

Über Polyphenole der Kernobst- und Traubensäfte. 1. Mitteilung, Die Balavoine-Reaktion und ihre Ursache

Autor(en): **Rentschler, H. / Tanner, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983950>

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.

Über Polyphenole der Kernobst- und Traubensäfte

1. Mitteilung:

Die Balavoine-Reaktion und ihre Ursache

Von *H. Rentschler* und *H. Tanner*

(Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil)

Vor etwa dreissig Jahren hat *Balavoine* in dieser Zeitschrift ¹⁾ eine für Kernobstsäfte charakteristische Reaktion beschrieben. Sie beruht darauf, dass der Ätherauszug dieser Säfte unter Zusatz von p-Phenylendiamin in ammoniakalischer Lösung eine kirschrote Färbung ergibt. Der Verfasser wies damals darauf hin, dass Traubenweine die erwähnte Reaktion nicht oder nur sehr schwach zeigen, so dass sie zum Nachweis von Obstwein in Wein verwendet werden könne. — Achtzehn Jahre später kam *Balavoine* erneut auf die von ihm aufgefundene Reaktion zu sprechen ²⁾. Er führte aus, dass die Reaktion des Ätherauszuges von Kernobstsäften mit p-Phenylendiamin-NH₃ auf das Oxydationsprodukt eines in den Schalen der Kernobstfrüchte vorkommenden Gerbstoffes zurückzuführen sei. Da die Natur der Gerbstoffe des Kernobstes nicht bekannt sei, sei es kaum möglich, die Natur jenes Stoffes zu ergründen.

In einer dritten und unseres Wissens letzten Publikation kamen *Balavoine* und *Deshusses* ³⁾ auf die von dem ersteren früher beobachtete Reaktion zu sprechen. Die Verfasser teilten mit, dass es sich bei dem unter der Bezeichnung «Balavoine-Reaktion» in die Fachliteratur eingegangenen Test um die Reaktion zwischen Quercetin, einem im Kernobst enthaltenen Flavonol, einerseits und p-Phenylendiamin-NH₃ andererseits handle. Durch Ausäthern von Kernobstsäften und Eindampfen der ätherischen Auszüge bis zur Sirupkonsistenz konnten die Verfasser graue Kristalle abscheiden, welche in Wasser und Äther wenig, in Alkohol jedoch gut löslich waren. Mit Ammoniak trat eine Gelbfärbung, mit basischem Bleiacetat ein gelber Niederschlag auf. Alkoholische Silbernitratlösung wurde sofort, Fehling'sche Lösung nur schwach und langsam reduziert. — Aus den erwähnten Reaktionen schlossen die Verfasser, dass es sich bei der von ihnen gesuchten Verbindung um ein Flavonol handeln müsse, und zwar entweder um Quercetin oder um dessen Glucosid Quercitrin. Da der Schmelzpunkt der aus dem erhaltenen Sirup abgetrennten Kristalle mit dem der beiden erwähnten Verbindungen nicht übereinstimmte, führten die Verfasser deren Acetylierung durch; sie konnten daraus ein Produkt vom Schmelzpunkt 190° isolieren, welches letzterer mit dem Schmelzpunkt des Quercetin-Acetates übereinstimmte. Leider konnten *Balavoine* und *Deshusses* weder die Bestimmung des Mischschmelzpunktes der beiden Acetate noch eine Mikroanalyse der von ihnen isolierten Substanz ausführen, so dass die Begründung für die Anwesenheit von Quercetin in Kernobstsäften als nicht sicher bewiesen betrachtet werden muss. Die Verfasser erwähnen allerdings, dass ihnen infolge des Krieges weder Quercetin noch

Tabelle

Getränk	Beobachtete Färbung des Ätherauszuges mit p-Phenylendiamin-NH ₃ (nach ca. 5 Min.)	Intensität der Färbung*)	Beurteilung der Farbreaktion nach <i>Balavoine</i>
<i>Kernobstsäfte, unvergoren</i>			
Süssmost, hell	braun	3	negativ!
Süssmost, hell	braunrot	4	nicht spezifisch
Süssmost, hell	braunrot-gelb	3	negativ!
Süssmost, trüb	rötlich	1	nicht spezifisch
Süssmost, trüb	braungelb	2	negativ!
Süssmost, trüb	orangerot	2	negativ!
Süssmost, trüb (Theilersbirnen)	rosa	1	nicht spezifisch
<i>Kernobstsäfte, vergoren</i>			
Obstwein 1954	kirschrot	4	positiv
Obstwein Waldhöfler 1954	ziegelrot	4	nicht spezifisch
Obstwein Birnen 1955	ziegelrot	5	nicht spezifisch
Obstwein Fischbächler 1953	kirschrot	4	positiv
Obstwein Leuenapfel	kirschrot	5	positiv
Obstwein Grauer Hordapfel	kirschrot	4	positiv
<i>Traubensäfte, unvergoren</i>			
Direktträger, rot	leicht gelblich	1	negativ
Direktträger, rot	bräunlich	1	negativ
Traubensaft, weiss	rosa	2	nicht spezifisch
Traubensaft, weiss, trüb, 1951	braungelb	2	negativ
Traubensaft, weiss, trüb, 1953	gelblich	1	negativ
Traubensaft, weiss, trüb, 1954	rosa	1	nicht spezifisch
<i>Weine</i>			
Lagrein-Kretzer	orange-braun	3	negativ
Clevner 1954	rotbraun	4	negativ
Osterfinger 1954	orange-braun	4	negativ
Roter Tischwein	braungelb	4	negativ
Balgacher Beerli	braungelb	4	negativ
Rotwein	orange-braun	4	negativ
Räuschling 1954	kirschrot	4	positiv!
Gutedel 1950	rötlich-braun	1	negativ
Riesling x Silvaner 1946	kirschrot	4	positiv!
Weisswein Zürichsee	gelb-bräunlich	3	negativ
Meilener 1943	kirschrot	4	positiv!
Fendant 1954	kirschrot	3	positiv!
<i>Konzentrate</i>			
Birnenkonzentrat	kirschrot	1	positiv
Apfelkonzentrat	kirschrot	5	positiv
Traubenzkonzentrat, rot	kirschrot	2	positiv

*) 5 = sehr stark, 1 = sehr schwach

Quercitrin in reiner Form zur Verfügung standen, so dass sie aus diesem Grunde die Überprüfung ihrer Angaben unter Heranziehung reiner Verbindungen leider nicht ausführen konnten.

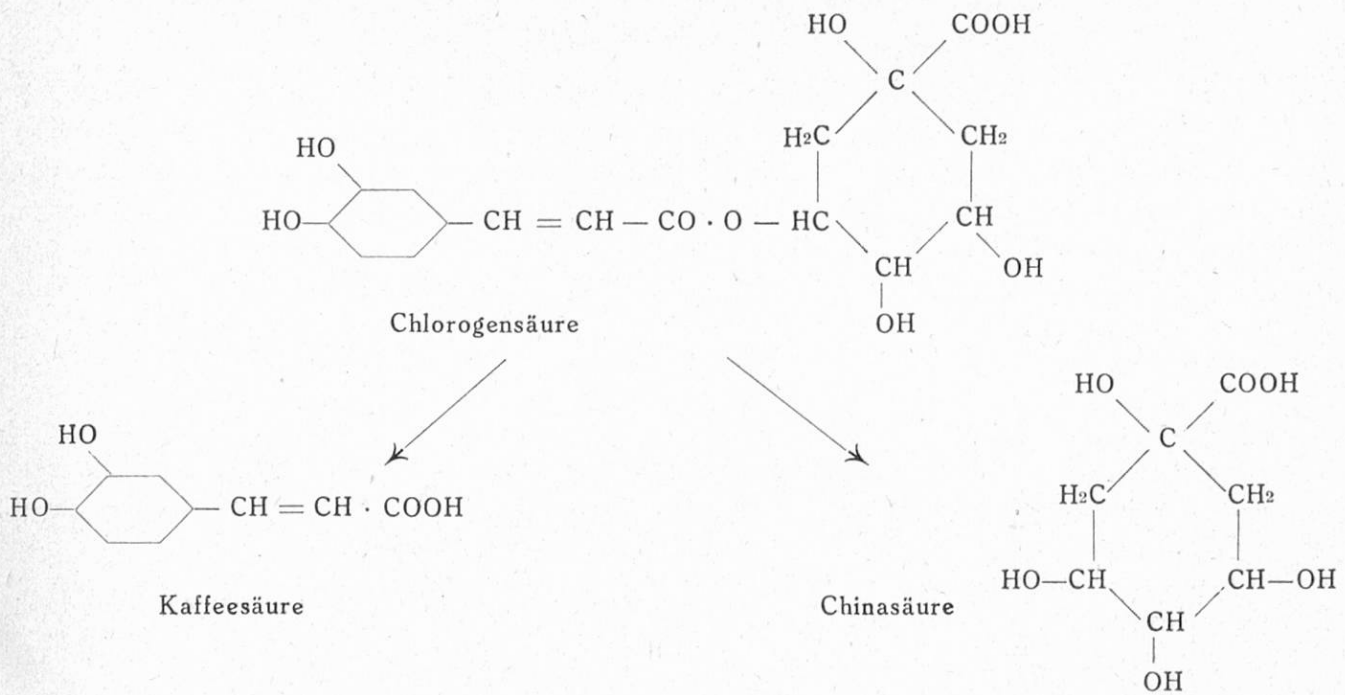
Nach Erscheinen dieser letzten Veröffentlichung überprüften wir unsererseits die Angaben der Verfasser. Dabei konnten wir feststellen, dass weder *Quercetin* noch *Quercitrin* den beschriebenen Test ergeben und somit beide Stoffe als Ursache für die «Balavoine-Reaktion» nicht in Frage kommen.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur papierchromatographischen Charakterisierung verschiedener in Kernobst- und Traubensäften enthaltener Polyphenole, welche an oxydativen Veränderungen dieser Säfte beteiligt sind, unternahmen wir neuerdings den Versuch des Nachweises des die «Balavoine-Reaktion» verursachenden Polyphenols. Vorerst führten wir die genannte Reaktion mit zahlreichen süßen und vergorenen Kernobst- und Traubensäften sowie mit Konzentraten aus. Die nachfolgende Tabelle gibt Auskunft über Natur und Intensität der beobachteten Färbungen. Wir können der Tabelle entnehmen, dass die von *Balavoine* beschriebene Reaktion relativ selten in Form einer kirschroten Färbung auftritt; sie bleibt übrigens nicht auf Kernobstsäfte beschränkt, sondern tritt mitunter auch in weissen und roten Traubensäften, in Weinen und insbesondere in Konzentraten auf. Andererseits ergeben zahlreiche Kernobstsäfte diese Reaktion überhaupt nicht, so dass aus dem Auftreten bzw. Nichtauftreten der Farbreaktion mit p-Phenylendiamin-Ammoniak bezüglich der Art des verarbeiteten Rohmaterials keinerlei Schlüsse gezogen werden können.

Es fällt auf, dass sowohl Konzentrate als auch alte Weine die Reaktion verstärkt zeigen, so dass anzunehmen ist, dass jenes die «Balavoine-Reaktion» verursachende Polyphenol erst beim Erwärmen bzw. bei lange dauernder Lagerung gebildet wird.

Im Verlauf unserer Arbeiten konnten wir feststellen, dass zahlreiche Polyphenole mit p-Phenylendiamin-Ammoniak charakteristische rote Färbungen ergeben. So werden z.B. kirschrote Färbungen, wie sie *Balavoine* und *Deshusses* beschrieben haben, u.a. durch Brenzcatechin, Protocatechusäure und Kaffeesäure — nicht aber durch Quercetin und Quercitrin — verursacht. Wie im folgenden darzulegen ist, wäre denkbar, dass insbesondere die Kaffeesäure eines jener Polyphenole ist, welche die «Balavoine-Reaktion» verursachen. Über das Vorkommen von Kaffeesäure in Kernobst- und Traubensäften möchten wir in diesem Zusammenhang folgendes ausführen. In früheren Arbeiten ⁴⁾⁵⁾ hatten wir auf die Anwesenheit von Chinasäure in Kernobstsäften hingewiesen. Da Chinasäure als ein Spaltprodukt der Chlorogensäure aufgefasst werden muss, war es naheliegend anzunehmen, dass Kernobstsäfte auch Kaffeesäure, das zweite der Chlorogensäure zuzuordnende Spaltprodukt, enthalten.

Wie unsere Versuche, über welche später ausführlich berichtet werden soll, ergeben haben, enthalten Kernobstsäfte und Obstweine stets wechselnde Mengen Chlorogensäure, während wir dieses Depsid in Traubensäften und Weinen nie



nachweisen konnten. Es konnte nun aber gezeigt werden, dass weder bei der Verarbeitung des Obstes noch bei der späteren Lagerung der Kernobstsäfte eine Spaltung der Chlorogensäure eintritt. Auch durch mehrstündiges Erhitzen solcher Säfte bei pH-Werten zwischen 3 und 4 liess sich nicht die geringste Spaltung der enthaltenen Chlorogensäure bewirken. Somit scheidet Kaffeesäure als Ursache für das Auftreten der «Balavoine-Reaktion» aus.

Die Tatsache, dass wir seinerzeit in Kernobstsäften verhältnismässig grosse Mengen Chinasäure nachweisen konnten, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die in den untersuchten Säften enthaltene Chlorogensäure im Verlauf der von uns mittels Ionenaustauschern vorgenommenen Isolierung der organischen Säuren gespalten worden war. In keinem einzigen Fall ist es uns gelungen, Kaffeesäure oder Chinasäure auch nur in Spuren im *ursprünglichen* Kernobstsaft nachzuweisen. Lediglich mit pektinspaltenden Fermenten behandelte Säfte bilden eine Ausnahme. Unsere vor zwei Jahren publizierte Arbeiten über das Vorkommen von Chinasäure in schweizerischen Kernobstsäften sind daher auf Grund unserer jüngsten Erkenntnisse in dem Sinne zu berichtigen, dass in Kernobstsäften Chinasäure nie in freier Form, sondern stets mit Kaffeesäure verestert als Chlorogensäure vorkommt.

In einer späteren Mitteilung werden wir über das Vorkommen und die papierchromatographische Charakterisierung der Chlorogensäure und weiterer Polyphenole ausführlich berichten.

Zusammenfassung

Es wird auf eine in dieser Zeitschrift früher beschriebene Farbreaktion von Kernobstsäften mit p-Phenylendiamin-Ammoniak hingewiesen und dargelegt, dass dieselbe entgegen der Ansicht der Verfasser *Balavoine* und *Deshusses* nicht auf die Anwesenheit von Quercetin oder Quercitrin zurückzuführen ist. Auch Kaffeesäure ist an der erwähnten Reaktion nicht beteiligt. — Neue Versuche der Verfasser haben ergeben, dass die von ihnen in Kernobstsäften früher nachgewiesene Chinasäure darin nicht in freier Form, sondern stets mit Kaffeesäure verestert in Form von Chlorogensäure enthalten ist.

Résumé

Examen critique de la réaction de *Balavoine*, publiée dans ce journal, pour la mise en évidence des jus de fruits à pépins (réaction colorée de l'extrait étheré avec la p-phénylènediamine en présence d'ammoniaque). Les auteurs montrent que cette réaction n'est pas due à la quercétine ou à la quercitrine; elle n'est également pas donnée par l'acide caféique.

Les nouvelles recherches des auteurs ont démontré que l'acide quinique, qu'ils ont trouvé dans les jus de fruits à pépins, ne s'y rencontre pas à l'état libre, mais toujours combiné avec l'acide caféique, sous forme d'acide chlorogénique.

Summary

The color test of *Balvoine* for the detection of fruit juices from pip fruits (reaction of the ether extract with p-phenylenediamine in presence of NH_4OH) is not due to quercetin, quercitrin or coffeic acid.

Further research has shown that the quinic acid present in the above-mentioned juices is bound to coffeic acid as chlorogenic acid.

Literatur

- 1) Diese Mitt. **15**, 216 (1924).
- 2) Diese Mitt. **33**, 265 (1942).
- 3) Diese Mitt. **36**, 43 (1945).
- 4) Diese Mitt. **45**, 142 (1954).
- 5) Diese Mitt. **45**, 305 (1954).