

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

410

**KONSERVIERUNGSTOFFE
IN
LEBENSMITTEL**

(EXPERIMENTALVORTRAG II)

**VON
DIRK PILGRAM**

INHALTSVERZEICHNIS

1. Möglichkeiten der Haltbarmachung
2. Formen des Verderbs
3. Chemische Konservierung
 - 3.1. Pökeln
 - 3.2 Konservierungsstoffe
 - 3.2.1. SO₂ bzw. Sulfite
 - 3.2.2. Benzoesäure bzw. Benzoate
 - 3.2.3. Sorbinsäure bzw. Sorbinate

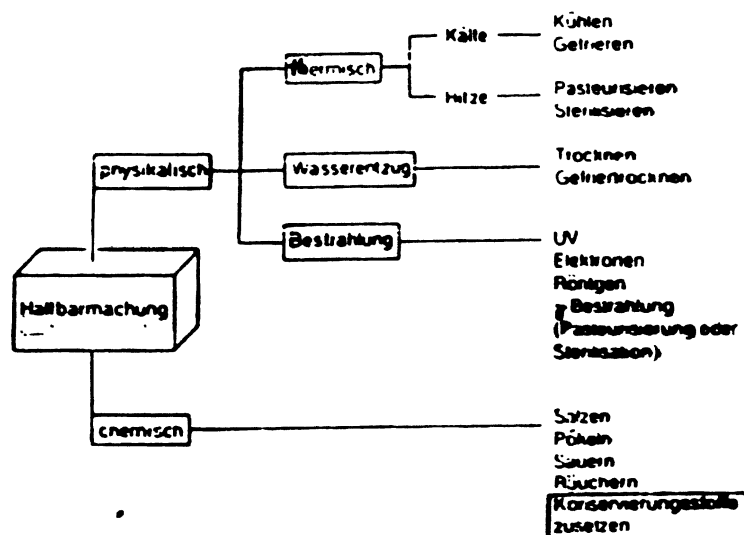
1. MÖGLICHKEITEN DER HALTBARMACHUNG

Die Notwendigkeit, Lebensmittel zu konservieren, ist unbestritten!

Zwischen Produzenten und Konsumenten liegen oft Hunderte von Kilometern, Tage oder gar Wochen. Daß trotz allen Bemühungen dennoch Lebensmittel im Werte von 1,5 Milliarden DM jährlich in der BRD verderben, ist bedauerlich.

Gleichzeitig herrscht in der Öffentlichkeit gegen jede Art von "Chemie" in Lebensmitteln eine Aversion. Skandale um Unternehmen, die aus Profitinteresse ihre Weine oder ihr Fleisch streckten, panschten oder mit unerlaubten Zusätzen versahen, haben zum großen Teil dazu beigetragen. Pauschale Urteile über die chemischen Zusätze schlechthin helfen zum Verständnis der komplexen Problematik aber nicht weiter.

Zunächst sollen einmal die Möglichkeiten der Lebensmittelkonservierung vorgestellt werden: (Folie 1)



2. FORMEN DES VERDERBS

Bei unachtsamer Lagerung oder bei mangelnder Konservierung können LM genußuntauglich werden, entweder weil sie sinnesphysiologischen Anforderungen (Geruch, Aussehen) nicht mehr gerecht werden, oder - weitaus schlimmer - weil sich trotz scheinbarer Frische schon gesundheitsgefährdende Stoffe gebildet haben.

Es lassen sich 3 Verlaufsformen des Verderbens benennen : (Folie2)

Folie ②

1. Chemische Veränderung bei Abwesenheit von Mikroben

z.B. Autoxidation von Fetten (ranzige Butter)
Es bilden sich Aldehyde und Ketone mit 6 - 12 C-Atomen pro Molekül.

Antioxidantien : Ingwer, Muskatnuß, Maleinsäure...

2. Der fermentative Lebensmittelverderb

Enzymatischer Abbau von Nähr- und Aromastoffen (z.B. bei Kaffee und Gewürzen).

Aromaverbesserungen als Folge fermentativer Prozesse bei z.B. Weinbrand und Käse.

3. Lebensmittelveränderungen durch Mikroorganismen

z.B.: unerwünschte Gärungen (vgl. 4. Versuch) oder Schimmelbefall bei Brot (vgl. 6. Versuch)

Dies ist die gefährlichste Veränderung, da sich bei ca. 25 Schimmelpilzarten die giftigen und cancerogenen Aflatoxine bilden.

3. CHEMISCHE KONSERVIERUNG

3.1. DAS PÖKELN

Ich komme nun auf die chemische Konservierung zu sprechen. Hier ist neben dem Salzen und Räuchern vor allem das Pökeln zu nennen. Das Pökelsalz wird nicht zu den Konservierungsstoffen im engeren Sinne gezählt, da es nicht direkt konservierend wirkt, sondern indirekt, indem es auf die Milieubedingungen Einfluß nimmt, z.B. auf den pH-Wert oder den a_w -Wert. Damit wird das Wachstum von Mikroorganismen beeinflusst.

Im Pökelsalz wird Nitrit verwendet. In meinem 1. Versuch möchte ich dies nachweisen:

1. VERSUCH

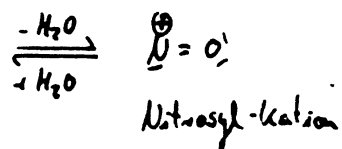
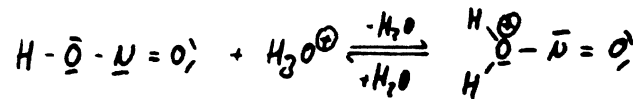
Je eine Spatelspitze α -Naphthylamin und Sulfanilsäure werden in HOAc (verd.) gelöst. Eine Mischung (1:1) aus beiden Lösungen wird zu einer mit

H₂O verdünnten Bockwurstlösung. Es bildet sich ein roter Farbstoff. (Folie 3)

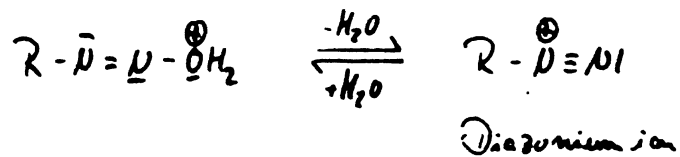
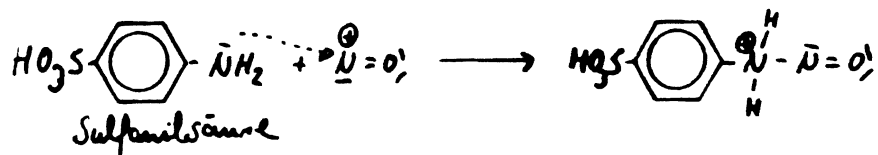
Folie 3

1. Versuch: Nitritnachweis

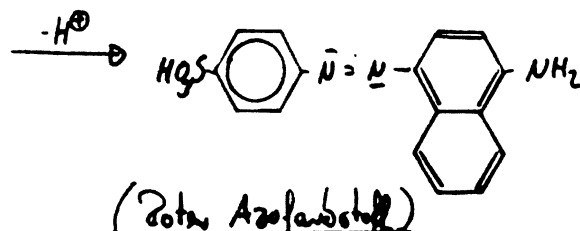
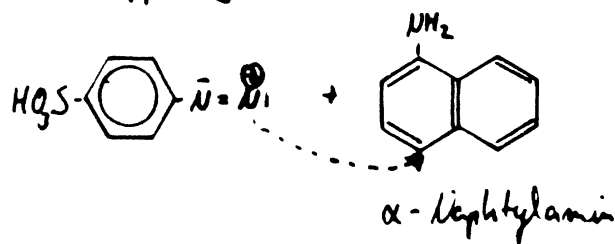
a) Bildung des Diazotierungsagens



b) Diazotierung



c.) Kupplung



Gesundheitlich ist Nitrit höchst problematisch. Bereits kleinste Mengen (0,5 g) rufen Übelkeit und Erbrechen hervor, Kreislaufkollaps und Ohnmacht können folgen.

3.2. KONSERVIERUNGSMITTEL

3.2.1. SO₂ BZW SULFITE

Eine noch ältere - bis ins Altertum zurückreichende - Methode ist die sogenannte "Schwefelung", die Verwendung also von Schwefeldioxyd oder Sulfiten, die aufgrund ihrer antimikrobiellen Wirkung bereits zu den Konservierungsmitteln im engeren Sinne zählen. Sie töten z.B. bei der Weingewinnung Wildhefen ab und unterdrücken damit unerwünschte Gärungen.

In dem 2. Versuch soll nun sowohl im Wein wie in Trockenfrüchten SO₂ nachgewiesen werden.

2. VERSUCH

0,5 g Stärke werden mit 100 ml H₂O aufgeköcht und 0,5 g KJ versetzt. Mit dieser Lösung wird ein Filterpapier getränkt und getrocknet. Im feuchten Zustand wird dieses Filterpapier mit Jod bedampft (Blaues Jod - KJ - Stärkepapier).

3 Trockenfrüchte (keine Pflaumen !) werden zerkleinert und mit 20 ml Wasser in einen 100 ml Erlenmeyer überführt (entsprechend wird mit 50 ml Wein verfahren).

- zu1. a) Mikrobizidie : irreversible Inaktivierung
 b) Mikrobiostase : temporäre Hemmung der Vermehrungsfähigkeit
- zu2. - Verteilung im Produkt (Homogenität)
 - Wasserlöslichkeit
- zu3. - Positivlisten (in der BRD seit 1962)
 - Bestimmung der Toleranzgrenzen (unter Berücksichtigung der Mutagenität)-der "no effect level"
 - 1/100 dieses Wertes bildet den ADI - Wert ("acceptable daily intake") in mg/kg Körpergewicht.
 - Infolge der Überwachung dieser Bestimmungen kommt es auch zu Verboten (Borsäure, Salicylsäure und jüngst die Propionsäure).

Auf Folie 6 sind die ADI Werte für die KS angegeben. (Folie 6)

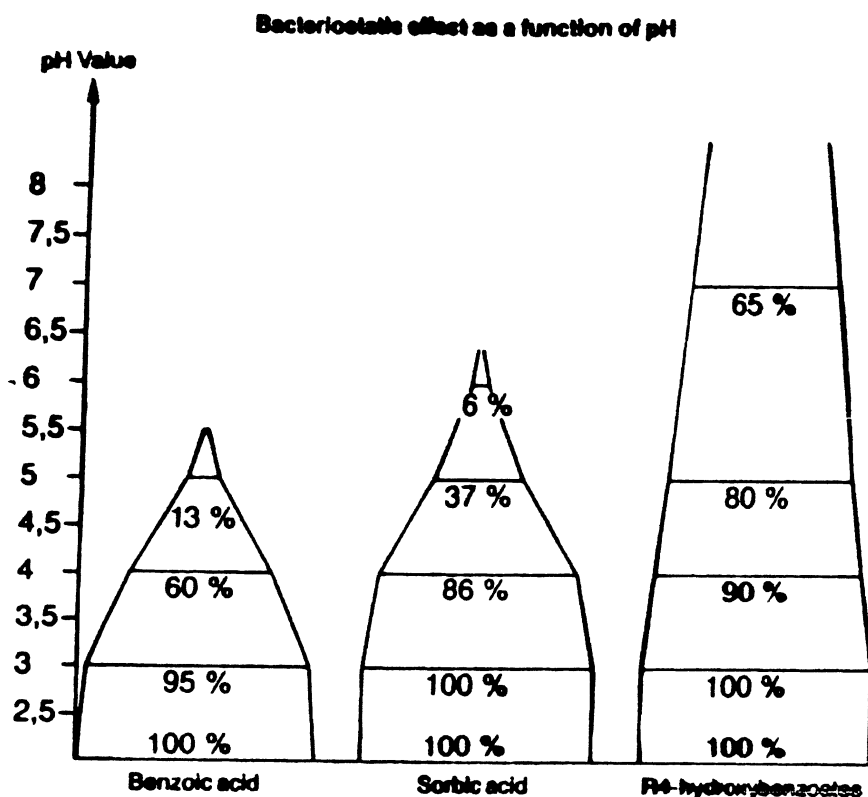
Konservierungsstoff	ADI-Werte (in mg/kg Körpergewicht und Tag)
Benzoessäure und seine Kalium- und Natriumsalze	0-5
Ameisensäure	0-3
PHB-Ester	0-10
Kalium- und Natriumnitrat	0-5
Kalium- und Natriumnitrit	0-0.2
Propionsäure und ihre Calcium-, Kalium- und Natrium-Salze	seit dem 1.01.88 verboten! nicht limitiert
Sorbinsäure und ihre Calcium-, Kalium- und Natrium-Salze	0-25
Schwefeldioxid und Sulfite	0-0.7

Folie 7 informiert über die EWG - Nummern der KS. (Folie 7)

Folie 7

<u>Konservierungsstoff</u>	<u>EWG-Nr.</u>
1. Sorbinsäure u. Salze	E 200 - E 203
2. Benzoesäure u. Salze	E 210 - E 213
3. p-Hydroxybenzoesäure u. Salze	E 214 - E 219
4. Schweflige Säure u. Sulfite	E 220 - E 227
5. Ameisensäure u. Formale	E 236 - E 238

Im folgenden soll auf die beiden wichtigsten Vertreter eingegangen werden. Es wurde herausgefunden, daß sowohl Benzoesäure als auch Sorbinsäure nur in ihrer undissoziierten Form wirksam sind. Auf Folie 8 ist in einer Tabelle der Zusammenhang zwischen Wirksamkeit und pH - Wert veranschaulicht. (Folie 8)



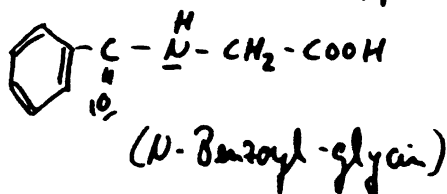
Nun zu den wichtigsten Daten der Benzoesäure : (Folie 9)

Folie 9

BENZOESÄURE



- gut wirksam in sauren Lebensmitteln
- dringt in lipidlähnliche Membran der Mikroorganismen
- hemmt Enzyme des Citratzyklus u. der oxidativen Phosphorylierung
- wirkt in geringen Konz. gegen aerobe Mikroorganismen
in größeren Konz. gegen Hefen und Schimmel
- Verwendung: meist die Alkalisalze
- B. wird in Form der Hippursäure:



in Urin ausgeschieden

Zum Bereich Benzoesäure werden folgende 3 Versuche demonstriert:

3. Versuch: Gärungsreaktion
4. Versuch: DC - Nachweis auf Benzoesäure
5. Versuch: Benzoesäureveresterung n. A. Röhring (1908)

3. VERSUCH

15 g Glucose werden in 100 ml H₂O gelöst und auf 2 Erlenmeyer verteilt. In jedem der Erlenmeyer werden zusätzlich 10 g Hefe aufgeschlämmt, und einem der beiden Gefäße setzt man 1 g Benzoesäure zu. Mit durchbohrten Stopfen, durch die Gärröhrchen gesteckt sind, werden die Erlenmeyer verschlossen. Die Gärröhrchen werden mit frisch zubereiteter Barytlösung

gefüllt. In dem Erlenmeyer ohne den Benzoesäurezusatz entsteht CO_2 , welches das Barytwasser trübt.

4. VERSUCH

200 ml Coca - Cola werden im Scheidetrichter mit H_2SO_4 angesäuert und 25 ml extrahiert. Die etherische Phase wird auf eine Mikro DC - Karte aufgetragen. Als Vergleich läßt man daneben reine Benzoesäure laufen. Als Laufmittel wird eine Mischung aus n - Hexan : Dioxan : Dichlormethan im Verhältnis 3 : 1 : 1 verwandt. Unter einer UV - Lampe bei 254 nm läßt sich die Laufhöhe der Benzoesäure bestimmen.

5. VERSUCH

Der Rest der etherischen Phase aus Versuch 4 wird im Wasserbad eingedampft und in einem Reagenzglas mit 1 ml Ethanol und 1 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Es wird kurz aufgekocht, mit H_2O verdünnt und mit 5 ml Ether extrahiert. In die etherische Phase wird ein Filterpapier getaucht. Der Ether wird mit einem Fön verdunstet. Ist dies geschehen, läßt sich der typische Geruch aromatischer Ester wahrnehmen.

Ich komme nun zur theoretischen Versuchsauswertung. Zunächst der 3. Versuch:

(Folie 12)

3. Versuch: Gärungsverhinderung durch Benzoesäure

Alkoholische Gärung

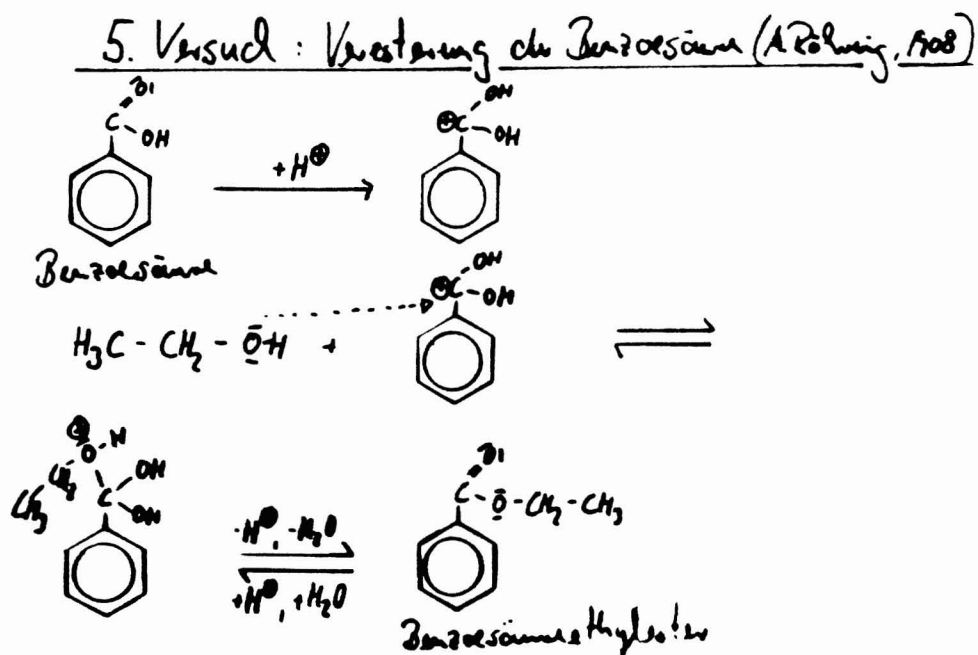


Im Enzymkomplex der Hefe (Zymase) konnten bis zu 12 Abbauenzyme isoliert werden.

Ausgangsphase: Phosphorylierung der Glucose (mit Adenosintri-
phosphat-ATP-)

Beim 5. Versuch handelt es sich um eine klassische Estersynthese:
(Folie 11)

Folie 11



3.2.3. SORBINSÄURE BZW. SORBINATE

Im folgenden soll der KS Sorbinsäure theoretisch und experimentell vorgestellt werden. Zunächst einige Fakten: (Folie 13)

Folie 13

SORBINSÄURE

- Inhibition physiologischer Dehydrierungsprozesse
(Verhindert das Wachstum von Zellen, die Mycotoxine bilden)

- Vorkommen als Gift der Vogelbeere (*Sorbus aucuparia*) in Lactonform:



- Gesundheitliche Unbedenklichkeit (Zitronensäure)
- Die akute Toxizität (LD_{50}) liegt bei 10g/kg Körpergewicht (Kochsalz: 5g/kg)
- Ab Mitte der 50er Jahre technologisch als US benutzt

Zur Demonstration der konservierenden Wirkung ist der Versuch 6 vorbereitet worden.

6. VERSUCH

2 Knäckebrötscheiben, die eine in H_2O getränkt, die andere in gesättigter Sorbinsäurelösung, werden 8 - 10 Tage in je einer Petrischale an einen nicht zu warmen Ort gestellt. Auf der mit Wasser präparierten Brötscheibe lassen sich Schimmelpilzkulturen beobachten.

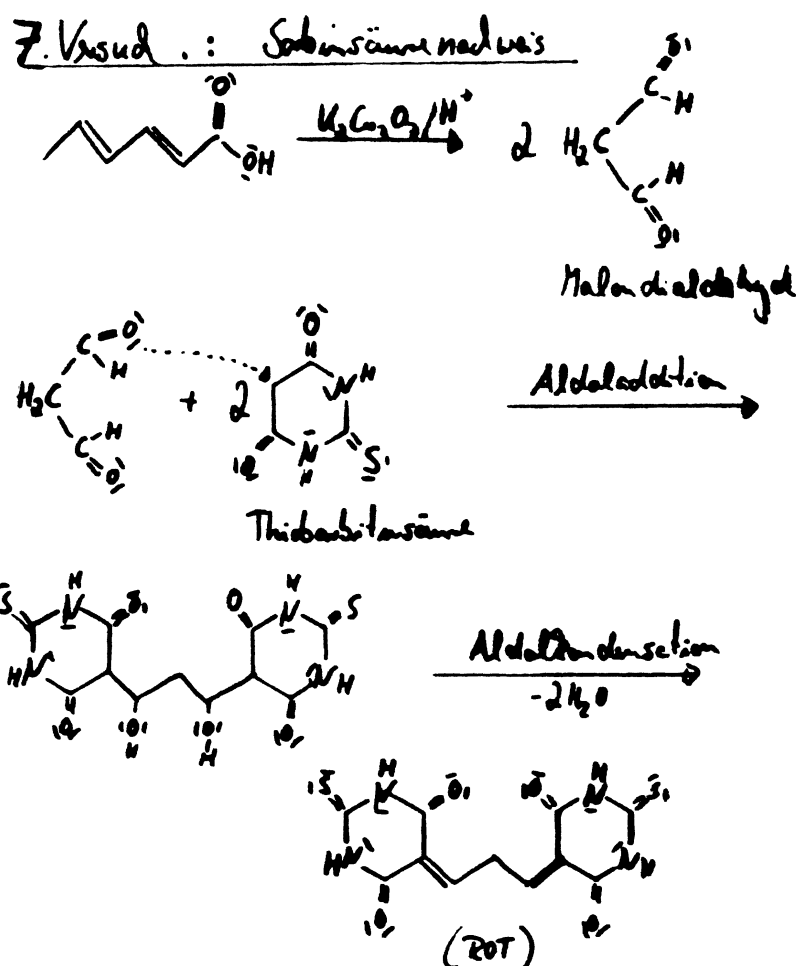
In den nun folgenden Versuchen soll demonstriert werden, daß sich Sorbinsäure aus Lebensmitteln herausholen läßt (Wasserdampfdestillation), sowohl quantitativ (9. Versuch: Kolorimetrische Bestimmung) als natürlich auch qualitativ (8. Versuch).

7/8. VERSUCH

4 g Diätkonfitüre werden mit H_2O und verd. H_2SO_4 aufgeschlämmt und im Wasserdampf destilliert. Nach 200 ml Destillat ist die Sorbinsäure quantitativ überführt. Das Destillat wird zunächst auf 300 g aufgefüllt (Vorbereitung für den 9. Versuch), danach werden 9 ml des Destillats mit 5 ml 0,2 n H_2SO_4 und 1 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. versetzt und zum Sieden erhitzt. Nun werden 2 ml einer wässrigen Thiobarbitursäure hinzugesetzt und wiederum erhitzt. Nach einiger Zeit erreicht die Rotfärbung ein Maximum.

Diese Nachweislösung aus Versuch 7 / 8 wird auch für den kolorimetrischen Vergleich verwandt.

Zunächst den Reaktionsmechanismus vom letzten Versuch: (Folie 14)



9. VERSUCH

Es werden 4 RG bereitgestellt. In das erste werden 10 ml einer gesättigten Sorbinsäurelösung eingefüllt. 1 ml davon werden in das 2. RG gegeben und auf 10 ml aufgefüllt. Davon werden wieder 1 ml in das 3. RG gegeben etc..

Mit den so vorbereiteten Lösungen wird die Nachweisreaktion aus Versuch 7 / 8 durchgeführt. Es treten konzentrationsabhängig unterschiedlich intensive Rotfärbungen auf.

Damit wird nun die halbquantitative kolorimetrische Messung durchgeführt.

Folie 15 soll diese Versuchsanordnung nochmals verdeutlichen.

9. Versuch - Halbquantitative Bestimmung (Kolorimetrie)

Reizgröße:	1.	2.	3.	4.
	0,2%	0,02%	0,002%	0,0002%
bezogen auf 300 g Lsg.	0,6 g	0,06 g	0,006 g	0,0006 g

Zugelassen sind 0,2% Benzogen auf 4g Jätkä.
filme entspricht das 0,008 g od (bezogen auf
300 g Lsg.) 0,0027%.