

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 74 (1983)

Heft: 2

Artikel: Bestimmung organischer Verunreinigungen in synthetischen Lebensmittelfarbstoffen = Determination of organic impurities in synthetic food colorants

Autor: Hunziker, H.R. / Zimmerli, B.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983005>

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: 08.02.2025

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

Bestimmung organischer Verunreinigungen in synthetischen Lebensmittelfarbstoffen*

Determination of Organic Impurities in Synthetic Food Colorants

H. R. Hunziker und *B. Zimmerli*
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Lebensmittelfarbstoffe sind die für den Konsumenten bekanntesten Zusatzstoffe, die von alters her eingesetzt werden (1). Unter synthetischen Lebensmittelfarbstoffen, die in dieser Arbeit zur Diskussion stehen, sind Farbstoffe zu verstehen, die natürlicherweise in Lebensmitteln nicht vorkommen.

Tierversuche liefern die toxikologischen Unterlagen, um solche Zusatzstoffe zu beurteilen. Erst aufgrund dieser Beurteilung werden schließlich Zulassungen von Zusatzstoffen ausgesprochen. Je nach Herstellungsverfahren können Zusatzstoffe diverse Nebenprodukte in unterschiedlichen Mengen enthalten (Verunreinigungen). Toxikologische Untersuchungen werden mit Präparaten bestimmter Reinheit durchgeführt, so daß die aus diesen Untersuchungen resultierende Beurteilung eines Zusatzstoffes eng mit dessen Reinheit gekoppelt ist. Aus dieser Tatsache sowie aus Gründen der allgemeinen Lebensmittelhygiene leitet sich die Notwendigkeit von Reinheitsnormen ab. Ein Vergleich der wichtigsten gültigen oder vorgeschlagenen Reinheitsnormen (USA, WHO, EG, UK) synthetischer Lebensmittelfarbstoffe wurde kürzlich erstellt (2).

Synthetische Farbstoffe enthalten aufgrund ihrer Herstellungsverfahren immer größere Mengen an anorganischen Salzen, z. B. NaCl, Na₂SO₄ sowie Spuren von toxischen Metallen wie Blei, Arsen usw. Neben diesen sind aber auch organische Verunreinigungen enthalten wie Ausgangsstoffe und deren Verunreinigungen, Zwischen- und Nebenprodukte, Abbauprodukte sowie Nebenfarbstoffe.

In einer ersten Arbeit (3) wurde eine HPLC-Methode zur Bestimmung primärer aromatischer Amine (4-Aminobiphenyl, Anilin, Benzidin und Naphthylamin)

* Vortrag gehalten am gemeinsamen Symposium der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und der Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie «Analytische Chemie im Dienste der Volksgesundheit» im Rahmen der Jahresversammlung 1982 der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Basel am 7. Oktober 1982 (überarbeitete Fassung).

vorge stellt sowie das Vorkommen dieser Amine in Farbstoffproben des Handels in der Schweiz zugelassener synthetischer Lebensmittelfarbstoffe (4) untersucht.

In der vorliegenden Fortsetzungsarbeit wurden offiziell empfohlene Methoden zur Bestimmung organischer Verunreinigungen sämtlicher in der Schweiz zugelassener Lebensmittelfarbstoffe in Handelsproben auf ihre Anwendbarkeit überprüft mit der Ausnahme von Erythrosin. Untersuchungen von 12 Handelsproben dieses Farbstoffs zeigten laut Literaturangaben (17) nicht nachweisbare Mengen ($<0,03\%$) Verunreinigungen. Eine HPLC-Bestimmungsmethode für tertiäre aromatische Amine in Triphenylmethanfarbstoffen (Patentblau und Brillantsäuregrün) sowie von Chinolinderivaten in Chinolingelb wurde entwickelt und das Vorkommen dieser Verunreinigungen in Handelsproben bestimmt.

Resultate und Diskussion

Offizielle Methoden und Literaturmethoden

Säulenchromatographie konventioneller Art mit Cellulose als Säulenmaterial und Ammoniumsulfatlösung als Eluens und nachfolgende Untersuchung der *UV-Spektren* gesammelter Einzelfractionen (5, 6–8) zur Bestimmung organischer Verunreinigungen in Farbstoffen zeigten sich in der Praxis als umständlich, langsam und wenig aussagekräftig.

Fotometrische Bestimmungsverfahren nach spezifischer Extraktion ergaben nach eigenen Untersuchungen für α -Naphthol (6) und β -Naphthol (7) mittlere Wiederfindungsraten von 95% (je 3 Bestimmungen, Verstärkung 0,5 mg/g) und eine Nachweisgrenze von je 50 $\mu\text{g/g}$. Je eine Handelsprobe der in der Schweiz zugelassenen Azofarbstoffe (4) wurde auf die entsprechenden Naphthole untersucht, wobei in keinem Fall nachweisbare Mengen Naphthole bestimmt werden konnten. *Primäre aromatische Amine* können nach geeigneter Extraktion diazotiert und mit einem sulfonierten Naphthol zu einem Farbstoff gekuppelt werden (9), der fotometrisch bestimmt wird. Die Gehaltsangabe erfolgt als Anilin. Die bestimmte mittlere Wiederfindungsrate betrug für Anilin 105% (3 Bestimmungen, Verstärkung 100 $\mu\text{g/g}$ und die Nachweisgrenze lag bei 20 $\mu\text{g/g}$ für Anilin.

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) ist die Methode der Wahl für die Bestimmung sulfonierter Naphthole und sulfonierter aromatischer Amine. Zu diesen Stoffgruppen gehören vor allem Verunreinigungen der Azofarbstoffe. Die Methode des Food Additives and Contaminants Committee (10) wurde an diversen Handelsproben synthetischer Lebensmittelfarbstoffe angewandt. Diese Methode stützt sich auf diverse Veröffentlichungen (11–15), die eine Ionenaustauschersäule und eine Gradientelution Borat/Perchlorat verwenden. Die Detektion erfolgte bei 254 nm.

Zufriedenstellende Trennungen konnten für folgende Farbstoffe erhalten werden: *Amaranth*, *Ponceau 4R*, *Azorubin*, *Gelborange S*, *Indigotin* und *Brillantschwarz*. Für *Tartrazin* konnte mit dieser Methode nur eine ungenügende Tren-

Tabelle 1. Organische Verunreinigungen in Farbstoffhandelsproben von Amaranth, Azorubin, Gelborange S und Ponceau 4R¹

Farbstoff	Probe	1-Naphthyl-amin-4-sulfonsäure	2-Naphthol-6-sulfon-säure	2-Naphthol-3,6-disulfonsäure	2-Naphthol-6,8-disulfonsäure	2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure	1-Naphthol-4-sulfonsäure	Sulfanilsäure	Triazin ²
Ponceau 4R	A	0,2‰	n. n.	n. n.	0,5‰	n. n.	—	—	—
	B	0,1‰	n. n.	n. n.	0,2‰	n. n.	—	—	—
	C	0,1‰	n. n.	n. n.	0,1‰	n. n.	—	—	—
	D	0,1‰	n. n.	n. n.	0,1‰	n. n.	—	—	—
	E	0,1‰	n. n.	n. n.	0,1‰	n. n.	—	—	—
Azorubin	UK ³	2 ‰	1 ‰	1 ‰	2 ‰	2 ‰	—	—	—
	A	2 ‰	—	—	—	—	1,9‰	—	—
	B	1 ‰	—	—	—	—	0,6‰	—	—
	C	Spuren	—	—	—	—	0,2‰	—	—
	D	1,7‰	—	—	—	—	1 ‰	—	—
Gelborange S	E	1 ‰	—	—	—	—	0,5‰	—	—
	UK ³	2 ‰	—	—	—	—	2 ‰	—	—
	A	—	0,5 ‰	n. n.	n. n.	—	—	Spuren	0,2‰
	B	—	0,7 ‰	Spuren	0,5‰	—	—	0,1 ‰	Spuren
	C	—	2,1 ‰	n. n.	5,7‰	—	—	0,1 ‰	1,3‰
Amaranth	D	—	2,1 ‰	Spuren	1,8‰	—	—	0,25‰	0,5‰
	E	—	1,5 ‰	n. n.	n. n.	—	—	Spuren	3,3‰
	UK ³	—	2 ‰	1 ‰	1 ‰	—	—	2 ‰	1 ‰
	A	1 ‰	0,25‰	0,5‰	Spuren	1 ‰	—	—	—
	B	1 ‰	0,6 ‰	0,4‰	0,1‰	0,2‰	—	—	—
Ponceau 4R	C	1,1‰	0,5 ‰	3 ‰	0,3‰	0,4‰	—	—	—
	D	0,8‰	0,3 ‰	0,4‰	0,1‰	0,2‰	—	—	—
	E	0,5‰	Spuren	1,1‰	n. n.	0,1‰	—	—	—
	UK ³	2 ‰	1 ‰	1 ‰	2 ‰	2 ‰	—	—	—

¹ Berechnung auf Einwaage ohne Berücksichtigung des Farbstoffgehaltes (i. a. 80–85 Gew.-%).

² 4,4'-Diazoaminodi(benzolsulfonsäure)

³ UK: Normvorschlag des United Kingdom (10) bezogen auf 100 Gew.-%.

n. n. = Nicht nachweisbar (i. a. <0,02‰ bis 0,1‰ je nach Verbindung)

Spuren = Je nach Verbindung ca. 2- bis 4fache Nachweisgrenze.

— = Im betreffenden Farbstofftyp nicht enthalten.

Tabelle 2. Organische Verunreinigungen in Farbstoffhandelsproben von Brillantschwarz, Indigotin und Tartrazin¹

Farbstoff	Probe	Isatin	Isatin-5-sulfonsäure	Sulfo-anthranil-säure	5,7-Indigotin	Sulfanil-säure	Anilin-2,4-disulfonsäure	Triazin ²	SPCZ ⁶ -Ethylester	K-Säure ⁷	Acetamido-K-Säure	1-Naphthylamin-7-sulfonsäure
Indigotin	A	n. n.	1,5‰	+ ⁴	8,1%	—	—	—	—	—	—	—
	B	n. n.	3,8‰	+	26 %	—	—	—	—	—	—	—
	C	Spuren	1,9‰	+	20,8%	—	—	—	—	—	—	—
	D	n. n.	2 ‰	n. n.	15,6%	—	—	—	—	—	—	—
	E	n. n.	3 ‰	n. n.	18,5%	—	—	—	—	—	—	—
Tartrazin ⁵	UK ³	1‰	3 ‰	2‰	20 %	—	—	—	—	—	—	—
	A	—	—	—	—	n. n.	Spuren	n. n.	n. n.	—	—	—
	B	—	—	—	—	0,09‰	n. n.	Spuren	Spuren	—	—	—
	C	—	—	—	—	Spuren	n. n.	Spuren	n. n.	—	—	—
	D	—	—	—	—	Spuren	n. n.	n. n.	Spuren	—	—	—
	E	—	—	—	—	0,05‰	n. n.	n. n.	Spuren	—	—	—
	F	—	—	—	—	n. n.	n. n.	Spuren	Spuren	—	—	—
Brillantschwarz	G	—	—	—	—	Spuren	n. n.	n. n.	Spuren	—	—	—
	UK ³	—	—	—	—	2 ‰	—	1‰	2‰	—	—	—
	A	—	—	—	—	<0,5‰	—	—	—	<1‰	<0,5‰	<0,5‰
	B	—	—	—	—	<0,5‰	—	—	—	<1‰	<0,5‰	<0,5‰
	C	—	—	—	—	<0,5‰	—	—	—	<1‰	<0,5‰	<0,5‰
UK ³	—	—	—	—	2 ‰	—	—	—	1‰		2 ‰	

¹ Berechnung auf Einwaage ohne Berücksichtigung des Farbstoffgehaltes (i. a. 80–85 Gew.-%).

² 4,4'-Diazoaminodi(benzolsulfonsäure)

³ UK: Normvorschlag des United Kingdom (10) bezogen auf 100 Gew.-%.

⁴ +: Peak an entsprechender Stelle des Chromatogramms vorhanden; Resultat nicht gesichert (fehlende Verbindung).

⁵ Tartrazin: für Anilin-2,4-disulfonsäure existiert keine UK-Norm, hingegen für Phenylhydrazin-4-sulfonsäure (1‰) von dem ein Standard (Fluka) 4 gleich große Peaks aufweist.

⁶ 5-Oxo-1-(4 sulfophenyl)2-pyrazoline-3-carbonsäure-Ethylester

⁷ K-Säure: 1-Naphthalamin-8-Hydroxy-4,6-disulfonsäure

n. n. = Nicht nachweisbar (i. a. <0,02‰ bis 0,1‰ je nach Verbindung)

Spuren: = Je nach Verbindung ca. 2- bis 4fache Nachweisgrenze.

— = Im betreffenden Farbstofftyp nicht enthalten.

nung wichtiger Verunreinigungen erreicht werden, so daß eine HPLC-Methode von Knox (16), die auf Ionenpaar-Chromatographie beruht, eingesetzt wurde.

Von total 35 untersuchten Handelsproben der oben aufgeführten Farbstoffe lagen bezüglich den UK-Normen (Normvorschlag) 5 Proben über denselben, wobei zu bemerken ist, daß es sich bei einem Teil der Handelsproben um alte Farbstoffmuster handelte. Die einzelnen Resultate sind aus Tabellen 1 und 2 ersichtlich.

Methodenentwicklung für tertiäre aromatische Amine und Chinolinderivate

Tertiäre aromatische Amine

Tertiäre aromatische Amine können als Verunreinigungen von Brillantsäuregrün und Patentblau (Triphenylmethanfarbstoffe) auftreten. Für diese zwei Farbstoffe sind keine Publikationen verfügbar, die sich mit den Bestimmungsmethoden für Verunreinigungen auseinandersetzen.

Brillantsäuregrün BS wird laut Literaturangaben (18) aus den Ausgangsstoffen N,N-Dimethylanilin, Ameisensäure, Formaldehyd und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure synthetisiert. Als Zwischenprodukte in diesem Syntheselauf treten N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan («Arnold's Base»), 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol («Carbinol») und die Leukobase von Brillantsäuregrün auf. Als mögliches Nebenprodukt kann 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon («Michler's Keton») als Verunreinigung auftreten.

Michler's Keton wird im Tierkörper demethyliert (19), wobei auf die strukturelle Ähnlichkeit der Metaboliten mit Benzidin hingewiesen wird. Es wäre daher durchaus denkbar, daß die Arnold's Base, das Michler's Keton und das Carbinol bedingt durch ihre strukturelle Verwandtschaft ähnliche toxikologische Eigenschaften besitzen. Die IARC hat kürzlich eine toxikologische Risikoabschätzung für die Arnold's Base verfaßt (20).

Ein Normvorschlag für die obenerwähnten möglichen Verunreinigungen von Brillantsäuregrün existiert einzig im United Kingdom (10) für das Carbinol und das Michler's Keton (maximal je 0,1%) sowie für die Leukobase (maximal 6%).

Die Identifizierung der tertiären Amine in Brillantsäuregrün erfolgte mit Standardsubstanzen durch HPLC auf einer Kieselgelsäule mit UV-Detektion bei 254 nm (siehe Abb. 1). Die Peakhöhen waren im geprüften Bereich (20–1000 ng) linear ($r = 0,988$ bis 1,000). Die Nachweisgrenzen (2 x Rauschen) betragen unter den gewählten Bedingungen je nach Substanz 0,4 ng (N,N-Dimethylanilin) bis 2 ng (Michler's Keton). Die mittlere Wiederfindungsrate lag bei N,N-Dimethylanilin bei 80% (3 Bestimmungen, Verstärkung 6 $\mu\text{g/g}$) bei der Arnold's Base und beim Michler's Keton bei 105% (je 3 Bestimmungen, Verstärkung je 200 $\mu\text{g/g}$).

N,N-Dimethylanilin unterscheidet sich bezüglich Flüchtigkeit und Löslichkeit von den anderen drei tertiären aromatischen Aminen. Ein Eindampfen am Rotovap oder Abblasen mit N₂ führte bei N,N-Dimethylanilin zu erheblichen Verlusten. Eine Rückextraktion in verdünnte HCl war bei N,N-Dimethylanilin gut möglich, führte jedoch aus Löslichkeitsgründen bei den übrigen drei Verbin-

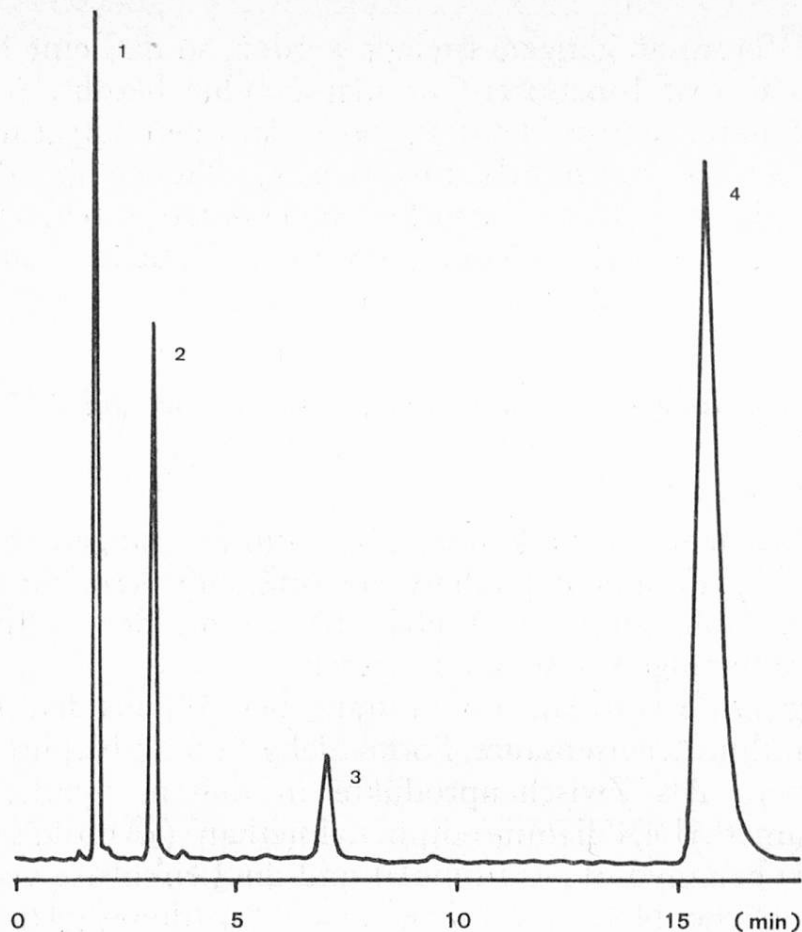


Abb. 1. HPLC-Trennung von Brillantsäuregrün. Verunreinigungen: Standardmischung
 Säule: Spherisorb 5S: 250 x 4,6 mm
 Eluat: Cyclohexan/CH₂Cl₂/n-Propanol 40/60/0,6 1 ml/min
 1 = N,N-Dimethylanilin 3 = Michler's Keton
 2 = Arnold's Base 4 = Carbinol

dungen zu großen Verlusten. Die Extraktion erfolgte letztlich nach zwei unterschiedlichen Methoden (siehe experimenteller Teil).

Die Wiederfindung für das Carbinol wurde nicht bestimmt. Diese Verbindung ist nicht stabil und es erfolgt offenbar eine Disproportionierung in Arnold's Base und Michler's Keton.

Resultate der Bestimmung tertiärer aromatischer Amine in Handelsproben von Brillantsäuregrün sind in Tabelle 3 zusammengestellt und dem Normvorschlag des United Kingdom gegenübergestellt. Bei Probe E mit den höchsten Gehalten handelt es sich um ein altes Muster.

Patentblau ist wie Brillantsäuregrün ein Triphenylmethanfarbstoff. Er wird durch Kondensation von einem Mol 3-Hydroxybenzaldehyd mit zwei Molen N,N-Diethylanilin und anschließender Sulfonierung des Zwischenproduktes hergestellt (18). Inwieweit neben diesen Ausgangsstoffen noch andere organische Verunreinigungen in Patentblau vorliegen können (z. B. Zwischenprodukte und Nebenprodukte), ist nicht geprüft worden. Denkbar wäre jedenfalls die Kondensation von einem Mol N,N Diethylanilin mit einem Mol Hydroxybenzaldehyd

zum entsprechenden 4-(N,N-Diethylamino)-3'-Hydroxy-benzophenon bzw. zum entsprechenden Carbinol.

Weder Normvorschlage noch Bestimmungsmethoden für organische Verunreinigungen in Patentblau sind bekannt.

Mit der gleichen Methode wie N,N-Dimethylanilin bei Brillantsäuregrün konnte N,N-Diethylanilin mit einer Nachweisgrenze von 1 ng (2 x Rauschen) bestimmt werden. Die mittlere Wiederfindungsrate betrug rund 70% (3 Bestimmungen, Verstärkung 6 $\mu\text{g/g}$, gleiche Retentionszeit wie N,N-Diethylanilin). Im geprüften Bereich (6–34 ng) war die Peakhöhe linear der Konzentration ($r = 0,993$). Vier untersuchte Farbstoffmuster des Handels zeigten N,N-Diethylanilingehalte von 1–2 $\mu\text{g/g}$.

Tabelle 3. Verunreinigungen von Brillantsäuregrün-Handelsproben

Verbindungen	Probe					Normvorschlag UK ($\mu\text{g/g}$)
	A ($\mu\text{g/g}$)	B ($\mu\text{g/g}$)	C ($\mu\text{g/g}$)	D ($\mu\text{g/g}$)	E ($\mu\text{g/g}$)	
N,N-Dimethylanilin	10	10	4	7	20	—
Arnold's Base	40	40	8	12	1040	—
Michler's Keton	160	160	200	160	840	1000
Carbinol	10	< 1	< 1	< 1	< 1	1000

— Keine Angaben

Chinolinderivate

Chinolingelb wird aus zwei Gewichtsteilen 2-Methylchinolin mit einem Gewichtsteil 2,6-Dimethylchinolin und Phthalsäureanhydrid hergestellt (21, 22). Das Kondensationsprodukt wird anschließend mit rauchender Schwefelsäure sulfoniert. Als Verunreinigungen sind unter anderem die Ausgangsstoffe und deren sulfonierte Produkte zu erwarten.

Für diesen Farbstoff existieren weder Normen für einzelne organische Verbindungen noch Publikationen zu deren Bestimmung.

Mit der vorliegenden Methode für die Bestimmung der Brillantsäuregrün-Verunreinigungen konnten die Ausgangsprodukte für Chinolingelb, 2-Methylchinolin und 2,6-Dimethylchinolin einfach bestimmt werden mit einer mittleren Wiederfindungsrate von 99% bzw. 88% (je 3 Bestimmungen, Verstärkung je 200 $\mu\text{g/g}$, Retentionszeit 7,8 bzw. 8,3 Minuten). Die erreichte Nachweisgrenze betrug für beide Verbindungen rund 30 ng (2 x Rauschen). Die Peakhöhe war linear mit der Konzentration ($r = 0,999$, geprüfter Bereich 0,2–1 μg).

In 3 untersuchten Handelsproben von Chinolingelb konnten keine nachweisbaren Mengen dieser beiden Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil der überprüften offiziellen Methoden und der Literaturmethoden wird hier nicht wiedergegeben; es wird auf die entsprechenden Literaturangaben im Text verwiesen.

Das Ziel der Arbeit bestand in erster Linie darin, die Brauchbarkeit publizierter Methoden zu überprüfen und nötigenfalls eigene Methoden zu entwickeln, um Farbstoffverunreinigungen zu bestimmen. Aus diesem Grund sind die Gehaltsangaben von Verunreinigungen in den Tabellen 1, 2 und 3 auf die gesamte Handelsprobe berechnet, währenddessen sich in den zur Diskussion gestellten Normen (UK) die Gehaltsangaben von den Verunreinigungen nur auf den Farbstoffanteil beziehen. Es wurde also auf eine Bestimmung des Farbstoffgehaltes der Handelsproben verzichtet.

Reagenzien

NaOH 1 n Titrisol (Merck)
NaOH 20% aus NaOH, zur Analyse (Merck)
HCl 0,1 n Titrisol (Merck)
Dichlormethan, zur Analyse (Merck)
Cyclohexan, zur Analyse (Merck)
n-Propanol, zur Analyse (Merck)
Ether, zur Analyse (Merck)
Extrelut (Merck)
N,N-Dimethylanilin, puriss. (Fluka)
N,N-Diethylanilin, puriss. (Fluka)
N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan (Arnold's Base), puriss. (Fluka)
4,4'-Bis(dimethylamino)-benzhydrol, puriss. (Fluka)
4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon (Michler's Keton), puriss. (Fluka)
2-Methyl-chinolin (Chinaldin), puriss. (Fluka)
2,6-Dimethylchinolin, 98% (Aldrich-Europe)

Geräte

HPLC-Pumpe: Altex 110 (Firma Kontron, Zürich)
Detektor: Uvikon LCD 725 (Firma Kontron, Zürich)
Schreiber: Speedomax (Firma Leeds und Northrup)
Rotovap: (Firma Büchi, Flawil)

Chromatographische Bedingungen

Säule: Spherisorb 5S (Phase Separation GB) 250 x 4,6 m, bezogen durch Firma Mercatura, Basel)

Fluß: 1 ml/min
Mobile Phase: Cyclohexan/CH₂Cl₂/n-Propanol 40/60/0,6 v/v
Detektion: UV 254 nm 0,05 E (Vollausschlag)

Extraktion

1 g Farbstoff wird in 15 ml H₂O gelöst und mit 1 ml NaOH 20% versetzt. Diese erhaltene alkalische Farbstofflösung wird auf eine Extrelutsäule gegeben, mit 5 ml NaOH 1 n nachgespült und 15 Minuten stehen gelassen. Mit 40 ml Ether (a) bzw. Methylenchlorid (b) werden die Amine eluiert.

Extraktionsmethode (a) für N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, 2-Methylchinolin

Die Extrelutsäule wird mit 40 ml Ether eluiert. Mit 3 x 2 ml HCl 0,1 n wird in einem Scheidetrichter die organische Phase extrahiert. Die HCl-Extrakte werden in einem Schliff-Reagenzglas gesammelt, mit 1 ml NaOH 20% alkalisch gestellt und mit 2 ml der mobilen Phase (HPLC) versetzt. Man schüttelt gut durch und spritzt nach der Phasentrennung von der organischen Phase 10 µl ein.

Extraktionsmethode (b) für Carbinol, Arnold's Base, Michler's Keton, 2,6-Dimethylchinolin

Die Extrelutsäule wird mit 50 ml Methylenchlorid eluiert. Man dampft am Rotationsverdampfer den Methylenchloridextrakt ein. Den Rückstand nimmt man in 2 ml der mobilen Phase auf und spritzt 10 µl ein.

Dank

Für die Durchführung der praktischen Arbeiten danken wir Frau *Judith Schmid* bestens.

Zusammenfassung

Die Analytik organischer Verunreinigungen synthetischer Lebensmittelfarbstoffe mit offiziell empfohlenen Methoden (AOAC, WHO, EG) wurde an Handelsproben überprüft. Einzig HPLC-Methoden scheinen geeignet zu sein.

Gefundene Gehalte an Verunreinigungen (sulfonierte Naphthole und sulfonierte aromatische Amine) zeigten nur in Einzelfällen Überschreitungen empfohlener Normen (UK).

Für die Bestimmung tertiärer aromatischer Amine in Triphenylmethanfarbstoffen (N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, Arnold's Base, Michler's Keton und das entsprechende Carbinol) und Chinolinderivaten (2-Methylchinolin und 2,6-Dimethylchinolin) in Chinolingelb wurde eine Methode entwickelt und an Handelsproben überprüft. Verbindliche Normen für diese Verunreinigungen fehlen.

Résumé

Les méthodes officielles d'analyse (AOAC, OMS, CE) applicables aux impuretés organiques de colorants alimentaires synthétiques ont été testées sur des échantillons du commerce. Seules les méthodes HPLC semblent être adéquates.

Les teneurs en impuretés déterminées (naphtols sulfonés et amines aromatiques sulfonées) n'ont dépassé les normes recommandées (UK), que dans des cas isolés.

Pour le dosage des amines aromatiques tertiaires dans les colorants de la série du triphénylméthane (N,N-dimethylaniline, N,N-diéthylaniline, base d'Arnold, cétone de Michler et l'hydrol correspondant) et le dosage des dérivés de la quinoléine (méthyl-2 quinoléine et diméthyle-2,6 quinoléine) dans le jaune de quinoléine, une méthode a été élaborée et testée sur des échantillons du commerce. Il n'existe pas de normes contraignantes pour ces impuretés.

Summary

Official methods (AOAC, WHO, EC) for the analysis of synthetic foods colorants had been checked with commercial samples. Only HPLC methods seem to be satisfactory.

Determined concentrations of impurities (sulphonated naphthols and sulfonated aromatic amines) exceeded in a few cases the recommended standards (UK).

For the determination of tertiary aromatic amines in triphenyl-methane-type colours (N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, 4,4'-tertramethyldiaminodiphenylmethane (tetra-base), Michler's ketone and the corresponding carbinol) and derivatives of quinoline (2-methyl-quinoline and 2,6-dimethylquinoline) in quinolineyellow a HPLC method has been developed and tested on commercial samples. Compulsory standards for these impurities are lacking.

Literatur

1. *Perriard, Ch.*: La coloration des denrées alimentaires. Die Lebensmittelkontrolle in der Schweiz. Schriftenreihe Chemische Rundschau, S. 86–87. Chemie-Verlag Vogt-Schild, Solothurn, 1974.
2. *Hunziker, H. R.*: Übersicht existierender Reinheitsnormen synthetischer Lebensmittel-farbstoffe. Interner Bericht, 13. Dezember 1982. Bundesamt für Gesundheitswesen. Kann an Interessenten auf Anfrage hin abgegeben werden.
3. *Hunziker, H. R.* und *Miserez, A.*: HPLC-Bestimmung primärer aromatischer Amine in synthetischen Farbstoffen für Lebensmittel. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **72**, 216–223 (1981).
4. *Eidgenössisches Departement des Innern*: Verordnung über die in Lebensmitteln zulässigen Zusatzstoffe (Zusatzstoffverordnung). Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern, 20. Januar 1982, SR 817.521.
5. *FAO/OMS*: Specifications for identity and purity and toxicological evaluation of food colours. Geneva, 8–17 December 1964, FAO Nutrition Meetings Report Series No. 38B/WHO Food Add. 66.25. Rome/Geneva 1964.
6. *Horwitz, W.* (ed.): Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists. 11th Edition, p. 592–598. Association of Official Analytical Chemists, Washington 1970.
7. *Horwitz, W.* (ed.): Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists. 12th Edition, p. 639–642. Association of Official Analytical Chemists, Washington 1975.

8. *Horwitz, W.* (ed.): Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists. 13th Edition, p. 576–579. Association of Official Analytical Chemists, Washington 1980.
9. *FAO/WHO*: Specifications for the identity and purity of some antioxidants, food colours, thickeners and certain other food additives. Geneva, 18–27 April 1977. FAO Nutrition Meetings Report Series 57. Rome 1977.
10. *Food Additives and Contaminants Committee*: Interim report of the review of the colouring matter in food regulation 1973. FAC/Rep/29. Her Majesty's Stationary Office, London 1979.
11. *Singh, M.*: High pressure liquid chromatographic determination of uncombined intermediates and subsidiary colors in FD&C Blue No. 2. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **58**, 48–49 (1975).
12. *Bailey, J. E.*: High pressure liquid chromatographic determination of intermediates and subsidiary colors in FD&C Blue No. 2. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **63**, 565–571 (1980).
13. *Bailey, Catherine J., Cox, Elisabeth A. and Springer, Janet A.*: High pressure liquid chromatographic determination of the intermediates/side reaction products in FD&C Red No. 2 and FD&C Yellow No. 5. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **61**, 1404–1414 (1978).
14. *Bailey, J. E. and Cox, Elisabeth A.*: Chromatographic analysis of 4,4'-(diazamino)-dibenzenesulfonic acid in FD&C Yellow No. 6. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **58**, 609–613 (1975).
15. *Calvey, R. J., Goldberg, A. L. and Madigan, Elisabeth A.*: High performance liquid chromatographic determination of intermediates/side reaction products in FD&C Yellow No. 5. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**, 665–669 (1981).
16. *Knox, J. H. and Laird, G. R.*: Soap chromatography — a new high-performance liquid chromatographic technique for separation of ionizable materials. Dyestuff intermediates. *J. Chromatogr.* **122**, 17–34 (1976).
17. *Goldberg, A. L. and Calvey, R. J.*: Automated high performance liquid chromatographic determination of intermediates and side reaction products in FD&C Red No. 3. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **65**, 103–107 (1982).
18. *Foerst, W.* (Hsg.): Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3. völl. neu bearb. Aufl. Band 17, p. 670 und 672. Urban und Schwarzenberg, München, Berlin, Wien, 1966.
19. *Struck, R. F., Shih, T. W., Johnston, T. P., Kirk, M. C. and Hill, D. L.*: Metabolism and macromolecular binding of the carcinogen Michler's keton in rats. *Xenobiotica* **11**, 569 (1981).
20. *IARC*: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some aromatic amines, anthraquinones and nitroso compounds, and inorganic fluorides used in drinking-water and dental preparations. Lyon, 10–17 February 1981. International Agency for Research on Cancer, Vol. 27, p. 119–124. Lyon, April 1982.
21. *Deutsche Forschungsgemeinschaft*: Farbstoffe für Lebensmittel. Baldt Verlag Boppard 1978.
22. *Foerst, W.* (Hsg.): Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3. völl. neu bearb. Aufl. Band 5, p. 288. Urban und Schwarzenberg, München, Berlin, Wien 1954.

Dr. H. R. Hunziker
 Dr. B. Zimmerli
 Bundesamt für Gesundheitswesen
 Abteilung Lebensmittelkontrolle
 Sektion Lebensmittelchemie und Radioaktivität
 Postfach 2644
 CH-3001 Bern