

Analyse und Zusammensetzung von chininhaltigen Tafelgetränken sowie über Zersetzung des Chinins während der Analyse

Autor(en): **Hadorn, H. / Zürcher, K.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **55 (1964)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982394>

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.

Analyse und Zusammensetzung von chininhaltigen Tafelgetränken sowie über Zersetzung des Chinins während der Analyse

Von *H. Hadorn* und *K. Zürcher*

Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

Einleitung

Seit einigen Jahren werden in ständig zunehmenden Mengen bitter schmeckende chininhaltige Tafelgetränke konsumiert. In der Tagespresse sind wiederholt Artikel von Ärzten erschienen, die vor übermäßigem Genuß chininhaltiger Wässer warnen. Die Verträglichkeit des Chinins soll je nach Individuum verschieden sein. Chinin wirkt sensibilisierend und kann schon in kleinen Mengen unangenehme Nebenwirkungen, wie Allergien, verursachen. Der Zusatz von Chinin zu Getränken ist etwas problematisch und umstritten. Artikel 282, Abs. 2 der Eidg. Lebensmittelverordnung lautet: «Zur Geschmacksausgleichung dürfen diesen (alkoholfreien) Getränken Zitronen-, Wein- und Milchsäure, andere Fruchtsäfte oder Fruchtsirupe zugefügt werden, sowie Pflanzenextrakte oder Planzensirupe, soweit diesen nicht Arzneimittelwirkung zukommt.» Chinin ist ein ausgesprochenes Arzneimittel, wäre somit nach Gesetz in Getränken nicht zulässig. Trotzdem hat das Eidg. Gesundheitsamt eine Konzession gemacht und den Chininzusatz unter Deklaration gestattet, aus der Überlegung heraus, daß auch coffeinhaltige Getränke (Kola-Getränke) bereits erlaubt sind und seit Jahren getrunken werden. In zahlreichen ausländischen Staaten werden übrigens chininhaltige Tafelwässer in großen Mengen genossen. In Deutschland sollen nach einem Rundschreiben des Bundesministeriums des Innern vom 13. Februar 1954, chininhaltige Erfrischungsgetränke 25 bis 80 mg Chinin pro Liter enthalten (zitiert nach *Strache*).

Über die Untersuchung und Zusammensetzung chininhaltiger Tafelgetränke ist in der Fachliteratur nur wenig zu finden.

Schröder (1) hat ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem Coffein und Chinin mit Chloroform aus der Limonade extrahiert und anschließend in wasserfreiem Medium potentiometrisch mit Perchlorsäure titriert werden.

Strache (2) beschreibt eine fluorometrische Methode zur serienmäßigen Chininbestimmung in Tonic Water.

Wir haben eine Anzahl chininhaltiger Getränke analysiert. Die Untersuchungsergebnisse sollen mitgeteilt und besprochen werden. Im experimentellen Teil wird über die Untersuchungsmethoden, vorab über die Chininbestimmung berichtet.

Besprechung der Analysenresultate

Wir haben 7 verschiedene Tafelgetränke in Lebensmittelgeschäften gekauft und nach den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden untersucht.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Im Tabellenkopf wird die jeweilige Deklaration auf der Etikette wiedergegeben (ohne Name oder Hersteller). Sechs der sieben untersuchten Tafelwässer sind als chininhaltig deklariert. Beim Getränk Nr. 6 ist auf der Etikette kein Hinweis auf Chinin vorhanden, die Analyse ergab, daß es sich tatsächlich um ein chininfreies Tafelwasser handelt (à base de gingembre). Diese Limonade stammt von der gleichen Firma wie das Chinin-Wasser Nr. 5 und auch die Aufmachung der Etikette war recht ähnlich, so daß es in diese Untersuchungen einbezogen worden ist. Auf dieses chininfreie Getränk soll im weiteren nicht mehr eingegangen werden.

Bei den chininhaltigen Getränken bewegten sich die Chiningehalte zwischen 24,8 und 57,2 mg/l. Sie liegen somit innerhalb der in Deutschland gemäß Rundschreiben des Ministeriums des Innern aufgestellten Grenzen von 28—80 mg/l. Alle diese Getränke schmecken stark bitter. Der physiologische Schwellenwert, d. h. jene Chininkonzentration, die in Leitungswasser eben noch als bitter wahrgenommen wird, liegt auf Grund eigener Degustationsversuche bei 5 mg/l.

Sämtliche untersuchten Tafelgetränke sind ziemlich stark gezuckert (66,5 bis 119,6 g/l Zucker). Sofort nach dem Abfüllen ist vermutlich nur Saccharose vorhanden. Diese wird jedoch während der Lagerung unter dem Einfluß der Säure zu einem beträchtlichen Teil in Invertzucker gespalten. Die Tafelwässer enthalten außerdem Zitronensäure und neben Chinin gewisse Aromastoffe, möglicherweise von Pflanzenauszügen herrührend. Der zucker- und säurefreie Extrakt ist verschwindend klein (2—3 g/) so daß außer Zucker und Zitronensäure kaum nennenswerte Mengen anderer Stoffe (z. B. Pflanzenauszüge) vorhanden sind.

Die geprüften Tafelwässer reagieren stark sauer, die pH-Werte bewegen sich zwischen 2,4 und 2,8. Außer Zitronensäure wurde keine andere Säure nachgewiesen. Der Aschengehalt der meisten Tafelgetränke ist niedrig (0,03 bis 0,26 g/l). In den beiden Tafelwässern Nr. 3 und 4 liegt der Aschengehalt etwas höher (1,26 bzw. 0,82 g/l) was auf einen Zusatz von Mineralwasser hindeutet. In diesen beiden Getränken wurden auch Sulfate nachgewiesen, während alle andern Wässer sulfatfrei sind. Phosphorsäure oder Phosphate sind nur in Spuren vorhanden. Keinem der untersuchten Getränke ist Phosphorsäure zugesetzt worden, wie dies in gewissen ausländischen Limonaden oder Tafelgetränken gelegentlich der Fall ist.

Experimenteller Teil

Qualitativer Chinin-Nachweis

Fluoreszenz

Außerst charakteristisch ist die intensive hellblaue Fluoreszenz des Chinins in verdünnter Schwefelsäure. *Strache* (2) hat eine fluorometrische Methode zur routinemäßigen Chininbestimmung in Tonic-Water ausgearbeitet. Die Fluoreszenz ist noch in sehr geringen Konzentrationen (0,01 mg/l) wahrnehmbar. Sie wird jedoch schon durch Spuren von Chlorionen abgeschwächt.

	1. Indian Quinine Water, Limonade mit Chinarinde- Extrakt, chinin- haltig	2. Indian Quinine Water, Limonade mit Chinarinde- Extrakt, chinin- haltig
pH-Wert	2,5	2,5
Gesamtsäure (ber. als Zitronensäure) g/l	3,7	3,4
Dichte bei 20 ° C	1,0360	1,0341
Extrakt indirekt (ber. aus Dichte, Tab. Reichard) g/l	93,3	88,4
Trockensubstanz (gravimetrisch)	92,0	89,6
Zuckergehalt nach Inversion ber. als Invertzucker g/l	91,3	86,9
Zuckergehalt nach Inversion ber. als Saccharose g/l	86,6	82,5
Zuckerfreier Extrakt g/l	6,6	5,8
Zucker- und säurefreier Extrakt	2,9	2,4
Asche g/l	0,12	0,22
P ₂ O ₅ mg/l	2,3	1,9
Qualitative Prüfung auf Sulfat	negativ	negativ
Qualitative Prüfung auf Zitronensäure	positiv	positiv
<i>Chinin-Reaktionen</i>		
Verhalten im UV-Licht	stark blaue Fluoreszenz	stark blaue Fluoreszenz
Qualitative dünnschichtchromatographische Prüfung	positiv	positiv
Chiningehalt (UV-Spektroskopie) mg/l	24,8	33,6 32,8

Tafelwässern des Handels

3. Quinine Water, Tafelgetränk, ge- zuckert und kohlen- säurehaltig, mit Chinin und Extrakt von bitteren Oran- genschalen und Wasser der vorzüg- lichen Natur- mineralquelle	4. Quinine Water, boisson de table sans alcool, à base de Quinine, gazéifiée et sucrée	5. Indian Quinine Water, boisson de table sans alcool, à base de Quinine gazéifiée et sucrée	6. Boisson de table sans alcool, à base de gingembre, gazéifiée et sucrée	7. Quinine Water, Limonade à base de Quinine gazéifiée
2,4	2,5	2,4	2,6	2,8
5,5	5,6	4,3	2,0	3,2
1,0467	1,0403	1,0368	1,0270	1,0369
121,2	104,5	95,4	69,9	95,6
118,0	105,0	95,5	70,0	97,5
119,6	100,1	92,3	69,0	94,3
113,5	95,0	87,6	66,5	89,5
7,5	9,3	7,6	3,3	6,0
2,0	3,7	3,3	1,3	2,8
1,26	0,82	0,16	0,03	0,25
6,8	1,4	1,4	2,3	4,6
positiv	schw. pos.	Spur	negativ	negativ
positiv	positiv	positiv	positiv	positiv
stark blaue Fluoreszenz	schw. blaue Fluoreszenz	stark blaue Fluoreszenz	schmutzig gelbe Färbung	stark blaue Fluoreszenz
positiv	positiv	positiv	negativ	positiv
57,2	54,0	55,2	—	43,6

Herapatitprobe

Nach dem Verfahren von *Staas-Otto* (3) wurde auf Chinin geprüft. In Modellversuchen mit 10 mg Chinin war die Herapatitprobe positiv. Mit geringeren Mengen, 2—5 mg gelingt die Reaktion nicht in allen Fällen. Aus je 100 ml Tafelwasser wurde das Chinin durch Perforieren mit Chloroform isoliert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein Rückstand, der ca. 2—5 mg Chinin enthielt. Die Herapatitprobe war negativ, obschon später in den Perforationsrückständen Chinin durch die Fluoreszenz sowie mittels Dünnschichtchromatographie und Spektralphotometrie nachgewiesen wurde. Die Herapatit-Probe ist zu wenig empfindlich und zum Nachweis von Chinin in Tafelwässern wenig zuverlässig.

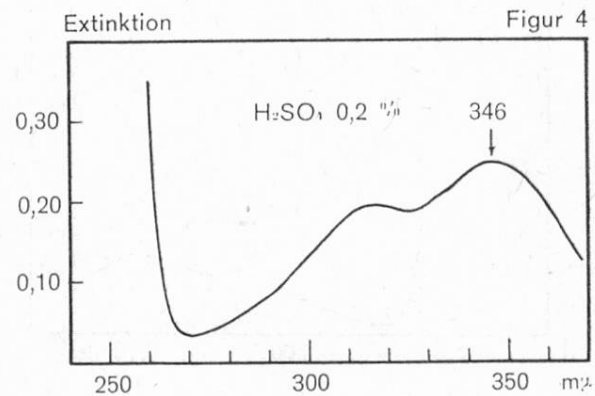
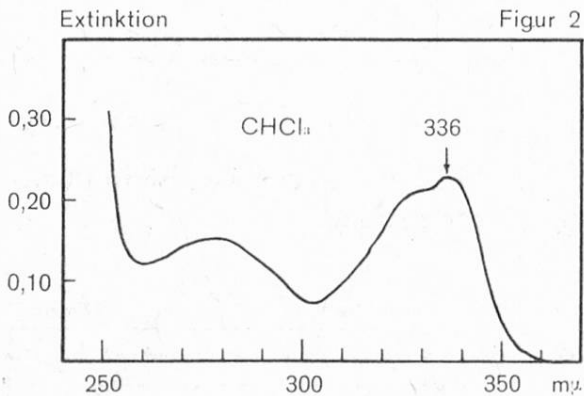
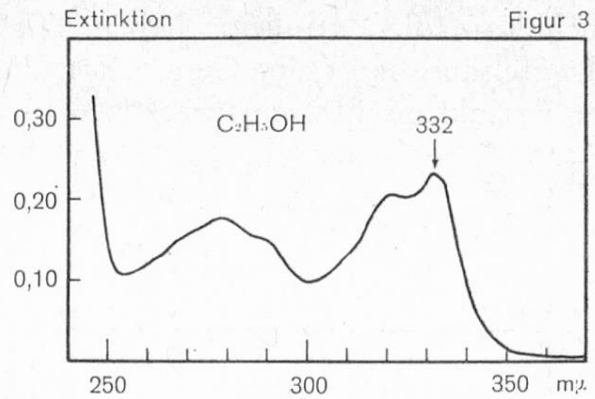
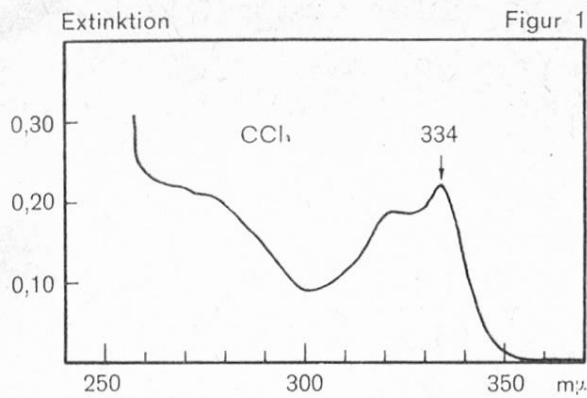
Dünnschichtchromatographie

Die dünnschichtchromatographische Trennung des Chinins von Begleitsubstanzen erfolgt nach Angaben von *Stahl* (4). Als Sorptionsschicht diente Kieselgel G, nach Standardmethode hergestellt. Das Fließmittel bestand aus Methanol — Azeton 1 + 1. Als Vergleichslösung wurden je 50 mg Chinin in 5 ml Methanol bzw. Chloroform gelöst, davon je 5 mm³, entsprechend 50 γ Chinin auf die Platte aufgetragen. Die Laufzeit betrug 50 Min. Das entwickelte Chromatogramm wurde nach dem Verdunsten des Fließmittels unter der Quarzlampe beobachtet. Reines Chinin gibt 2 intensiv hellblau fluoreszierende Flecken, einen Hauptfleck mit $R_f \cdot 100 = 34,8$ und einen kleineren Nebenfleck mit $R_f \cdot 100 = 21,7$. Chemisch reine Chininpräparate verschiedener Herkunft zeigten stets diese zwei Flecken. Der kleinere Nebenfleck zeigte bei späteren Untersuchungen ein anderes Absorptionsspektrum, vermutlich handelt es sich hier um ein Zersetzungsprodukt des Chinins.

Die fluoreszierenden Zonen wurden aus dem Chromatogramm herausgekratzt und das Chinin mit Methanol eluiert. Die einzelnen Flecken lassen sich auf diese Weise trennen und die eluierten Substanzen spektralphotometrisch untersuchen.

Spektralphotometrische Chininbestimmung

Chinin zeigt in organischen Lösungsmitteln und in wässriger Lösung charakteristische Absorptionsbanden im UV. Je nach Lösungsmittel werden recht verschiedene Spektren erhalten. In den Figuren 1—4 sind die Absorptionsspektren von je 1,5 mg Chinin in 100 ml Lösung für den langwelligen Teil des UV dargestellt. Ein ausgeprägtes Maximum liegt bei 322 bis 346 m μ . In wenig polaren organischen Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, beobachtet man bei 300 m μ ein Minimum, bei kürzeren Wellenlängen steigt die Absorptionskurve sehr steil an. In organischen Lösungsmitteln mit Dipolmoment, wie Chloroform und Aethanol, wird eine zweite Absorptionsbande sichtbar mit einem Maximum bei ca. 280 m μ und einem Minimum bei 250—260 m μ .

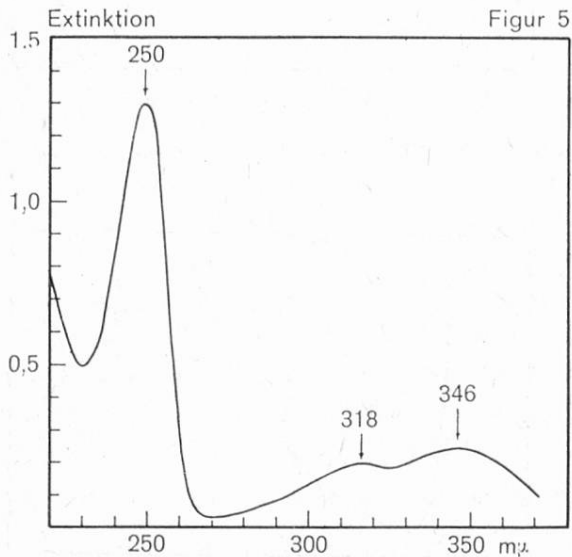


Absorptionsspektren von Chinin in verschiedenen Lösungsmitteln. (Je 1,5 mg Chinin in 100 ml Lösung; Schichtdicke 1 cm; Temp. 20 ° C.)

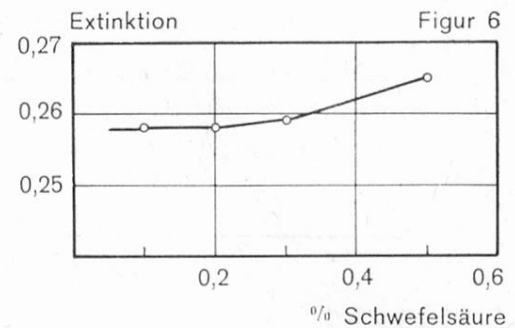
In wässrigem Medium, d. h. in 0,2 %iger Schwefelsäure, wo das Chinin als Salz vorliegt, ändert sich die Absorptionskurve ziemlich stark. Der Typus der zweigipfligen Kurve wie in Alkohol bleibt zwar erhalten, aber beide Absorptionsmaxima werden nach längeren Wellen verschoben und liegen näher beisammen (Absorptionsmaxima bei 318 und 346 m μ). Im kurzwelligen UV zeigt Chinin in 0,2 %iger Schwefelsäure eine sehr starke Absorptionsbande. In Figur 5 ist das Absorptionsspektrum des Chinins für den Bereich von 220 bis 370 m μ eingezeichnet. Das Maximum der großen Bande liegt bei 250 m μ und die Extinktion ist 6,2 mal so hoch wie im Maximum bei 346 m μ . Trotz der größeren Empfindlichkeit ist es nicht empfehlenswert, im kurzwelligen UV zu messen, weil in diesem Bereich zahlreiche andere Verbindungen ebenfalls starke Absorption zeigen. Wir haben alle weiteren Messungen in 0,2 %iger Schwefelsäure beim Maximum von 346 m μ ausgeführt.

Einen geringen Einfluß auf die Absorptionskurve hat auch die Schwefelsäurekonzentration. Bei höheren Säurekonzentrationen nimmt die Extinktion etwas zu, wie aus der Figur 6 sichtbar ist. Die Konzentration von 0,2 %iger Schwefelsäure erwies sich für die quantitative spektralphotometrische Chininbestimmung als optimal, da Konzentrationsänderungen zwischen 0,1 und 0,3 % praktisch keinen

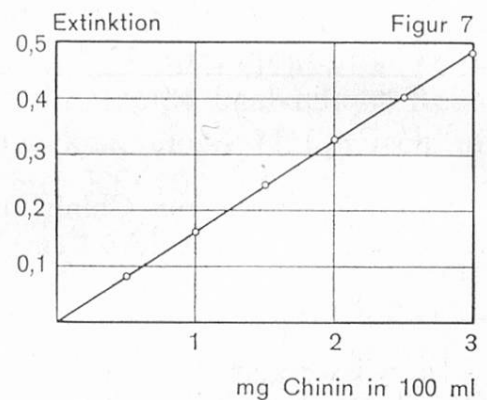
Einfluß auf die Extinktion haben. Die Eichkurve für Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure stellt eine Gerade dar, die durch den Nullpunkt geht (siehe Figur 7). Der Extinktion 1,00 entsprechen 6,14 mg wasserfreies Chinin in 100 ml Lösung oder $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ -Wert bei 346 $m\mu$ = 163



Absorptionskurve von reinem Chinin mit 0,2 % Schwefelsäure.



Einfluß der Schwefelsäure-Konzentration.



Chinin-Eichkurve in 0,2 % Schwefelsäure bei 346 $m\mu$, Schichtdicke 1 cm.

Isolierung des Chinins aus Tafelwässern durch Perforation oder durch Ausschütteln

Wir haben bei der serienmäßigen Untersuchung von Tafelwässern das Chinin durch Perforation im Perforator nach *Pritzker* und *Jungkunz* (5) isoliert. Aus saurer Lösung läßt sich das Chinin nicht, aus alkalischer Lösung dagegen quantitativ extrahieren. In Chloroform ist Chinin sehr gut, in Tetrachlorkohlenstoff etwas weniger gut löslich. Nach jeweils 2stündiger Perforation wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Wasser und 2 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst, auf 100 ml verdünnt und das Chinin spektrophotometrisch bei 346 $m\mu$ bestimmt. Bei der Perfo-

Tabelle 2

Perforation mit Chloroform (Modellversuche) Perforationszeit 2 Stunden

Nr.	Analysenlösung	Perforations-Medium	Chinin im Ansatz mg	Ausbeute in %
1.	Wasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,66	100
2.	Wasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,56	93
3.	Süßes, chininfreies Tafelwasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,52	93,5
4.	Wasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml NaOH 10 %	1,66	97,7
5.	Wasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml NaOH 30 %	1,66	96,4

Tabelle 3

Perforation mit Tetrachlorkohlenstoff (Modellversuche)
Perforationszeit 2¹/₂ Stunden

Nr.	Analysenlösung	Perforations-Medium	Chinin im Ansatz mg	Ausbeute in %
6.	Wasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,56	98,8
7.	Wasser + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,50	99,5
8.*	Zucker-Zitronensäurelösung Zucker 90 g/l, Zitronensäure 4 g/l + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,50	98,7
9.	Zucker-Zitronensäurelösung Zucker 90 g/l, Zitronensäure 4 g/l + Chininsulfat	25 ml Lösung + 10 ml Na ₂ CO ₃ 10 %	1,54	100

* In diesem Versuch wurde zuerst 2 Stunden in saurer Lösung, anschließend während 2¹/₂ Stunden alkalisch perforiert.

ration mit Chloroform fanden wir stark schwankende, meist zu niedrige Werte, wie die Modellversuche in Tabelle 2 zeigen. Wie sich später herausstellte, wird das Chinin während der Perforation mit Chloroform chemisch verändert. Tetrachlorkohlenstoff als Perforationsmittel gibt höhere und besser reproduzierbare Resultate (siehe Tabelle 3).

In Tafelwässern, welche Pflanzenauszüge enthalten, finden sich meistens verschiedene Stoffe, die im UV ebenfalls absorbieren. Sie können bei der UV-spektrophotometrischen Bestimmung Chinin vortäuschen. Um diese Stoffe zu entfernen, haben wir versuchsweise das zu untersuchende Getränk zuerst während 1 bis 2 Stunden sauer perforiert, dann wurde das Kölbchen gewechselt, die Lösung im Perforator mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und erneut während 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ Stunden

Tabelle 4

Chinin-Bestimmungen nach verschiedenen Methoden

Nr.	Beschreibung der Methode	Chininhalt mg/l
1.	25 ml Getränk wurden mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und während 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff perforiert. Perforationsrückstand in 0,2 % Schwefelsäure gelöst und spektrophotometrisch bei 346 m μ ausgemessen	32,8
2.	25 ml Getränk wurden zuerst während 2 Stunden in saurer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff perforiert. Dieser Auszug zeigte eine minimale Absorption im UV. (Scheinbarer Chiningehalt ca. 3,6 mg/l). Anschließend Perforation in der mit Natriumkarbonat alkalisch gemachten Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff während 2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Perforationsrückstände wie oben spektrophotometrisch ausgemessen.	32,0
3.	100 ml Getränk mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht, dann während 3 Stunden mit Chloroform perforiert. Im Perforationsrückstand wurde eine Mikro-Kjeldahl-Bestimmung ausgeführt.	32,7
4.	25 ml Getränk mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht, dann 5mal hintereinander mit je 25 ml Äther ausgeschüttelt. Den Abdampfrückstand der vereinigten Ätherauszüge in 0,2 %iger Schwefelsäure gelöst und spektrophotometrisch bei 346 m μ ausgemessen.	30,8

mit Tetrachlorkohlenstoff perforiert. Im sauren Auszug fanden sich nur Spuren von Stoffen, die bei 346 $m\mu$ absorbierten. Der anschließend durch alkalische Perforation erhaltene Rückstand (Tabelle 3, Versuch 8) gab bei der spektrophotometrischen Messung praktisch den gleichen Chiningehalt wie die direkte Perforation. Spätere chromatographische Untersuchungen zeigten, daß eine vorhergehende saure Perforation nicht vorteilhaft ist, weil dabei Chinin teilweise zersetzt oder umgewandelt wird.

Wir haben nun in einem Chinintafelgetränk den Chiningehalt nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die Versuchsbedingungen und die gefundenen Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die 4 Methoden liefern recht gut übereinstimmende Resultate. Methode 1 (direkte Perforation) und Methode 2, bei welcher zuerst sauer, dann alkalisch perforiert wurde, gaben praktisch gleiche Werte. Bei der Perforation in saurer Lösung werden demnach nur Spuren von Begleitsubstanzen entfernt, so daß angenommen werden darf, daß dieses Tafelwasser keine anderen, störenden Stoffe enthält. Eine Kjeldahl-Bestimmung nach Methode 3 bestätigte dieses Resultat. Mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff werden außer Chinin keine stickstoffhaltigen Verbindungen extrahiert. Auch die Ausschüttlung mit Äther bei Zimmertemperatur, zweifellos die schonendste Methode, bei welcher das Chinin weniger stark verändert wird, liefert annähernd das gleiche Resultat. Daß trotz der in späteren Versuchen nachgewiesenen Zersetzung des Chinins während der Perforation mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei der spektralphotometrischen Messung annähernd richtige Werte gefunden werden, ist darauf zurückzuführen, daß die Extinktion im Maximum bei 346 $m\mu$ nicht verändert wird.

Veränderung des Chinins während der Perforation

Wurden die durch Perforation mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen chininhaltigen Extrakte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in organischen Lösungsmitteln, wie Methanol oder Chloroform gelöst und die Absorption im UV gemessen, so fanden wir zu niedrige und schwankende Werte. Löste man die gleichen Extrakte dagegen in Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, ergaben sich viel regelmäßiger, brauchbare Resultate. Dies ist ganz unlogisch und läßt sich nur dadurch erklären, daß während der mehrstündigen Perforation mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff das Chinin teilweise verändert wird.

Absorptionsspektren

Diese Veränderungen kommen sehr deutlich in den Absorptionsspektren der Figur 8 zum Ausdruck. Kurve a stellt die typische zweigipflige Absorptionskurve von reinem Chininsulfat in 0,2 %iger Schwefelsäure dar. Charakteristisch sind die beiden Maxima bei 318 und 346 $m\mu$ (Hauptmaximum) sowie die Mulde zwischen den beiden Maxima mit einem Minimum bei 325 $m\mu$. Im kurzwelligen Bereich fällt die Absorptionskurve ab und erreicht ein Minimum bei 276 $m\mu$. Im

noch kurzwelligeren Bereich, der in diesem Zusammenhang weniger interessiert, steigt die Absorptionskurve sehr steil an und erreicht ein Maximum bei 250 μ .

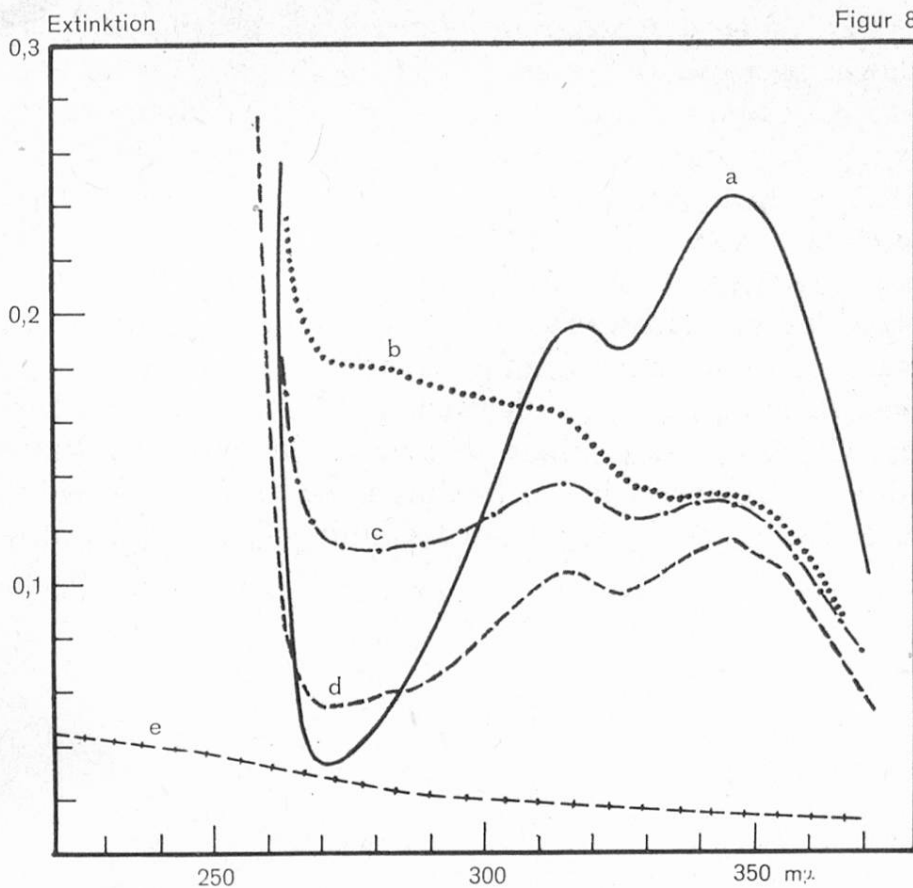
Kurve c stellt die Absorptionskurve eines mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Perforationsrückstandes aus einem chininhaltigen Tafelwasser dar. Die Kurve gleicht noch derjenigen des reinen Chinins, auffallend ist jedoch, daß nun beide Gipfel nahezu gleich hoch sind. Im kurzwelligen Bereich ist die ganze Kurve deutlich überhöht, was von Verunreinigungen oder von chemisch verändertem Chinin herrühren dürfte. Noch stärker treten die Veränderungen in Kurve b in Erscheinung. Diese Kurve entspricht ebenfalls einem Perforationsrückstand mit Tetrachlorkohlenstoff aus dem gleichen Chinintafelwasser. In diesem Fall wurde jedoch das Getränk zuerst während 2 Stunden in saurem Medium mit Tetrachlorkohlenstoff perforiert, um andere, eventuell aus Pflanzenextrakten stammende, störende Stoffe zu entfernen. (Die Absorptionskurve e entspricht diesem sauren Auszug). Erst anschließend wurde die Lösung im Perforator mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und nochmals während 2 $\frac{1}{2}$ Stunden in ein neues Kölbchen perforiert. Die Absorptionskurve b entspricht diesem zweiten alkalischen Auszug. Sie nimmt einen völlig anderen Verlauf als die des reinen Chinins. Das Hauptmaximum bei 346 μ blieb unverändert, der zweite Gipfel bei 316 μ dagegen ist nur noch angedeutet und liegt viel höher. Die Kurve steigt bei kürzeren Wellenlängen weiter an, während sie bei reinem Chinin in diesem Bereich steil abfällt. Von dem charakteristischen Minimum bei 276 μ ist in Kurve b keine Andeutung mehr vorhanden. Wegen der Veränderung des Chinins ist es besser, auf die Perforation mit chlorierten Kohlenwasserstoffen zu verzichten und das Chinin durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther aus den Getränken zu isolieren. Dabei wird Chinin viel weniger stark verändert. Die Absorptionskurve d in Figur 8 zeigt den für Chinin charakteristischen Verlauf.

Etwas erstaunlich ist die Tatsache, daß trotz der nachgewiesenen chemischen Veränderung des Chinins während der Perforation das Maximum bei 346 μ und der Extinktion bei dieser Wellenlänge unverändert bleibt. Daher findet man in den mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Perforationsrückständen bei der spektrophotometrischen Messung in verdünnter Schwefelsäure bei 346 μ richtige Chiningehalte.

Dünnschichtchromatogramme

Die chemische Veränderung des Chinins während der Perforation wurde auch mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen. Werden die durch Perforation mit Halogenkohlenwasserstoffen oder durch Ausschütteln mit Äther aus den alkalisch gemachten Getränken gewonnenen Auszüge auf Dünnschichtplatten chromatographiert, so findet man in allen Fällen die beiden für Chinin charakteristischen Flecken. Daneben treten meist noch verschiedene andere, ebenfalls blau fluoreszierende Flecken auf, die von Zersetzungs- oder Umwandlungsprodukten des Chinins herrühren dürften.

Ein Beispiel einer Dünnschichtplatte mit einigen typischen Chromatogrammen ist in der Figur 9 wiedergegeben. Die Chromatogramme a und b wurden mit



UV-Absorptionskurven
in 0,2% Schwefelsäure.

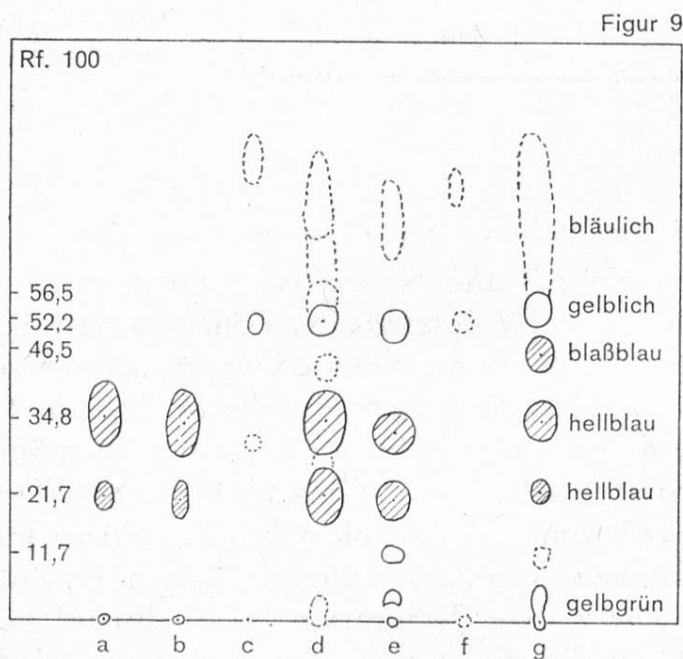
- a Reines Chinin.
- b Chinin-Tafelwasser
Nr. 2 zuerst sauer,
dann alkalisch mit Te-
trachlorkohlenstoff
perforiert.
- c Chinin-Tafelwasser
Nr. 2 direkt alkalisch
mit Tetrachlorkohlen-
stoff perforiert.
- d Chinin-Tafelwasser
Nr. 2 mit Äther aus-
geschüttelt.
- e Saurer Perforations-
rückstand von Ver-
such b.

reinen Chininlösungen erhalten. Haupt- und Nebenfleck sind deutlich voneinander getrennt. Weitere Flecken oder fluoreszierende Zonen waren bei reinem Chinin nicht erkennbar. Die Chromatogramme c und d entsprechen einem Modellversuch mit selbst hergestelltem Chinintafelwasser (vergleiche Tabelle 3, Versuch Nr. 8). Eine Lösung, die Chinin, Saccharose (90 g/l) und Zitronensäure (4 g/l) enthielt, wurde zuerst sauer, dann alkalisch mit Tetrachlorkohlenstoff perforiert. Der Rückstand der sauren Perforation enthielt kein Chinin, sondern nur Spuren von Verunreinigungen, möglicherweise von Zersetzungsprodukten des Zuckers herührend (Chromatogramm c). Die zweite Perforation in alkalischer Lösung lieferte das gesamte Chinin. Im Dünnschichtchromatogramm d waren wiederum die beiden hellblau fluoreszierenden Flecken des Chinins vorhanden, daneben aber noch weitere hellblau fluoreszierende Flecken sowie ein gelb fluoreszierender Fleck mit $R_f \cdot 100 = 46,5$. Ein ganz ähnliches Chromatogramm erhielten wir bei analoger Perforation eines Chinintafelwassers des Handels. Der saure Auszug gab ebenfalls nur Spuren von Verunreinigungen, aber kein Chinin (Chromatogramm f). Im Rückstand der alkalischen Perforation (Chromatogramm g) fluoreszierten neben den beiden Chininflecken ein weiterer Fleck mit $R_f \cdot 100 = 46,5$ blaßblau sowie eine langgezogene Zone im oberen Teil des Chromatogramms. Diese blau fluoreszierenden Stoffe sind wiederum auf chemisch verändertes Chinin zurückzuführen. Der gelb fluoreszierende Fleck fand sich an gleicher Stelle wie im

Modellversuch ($R_f \cdot 100 = 52$). Nahe der Startlinie waren noch kleinere gelb bis gelbgrüne fluoreszierende Flecken sichtbar (Verunreinigungen).

Bedeutend sauberer war das Dünnschichtchromatogramm eines Ätherauszuges aus dem gleichen Tafelwasser (Chromatogramm e). Es waren hauptsächlich die beiden hellblauen Chininflecken sichtbar. Nahe der Startlinie fanden sich zwei kleine gelbgrün fluoreszierende Flecken, die wie der gelbe Fleck mit $R_f \cdot 100 = 46,5$ vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Ganz oben im Chromatogramm war zwar ebenfalls eine schwache, bläuliche fluoreszierende Zone erkennbar, die möglicherweise von zersetztem Chinin herrühren könnte.

Die Dünnschichtchromatogramme zeigten deutlich, daß man durch Ausschütteln mit Äther reinere Chininextrakte erhält als beim mehrstündigen Perforieren mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Durch die lange Behandlung mit Halogenkohlenwasserstoffen in der Wärme wird Chinin zersetzt oder umgewandelt.

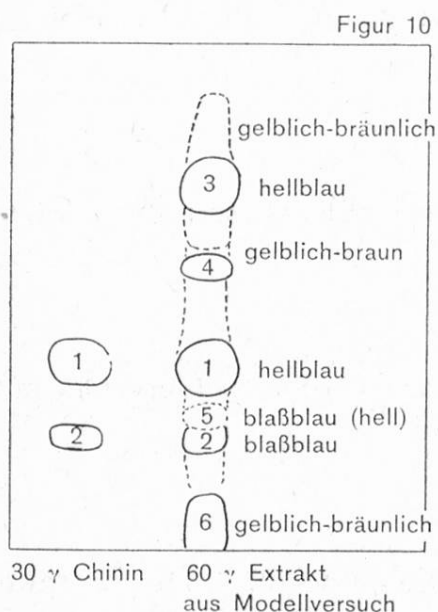


Dünnschichtchromatogramme von Chinin und chininhaltigen Extrakten.

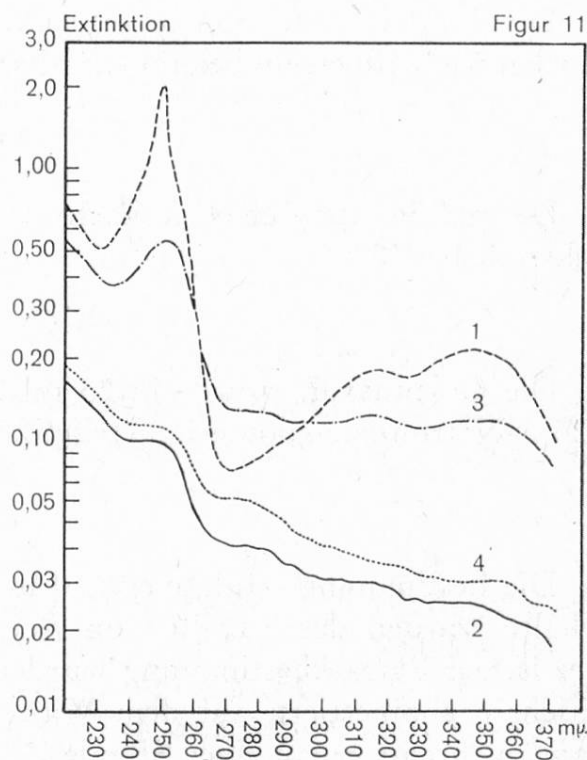
- a 50 γ Chinin in Methanol gelöst und aufgetragen.
- b 50 γ Chinin in Chloroform gelöst und aufgetragen.
- c Chinin-Zucker-Zitronensäure-Lösung, sauer perforiert mit CCl_4 .
- d Chinin-Zucker-Zitronensäure-Lösung, sodaalkalisch perforiert mit CCl_4 .
- e Chinin-Tafelwasser Nr. 2, Ätherauszug.
- f Chinin-Tafelwasser Nr. 2, saure Perforation mit CCl_4 .
- g Chinin-Tafelwasser, soda-alkalische Perforation mit CCl_4 .

Modellversuch

Um die chemische Veränderung des Chinins während der Perforation mit Chloroform näher zu studieren, wurde ein Modellversuch angesetzt, in welchem überhaupt keine fremden Bestandteile vorhanden waren. In den Perforator gab man 50 ml Lösung, enthaltend 3 mg Chinin und 1 g Natriumkarbonat. Anschließend wurde wie üblich während 3 Stunden mit Chloroform perforiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand, bestehend aus Chinin und Chininumwandlungsprodukten in 1 ml Methanol gelöst und davon 20 μ l auf eine Dünnschichtplatte als 1 cm lange Bande aufgetragen und entwickelt. Im UV-Licht zeigte das Chromatogramm neben dem Chininfleck zahlreiche fluoreszierende Flecken und Zonen (siehe Figur 10). Die fluoreszierenden Stellen wurden angezeichnet, einzeln aus der Platte herausgekratzt und mit Methanol eluiert. Nach dem Verdunsten des Methanols haben wir die Rückstände in 5 ml 0,2 %iger Schwefelsäure gelöst und die Absorptionsspektren aufgenommen.



Dünnschichtchromatogramm von Chinin und dem Perforationsrückstand aus einem Modellversuch.



Absorptionsspektren einzelner aus den Dünnschichtchromatogrammen Fig. 10) eluierter Flecken.

In Figur 11 sind die Absorptionsspektren der einzelnen aus dem Dünnschichtchromatogramm eluierten Flecken dargestellt. Damit die Kurven übersichtlicher und besser vergleichbar werden, ist in diesem Diagramm die Extinktion in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Aus den Absorptionskurven der einzelnen Flek-

ken geht deutlich hervor, daß nur der hellblau fluoreszierende Fleck 1 reines Chinin ist. Die übrigen Flecken weisen z. T. sehr stark abweichende Absorptionsspektren auf.

Auffallend war die Tatsache, daß der in allen von uns untersuchten Chininpräparaten auftretende hellblau fluoreszierende Nebenleck (in Figur 10 Fleck 2) ein von Chinin stark abweichendes Absorptionsspektrum zeigte. Der Fleck 5 hatte ein nahezu identisches Absorptionsspektrum wie Fleck 2. Das für Chinin charakteristische Minimum bei 270 μ war verschwunden. Dagegen zeigte der Fleck 3 mit hellblauer Fluoreszenz ein dem Chinin sehr ähnliches Absorptionsspektrum. Diese Versuche zeigten eindeutig, daß bei der Perforation mit Chloroform das Chinin in unübersichtlicher Weise in zahlreiche andere Verbindungen umgewandelt oder abgebaut wird.

Übrige Bestimmungen

Die in der Tabelle 1 angegebenen übrigen Gehaltszahlen der Tafelwässer wurden nach allgemein bekannten Methoden ermittelt.

pH-Wert

Die pH-Messung erfolgte nach dem Auskochen der Kohlensäure mittels Glaselektrode bei 20 ° C.

Gesamtsäure

Die Gesamtsäure wurde in 25 ml des ausgekochten, CO₂-freien Getränks mit 0,25 n-Natronlauge potentiometrisch bis pH = 7,0 titriert.

Extrakt

Die Bestimmung erfolgte einmal indirekt aus der Dichte bei 20 °. Die Extraktgehalte wurden der Tabelle von *Reichard* (6), entnommen. Zur direkten gravimetrischen Extraktbestimmung wurden 5 ml des Getränks in eine gewogene Platinschale abpipettiert, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand während genau einer Stunde bei 100—102 ° C im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Die beiden Extraktbestimmungsmethoden liefern befriedigend übereinstimmende Werte.

Zuckerbestimmung

In den frisch zubereiteten Getränken ist praktisch nur Saccharose vorhanden. Unter dem Einfluß der Säure wird diese im Laufe der Zeit invertiert. Wir bestimmten den Gesamtzucker nach schwacher Hydrolyse komplexometrisch nach der Methode *Potterat* und *Eschmann* (7). Ca. 5 g Getränk wurden abgewogen, mit 50 ml Wasser 1 ml 1 n-Salzsäure versetzt und das Gemisch während 20 Minuten

im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 0,1 n-Natronlauge neutralisiert, mit je 1 ml Carrez-Lösung I und II geklärt, mit Wasser auf 250 ml verdünnt und filtriert. 10 ml des Filtrates dienten zur Zuckerbestimmung nach *Potterat* und *Eschmann*. Die Bestimmung des Invertzuckers führte zu keinen reproduzierbaren Resultaten. Vor dem Abpipettieren muß die Kohlensäure aus den Getränken entfernt werden. Dies geschieht durch schwaches Erwärmen (ca. 40 °C) und kräftiges Schütteln. Dabei wird jedoch ein beträchtlicher Teil der Saccharose invertiert. Je nach Vorbehandlung und dem Zeitpunkt der Analyse variierten die Invertzuckergehalte im gleichen Getränk zwischen 51,8 und 87,2 g/l. In der Tabelle 1 haben wir daher auf die Angabe des Invertzuckers verzichtet und uns mit dem Gesamtzucker begnügt.

Asche

25 ml des Getränks wurden in der Platinschale zur Trockne verdampft, vorsichtig verbrannt und bei ca. 600 °C geglüht, im Exsikkator abgekühlt und gewogen.

Prüfung auf Zitronensäure

Nach *Denigès*; siehe Schweiz. Lebensmittelbuch, Kapitel «Wein».

Sulfate

Die salzsaure Lösung des Tafelwassers wurde mit Bariumchlorid auf Sulfate geprüft.

Phosphorsäure

Die Bestimmung erfolgte photometrisch nach *Wuhrmann* und *Högl* (8). 2 ml des Getränkes wurden im Reagenzglas mit 0,5 ml Schwefelsäure 1 + 3 und konz. Salpetersäure mineralisiert und weiter verfahren, wie in der Originalarbeit beschrieben.

Fluoreszenz

Die Tafelwässer wurden mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Diese Lösungen zeigten bei Gegenwart von Chinin unter der Quarzlampe im UV-Licht eine intensive hellblaue Fluoreszenz. Empfindlichkeit: in Modellversuchen zeigten Lösungen mit 10 γ Chinin im Liter eine schwache Fluoreszenz.

Zusammenfassung

1. Verschiedene chininhaltige Tafelgetränke des Handels wurden untersucht. Die Chiningehalte bewegen sich zwischen 25 und 57 mg/l. Sämtliche untersuchten Getränke enthielten Zucker (69 bis 120 g/l), Zitronensäure (2,0 bis 5,6 g/l), geringe Mengen von Mineralstoffen und nur Spuren von Phosphaten.

2. Es werden UV-Absorptionsspektren von reinem Chinin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und in Wasser miteinander verglichen.

3. Durch Ausschütten mit Äther läßt sich das Chinin ziemlich rein aus Tafelwässern gewinnen. Bei der Perforation mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff wird das Chinin teilweise verändert. In Modellversuchen wurde gezeigt, daß dabei neue Stoffe entstehen, die sich mittels Dünnschichtchromatographie trennen lassen und vom Chinin stark abweichende Absorptionsspektren geben.

Résumé

1. Diverses boissons de table, du commerce, contenant de la quinine, ont été examinées et l'on a trouvé que leur teneur en cet alcaloïde est comprise entre 27 et 57 mg/l. Toutes les boissons analysées contenaient du sucre (60 à 120 g/l), de l'acide citrique (2 à 5,6 g/l, de faibles quantités de substances minérales et seulement des traces de phosphates.

2. On a comparé entre eux les spectres d'absorption en ultraviolet de la quinine pure dissoute dans divers dissolvants organiques et dans l'eau.

3. C'est par extraction des boissons de table avec l'éther que l'on obtient la quinine sous forme assez pure. Si l'on remplace l'éther par le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone la quinine est transformée en partie en d'autres substances qui peuvent être séparées par chromatographie en couche mince. Ces autres substances présentent des spectres d'absorption qui diffèrent fortement de celui de la quinine.

Summary

1. Various quinine-containing commercial beverages have been analyzed; their quinine content was comprised between 27 and 57 mg/l. These beverages contained sugar (69—120 g/l), citric acid (2—5,6 g/l) small quantities of mineral substances and traces of phosphates.

2. It is recommended to extract the beverages with ether, since it gives a purer quinine than the one obtained with chloroform or carbon tetrachloride (with the latter two solvents there are formed transformation products of quinine, which were examined by means of thin-layer chromatography). Quinine was determined by spectrophotometric absorption in ultra violet light.

Literatur

1. Schröder H.: Mineralwasser-Ztg. **10**, 630—632 (1957). Referat in ZUL **108**, 97 (1958).
2. Strache F.: Dtsch. Lebensm. Rundsch. **55**, 153 (1959).
3. Autenrieth: «Auffindung der Gifte» Verlag J. C. B. Mohr, Tübingen.
4. Stahl E.: Dünnschichtchromatographie, Springer-Verlag (1962).
5. Pritzker J. und Jungkunz R.: Pharm. Acta Helv. **11/12**, 223 (1939); diese Mitt. **30**, 262 (1939); (verbessertes Modell siehe diese Mitt. **42**, 232 (1951).
6. Extrakttable von Reichhard O., Würzburg, Verlag Hans Carl Nürnberg (1951) vgl. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., Bd. 1 (im Druck).
7. Potterat M. und Eschmann H.: diese Mitt. **45**, 312 (1954) **45**, 329 (1954) vgl. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., Bd. 1 (im Druck).
8. Wubermann H. und Högl O.: diese Mitt. **35**, 273 (1944).