

# Der Nachweis von pflanzlichen Verdickungsmitteln und von Polyphosphaten, speziell in Mayonnaisen

Autor(en): **Blumenthal, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **50 (1959)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983418>

## **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.

# Der Nachweis von pflanzlichen Verdickungsmitteln und von Polyphosphaten, speziell in Mayonnaisen

Von A. Blumenthal

(Chem. Laboratorium der Stadt Zürich)

## I. Einleitung

Nach Art. 118 der eidgenössischen Lebensmittelverordnung versteht man unter einer Mayonnaise eine Zubereitung aus Speiseöl, Hühnereigelb und Essig, der noch Kochsalz, Gewürze, Senf, Zucker, Zitronensäure oder Zitronensaft zugesetzt werden können. Der Mindestgehalt an Speiseöl ist mit 75 % festgesetzt. Ein Mindestgehalt an Eigelb ist hingegen, im Gegensatz zu gewissen anderen Ländern, nicht fixiert.<sup>1)</sup> Das Hineinarbeiten von Stärke und Verdickungsmitteln ist verboten, da diese nicht als Zusätze erwähnt sind.

Nach der einschlägigen Literatur und nach Kochbüchern sollen pro 1 Liter Speiseöl 5 bis 10 Eigelb verwendet werden, entsprechend einem Eigelbgehalt von etwa 6 bis 12 %. Dieser ist deshalb nötig, weil das im Eigelb enthaltene Lezithin als Emulgator wirkt und ein zu schnelles Entmischen der Bestandteile verhindert.\*)

Durch das Aufkommen von geeigneten Verdickungsmitteln besteht nun aber die Möglichkeit, auch mit wenig Eigelb eine nichtbrechende Emulsion herzustellen, die sich im Aussehen und in der Konsistenz nicht von einer normalen Mayonnaise unterscheidet. Auch sind in jüngster Zeit Alkalipyrophosphate und Alkalipolyphosphate zu diesem Zwecke angepriesen worden.<sup>2)</sup>

Eine von *Fouassin* hauptsächlich für Milch und Milchprodukte ausgearbeitete Methode<sup>3)</sup>, die wir leicht abgeändert haben, gibt uns aber die Möglichkeit, die mit Verdickungsmitteln hergestellten Mayonnaisen relativ einfach herauszufinden.

Zum Nachweis kondensierter Phosphate erweist sich eine papierchromatographische Methode von *Gassner* und *Ender*<sup>4)</sup> als sehr geeignet.

Im folgenden beschreiben wir die Arbeitsverfahren und belegen mittels Modellschubstanzen deren Brauchbarkeit und Empfindlichkeit.

## II. Nachweis und Identifizierung der pflanzlichen Verdickungsmittel

Das Prinzip der Methode *Fouassin* ist das folgende: Alle störenden Substanzen werden abgetrennt, die zuletzt ausgefällten Verdickungsmittel mit Schwefelsäure hydrolysiert und die entstehenden Zucker mit Anthron nachgewiesen. Bei

\*) Bei 12 von uns aus dem Detailhandel der Stadt bezogenen Proben fanden wir den Eigelbgehalt zwischen 4,2 und 9,8 %. Ueber eine einfache Bestimmung des Eigelbgehaltes soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

diesem Trennungsgang wird nur Methylcellulose nicht erfasst, weshalb für diese Substanz noch ein spezieller Nachweis geführt werden muss. Die genaue Identifizierung der Verdickungsmittel kann nach *Sulser* erfolgen.<sup>5)</sup>

#### a) Reagentien

Luff-Schoorl-Reagens

1. 50 g Zitronensäure in 50 ml Wasser lösen.
2. 25 g Kupfersulfat in 100 ml Wasser lösen.
3. 388 g krist. Natriumkarbonat in 400 ml heissem Wasser lösen.

Lösung 1 wird vorsichtig in Lösung 3 gegossen, dann wird Lösung 2 hinzugefügt und mit Wasser auf 1 L aufgefüllt.

Anthron-Lösung, 2 g in 100 ml Essigester gelöst.

Schwefelsäure, 60 %ig.

Essigsäure konz.

Salzsäure konz.

Alkohol, 50 %ig und 96 %ig.

#### b) Arbeitsvorschrift

In einem 300 ml Becherglas werden 15 g Mayonnaise in 30 ml Milch suspendiert. Die Milch wird hinzugefügt, weil das später ausgefällte Casein eine bessere Filtration ermöglicht. Man gibt nun 100 ml Aether hinzu und rührt einige Minuten gut um. Im allgemeinen trennt sich die Emulsion nach kurzem Stehen. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss zentrifugiert werden. Die ätherische Schicht wird abgehebert und verworfen. Der gelöst gebliebene Aether wird auf dem Wasserbad verjagt. Nach dem Erkalten werden unter gutem Rühren zuerst 45 ml Luff-Schoorl-Reagens und dann langsam 25 ml Eisessig zugesetzt. Man lässt einige Minuten stehen und filtriert durch ein grosses, angefeuchtetes Faltenfilter, wobei die ersten 5 bis 10 ml des Filtrates in das Filter zurückgegossen werden. (Die Filtration nimmt viele Stunden in Anspruch. Es empfiehlt sich daher, die Arbeit am Vorabend zu beginnen, damit die Filtration über Nacht vor sich gehen kann.) Gewöhnlich sind die Filtrate wasserklar, viel Verdickungsmittel enthaltende jedoch oft trübe. Dem Filtrat werden nun ein gleiches Volumen konzentrierte Salzsäure und zwei Volumen 96 %iger Alkohol zugesetzt. Man rührt gut um und lässt mindestens 15 Minuten in einem kalten Wasserbad stehen. Der sich bildende Niederschlag besteht aus Mineralstoffen und eventuell vorhandenen Verdickungsmitteln. Man zentrifugiert kurz, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und dekantiert 3 bis 4 mal mit 50 %igem Alkohol. Sind keine Verdickungsmittel vorhanden, so löst sich der gesamte Niederschlag, liegen jedoch Verdickungsmittel vor, so setzen sie sich flockig ab (evtl. zentrifugieren). In diesem Falle wird der Alkohol abgegossen und der Niederschlag von der restlichen Feuchtigkeit im Trockenschrank befreit. Man fügt dann 1 bis 2 ml Schwefelsäure 60 % und 0,2 ml Anthron-Reagens hinzu und stellt das Zentrifugenglas 5 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad. Je nach Art und Menge des Verdickungsmittels entsteht eine tiefblaue bis schmutziggrünbraune Farbe. Die Blindprobe wird hingegen rötlich-braun.



Bleibt beim Lösen in 50 %igem Alkohol nur wenig Niederschlag zurück, so wird er gesamthaft für den Gruppennachweis mit dem Anthron-Reagens verwendet, liegt jedoch genügend Niederschlag vor, was gewöhnlich bei einem Gehalt an Verdickungsmitteln von rund 0,1 % und darüber der Fall ist, so kann man ungefähr  $\frac{2}{3}$  für die genaue Identifizierung nach *Sulser* abzweigen.

### c) Leistungsfähigkeit der Methode

Um die Brauchbarkeit der Methode zu überprüfen, machten wir eine Reihe von Untersuchungen, die nun näher beschrieben werden sollen:

#### 1. Farbreaktionen der pflanzlichen Verdickungsmittel mit Anthron

50 mg Verdickungsmittel wurden in einem Reagensglas mit 2 ml Schwefelsäure 60 % und 0,2 ml Anthron-Reagens versetzt und das Reagensglas 5 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad gestellt. Die folgenden Farbnüancen wurden dabei beobachtet:

Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Carrageen, Carubin	tief blau-grün
Guaran	tief grün
Tragant	gelblich grün
Pektin, Agar-Agar	schmutzig grün-braun
Alginat	tief braun

Mit Ausnahme der Alginat ergeben alle diese Verdickungsmittel grünliche Farbtöne. Die Abweichung bei den Alginaten, die bekanntlich Polymannuron-säuren sind, erklärt sich durch die Abwesenheit von Zuckern.

#### 2. Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Methode

Um diese zu prüfen, stellten wir uns eine Reihe Modellsubstanzen her, die die Verdickungsmittel in verschiedenen Konzentrationen enthielten. Als Grundsubstanz diente

Modellsubstanz 1 = Mayonnaise, hergestellt aus 100 ml Speiseöl, 1 Eigelb, 5 ml Essig, 10 ml Wasser, 1 g Salz.

##### $\alpha$ ) Modellsubstanzen mit 0,3 % Verdickungsmittel

Modellsubstanz 2 = Modellsubstanz 1 plus 2 g Zucker

Modellsubstanz 3 = Modellsubstanz 1 plus 0,3 % Carboxymethylcellulose

Modellsubstanz 4 = Modellsubstanz 1 plus 0,3 % Natriumalginat

Diese vier Modellsubstanzen wurden parallel nach der Arbeitsvorschrift untersucht. Wir stellten dabei fest:

Bei Modellsubstanz 1 und 2 blieb praktisch kein in 50 %igem Alkohol unlöslicher Niederschlag zurück. Mit dem Anthron-Reagens erhielt man nur eine rötlich-hellbraune Farbe. Daraus ist ersichtlich, dass auch zuckerhaltige Mayon-

naisen auf diese Weise untersucht werden können und kein falsches Bild liefern. Voraussetzung ist allerdings, dass die löslichen Kohlenhydrate gründlich mit 50 %igem Alkohol ausgewaschen werden.

Der Niederschlag des Verdickungsmittels der Modells substanz 3 ergab mit dem Anthron-Reagens eine dunkel grünblaue Färbung, der Niederschlag des Verdickungsmittels der Modells substanz 4 eine schmutzig grünbraune, entsprechend den verwendeten Materialien.

Die genaue Identifizierung der Verdickungsmittel nach *Sulser* gelang ohne Schwierigkeiten.

### β) Modells substanz mit 0,03 % Verdickungsmittel

Um die untere Erfassungsgrenze der Methode aufzuspüren, wurden die folgenden Modells substanz hergestellt:

- Modells substanz 5 = Modells substanz 1 plus 0,03 % Carboxymethylcellulose
- Modells substanz 6 = Modells substanz 1 plus 0,03 % Natriumalginat
- Modells substanz 7 = Modells substanz 1 plus 0,03 % Carubin
- Modells substanz 8 = Modells substanz 1 plus 0,03 % Pektin
- Modells substanz 9 = Modells substanz 1 plus 0,03 % Tragant

Diese fünf Modells substanz wurden ebenfalls genau nach der Arbeitsvorschrift untersucht, wobei aber der ganze Niederschlag der Verdickungsmittel für den Gruppennachweis mit Anthron verwendet wurde. Die Proben 5, 7, 8 und 9 ergaben schmutzig grünbraune Färbungen, die sich deutlich von der rötlich-hellbraunen Blindprobe unterschieden. Kaum einen Unterschied mit der Blindprobe zeigte aber die Probe 6. Da Alginat, im Gegensatz zu den übrigen Verdickungsmitteln, eine dunkelbraune Farbe ergeben, konnte das wenige Material, das zur Reaktion gelangte, keinen wesentlichen Farbunterschied gegenüber der Blindprobe hervorrufen.

Schwierigkeiten bereitete die genaue Identifizierung der Verdickungsmittel, wenn sie in der Grössenordnung von nur 0,03 % vorlagen. Die Isolierung wurde entweder nach der vorstehenden Arbeitsvorschrift oder durch Ausfällen mit basischem Bleiacetat vorgenommen. Die Hydrolyse und die Papierchromatographie erfolgte nach *Sulser*.

Ausgehend von 15 g Mayonnaise (0,03 % des entsprechenden Verdickungsmittels enthaltend), erhielten wir folgendes Bild:

	Carboxy- methyl- cellulose	Carubin	Pektin	Tragant	Alginat
Glukose	+				
Galaktose		+	+	+	
Mannose		+			
Arabinose			+	+	
Fucose				—	
Xylose				—	
Galakturonsäure			—	—	
Mannuronsäure					+

+ nachweisbar — nicht nachweisbar

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, konnten Pektin und Tragant nicht als solche identifiziert werden.

### γ) Weitere Modellsubstanzen

Zur Abklärung einiger Probleme, die sich aus den vorher beschriebenen Versuchen ergaben, wurden noch die folgenden Modellsubstanzen hergestellt:

Modellsubstanz 10 = Modellsubstanz 1 plus 0,06 % Alginat

Hier konnte, im Gegensatz zu Modellsubstanz 6, die nur 0,03 % Alginat enthielt, ein eindeutiger Unterschied gegenüber der Blindprobe festgestellt werden, da mit dem Anthron-Reagens eine tiefbraune Färbung erhalten wurde.

Modellsubstanz 11 = Modellsubstanz 1 plus 0,075 % Tragant

Modellsubstanz 12 = Modellsubstanz 1 plus 0,1 % Tragant

Bei Modellsubstanz 11 konnte neben der Arabinose und der Galaktose auch die Galakturonsäure, bei Modellsubstanz 12 konnten alle Baustoffe nachgewiesen werden.

### δ) Anmerkungen zu den Versuchen

Bei der Papierchromatographie der Hydrolyseprodukte der Verdickungsmittel konnten wir noch die folgenden Feststellungen machen:

Zur Sichtbarmachung der Uronsäuren ist nach unserer Erfahrung, speziell bei wenig Substanz, oft eine 1 bis 2stündige Entwicklungszeit mit 70°igem Wasserdampf nötig.

Zur Rundfilter-Papierchromatographie der Zucker hat sich auch das folgende Fliessmittel bewährt: Butanol : Aethanol : Ammoniak : Wasser = 40 : 10 : 1 : 19.<sup>6)</sup> Es hat gegenüber dem von *Sulser* verwendeten Gemisch den Vorteil, dass das teure und unangenehme Pyridin nicht notwendig ist und dass das Zuk-



kerpaar Fucose-Xylose getrennt wird. Beim Entwickeln mit Anilin/Phtalsäure <sup>7)</sup> ergibt die Fucose gelbbraune, die Xylose rotbraune Streifen.

Rf-Wert der Fucose 0,52-0,53                      Rf-Wert der Xylose 0,49-0,50  
Verwendetes Papier: Schleicher & Schuell, 2043 b geblättert.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde auch durch die Untersuchung von 12 Handelsprodukten erwiesen. Wir entdeckten in zwei Proben Verdickungsmittel, nämlich Carubin und Tragant. Die Hersteller gaben die Verwendung von 0,04 resp. 0,075 % dieser Verdickungsmittel zu.

#### ε) *Schlussfolgerungen*

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in Mayonnaisen mittels des Anthron-Reagens 0,03 % eines Verdickungsmittels eindeutig nachgewiesen werden können, ausgenommen Alginat, die erst von 0,06 % an aufwärts erfasst werden. Die genaue Identifikation nach *Sulser* bereitet bei so kleinen Konzentrationen erhebliche Schwierigkeiten. Um Fehlschlüsse möglichst zu vermeiden, empfiehlt es sich, von grösseren Mengen auszugehen, wenn man bei der Isolierung sieht, dass nur sehr wenig Verdickungsmittel vorhanden ist.

### III. Nachweis der Methylcellulose

Da die Methylcellulose von konzentrierter Salzsäure in 50 %igem Alkohol nicht ausgefällt wird, entgeht sie im vorher beschriebenen Arbeitsgang der Erfassung. Auf die Anwesenheit dieses Verdickungsmittels kann aber folgendermassen geprüft werden:

10 g Mayonnaise werden in 20 ml Wasser emulgiert. Man fügt unter Rühren 2 ml 30 %ige Trichloressigsäure hinzu und filtriert durch ein angefeuchtetes Faltenfilter. Entsteht beim Erhitzen zum Siedepunkt eine Trübung, die beim Erkalten wieder verschwindet, so liegt Methylcellulose vor. Die Erfassungsgrenze dieser Methode ist allerdings relativ hoch, wie die nachfolgenden Versuche zeigen.

Modellsubstanz 13 = Modellsubstanz 1 plus 0,03 % Methylcellulose

Modellsubstanz 14 = Modellsubstanz 1 plus 0,08 % Methylcellulose

Beim Erhitzen des Filtrates der Modellsubstanz 13 konnte keine Trübung, bei Modellsubstanz 14 hingegen eine schwache Trübung festgestellt werden.

Die genaue Identifizierung kann nach *Sulser* nach Ausfällen mit basischem Bleiacetat erfolgen.

### IV. Nachweis kondensierter Phosphate

Die Methode von *Gassner* und *Ender* <sup>4)</sup> erwies sich für die Untersuchung der Mayonnaisen auf kondensierte Phosphate als sehr gut geeignet. Sie benötigt keine langen Vorbereitungen, zeigt eine gute Unterscheidung der verschiedenen

Phosphate und ist recht empfindlich. In einer von uns selbst hergestellten Probe, die mit 0,05 % Natriumpyrophosphat und 0,05 % Natriumhexametaphosphat versetzt war, konnten wir diese Substanzen eindeutig nebeneinander nachweisen.

#### *a) Reagentien*

Komplexon-III-Lösung, m/10	(37,21 g Dinatriumsalz der Aethylendiamintetraessigsäure in 1 Liter Wasser)
Fliessmittel:	80 ml Isopropanol, 22 ml Wasser, 0,2 ml Ammoniak konz., 5 g Trichloressigsäure.
Entwicklungsmittel <sup>8)</sup> :	1. 15 g Ammoniummolybdat in 100 ml Wasser lösen, dann 100 ml konz. Salpetersäure zusetzen. 2. 0,05 g Benzidin in 5 ml Eisessig unter leichtem Erwärmen lösen, dann 100 ml Wasser und 10 ml Ammoniak konz. zusetzen.
Chromatographiepapier:	Schleicher & Schuell 2043 b geglättet.

#### *b) Arbeitsvorschrift*

10 g Mayonnaise werden mit 1 bis 2 ml der Komplexonlösung zu einem gleichmässigen Brei verrieben, um die evtl. vorhandenen wasserunlöslichen Phosphate in Lösung zu bringen.

Auf dem zur chromatographischen Trennung verwendeten Papierbogen wird in etwa 3 bis 4 cm Abstand vom unteren Rand die Startlinie gezogen und dieser Papierbogen auf einen grösseren gelegt. Die Auftragung der Substanz geht folgendermassen vor sich: Die wie vorher beschrieben vorbereitete Probe wird mittels einer Dekorationsspritze oder eines Dressiersackes in einem Band von etwa 0,5 bis 1 cm Breite auf die Startlinie gebracht, und zwar von Rand zu Rand, damit das Fliessmittel nicht seitwärts hochsteigen und Verzerrungen verursachen kann. Nach einigen Minuten hat das Papier genügend wässrige Flüssigkeit absorbiert. Mit einem Spatel wird vorsichtig die Hauptmenge der Mayonnaise entfernt. Darauf fährt man mit einem Wattebausch der Startlinie entlang, um so die letzten Reste zu entfernen. Nachdem der Startstreifen eingetrocknet ist, wird aufsteigend chromatographiert. Eine Laufstrecke von 15 cm dürfte im allgemeinen genügen. Wenn der Papierbogen wieder trocken ist, wird er mit Vorteil einige Male durch eine Schale mit Aether gezogen. Dabei wird der grösste Teil des noch auf dem Papier gebliebenen Oeles entfernt, wodurch die höheren Polyphosphate, die in der Nähe der Startlinie bleiben, besser sichtbar werden. Der Papierbogen wird nun mit Entwickler 1 besprüht und über Nacht frei hängen gelassen, damit die Salpetersäure sich vollständig verflüchtigt. Nach dem Besprühen mit Entwickler 2 erscheinen die Phosphate als blaue Bänder.



## Zusammenfassung

Methoden zum Nachweis pflanzlicher Verdickungsmittel und von Polyphosphaten, speziell in Mayonnaisen, werden beschrieben. Die Verdickungsmittel werden nach Abtrennung aller störenden Substanzen mittels des Anthron-Reagens nachgewiesen. Die genaue Identifizierung erfolgt mittels Papierchromatographie, die auch zum Nachweis der Polyphosphate herangezogen wird.

An Hand von Modellsubstanzen wurden die Methoden auf ihre Empfindlichkeit geprüft.

## Résumé

Description des méthodes pour la recherche des agents épaississants et des polyphosphates, spécialement dans la mayonnaise. Les agents épaississants peuvent être mis en évidence par le réactif anthrone-acide sulfurique, après avoir éliminé toutes les substances gênantes. Pour une identification exacte on utilise la méthode chromatographique, qui est aussi appliquée pour la recherche des polyphosphates.

La sensibilité des méthodes a été examinée sur des mélanges préparés soi-même.

## Summary

Methods for the detection of vegetable thickening agents and of polyphosphates, specially in mayonnaise, are described. The thickening agents are detected by the anthron-sulfuric acid reagent, after being separated from all the disturbing substances. For the exact identification of the thickening agents and for the detection of the polyphosphates the paper chromatography is used.

The sensitivities of the methods have been tested on self made mixtures.

## Literatur

- 1) *Moniteur Belge*, Nr. 106, 16. April 1955, S. 2343-4.
- 2) *Benk, E.*, Deutsche Lebensmittelrundschaу 54, 140, 1958.
- 3) *Fouassin, A.*, Rev. ferment. 12, 169, 1957.
- 4) *Gassner, K., Ender, G.*, Deutsche Lebensmittelrundschaу 53, 228, 1957.
- 5) *Sulser, H.*, diese Mitt. 48, 19, 1957.
- 6) *Uenner, H., Herb, W.*, Z. anal. Chemie 164, 453, 1958.
- 7) *Cramer, F.*, Papierchromatographie, 2. Auflage, S. 69.
- 8) *Polhja, M. S., Aalto, E., Niinivaara, F. P.*, Z. Lebensmitteluntersuchung und Forschung 106, 441, 1957.