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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 45 (1954)

Heft: 2

Artikel: Klärung von Fruchtsäften mit polymeren Basen

Autor: Deuel, H. / Solms, J. / Denzler, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984010

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

BAND - VOL. 45 1954 HEFT - FASC. 2

Klärung von Fruchtsäften mit polymeren Basen

Von *H. Deuel, J. Solms* und *A. Denzler*
(Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich)

1. Einleitung

Frisch gekelterte Fruchtsäfte werden zur Erleichterung der Verarbeitung und zur Erzielung glanzheller Säfte einer Klärung unterworfen. Dabei werden neben Trub- und Schwebstoffen, den vor allem aus Zellulose bestehenden Bruchstücken des pflanzlichen Gewebes, auch Pektinstoffe und andere Polysaccharide, Tannine und Proteine aus dem Saft entfernt [1)2)15)18)22)]. Der Klärungsprozess ist u.a. von Menge und Zusammensetzung der Pektinstoffe im Saft abhängig, die nach Art und Reifegrad der Frucht stark variieren können. Je nach Arbeitsmethode kann zwischen einer eigentlichen Klärung, meist einer gewöhnlichen Filtration, und einer Schönung, einer Filtration nach Zusatz von Flockungsmitteln, unterschieden werden. Im folgenden werden diese verschiedenen Methoden allgemein als Klärung bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit wird einleitend die Konstitution der Pektinstoffe unter Berücksichtigung der Saftklärung besprochen. Anschliessend wird eine Methode zur Klärung von Fruchtsäften mitgeteilt, die auf der selektiven Ausflockung der Pektinstoffe und verwandter Verbindungen durch Zusatz hochpolymerer Basen beruht. Dabei wird das Flockungsvermögen der Pektinstoffe besonders berücksichtigt.

2. Allgemeines über Pektinstoffe

Die Pektinstoffe sind Verbindungen von hohem Molekulargewicht. Ihre Makromolekeln sind aus einem einzigen Grundbaustein, der Galakturonsäure, aufgebaut. Zahlreiche dieser Galakturonsäurebausteine sind durch glykosidische Bindungen zu einer Fadenmolekel verknüpft, die als Polygalakturonsäure oder Pektinsäure bezeichnet wird. Oft sind die Karboxylgruppen der Polygalakturonsäure teilweise mit Methanol verestert. Die Verbindung wird dann als Pektin bezeichnet [10][14] (Abb. 1). Die zahlreichen dissoziationsfähigen Karboxylgruppen auf einer Molekel verleihen dieser eine hohe Ladungsdichte und die Eigenschaften eines Polyelektrolyten. Die Verbindung kann folglich auch als fadenförmiger Polyelektrolyt oder als eine aus einem Polyanion aufgebaute Polysäure betrachtet werden.

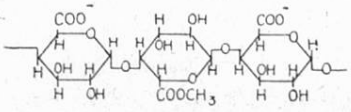

Abbildung 1
Pektin-Polyanion
(kurzer Ausschnitt einer Fadenmolekel)

Im Fruchtsaft sind nur hochveresterte Pektine löslich. Diese können durch saure Hydrolyse oder durch das safteigene Enzym Pektase zu niederveresterten Pektinen verseift werden und werden dann durch die im Saft vorhandenen Elektrolyte ausgeflockt. Die Flockung kann eine Klärung des Saftes, oft aber auch unerwünschte Trübungen bewirken. Sind die gelösten Pektine hochmolekular, so bewirken sie eine starke Erhöhung der Viskosität des Saftes, stabilisieren die suspendierten Trubstoffe und erschweren eine Filtration. Im allgemeinen kann mit zunehmender Reife der Frucht eine Zunahme der Pektinmenge im Saft und eine Abnahme des Molekulargewichtes und Veresterungsgrades dieser Verbindungen beobachtet werden. Ein Abbau der Pektine erfolgt auch bei längerer Lagerung des Saftes [10][14].

3. Klärung von Fruchtsäften

Für die Klärung der Fruchtsäfte sind zahlreiche Methoden bekannt, deren wichtigste kurz angeführt werden sollen. Sie werden einzeln oder kombiniert angewendet [4][11][20].

Die einfachste Klärung, die vor allem bei Apfelsäften Anwendung findet, kann durch Mischung von Säften verschiedenen Gerbstoffgehaltes erreicht werden. Der gerbstoffreiche Saft (Scheidsaft) bewirkt eine Flockung der Trub- und Schwebstoffe.

Pektinreiche Säfte können unter geeigneten Bedingungen sich selbst überlassen werden (Selbstklärung). Das safteigene Enzym Pektase bewirkt während der Lagerung eine Verseifung der Methylestergruppen der Pektinstoffe. Es

resultiert ein niederverestertes Pektin, das ausflockt und einen grossen Teil der Trub- und Schwebstoffe mitreisst. Zur Beschleunigung der Klärung können Kalziumsalze oder Pektasepräparate zugesetzt werden [10][14]).

Die Saftklärung bei Verwendung von Filtrationsenzymen beruht vor allem auf einem Abbau der gelösten Fadenmolekeln des Pektins. Filtrationsenzyme enthalten Pektinasen (Polygalakturonasen), die Pektin in niedermolekulare Bruchstücke spalten. Diese Spaltprodukte wirken nicht trubstabilisierend, können keine Nachtrübungen ergeben und hindern die Filtration des Saftes nicht mehr. Die Enzympräparate enthalten meistens noch andere Enzyme, die u.a. Eiweiss, Zellulose und Hemizellulosen angreifen können. Über den Einfluss dieser Komponenten auf die Klärung ist wenig bekannt [10][14]).

Häufig werden Eiweisse, wie Gelatine, «Hausenblase» oder Kasein, und andere Stoffe dem Saft zugesetzt. Werden geeignete Mengen von diesen Zusätzen gewählt, so bilden sich flockige Niederschläge, die einen grossen Teil der unerwünschten Verbindungen mitreissen. Die Niederschlagsbildung beruht oft auf einer Reaktion der Eiweisse mit Tanninen. Über die Zusammensetzung der Niederschläge ist wenig bekannt. Sie enthalten häufig viel Pektin. Einige Beobachtungen weisen darauf hin, dass bei diesen Niederschlagsbildungen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen polymeren Säuren und basischen Komponenten von Bedeutung sind [17]).

Bei der Klärung von Säften durch Zusatz von Bentoniten kann es sich um Adsorption niedermolekularer und hochmolekularer Bestandteile handeln. Bentonite adsorbieren übrigens keine Pektinstoffe, hingegen andere Polysaccharide [21]).

Eine Klärung durch Flockung der Pektinstoffe im Saft mittels Kalziumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd oder Kalzium-, Aluminium- und Kupfersalzen ist durchführbar; dabei wird jedoch das Aroma beeinträchtigt, und es können leicht grössere Koagulatormengen im Saft zurückbleiben.

4. Flockung von Pektinstoffen durch Elektrolyte

Die Pektinstoffe können aus ihrer wässrigen Lösung durch Elektrolyte leicht ausgeflockt werden [7]). Bei der Flockung kommt es zu einer Umsetzung zwischen den Kationen des zugesetzten Elektrolyten mit den Polygalakturonatanionen unter Ausbildung eines unlöslichen Salzes. Die Flockungsempfindlichkeit der Pektinstoffe nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Ferner sind der Veresterungsgrad der Polygalakturonsäure und die Wertigkeit des flockenden Kations von grosser Bedeutung. Der Einfluss der Anionen des flockenden Elektrolyten kann dagegen meistens vernachlässigt werden. — Die Koagulationsbereitschaft der Pektinstoffe gegenüber niederwertigen Elektrolyten nimmt mit steigendem Veresterungsgrad der Karboxylgruppen stark ab. So ist z.B. niederverestertes Pektin durch Ca- und Al-Salze flockbar, hochverestertes jedoch nicht. Bei konstantem Veresterungsgrad wird mit steigender Wertigkeit des flockenden Kations

eine zunehmende Koagulationsbereitschaft der Pektinstoffe beobachtet. So steigt z. B. die flockende Wirkung der Elektrolyte in der Reihenfolge NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ (Schulze-Hardysche Wertigkeitsregel).

Je stärker nun ein Kation flockend wirkt, desto weniger nimmt die zur Koagulation nötige Salzmenge mit dem Veresterungsgrad der Polygalakturonsäure zu. Schliesslich kann für polyvalente Kationen eine Umkehrung beobachtet werden, indem diese hochverestertes Pektin leichter flocken als niederverestertes (z.B. Hexolnitrat und Kasein). Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt bei Verwendung eines hochpolymeren, fadenförmigen Polykations, wie z.B. dem des Polyäthylenimins (Abb. 2). Polyäthylenimin flockt Pektin annähernd in stöchiometrischen Verhältnissen (Abb. 3). Mit zunehmendem Veresterungsgrad des Pektins kann eine entsprechende Abnahme der zur Flockung nötigen Menge beobachtet werden.

$$-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H_2-$$

Abbildung 2
Polyäthylenimin-Kation
(kurzer Ausschnitt einer Fadenmolekel)

$$\text{Pektinat}^{-}\,\text{Na}^{+} + \text{Polyäthylenimin}^{+}\,\text{Cl}^{-} \rightleftarrows \underline{\text{Pektinat}^{-}\,\text{Polyäthylenimin}^{+}} + \text{Na}^{+}\,\text{Cl}^{-}$$

Abbildung 3
Reaktionsgleichung für die Pektin-Polyäthylenimin-Flockung
(schematisch)

In Tabelle 1 sind einige Daten des Flockungsverhaltens von Polygalakturonsäure-Oxyäthylester und Polygalakturonsäure-Methylester verschiedenen Umsetzungsgrades gegenüber Elektrolyten mit nieder- und hochwertigen Kationen zusammengestellt. Oxyäthylester und Methylester zeigen weitgehend ähnliches Flockungsverhalten und dürfen daher miteinander verglichen werden.

Die Flockung von Polygalakturonsäure-Methylester mit Polyäthylenimin zeigt interessanterweise einen minimalen Koagulatorbedarf bei einem Veresterungsgrad von 80 %. Bei höher veresterten Produkten, die bereits eine starke Abnahme ihrer elektrischen Ladung und somit ihres Elektrolytcharakters aufweisen, wird wieder eine Zunahme der zur Flockung nötigen Menge an Koagulator beobachtet. Ähnlich benötigen Polysaccharide mit hohem Äquivalentgewicht, wie z.B. Flohsamenschleim und Leinsamenschleim, zur Koagulation einen grossen Überschuss an Polyäthylenimin [21]).

Das verschiedene Verhalten der nieder- und hochwertigen Kationen bei der Elektrolytflockung der Pektinstoffe kann vor allem auf zwei Faktoren, auf die unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Ionen und auf die Aufbauunterschiede der nieder- und hochwertigen Ionen, zurückgeführt werden.

Tabelle 1

Elektrolytkoagulation von Polygalakturonsäure verschiedenen Veresterungsgrades [7])

Veresterungsgrad %	Oxyäthylester			Methylester
	Koagulatoren			
	NaCl	$CaCl_2$	$AlCl_3$	Polyäthylenimin
	Zur Koagaluation von 1 g Polygalakturonsäure benötigte Menge Koagulator in Milliäq.			
0	280	3,0	0,3	0,71
20	∞	5,2	0,7	0,55
40		16,0	—	0,42
60		∞	2,0	0,36
80			7,0	0,23
98			∞	0,40

∞ bedeutet, dass mit 500 Milliäq. Koagulator keine Flockung eingetreten ist.

Polygalakturonsäure baut sich aus Polyanionen hoher Ladungsdichte auf, selbst wenn sie relativ hoch mit Methanol verestert vorliegt. Solche Polyanionen vermögen nach dem Coulombschen Gesetz Polykationen fester zu halten als niederwertige Kationen. Die Polygalakturonsäure reagiert folglich bevorzugt mit hochwertigen Kationen. Die Polykationen werden daher schon aus elektrostatischen Gründen ein besseres Flockungsvermögen besitzen als niederwertige Kationen. Ausserdem können aber Polykationen die Ausbildung von Flocken nicht nur rein elektrostatisch, sondern auch strukturmässig begünstigen. Die niederwertigen Kationen besitzen eine nur kleine, punktförmige Gestalt. Sie können sich daher strukturell an der Ausbildung von Niederschlägen nicht beteiligen. Polykationen können dagegen sehr gross und fadenförmig sein. Es ist nun unwahrscheinlich, dass bei der Reaktion ein einziges Polykation ein einziges Polyanion neutralisiert. Vielmehr werden jeweils mehrere Polykationen mit mehreren Polyanionen in gegenseitige elektrostatische Beziehung treten. Dabei kommt es zur Ausbildung unlöslicher, elektrostatisch verfilzter Flocken. Charakteristisch für den Aufbau von solchen Koagulaten zwischen Polyanionen und Polykationen ist die Kombination von kovalenten Bindungen (innerhalb der Fadenpolyionen) und Ionenbindungen (zwischen den entgegengesetzt geladenen Fadenpolyionen) (Abb. 4).

Flockungsreaktionen zwischen Polyanionen (polymeren Säuren und ihren Salzen) und Polykationen (polymeren Basen und ihren Salzen) sind oft untersucht worden [3])[6])[8])[9])[16])[19]). Dabei kann ein optimaler Flockungspunkt erkannt werden, bei dem beide Reaktionspartner quantitativ ausgeflockt sind. Die optimale Flockung wird eintreten, wenn auf den Polykationen die gleiche Gesamtladung wie auf den Polyanionen vorhanden ist — bei starken Polyelektrolyten also am

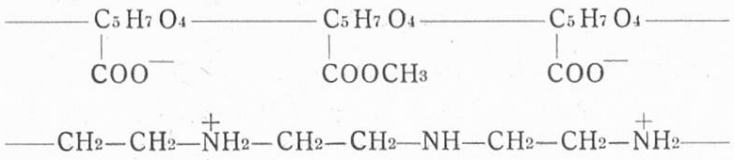

Abbildung 4
Pektin-Polyäthylenimin-Niederschlag
(schematisch; elektrostatische Anziehung zwischen fadenförmigem Polyanion und Polykation)

Äquivalenzpunkt. Entsprechend kann mit zunehmendem Äquivalentgewicht einer Komponente eine steigende Flockungsempfindlichkeit derselben beobachtet werden. Da bei schwachen Polyelektrolyten die Aufladung pH-abhängig ist, wird auch der Flockungsbereich und das Flockungsoptimum pH-abhängig sein. Je schwächer die Polysäure ist, bei desto höheren pH-Werten, und je schwächer die Polybase ist, bei desto tieferen pH-Werten kommt es zur Niederschlagsbildung. Bei genügendem Überschuss an einer Komponente werden nur geladene, lösliche Aggregate gebildet, da eine vollständige Neutralisation zwischen den hochpolymeren Komponenten unmöglich ist. Bei Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten kann eine Auflösung des Niederschlages erzielt werden, entsprechend einer Rückverschiebung des elektrostatischen Gleichgewichtes (Abb. 3).

5. Experimenteller Teil

In den vorliegenden Versuchen wird die polymere Base Polyäthylenimin [12][13]) für Flockungs- und Klärungsversuche an Fruchtsäften verwendet. Einige Modelluntersuchungen an wässrigen Pektinlösungen anstelle von Fruchtsäften zeigen die Abhängigkeit der Flockung von verschiedenen Reaktionsbedingungen. Für alle Versuchsbedingungen können optimale Flockungsbereiche ermittelt werden. Bei diesen sind die Pektine, wie Viskositätsmessungen an den überstehenden Lösungen zeigten, praktisch quantitativ ausgeflockt. Auch Polyäthylenimin kann nicht mehr nachgewiesen werden. Mit steigendem Veresterungsgrad des Pektins wird eine Abnahme der zur Koagulation nötigen Polyäthyleniminmenge beobachtet [8]).

Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Flockung vom pH-Wert der Lösung. In jedem untersuchten pH-Bereich kann eine vollständige Ausflockung des Pektins erzielt werden. Mit fallendem pH sinkt die zur Flockung des Pektins nötige Menge an Polyäthylenimin. Für die Untersuchungen wurden je 5 cm³ einer 1%igen Lösung von Pektin *) mit einem Veresterungsgrad von 68,3 % durch Zugabe von Natronlauge bzw. Weinsäure auf verschiedene pH-Werte eingestellt und auf 10 cm³ aufgefüllt. Diese Lösungen wurden mit je 10 cm³ einer Lösung von Polyäthylenimin **) verschiedener Konzentration versetzt. Nach gutem

*) Verwendet wurde gereinigtes Handelspektin der Unipektin AG, Zürich.

**) Verwendet wurde das Handelsprodukt «Polymin P» der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein.

Durchschütteln und einstündigem Stehenlassen wurden die gebildeten Niederschläge abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde mit Hilfe von *Nessler-Reagens* auf Polyäthylenimin geprüft.

Tabelle 2

Flockung von Pektin mit Polyäthylenimin bei verschiedenen pH-Werten

Gehalt an Pektin 0,25 %, an Polyäthylenimin (= P) variabel

Polyäthylenimin g pro g Pektin	pH-Wert der Pektinlösung								
	2,0			5,0			7,0		
	Aussehen der Mischung	Überstehende Lösung		Aussehen der Mischung	Überstehende Lösung		Aussehen der Mischung	Überstehende Lösung	
		Visk. η_{sp}	P		Visk. η_{sp}	P		Visk. η_{sp}	P
2,00	++	0,069	pos.	++	0,044	pos.	++	0,064	pos.
1,20							++	0,035	pos.
0,40	++	0,045	pos.	++	0,005	pos.	++	0,022	pos.
0,32	++	0,064	pos.	++	0,015	pos.	+++*)	0,019	neg.
0,24	+++	0,111	pos.	+++*)	0,015	neg.	++	0,018	neg.
0,16	+++*)	0,221	neg.	++	0,182	neg.			
0,08				+	0,380	neg.			
0,04	++	1,680	neg.	+	2,156	neg.	+	2,432	neg.
0,004	—	2,104	neg.	—	2,818	neg.	—	2,625	neg.
0	—	1,253	neg.	—	2,891	neg.	—	2,645	neg.

+++ starker, flockiger Niederschlag — keine Flockung
++ flockiger Niederschlag *) optimale Flockung
+ Trübung

Bei Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten können die erhaltenen Niederschläge leicht wieder aufgelöst werden. Tabelle 3 zeigt die Abhängigkeit dieses Auflösungsvorganges in Abhängigkeit von der Wertigkeit des zugesetzten Elektrolyten. Für die Untersuchungen wurden je 20 cm³ einer 0,412%igen Pektinlösung mit 20 cm³ einer 0,211%igen Polyäthyleniminlösung und, zur Einstellung des pH-Wertes, mit 0,5 cm³ 0,1-n. Salzsäure versetzt. Es bildeten sich optimale Niederschläge, die mit steigenden Mengen verschiedener Elektrolytlösungen versetzt wurden. Es wurde die Salzmenge berechnet, die zur Auflösung des Niederschlages, berechnet auf 1 g Pektin ausreicht.

Enzymatisch stark abgebautes Pektin gibt mit Polyäthylenimin keine Flokkung. Mit Filtrationsenzymen behandelte Fruchtsäfte können daher mit Polyäthylenimin nicht mehr geklärt werden. Entsprechend gibt Polyäthylenimin mit Galakturonsäure, dem monomeren Baustein des Pektins, keine Flockung. Aus einer Mischlösung Pektin-Galakturonsäure wird Pektin durch die Polybase selektiv ausgefällt [21]).

Tabelle 3

Auflösung von Niederschlägen durch Salzzusatz

Salz	g Salz zur Auflösung des Niederschlages bezogen auf 1 g Pektin
KCl	9,93
NaCl	5,20
$CaCl_2$	4,89
$AlCl_3$	3,64
Na_2SO_4	0,10

Klärungsversuche wurden an verschiedenen frisch gekelterten und an gelagerten, nicht behandelten Fruchtsäften vorgenommen. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Bei jedem Saft ist deutlich eine optimale Klärungswirkung feststellbar. Das pH der Säfte wird durch den Klärungsprozess nur unwesentlich verändert. Die Niederschläge sind grobflockig und können sehr leicht abfiltriert werden. Die Filtrierzeiten werden gegenüber den unbehandelten Säften stark verkürzt. Die filtrierten Lösungen sind klar, frei von Pektinstoffen und Polyäthylenimin und arm an Gerbstoffen und Farbstoffen. Es ist möglich, dass die Polybase nicht nur mit den Pektinstoffen der Säfte, sondern auch mit anderen polymeren Säuren reagiert. Der Polyäthylenimin-Pektinniederschlag weist somit eine hervorragende Klärwirkung für Trubstoffe auf und adsorbiert Gerbstoffe und Farbstoffe.

Je 100 cm^3 frisch abgepresster Süssmost von Boskoop-Äpfeln wurde bei den Versuchen der Tabelle 4 mit je 1 cm^3 einer wässrigen Lösung von Polyäthylenimin verschiedener Konzentration (mit Weinsäure auf pH 4 eingestellt) versetzt. Nach gutem Durchschütteln wurde die Mischung 18 Stunden stehen gelassen. Anschliessend wurde durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriert und die Filtrierzeit von 20 cm^3 Saft gemessen. Das Filtrat wurde bei 20° C viskosimetriert und mit Hilfe von *Nessler*-Reagens auf Polyäthylenimin geprüft. Auf Anwesenheit von Gerbstoffen wurde mit Gelatine geprüft. Die gleichen Untersuchungen wurden an frisch abgepressten Säften von Brombeeren, Johannisbeeren, Kirschen, Orangen, Tomaten und weissen Trauben vorgenommen; doch wurde hier Polyäthylenimin in verdünnteren Lösungen angewendet.

An Stelle von Polyäthylenimin können selbstverständlich auch andere Polybasen verwendet werden. So konnten u.a. schöne Klärungswirkungen mit dem stark basischen Kopolymerisat aus N-Methylvinylpyridin und Styrol *) erzielt

*) Wir danken Herrn *Dr. J. T. Clarke*, Scientific and Technical Unit, U. S. Navy, Heidelberg, Deutschland, für die Überlassung einer Probe von N-Methylvinylpyridin-Styrol-Kopolymerisat, hergestellt in den Laboratorien von Herrn Prof. Dr. R. M. Fuoss, Yale University, New Haven, Conn., USA.

Tabelle 4

Klärung von Fruchtsäften mit Polyäthylenimin

Polyäthylenimin mg pro 100 cm³ Saft	Aussehen der Mischung	Filtrierdauer von 20 cm³ Saft Min.	Überstehende Lösung		
			Viskosität η_{sp}	pH	Polyäthylenimin
Äpfel:					
107,5	+++	1,2	0,398	3,8	pos.
86,0	+++ *)	3,75	0,403	3,8	neg.
64,5	++	7,0	0,458	3,8	neg.
43,0	+	60,0	4,492	3,7	neg.
21,5	+	120,0	3,966	3,7	neg.
0,0	—	46,0	4,100	3,7	neg.
Brombeeren:					
982,5	+++	1,5	0,102	5,32	pos.
491,0	+++ *)	1,0	0,089	4,54	—
196,5	+++	1,0	0,420	4,05	neg.
98,0	++	2,25	0,546	3,71	neg.
19,5	+	über 30	1,560	3,66	neg.
0,0	—	über 30	1,660	3,62	neg.
Johannisbeeren:					
982,5	+++	1,0	0,153	4,67	pos.
491,0	+++ *)	1,0	0,131	3,31	neg.
98,0	++	1,0	0,147	2,87	pos.
19,5	+	über 30	∞	2,83	pos.
0,0	—	über 30	∞	2,81	neg.
Kirschen:					
49,0	++	2,25	0,230	4,43	—
19,5	+++ *)	1,25	0,230	4,34	—
9,5	++	9,0	0,243	4,32	—
5,0	++	16,0	0,278	4,30	—
0,0	—	über 30	1,660	4,27	—
Orangen:					
491,0	+++	1,0	0,145	4,64	pos.
196,5	+++ *)	1,0	0,145	4,02	neg.
98,0	+++	1,0	0,155	3,89	neg.
0,0	—	über 30	0,770	3,65	neg.
Tomaten:					
196,5	+++	1,0	0,124	7,22	neg.
98,0	+++	1,0	0,120	6,02	neg.
19,5	++ *)	1,5	0,072	5,52	neg.
9,5	++	1,5	0,141	5,44	neg.
0,0	—	über 30	0,922	5,24	neg.
Weisse Trauben:					
196,5	+++	0,8	0,141	4,67	pos
83,0	+++	1,0	0,139	4,16	pos.
49,0	+++ *)	0,75	0,137	3,87	neg.
19,5	++	1,75	0,159	3,82	neg.
0,0	—	9,0	0,278	3,78	neg.

+++ starker, flockiger Niederschlag, ++ flockiger Niederschlag, + Trübung, — keine Flockung, *) optimale Flockung, ∞ hohe Viskosität, im Viskosimeter nicht mehr messbar.

werden. Eine sehr schwache Klärungswirkung konnte auch bei Verwendung von Polyvinylpyrrolidon («Periston», Bayer, Leverkusen) beobachtet werden.

6. Diskussion

Die beschriebene Fruchtsaftklärung mit Polyäthylenimin kann nur als Anwendungsbeispiel einer Polysäure-Polybase-Reaktion betrachtet werden und stellt noch eine relativ unspezifische Reaktion dar. Die umfangreiche Entfernung von Pektinstoffen, Gerbstoffen, Trubstoffen usw. dürfte diese Methode als Saftvorbehandlung bei der Konzentratherstellung und für die Klärung von Fruchtsäften geeignet erscheinen lassen. Doch ist es wahrscheinlich, dass durch Verwendung von löslichen Polybasen mit anderer Ladungsverteilung, mit stärker basischen Gruppen und mit grösserem Molekulargewicht Verbindungen erhalten werden, die noch geeignetere Klärungswirkungen ergeben, z. B. auch zur Klärung pektinhaltiger Lösungen wie Diffusionssäften in der Zuckerindustrie.

des ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

Der Mechanismus und die praktische Durchführung der Klärung zeigen Ähnlichkeit mit der Gelatine-Tannin-Schönung [17]). Für jeden Saft müssen an kleineren Mengen Vorproben durchgeführt werden, um die für eine optimale Klärung nötigen Zusätze zu ermitteln.

Die beschriebene Fruchtsaftklärung durch Zusatz löslicher Polybasen, die vor allem zur Entfernung hochmolekularer Saftkomponenten führt, stellt eine Ergänzung der bekannten Saftbehandlung durch vernetzte, unlösliche Polybasen dar. Diese vernetzten, unlöslichen Polybasen werden als Anionenaustauschharze bezeichnet und dienen u.a. zur Entfernung von Fruchtsäuren. Sie zeigen, im Unterschiede zu den unvernetzten löslichen Verbindungen, eine ausgeprägte Selektivität für niedermolekulare Anionen und reagieren nicht mit den hochmolekularen Komponenten, wie z.B. den Pektinstoffen. Die Austauschharze stellen nämlich, im Gegensatz zu den leicht zugänglichen Fadenpolyelektrolyten, ein enges, dreidimensionales Netzwerk dar, das vor allem im Innern mit zahlreichen funktionellen basischen Gruppen besetzt ist. Aus morphologischen Gründen können nur kleine Gegenionen, die in dieses enge Maschenwerk eintreten können, aufgenommen werden. — Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften von solchen Ionenaustauschharzen liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor. Es sollten die Kenntnisse über selektiven Ionenaustausch in Abhängigkeit von der Ladungsdichte [5]) auf lösliche Polybasen, d. h. auf die Flockungsreaktionen, übertragbar sein.

Die Untersuchungen werden, unter besonderer Berücksichtigung der Fruchtsafttechnologie, weitergeführt.

Den Herren dipl. ing. agr. *W. Büchi*, dipl. ing. agr. *G. Zweifel* und dipl. ing. agr. *U. Canevascini* danken wir bestens für Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der *Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

Zusammenfassung

Zwischen wasserlöslichen polymeren Säuren und polymeren Basen kommt es wegen der starken elektrostatischen Anziehungskräfte leicht zur Bildung von Niederschlägen. Dies gilt besonders, wenn die Polyanionen der Säure und die Polykationen der Base fadenförmig und hochmolekular sind.

Polysäure-Polybase-Flockungen können zur Klärung von Fruchtsäften verwendet werden. Wird zu einem Fruchtsaft eine Polybase, wie z.B. Polyäthylenimin, zugesetzt, so reagiert sie unter Niederschlagsbildung mit den Pektinen des Saftes, die polymere Säuren darstellen. Der sich bildende Niederschlag entfernt den grössten Teil der Trubstoffe und Gerbstoffe.

Résumé

Les acides polymères et les bases polymères solubles dans l'eau forment des précipités, surtout si les polyanions des acides et les polycations des bases sont sous forme de chaînes macromoléculaires. Ces floculations sont dues aux fortes interactions électrostatiques entre les polyacides et les polybases.

Au moyen de cette réaction il est possible de clarifier de jus de fruits. Ceux-ci contiennent des acides polymères p. ex. des pectines que l'on peut précipiter par des bases polymères comme le polyéthylèneimine. Le précipité entraîne la plus grande partie des impuretés p. ex. des tannins et des substances en suspension.

Summary

Water soluble polymeric acids and polymeric bases easily form precipitates when mixed together. This is especially the case when the polyanions of the acid and the polycations of the base are chainlike and of high molecular weight.

The mutual precipitation of polyacids and polybases can be used for the clarification of fruit juices. A polybase like polyethylene imine, if added to a fruit juice, precipitates the pectins which are polyacids. The precipitate thus formed removes tannins and suspended particles of the fruit to a great extent.

Literatur

1) *M. A. Amerine* und *M. A. Joslyn,* Table Wines. Berkeley 1951.
2) *E. T. Bartholomew* und *W. B. Sinclair,* The Lemon Fruit. Berkeley 1951.
3) *H.G.Bungenberg de Jong* und *W.A.L.Dekker,* Kolloid. Beih. **43**, 143, 213 (1936)
4) *V. L. S. Charley,* Recent Advances in Fruit Juice Production. London 1950.
5) *H. Deuel, K. Hutschneker* und *J. Solms,* Z. Elektroch. **57**, 172 (1953).
6) *H. Deuel* und *H. Neukom,* Nature **159**, 882 (1947).
7) *H. Deuel, J. Solms* und *H. Altermatt,* Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft, Zürich, **98**, 49 (1953).
8) *H. Deuel, J. Solms* und *A. Denzler,* Helv. chim. **36**, 1671 (1953).
9) *R. M. Fuoss* und *H. Sadek,* Science **110**, 552 (1949).
10) *B. Hottenroth,* Die Pektine und ihre Verwendung. München 1951.
11) *M. B. Jacobs,* Food and Food Products. New York 1944.
12) *W. Kern,* Fortschritte der Chemie, Physik und Technik makromolekularer Stoffe. München 1939.
13) *W. Kern* und *E. Brenneisen,* J. prakt. Ch. **159**, 193, 219 (1941).

[14]) *Z. I. Kertesz*, The Pectic Substances. New York 1951.
[15]) *A. Mehlitz*, Süssmost. Braunschweig 1951.
[16]) *H. Morawetz* und *W. L. Hughes*, J. Phys. Chem. **56**, 64 (1952).
[17]) *M. Rüdiger* und *E. Mayr*, Kolloid-Z. **47**, 141 (1929).
[18]) *R. M. Smock* und *A. M. Neubert*, Apples and Apple Products. New York 1950.
[19]) *H. Staudinger* und *H. v. Becker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 879 (1937).
[20]) *D. K. Tressler, M. A. Joslyn* und *G. L. Marsh*, Fruit and Vegetable Juices. New York 1939.
[21]) Unveröffentlichte Untersuchungen am Agr.-chem. Institut, ETH, Zürich.
[22]) *E. Vogt*, Weinchemie und Weinanalyse. Stuttgart und Ludwigsburg 1953.

Reaktivierte Phosphatase in hochpasteurisiertem Schlagrahm und deren Nachweis

Von *E. Siegenthaler*
(Mitteilung aus dem Laboratorium der Verbandsmolkerei Bern)

1. Einleitung

Die Phosphataseprobe wird zur Kontrolle der ordnungsgemässen Pasteurisation von Milch und Milchprodukten allgemein angewandt. Sie bietet gegenüber andern Methoden den grossen Vorteil, dass sie sich als Kontrollmethode für alle anerkannten Pasteurisationsstandards eignet. Ihre Resistenz gegenüber Wärmeeinflüssen liegt etwas über derjenigen der Tuberkelbazillen. Diese weisen unter den gewöhnlichen pathogenen Keimen, welche etwa in Rohmilch vorhanden sein können, die grösste Thermoresistenz auf. Der negative Ausfall der Phosphatasereaktion von Milch und Milchprodukten lässt deshalb den Schluss zu, dass eventuell vorhanden gewesene Krankheitserreger durch die stattgefundene Erhitzung mit Sicherheit abgetötet wurden. Dadurch kann die Phosphataseprobe auch zur Kontrolle nicht anerkannter Pasteurisationsmethoden herangezogen werden. In den lebensmittelgesetzlichen Erlassen zahlreicher Länder wird deshalb von pasteurisierter Milch und von pasteurisierten Milchprodukten verlangt, dass die Phosphatasereaktion negativ sein muss. Auch in der Schweizerischen Lebensmittelverordnung ist diese Forderung in den Artikeln 73 und 76 für pasteurisierte Milch und pasteurisierten Rahm niedergelegt.

Für die Pasteurisation des Schlagrahmes bedient man sich in der milchwirtschaftlichen Praxis entweder der Dauerpasteurisation oder einem modifizierten Erhitzungsprozess in einem Mehrzweckerhitzer, so wie der Kurzzeit- und Hocherhitzung in einem Plattenpasteur. Die ersteren Erhitzungsarten braucht man fast