

Versuche zum Vergleich der "Hg-Acetat-Methode" und des "Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahrens" zur Vitamin C-Bestimmung in frischem Obst und Gemüse und ihren Konserven

Autor(en): **Müller, P.B. / Fellenberg, Th. von**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **36 (1945)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982829>

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.

Résumé

1^o J'ai appliqué la méthode de dosage des huiles essentielles par oxydation chromique au dosage des essences dans les écorces de citron et d'orange.

2^o Les zestes de citron râpés du commerce renferment 1,7 à 3,5 % d'essence. Certaines spécialités vendues dans des sachets de papier ordinaire étaient, au moment de l'analyse, presque dépourvues d'essence de citron.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Chromsäure-Oxydationsmethode für die Bestimmung der ätherischen Öle der Zitronen- und Orangenschalen angewendet.

2. Im Handel erhobene geraspelte Zitronenschalen enthielten 1,7 bis 3,5 % ätherische Öle. Einige in gewöhnlichen Papierbeuteln zum Verkauf gebrachte Spezialitäten erwiesen sich bei der Untersuchung als sozusagen frei von Zitronenöl.

Versuche zum Vergleich der „Hg-Acetat-Methode“ und des „Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahrens“ zur Vitamin C-Bestimmung in frischem Obst und Gemüse und ihren Konserven

Von *P. B. Müller* und *Th. von Fellenberg*

(Aus den wissenschaftlich-analytischen Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. Basel und dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

Nach dem heutigen Stand der Vitamin C-Bestimmung mittels Dichlorphenol-indophenol sind prinzipiell zwei Wege gangbar:

1. Bestimmung des Gesamt-Vitamins C (Total-Ascorbinsäure (TA)) nach Eliminierung von unspezifischen Reduktionsstoffen (RS) durch Fällung mit Hg-Acetat (Hg-Acetat-Verfahren),
2. Bestimmung der präformierten Ascorbinsäure (A) und der präformierten Dehydroascorbinsäure (D) (letztere als Total-Ascorbinsäure (TA) minus präf. Ascorbinsäure (A)), indem vor und nach der Reduktion der Untersuchungsextrakte mit H₂S jeweils zuerst die Gesamtmenge aller reduzierenden Verbindungen und dann nach der Oxydation der Ascorbinsäure mit Ascorbinsäureoxydase die unspezifischen Reduktionsstoffe getrennt ermittelt werden (Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahren).

Das erste Verfahren ist von *Th. von Fellenberg*¹⁾, das zweite Verfahren von *P. B. Müller*²⁾ genau beschrieben worden.

Da die in der Literatur gemachten Angaben über den durchschnittlichen Vitamin C-Gehalt von Obst und Gemüse z.T. recht unterschiedlich sind, schien es uns nicht uninteressant, die mit zwei verschiedenen Verfahren erzielbaren Untersuchungsergebnisse zu vergleichen. Um diese vergleichenden Versuche mit möglichst einheitlichen Untersuchungsmaterialien durchzuführen, bezogen wir direkt vom Kühlhaus 2 Sorten Äpfel und zwar «Franc roseau» und Ontario-Reinetten» und eine kleinere Menge Kartoffeln. Des weiteren dehnten wir die Versuche noch auf je eine speziell zu diesem Zwecke mit Vitamin C angereicherte Kompott-, Gemüse- und Konfitürkonserve aus.

Die Untersuchung wurde gleichzeitig im Eidg. Gesundheitsamt in Bern von *Th. von Fellenberg* mittels dem «Hg-Acetat-Verfahren» und in den Laboratorien der Firma Hoffmann-La Roche & Co. AG. in Basel von *P. B. Müller* mittels dem «Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahren» durchgeführt. Beide Autoren haben noch eine kleinere Anzahl Proben mit dem Verfahren des anderen Autors untersucht. Die Ergebnisse der Einzelbestimmungen sind bei *Müller* auf $\pm 0,5$ mg^{0/0} auf- bzw. abgerundet. Die Versuche sind in Tabelle 1—2 zusammengestellt.

In seiner früheren Arbeit erwähnt *Müller*, dass es unzweckmässig ist, den Vitamin C-Gehalt von Obst und Gemüse genauer als auf 1—2 mg^{0/0} anzugeben, da schon die natürlichen Gehaltsunterschiede in frischem Obst und Gemüse weit grösser sind. Unter Berücksichtigung dieser Ausführung und der von *Müller* angegebenen praktischen Genauigkeit seines Bestimmungsverfahrens*) wird mit den beiden von zwei verschiedenen Analytikern gehandhabten Methoden, mit Ausnahme der präformierten Ascorbinsäure der Ontario-Reinetten und der Birnenkompottkonserven, eine befriedigende Übereinstimmung der Ascorbinsäure- und Gesamtascorbinsäurewerte erhalten. Die grösseren Abweichungen der Werte der präformierten Ascorbinsäure bei den Ontario-Reinetten sind sehr wahrscheinlich auf die mangelhafte Einheitlichkeit des Untersuchungsmaterials, die schon im Aussehen und in dem recht unterschiedlichen Vitamin C-Gehalt der einzelnen Äpfel zum Ausdruck kommt, zurückzuführen, während die Ursache dieser Unterschiede bei den Birnenkompottkonserven in den nicht ganz gleichmässigen Veränderungen während der Lagerung dieser Konserven zu suchen ist.

Hingegen weisen die mit den beiden Methoden erhaltenen Dehydroascorbinsäurewerte häufig grössere Unterschiede auf. Dies rührt daher, weil die Dehydroascorbinsäure als Differenzwert aus der Gesamtascorbinsäure und der präformierten Ascorbinsäure berechnet wird, wodurch sich der für die präformierte Ascorbinsäure und die Gesamtascorbinsäure angegebene Streufehler, im extremen Falle, verdoppelt.

Zu den natürlichen Gehaltsunterschieden des Untersuchungsmaterials bzw. der nicht ganz einheitlichen Veränderungen bei seiner Lagerung kommen bei

*) Praktisch erreichbare Genauigkeit (max. Streuung) für Werte bis zu 20 mg^{0/0}: $\pm 1-2$ mg^{0/0}; für höhere Werte: $\pm 5-10$ 0/0.

Tabelle 1
Versuche mit Frischprodukten

Untersuchungs- material	Vers. Nr.	Turmix-Ascorbinsäure- oxydase-Verfahren					Hg-Acetat-Verfahren							
							Versuche Müller					komb. mit dem Ascorbinsäure- oxydase-Verfahren		
		*) RS mg ⁰ / ₀ A-RS mg ⁰ / ₀ D mg ⁰ / ₀ TA-RS+ mg ⁰ / ₀ RS+ mg ⁰ / ₀										Versuche v. Fellenberg		
							RS mg ⁰ / ₀	A-RS mg ⁰ / ₀	D mg ⁰ / ₀	TA-RS+ mg ⁰ / ₀	RS+ mg ⁰ / ₀	RS mg ⁰ / ₀	A-RS mg ⁰ / ₀	D mg ⁰ / ₀
Äpfel: Franc-roseau	1	0	6	3	9	4	0,1	5,4	0,7	6,1	1,4	5,5	2,0	7,5
	2	0	4	2,5	6,5	3,5	0,3	5,7	-1,0	4,7	1,0	6,0	-0,3	5,7
	3	0	3,5	2	5,5	2,5	0,3	5,6	0,9	6,5	0,8	5,9	1,4	7,3
	4	0	2	3	5	2,5	0,3	5,7	0,3	6,0	1,5	6,0	1,5	7,5
	5	0	4,5	2,5	7	5,5	1,3	5,0	0,4	5,4	1,4	6,3	0,5	6,8
	6	0	4	4	8	6	1,0	4,7	1,0	5,7	2,1	5,7	2,1	7,8
	7	0	3,5	5,5	9	5	1,0	4,4	-0,1	4,3	2,2	5,4	1,1	6,5
	8	0	3	3	6	3	1,0	4,3	-0,2	4,1	2,4	5,3	1,2	6,5
	9	0	3	3	6	3	0,3	5,4	0	5,4	1,1	5,7	0,8	6,5
		Durchschn.		3,8	3,2	7,0				5,4		5,8	1,1	6,9
		0,3	3,2	2,2	5,4	1,3	0	3,5	1,5	5	0,5			
	Durchschn.		3,2	2,2	5,4		0	3,5	3,0	6,5	0,5			
			Versuche Müller				Versuche v. Fellenberg							
Ontario	1	0	14,5	4	18,5	2,5	1,2	22,3	-1,0	21,3	4,2	23,5	2,0	25,5
	2	0	12,5	5,5	18	4	0,9	19,5	2,2	21,7	1,9	20,4	3,2	23,6
	3	0	13,5	1,5	15	2,5	1,2	22,1	2,5	24,6	0,9	23,3	2,2	25,5
	4	0	17	2	19	3	1,1	17,6	0,4	18,0	2,2	18,7	1,5	20,2
	5	0	18	5	23	3,5	0,8	23,6	4,7	28,3	0,8	24,4	4,7	29,1
	6	0	20	5	25	4	0,8	23,6	-2,7	21,9	2,2	24,4	-1,3	23,1
	7	0	20	5	25	4	0,9	24,6	0,3	24,9	1,6	25,5	1,0	26,5
	8	0	21	4,5	25,5	6,5	0,8	22,1	-3,1	19,0	4,0	22,9	1,0	23
	9	0	21	4,5	25,5	6,5	0,2	16,9	0,4	17,4	0,1	17,1	0,4	17,5
		Durchschn.		17,1	4,1	21,1			21,4	1,5	22,9		22,2	1,6
		0,6	11,6	4,9	16,5	0,5	0	13,5	2,5	16	0,5			
	Durchschn.		11,6	4,9	16,5		0	21	2,0	23	0,5			
			Versuche Müller				Versuche v. Fellenberg							
Kartoffeln	1	0	9	2	11	1	0,6	8,2	-0,2	8,0	1,9	8,8	1,7	10,5
	2	0	9	2,5	11,5	1,5	0,2	11,0	-2,0	9,0	2,1	11,2	-0,6	11,1
	3	0	8	2	10	1	0,2	11,0	-1,7	9,3	1,9	11,2	0	11,2
	4	0	7,5	2	9,5	0,5	0,7	9,1	0,3	9,4	2,1	10,1	1,1	11,2
	5	0	10	1	11	1	0,5	9,7	-1,0	8,7	2,0	10,2	0,5	10,7
	6	0	9,5	1	10,5	1	0,5	10,0	-1,3	8,7	2,0	10,5	0,2	10,7
	7	0	10	1,5	11,5	1	0,7	9,8	-1,1	8,7	2,1	10,5	0,3	10,8
	8	0	8,5	2	10,5	1	0,8	9,6	-1,0	8,6	2,1	10,4	0,3	10,7
	9	0	8,5	2	10,5	1	0,1	9,5	-0,5	9,0	1,5	9,6	0,9	10,5
		Durchschn.		8,9	1,8	10,7			9,8	-1,0	8,8		10,3	0,6
		0,7	7,6	2,8	10,4	2,2	0	8	0,5	8,5	0			
	Durchschn.		7,6	2,8	10,4		0	10	1	11	0			
			Versuche Müller				Versuche v. Fellenberg							

*) A = präformierte Ascorbinsäure + präformierte unspesz. Reduktionsstoffe (RS) der Lösungen von A.
 TA = Gesamt-Ascorbinsäure + präformierte unspesz. Reduktionsstoffe + solche, die bei der H₂S-Reduktion der Lösungen von TA gebildet wurden (RS+).
 TA' = TA minus die mit Hg-Acetat ausfällbaren präformierten Reduktionsstoffe.
 D = präformierte Dehydroascorbinsäure, ber. aus (TA-RS+) - (A-RS).
 D' = präformierte Dehydroascorbinsäure, ber. aus TA'-A.

Tabelle 2
Versuche mit Konserven

Untersuchungs- material	Vers. Nr.	Turmix-Ascorbinsäure- oxydase-Verfahren					Hg-Acetat-Verfahren								
		Versuche Müller					komb. mit dem Ascorbinsäure- oxydase-Verfahren					ursprüngliche Ausführung			
							Versuche v. Fellenberg								
		*) RS mg ^{0/0}	A-RS mg ^{0/0}	D mg ^{0/0}	TA-RS+ mg ^{0/0}	RS+ mg ^{0/0}	**) RS mg ^{0/0}	A-RS mg ^{0/0}	D mg ^{0/0}	TA-RS+ mg ^{0/0}	RS+ mg ^{0/0}	A mg ^{0/0}	D' mg ^{0/0}	TA' mg ^{0/0}	
<i>Birnenkompott :</i>															
1. Dose	1	0	7	4	11	1	I	0	10,5	-1,1	9,4	0,3	10,5	-0,8	9,7
	2	0	7	5	12	1	II	0	11,3	-1,0	10,3	0,4	11,3	-0,6	10,7
2. Dose	3	0	8,5	0,5	9,0	1	I	0	11,1	-0,7	10,4	0,3	11,1	-0,4	10,7
	3	0	9	1	10	1	II	0	12,2	-0,4	11,8	0,2	12,2	-0,2	12,0
	<i>Durchschn.</i>		7,9	2,6	10,5		$\frac{I}{II} = \frac{1}{1}$		11,3	-0,8	10,5		11,3	-0,5	10,8
<i>Erbsengemüse :</i>															
1. Dose	1	0	19	6,5	25,5	1	I	0,3	17,4	2,8	20,2	5,3	17,7	7,8	25,5
	2	0	19	8,5	27,5	1	II	0	22,4	2,1	24,5	6,9	22,4	9,0	31,4
2. Dose	3	0	19	1	20	1	I	0	16,1	-1,2	14,9	11,7	16,1	10,5	26,6
	4	0	19	0	19	1	II	0,3	19,1	1,4	21,1	3,7	20,0	4,8	24,8
	<i>Durchschn.</i>		19	4,0	23		$\frac{I}{II} = \frac{65}{35}$		18,2	1,2	19,4		18,4	8,4	26,8
<i>Kirschenkonfitüre :</i>															
1. Dose	1	0,5	18,5	4,5	23	2		2,3	17,1	4,7	21,8	2,2	19,4	4,5	23,9
	2	0,5	17,5	4,5	22	2									
2. Dose	3	0,5	18	1,5	19,5	1,5		2,7	18,3	0,8	19,1	6,7	21,0	4,8	25,8
	4	0,5	17,5	2,0	19,5	1,5									
	<i>Durchschn.</i>		17,9	3,1	21				17,7	2,8	20,5		20,1	4,7	24,8

*) Bezeichnung siehe Tabelle 1

**) Untersuchungsanteil: I = fest, II = flüssig

Methoden mit subjektiver Kolorimetrie noch individuelle Momente des Analytikers hinzu, welche ebenfalls zu gewissen Abweichungen von Parallelbestimmungen führen können.

Zur Kontrolle dieses individuellen Faktors wurde von Müller noch eine grössere Anzahl von vergleichenden Untersuchungen nach beiden Verfahren durchgeführt.

Tabelle 3

Vergleichende Versuche nach dem Turmix-Ascorbinsäureoxydase- und dem Hg-Acetat-Verfahren mit verschiedenen Einwägen an Untersuchungsmaterial.

Durchschnittswerte aus 13—16 Einzelbestimmungen pro Verfahren

Artikel	Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahren			Hg-Acetat-Verfahren					
	A-RS mg ^{0/0}	D mg ^{0/0}	TA-RS+ m0 ^{0/0}	A-RS mg ^{0/0}	D mg ^{0/0}	TA-RS+ mg ^{0/0}	A mg ^{0/0}	D' mg ^{0/0}	TA' mg ^{0/0}
<i>Kartoffeln:</i>									
Böhms	11,0	1,5	12,5	9,2	0,7	9,9	10,2	0,2	10,4
Weltwunder	9,0	1,5	10,5	8,9	0,3	9,2	8,9	0,3	9,2
<i>Weisskohl (Kabis)</i>	37,5	1,5	39	40,9	0	40,9	40,9	0,6	41,5
<i>Gelbe Rüben</i>	5	1,5	6,5	3,5	-0,1	3,4	4,0	-0,1	3,9
<i>Äpfel:</i>									
Boscop	9,0	3	12,0	8,1	2,4	10,5	8,6	2,9	11,5

*) Bezeichnung siehe Tabelle 1

Wie aus einem Vergleich dieser Durchschnittswerte mit denjenigen der Tabellen 1 und 2 hervorgeht, liegen in diesen Versuchsreihen nicht nur die Gesamtascorbinsäurewerte, sondern auch die Mehrzahl der Werte der präformierten Ascorbinsäure beim Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahren eher ein wenig höher als diejenigen des Hg-Acetat-Verfahrens. Demzufolge sind hier dann die Unterschiede der nach beiden Verfahren errechneten Dehydroascorbinsäurewerte kleiner als in Tabelle 1 und 2. Sämtliche Unterschiede der Dehydroascorbinsäurewerte liegen hier innerhalb der Streuung von ± 2 mg^{0/0}.

Zur weitgehenden Ausschaltung von Unterschieden des Untersuchungsmaterials hat Müller schliesslich noch 4 Versuchsreihen mit je ca. 250 g Äpfeln bzw. Kartoffeln angesetzt, wobei jeder Apfel bzw. jede Kartoffel genau in 4 Teile zerlegt und dann von jedem Viertel eine gewisse Menge nach beiden Verfahren aufgearbeitet wurde.

Tabelle 4

Vergleichende Untersuchungen nach dem Turmix-Ascorbinsäureoxydase- und dem Hg-Acetat-Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der Einheitlichkeit des Untersuchungsmaterials

Artikel	Turmixon-Ascorbinsäureoxydase-Verfahren			Hg-Acetat-Verfahren					
	*) A-RS mg 0/0	D mg 0/0	TA-RS+ mg 0/0	A-RS mg 0/0	D mg 0/0	TA-RS+ mg 0/0	A mg 0/0	D' mg 0/0	TA' mg 0/0
Ontario-Reinetten	13	3	16	11,8	3,7	15,5	11,8	3,7	15,5
	12	4	16	10,5	4	14,5	10,5	4	14,5
Champagner-Reinetten	2	5,5	7,5	1,8	6	7,8	1,8	6	7,8
Kartoffeln	9	1,5	10,5	7,5	1,5	9	7,5	1,5	9

*) Bezeichnung siehe Tabelle 1

Bei weitgehender Ausschaltung der zuvor besprochenen äusseren Versuchsunterschiede wurde in diesen Versuchsreihen mit den beiden Methoden eine Übereinstimmung der Versuchsergebnisse erzielt, die für alle Werte innerhalb der oben erwähnten Fehlergrenze liegt.

Zusammenfassung

Es werden die Analysenmethoden zur Vitamin C-Bestimmung in frischem Obst und Gemüse und deren Konserven nach dem Hg-Acetat- und dem Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahren an Hand von einigen Frischprodukten und einigen speziell zu diesem Zwecke mit Vitamin C angereicherten Büchsenkonserven verglichen. Unter Berücksichtigung der grösstmöglichen Einheitlichkeit sowohl des Untersuchungsmaterials als auch der Versuchsbedingungen bei der Analyse wird mit den beiden Methoden im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse erhalten. Die mögliche Ursache der grösseren Abweichungen der Dehydroascorbinsäurewerte in einigen Versuchsreihen und der Werte der präformierten Ascorbinsäure bei einer Apfelsorte und einer Birnenkompottkonserve werden besprochen.

Résumé

Dans le travail ci-dessus, les auteurs ont comparé les méthodes analytiques de détermination de la vitamine C contenue dans les fruits et légumes frais, ainsi que dans leurs conserves respectives, selon le procédé à l'acétate de mercure et celui qualifié de procédé «Turmixon-oxydase de l'acide ascorbique». Pour ce faire,

ils ont eu recours à des produits frais et à quelques conserves qui ont été spécialement enrichies en vitamine C dans ce but. Sur la base d'une identité aussi grande que possible des substances à analyser et des conditions d'expérimentation lors des essais effectués, ont pu assurer que les résultats analytiques obtenus par les deux méthodes fournissent des données suffisamment concordantes. Ils discutent également les causes probables des divergences les plus apparentes en ce qui concerne, d'une part, les valeurs obtenues dans quelques séries pour l'acide déhydroascorbique et, d'autre part, les valeurs de l'acide ascorbique préformé, constatées lors d'une série d'essais pratiqués dans une variété donnée de pommes et une compote de poires.

Literatur

- 1) Diese Mitt. **32**, 135 (1941); **33**, 212 (1942).
- 2) Diese Mitt. **36** (1935), Heft 2/3.

Über die Extrakt- und Wasserbestimmung in Obstsäften und Konzentraten

Von *H. Hadorn*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Als es sich darum handelte, unter den zahlreichen Wasserbestimmungsmethoden eine zu finden, die erlaubt, den Wassergehalt von Obstsäften rasch und zuverlässig zu bestimmen, zeigte es sich, dass die meisten Methoden der Literatur gerade für dieses Produkt versagen.

Überprüft und miteinander verglichen wurden folgende Methoden:

1. Wasserbestimmung durch Destillation mit Übertreibemittel^{1) 2) 3)}.
2. Direkte, speziell für Mistellen und Süssweine ausgearbeitete Methode *von Fellenberg*⁴⁾.
3. Direkte Extraktbestimmung durch Trocknen im Trockenschrank nach Lebensmittelbuch.
4. Indirekte Extraktbestimmung aus der Dichte, ebenfalls nach Lebensmittelbuch.

1. Wasserbestimmung durch Destillation mit Übertreibemittel

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über Fruchtsaftkonzentrate teilte *Fritzker*⁵⁾ mit, dass die nach der indirekten Methode ermittelten Extraktwerte und die mit dem Apparat von *Fritzker* und *Jungkunz*³⁾ erhaltenen Wassergehalte gut übereinstimmen.