben lag die Arsenmenge über 0,4 mg/kg Frucht (größte Einzelgabe nach DAB VI: 5 mg As, berechnet als arsenige Säure), während *Feuersenger*¹⁰ bei 4 von 26 Apfelproben Arsenmengen von über 1 mg/kg fand. «Sofern man einen As-Wert unter 0,05 ppm (= 0,05 mg As/kg) in der Frischsubstanz als Nullwert» ansieht, wie es in einer Veröffentlichung des Bundesgesundheitsamtes¹¹ heißt, sind nur 9 von 30 Proben (= 30 %) als arsenhaltig anzusehen.

Zusammenfassung

Anhand von reichem Zahlenmaterial wurde ein Ueberblick über die Häufigkeit des Vorkommens und der Mengen einiger fremder Stoffe, die zur Verderbsminderung und Schönung Zitrusfrüchten zugesetzt werden, gegeben. Außerdem erfolgte eine Zusammenstellung der Werte von Arsen- und Bleirückständen (von Schädlingsbekämpfungsmitteln) auf importierten Aepfeln.

Résumé

On a examiné de nombreux échantillons d'agrumes pour y rechercher et doser le diphenyl, l'ortho-phénylphénol, les combinaisons du bore, les cires et les colorants artificiels. On a également examiné des pommes importées pour y rechercher et doser les résidus d'arsenic et de plomb provenant d'insecticides.

Summary

Examination of various citrus fruits samples concerned with the detection and determination of fungicides, waxes and synthetic dyes. – Determination of arsenic and lead residues (from pesticides) in imported apples.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise Mittel zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung.

Literatur

- 1 *M. L. Ihloff* und *M. Kalitzki*, Bestimmung von Diphenyl und o-Phenylphenol in Zitrusfrüchten. Mitteilungsblatt der GDCH = Fachgruppe Lebensmittelchemie 1955, 11, 196.
- 2 *M. Ihloff* und *M. Kalitzki*, Diphenyl und o-Phenylphenol als Zitrusfrucht-Konservierungsmittel. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 56, 1960, 5, 139.
- 3 *M. L. Ihloff* und *M. Kalitzki*, Zur Diphenylbestimmung in Zitrusfrüchten. Mitteilungsblatt der GDCH = Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie 11, 1957, 8, 129.
- 4 *Robert Bruce* und *John Howard*, Determination of Diphenyl in Biological Materials Hazleton Laboratories, Falls Church, Virginia, March 1956.
- 5 *W. F. Newhall*, *E. J. Elvin* und *L. R. Knodel*, Analyt. Chemistry 26, 1234 (1954).
- 6 *Bömer*, *Juckenack*, *Tillmans*, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. V, 1938, S. 534.
- 7 *S. Walter Souci*, Manuskript. Lebensmittelforschung und Fremdstoffprobleme in USA, September 1959, S. 51 (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München).
- 8 *M. Ihloff* und *M. Kalitzki*, Ueber natürliche und künstliche Citrusfruchtwachse. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -forschung 112, 5, 391–394.
- 9 *P. Berg* und *S. Schmechel*, Chemiker-Zeitung 1933, 27, 263.
- 10 *M. Feuersenger*, Ueber die Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt 1960, 10, 149–152.
- 11 Mitteilung aus dem Bundesgesundheitsamt: Rückstände arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel und Blausäurerestmengen in Aepfeln. Bundesgesundheitsblatt 1958, 24, 388.