

Ascorbinsäurebestimmungen in schweizerischen Lebensmitteln

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **32 (1941)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983667>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

OFFIZIELLES ORGAN DES SCHWEIZ. VEREINS ANALYTISCHER CHEMIKER

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

ORGANE OFFICIEL DE LA SOCIÉTÉ SUISSE DES CHIMISTES ANALYSTES

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 1.80
Suisse fr. 10.— par année. Prix des fascicules fr. 1.80

BAND XXXII

1941

HEFT 3/4

ASCORBINSÄUREBESTIMMUNGEN IN SCHWEIZERISCHEN LEBENSMITTELN

Von Dr. *Th. von Fellenberg*.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die Abteilung für Hygiene des Armeestabes hat es für angezeigt erachtet, Ascorbinsäurebestimmungen durch einen Hilfsdienstchemiker ausführen zu lassen. Das Eidg. Gesundheitsamt hat dazu gerne den notwendigen Platz zur Verfügung gestellt und den Schreibenden beauftragt, die Arbeiten des Hilfsdienstchemikers, Herrn P. Courant, zu leiten. Herr Priv. Doz. Dr. Zeller, Hauptmann bei der Abteilung für Sanität im Armeestab, war so freundlich, die Sache zuerst mit uns zu besprechen und uns auf manche Einzelheiten, auf welche es bei der Bestimmung besonders ankommt, aufmerksam zu machen.

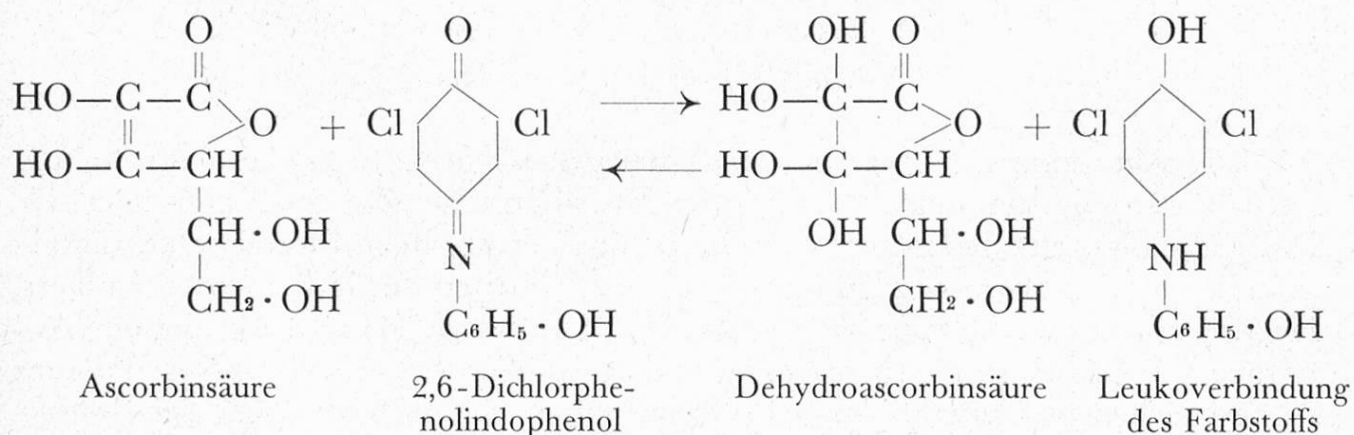
Während Herr Courant sich hauptsächlich mit der Untersuchung der ihm zu diesem Zweck zur Verfügung gestellten Konservennahrung und des gekochten Mannschaftsessens befasste, liess ich mir es angelegen sein, die Methodik nach verschiedenen Richtungen hin nachzuprüfen und eine Reihe frischer Nahrungsmittel zu untersuchen, wobei auch ein spezielles Augenmerk auf den Sitz der Ascorbinsäure in den verschiedenen Pflanzenteilen geworfen wurde.

Schweizerische Lebensmittel sind bisher in grösserem Zusammenhange wohl noch selten auf Ascorbinsäure untersucht worden. Es sei indessen auf die Arbeit von *J. Werder* und *J. Antener*¹⁾ hingewiesen, welche eine grössere Anzahl solcher Bestimmungen bringt.

Als Leitfaden diene uns hauptsächlich das 1940 in 2. Auflage erschienene Buch von *F. Gstirner*²⁾. Unter den mancherlei Methoden, die hier angeführt sind, entschieden wir uns für die Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nach *Tillmans*³⁾, und zwar im grossen ganzen in der Ausführung nach *A. Emmerie* und *M. van Eekelen*⁴⁾ nach der Fällung mit Mercuriacetat.

Im Prinzip besteht die Methode in Folgendem: Das zu untersuchende Material wird durch Verreiben mit Trichloressigsäure extrahiert und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Mit dem Centrifugat kann eine vorläufige Titration vorgenommen werden, die aber noch nicht massgebend ist. Ein Teil der Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisiert und darauf mit Mercuriacetat in nicht zu grossem Ueberschuss gefällt und nochmals centrifugiert. Die mehr oder weniger klare Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom ausgefallenen Quecksilbersulfid abfiltriert. Das Filtrat wird nochmals mit H₂S gesättigt und im Dunkeln bis zum nächsten Tag aufbewahrt. Dann wird der H₂S durch Einleiten von CO₂ während einer Stunde vertrieben und dessen Abwesenheit mit Bleiacetatpapier festgestellt. Nun wird die Lösung mit Trichloressigsäure bis zu einer Konzentration von etwa 2% angesäuert und mit 2,6-Dichlorphenolindophenol (= Dichlorchinonphenolimid) bis zur eben beginnenden Rosafärbung titriert.

Es spielen sich dabei folgende Vorgänge ab:



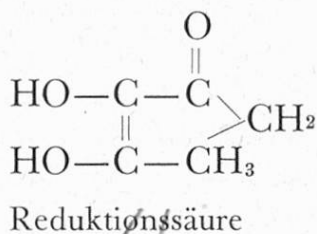
Die Ascorbinsäure wird durch den Farbstoff zu Dehydroascorbinsäure oxydiert, während dieser selbst zu der Leukoverbindung reduziert wird.

Bereits durch das Mercuriacetat wird die Ascorbinsäure quantitativ zu Dehydroascorbinsäure oxydiert. Durch die darauf folgende Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird diese wieder zu Ascorbinsäure reduziert. Auch allenfalls ursprünglich bereits vorhandene oder bei der Verarbeitung entstandene

Dehydroascorbinsäure wird durch dieses Verfahren bestimmt, was auch erforderlich ist, da diese Verbindung physiologisch gleich reagiert wie die Ascorbinsäure selbst.

Die Quecksilberfällung hat aber hauptsächlich den Zweck, fremde reduzierende, sowie färbende Stoffe zu entfernen, also eine farblose, klare, zur Titration gut geeignete Lösung zu schaffen. Unter den störenden reduzierenden Stoffen, die in Organen und in Pflanzen vorkommen können, werden genannt Zystein, Glutathion, Ergothionin, Thiosulfat, Gerbstoffe und Farbstoffe.

Nun gibt es aber auch reduzierende Stoffe, welche durch die Quecksilberfällung nicht entfernt werden, so das durch Alkalibehandlung von *Karrer, v. Euler* und *Hellström*⁵⁾ aus verschiedenen Zuckern erhaltene Redukton mit der wahrscheinlichen Formel $\text{HO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CHO}$ und die durch Erhitzen von Pektin und seinen Abbauprodukten Tetragalacturonsäure und Galacturonsäure mit Säuren durch *Reichstein* und *Oppenauer*⁶⁾ erhaltene Reduktinsäure, welche



der Ascorbinsäure chemisch sehr ähnlich ist und wie diese durch 2,6-Dichlorphenolindophenol sowie durch Mercurisalze oxydiert und durch H_2S wieder reduziert wird.

Diese Stoffe von der Ascorbinsäure zu trennen, ist bisher nicht gelungen. Bei Nahrungsmitteln, die durch Backen oder Einkochen zuckerhaltiger Stoffe erhalten werden, muss mit der Anwesenheit fremder reduzierender Stoffe gerechnet werden.

Statt mich von vorneherein der genauen Arbeitsweise von *Emmerie* und *van Eekelen* anzuschliessen, suchte ich zuvor einige Punkte abzuklären, die von verschiedenen Autoren nicht einheitlich wiedergegeben werden. Sodann wollte ich mir über die Grösse verschiedener Fehlerquellen, vor denen in der Literatur gewarnt wird, Rechenschaft geben. Was mich im weitern interessierte, war die Verteilung der Ascorbinsäure bei verschiedenen Pflanzen.

1. REDUKTION UND AUSTREIBEN DES SCHWEFELWASSERSTOFFS

Bei Reihenuntersuchungen wurde es schon bald als lästig befunden, dass die Reduktion mit H_2S so zeitraubend ist. Vorschriftsgemäss soll man das H_2S -filtrat nach der Ausfällung des Quecksilbersulfids bis zum nächsten Tag im Dunkeln stehen lassen. Dann wird der H_2S durch CO_2 ausgetrieben, was bei Verwendung von 20 cc oft nahezu eine Stunde erfordert. Man versuchte nun zuerst, diese letztere Operation abzukürzen, indem man das Gefäss mit der Flüssigkeit in ein

Wasserbad von ca. 70° einstellte. So dauert das Austreiben des H₂S nur wenige Minuten und gibt genau dieselben Werte wie das Austreiben in der Kälte.

Man ging nun noch einen Schritt weiter und führte auch die Reduktion in der Hitze aus. Nach 10 Minuten und nach 5 Minuten langem Einleiten bei ca. 70° war die Reduktion beendet; die Resultate waren genau dieselben wie bei der kalten Reduktion über Nacht, wie dies bei verschiedenen Materialien festgestellt wurde.

Folgende zwei Versuche mögen dies illustrieren:

5 g Kartoffelmehl wurden mit 200 mg 0/0 Ascorbinsäure versetzt, auf 200 cc aufgefüllt und 10 Minuten stehen gelassen. Darauf wurde auscentrifugiert, mit Quecksilberacetat gefällt, wieder centrifugiert und das Centrifugat rasch mit H₂S gefällt und in einem Teil davon sofort der überschüssige H₂S entfernt und titriert. Man fand 0 Ascorbinsäure. Ein weiterer Teil wurde 5 Minuten, ein anderer 10 Minuten lang heiss reduziert und ein Teil über Nacht in der Kälte. In allen 3 Fällen fand man 183 mg 0/0 Ascorbinsäure, also ca. 84 0/0 des Berechneten. Die Ascorbinsäure, insofern sie nicht durch das 10 Minuten lange Stehen in wässriger Lösung irreversibel oxydiert worden war, ist vollständig zu Dehydroascorbinsäure oxydiert worden. Bereits ein 5 Minuten langes Einleiten von H₂S in der Hitze führte zur quantitativen Reduktion.

Bei der Verarbeitung roher, letztjähriger Kartoffeln fand man nach sofortigem Vertreiben des H₂S 2,5, nach 5 Minuten langer heisser Reduktion 6,2 und nach kalter Reduktion über Nacht 6,1 mg 0/0 Ascorbinsäure.

2. STABILISIERUNG DER ASCORBINSÄURE

a) Wahl der zuzusetzenden Säure

Es gehen die Ansichten darüber auseinander, welche Säure und welche Säuremenge sich zur Extraktion des Analysenmaterials am besten eignet. Es werden meist entweder Essigsäure, Metaphosphorsäure oder Trichloressigsäure, in einzelnen Fällen auch etwa Schwefelsäure verwendet.

Die Metaphosphorsäure soll eine besonders gute stabilisierende Wirkung haben, eine bessere als Trichloressigsäure. Diese beiden Säuren üben auch eine starke fällende Wirkung auf Eiweisskörper aus, was bei der Reinigung der Lösungen von Bedeutung ist.

Es wird nun immer wieder darauf aufmerksam gemacht, dass Ascorbinsäure in stark sauren Lösungen bedeutend beständiger ist als in schwach sauren. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre nun eigentlich der überaus starken Trichloressigsäure oder allenfalls der Schwefelsäure der Vorzug zu geben. Jedenfalls ist bei der Wahl der Säure auch zu berücksichtigen, ob eine Methode gewählt wird, bei welcher gekocht werden soll oder nicht, da sich beim Kochen von zuckerhaltigen Stoffen mit Säuren reduzierende Stoffe vom Typus des Reduktions oder

der Reduktinsäure bilden sollen. Bei dem Kochverfahren, welches wir ja nicht anwenden, dürfte eine schwache Säure einer starken vorzuziehen sein.

Was ist nun unter «stabilisierend» zu verstehen? Kann billig verlangt werden, dass eine ascorbinsäurehaltige Lösung sich tagelang unverändert hält oder ist nicht das praktische Ziel einer genügenden Stabilisierung schon erreicht, wenn die Lösung sich während der Dauer der Analyse hält?

Die Haltbarkeit der Ascorbinsäure ist in den verschiedenen zerkleinerten Nahrungsmitteln sehr verschieden. Es kommt sehr darauf an, ob Oxydasen da sind und sich betätigen können. In den sauren Beeren oder im Rhabarbersaft hält sich die Ascorbinsäure stundenlang nahezu unverändert, während sie beispielsweise in Kartoffelsaft rasch zu Dehydroascorbinsäure oxydiert wird.

Eine Kartoffel wurde auf einer Glasraspel möglichst rasch verrieben und der Brei 2 Minuten nach Beginn des Verreibens in die halbe Menge 20%ige Trichloressigsäure eingegeben und diese auf 1% verdünnt. Direkt bestimmt fand man nur 3,0 mg Ascorbinsäure, nach der Quecksilberfällung und Reduktion mit H_2S hingegen 22,7 mg %. Die Differenz der beiden Titrationen entspricht der Menge Dehydroascorbinsäure, welche in den 2 Minuten während des Verreibens an der Luft gebildet worden war. Verreibt man eine Kartoffel direkt in 20%ige Trichloressigsäure hinein, was sich sehr gut machen lässt, wenn die verwendete Glasraspel ringsum eine Rinne zur Aufnahme von Flüssigkeit hat, und verdünnt nachher auf das 20-fache, so findet man vor und nach der Reduktion annähernd denselben Wert.

Wenn schon die Bildung von Dehydroascorbinsäure belanglos für die Untersuchung ist, so ist doch zu befürchten, dass bei Anhalten der oxydierenden Einflüsse irreversible Oxydationsprodukte entstehen, welche dann tatsächliche Verluste bedeuten.

Ueber die stabilisierende Wirkung der Essigsäure, Metaphosphorsäure und Trichloressigsäure wurde folgender orientierende Versuch gemacht: Auf 50 cc Rhabarbersaft setzte man je 1 cc Säure in der angegebenen Konzentration zu, bedeckte die Flüssigkeiten in Stöpselcylindern mit CO_2 und untersuchte sie nach 14 Stunden. Man fand

	mg %
50 cc Saft + 1 cc Wasser	20,2
50 cc Saft + 1 cc Eisessig	25,5
50 cc Saft + 1 cc 5%ige HPO_3	25,5
50 cc Saft + 1 cc 20%ige CCl_3COOH	25,2

Welche der drei Säuren verwendet wurde, ist belanglos. Sie haben die Oxydation alle in derselben Weise verhütet, obgleich sie in verschiedener Konzentration angewendet worden sind. Ohne Säurezusatz ist ein Verlust von 5 bis 5,3 mg % eingetreten. Es scheint innert weiten Grenzen nicht auf die Konzentration der Säure anzukommen.

Dass die im Rhabarbersaft enthaltene Säure für sich zur Stabilisierung nicht ganz ausreicht, zeigt ein anderer Versuch. Der frisch gepresste Saft enthielt 25,0 mg 0/0 Ascorbinsäure; nach Aufbewahren unter Kohlensäureverschluss war der Gehalt bis am nächsten Tag auf 22,0 gesunken, beim Aufbewahren im offenen Becherglas auf 17,5 mg 0/0. Bei diesen Versuchen wurde nur die direkte Titration ausgeführt, so dass es unentschieden bleibt, ob die Oxydation nur bis zur Dehydroascorbinsäure oder aber weiter gegangen ist. Jedenfalls sind diese Verluste viel geringer als bei frischen Kartoffeln, wo innert einigen Minuten der grösste Teil oxydiert ist.

Mit frischen Kartoffeln wurden nun vergleichende Versuche einerseits mit Metaphosphorsäure, andererseits mit einer Mischung von 2 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil Metaphosphorsäure gemacht, wobei drei verschiedene Säurekonzentrationen angewendet wurden. Auch hier wurde nur die direkte Titration ausgeführt: die Minderwerte rühren somit von einer Umwandlung in Dehydroascorbinsäure her.

Man raspelte je 10 g Kartoffel in 10 cc 5, 10 und 20%ige Säure hinein und brachte die Auszüge auf 100 cc. Die direkte Titration ohne Quecksilberfällung ergab Folgendes, wobei für jede der beiden Reihen eine Kartoffel verwendet worden war:

HPO ₃	mg 0/0 Asc.	HPO ₃ + CCl ₃ COOH	mg 0/0 Asc.
5 0/0	2,5	5 0/0	5,2
10 0/0	12,6	10 0/0	9,7
20 0/0	25,3	20 0/0	22,4

Die niedrigeren Säurekonzentrationen haben in beiden Fällen überraschend schlecht stabilisiert; die Hauptmenge ist in die hier nicht mitbestimmte Dehydroascorbinsäure übergegangen. Immerhin hat die Säuremischung, offenbar wegen der starken Trichloressigsäure, besser gewirkt als die Metaphosphorsäure allein. Eine bedeutend bessere Wirkung als beim Hineinbringen beispielsweise in die 5%ige Säure hat man, wie sich noch zeigen wird, wenn man die Kartoffel in 20%ige Säure einbringt und nachträglich verdünnt.

Weniger Oxydasen als die frischen Kartoffeln enthält Kartoffelpulver. Immerhin wirken sie sich auch hier noch stark aus, wie folgender Versuch zeigt:

2,5 g Kartoffelpulver wurden mit ausgekochtem Wasser angerieben und auf 100 cc verdünnt. Nach 15 Minuten wurde auscentrifugiert und sofort titriert. Dann nahm man die Quecksilberfällung mit anschliessender Reduktion vor und titrierte wieder. Man fand:

	mg Asc.
direkt titriert	9,1 mg 0/0
nach Fällung	13,8 mg 0/0

Die Differenz, 4,7 mg, entspricht der Dehydroascorbinsäure. Wie wir noch

sehen werden, beträgt der wahre Gehalt in diesen Trockenkartoffeln 18,0 mg %, so dass 4,2 mg irreversibel oxydiert worden, also verloren gegangen sind.

Die nächsten Versuche sollten zeigen, ob bei Vermehrung der Säuremenge, wobei naturgemäss auch die zur Fällung dieser Säure notwendige Mercuriacetatmenge vermehrt werden muss, gleichmässige Resultate erhalten werden. Die notwendige Mercuriacetatmenge wurde in jedem Fall ausprobiert und in kleinem Ueberschuss angewendet. Man fand:

Säurekonzentration %	cc 20%iges Hg-acetat auf je 10 cc	mg % Ascorbinsäure
1,5	2,5	14,6
3	5	14,2
6	10	7,0

Mit 1,5 und 3 % Trichloressigsäure erhält man noch annähernd denselben Wert, mit 6 % einen bedeutend niedrigeren, da wohl eine Adsorption an das Quecksilbertrichloracetat oder -sulfid oder aber eine irreversible Oxydation durch den grossen Ueberschuss an Mercuriionen stattgefunden hat. Allzugrosse Säuremengen sind somit nicht zu empfehlen.

Dasselbe Kartoffelpulver wurde nun mit 20%iger Trichloressigsäure verrieben und auf 3 % Säure verdünnt, die Konzentration, die *Emmerie* und *van Eekelen* angeben. Die direkte Titration ergab diesmal 18,8, die Titration nach der Quecksilberfällung 18,0 mg %. Diesen Wert müssen wir als den richtigen ansehen.

Um nochmals die Metaphosphorsäure mit der Trichloressigsäure zu vergleichen, wurde dasselbe Kartoffelpulver nun mit 20%iger HPO_3 verrieben, diesmal aber auf einen Gehalt von 2,5 % Säure verdünnt, eine Konzentration, die *Pech* in anderm Zusammenhang empfiehlt. Man fand direkt 18,0, nach der Fällung von je 10 cc Centrifugat mit 5 cc Mercuriacetat nur 13,2 mg %. Der Minderwert gegenüber der Trichloressigsäure ist ganz beträchtlich. Die letztere Säure ist meines Erachtens entschieden vorzuziehen.

Der nächste Versuch sollte zeigen, welche Säurekonzentration bei diesem Kartoffelpulver ausreichend ist, um die Oxydation zu vermeiden. 4 Proben von 2,5 g des Pulvers wurden mit der berechneten Menge 20%iger Trichloressigsäure angerieben und darauf derart verdünnt, dass 100 cc 1, 2,5, 5 und 10%iger Säure resultierte. Man bestimmte diesmal nur die direkte Reduktion, da wir ja bereits darüber unterrichtet sind, dass die grössern Säuremengen nach der Quecksilberfällung Verluste bedingen. Man fand:

% CCl_3COOH	mg % Asc.
1	17,6
2,5	17,4
5	17,4
10	17,4

Die Werte sind alle praktisch identisch; dass sie etwas niedriger sind als wir vorher gefunden hatten, hängt vielleicht damit zusammen, dass das Kartoffelpulver am Licht aufbewahrt worden war.

Es kommt somit innert weiten Grenzen nicht auf die Säurekonzentration an, eine 1%ige Säure genügt bereits. Wir werden später sehen, dass es sich nur in gewissen Fällen empfiehlt, auf 2% hinaufzugehen. Es ist aber erforderlich, das Material zuerst mit 20%iger Säure anzureiben und dann erst zu verdünnen; nur so wird die Oxydation in allen Fällen verhütet.

b) Grad der Stabilisierung in 1%iger Trichloressigsäure

Der Grad der Stabilisierung in 1%iger Trichloressigsäure geht aus folgenden Versuchen hervor: Man fand mg Ascorbinsäure bei

Gartenerdbeeren	sofort	51,5	nach 18 Std.	32,6
Himbeeren	sofort	28,2	nach 20 Std.	25,7
Rosenblütenblättern	sofort	88,0	nach 21 Std.	66,8

Die Verluste sind so gering, dass keine Gefahr vorhanden ist, dass bei der Analyse selbst, die ja nur kurze Zeit dauert, merkbare Verluste eintreten. Das Ziel einer genügenden Stabilisierung lässt sich somit durch 1%ige Trichloressigsäure gut erreichen, wenn man wie angegeben vorgeht.

c) Variation der Mercuriacetatmenge

Nach *Emmerie* und *van Eekelen* ist die Mercuriacetatmenge in jedem Fall in genügender, aber nicht in zu grosser Menge zu nehmen, da ein Ueberschuss den Niederschlag wieder löst.

Bei dem folgenden Versuch sollte die Wirkung steigender Mercuriacetaten bei ein und derselben Säurekonzentration an einer rohen Kartoffel untersucht werden. Da der Versuch noch in einem frühern Stadium ausgeführt wurde, nahm man noch die Mischung von 1 Teil HPO_3 + 2 Teilen CCl_3COOH in 2%iger Konzentration. Man fand:

cc auf je 10 cc Centr. Mercuriacetat	Ascorbins. mg %
0	38,3
3	33,5
4	35,2
5	30,8

Mit 3 cc Mercuriacetat hat man die zur Fällung genügende Menge. Mit 4 cc scheint sich ein Teil des Niederschlages wieder zu lösen, der Wert steigt an. Mit 5 cc sinkt der Wert wieder, weil sich offenbar die erwähnte Adsorption an den voluminösen Niederschlag geltend macht.

Solche Differenzen mit steigendem Mercuriacetatzusatz wurden aber nicht überall gefunden. Man untersuchte Blütenblätter von Rosen, wobei auf je 10 cc Centrifugat das einmal 0,2, das anderemal 0,5 cc Acetat zur Fällung benützt wurde und erhielt in beiden Fällen genau denselben Wert von 88 mg % Ascorbinsäure.

d) Zusatz von Ascorbinsäure zu Kartoffelmehl

Bei dem nächsten Versuch wurde das Kartoffelmehl unter Zusatz von Ascorbinsäure untersucht. 2,5 g wurden mit 5 cc 20%iger Trichloroessigsäure angerieben und auf 100 cc verdünnt und zentrifugiert. Zur Fällung von je 10 cc Centrifugat wurden 0,4 cc Mercuriacetat verwendet. Man fand:

zugesezte Ascorbinsäure	direkt titriert	nach der Fällung	berechnet	% des Berechneten
0	17,8	13,8	—	—
8 mg %	26,0	22,6	21,8	103,7
40 mg %	56,0	52,0	53,8	96,6

Die Werte stimmen bis auf etwa 4 %, was für eine genügende Stabilisierung durch die 1%ige Trichloroessigsäure während der Versuchsdauer spricht.

e) Versuche mit Bleifällung

Es hatte sich gezeigt, dass in gewissen Fällen bei gekochten Materialien die Mercuriacetatfällung zu Schwierigkeiten führt, indem nach dem Einleiten von H₂S braunes kolloidales HgS entsteht, welches nicht filtriert werden kann. Das trat z. B. bei Rhabarberkompott und auch bei gekochten Kartoffeln auf. Ersetzt man aber das Mercuriacetat durch dieselbe Menge Bleiacetat, so erhält man gut filtrierende Fällungen. Die Bleifällung wird von *Dewjatnin* und *Doroschenko*⁷⁾ empfohlen, und zwar nach Extraktion mit Essigsäure. Eine Reduktion nehmen diese Autoren nicht vor.

Eine Zeitlang arbeitete ich unter Bleifällung, wobei ich zur Sicherheit noch etwas Mercuriacetat zufügte, um eventuell vorhandene Stoffe zu fällen, die mit Blei nicht fällbar wären. Es zeigte sich dann, dass die Bleifällung vielfach niedrigere Werte gibt als die Quecksilberfällung, wie folgende zwei Beispiele zeigen:

1. Ein Kartoffelmehl wurde mit der 40-fachen Menge 1%iger Trichloroessigsäure 10 Minuten stehen gelassen und zentrifugiert. Je 25 cc der Lösung wurden mit folgenden Mengen Fällungsmittel versetzt und wie gewohnt weiter verarbeitet:

	mg % Asc.
Ohne Fällung	17,8
25 cc + 1 cc 20 % Mercuriacetat	14,2
25 cc + 1,25 cc 20 % Bleiacetat	13,1
25 cc + 1,25 cc 20 % Bleiacetat + 0,3 cc Mercuriacetat	11,9

2. Milch wurde mit derselben Menge 5%iger Trichloressigsäure versetzt und auf das 5-fache verdünnt und auscentrifugiert. Zur Fällung wurden auf je 40 cc 2 cc Mercuri- oder Bleiacetat verwendet. Man fand:

	mg % Asc.
Rohe Milch, direkt	2,10
Rohe Milch, nach Quecksilberfällung	1,65
Rohe Milch, nach Bleifällung	0,85
Gekochte Milch, direkt	1,85
Gekochte Milch, nach Quecksilberfällung	1,30
Gekochte Milch, nach Bleifällung	0,85

Bei den Kartoffeln und bei der rohen und gekochten Milch gibt die Bleifällung niedrigere Werte als die Quecksilberfällung. Es gibt aber auch Materialien, bei welchen keine Unterschiede auftreten. So erhielt man bei Rosenblättern bei Verwendung von 0,2 und 0,5 cc 20%igem Bleiacetat auf 10 cc Centrifugat beidemale 88 mg Ascorbinsäure, denselben Wert, den ich auch mit den gleichen Mengen Mercuriacetat erhalten hatte.

Bei Himbeeren ergab die Mercuriacetatfällung 40,0, die Bleiacetatfällung 39,6 mg %. Andere Himbeeren gaben mit beiden Metallsalzen 28,2 mg %.

Da es sich nun aber zeigte, dass die Mercuriacetatfällung nirgends Schwierigkeiten bereitet, wenn man nur die Menge der Trichloressigsäure verdoppelt, gab ich das immerhin unsichere Arbeiten mit Bleiacetat ganz auf.

f) *Variation der Mercuriacetatmenge bei steigendem Ascorbinsäurezusatz*

Bei dem folgenden Versuch wurde eine gedämpfte Kartoffel mit der doppelten Säuremenge wie gewöhnlich verarbeitet. Man führte hier die Quecksilberfällung mit 3 verschiedenen Mengen Acetat aus, wovon die kleinste zur eigentlichen Fällung genügte. Ferner machte man 3 verschiedene Ascorbinsäurezusätze.

Eine frühe italienische Kartoffel von 103 g wurde 30 Minuten lang gedämpft. 20 g davon wurden mit 20 cc 20%iger Trichloressigsäure angerieben und auf 180 cc verdünnt und 10 Minuten bei 3500 Touren pro Minute auscentrifugiert, wobei eine stark opaleszierende Lösung erhalten wurde. Je 9 cc davon wurden mit Wasser und Ascorbinsäure auf 10 cc gebracht und nach Neutralisation mit Calciumcarbonat mit steigenden Mengen Mercuriacetat versetzt und ordnungsgemäss weiter verarbeitet. Nach dem Ausschleudern erhielt man stets stark opaleszierende Lösungen, die sich nicht deutlich nach der angewendeten Mercuriacetatmenge unterschieden. Nach der H₂S-fällung resultierten hingegen in allen Fällen klare, farblose Filtrate. Man erhielt folgende Werte:

Ascorb.- Zusatz	cc Hg-ac. auf 10 cc	erhalten mg ⁰ /o Asc.	auf 37,2 mg ⁰ /o ber.		auf 38,4 mg ⁰ /o ber.		Deficit mg ⁰ /o	korri- giert % ⁰
			Ausbeute	Deficit	Ausbeute	Deficit		
0	0	40,4	—	—	—	—	—	—
0	0,25	37,2	100	—	96,9	1,2	0	—
0	0,5	36,0	96,8	1,2	94,0	2,4	0	—
0	1,0	33,6	90,2	3,6	87,5	4,8	0	—
25	0,25	60,0	96,2	2,2	94,8	3,4	2,2	3,5
25	0,5	56,0	90,0	5,8	88,3	7,0	4,6	7,2
25	1,0	54,6	87,6	7,6	86,1	8,8	4,0	6,3
50	0,25	87,8	100,5	+0,6	99,2	0,6	+0,6	+0,6
50	0,5	82,6	94,6	4,6	93,5	5,8	3,4	3,9
50	1,0	77,4	88,7	9,8	87,5	11,0	6,2	7,0
100	0,25	132,2	95,7	5,0	94,8	6,2	5,0	3,6
100	0,5	125,6	91,5	11,0	90,7	12,8	10,4	7,5
100	1,0	134,0	105,8	3,2	96,8	4,4	+0,4	0,3

Mit steigendem Mercuriacetatzusatz sinken die Werte im allgemeinen. Besonders deutlich zeigt sich dies bei den Versuchen ohne Ascorbinsäurezusatz. Von diesen Versuchen dürfte derjenige mit 0,25 cc Mercuriacetat der richtigste sein, mit höhern Zusätzen scheint entweder eine Adsorption oder eine zu weitgehende Oxydation durch die überschüssigen Mercuriionen erfolgt zu sein. Wenn wir diesen Wert von 37,2 mg als massgebend annehmen, so erhalten wir die in der 5. Kolonne stehenden Defizite bzw. die Ausbeuten, die in der 4. Kolonne stehen. Nun ist aber anzunehmen, dass der schädigende Einfluss schon bei Zusatz von 0,25 cc Mercuriacetat begonnen hat, dass der Fehler hier halb so gross wie mit 0,5 oder $\frac{1}{4}$ so gross wie mit 1 cc Acetat ist. Wir hätten also schon hier einen Fehler von 1,2 mg. Addieren wir ihn zu den 37,2, so erhalten wir 38,4 mg als wahrscheinlichen Wert. Wenn wir alle Werte in diesem Sinn korrigieren, so ergeben sich die Zahlen der vorletzten Kolonne in mg⁰/o, der letzten in %⁰ der vorhandenen Ascorbinsäure.

Die Fehler sind nicht sehr konstant; sie steigen aber im allgemeinen mit steigendem Mercuriacetatzusatz. Sie sind nicht deutlich von der absoluten Menge der vorhandenen Ascorbinsäure abhängig.

Wenn nun der wirkliche Ascorbinsäuregehalt dieser Kartoffel 38,4 mg beträgt, so sind, da die direkte Titration 40,4 mg ergeben hat, fremde reduzierende Stoffe in der Menge zugegen, dass sie 2 mg⁰/o vortäuschen, vorausgesetzt, dass keine Dehydroascorbinsäure da ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass nicht mehr Mercuriacetat verwendet werden soll als notwendig ist. Die als richtig erachteten Mengen sind weiter unten bei Beschreibung der Methodik angegeben.

g) Haltbarkeit der Ascorbinsäure in Gegenwart von Mercuriionen.

Wie weiter oben mitgeteilt wurde, oxydiert das Mercuriacetat die Ascorbinsäure sehr rasch quantitativ zu Dehydroascorbinsäure. Es wird von *Emmerie* und *van Eekelen* empfohlen, rasch zu arbeiten, so dass zwischen dem Zusatz des Mercuriacetats und dem Einleiten des H_2S nicht mehr als 10 Minuten verstreichen. Wir haben uns stets peinlich an diese Forderung gehalten. Der folgende Versuch sollte nun aber zeigen, wie gross eigentlich die Verluste sind, wenn man das Mercuriacetat längere Zeit einwirken lässt.

Eine frische Kartoffel wurde wie gewohnt mit Trichloressigsäure verrieben, auf das 10-fache Volumen gebracht und der Brei zentrifugiert. Man neutralisierte je 10 cc der Lösung mit Calciumcarbonat, setzte 0,4 cc 20%iges Mercuriacetat zu und liess vor der Weiterverarbeitung 5 Minuten bis 1 Stunde stehen. Man fand:

Einwirkungszeit der Mercuriionen	mg % Ascorbinsäure
5 Min.	27,5
10 Min.	27,2
20 Min.	26,3
30 Min.	25,5
45 Min.	25,0
60 Min.	24,3

Bei längerer Einwirkungsdauer ist, wie erwartet, eine gewisse irreversible Oxydation erfolgt; sie ist aber nicht bedeutend und macht nach 1 Stunde erst 11,6 % aus. Immerhin sei gleich hier hervorgehoben, dass wir unsere Lösungen stets mit frisch ausgekochtem Wasser vornehmen und dass das Aufbewahren der Lösungen in Reagensgläsern geschah. Wie die Verhältnisse bei grösserem Luftzutritt wären, ist nicht ausprobiert worden.

3. ÜBER DIE LOKALISIERUNG DER ASCORBINSÄURE IN DEN VERSCHIEDENEN PFLANZENTEILEN

Die Ascorbinsäurebestimmung lässt sich mit sehr wenig Material durchführen. In der Regel benötigt man von frischen Lebensmitteln nicht mehr als 5—10 g, falls es sich um ganz gleichmässiges Material handelt. Umso wichtiger ist es, die grösste Sorgfalt auf die Probeentnahme zu wenden, da die Ascorbinsäure, wie im Folgenden gezeigt werden soll, oft sehr ungleichmässig in den Pflanzen verteilt ist. Folgende Beispiele mögen dies erläutern.

a) Verteilung bei Stachelbeeren

Es wurden rote Stachelbeeren aus meinem Garten in Muri verwendet und zwar einerseits in hellrotem noch unreifem Zustand, wie sie zur Konfitüreherstellung meist verwendet werden, andererseits in rotem, tafelfreifem Zustand. Man

untersuchte das innere weiche Fruchtfleisch samt den Kernen besonders, die harte Fruchtschale, die während der Reifung immer mehr zugunsten des Innern abnimmt, besonders. Man fand:

	Hellrote Beeren vom 22. VII		Rote Beeren vom 31. VII	
Ganze Beere		19,3 mg 0/0		33,3 mg 0/0
Weiches Fruchtfleisch	= 41,3 0/0	11,0 mg 0/0	= 53,2 0/0	16,4 mg 0/0
Harte Fruchtschale	= 58,7 0/0	25,2 mg 0/0	= 46,8 0/0	48,6 mg 0/0

Die Ascorbinsäure ist hauptsächlich in der äusseren, harten Fruchtschale enthalten. Bei der Reife nimmt der Gehalt in beiden Teilen stark zu.

b) Verteilung bei einem Rhabarberblatt

Das zu untersuchende Blatt war mit Stengel 83 cm lang und 40 cm breit und wog 168,2 g. Der Stengel war 40 cm breit und wog 79,3 g. Man untersuchte den Stengel an 4 Orten, an der Ansatzstelle, gleich oberhalb der Ansatzstelle, in der Mitte und oben, indem man je ein Stück von 3 cm Länge verarbeitete. Von der Mittelrippe untersuchte man das unterste Drittel besonders, die beiden oberen Drittel zusammen. Von dem Blatt wurden nach Entfernung der Hauptrippen 4 Teile entnommen, das unterste Stück auf der einen Seite, ein Mittelstück, ein Stück von oben, von der einen Seite und das Randstück einer ganzen Blatthälfte von etwa 1 cm Breite. Man fand:

	mg 0/0 Ascorbinsäure
1. Stengel, Ansatzstelle	17,4
2. Stengel, zu unterst	16,7
3. Stengel, Mitte	21,7
4. Stengel, oben	35,5
5. Mittelrippe, unterstes Drittel	47,0
6. Mittelrippe, obere $\frac{2}{3}$	58,0
7. Blatt, zu unterst	180,7
8. Blatt, Mitte	179,0
9. Blatt, oben	195,5
10. Blatt, Randpartie	206,0

Der Ascorbinsäuregehalt nimmt im Stengel von unten nach oben zu. Diese Zunahme setzt sich in der Mittelrippe, wohl überhaupt in den Blattrippen, fort. Die verschiedenen Teile des grünen Blattes unterscheiden sich nicht stark von einander. Immerhin ist die Randpartie am reichsten, das obere Ende reicher als das untere.

c) Verteilung bei einem Salat

Mit Salat, Maikönig, wurden am 3. und 5. VII folgende zwei Versuche gemacht, welche sich gegenseitig bestätigen:

Salat vom 3. VII	Gewicht	mg % Asc.
1. 2 von den untersten essbaren Blättern	11,65	29,5
2. 2 Blätter aus der Mitte des Kopfes	10,43	17,6
3. Herzblätter	4,32	38,7
4. Storzen	10,85	10,9
Durchschnitt von 1—3		21,3

Salat vom 5. VII	g	mg Asc.	mg ⁰ /Asc.
1. Die 5 untersten Blätter, wovon 3 halbwelk	7,7	1,16	15,0
2. Die folgenden 5 Blätter, fleckig, nicht essbar	16,1	4,21	26,2
3. Die folgenden 5 Blätter, gut, essbar	22,1	4,78	21,6
4. Die folgenden 5 Blätter, eingewölbt	21,2	3,44	16,2
5. Die folgenden 5 Blätter, sind bereits klein	9,16	2,24	24,5
6. Sog. Herz, 12—15 winzige Blätter	1,61	0,63	39,2
7. Storzen	10,4	1,26	12,1
8. Wurzel	4,9	0,56	11,4
	93,2	18,28	

Die essbaren Anteile machen 54,07 g aus (Nr. 3—6) und enthalten 11,09 mg, die ganze Pflanze enthält 18,08 mg %⁰, die essbaren Anteile 20,4 mg %⁰ Ascorbinsäure.

Die Ascorbinsäure zeigt im Salat eine merkwürdige Verteilung. Die Herzblätter sind daran am reichsten; dann folgen die zweitäussersten Blätter, die fleckig und ungeniessbar sind. Ihnen nahe kommen die kleinen Blätter, die direkt vor den Herzblättern stehen, und dann erst folgen diejenigen Blätter, welche vom essbaren Anteil die Hauptmenge ausmachen.

d) Verteilung bei der Sojabohnenpflanze

Am 7. VII, kurz vor der Blüte, wurde eine Pflanze in ihren verschiedenen Teilen untersucht und mit dem ausgereiften Samen verglichen. Man fand:

	mg % ⁰ Asc.
Blätter	225,0
Blattstiele	27,3
Stengel	35,8
Blütenknospen	23,8
ausgereifte Bohnen	1,1

Die Blätter sind weitaus am ascorbinsäurereichsten; sie gehören überhaupt zu den ascorbinsäurereichsten pflanzlichen Materialien, die wir kennen. Blattstiele, Stengel und Blütenknospen enthalten mässige Mengen, die ausgereiften Bohnen nur Spuren Ascorbinsäure.

e) *Verteilung bei Rüb Kohl*

	mg ‰ Asc.
Knolle	100,0
Blattstiel mit Mittelrippe	79,0
übriger Blatteil	135,5

Auch hier bestätigt es sich, dass die grünen Blatteile am meisten, die Stengel am wenigsten Ascorbinsäure enthalten.

f) *Verteilung bei Cornichon*

	mg ‰ Asc.
Stumpf	8,4
Mitte	21,2
Spitz	17,0

g) *Verteilung in der Kartoffel*

Die Verteilung der Ascorbinsäure scheint sich im Laufe der Vegetation sehr zu ändern. Drei Frühkartoffeln von derselben Pflanzung in Muri wurden in verschiedenem Reifezustand durch Querschnitte von unten (Ansatzstelle) nach oben in 3—4 ähnlich grosse Teile zerschnitten. Man fand:

	21. VII, noch ganz unreif	12. VIII, noch ganz grüne Pflanze	12. VIII, halb verdorrtes Laub
unterster Abschnitt	42,2	36,0	37,8
folgender Abschnitt	40,9	Mitte 39,5	41,9
folgender Abschnitt	35,5		
oberster Abschnitt	31,3	38,3	52,2

Bei der ganz unreifen Kartoffel vom 21. VII nimmt der Ascorbinsäuregehalt von unten nach oben ab, bei der Kartoffel vom 12. VIII, die sich schon dem Reifezustand nähert, sind alle drei Zonen ungefähr gleich ascorbinsäurehaltig, bei der nahezu reifen von demselben Datum hat sich die Sache umgekehrt, der Gehalt nimmt von unten nach oben zu. Dasselbe, wenn auch weniger ausgeprägt, hat auch eine italienische Frühkartoffel ergeben, welche vermutlich reif sein dürfte. Man fand:

	mg ‰ Asc.
unterster Abschnitt	30,0
folgender Abschnitt	30,6
folgender Abschnitt	30,4
oberster Abschnitt	35,4

Nun wurden eine rohe und eine gedämpfte Kartoffel derart untersucht, dass die Bestimmungen in vier einzelnen Kugelzonen ausgeführt wurden. Man fand nach der Quecksilberfällung:

	rohe Kartoffel mg ‰ Asc.	gedämpfte Kartoffel mg ‰ Asc.
innerste Schicht	35,7	34,0
nächste Schicht	33,6	33,0
nächste Schicht	29,5	32,0
Randschicht	28,5	13,4

Der Ascorbinsäuregehalt nimmt in beiden Fällen von innen nach aussen ab. Der sehr starke Abfall in der Randschicht bei der gedämpften Kartoffel mag von einem Austreten von Ascorbinsäure in das Schwelwasser herrühren. Zwar findet man im Schwelwasser nur Spuren von Ascorbinsäure, wenn die Kartoffeln nicht aufspringen. In einem andern Exemplar derselben Sorte wurden 0,06 mg ‰ auf die Kartoffel berechnet gefunden. Es mag aber sein, dass doch etwas mehr austritt, dass die Hauptsache aber irreversibel oxydiert wird.

4. ÄNDERUNG DES ASCORBINSÄUREGEGHALTES BEI DER REIFE

a) *Bei Stachelbeeren*, alles rote Beeren von denselben Sträuchern in Muri:

	mg ‰
1. halbreife Beeren vom 17. VII	21,4
2. halbreife Beeren vom 22. VII	19,3
3. Tafelreife Beeren vom 28. VII	42,6
4. Beeren vom 17. VII, im Zimmer 11 Tage nachreifen gelassen	29,2
Dieselben Beeren auf das Lesegewicht bezogen	24,0

Die unreifen Beeren verdoppeln bis zur Tafelreife ihren Ascorbinsäuregehalt. Beim Nachreifen im Zimmer erhöht sich der Gehalt ebenfalls. Zum grössern Teil ist diese Erhöhung aber auf die Gewichtsabnahme der Beeren durch Verdunstung zurückzuführen.

Um den *Einfluss der Beerengrösse* festzustellen, wurde am 17. VII eine Beere von nur 3,9 g und eine von 9,1 g untersucht. Man fand in der erstern 20,7, in der letztern 21,6 mg ‰, also nur geringe Unterschiede.

b) *Bei Johannisbeeren* von Muri:

	mg ‰
1. unreife Beeren	14,3
2. reife Beeren	17,5

c) *Bei Himbeeren* von Muri:

1. unreife Beeren	17,2			
2. reife Beeren	26,0			
3. sehr reife Beeren	33,0	38,0	28,2	30,6
4. überreife Beeren, weich, violett	14,9			

Bei der Reife nimmt der Gehalt an Ascorbinsäure auch hier zu, um bei der Ueberreife wieder stark zu sinken.

d) *Bei einem Apfel*

Bei einem Fallapfel war die eine Seite braun. Es wurden beide Seiten direkt und nach Quecksilberfällung untersucht. Man fand:

	direkt mg ⁰ / ₀ Asc.	nach Quecksilberfällung mg ⁰ / ₀ Asc.
gute Seite	14,4	14,4
braune Seite	1,7	14,4

Beim Braunwerden sind 88% der Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure übergegangen, aber nicht weiter oxydiert worden. Durch Reduktion liessen sie sich wieder vollständig in Ascorbinsäure überführen. Das ist insofern von Interesse, als zerquetschte Früchte die Ascorbinsäure teilweise irreversibel verlieren. In dem braunen Apfel hält sich die Dehydroascorbinsäure offenbar recht gut.

5. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN RÜCKGANG DER ASCORBINSÄURE BEI DER HERSTELLUNG VON HIMBEERSIRUP

Nach der Pharm. Helv. wird Himbeersirup so hergestellt, dass der Saft unter Zusatz von 2% Zucker mit Presshefe vergoren und filtriert wird. 38 Teile des Filtrates werden dann mit 62 Teilen Zucker aufgeköcht, das Gewicht auf 100 Teile ergänzt und in Flaschen abgefüllt.

In den Haushaltungen ist es daneben auch gebräuchlich, den Sirup ohne Gärung herzustellen. Die Ausbeute ist dabei besser; der Sirup geliert aber dann leicht in den Flaschen.

Es wurden hier beide Methoden angewendet; ausserdem wurde eine Probe aus andern Himbeeren ohne Vergärung unter Ascorbinsäurezusatz hergestellt. Die Beeren stammten in beiden Fällen aus Muri.

Der Saft wurde mit dem Zucker in einer Aluminiumpfanne tariert und dann unter Zusatz von etwas Wasser erhitzt, bis der Schaum an die Oberfläche stieg. Der Wasserzusatz wurde, wozu eine gewisse Erfahrung notwendig war, so bemessen, dass zum Schluss wieder das Anfangsgewicht Saft + Zucker erreicht war. Dann wurde rasch abgeschäumt und in Flaschen gefüllt. Nach dem Erkalten wurde die Bestimmung vorgenommen.

Da während des Abschäumens und Abfüllens eine kleine Verdunstung von Wasser nicht ganz zu umgehen war, mag jeweilen eine gewisse, geringe Konzentrierung eingetreten sein.

Die Ascorbinsäurebestimmung ergab:	mg % gefunden	mg % berechnet
A Frisch gepresster Saft	30,6	—
1. Sirup, unvergoren	11,2	11,6
2. vergorener Saft	28,0	—
3. Sirup, vergoren	11,8	11,6
B Frisch gepresster Saft	28,6	—
4. Sirup, unvergoren, mit 101 mg Asc.-Zusatz zum Saft	41,5	38,8

Die Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert ist bei dem unvergorenen und dem vergorenen Sirup ohne Zusatz durchaus befriedigend. Ein Verlust durch das Einkochen ist nicht wahrzunehmen. Dieses dauerte übrigens jeweilen nur 5—10 Minuten vom Sieden an gerechnet.

Bei dem Sirup mit Ascorbinsäurezusatz findet man etwas mehr als berechnet. Es mag sein, dass er sich zwischen dem Wägen nach dem Einkochen und dem Abfüllen in die Flasche noch etwas konzentriert hat. Auch hier ist keine Abnahme durch den Kochprozess wahrzunehmen.

6. ASCORBINSÄUREVERLUST UND REDUKTINSÄUREBILDUNG BEIM EINKOCHEN VON FRÜCHTEN

Bei der Herstellung von Himbeersirup ist die Kochdauer, sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, so kurz, dass eine wesentliche Schädigung der Ascorbinsäure kaum eintreten dürfte. Beim Einkochen von Konfitüre liegen die Verhältnisse etwas anders. Allerdings wird ja in der Industrie auch bei Konfitüre auf eine möglichst kurze Kochzeit geachtet, weil es im wirtschaftlichen Interesse der Hersteller liegt, möglichst kein Wasser wegzukochen und sich eventuell mit Pektinzusatz und Konservierungsmitteln zu behelfen, um die nötige Konsistenz und die Haltbarkeit zu gewährleisten. Im Haushalt hingegen ist es gebräuchlich, die Früchte zuerst unter Zusatz von wenig Zucker nicht nur weich zu kochen, sondern möglichst rasch so weit zu konzentrieren, dass das Endprodukt haltbar wird. Dann setzt man die Hauptmenge des Zuckers zu, erhitzt weiter, bis dieser sich gelöst hat und füllt in Gläser ab.

Weniger geschickte Köchinnen setzen gleich zu Anfang die ganze Zuckermenge zu und kochen damit auf das gewünschte Gewicht ein. Die Folge davon ist, dass die Kochtemperatur während des ganzen Einkochens viel höher ist als im ersten Fall, Ascorbinsäurezerstörung und Reduktinsäurebildung wirken sich viel stärker aus. Ausserdem wird das Pektin zersetzt und die Konfitüre geliert nicht mehr.

Da es zu schwierig wäre, entsprechende Versuche im normalen Masstabe durchzuführen, suchte ich die Vorgänge, die sich hier abspielen, in Reagensglasversuchen wenigstens einigermaßen zu reproduzieren.

Zunächst wurde mit einer säurehaltigen Zuckerlösung gearbeitet, um zu untersuchen, wieviel reduzierende Stoffe sich darin beim Erhitzen bilden; dann folgte derselbe Versuch unter Zusatz von Ascorbinsäure, um deren Abnahme festzustellen. Schliesslich wurden Versuche mit zucker- und säurehaltigen Pektinlösungen und mit Früchten gemacht, da ja die Reduktinsäure nach *Reichstein* nicht aus Zucker, sondern aus Pektin gebildet wird.

Johannisbeeren, je ca. 0,25 g, wurden genau gewogen und im Reagensglas mit derselben Menge Zucker im Calciumchloridbad zunächst auf 110° erhitzt, wo bereits viel Wasser wegkochte. Im Verlauf von 15 Minuten liess man die Temperatur allmählich auf 115° steigen und hielt sie während weitem 45 Min. möglichst konstant auf dieser Höhe. Alle 15 Minuten wurde eine Probe entnommen und untersucht.

Die verwendeten Johannisbeeren enthielten 2,66% Säure als Apfelsäure oder 2,94% als Weinsäure berechnet. Man setzte nun eine weitere Versuchsreihe mit Zucker und der entsprechenden Menge Weinsäure und Wasser an. In einer letzten Versuchsreihe wurde ausserdem noch aus Johannisbeeren hergestelltes Pektin zugefügt und zwar in einer Menge von 0,79 Teilen auf 100 Teile Wasser, da nach meinen früheren Untersuchungen⁸⁾ in Johannisbeeren 0,079% leicht abspaltbarer Methylalkohol gefunden worden war, was der 10-fachen Menge Pektin entspricht. Man erhielt folgende Werte:

Dauer des Erhitzens	Säure + Zucker		Säure + Pektin + Zucker		Johannis- beeren + Zucker reduziert	aus der Differenz Ascorbinsäure	
	direkt	reduziert	direkt	reduziert		Ausbeute	
Min.	mg ‰	mg ‰	mg ‰	mg ‰	mg ‰	mg ‰	‰
0	—	—	0,36	0,36	8,1	7,7	
15	0	0,8	0,09	1,7	7,1	5,4	70,1
30	0,18	3,1	0,82	3,2	9,1	5,9	76,7
45	0,44	7,9	1,60	6,6	11,4	4,8	62,6
60	0,80	13,5	3,55	14,9	17,0	2,1	27,3

Bei den Johannisbeeren wurde die direkte Reduktion wegen der starken Färbung unterlassen. Bei den beiden andern Reihen zeigt es sich, dass sie bedeutend weniger gibt als die Titration nach Quecksilberfällung und Reduktion. Während des Einkochens sind somit die reduzierenden Stoffe zum grössten Teil reversibel oxydiert worden.

Man hatte erwartet, bei den Versuchen mit Pektinzusatz höhere Werte zu erhalten als bei den Versuchen mit Säure und Zucker allein, da ja nach *Reichstein*

die Reduktinsäure vorwiegend aus Pektin entsteht. Nun ist aber ein deutlicher Einfluss des Pektins kaum wahrzunehmen und zwar offenbar deshalb, weil der Zucker gegenüber dem Pektin in 128-fachem Ueberschuss da ist. Das Pektin spielt also bei der Reduktinsäurebildung in Konfitüren eine untergeordnete Rolle gegenüber dem Zucker.

Die letzten beiden Kolonnen geben die nach Abzug der Reduktinsäure verbleibende Menge Ascorbinsäure in mg % der Ursprungsmischung und in % der in den Beeren enthaltenen Ascorbinsäure an. Die Zahlen sind nicht regelmässig, da es im einen und andern Fall vorkam, dass die Temperatur für eine gewisse Zeit zu hoch stieg, etwa bis 118°. Wir sehen aber doch, dass sich die Ascorbinsäureverluste bei kürzerem Erhitzen in mässigen Grenzen halten, dass aber bei allzulangem Erhitzen die Hauptmenge verloren gehen kann.

7. ENTHÄLT KARTOFFELBROT ASCORBINSÄURE?

Da die Einführung des Kartoffelbrotes für den nächsten Herbst in Aussicht genommen ist, stellte sich die Frage, ob dieses Brot die in den Kartoffeln enthaltene Ascorbinsäure noch grossenteils enthält oder ob sie beim Backprozess zugrunde gegangen ist.

Bei diesbezüglichen Versuchen musste berücksichtigt werden, dass beim Backen eine gewisse Menge Redukton entsteht, welches Ascorbinsäure vortäuscht. So wurde in einer recht dunkeln, getrockneten Brotrinde ein Reduktongehalt von 28 mg %, als Ascorbinsäure berechnet, gefunden. Die Brotkrume enthält indessen bedeutend weniger dieses störenden Körpers. Es wurde daher auch im Folgenden stets nur die Krume untersucht.

Man untersuchte zunächst gewöhnliches Backmehl von einem Ausmahlungsgrad von ca. 90% und daraus verbackenes Brot. Dann wurde ein Kartoffelbrot mit rohen und eines mit gedämpften Kartoffeln hergestellt und schliesslich ein Brot mit gedämpften Kartoffeln unter Zusatz von Ascorbinsäure.

Da die Versuche anfangs Juli vorgenommen wurden, verwendete man nicht letztjährige, ascorbinsäurearme, sondern neue italienische Kartoffeln.

1. <i>Gewöhnliches Brot</i>	mg %
Backmehl	0,56
Teig, vergoren, auf Mehl umgerechnet	0,60
Brot, auf Mehl umgerechnet	2,70

Der Ascorbingehalt des Mehls ist minim; es ist fraglich, ob das Bestimmte wirklich Ascorbinsäure ist. Durch die Teigbereitung hat sich nichts geändert. Durch die Hefe ist keine Ascorbinsäure dazugekommen; denn in Hefe wurden nur 0,16 mg % gefunden.

Das Brot ergab, auf Mehl umgerechnet, einen etwas höheren Farbstoffverbrauch als das Mehl. Die Differenz muss als Redukton angesprochen werden.

2. Kartoffelbrot mit 56% rohen Kartoffeln

Wenn man geraspelte Kartoffel direkt mit Mehl zu Teig verknetet, kommt man auf ein Verhältnis von 56 Teilen Kartoffeln auf 44 Teile Mehl. Ein solches Brot wurde mit dem üblichen Zusatz an Kochsalz und Hefe hergestellt, wobei das Raspeln auf einer Glasraspel erfolgte. Man findet:

	mg %	Ber.
Kartoffel	22,7	—
Kartoffelbrot	3,0	ca. 7,8

3. Kartoffelbrot mit 30% geschwellten Kartoffeln

Die verwendete Kartoffel sprang beim Schwellen auf; daher gelangte ein grosser Teil der Ascorbinsäure in das Schwellwasser. Man fand:

	mg %	Ber.
Im Schwellwasser, auf Kartoffel bezogen	6,5	
Geschwellte Kartoffel	14,0	
	<hr/>	
	20,5	—
Kartoffelbrot	2,2	3,95

Bei beiden Broten ist ein grosser Verlust an Ascorbinsäure eingetreten. Da es fraglich ist, ob die kleine Menge, die schliesslich bestimmt wird, wirklich Ascorbinsäure ist, wird folgender Versuch unter Zusatz von Ascorbinsäure durchgeführt.

4. Kartoffelbrot mit 30% Kartoffeln unter Zusatz von Ascorbinsäure

Diesmal springt die Kartoffel beim Schwellen nicht auf. Man findet:

	mg %	Ber.
Im Schwellwasser, auf Kartoffel bezogen	0,01	
Geschwellte Kartoffel	9,5	—
Kartoffelbrot mit Zusatz	1,64	20,6

Bei der Brotherstellung waren 60 g Kartoffeln, 140 g Mehl, je 1,5 g Hefe und Kochsalz und 39,2 mg Ascorbinsäure verwendet worden.

Auch hier ist im Brot nur ein ganz kleiner Betrag gefunden worden. Es geht daraus hervor, dass das Titrierte in allen Fällen nur Reduktion ist und nicht Ascorbinsäure. Somit wird die Ascorbinsäure beim Backen des Brotes vollständig zerstört, während wir gesehen hatten, dass sie in sauren Konfitüren ziemlich hitzebeständig ist.

8. METHODE DER ASCORBINSÄUREBESTIMMUNG

Im Folgenden sei die Methodik von *Emmerie* und *van Eekelen* in der Form, wie wir sie anwenden, ausführlich beschrieben.

Reagentien

l-Ascorbinsäurelösung. Man löst nach Bedarf ca. 20—30 mg l-Ascorbinsäure, Hoffmann-La Roche in ebensoviel cc frisch ausgekochtem Wasser. Die Lösung ist jedesmal frisch herzustellen.

2,6-Dichlorphenolindophenollösung. 0,23 g des Farbstoffes werden unter Zusatz von 0,2 g NaHCO_3 zum l gelöst und die Lösung filtriert. 10 cc der Lösung entsprechen ungefähr 1 mg Ascorbinsäure.

Die Lösung ist im Dunkeln, am besten in einer mit schwarzem Papier umhüllten Flasche, über Nacht womöglich im Eisschrank aufzubewahren. Am Tageslicht aufbewahrt, büsst sie an Schärfe des Umschlags ein.

20%ige Trichloressigsäure.

20%ige Mercuriacetatlösung, mit Zusatz von 0,2% Eisessig herzustellen.

Frisch ausgekochtes destilliertes Wasser, höchstens bis am nächsten Tag aufzubewahren.

Kohlensäure aus Bombe, Schwefelwasserstoff.

Titerstellungen

Die Ascorbinsäure wird mit Jodlösung eingestellt. 1 cc 0,01 n-Jodlösung entspricht 0,88 mg Ascorbinsäure. Da die Ascorbinsäure aber Dehydroascorbinsäure enthalten kann, die sich nicht direkt titrieren lässt, muss die Bestimmung nach Reduktion mit H_2S (siehe unten) wiederholt werden. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt die Dehydroascorbinsäure, der Wert nach Reduktion die gesamte Ascorbinsäure.

Die von uns verwendete l-Ascorbinsäure enthielt 1,8% Dehydroascorbinsäure und war im übrigen rein.

Die 2,6-Dichlorphenolindophenollösung wird etwa alle Wochen mit einer frisch bereiteten *Ascorbinsäurelösung* eingestellt.

Bei der Bestimmung der Ascorbinsäure muss man sich stets ihre leichte Oxydierbarkeit vor Augen halten. Daher ist vor allem ein rasches Arbeiten notwendig. Beim Abpipettieren ascorbinsäurehaltiger Flüssigkeiten taucht man die Pipette bis auf den Boden des Gefäßes ein, damit die Lösung nicht tropfenweise durch die Luft fällt. Jedes Schütteln ist zu vermeiden; das Mischen geschieht durch leichtes Umschwenken.

Bei allen festen Materialien ist sehr auf eine möglichst gute Probeentnahme zu achten. Man benötigt für die Bestimmung im allgemeinen nicht mehr als 5—10 g, muss aber in manchen Fällen bedeutend mehr nehmen, um einen annähernd richtigen Durchschnitt zu erhalten. Bei Beeren genügt es, einige Stück abzuwägen. Bei Früchten, Kartoffeln und andern Knollen verwendet man einen Schnitz-, also gewissermassen ein von der Ansatzstelle bis zum Scheitelpunkt

gehendes sphaerisches Zweieck. Auch bei den Kohlarten verfährt man ähnlich; der Ausschnitt soll hier etwa 20 g betragen. Bei Blattgemüse, Salat und Aehnlichem sind die Blätter gleichmässig von oben bis unten im richtigen Verhältnis, eventuell unter Zufügen eines entsprechenden Teiles des Storzens, zu nehmen. Wo ein Messer benützt wird, muss es ein rostfreies sein. Man bringt das Material in eine Porzellanreibschale, übergiesst es mit je 0,5 cc 20%iger Trichloressigsäure pro g Material, fügt etwas Quarzsand, gewaschen und geglüht, pro analysi, Merk, hinzu und verreibt zu einem zarten Brei. Wenn nötig, setzt man dabei etwas ausgekochtes Wasser zu.

Um das Spritzen zu vermeiden, bedeckt man die Reibschale am besten mit einer passenden, durchlochtem Celluloidscheibe. Man giesst nun den Brei in einen Messcylinder über und spült mit ausgekochtem destilliertem Wasser nach bis auf das 10-fache des Ausgangsmaterials. Die Lösung enthält dann 1% Trichloressigsäure.

Bei gekochten Nahrungsmitteln, ebenso bei sehr farbstoffreichen Beeren ist die doppelte Menge Trichloressigsäure, also 1 cc pro g zu verwenden.

Nach vorsichtigem Mischen giesst man den Brei oder einen angemessenen Teil davon in ein Centrifugierglas und centrifugiert 3 Minuten bei einer Tourenzahl von 3500 pro Minute. Jeder cc enthält dann praktisch den Auszug von 0,1 g Ausgangsmaterial. Eine Korrektur für das Unlösliche ist meist nicht notwendig, ausser etwa bei trockensubstanzreichen Materialien wie Kartoffel und Trockengemüse. Bei neuen Kartoffeln kann die Menge des Unlöslichen auf 20, bei alten auf 25% veranschlagt werden. Man hat somit auf 100 cc Flüssigkeit 2 bis 2,5 cc mehr Wasser zuzusetzen. Bei Trockengemüse nimmt man von vorneherein auf 2,5 g Material 5 cc Trichloressigsäure und 95 cc Wasser, statt auf 100 cc aufzufüllen.

Die centrifugierte Flüssigkeit ist entweder klar oder opalescent. Man bringt davon 5 oder 10, bei sehr ascorbinsäurearmen Materialien 20 cc in ein Reagensglas und titriert sie mit 2,6-Dichlorphenolindophenol. Anfänglich lässt man die Farbstofflösung ziemlich rasch ohne umzuschwenken zufließen, bis die entstehenden roten Schlieren sich nur noch langsam entfärben. Von jetzt an gibt man vorsichtig je 1—2 Tropfen zu, schwenkt um, wobei man das Glas mit dem Daumen verschliesst und fährt mit dem Zusatz fort, bis ein etwa 5 Sekunden lang sichtbarer leichter roter Schimmer sichtbar ist. Wem das Umschwenken nicht gelegen ist, weil dabei etwas Luft in die Flüssigkeit gelangen kann, der verwende einen dünnen, unten spiralförmig umgebogenen, oben in eine Schleife endigenden Rührer, der bequem mit dem Mittelfinger der linken Hand zu handhaben ist, falls die Titration mit der Pipette ausgeführt wird.

Bei rot gefärbten Flüssigkeiten füllt man zum Vergleichen eine Probe des Centrifugates in ein zweites Reagensglas. Der Endpunkt lässt sich dann in der Regel ziemlich gut erkennen, wenn es sich nicht um allzu stark gefärbte Früchte handelt, wie etwa schwarze Kirschen oder Heidelbeeren. Ein leichtes Ueber-

titrieren lässt sich allerdings bei roten Flüssigkeiten meist nicht vermeiden, was aber nichts schadet, da diese direkte Titration nur vorläufigen Charakter hat und auch überhaupt weggelassen werden kann.

Es folgt nun die Quecksilberfällung. Ausser bei sehr ascorbinsäurearmen Materialien genügt es, 10 cc Flüssigkeit zu verarbeiten, um nachher die Hälfte davon zu titrieren. Es lässt sich in diesem Fall gut eine Gerber-Centrifuge verwenden. Nimmt man mehr Material in Arbeit, so benützt man besser wieder die grosse Centrifuge mit 3500 Touren pro Minute.

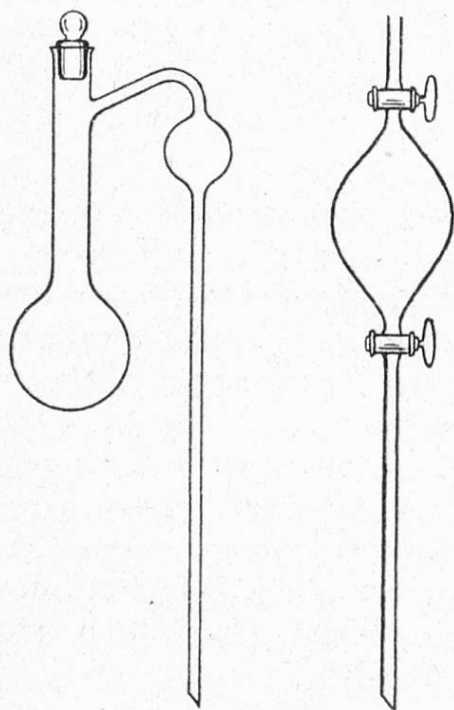
10 cc des Centrifugates werden in ein Reagensglas übergeführt und mit einer Messerspitze voll reinstem, gefällttem Calciumcarbonat versetzt und vorsichtig umgeschwenkt, aber nicht geschüttelt, um nicht Luft hineinzubringen. Die Neutralisation ist erreicht, wenn Kongopapier gerötet wird. Diese Prüfung ist aber nicht notwendig. Man setzt einen Tropfen Amylalkohol zu, um den Schaum niederzuschlagen und beobachtet, ob noch Kohlensäurebläschen aufsteigen. Bei anthocyanhaltigen Flüssigkeiten zeigt ein Umschlag von rot nach violett den Neutralpunkt an. Man gibt nun Mercuriacetatlösung zu, und zwar genügen bei Früchten und Beeren in der Regel 0,3, bei Gemüse 0,5 cc für 10 cc Centrifugat, bei Verwendung der doppelten Menge Trichloressigsäure doppelt so viel.

Nach vorsichtigem Umschwenken wird einige Minuten in der Gerber-Centrifuge ausgeschleudert. Man giesst die klare oder opaleszierende Flüssigkeit in ein anderes Reagensglas über, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und filtriert. Das Filtrat muss wasserklar sein.

Zum Einleiten des Schwefelwasserstoffs eignet sich gut nebenstehendes Apparätchen, welches man bequem in ein Reagensglas einhängen kann. Die grössere Kugel fasst etwa 30 cc, die Länge des Einleitungsrohrs ist 15 cm, so dass das Rohr bis an den Boden des Reagensglases reicht.

Um die verbrauchte Salzsäure zu entleeren, ohne den H_2S im Apparat zu verlieren, bedient man sich eines Z Weihahn-Kugeltrichters nach Abbildung, in welchem man nach Schliessen des untern und Oeffnen des obern Hahnes durch Ansaugen ein Vacuum erzeugt und nach Eintauchen in den Schwefelwasserstoffapparat und Oeffnen des untern Hahnes die Flüssigkeit aufsaugt.

Von dem Filtrat des Quecksilbersulfidniederschlags pipettiert man diejenige Menge, welche 5 cc der ursprünglichen Lösung entspricht, in ein neues Reagensglas. Dieses wird in ein Wasserbad von 60—70° gestellt. Man leitet während



5 Minuten zur Reduktion H_2S ein und vertreibt darauf in der noch heissen Lösung den überschüssigen H_2S durch Einleiten eines kräftigen Stroms von CO_2 . Man prüft von Zeit zu Zeit mit Bleiacetatpapier auf das Verschwinden des Schwefelwasserstoffs. Nach einigen Minuten ist dieser Punkt erreicht. Man kühlt nun, immer noch unter Einleiten von CO_2 , unter der Wasserleitung ab, setzt 0,5 cc Trichloressigsäure für 5 cc Flüssigkeit zu und titriert die Ascorbinsäure im selben Reagensglas mit Dichlorphenolindophenol, wie oben angegeben.

Man erhält so den Gehalt an Gesamtascorbinsäure, also an Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure. Die Differenz zwischen der direkten Titration und derjenigen nach Quecksilberfällung und Reduktion gibt den ungefähren Gehalt an Dehydroascorbinsäure an. Um die Dehydroascorbinsäure genauer zu bestimmen, führt man eine Reduktion mit H_2S ohne Quecksilberfällung durch. Die Differenz zwischen diesem Wert und der direkten Titration gibt dann erst den wirklichen Gehalt an Dehydroascorbinsäure an.

9. GESAMTASCORBINSÄUREGEHALT EINIGER SCHWEIZERISCHER NAHRUNGSMITTEL

Bei den Zahlen dieser Tabelle handelt es sich meist um ganz frische Materialien. Wo keine andere Angabe gemacht ist, stammen sie aus meinem Garten in Muri bei Bern. Sie wurden in der Regel am Morgen geerntet und bereits nach 1—2 Stunden in Arbeit genommen.

Es sind hier nur die Werte nach der Mercuriacetatfällung aufgeführt; die direkten Werte haben in der Regel wenig Interesse. Sie sind meist etwas höher als nach der Fällung. Bei allen gefärbten Beeren und Früchten sind sie wegen des Farbstoffs nicht sehr genau.

Die Bestimmungen wurden alle von Anfang Juli bis Mitte August ausgeführt. Auf die Angabe der Daten jeder Analyse habe ich verzichtet, weil oft eine Reihe von Analysen desselben Materials nebeneinander stehen, für die dann jedes einzelne Datum angegeben werden müsste.

	mg % Ascorbinsäure			
Walderdbeeren	47,0			
Gartenerdbeeren	51,5			
Himbeeren	28,2	30,6	38,0	
Johannisbeeren	13,2	14,3	17,5	24,5
Stachelbeeren	19,3	21,4	33,3	42,6
Heidelbeeren (Heimenschwand, 2 Tage alt)	15,0			
Kirschen, rote, Basler	11,4			
Kirschen, braune, Basler	15,2			
Kirschen, schwarze, weiche, Basler	13,2			
Pflaumen, grosse, wachsgelbe, ausländische	7,0			
Pflaumen, grosse, hellrote, ausländische	3,6			
Pflaumen, grosse, braune, Santa Clara	8,2			

	mg ‰ Ascorbinsäure			
Pfirsich, ausländischer	8,2			
Apfel, Klarapfel	14,4	12,9		
Apfel, Gravensteiner	10,8			
Spinat	66,0			
Neuseeländerspinat, Blätter	43,2			
Neuseeländerspinat, Stengel	15,8			
Kopfsalat, essbarer Anteil	11,1	21,3		
Pflücksalat	28,1			
Lattich	18,3			
Schnittmangold	47,0			
Rippenmangold, Blattrippen	5,7			
Rippenmangold, grüner Blatteil	34,5			
Grüne Erbsen	29,4			
Buschbohnen, Hinrichs Riesen	33,0			
Stangenbohnen, blaue Speck	20,5			
Sojabohnen, trockene Samen	1,1			
Cornichons	21,2			
Schnittlauch	70,6			
Petersilie	143,0			
Gartensalbei	92,0			
Gartensalbei, getrocknet	16,1			
Karotte, Wurzel	29,0			
Karotte, Kraut	53,2			
Rübkohl, Knolle	100,0			
Kartoffeln, letztjährige, 27. VI untersucht	6,1			
Frühkartoffeln, Muri	22,7	37,5	37,6	43,0
Frühkartoffeln, italienische	22,7	30,4		
Honig (von Honigstatistik 1940)	1,4	1,4	1,5	1,5
	1,7	2,7	2,8	3,1
	3,3	3,8	4,8	5,0
Mehl, ca. 90%ige Ausmahlung	0,56			
Milch	1,77			

Was die Schwankungen bei den selben Materialien betrifft, so erklären sie sich teilweise aus den in den frühern Abschnitten gemachten Feststellungen.

Unsere Werte sind im allgemeinen bedeutend höher als diejenigen von *Werder* und *Antener*. Das kann zwei Ursachen haben. Meine Materialien sind im grossen ganzen in ganz frischem Zustand untersucht worden, während diejenigen der genannten Autoren Marktware sind, die doch wohl immer mindestens einen Tag alt sein wird. Die andere, wichtigere Ursache liegt aber ohne Zweifel in der Verschiedenheit der Technik. *Werder* und *Antener* benützten die Methode von *Dewjatnin* und *Doroschenko* (l. c.). Hier wird das Material unter

Durchleiten von CO_2 mit Essigsäure gekocht, nach dem Filtrieren mit CaCO_3 neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. Dass die Bleiacetatfällung vielfach zu niedrige Werte gibt, ist oben bewiesen worden. Der Hauptfehler der Methode liegt aber wohl darin, dass keine Reduktion vorgenommen wird. Die in Dehydroascorbinsäure übergegangene Ascorbinsäure wird somit nicht erfasst. Da sie aber physiologisch gleich wirkt wie Ascorbinsäure, so sollte sie unbedingt mitbestimmt werden. In nicht ganz frischen Materialien ist nun aber wohl in der Regel mit dem Vorhandensein von verhältnismässig viel Dehydroascorbinsäure zu rechnen.

Es soll nun durchaus nicht etwa gesagt sein, dass die von mir gebrachten Zahlen von ganz frischen Nahrungsmitteln sich etwa besonders gut eignen zur Berechnung der mit der Nahrung von unserer Bevölkerung aufgenommenen Ascorbinsäure. Es muss im Gegenteil der Lagerung und Zubereitung der Nahrung Rechnung getragen werden. Uebrigens enthält die Tabelle ja erst einige im Sommer erhältliche Nahrungsmittel; das Herbst- und Wintergemüse steht noch aus.

Zusammenfassung

Die Methode der Ascorbinsäurebestimmung nach *Emmerie* und *van Eekelen* ist einer Prüfung unterzogen und als sehr geeignet befunden worden.

Es sind einige Modifikationen an der Methode angebracht worden. Die Reduktion mit H_2S lässt sich vorteilhaft in der Hitze (bei $60-70^\circ$) vornehmen und dauert dann nur 5 Minuten. Das Austreiben des überschüssigen H_2S wird ebenfalls in der Hitze innert wenigen Minuten ausgeführt.

Zur Stabilisierung der Ascorbinsäure während der Verarbeitung eignet sich 1^o/oige, bei gekochten Materialien und stark gefärbten Beeren und Früchten 2^o/oige Trichloressigsäure.

Man verwendet am besten nicht mehr Trichloressigsäure als notwendig ist, da mit der Säure auch die zum Fällen benötigte Mercuriacetatmenge steigt. Zu grosse Mengen dieses Fällungsmittels erniedrigen aber die Resultate.

Fällung mit Bleiacetat statt mit Mercuriacetat erniedrigt die Resultate in den meisten Fällen.

In Gegenwart von Mercuriionen findet eine allmähliche Oxydation der Ascorbinsäure statt, die im gegebenen Fall 11,6 % in der 1. Stunde ausmacht. Bei normaler Arbeitsgeschwindigkeit ist somit zwischen Mercuriacetatzusatz und Einleiten von H_2S praktisch kein Verlust zu befürchten.

Es werden Beobachtungen über die Verteilung der Ascorbinsäure in den Pflanzen gemacht. Bei Rhabarber findet eine Zunahme im Stengel von unten nach oben, in den Hauptrippen von unten nach oben und im grünen Blatteil von innen nach aussen statt, wobei die Blattrippen etwas reicher als der Stengel sind, der grüne Blatteil sehr viel reicher als die Rippen ist. Der besonders hohe Ascorbinsäuregehalt der grünen Blatteile zeigt sich auch in allen andern untersuchten Fällen, so bei Salat, Sojabohne, Rüb Kohl. Bei Stachelbeeren findet sich die Ascorbinsäure in den äussern, harten Teilen angereichert, bei der Gurke ist

der unterste Teil besonders arm, die Mitte etwas reicher als die Spitze. Bei Salat sind die Herzblätter am reichsten. Bei der Kartoffel ändert die Verteilung mit dem Reifegrad.

Bei der Reife der Beeren und Früchte nimmt der Ascorbinsäuregehalt zu, bei der Ueberreife wieder ab.

Bei Himbeersirup wurde praktisch der volle in den Beeren enthaltene Ascorbinsäuregehalt wiedergefunden.

Ascorbinsäureverlust und Reduktinsäurebildung bei der Konfitürenherstellung wurden an Modellversuchen geprüft. Beide Vorgänge sind anfänglich gering, nehmen aber bei längerem Einkochen progressiv zu.

Kartoffelbrot ist ascorbinsäurefrei.

Es wird die von uns angegebene Methode und es wird eine Tabelle mit den im Juli und August untersuchten frischen Nahrungsmitteln gegeben.

1) Diese Mitt. 29, 339, 1939.

2) F. Gstirner, Chemisch - physikalische Vitamin - Bestimmungsmethoden. Verlag F. Enke, Stuttgart. (1940)

3) J. Tillmans, Z. U. L. 54, 33, 1927.

4) A. Emmerie und M. van Eekelen, Z. Vitaminforsch. 6, 150, 1937.

5) Ref. Helv. Chim. act. 16, 989, 1933.

6) Helv. Chim. act. 16, 988, 1933.

7) Biochem. Ztschr. 280, 118, 1935.

8) Biochem. Ztschr. 85, 73, 1918.