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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 37 (1946)

Heft: 3-4

Artikel: Studien über das Verhalten der Säuren beim Konzentrieren von Traubensäften

Autor: Hadorn, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983480

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

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

Studien über das Verhalten der Säuren beim Konzentrieren von Traubensäften

Von *H. Hadorn*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Torricelli[1]) hat bei der Untersuchung einer Anzahl Traubensaftkonzentrate die interessante Beobachtung gemacht, dass der Weinsäuregehalt fast durchwegs, auch bei den nicht entsäuerten Produkten, sehr niedrig ist, während die freie titrierbare Säure im Vergleich mit frischem Traubensaft normale Werte zeigt. Er hat ferner darauf hingewiesen, dass beim Eindampfen von Traubensaft die als Weinstein fällbare Weinsäure vermindert wird, die gesamte titrierbare Säure aber nahezu konstant bleibt. Diese Befunde schienen darauf hinzudeuten, dass beim Konzentrieren ein Teil der Weinsäure in eine andere, nicht fällbare Säure von gleicher Basizität umgewandelt wird. *Torricelli* vermutete, dass beim Erhitzen des Saftes die Weinsäure teilweise in Mesoweinsäure umgelagert werde. Dieses inaktive, nicht spaltbare Isomere würde sich der üblichen Weinsäurebestimmung entziehen, da das saure Kaliumsalz im Gegensatz zu denjenigen der anderen Isomeren leicht löslich ist.

In der vorhergehenden Arbeit[2]) «über die Beurteilung der Entsäuerung der Obst- und Traubensaftkonzentrate» wurde gezeigt, dass der niedrige Weinsäuregehalt der meisten Traubensaftkonzentrate des Handels zum grössten Teil auf eine Abscheidung von Weinstein zurückzuführen ist. Damit ist aber der starke Rückgang an fällbarer Weinsäure ohne nennenswerten Verlust der titrierbaren Säure beim Konzentrieren von Traubensaft im Laboratoriumsversuch nicht erklärt.

Die Bildung von Mesoweinsäure beim Eindampfen des Traubensaftes wäre theoretisch möglich, da beim anhaltenden Kochen von d-Weinsäure mit Wasser Mesoweinsäure erhalten wird.

Dessaignes[3]) hat bei 100 stündigem Kochen einer gesättigten Weinsäurelösung Traubensäure und Mesoweinsäure in gleichen Mengen kristallisiert erhalten. Leichter erhält man die Mesoweinsäure nach *Jungfleisch*[4]) durch 2tägiges Erhitzen von 30 g d-Weinsäure mit 4 cm^3 Wasser auf 165^0. Die Umlagerung der Weinsäure in Mesoweinsäure erfolgt in saurem Medium im allgemeinen nur langsam. Viel rascher und in guter Ausbeute erhält man die Mesoweinsäure nach *Winter*[5]) durch 3 stündiges Kochen einer Mischung von Weinsäure, Kalilauge und Wasser.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, zu untersuchen, ob beim Eindampfen von Traubensaft tatsächlich Mesoweinsäure gebildet wird und ob sich diese in den Traubensaftkonzentraten des Handels nachweisen lasse. Wenn der Nachweis gelingen würde, wäre eine sichere Methode gefunden, um einen Konzentratzusatz in alkoholfreien Traubensäften und anderen Nahrungs- und Genussmitteln festzustellen.

I. Untersuchungen über den Nachweis von Mesoweinsäure

Wie bereits erwähnt wurde, unterscheidet sich Mesoweinsäure durch die gute Löslichkeit ihres sauren Kaliumsalzes von den übrigen Isomeren der Weinsäure. Eine analytische Trennung der Traubensäure (d, l) der d- und der l-Weinsäure von der Mesoweinsäure ist möglich, indem die 3 ersten Säuren als saure Kaliumsalze gefällt werden. Das Filtrat enthält die Mesoweinsäure neben den andern Säuren des Traubensaftes, der Äpfelsäure und event. Zitronensäure. Die Mesoweinsäure lässt sich in essigsaurer Lösung quantitativ als Zinksalz von der Formel $ZnC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ abscheiden, während die leichter löslichen Zinksalze der Äpfel-, Milch-, Zitronen- und Bernsteinsäure unter den gleichen Bedingungen nicht gefällt werden.

Darstellung der Mesoweinsäure

Zunächst stellte ich mir nach der Vorschrift von *Winter*[5]) reine Mesoweinsäure dar.

50 g Weinsäure, gelöst in 200 cm³ Wasser, wurden mit 133 g KOH versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 22,5 g Eisessig versetzt und während 20 Stunden zur Kristallisation hingestellt. Der Weinstein wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat mit 6,8 cm³ Eisessig und Bleiacetat im Überschuss versetzt. Der zuerst sehr voluminös ausfallende Bleiniederschlag wurde beim Erwärmen auf dem Wasserbad bald kristallin. Er wurde abfiltriert, ausgewaschen und die Bleisalze durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Bleisulfidniederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft.

Die Ausbeute betrug 4,6 g lufttrockene, reine Mesoweinsäure oder 9 % des Ausgangsmaterials. Nach *Winter* soll sie über 25 % betragen.

Das Präparat wurde zu allen weiteren Versuchen lufttrocken verwendet, da es beim Trocknen im Trockenschrank schmilzt und sich in Traubensäure umlagert.

Die Titration einer Probe des lufttrockenen Präparats mit karbonatfreier Lauge und Phenolphthalein als Indikator ergab:

96,47 % Mesoweinsäure-Hydrat
oder 86,13 % wasserfreie Mesoweinsäure.

Bestimmung der Mesoweinsäure als Zinksalz

Um die günstigsten Bedingungen zu finden, unter denen die Mesoweinsäure quantitativ als Zinksalz ausgefällt wird, wurde eine Reihe von Kontrollversuchen ausgeführt (Tabelle 1).

Genau abgewogene Mengen von Mesoweinsäure wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge neutralisiert. Diese Lösung wurde direkt oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Zinkacetat im Überschuss versetzt, kurz aufgekocht und hierauf durch Reiben mit einem Glasstab die Kristallisation eingeleitet. Bei einigen Versuchen wurde ferner noch Alkohol zugesetzt, da ich beobachtet hatte, dass dieser Zusatz die Kristallisation beschleunigt. Nach mindestens 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Niederschlag durch einen Glassintertiegel G 4 abfiltriert. Der Niederschlag wurde

mit dem ins Fällungsgefäss zurückgebrachten Filtrat quantitativ auf das Filter gespült zuletzt mit 40%igem Alkohol ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

1 g $ZnC_4H_4O_6 . 2H_2O$ entspricht 0,6015 g wasserfreier Mesoweinsäure.

Tabelle 1

Fällung der Mesoweinsäure unter wechselnden Bedingungen

Nr.	Versuchsbedingungen	10%ige Essigsäure	Alkohol	Gesamtflüssigkeit	vorhandene Mesoweinsäure	Mesoweinsäure gefunden	
		cm³	cm³	cm³	mg	mg	in %
1	neutrale Lösung	0	0	15	68,1	59,4	87,0
2	essigsaure Lösung	1	0	15	68,1	66,5	97,4
3	essigsaure Lösung	1	0	23	6,81	5,89	86,6
4	wie Nr. 2 +170 mg Äpfelsäure	1	0	15	68,1	68,0	99,8
5	neutrale Lösung + Alkohol	0	10	25	73,7	72,5	98,4
6	essigsaure Lösung + Alkohol	1	10	35	68,1	69,3	101,9
7	essigsaure Lösung + Alkohol	1	10	20	73,7	72,6	98,5
8	essigsaure Lösung + Alkohol	1	10	33	6,81	7,03	103,4
9	wie Nr. 8 + 28 mg Äpfelsäure	1	10	33	6,81	6,65	96,3

Aus neutraler Lösung fällt das Zinksalz flockig und voluminös aus. Die Fällung ist, besonders bei nur kleinen Mengen Mesoweinsäure, nicht quantitativ. In essigsaurer Lösung entstehen dagegen schön kristalline Niederschläge. Ein Zusatz von Alkohol beschleunigt die Kristallisation und macht die Fällung auch bei geringen Gehalten quantitativ. Die Gegenwart von Äpfelsäure stört die Bestimmung nicht.

Löslichkeit des Zinkmesotartrats

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Zinkmesotartrats in Wasser wurden 0,2 g des reinen Zinksalzes mit 500 cm³ Wasser bei konstanter Temperatur während 24 Stunden geschüttelt. Die gesättigte Lösung wurde filtriert und 200 cm³ des Filtrats in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft, bei 110° getrocknet und gewogen.

100 cm³ Wasser lösen bei 12° = 3,1 mg
bei 37° = 4,3 mg

Die Löslichkeit ist relativ gering. Bei der Bestimmung der Mesoweinsäure wird in alkoholischer Lösung gearbeitet, wodurch die Löslichkeit des Zinksalzes noch beträchtlich vermindert wird. Die Verluste an Mesoweinsäure infolge Löslichkeit sind daher verschwindend klein.

Bestimmung der Mesoweinsäure neben Weinsäure und Äpfelsäure

In einer Reihe von Kontrollversuchen wurden wechselnde Mengen Weinsäure, Mesoweinsäure und Äpfelsäure in 15 cm³ Wasser gelöst, mit Kalilauge neutralisiert und

zur Abscheidung der Weinsäure mit 1,5 g KCl, 0,5 cm³ Eisessig und 3 cm³ Alkohol versetzt. Durch Zusatz von verd. HCl wurde auf pH = 3—4 eingestellt. Nach 1—2tägigem Stehen wurde der Weinstein-Niederschlag abfiltriert, 4 mal mit je 5 cm³ 80%igem Alkohol gewaschen und die Weinsäure titrimetrisch bestimmt. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wurde mit 3 cm³ 5%iger Zinkacetatlösung versetzt und kurz aufgekocht. Durch Reiben mit einem Glasstab wurde die Kristallisation eingeleitet. Der Niederschlag wurde nach mehrtägigem Stehen abfiltriert, ausgewaschen und gewogen.

Die Äpfelsäure wurde nicht bestimmt. Durch Titration der Gesamtsäure liesse sie sich aus der Differenz berechnen.

Tabelle 2

Bestimmung von Weinsäure und Mesoweinsäure neben Äpfelsäure

Nr.	zugesetzte Säuren	vorhanden mg	gefunden mg	gefunden %
1	Mesoweinsäure allein	155,7	158,0	101,5
2	Weinsäure	51,3	51,1	99,6
	Mesoweinsäure	86,1	82,8	96,3
3	Weinsäure	206,5	211,0	102,0
	Mesoweinsäure	43,9	35,5	81,0
4	Weinsäure	52,9	56,0	106,0
	Mesoweinsäure	48,4	46,2	95,3
	Äpfelsäure	101,2	—	—
5	Weinsäure	200,5	207,0	103,4
	Mesoweinsäure	48,5	41,2	85,0
	Äpfelsäure	102,6	—	—
6	Weinsäure	401,8	404,0	100,6
	Mesoweinsäure	40,2	36,2	87,7
	Äpfelsäure	203,6	—	—

Aus den Versuchen der Tabelle 2 ergibt sich folgendes:

1. Reine Mesoweinsäure bleibt unter den Bedingungen der Weinsteinfällung quantitativ in Lösung.

2. Aus Mischungen von Weinsäure und Mesoweinsäure wird bei der Weinsteinfällung ein Teil der Mesoweinsäure mit der Weinsäure ausgefällt. Der Fehler wird um so grösser, je höher der Weinsäuregehalt und je niedriger der Mesoweinsäuregehalt ist. Beträgt die Menge der Weinsäure 5 bis 10 mal mehr als diejenige der Mesoweinsäure, so werden 10 bis 20 % zu wenig Mesoweinsäure gefunden. Dieser Fehler liesse sich möglicherweise dadurch kompensieren, dass

der Weinsteinniederschlag mit einer kleinen Menge Wasser ausgewaschen würde, wodurch das primäre Kaliumsalz der Mesoweinsäure und eventuell eine geringe Menge Weinstein in Lösung gingen. Von diesen Versuchen wurde abgesehen, weil es sich vorderhand nur darum handelte, einige Produkte auf das Vorhandensein von Mesoweinsäure zu prüfen.

3. Äpfelsäure verzögert die Kristallisation des Zinksalzes der Mesoweinsäure ein wenig, stört aber die Bestimmung nicht.

Prüfung einiger Produkte auf Mesoweinsäure

Die genaue Bestimmung kleiner Mengen Weinsäure und Mesoweinsäure in Konzentraten und alkoholfreien Traubensäften wird durch die hohen Zuckergehalte erschwert, da in diesen viskösen, sirupähnlichen Lösungen die Kristallisation des Weinsteins und des Zinksalzes der Mesoweinsäure stark verzögert wird oder ganz ausbleiben kann. Überdies ist die Bestimmung der Weinsäure nach dem LB. IV bei niedrigen Gehalten infolge der beträchtlichen Löslichkeit des Weinsteins in der grossen Flüssigkeitsmenge mit einem gewissen Fehler behaftet. Die Säuren wurden daher nach einer früher mitgeteilten Vorschrift [6]) zunächst als Bleisalze abgeschieden, diese abzentrifugiert, ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In der ziemlich reinen Lösung der freien Säuren wurden nach der oben beschriebenen Methode Weinsäure und Mesoweinsäure bestimmt.

Tabelle 3

Nr.	Produkt	freie titrierbare Säure	Weinsäure	Mesoweinsäure
1	algerisches Traubensaftkonzentrat rot	0,63 %	0,12 %	Spur
2	Traubensaftkonzentrat 38,4° Bé (Bischofszell)	2,18 %	0,24 %	0
3	aus Konzentrat hergestellter alkoholfreier Traubensaft Resano	6,50 g/l	3,62 g/l	0
4	alkoholfreier Traubensaft (Volg)	7,25 g/l	3,80 g/l	0
5	100 cm³ Saft Nr. 4 auf dem Wasserbad während 4 Stunden auf 1/4 des Volumens eingedickt und wieder verdünnt	7,16 g/l	3,38 g/l	0
6	500 cm³ Saft im Wasserbad eingedickt, während 10 Stunden erhitzt und wieder auf das ursprüngliche Volumen verdünnt	6,48 g/l	3,01 g/l	0

In verschiedenen in Tabelle 3 aufgeführten Produkten, die nach dieser Methode analysiert wurden, liess sich keine Spur Mesoweinsäure nachweisen, worauf die Methode wie folgt auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurde:

Zu 13 g eines algerischen Traubenkonzentrates mit einem Weinsäuregehalt von 0,12 % wurden bekannte Mengen von Weinsäure und Mesoweinsäure zugesetzt. Im übrigen wurde genau gleich verfahren wie bei der Untersuchung der Konzentrate.

Ich fand folgende Zahlen:

Weinsäure	zugesetzt	=	0,1183 g	
»	in 13 g Konzentrat	=	0,0156 g	
»	Summe	=	0,1339 g	
»	gefunden	=	0,1357 g	= 101,3 %
Mesoweinsäure	zugesetzt	=	0,0875 g	
»	gefunden	=	0,0760 g	= 86,8 %

Die Weinsäure wurde quantitativ gefunden, die Mesoweinsäure zum grössten Teil. Bei Anwesenheit selbst kleiner Mengen von Mesoweinsäure in einem Konzentrat müsste diese zum mindesten nachweisbar sein, was aber in keinem der untersuchten Produkte der Fall war, wie die Zahlen der Tabelle 3 zeigen.

Auch beim Eindampfen des Traubensaftes im Wasserbad und mehrstündigem Erhitzen der erhaltenen Konzentrate wird im Laboratoriumsversuch keine Spur Mesoweinsäure gebildet.

II. Reaktionen zwischen Weinsäure und Zucker beim Konzentrieren

Nachdem bewiesen war, dass die beim Konzentrieren von Traubensaft auftretenden Weinsäureverluste nicht durch die Bildung von Mesoweinsäure erklärt werden kann, wurden die Versuche von *Torricelli* wiederholt und etwas variiert.

Eindampfen von Traubensaft auf dem Wasserbad

In Bestätigung der Angaben *Torricellis* wurde gefunden, dass nach dem Eindampfen eines Traubensaftes auf dem Wasserbad nicht mehr die gesamte ursprünglich vorhandene Weinsäure als Weinstein fällbar ist. Die Verluste sind jedoch nach 2—3 stündigem Erhitzen nicht sehr hoch (5—10 %). Die Weinsteinabscheidung bei der Analyse dieser Konzentrate kann aber stark verzögert sein. In einem Fall war z.B. nach 24 Stunden noch nichts auskristallisiert. Erst nach ziemlich grossem Alkoholzusatz und längerem Reiben mit einem Glasstab setzte die Kristallisation allmählich ein. Bei sehr langem Erhitzen des konzentrierten Traubensafts auf dem Wasserbad ist der Verlust an fällbarer Weinsäure grösser. Gleichzeitig wird aber immer auch ein deutlicher Rückgang der freien titrierbaren Säure beobachtet, was aus dem unten angegebenen Beispiel hervorgeht.

500 cm³ alkoholfreier Traubensaft (VOLG kalt sterilisiert) wurden in einem weiten Becherglas in ein Wasserbad gestellt und während 10 Stunden erhitzt. Die Masse stellte zum Schluss ein dickes Harz dar und war dunkelbraun gefärbt. Es trat Karamelgeruch auf, und eine geringe Zersetzung unter CO_2-Entwicklung wurde beobachtet. Die Masse wurde mit ca. 100 cm³ Wasser verdünnt, die freie Säure wurde mit 0,5n-KOH titriert und die austitrierte Lösung im Messkolben auf 250 cm³ verdünnt. Zur Bestimmung der fällbaren Weinsäure und der Mesoweinsäure wurden je 50 cm³, entsprechend 100 cm³ Ausgangssaft verwendet. Es wurden folgende Werte, berechnet auf die Konzentration des ursprünglichen Saftes, gefunden:

	ursprünglicher Saft g/l	nach 10 stünd. Erhitzen auf dem Wasserbad g/l	Verlust
freie titrierbare Säure	7,05 g/l	6,48 g/l	8,1 %
fällbare Weinsäure	3,68 g/l	3,01 g/l	18,2 %

Die als Weinstein fällbare Weinsäure hat um 18,2 %, die freie titrierbare Säure um 8,1 % abgenommen. Mesoweinsäure war nicht nachweisbar.

Erhitzen von wässeriger Weinsäurelösung

Das Verhalten einer reinen Weinsäurelösung beim Erhitzen und Konzentrieren wurde ebenfalls untersucht.

0,5250 g Weinsäure wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und auf dem Wasserbad während 5½ Stunden erhitzt. Wenn die Flüssigkeit nahezu eingedampft war, wurden jeweils einige cm³ Wasser zugesetzt. Nach 5½ Stunden wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und analysiert.

	ursprüngliche, nicht erhitzte Lösung	5½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt
titrierbare Säure	0,523	0,521
als Weinstein fällbar	0,517	0,522

Die Weinsäure ist durch 5½stündiges Erhitzen ihrer wässerigen Lösung nicht verändert worden.

Beim Eindampfen des Traubensafts spielen sich offenbar Reaktionen zwischen der Weinsäure und andern Saftbestandteilen ab. Am naheliegendsten ist eine Reaktion mit dem Zucker, dem Hauptbestandteil des Traubensafts. Ich stellte nun einige Modellversuche mit Weinsäure und Zuckerlösung an.

Eindampfen von Invertzuckerlösung mit Weinsäure

10—20 g Rohrzucker und eine genau bekannte Menge Weinsäure wurden in einem Becherglas in Wasser gelöst. Das Becherglas wurde unbedeckt in ein siedendes Wasserbad gestellt und während mehreren Stunden erhitzt. Dabei wurde die Saccharose invertiert und die Lösung allmählich konzentriert. Es bildete sich eine dunkelbraune, harzige Masse, die in Wasser gelöst und im Messkolben auf 50 oder 100 cm³ verdünnt wurde. In aliquoten Teilen wurde die freie titrierbare und die als Weinstein fällbare Weinsäure bestimmt. In der Tabelle 4 sind die Werte mit denen der ursprünglichen, nicht erhitzten Zucker-Weinsäurelösung verglichen.

Tabelle 4

Modellversuche: Eindampfen von Invertzucker-Weinsäurelösungen

Nr.	Versuchsbedingungen	Molverhältnis Weinsäure : Hexose	Erhitzungszeit Std.	Analyse	ursprüngliche Lösung	nach dem Erhitzen	Säurerückgang in %
1	10 g Saccharose 0,445 g Weinsäure 150 cm³ Wasser	1 : 19,6	7½	titrierbare Säure als Weinstein fällbar	0,443 0,457	0,414 0,336	6,6 25,6
2	10 g Saccharose 2,752 g Weinsäure 50 cm³ Wasser	1 : 3,2	4	titrierbare Säure als Weinstein fällbar	2,735 2,750	2,500 2,225	8,6 19,1
3	20 g Saccharose 2,752 g Weinsäure 50 cm³ Wasser	1 : 6,4	7½	titrierbare Säure als Weinstein fällbar	2,735 2,750	2,338 1,535	14,5 44,2

Beim Eindampfen einer mit Weinsäure versetzten Invertzuckerlösung und längerem Erhitzen des entstandenen dicken Sirups wird die als Weinstein fällbare Weinsäure stark vermindert. Ein Teil ist wahrscheinlich in irgend einer Form gebunden worden. Gleichzeitig wird ein deutlicher, jedoch geringerer Rückgang der titrierbaren Säure beobachtet. Die Abnahme der titrierbaren Säure und der fällbaren Weinsäure stehen in keinem konstanten Verhältnis zueinander.

Im Filtrat der Weinsteinfällung lässt sich durch Kochen mit starker Salzsäure ein Teil der «gebundenen» Weinsäure wiederum abspalten und als Weinstein fällen.

Der Einfluss kristallisationshemmender Verbindungen

Beim Konzentrieren von sauren Zuckerlösungen bilden sich infolge von Kondensationsreaktionen (Karamelisierung) hochmolekulare, harzartige Verbindungen, die eine Kristallisation des Weinsteins verzögern oder möglicherweise ganz verhindern könnten. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei der Weinsäurebestimmung in frischen Traubensäften die Weinsteinabscheidung viel rascher einsetzt als bei den durch Verdünnen von Konzentrat hergestellten Säften gleicher Zusammensetzung, bei denen der Beginn der Kristallisation gelegentlich um mehrere Stunden verzögert wird. Es sollte nun untersucht werden, ob die Weinsäureverluste beim Konzentrieren der Traubensäfte möglicherweise auf eine unvollständige Kristallisation des Weinsteins zurückzuführen seien.

a) Saure karamelisierte Zuckerlösung. 10 g Saccharose und 0,5 g Zitronensäure wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, wobei der Zucker karamelisiert und die Lösung intensiv gelb gefärbt wurde. Der dicke Sirup wurde

mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt, und nach dem Zusatz von 55,0 mg Weinsäure die Weinsteinfällung wie üblich durchgeführt. Nach 2tägigem Stehen wurde filtriert. Die Titration des Weinsteins ergab 54,4 mg Weinsäure, die Fällung der Weinsäure war somit quantitativ.

b) Oxymethylfurfurollösung. 10 g Saccharose, gelöst in 50 cm³ Wasser, wurden mit 20 cm³ 5n-HCl versetzt und 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich nach *Fiehe*[7]) zur Hauptsache Oxymethylfurfurol bildet. Die Lösung wurde auf 100 cm³ verdünnt, mit 55,0 mg Weinsäure versetzt, mit Kalilauge neutralisiert und die Weinsäure vorschriftsgemäss als Weinstein gefällt. Es wurden 53,7 mg gefunden. Die Fällung war also auch in diesem Versuch nahezu quantitativ.

Die beim Eindampfen von Traubensaft oder Weinsäure-Zuckerlösungen beobachteten Weinsäureverluste sind demnach nicht auf die Bildung kristallisationshemmender, harzartiger Stoffe zurückzuführen.

Über die Bindungsart der nicht fällbaren Weinsäure

Nach den beschriebenen Versuchen erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass die Weinsäure beim Eindampfen des Saftes eine Reaktion mit dem Zucker eingeht. Möglich sind prinzipiell nur 2 Reaktionen:

1. die Veresterung einer Karboxylgruppe der Weinsäure mit einer Hydroxylgruppe des Zuckers, wobei ein saurer Ester entsteht.
2. die Reaktion der Aldehydgruppe der Glucose mit einer Hydroxylgruppe der Weinsäure, unter Bildung eines Acetals (= Weinsäureglucosid).

Die Bildung eines Glucosids in verdünnter wässeriger Lösung durch blosses Eindampfen und Erhitzen erscheint zwar recht unwahrscheinlich, da eine Glucosidbildung zwischen Glucose und Oxysäuren nach *E. Fischer*[8]) nur in hoch konzentrierten Lösungen bei Gegenwart von Salzsäure erfolgt.

Die Frage, ob in unseren Konzentraten eine Ester- oder eine Glucosidbindung vorliegt, kann auf Grund von Hydrolyseversuchen beantwortet werden:

1. Ester werden durch Kochen mit Mineralsäure oder Alkali vollständig verseift.
2. Glucoside werden bekanntlich durch Säure gespalten, während sie gegen Alkali sehr beständig sind.

Reaktion zwischen Weinsäure und Glucose

Bei den in Tabelle 4 aufgeführten Versuchen, wo Invertzuckersirup mit Weinsäure erhitzt wurde, waren die Verhältnisse wenig übersichtlich, weil sich die Fructose in saurem Milieu zersetzt, unter Bildung uneinheitlicher, zum Teil saurer Reaktionsprodukte. Aus diesem Grund wurde ein analoger Versuch mit reiner Glucose angesetzt.

3,0328 g Weinsäure und 20 g Glucose wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und im offenen Becherglas während 7 Stunden in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Sirup wurde mit Wasser verdünnt und im Messkolben auf 100 cm³ aufgefüllt. Je 10 cm³ dieser Lösung wurden zu den in Tabelle 5 aufgeführten Versuchen verwendet.

Tabelle 5

	gefunden g	gefunden %	Verlust in %
ursprünglich vorhandene Weinsäure (in 10 cm³)	0,303	100	—
Nach dem Eindampfen:			
1. freie titrierbare Säure	0,233	77,0	33,0
2. als Weinstein fällbar	0,116	38,3	61,7
3. Lösung verdünnt, 1 Std. erhitzt, dann Weinsteinfällung	0,136	40,8	59,2
4. 1 Std. mit 1 cm³ konz. HCl und 50 cm³ Wasser erhitzt, dann Weinsteinfällung	0,266	87,9	12,1
5. mit verd. KOH schwach alkalisch gemacht und 1 Std. erhitzt, dann Weinsteinfällung	0,270	89,3	10,7
6. mit KOH alkalisch gemacht und 2 Std. erhitzt, dann Weinsteinfällung	0,281	92,9	7,1
7. erst 2 Std. mit KOH, dann 1 Std. mit starker HCl erhitzt, anschliessend Weinsteinfällung	0,280	92,5	7,5

Beim Erhitzen der Weinsäure-Glucoselösung sind 61,7 % der Weinsäure gebunden worden. Die gebundene Weinsäure ist durch saure und alkalische Hydrolyse zum grössten Teil wieder abspaltbar, wodurch die Möglichkeit einer glucosidischen Bindung ausgeschlossen und die Esterbindung bestätigt wird. Etwa 7 % der Weinsäure sind auch nach stark saurer und alkalischer Hydrolyse nicht mehr erfassbar. Wahrscheinlich sind diese Verluste auf thermische Zersetzung oder andere Nebenreaktionen der Weinsäure beim Erhitzen zurückzuführen.

In unserem Beispiel beträgt die Abnahme der titrierbaren Säure nach dem Erhitzen 33 % der ursprünglichen Weinsäuremenge. Der Rückgang an fällbarer Weinsäure beträgt aber 61,7 %, also nahezu die doppelte Menge. Die Zahlen deuten darauf hin, dass beim Eindampfen und Erhitzen zum grössten Teil ein saurer Ester gebildet wurde. Jede veresterte Molekel, die also nicht mehr als Weinstein fällbar ist, besitzt noch eine titrierbare Karboxylgruppe. Einem Rückgang von 61,7 % fällbarer Weinsäure würde im Falle, dass ausschliesslich der saure Ester gebildet wird, ein Rückgang an titrierbarer Säure von 30,85 % entsprechen. Werden aber in einem Teil der umgesetzten Weinsäuremolekeln beide Karboxylgruppen verestert, so wird dadurch ein stärkerer Rückgang an titrierbarer Säure bedingt.

Es sei noch erwähnt, dass der mit Weinsäure erhitzte Zuckersirup bei der Titration der freien Säure mit Lauge keinen sehr deutlichen Umschlag und keine bleibende alkalische Reaktion gibt. Wird mit Phenolphthalein auf schwach Rosa titriert, so verschwindet die Färbung schon nach kurzer Zeit wieder. Ein weiterer Laugenzusatz wird nach einigen Minuten wiederum verbraucht. Rascher erfolgt dieser Vorgang, der zweifellos auf einer Verseifung des Esters beruht, in der Wärme.

Titriert man in der Wärme immer weiter bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, wird zwar bedeutend mehr Lauge verbraucht (12 % zuviel), als der gesamten Weinsäure entsprechen würde, weil die Glucose durch starkes Alkali zerstört wird. 2 g Glucose, in gleicher Weise titriert, verbrauchten in 1 Stunde 1,90 cm³ 0,5n-Lauge. Die Werte sind aber schlecht reproduzierbar.

Ein Nachweis von Estern in Konzentraten und erhitzten Weinsäure-Zuckerlösungen durch alkalische Verseifung und Bestimmung des Laugenverbrauchs analog der Verseifungszahl der Fette ist wegen der Unbeständigkeit des Zuckers gegen Alkali nicht möglich.

Weinsäure und Glucose in neutralem Milieu

Das Verhalten einer neutralisierten Lösung von Weinsäure und Glucose beim Erhitzen wurde ebenfalls untersucht.

1,469 g Weinsäure und 10 g Glucose wurden in ca. 50 cm³ Wasser gelöst und mit Natronlauge genau neutralisiert. Die Lösung wurde hierauf im offenen Becherglas während 8 Stunden in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der dicke Sirup wurde am nächsten Tag mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt und je 10 cm³ dieser Lösung untersucht, wobei folgende Werte gefunden wurden:

ursprünglich vorhandene Weinsäure	1,469 g	100 %
in der erhitzten neutralen Lösung als Weinstein fällbar	1,420 g	96,8 %
in der erhitzten Lösung nach 1stündiger Hydrolyse mit KOH als Weinstein fällbar	1,425 g	97,2 %

Nach dem Erhitzen von Weinsäure mit Glucose in neutraler Lösung ist die Weinsäure ohne nennenswerte Verluste als Weinstein fällbar. In neutraler Lösung findet demnach keine Reaktion zwischen Weinsäure und Glucose statt.

Versuche mit Sorbit und Weinsäure

Nach den bisherigen Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, dass beim Konzentrieren von Traubensaft oder weinsäurehaltiger Zuckerlösungen die Weinsäure mit dem Zucker unter Bildung eines sauren Esters reagiert. Um diese Theorie zu stützen, wurde Weinsäure mit Sorbit, einem Zuckeralkohol, erhitzt.

Sorbit enthält ausser den 6 alkoholischen Hydroxylen keine andern reaktionsfähigen Gruppen. Mit Weinsäure ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen ausser einer Veresterung überhaupt keine andere Reaktion denkbar.

0,6287 g Weinsäure und 5 g Sorbit wurden in wenig Wasser gelöst und im offenen Becherglas während 8 Stunden in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Sirup wurde auf 25 cm³ verdünnt und je 10 cm³ zur Untersuchung verwendet.

			Verlust
zugesetzte Weinsäure	0,6287 g	100 %	— %
freie titrierbare Säure	0,462 g	73,5 %	26,5 %
als Weinstein fällbar	0,2992 g	47,6 %	52,4 %
nach 1stündigem Kochen mit KOH als Weinstein fällbar	0,617 g	98,2 %	1,8 %

Wie bei den Versuchen mit Zuckerlösungen wird auch hier ein grosser Teil der Weinsäure gebunden. Der Rückgang an freier titrierbarer Säure beträgt wie beim Versuch mit Glucose fast genau die Hälfte vom Rückgang der als Weinstein fällbaren Weinsäure. Aus diesen Zahlen muss geschlossen werden, dass ein saurer Ester gebildet worden ist. Durch 1stündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge wird dieser vollständig verseift, und die abgespaltene Weinsäure ist quantitativ als Weinstein fällbar.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Glucose oder Sorbit, wo die Abnahme der titrierbaren Säure und die Abnahme der als Weinstein fällbaren Weinsäure im Verhältnis 1 : 2 gefunden werden, wird beim Eindampfen von Traubensaft oder von Invertzucker-Weinsäurelösung nie exakt dieses Verhältnis gefunden. Der Rückgang der titrierbaren Säure ist hier stets geringer als er sich aus dem Weinsäureverlust berechnen lässt. Diese Tatsache wird dadurch erklärt, dass Fructose beim Erhitzen mit Säure leicht zersetzt wird und schwach saure Zersetzungsprodukte liefert, die bei der Titration ebenfalls Lauge verbrauchen. Dies mag auch der Grund dafür sein, dass *Torricelli* (loc. cit.) wohl den Weinsäureverlust beim Konzentrieren des Traubensafts feststellte, aber keine Abnahme der titrierbaren Säure beobachtete.

Untersuchung einiger Handelsprodukte

Nachdem experimentell sichergestellt war, dass beim Eindampfen und lang andauernden Erhitzen von Traubensaft ein Teil der Weinsäure in Form ihres sauren Esters an den Zucker gebunden wird und sich so der Weinsäurefällung entzieht, wurden einige nicht entsäuerte Traubensaftkonzentrate des Handels untersucht. Ferner wurde ein Malaga untersucht, da bekanntlich die spanischen Süssweine unter Zusatz von eingekochtem Traubensaft, dem sogenannten Arrope hergestellt werden.

Ca. 30 g Konzentrat wurden abgewogen und im Messkolben mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. 50 cm³ dieser Lösung wurden zur Bestimmung der direkt fällbaren Weinsäure mit 9 g Kaliumchlorid, etwas Kaliumacetatlösung, 0,5 cm³ Eisessig und 15 cm³ Alkohol versetzt und stehen gelassen. Nach mindestens 20stündigem Stehen in der Kälte wurde der ausgeschiedene Weinstein abfiltriert, ausgewaschen und titrimetrisch bestimmt. In der andern Hälfte der Lösung wurde die freie Säure titriert. Die austitrierte alkalische Lösung wurde nun zur Verseifung des Esters während 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Damit die Lösung dauernd alkalisch blieb, wurden alle 10 Minuten 2—3 Tropfen 30%ige Kalilauge zugesetzt. Die Fällung des Weinsteins erfolgte wie oben durch Zusatz von 9 g Kaliumchlorid, 0,5 cm³ Eisessig und 15 cm³ Alkohol. Mit verdünnter Salzsäure wurde die Lösung auf ein pH = 3—4 gebracht.

Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Muster	titrierbare Säure	direkt fällbare Weinsäure	nach Hydrolyse fällbare Weinsäure	veresterte Weinsäure (Differenz)
1. Provins-Sion 37/38° Bé	1,45 %	0,11 %	0,20 %	0,09 %
2. Schenk S.A. 41/42° Bé	1,71 %	0,375 %	0,45 %	0,075 %
3. Obstverwertungsgenossenschaft Bischofszell 38,4° Bé	2,18 %	0,12 %	0,19 %	0,07 %
4. Provins-Sion 42° Bé	2,07 %	1,49 %	1,53 %	0,04 %
5. Selbst hergestelltes Konzentrat (10 Std. erhitzt) nach dem Verdünnen auf das ursprüngl. Vol.	6,48 g/l	3,01 g/l	3,74 g/l	0,73 g/l
6. Malaga	—	0,87 g/l	0,90 g/l	0,03 g/l

Durch das Erwärmen mit Kalilauge wird in allen untersuchten Produkten die als Weinstein fällbare Weinsäure etwas vermehrt, woraus wir schliessen dürfen, dass diese Konzentrate geringe Mengen Weinsäureester enthalten.

Der Gehalt an veresterter Weinsäure ist bei den Handelsprodukten sehr viel niedriger als bei den selbst hergestellten Konzentraten aus Traubensaft oder Weinsäure-Zuckerlösungen. Dies hängt zweifellos mit der Fabrikation zusammen. Grössere Mengen Ester werden erst bei mehrstündigem Erhitzen der konzentrierten Lösung gebildet. In der Technik wird in leistungsfähigen Vakuumverdampfern gearbeitet, die den Saft rasch konzentrieren. Von einem mehrstündigen Erhitzen des Konzentrats, wie in unseren Laboratoriumsversuchen, ist natürlich keine Rede.

Zum Nachweis von Konzentraten in Nahrungs- und Genussmitteln kann diese Methode nicht ausgewertet werden, weil die Unterschiede im Gehalt an fällbarer Weinsäure vor und nach der Hydrolyse zu gering sind.

Zusammenfassung

1. Die von *Torricelli* gemachte Beobachtung, dass beim Eindampfen von Traubensaft die Menge der als Weinstein fällbaren Weinsäure abnimmt, wurde bestätigt.

2. *Torricelli* vermutete, dass beim Konzentrieren des Saftes die Weinsäure teilweise in Mesoweinsäure umgelagert wurde, deren saures Kaliumsalz leicht löslich ist, und dass sich diese Säure deshalb der gewöhnlichen Weinsäurebestimmung entziehe. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche die quantitative Bestimmung von Mesoweinsäure neben Wein- und Äpfelsäure in Traubensaftkonzentraten gestatten würde.

3. Mesoweinsäure liess sich weder in den untersuchten Traubensaftkonzentraten des Handels noch in verschiedenen selbst hergestellten Produkten nachweisen.

4. Beim Eindampfen von Traubensaft oder Zucker-Weinsäuremischungen und mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad nimmt die als Weinstein fällbare Weinsäure ab. Gleichzeitig wird auch die freie titrierbare Säure etwas vermindert. Mesoweinsäure wird nicht gebildet.

5. An Hand von Modellversuchen mit Glucose und Weinsäure einerseits, Sorbit und Weinsäure andererseits, konnte gezeigt werden, dass beim Konzentrieren ein Teil der Weinsäure mit Hydroxylgruppen des Zuckers verestert wird. Der entstandene saure Ester ist durch Mineralsäure oder durch Alkalilauge verseifbar, wodurch die Weinsäure wieder quantitativ als Weinstein fällbar wird.

6. In den Konzentraten des Handels sind nur Spuren von Weinsäure in Form von sauren Estern an den Zucker gebunden. Die Bestimmung der Weinsäure vor und nach der Hydrolyse kann daher nicht zum Nachweis von Traubensaftkonzentraten in Nahrungs- und Genussmitteln herangezogen werden.

Résumé

1⁰ L'observation faite par *Torricelli*, qu'au cours de la concentration de jus de raisins la quantité d'acide tartrique précipitable comme tartre diminue, fut confirmée.

2⁰ *Torricelli* supposait, que lors de la concentration du jus l'acide tartrique était transposé en partie en acide mésotartrique, dont le sel acide de potassium est très soluble, et que c'était pour cette raison que cet acide ne pouvait être déterminé par la méthode habituelle de dosage de l'acide tartrique. Une méthode permettant le dosage quantitatif de l'acide mésotartrique à côté des acides tartrique et malique dans les concentrés de jus de raisins a été mise au point.

3⁰ La présence d'acide mésotartrique ne put être constatée ni dans les concentrés de jus raisins analysés ni dans certains produits artificiels.

4⁰ Lors de l'évaporation de jus de raisins ou de mélanges de sucre et d'acide tartrique et du chauffage pendant plusieurs heures au bain-marie, l'acide tartrique

précipitable comme tartre diminue. En même temps l'acide libre titrable diminue aussi quelque peu. Il n'y a pas formation d'acide mésotartrique.

5⁰ On a pu démontrer, sur la base d'expériences types faites d'une part avec du glucose et de l'acide tartrique et d'autre part avec de la sorbite et de l'acide tartrique, que lors de la concentration une partie de l'acide tartrique est estérifiée avec les groupes hydroxyles du sucre. L'ester acide formé est saponifiable par les acides minéraux ou par un alcali, après quoi l'acide tartrique est de nouveau précipitable quantitativement comme tartre.

6⁰ Dans les concentrés du commerce il n'y a qu'une trace d'acide tartrique combiné au sucre sous forme d'ester acide. De ce fait le dosage de l'acide tartrique avant et après hydrolyse ne peut être envisagé pour la recherche de concentrés de jus de raisins dans les denrées alimentaires.

Literatur

1) *A. Torricelli*, diese Mitt. **37,** 181 (1946).
2) *H. Hadorn*, diese Mitt. **37,** 204 (1946).
3) *Dessaignes*, Bulletin de la soc. chim. de Paris (1863) 356.
4) *Jungfleisch*, Bulletin de la soc. chim. de Paris **19,** 101.
5) *Chr. Winter*, Ztschr. f. physikal. Chemie **56,** 505 (1906).
6) *H. Hadorn*, diese Mitt. **37,** 213 (1946).
7) *J. Fiehe*, Z.U.L. **63,** 288 (1932).
8) *E. Fischer*, Ber. **27,** 2478 (1894).

Die Beurteilung der Entsäuerung von Obst- und Traubensaftkonzentraten

Von *H. Hadorn*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Der Lebensmittelchemiker kommt öfter in die Lage, Obst- und Traubensaftkonzentrate zu untersuchen und auf Grund ihrer Gehaltszahlen zu beurteilen, ob es sich um vollständig, teilweise oder nicht entsäuerte Produkte handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird festgestellt, welche Zahlen für die nicht entsäuerten und für die verschiedenartig entsäuerten Konzentrate charakteristisch sind.

I. Obstsaftkonzentrate

Bei den Obstsaftkonzentraten liegen die Verhältnisse ziemlich einfach. Zur Entsäuerung der Säfte wird meist Kalk, seltener Alkalilauge verwendet. Dabei fallen normalerweise keine schwer löslichen Salze aus. Auch beim anschliessenden Eindicken des Saftes bleiben alle Bestandteile in Lösung. Wie in einer frü-