

II. Toxikologie.

Ueber Brodvergiftung;

von Dr. Herm. Eulenberg und Dr. Herm. Vohl zu Cöln. *)

Die Anwendung der Metallsalze bei der Panification geschieht schon seit undenklichen Zeiten. Dieser Missbrauch wurde von Frankreich aus nach Belgien, Holland und England eingeführt. Die hierzu gebräuchlichen Metallsalze sind: schwefelsaure Thonerde, resp. das Doppelsalz derselben, der Alaun, das schwefelsaure Kupferoxyd und schwefelsaure Zinkoxyd.

Da der sogenannte Salzburger Vitriol häufig als Kupfervitriol in den Handel kommt und derselbe nicht reines schwefels. Kupferoxyd, sondern ein Gemisch von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Zinkoxyd in wechselnden Verhältnissen darstellt, so hat man in manchen Brodsorten neben dem Kupfersalz auch noch das Zinksalz gefunden. **)

Nicht selten werden Alaun, Kupfer- und Zinksalz zusammen oder Alaun mit Zinksalz angewendet. Der Zusatz eines dieser Salze zum Teig oder Mehl bietet dem Bäcker folgende Vortheile dar:

1) können dadurch schlechte Mehlsorten, welche sogar einen mulstrigen Geruch und Geschmack haben, zu gutem Brode verarbeitet werden;

*) Besonderer Abdruck aus Dingler's polytechnischem Journal, Bd. CXCVII, S. 530, zweites Septemberheft 1870; von d. Hrn. Verfassern eingesendet. H. L.

**) Es existirt bekanntlich noch ein anderer Salzburger Vitriol, welcher aus einem Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kupferoxyd besteht, jedoch für den in Rede stehenden Zweck nicht zu gebrauchen ist.

2) wird dadurch die Verarbeitung des Teiges bedeutend erleichtert und die Panification tritt eher ein;

3) wird die Krume und Kruste schöner;

4) wird dem Bäcker dadurch ein grösserer Wasserzusatz und folglich auch eine bedeutendere Gewichtsvermehrung des Brodes ermöglicht;

5) bleibt das Brod längere Zeit frisch.

Alle diese Vortheile, welche ein solcher Zusatz bedingt, verführen die Bäcker zu diesem sehr verwerflichen Betrug.

Der Alaun hat sich vorzugsweise in England Bahn gebrochen, während der Kupfervitriol mehr in Frankreich, Holland und Belgien in Aufnahme kam. Der Gebrauch des Kupfervitrioles führt das Unangenehme mit sich, dass er zuweilen dem Brode eine grünlich-blaue und bisweilen auch eine grauschwärzliche Farbe mittheilt. Ein zu grosser Zusatz bedingt die grünlich-blaue Farbe, wohingegen das Brod sich schwärzt, wenn bei Anwendung von schlechtem Mehl während der Gährung sich Spuren von Schwefelwasserstoff entwickeln, welche alsdann die Bildung von Schwefelkupfer veranlassen.

Es ist schon vorgekommen, dass gewissenlose Bäcker zunächst in der Weise verfälschten, dass sie das Weizenmehl mit Mehl von Brassica-Arten, von sogenannten Oelkuchen vermischten und alsdann die gute Beschaffenheit des Brodes durch einen Zusatz von Kupfervitriol zu erzielen gedachten, dadurch aber ein im Inneren dunkelbraun, zuweilen kastanienbraun gefärbtes Brod erhielten. Die Ursache dieser Farbe ist erklärlich, wenn man bedenkt, dass das Mehl der Brassica-Samen sehr schwefelreiche Verbindungen (Sinapin) enthält, welche bei Gegenwart von Wasser Allylverbindungen bilden. Dieselben unterliegen während der Gährung einer Zersetzung, so dass sich ihr Schwefel mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer verbindet, wodurch das Brod braun gefärbt wird.

Alle diese Nachtheile, welche der Kupfervitriol mit sich führen kann, mussten die Bäcker zu grosser Vorsicht anhalten. Dieselben treten bei der Anwendung des Salzburger

Vitrioles in geringerem Grade auf, weil derselbe schwefelsaures Zink enthält, wodurch die Farbe des Brodes eine geringere Veränderung erleidet, weil das möglicher Weise sich bildende Schwefelzink von weisser Farbe ist.

Aus dieser Ursache wurde der Kupfervitriol von vielen Bäckern durch Zinkvitriol ersetzt. Besonders wird in Belgien und Holland dem Weissbrod Zinkvitriol, bisweilen auch gleichzeitig Alaun zugesetzt. Ein mit diesen Substanzen versetztes Brod bietet äusserlich alle Eigenschaften eines guten Brodes dar; selbst im Geschmack unterscheidet es sich nicht wesentlich von anderem unverfälschtem Brode. Dagegen kann der fortgesetzte Genuss desselben Uebelkeit und Erbrechen erregen, wodurch schliesslich ein so bedeutender Widerwillen gegen ein solches Brod entsteht, dass man schon instinctlich vom Genusse desselben abgehalten wird.

Wie viel Zinkvitriol in einem Weissbrod enthalten sein kann, geht aus nachfolgender Analyse hervor. Es wurden drei verschiedene Brodsorten aus der Umgegend von Maastricht der chemischen Untersuchung unterworfen.

Die qualitative Analyse ergab neben den stets vorkommenden unorganischen Aschenbestandtheilen des Brodes Zinkoxyd, Thonerde und Schwefelsäure. Der Aschengehalt betrug im Inneren bei der ersten Probe 2,01660, bei der zweiten 5,3662 und bei der dritten 4,6990 Proc.

In dieser Asche war enthalten:

bei I.	bei II.	bei III.	
0,0350	0,0311	0,0309	Zinkoxyd,
0,0222	0,0613	0,0593	Thonerde.

Gutes Weissbrod enthält durchschnittlich 1,07 — 1,50 Proc. Asche. Man müsste desshalb schon aus dem Aschengehalt der drei Proben, welcher den normalen Aschengehalt bedeutend übersteigt, Verdacht auf fremdartige Beimischungen schöpfen, welche hier auch in einem Gehalte an Zinkoxyd und Thonerde bestanden.

Da nach Kuhlmann's Erfahrung die grösste Menge von zugesetztem Kupfervitriol nur $\frac{1}{4000}$ betragen kann und

jeder grössere Zusatz das Brod wässerig und grossäugig macht, so ist aus obiger Analyse ersichtlich, dass der Zinkgehalt eines Brodes verhältnissmässig den Kupfergehalt bedeutend übersteigen kann. Nothwendigerweise müssen desshalb auch die Gesundheitsstörungen durch den Genuss eines mit Zinkvitriol versetzten Brodes einen höheren Grad erreichen, als durch den Genuss eines kupfervitriolhaltigen Brodes. Letzteres wird niemals ein Krankheitsbild hervorzurufen vermögen, in welchem die Symptome der Metallvergiftung so bestimmt ausgesprochen sind, wie bei der Vergiftung durch Zinkvitriol. Das Kupfer verbindet sich nemlich mit dem Kleber und den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Brodes und bildet gleichsam ein Kupfer-Albuminat, wesshalb namentlich die Wirkung des Kupfervitrioles als Brechmittel unter diesen Verhältnissen nicht immer auftreten kann, ganz abgesehen von den viel kleineren Mengen des Metallsalzes, welche hier nur zur Anwendung und Einwirkung kommen können. Wie das Quecksilber als Quecksilber-Albuminat seine charakteristische Wirkung bedeutend einbüsst, so ist diess in weit höherem Grade beim Kupfer-Albuminat der Fall. Dasselbe wird vom Organismus aufgenommen und scheidet sich schliesslich durch die Excrete aus, und zwar theils in der Form von Kupferchlorid, theils als Schwefelkupfer.

Trotzdem ist es aber nicht zu läugnen, dass der langdauernde Genuss eines dem Organismus heterogenen Metalles im Brode schliesslich Gesundheitsstörungen hervorrufen muss. Mag man über die Frage: ob Kupfer Gift sei oder nicht, denken wie man will: Kupfer ist ein Metall, welches nicht zur Constitution des thierischen Körpers gehört und dem Organismus gegenüber stets als etwas Fremdartiges resp. Feindseliges auftritt. Das Auffinden des Kupfers in verschiedenen normalen thierischen Flüssigkeiten war nur dann möglich, wenn bei der Analyse kupferne Geräthschaften (Lampen etc.) gebraucht wurden. Niemals kann das Kupfer als ein integrierender Theil des Thierorganismus angesehen werden. Ganz zweifellos sind die organisch-sauren Kupfersalze zu den Giften zu zählen.

Was den Zusatz von Alaun betrifft, so wird der beständige Genuss von mit diesem Salze versetztem Brode sicher mehr oder weniger Verdauungsstörungen der verschiedensten Art zur Folge haben. Immer bleibt es ein höchst strafbarer Betrug, wenn man dem Brode Substanzen einverleibt, welche nicht zur Ernährung und Erhaltung des Körpers dienen.

Der Nachweis des Zinkoxydes im Brode ist mit einiger Schwierigkeit verbunden, weil das Zinkoxyd in Gegenwart von Kochsalz bei der hohen Temperatur welche bei der Verbrennung stattfindet, sich als Chlorzink verflüchtigen kann. Es müssen schon erhebliche Mengen von Zinkoxyd im Brode vorhanden sein, wenn man durch blosses Einäschern in der Muffel einen Zinkgehalt in der Asche behält. In den vorliegenden Fällen war allerdings die Menge so gross, dass die Asche beim Erhitzen eine schön citronengelbe Farbe hatte, welche beim Erkalten wieder verschwand.

Um den Zinkgehalt mit Sicherheit qualitativ und quantitativ nachzuweisen, ist es nothwendig dass man das fragliche Brod in einer Retorte mit chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Man setzt von letzterer so viel zu, als das Brod aufzusaugen vermag. Man erhitzt alsdann im Sandbade so lange, bis die Masse schwarz verkohlt und fast trocken geworden ist. Die mit schwefliger Säure und Salzsäure geschwängerten Wasserdämpfe muss man in einen gut ziehenden Kamin leiten.

Die erkaltete Masse wird mit destillirtem Wasser ausgezogen und der Auszug in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne gebracht. Den Rückstand spült man alsdann mit Wasser in einen Platintiegel und verdampft durch Erwärmen auf der Lampe sowohl das Wasser wie auch die überflüssige Schwefelsäure unter einem Rauchfange. Der jetzige Rückstand wird in Wasser unter Beihülfe einiger Tropfen Salzsäure aufgelöst, alsdann mit essigsauerm Natron im Ueberschuss versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Zink fällt als Schwefelzink mit wenig Eisen verunreinigt nieder und kann aus diesem Niederschlag durch Lösen in Salzsäure oder Salpetersäure, sowie Fällen letzterer

Lösung in der Hitze mit kohlensaurem Natron rein erhalten werden. Das Filtrat des Schwefelwasserstoff-Niederschlages enthält die Thonerde, welche vom Alaun herrührt und wie bekannt bestimmt wird.

Kupfer kann schon durch blosses Einäschern des Brodes in der zurückbleibenden Asche nach dem Ausziehen mit Salpeter-Salzsäure in der sauren Lösung durch die betreffenden Reagentien nachgewiesen werden. Vermuthet man einen Kupfergehalt im Brode, so kann man vorläufig eine Probe davon mit einer Lösung von Ferrocyankalium behandeln, wodurch man alsdann häufig schon die bekannte Reaction auf Kupfer erhält, indem sich dabei rothes Ferrocyan-kupfer bildet.

Man vergleiche H. Wackenroder's Abhandlung über das Vorhandensein kleiner Mengen von Kupfer im menschlichen Körper und über den natürl. Kupfergehalt der Nahrungsmittel im Archiv der Pharmacie 1853, Bd. 75, S. 140 und 257 und Bd. 76, S. 1.

Ferner Kuhlmann's Bemerkungen über die Benutzung des schwefelsaur. Kupferoxyds, Zinkvitriols und Alauns beim Brotbacken. (Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, Bd. 21, Stück 3, S. 447, 1831.). Auch Magnesia alba, Kreide, Pfeifenthon, Gyps und kohlens. Alkalien werden dem Brode zugemischt.

H. L.
