

Ein empfindlicher Gärtest zur Entdeckung kleiner Mengen Konservierungsmittel in Fruchtsäften

Autor(en): **Pilnik, W. / Piek-Faddegon, Marijke**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **63 (1972)**

Heft 4

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982801>

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.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 28.— per Jahrgang (Ausland Fr. 33.—) Preis einzelner Hefte Fr. 7.50 (Ausland Fr. 9.—)
Suisse fr. 28.— par année (étranger fr. 33.—) Prix des fascicules fr. 7.50 (étranger fr. 9.—)

Band — Vol. 63

1972

Heft — Fasc. 4

Ein empfindlicher Gärtest zur Entdeckung kleiner Mengen Konservierungsmittel in Fruchtsäften

W. Pilnik und Marijke Piek-Faddegon

Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule,
Wageningen, Niederlande

Die internationalen Bestrebungen Fruchtsäfte zu standardisieren haben auch das Bedürfnis erweckt, die Abwesenheit von Konservierungsmitteln, bzw. die Anwesenheit auch kleiner Mengen, nachweisen zu können. Dieses Problem wurde auch bisher schon zu Recht mittels eines Gärtestes angepackt, da chemische Methoden ja die Kenntnis der vermuteten Konservierungsmittel voraussetzen würde. Der Gärtest der Analysenkommission der Internationalen Fruchtsaft-Union (1) beruht auf der Gasbildung in Einhornröhrchen bei 25 ° C, 20 Stunden nach Animpfung mit speziell vorgezuchteter Hefe. Die zur chemischen Konservierung nötigen Mengen der gebräuchlichen Konservierungsmittel, welche über 300 ppm liegen, werden mit diesem Test eindeutig erfaßt. Will man aber auch Mengen zwischen 10 und 100 ppm erfassen, so ist der Test nach unserer Erfahrung nicht empfindlich genug. Dies gilt auch für den ihm zu Grunde liegenden Kluyver Gärtest (2). Solche kleine Mengen können Rückstände ursprünglich konservierter Säfte sein (Entschwefelung), aus der (Mit-) Verarbeitung konservierter Konzentrate stammen oder durch Kontamination mit Reinigungsmitteln in einen Saft gelangen. Solche Möglichkeiten wollen aber Ueberwachungsinstanzen und Konsumenten heutzutage ausschließen.

In anderem Zusammenhang haben wir in unserem Institut einen deutlichen Synergismus von der abtötenden Wirkung von Hitze und Konserviermittel auf Hefen festgestellt (3). Der Gedanke lag daher nahe, den Gärtest unter marginalen Bedingungen durchzuführen, wobei auch kleine Mengen Konserviermittel die Aktivität der Hefen stark beeinflussen. Vorversuche wurden in Einhornröhrchen mit Bäckerhefe unternommen. Frische Bäckerhefe ist nach unseren Erfahrungen immer etwa gleich aktiv und gestattet die doch etwas umständliche Vorpropagierung wegzulassen (4). Die Resultate der Vorversuche mit weißem Traubensaft bekannter Vorgeschichte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Gärtest mit Traubensaft in Einhornröhrchen unter verschiedenen Bedingungen

+ Mindestens $\frac{3}{4}$ Vol Gasbildung

— Keine oder wenig Gasbildung

Temperatur	pH	ppm	Na-Benzoesäure	
		0	10	20
30	3,2	+		
40	3,2	+		
45	3,2	+	+	±
45	3,0	+	—	—
45	2,8	—		
50	3,2	—		

Es geht daraus hervor, daß pH 3,0 und 45 ° C geeignete Bedingungen sind, welche aber innert enger Grenzen eingehalten werden müssen. Dies führte uns zur folgenden

Arbeitsweise

Apparatur:

- Thermostatisches Wasserbad 45 ° C ± 0,2 ° C
- pH Meter
- Kulturröhrchen 15 mm ϕ , 150 mm lang
- Glühröhrchen, dünnwandig, 7 mm ϕ , 80 mm lang
- Frische Bäckerhefe, 2,5 g in 25 ml Wasser aufgeschlemmt
- 2 n HCl und 2 n NaOH

Die Fruchtsäfte werden in 50 ml Portionen (Meßzylinder) geteilt. Durch Zupipettieren von 0,1 bis 0,5 ml 0,5 % Konserviermittellösung werden Konzentrationen von 10 bis 50 ppm erreicht. Dann wird am pH Meter auf $3 \pm 0,05$ eingestellt. Je 50 ml Saft werden nun mit 0,5 ml Hefesuspension angeimpft und auf 3 Kulturröhrchen verteilt, in welchen sich je ein Glühröhrchen mit Oeffnung

nach unten befindet. Durch Umschwenken wird dafür gesorgt, daß auch das Glühröhrchen voll läuft. Stark trübe Säfte müssen erst zentrifugiert oder grob (Watte) filtriert werden. Die Kulturröhrchen werden auf einem Halter ins Wasserbad gestellt. Sie brauchen nicht verschlossen zu werden. Gasbildung ist in den Glühröhrchen gut zu sehen und kann auf $\frac{1}{8}$ ihres Volumens geschätzt werden. Die Proben werden am folgenden Tag etwa zur Zeit der Animpfung beurteilt. Wenn alle 3 oder 2 der Parallelproben übereinstimmen, ist im Folgenden nur eine Zahl angegeben.

Resultate mit Trauben- und Ananassaft

Diese sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als Traubensaft wurde ein weißer Saft mit bekannter Vorgeschichte gewählt; der Ananassaft war ein eingedostes Produkt einer bekannten US-Firma. Man sieht, daß 10 ppm Natrium-Benzoat, 10—20 ppm Natrium-Salicylat und SO_2 sowie 30 ppm Kalium-Sorbat zuverlässig erfaßbar sind.

Resultate mit Apfelsaft

Bei den Versuchen mit selbst hergestelltem Apfelsaft verschiedener Sorten zeigte sich sofort, daß diese Säfte bei pH 3 und 45°C eine viel langsamere

Tabelle 2

Gasvolumen nach 24 Stunden in Traubensaft und Ananassaft bei pH 3 und 45°C und verschiedenen Zusätzen von Konservierungsmitteln
— Keine Gasbildung

Konserviermittel	0	10	20	30	50 ppm
<i>Traubensaft:</i>					
Na-Benzoat	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
Na-Benzoat	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
Na-Benzoat	$> \frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Na-Salicylat	$> \frac{7}{8}$	$\frac{3}{4}$	—	—	—
K-Sorbat	$> \frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{7}{8}$	$\frac{1}{4}$
SO_2	$> \frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$	—	—
<i>Ananassaft:</i>					
Na-Benzoat	$> \frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Na-Benzoat	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
Na-Salicylat	$\frac{7}{8}$	$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$	—	—	—
K-Sorbat	$> \frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
SO_2	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{4}$	—	—	—

Gärung aufweisen als Trauben- und Ananassaft, indem nach 24 h die Glühröhrchen höchstens zur Hälfte mit Gas gefüllt waren. Da auch in der Industrie zum Vergären von Apfelsaft oft Gärtsalze zugefügt werden, probierten wir Zusätze von Pepton, Hefeextrakt, Malzextrakt, eine Kombination dieser Zusätze mit Ammonphosphat, sowie Ammonphosphat allein. Es gelang aber nicht, eine schnellere Gasbildung zu erhalten. Erst die Anpassung des Zuckergehaltes durch Zusatz von Saccharose oder Glucose an den höheren Extraktgehalt von Trauben- und Ananassaft ergab — ohne andere Zusätze — die bei diesen Säften gefundene schnelle Gärung. Da die Hefen Glucose vor Fructose vergären, ist es gut möglich, daß nicht der Extraktgehalt, sondern die Glucosekonzentration, die in Apfelsaft kleiner ist, die Anfangsgeschwindigkeit der Gärung bestimmt. Aus den vielen Resultaten gibt Tabelle 3 einen Auszug. Nach dem Zusatz von Glucose ist der Gärttest wiederum auf 10—20 ppm der zugefügten Konservierungsmittel positiv.

Tabelle 3

Gasvolumen nach 24 Stunden in Apfelsaft bei pH 3 und 45 ° C mit Zusätzen von Glucose und Konservierungsmitteln

Apelsorte und Zusätze	ppm Konserviermittel				
	0	10	20	30	50
Golden Delicious	1/2				
Golden Delicious + Glucose	2/3				
Granny Smith	1/2				
Granny Smith + Glucose	7/8				
Jonathan	1/2				
Jonathan + Glucose	7/8				
Gold Reinetten	7/8				
Gemisch + Glucose	7/8				
Gemisch + Glucose + Na-Benzoesäure	7/8	1/2	1/8	< 1/8	< 1/8
Gemisch + Glucose + Na-Salicylat	7/8	1/8	—	—	—
Gemisch + Glucose + K-Sorbat	7/8	3/4	1/2	1/8	< 1/8
Gemisch + Glucose + SO ₂	7/8	1/3	< 1/8	—	—
H1	1/2				
H1 + Glucose	7/8	2/3	1/2		
H2	1/2				
H2 + Glucose	3/4				
H3	2/3				
H3 + Glucose	7/8				
H3'	1/2				
H3' + Glucose	7/8				
H4	1/8	1/4	1/2		
H4 + Glucose	1/2				

H1—H4 sind Flaschensäfte deutscher und niederländischer Firmen. Die Zunahme der Gärgeschwindigkeit bei H1, H2, H3 und H3' durch Zufügung von Glucose entspricht den mit den selbst hergestellten Säften gemachten Erfahrungen und läßt den Schluß zu, daß kein Konservierungsmittel anwesend ist. Im Produkt H4 kann man hingegen annehmen, daß dies der Fall ist.

Resultate mit Orangensaft

Bei aus Gefrierkonzentrat rekonstituiertem Orangensaft zeigte sich dieselbe Erscheinung wie bei Apfelsaft: Nach 24 Stunden Gärung beträgt das Gasvolumen etwa die Hälfte des Volumens der Glühröhrchen. Da auch dieser Saft nur etwa 12° Brix aufwies (Traubensaft und Ananassaft 16°), wurde 5% Glucose zugefügt, wodurch wiederum innert 24 Stunden die Gärung die Glühröhrchen fast vollständig mit CO₂ zu füllen vermochte. Auch die Resultate nach Zusatz der verschiedenen Konservierungsmittel entsprechen denjenigen der Tabellen 2 und 3, sodaß auf eine separate Darstellung verzichtet wird.

Nicht gebräuchliche Konservierungsmittel

Der beschriebene Test eignet sich auch recht gut, um die Wirkung von Konservierungsmitteln überhaupt zu prüfen. Allerdings darf bei Vergleichen nie außer

Tabelle 4
Gasvolumen nach 24 Stunden in Fruchtsäften mit verschiedenen
Konservierungsmitteln
— Keine Gasbildung

Fruchtsaft und Konservierungsmittel	ppm Konservierungsmittel								
	0	10	50	100	150	200	300	500	1000
<i>Traubensaft:</i>									
+ Nipagin M (Methyl-p-hydroxybenzoat)	> 7/8		> 7/8	7/8			7/8	3/4	1/4
+ Nipagin A (Aethyl-p-hydroxybenzoat)	> 7/8			> 7/8				1/4	—
+ Nipasol M (Propyl-p-hydroxybenzoat)	> 7/8		7/8	3/4	1/2			—	
<i>Apfelsaft + Glucose:</i>									
+ Na-Fluorid	7/8	1/3							
+ Bromessigsäure	7/8	—							
+ Actidion	7/8	—							

acht gelassen werden, daß bei solchen, welche schwache Säuren sind, hauptsächlich das undissoziierte Molekül antibiotisch aktiv ist, sodaß der pH-Wert berücksichtigt werden muß, Tabelle 4 zeigt einige Resultate. Im Prospekt der Herstellerfirma der Nipa-Produkte (Nipa Laboratories Ltd., Glamorgan, South Wales, Great Britain) werden die folgenden Minimalmengen zur Inhibierung von *Saccharomyces cerevisiae* genannt: Nipagin M 1000 ppm, Nipagin A 500 ppm, Nipasol M 130 ppm. Dies stimmt mit unseren Resultaten überein.

Die vorliegenden Resultate gestatten es, eine *Vorschrift für einen Gärtest* zu entwerfen, welche lautet:

Apparate und Chemikalien: Siehe oben unter Arbeitsweise.

Ausführung: 50 ml des zu prüfenden Saftes werden am pH Meter auf $\text{pH } 3 \pm 0,5$ (Eichung!) gebracht durch Zufügen von 2 n Lauge oder Säure. Pülpige Säfte werden erst grob filtriert (Watte) oder zentrifugiert. An Säfte mit einem Brix unter 15° wird 5 % Dextrose, analysenrein, zugefügt. Der Saft wird mit 0,5 ml einer frisch gemachten Suspension von 2,5 g Bäckerhefe in 25 ml Wasser angeimpft und dann auf drei Kulturröhrchen mit Glühröhrchen verteilt, welche so geschwenkt werden, daß auch die Glühröhrchen (Oeffnung nach unten) voll Saft laufen. Sofort nach dem Animpfen werden die Röhrchen ohne Verschuß in einem Wasserbad bei $45^\circ \text{C} \pm 0,2^\circ \text{C}$ inkubiert (Eichthermometer!).

Beurteilung: Nach 24 Stunden \pm 2 Stunden wird das Gasvolumen in den Glühröhrchen abgelesen. Wenn dieses kleiner ist als $\frac{3}{4}$ des Volumens des Röhrchens gilt der Saft als verdächtig. Es empfiehlt sich einen Test mit einem selbst gemachten Saft, oder einem solchen mit bekannter Vorgeschichte, mitlaufen zu lassen.

Bemerkungen. Bei Zitrusäften müssen u. U. die Empfehlungen von Mossel und Buttiaux (2) zur Vernichtung der Limonenperoxyde befolgt werden. Die Hefe soll nicht älter als 4 Tage sein (Kühlschrank)

Zusammenfassung

Es wird ein Gärtest beschrieben, der auch gegenüber kleinen Mengen Konserviermittel empfindlich ist.

Summary

A fermentation test is described which is sensitive towards even small quantities of preserving agents.

Résumé

Un test de fermentation est décrit qui es sensitif envers de petites quantités d'agents de conservation.

Literatur

1. *I.F.U.* (1964): Vorprüfung auf die Anwesenheit von konservierenden Stoffen (Gärtest). Internationale Fruchtsaft-Union Analysen Nr. 18.
2. *Mossel D.A.A.* und *R. Buttiaux* (1964): Presumptive microbiological detection of fraudulently added antimicrobial substances in foods and beverages. In: (Molin, N., ed.) *Microbial Inhibitors in Food*, Fourth Intern. Symposium on Food Microbiology, June 1—5, 1964. Almqvist & Wiksell, Stockholm, pp. 369—380.
3. *Van der Ven T.* (1969): Het conserveren van druivensap door een gecombineerde hitte/benzoezuur behandeling. Diplom-Arbeit, Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen, Niederlande.
Darwinkel-Risseeuw Mevr. P.S. (1970): Invloed van de temperatuur en natriumbenzoaat op de afstervingscurves van *Saccharomyces cerevisiae* in druivensap. Diplom-Arbeit, Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen, Niederlande.
Ypma Y. A. (1971): Gecombineerde werking van warmte en conserveermiddel op de resistentie van *Saccharomyces cerevisiae* in druivensap. Diplom-Arbeit, Abteilung für Lebensmittelwissenschaft der landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen, Niederlande.
4. *Nederlandse Warenwet*: Jam- en Limonadebesluit. Uitgevers Vermande Zonen, IJmuiden.

Formation of 2-acetoxyethanol in cocoa beans and cocoa powder during treatment with ethylene oxide

T. Stijve and E. Cardinale

Control laboratory of Nestlé Products Technical Assistance Co. Ltd.,
1814 La Tour-de-Peilz

In 1965, *Wesley et al.* (1) reported the presence of toxic ethylene chlorohydrin in foodstuffs which had been fumigated with ethylene oxide for sterilization purposes. Since that time, several publications were issued and the following residues were identified: ethylene bromohydrin by *Scudamore and Heuser* (3) in foods already fumigated with methylbromide and N-hydroxyethylisoleucine by *G. Schlögel* (4).

In our laboratory, raw materials are routinely examined for residues of ethylene chlorohydrin. This work has recently been extended to the search for other reaction products of ethylene oxide with normal food constituents.

During an investigation concerning the chemical changes provoked in cocoa powder during ethylene oxide fumigation, we observed a considerable amount