

*Fumigatie van cacaobonen met methylbromide *)*

door ir W. Spoon en Wa. M. Sessler, chem. dra.

Een der middelen, welke aanbevolen worden om insecten in cacaobonen, in de eerste plaats de cacao-mot (*Ephestia*), te bestrijden ¹⁾, is het bloot stellen van de bonen aan de inwerking van methylbromide in dampvorm (fumigeren). Methylbromide of monobroommethaan (CH_3Br) is een niet-brandbare organische verbinding, welke bij $+ 4^\circ \text{C}$ kookt, m.a.w. van vloeistof in dampvorm overgaat. Deze damp dringt in de bonen door en doodt daardoor de erin levende larven van de cacao-mot en andere insecten, terwijl ook eieren en poppen erdoor gedood worden. Wel is het zaak te zorgen, dat de bonen niet te koud zijn, opdat de inwerking voldoende krachtig kan zijn.

Cacaobonen bevatten binnen hun dop of zaadhuid een zaadkern met een aanzienlijk vetgehalte en met een kernmerkende *geur* en *smaak* (aroma). Deze eigenschappen verlenen aan de bonen hun bijzondere handelswaarde. Wij hebben ons daarom allereerst afgevraagd of de behandeling met methylbromide tegen insecten ook nog gevolgen heeft voor het aroma van de boon. Gezien het feit, dat methylbromide niet alleen voor insecten maar ook voor de mens zeer giftig is ²⁾, hebben wij ons tevens afgevraagd in hoeverre cacaobonen na de behandeling schadelijk voor de consumptie kunnen zijn.

Dienaangaande wonnen wij advies in bij het Rijks-Instituut voor de Volksgezondheid te Utrecht, alwaar men ons met grote welwillendheid het volgende mededeelde:

„Het na fumigatie met methylbromide in voedingsmiddelen achtergebleven bromide bestaat na enige dagen bewaren praktisch geheel uit anorganisch bromide, nl. natrium-

*) Tevens Bericht van de Afdeling Tropische Produkten van het Koninklijk Instituut voor de Tropen, Amsterdam, no 252.

bromide, waarvan de smaak overeenkomstig is met die van keukenzout of natriumchloride en waardoor de schadelijkheid van het achtergebleven bromide in de meeste gevallen — en zeker bij cacaobonen — geen probleem zal zijn.

Van de totaal toegediende hoeveelheid methylbromide is dus een deel — de overmaat — door verdamping weer verdwenen, de rest is door bestanddelen van voedingsmiddelen omgezet in bromide, waarbij men aan kan nemen, dat deze omzetting gepaard zal gaan met een methylering van daarvoor gevoelige verbindingen. De giftigheid van de in aanmerking komende methyleringsprodukten kan niet groot zijn. Deze vraag lijkt ons bij cacaobonen niet van belang, wel bij voedingsmiddelen, die in grotere hoeveelheden worden genuttigd.

Een smaakbeïnvloeding door de methylering lijkt ons zeer wel mogelijk, indien cacaobonen veel zwavelhoudende verbindingen zouden bevatten (vorming van dimethylsulfide, dat enerzijds bekend is om zijn weerzinwekkende geur, doch anderzijds misschien spoedig door verdamping verdwijnt; de geur van dimethylsulfide schijnt soms merkbaar te zijn bij kort daarvoor gegaste produkten).

Samenvattend blijkt onzes inziens dus de geur-beïnvloeding bij cacaobonen toch het meest belangrijke aspect."

Tot zover de mededelingen van het Rijks-Instituut voor de Volksgezondheid. Wij kunnen daaraan toevoegen, dat cacaobonen geen, of vrijwel geen zwavelhoudende verbindingen bevatten, zodat de kans op vorming van dimethylsulfide hier praktisch gesproken niet aanwezig is. Ter oplossing van de kwestie van de geur-beïnvloeding zijn de volgende proeven genomen.

In de literatuur wordt voor het fumigeren van produkten in het algemeen met methylbromide, een concentratie van 16 tot 48 mg per liter (16-48 g/m³ of 1-3 lbs./1000 cubic feet), opgegeven. Wij hebben voor onze proeven een zgn. gaskist gebruikt en glazen ampullen met een zodanige vulling, dat één ampul per proef een concentratie aan methylbromide

van 34 mg/l (2 lbs/1000 cub. ft.) gaf; het gemiddelde dus van de zoëven genoemde praktijkgrenzen. De ampul wordt boven in de kist aangebracht, zodanig, dat deze bij het sluiten van het deksel breekt en dus eerst daarna de verdamping van het middel kan beginnen (wij bewaren de ampullen in onze diepvries-vitrine, dus ruim beneden het kookpunt van methylbromide). Met deze plaatsing is tevens bereikt, dat de damp van methylbromide, welke zwaarder is dan lucht, door de in de kist op een rooster geplaatste produkten heen zakt. Na 24 uur wordt de kist onder de nodige voorzorgen geopend en de inhoud grondig gelucht.

Als uitgangsmateriaal diende een ruim monster plantage-cacao van Trinidad (T.P. no 1282, in 1952 van The Cocoa Planters' Association of Trinidad ontvangen, met een 100-bonengewicht van 118 g en een dopgehalte van 16,8%).

Verdeeld in passende hoeveelheden en verpakt in kleine zakken van katoen of linnen zijn de bonen op de beschreven wijze in onze gaskist bij kamertemperatuur gefumigeerd, waarna gelijke hoeveelheden behandelde en onbehandelde bonen aan chocoladefabrikanten ter verwerking zijn afgegeven. In totaal verleenden drie fabrikanten hun medewerking en vond er dus ook driemaal een organoleptisch onderzoek plaats. Tevens zijn in ons scheikundig laboratorium behandelde en onbehandelde bonen, zomede de daaruit bereide zgn. bittere of naturelchocolade, onderzocht op de aanwezigheid van methylbromide volgens een Engels voorschrift³). Dit berust op het omzetten van het broom-atoom van het (organische) methylbromide in een anorganische vorm door verassen van de bonen met alcoholische kaliloog. Het uit de as geëxtraheerde bromide wordt tot bromaat geoxydeerd en titrimetrisch bepaald. Door deze bepalingen naast elkaar uit te voeren in onbehandelde en behandelde bonen, wordt met andere van nature aanwezige broomverbindingen rekening gehouden.

Op deze manier vonden wij een toeneming van het broomgehalte in de bonen uiteenlopend van 2,0 tot 3,9 mg per 100 g boon of van 20 tot 39 delen per miljoen (d.p.m.) met een gemiddelde van 29 d.p.m. Verdeeld over de gehele bonen (d.w.z. nog in de dop), de ontdopte bonen of kernen en de doppen werden bij één der proefnemingen de volgende ver-

hogingen van het broomgehalte waargenomen:

bonen in de dop	39 d.p.m.
kernen (83,2%)	13 d.p.m.
doppen (16,8%)	119 d.p.m.

Omrekening van de toeneming in kern en dop voert tot een theoretische toeneming van 31 d.p.m. in de boon, hetgeen minder is dan de waarneming (nl. 39 d.p.m.). Ondanks deze wat minder fraaie overeenstemming blijkt wel duidelijk, dat in de doppen veel meer methylobromide wordt vastgehouden dan in de kernen, ruwweg gezegd rond tweemaal zoveel. Voor de verwerking van de bonen, waarbij, na het branden de doppen worden verwijderd, is dit grote verschil dus gunstig. De doppen, die indien onbeschadigd al een natuurlijke bescherming tegen insecten vormen, kunnen dus tevens een al te grote opneming van methylobromide door de kern tegen gaan. In de chocolade vonden wij een toeneming van het broomgehalte van 4 d.p.m. Omrekening op de oorspronkelijke kernen (de globale samenstelling van de chocolade bedroeg 40% cacaomassa, 50% suiker en 10% cacaoboter) voert tot een hoeveelheid broom van 10 d.p.m., hetgeen voldoende overeenstemt met onze waarneming bij de bonen, dat de kern 13 d.p.m. had opgenomen.

Het organoleptisch onderzoek verliep als volgt.

Fabrikant A. Deze heeft de bonen gekeurd alvorens er zgn. bittere of naturelchocolade van te maken. Bij de keuring van de (ongebrande) bonen kwam men in de fabriek niet tot overeenstemming, maar wat de chocolade aangaat, gaf men eenparig de voorkeur aan die bereid uit de onbehandelde bonen. Ook op ons laboratorium vond men bij zgn. „blind”proeven laatstgenoemde chocolade het lekkerst, vanwege een zekere nasmaak bij de chocolade uit de gefumigeerde bonen (iets branderigs).

Fabrikant B. Wederom zijn zowel de rauwe (ongebrande) bonen beoordeeld als de ermede bereide bittere chocolade. Men oordeelde, dat de onbehandelde bonen de meest natuurlijke cacaobonensmaak hadden en dat de behandelde bonen eveneens een behoorlijke smaak hadden, maar niet zo'n „natuurlijk” aroma. Bij de chocolade was het oordeel juist andersom, die uit de onbehandelde bonen had een

minder goed aroma en een onaangename nasmaak. In ons laboratorium liepen de meningen uiteen, d.w.z. de medewerkers constateerden een verschil, maar stemden niet overeen in de omschrijving ervan.

Fabrikant C. Het oordeel over de rauwe bonen luidde, dat men de voorkeur gaf aan de gefumigeerde, vanwege het iets geuriger en zachter van smaak zijn dan de onbehandelde. In dit geval werden om de eventuele smaakverschillen zoveel mogelijk te beperken, de bonen niet vooraf gebrand. Na de verwerking was er een geringe voorkeur voor de natuurlijke chocolade, bereid uit de niet-gefumigeerde bonen. In ons laboratorium werd eveneens enig verschil geconstateerd, dat echter al naar de persoonlijke smaak in verschillende richtingen uiteenliep. Er was dan ook, zoals de fabrikant het samenvatte: „in principe weinig verschil te proeven”.

Het is bij vergelijking van deze beoordelingen zeker goed in de eerste plaats het commentaar van de betrokken fabrikanten weer te geven.

Fabrikant A merkte op:

„Het spreekt vanzelf, dat de minder aangename smaak, die ik (aan de chocolade uit de gefumigeerde bonen) proef, bij een zoetere chocolade minder waarneembaar zal zijn. Dit zal ook voor melkchocolade het geval zijn. De medewerkers op uw laboratorium, die aan de chocolade iets branderigs hebben ontdekt, bedoelen zeer waarschijnlijk het onaangename smaakje, dat er aan de „behandelde” chocolade zit.”

Fabrikant B merkte op:

„De conclusie van uw enquête is, dat er enig verschil is als gevolg van de fumigatie. Tevens is wel duidelijk gebleken, dat dit verschil niet van dien aard is, dat het een reden zou vormen om uw proefnemingen met methylobromide-fumigatie, uit hoofd van de smaak, stop te zetten.”

Fabrikant C merkte op:

„Dat de proefpersonen bij ons inderdaad de mening toegedaan zijn, dat de fumigatie de smaak van de cacaobonen en de chocolade niet beïnvloedt.”

Al met al zijn de resultaten van de drie praktijkproeven, juist door hun tegenstrijdigheden, uiteindelijk geruststellend voor het chocoladefabrikaat, vooral wanneer dit gaat in de richting van zoetere en/of melkchocolade: „omdat — zoals fabrikant C nog opmerkte — bij melkchocolade de verschillen van de cacaobonen in veel mindere mate tot uiting komen”. Wel zal men waarschijnlijk bij de vervaardiging van „bittere” chocolade (cacaomassa met weinig suiker en geen melkpoeder) enige voorzichtigheid in acht moeten nemen.

Deze resultaten stemmen overeen met de bevindingen van het Pest Infestation Laboratory te Slough, Bucks, Engeland⁴). Terwijl wij onze proeven opzetten, waren wij met dit proefstation in correspondentie, als gevolg waarvan men ons met grote welwillendheid monsters beschikbaar stelde uit een door hen in de praktijk verrichte fumigatie van cacaobonen met methylobromide (T.P. no 1852). Gebruikt was één pound (lb.) per 1000 cubic feet of 16 mg/l, de laagste concentratie dus, welke in de praktijk wordt toegepast (grenzen 16-48 mg/l). Over de resultaten schreven zij:

„Chemical tests showed very small bromide residues and organoleptic tests showed no taint or loss of flavour in cocoa, chocolate, or cocoa butter manufactured from the fumigated beans.”

Op ons verzoek heeft toen ook een Nederlandse fabrikant uit de onbehandelde en uit de gefumigeerde bonen chocolade bereid, d.w.z. zgn. naturel of bittere chocolade. In de fabriek meende men aan de chocolade uit de gefumigeerde bonen een bijsmaak te bespeuren. Bij „blind”proeven in ons laboratorium was het resultaat met 13 personen, dat negen de voorkeur gaven aan de chocolade uit de gefumigeerde bonen en vier aan de „onbehandelde” chocolade. Een resultaat dus, dat geen bepaalde richting uiting en zich uiteindelijk bij de Engelse conclusie aansloot, zoals ook bij onze eigen proeven tenslotte het geval bleek te zijn, ondanks het feit, dat wij met een concentratie aan methylobromide hebben gewerkt tweemaal zo hoog als bij de proef in Engeland (nl. 34 resp. 16 mg/l).

Verleden jaar hebben wij in ons Bericht no 246: Twee soorten cacaomot in Nederland⁵), bij de bespreking van de maatregelen ter bestrijding van

deze insecten, fumigatie met methylbromide wel genoemd, maar met de beperking, dat nog niet vaststond: „of deze behandeling generlei nadelig effect heeft op de kwaliteit van het produkt”. Dit punt is dus nu opgelost en daarmee onze beperking vervallen.

Amsterdam, juli 1955.

Literatuur:

- 1) Insecten in cacaobonen, Meded. Afd. Trop. Produkten 38 (1952) 44 („Inlichtingen en Onderzoekingen in 1951”).
- 2) Zie b.v. Boeke, J. E., Heringa, Jeanet N. en van Hiele, T., Proefnemingen met kooldioxyde en methylbromide ter bestrijding van ratten en muizen in opslagplaatsen voor fruit, Meded. directeur Tuinbouw 14 (1951) 28 (overdruk I.B.V.T. 27) en de officiële voorschriften en waarschuwingen telkenjare gepubliceerd in de Land- en Tuinbouwgidsen uitgegeven door het Ministerie van Landbouw, Visserij en Voedselvoorziening, 's Gravenhage.
- 3) Stenger, V. A., Shrader, S. A. en Beshgetoor, A. W., Analytical methods for methyl bromide, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 (1939) 121.
- 4) Zie hun Bulletin No 1: W. Burns Brown, Fumigation with methyl bromide under gas-proof sheets (1954).
- 5) Kalshoven, L. G. E., Twee soorten cacaomot in Nederland, Bericht Afd. Trop. Produkten 246, ook verschenen in Cacao, Chocolate en Suikerwerken 22 (1954) 265.

Fumigation of cocoa beans with methyl bromide

Summary

Methyl bromide or monobromomethane (CH_3Br) is a non-flammable organic compound with a boiling point of $+4^\circ \text{C}$. So at normal working temperatures ($15-20^\circ$) it is a gas and is able to penetrate into vegetable products, such as cocoa beans, and to kill insects living in and on these products.

Methyl bromide is not only very toxic to insects but also to human beings. We therefore have investigated the following two points. Can rests of methyl bromide, remaining in cocoa beans after fumigation, be harmful to man and can these rests have any influence on the flavour of the cocoa, especially if made into chocolate?

In our fumigating experiments we used a dose of methyl bromide of 2 lbs per 1000 cubic feet (34 mg/l). The beans were taken from an original bag of

plantation cocoa from Trinidad. The samples were packed in small bags of cotton or linen and stored in the fumigating chest on a tray for a period of 24 hours at room temperature.

After the fumigation the amount of bromine retained by the beans proved to be 20-39 p.p.m. with an average of 29 p.p.m. In the shell (16,8%) 119 p.p.m. had been absorbed against 13 p.p.m. in the cotyledons (83,2%). So the shell retains approximately twice as much methyl bromide as the cotyledon, which is an advantage as only the cotyledons are used in the manufacture of cocoa and chocolate. In chocolate manufactured from the fumigated beans (with only sugar and cocoa butter added, no milk powder or other sweets) there appeared to be retained 4 p.p.m. bromine.

Three manufacturers of chocolate were provided with samples of fumigated and untreated beans for the preparation of chocolate. The organoleptic tests showed no marked differences between both types of chocolate, at one time there was a slight difference in favour of the fumigated beans, at an other time it was just the reverse.

While our experiments were in progress we received from the Pest Infestation Laboratory, Slough, Bucks, samples of fumigated and non-fumigated beans, originating from a test in a fumigation chamber owned by one of the large cocoa manufacturers in England, and controlled by them. The dose of methyl bromide used was 1 lb per 1000 cub. ft. They wrote: „Chemical tests showed very small bromide residues and organoleptic tests showed no taint or loss of flavour in cocoa, chocolate, or cocoa butter manufactured from the fumigated beans.”

A Dutch manufacturer made chocolate from both samples; neither of us could find any marked difference in taste. This result agrees with ours.