

- d) Die Aufnahme ist abhängig von der pH-Zahl der Nährösung; so ist bekannt, daß  $\text{NH}_4^+$  aus Lösungen mit höherer pH-Zahl schneller als aus solchen mit niedriger aufgenommen wird. Die Regel, daß hohe pH-Zahl die Aufnahme von Kationen, niedere pH-Zahl die von Anionen begünstigt, steht durchaus im Einklang mit den Folgerungen, die sich aus der Gegendiffusion ergeben.
- e) Ammoniumnitrat muß sich je nach der pH-Zahl der Nährösung pflanzenphysiologisch sauer bis basisch verhalten können. Allerdings wird der Punkt, wo es sich neutral verhält, hauptsächlich davon abhängig sein, wie schnell die betreffende Pflanze  $\text{NH}_4^+$ - bzw.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zu assimilieren vermag.
- f) Aber auch ein großer Teil dessen, was pflanzenphysiologisch als antagonistische Wirkung der verschiedenen Ionengattungen aufeinander bei der Aufnahme durch Pflanzen angesehen wird, kann durch die geschilderten und durch Versuche erwiesenen Einwirkungen der Beeinflussung der Diffusion durch Zufügen anderer Ionen, oder durch Gegendiffusion oder durch die Mitwirkung der Assimilation gedeutet werden.
- 3. a)  $\text{CO}_2$  ist in der Bodenluft in wesentlich höherer Konzentration als in der Atmosphäre. Eine Diffusion durch die Pflanzensaftes von den Wurzeln aus nach den Blättern als freies  $\text{CO}_2$  wird durch dessen geringe Löslichkeit beschränkt.
- b) Eine Wanderung als Bicarbonat-Ion in die Pflanze hinein kommt so lange in nennenswertem Umfang kaum in Frage, als die Wurzeln Säuren abscheiden.
- 4. a) Die Zusammensetzung der Pflanzenaschen  $\text{K} + \text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca} > \text{Cl} + \text{SO}_4 + \text{PO}_4$  ist ein Ergebnis der Assimilation, vorzugsweise des Stickstoffs, und steht im Einklang mit dem, was man aus so beeinflußten Gegendiffusionsprozessen erwarten kann. Die Assimilation des Stickstoffs ist als das treibende und regelnde Moment der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen zu betrachten.
- b) Als Kennzeichnung eines Düngesalzes, ob es sich pflanzenphysiologisch sauer oder alkalisch im herkömmlichen Sinne verhält, ergibt sich aus diesen Betrachtungen:  
Pflanzenphysiologisch sauer sind Düngestoffe, deren Kation, alkalisch die, deren Anion assimiliert wird.
- c) Aus der Zusammensetzung der ganzen Pflanzen kann man als grobe Regel ableiten, daß  $(\text{K} + \text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca}) - (\text{Cl} + \text{PO}_4 + \text{SO}_4) > \frac{1}{2} \text{N}$ , d. h. je assimiliertes, praktisch daher auch je gegebenes Äquivalent Stickstoffdünger, gleichgültig ob in Form von Ammoniak oder Nitrat, wird die Zusammensetzung der Asche um ein halbes Äquivalent basischer.

5.

Für die Beurteilung, ob ein Dünger im Sinne *Kappens* bodenverschleternd, -erhaltend oder -verbessernd ist, folgt, daß z. B. bei Gaben von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht ein, sondern anderthalb Äquivalente Basen erforderlich sind, und daß  $\text{KNO}_3$  nicht ein, sondern nur ein halbes Äquivalent Base dem Boden zur Verfügung stellt. Daraus ergibt sich, daß man den Basenverbrauch bisher unterschätzt hat, und eine Regel über die Zusammensetzung bodenerhaltender Dünger.

Das Heranziehen von Gegendiffusion und Assimilation einzelner Ionenarten macht für die Nährstoffaufnahme durch die Pflanze die Annahme ganz spezifischer, aktiver Eigenschaften der Membranen und der damit verknüpften Frage nach der Quelle der hierzu erforderlichen Energie weitgehend entbehrlich. Denn die Annahme, daß Membranen nur eine Ionenart durchlassen, erfordert die Bildung neuer entgegengesetzt geladener Ionen aus dem Wasser, auf der einen Seite der Membran von  $\text{H}^-$  auf der anderen von  $\text{OH}^-$ -Ionen, um die Elektroneutralität zu wahren. Die Spaltung des Wassers erfordert je Mol den hohen Betrag von 13,7 kcal. Sieht man sich aber das Schema  $\begin{array}{c} \uparrow \text{K}^+ \text{OH}^- \uparrow \text{H}^+ \\ \downarrow \text{Cl}^- \end{array}$  an, so findet man, daß das Ergebnis dem einer einfachen Gegendiffusion entspricht.

Wenn auch im vorangehenden versucht worden ist, möglichst weitgehend mit den rein physikalisch-chemischen Folgerungen aus den Diffusionsphänomenen auszukommen, um die Verhältnisse der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen zu erklären, so wird damit nicht verneint, daß es noch manche Prozesse zwischen Zelle und Zelle gibt, bei denen spezifische Membranen die Vorgänge bestimmen, Prozesse die man zu den physiologischen zählen muß.

Aber auch rein physikalisch-chemisch geben die einfachen Versuche über die Gegendiffusion interessante Einblicke in die Verhältnisse der Diffusion verschiedener gelöster Körper und erweisen sich zugleich als ein experimenteller Beweis für die Existenz freier, unabhängiger diffundierender, nur durch die Fessel der Elektroneutralität aneinandergekoppelter Ionen.

[A. 10.]

## Über den Einfluß der Ernährung auf den Carotin- und Ascorbinsäuregehalt verschiedener Gemüse- und Futterpflanzen

Von Dr. C. PFAFF und Dr. G. PFÜTZER

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof

Eingelegt am 28. Dezember 1936

In unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> fanden wir nach chemischen Bestimmungsmethoden bemerkenswert hohe Gehalte der untersuchten Pflanzen an Carotin, dem Provitamin A, wenn diese unter günstigen Ernährungsbedingungen standen, insbes. reiche Stickstoffgaben erhalten hatten. Der Vitamin-C-Gehalt wurde durch die Düngung im Vergleich zu den Carotinwerten nur wenig verändert. Infolge starker Pflanzenenertragssteigerung erhielten wir sehr be-

deutende Erhöhungen der geernteten Vitaminmengen pro Flächeneinheit.

Wir wollen im folgenden über die Fortsetzung dieser Arbeiten berichten.

### Methodisches.

Das Carotin bestimmten wir nach Kuhn u. Brockmann<sup>2)</sup> wie folgt:

Etwa 2 g der frischen, zerkleinerten, durch den Fleischwolf getriebenen Pflanzensubstanz werden mit Methanol und Benzin

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 581 [1935]; Umschau Wiss. Techn. 89, 917 [1935].

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 206, 41 [1932].

erschöpfend extrahiert. Die Benzinschicht wird vom Methanol durch Zusatz von Wasser (10%) getrennt und darauf mehrmals mit 90%igem Methanol ausgeschüttelt. Nach Behandeln der Methanolschicht mit Benzin werden die vereinigten Benzinsphasen von Methanolresten durch Waschen mit Wasser befreit. Nun wird die Benzinlösung durch eine Schicht (10 cm Höhe und  $\frac{1}{4}$  cm Durchmesser) von pulverisiertem Aluminiumoxyd (Merck, standardisiert nach Brockmann) gegeben. Das Carotin wird eluiert durch Benzin, gegebenenfalls mit steigenden Anteilen von Benzol. Im Aluminiumoxyd bleiben Chlorophyll und restliche Carotinoide quantitativ zurück.

Die Farbtiefe der Carotinlösung wurde im Stufenphotometer von Zeiss unter Benutzung des Filters S 47 ermittelt und auf mg Carotin umgerechnet. Als Standard diente eine Lösung von 0,1 mg reinstem Carotin<sup>4)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Normalbenzin (Sp. 70—80°), deren Extinktionskoeffizient K = 0,2 betrug.

Zur Ascorbinsäurebestimmung nach Tillmans wurde von der frischen Pflanzensubstanz ein Extrakt mit 2% Essigsäure hergestellt (10 min Kochen unter Stickstoff) und ein aliquoter Teil dieses Extraktes bei etwa pH 6 nach Puffern durch Natriumacetat mit  $n/_{1000}$  2,6 Dichlorphenol-Indophenol-Lösung titriert.

Um klare Vergleichsmöglichkeiten mit den von anderer Seite erhaltenen Ergebnissen zu schaffen, glauben wir bezüglich dieses Vitamins absolute Zahlen angeben zu sollen, obgleich sie vielleicht noch keine endgültig feststehenden Werte darstellen.

An verschiedenen Pflanzenprodukten haben wir einige vergleichende Ascorbinsäurebestimmungen nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Werte stellen das Mittel mehrerer Versuchsreihen dar und bedeuten mg Ascorbinsäure in 10 g Trockensubstanz.

	Nach Tillmans <sup>4)</sup>			Nach Dewjatinin und Dorošenko <sup>5)</sup>	
	Titrationszeit bei pH 6	Titrationszeit bei pH 2,5	H <sub>2</sub> S-Behandlung bei pH 2,5	Titration	Titration
Kohlrabi . . .	78	72	81	56	79
Weißkraut . . .	47	42	—	—	48
Kartoffeln <sup>7)</sup> . .	14	12	14	—	15
Tomaten . . . .	50	—	47	—	47
Gras . . . . .	25	17	24	13	26
					27

Die Arbeitsweisen waren dabei folgende:

- Spalte 1: Extraktion mit 2%iger Essigsäure unter Kochen und Durchleiten von Stickstoff. Titration mit  $n/_{1000}$  2,6-Dichlorphenol-Indophenol bei pH 6 (Natriumacetat-Puffer) nach Tillmans.
- Spalte 2: Extraktion wie bei 1, jedoch Titration bei pH 2,5 nach Essigsäurezusatz.
- Spalte 3: Wie 2, jedoch Behandlung mit Schwefelwasserstoff.
- Spalte 4: Extraktion mit Essigsäure. Behandlung mit Calciumcarbonat und Bleiacetat, Titration bei pH 2,5 nach der Methode Dewjatinin u. Doroschenko.
- Spalte 5: Extraktion mit 3%iger Trichloressigsäure in der Kälte und Titration mit  $n/_{1000}$  2,6-Dichlorphenol-Indophenol.
- Spalte 6: Wie 5, jedoch Behandlung mit Quecksilberacetat und H<sub>2</sub>S nach dem Verfahren von v. Eekelen u. Emmerie.

<sup>4)</sup> Das Carotin wurde uns entgegenkommenderweise von Dr. Grundmann (K.W.-I. Prof. Kuhn, Heidelberg) zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen.

<sup>5)</sup> Biochem. Z. 250, 312 [1932].

<sup>6)</sup> Ebenda 280, 118 [1935].

<sup>7)</sup> Biochemical J. 28, 268 [1934].

<sup>7)</sup> Zum Vergleich mit den von Scheunert (Biochem. Z. 288, 261 [1936]) für Kartoffeln jüngst veröffentlichten Werten geben wir die der frischen Substanz entsprechenden Vitaminzahlen bekannt. Sie schwanken zwischen 2,4 und 3,0 mg Ascorbinsäure in 10 g Substanz (entsprechend den Trockensubstanzwerten 12—15), während Scheunert im Mittel Werte um 0,7—0,8 mg Ascorbinsäure in 10 g Frischsubstanz findet (0,66 mg in Sorte „Erdgold“ und 0,82 mg in Sorte „Flava“). Die von uns in der Tabelle angegebenen Werte sind also bedeutend höher. Es handelt sich bei unseren Versuchen um die Frühkartoffelsorte „Deutsche Erstlinge“. Die Knollen wurden sofort nach der Ernte im Juni untersucht. Diese Tatsache ist vielleicht z. T. für die Höhe der gefundenen Werte verantwortlich. Die in der Haupttabelle (1) angeführten niedrigeren Werte, die den von Scheunert gefundenen nähern, stammen von einer Spätkartoffelsorte („Industrie“), die im Herbst geerntet und nach etwa 3 Wochen Lagerzeit untersucht wurde.

Der obigen Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß die Methode Dewjatinin<sup>8)</sup>, wie auch die Titration des „Tillmans-Extraktes“ bei pH 2,5 die niedrigste Ascorbinsäurezahl ergibt.

Die Titration des „Tillmans-Extraktes“ bei pH 6 und die Methode von v. Eekelen u. Emmerie, in abgekürzter Form und unter Behandlung mit Quecksilberacetat und Schwefelwasserstoff, liefern nicht wesentlich voneinander abweichende Werte. Meistens wurde nach v. Eekelen u. Emmerie etwas mehr Ascorbinsäure gefunden als nach Tillmans (pH 6). Bei Tomaten zeigte die Tillmans-Methode (pH 6) stets höhere Gehalte an. Die Neigung hierzu verstärkte sich mit fortschreitender Jahreszeit (Ernte von Juli bis September).

Nach Strohecker u. Vaubel<sup>9)</sup> weist „eine schlechte Übereinstimmung der Titrationswerte im roten und blauen Gebiet des Farbstoffes“ auf die Anwesenheit „anderer reduzierbarer Körper“ hin. Wir konnten ein Abweichen der Titrationswerte am häufigsten bei den grünen Pflanzenteilen (siehe z. B. Gras) beobachten, insbes. dann, wenn eine gewisse Überständigkeit sich äußerlich schon durch schwaches Vergilben der Pflanzen bemerkbar machte. Für unsere Untersuchungen von grünen Pflanzenteilen wurde stets frisches Material unmittelbar nach der Ernte verwendet.

### Ergebnisse.

Wir haben einige tabellarische Angaben über die Carotin- und Vitamin-C-Gehalte der von uns neuerdings analysierten Früchte und Pflanzen zusammengestellt (Tab. 1 und 2); soweit es sich um Düngungsversuche handelt, enthalten sie auch die Angaben über die angewandten Nährstoffmengen und Düngerformen (Tabelle 2).

Tabelle 1.

Frucht <sup>*)</sup>		In 10 g Trockensubstanz	
		mg Carotin	mg Ascorbinsäure nach Tillmans
Blumenkohl	Erfurter Zwerg	Spuren	83
Endiviensalat	Eskariol	0,87	11
Wirsingkohl	Vertus	Spuren	45
Karotten	Nantes	10	4
Rotkohl	Westfalia	Spuren	60
Lauch	Elefant	0,46	19
Rosenkohl	Fest + Viel	1,04	83
Mangold	Herkules	2,5	40
Futterrübenblätter	Eckendorfer	2,4	53
Futterrüben	Eckendorfer	Spuren	2
Futtererbsen kurz vor der Blüte	Heinemanns Vorboten	3,0	80
Rapskohl (Ende April)	Rapko	2,0	69
Markstammkohl (Ende Oktober)	Grüner Gigant	2,5	66
Weizenkörner	Sommerweizen „Franks Straßenheimer“ (1935)	0,002	Spuren

<sup>\*)</sup> Sämtliche Pflanzen waren ausreichend mit Nährstoffen versorgt.

Besonderes Augenmerk schenken wir den Vitamin-C-Gehaltsschwankungen, da die letzten Untersuchungen hierüber infolge der geringen Ausschläge es ratsam erscheinen ließen, größeres Versuchsmaterial zu sammeln, während die Carotin-Gehaltssteigerung bei reichlicher Nährstoffgabe hinreichend gesichert gelten konnte.

Die Versuche sind fast ausschließlich auf dem alkalischen, schwach humosen Sandboden des Limburgerhofes durchgeführt, der stark stickstoffbedürftig ist, dagegen auf Gaben von Kalium- und Phosphordüngemitteln im Pflanzenertrag nur schwach anspricht; nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer enthält der Boden 22 mg K und 5 mg P (27 mg K<sub>2</sub>O und 11 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Im großen und ganzen haben unsere früheren Ergebnisse hinsichtlich Einfluß der Ernährung auf den Vitaminengehalt ihre Bestätigung gefunden. Auch die Gruppierung der ver-

<sup>8)</sup> Zahlreiche weitere Vitamin-C-Bestimmungen nach Dewjatinin u. Doroschenko, deren Mitteilung hier unterbleibt, sind aus unseren Laboratoriumsjournalen zu ersehen.

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. 49, 666 [1936].

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Frucht	Nährstoffgaben			Erträge Trocken- substanz g	In 10 g Trockensubstanz		In der Trocken- substanz % N	Düngerform
		N g	P g	K g		mg Ascorbinsäure nach Tillmans	mg Carotin		
<b>Vegetationsversuche</b>									
1	Gras. In Kästen, 0,25 m <sup>2</sup> Sorte: „Deutsches Weidelgras“ (Gesamternte von 5 Schnitten)	2,0 4,0 8,0 12,0	0,86 1,72 3,44 5,16	2,92 5,84 11,68 17,52	72 137 224 283	18 20 21 23	2,1 2,5 3,2 4,0	1,7 1,9 2,3 2,8	Nitrophoska kalkhaltig
2	Spinat. In Kästen, 0,25 m <sup>2</sup> Sorte: „Nobel“ Ohne Ca Boden pH 4,2	7,0 7,0 7,0 7,0	3,0 3,0 3,0 3,0	8,8 8,8 8,8 8,8	13 17 22 17	37 45 48 54	3,9 5,1 4,7 5,9	5,4 5,1 5,3 5,4	
	56 g Ca								
	Boden pH 7,4	7,0 7,0 7,0 7,0	3,0 3,0 3,0 3,0	8,8 8,8 8,8 8,8	15 31 37 35	19 32 42 51	1,5 3,0 4,3 5,8	5,3 5,4 5,4 5,2	Harnstoff Präzipitat Kaliumchlorid + Kaliumsulfat Magnesiumsulfat Calciumcarbonat
3	Petersilie. In Kästen, 0,25 m <sup>2</sup> Sorte: „Extra krauser Zwerg“	0 1,0 3,0 5,0	0,4 0,4 0,4 0,4	1,5 1,5 1,5 1,5	16 29 42 53	94 102 [87] 96	1,3 2,0 2,6 3,1	1,7 2,3 2,8 2,9	
4	Kohlrabiblätter. In Gefäßen, 314 cm <sup>3</sup> Sorte: „Dorsky“	0 0,25 0,50 1,00	0,44 0,44 0,44 0,44	1,66 1,66 1,66 1,66	1 5 8 11	— 46 58 57	— — — —	— 2,0 3,7 4,5	Ammonnitrat Superphosphat Kaliumchlorid + Kaliumsulfat
5	Kohlrabiknollen. In Gefäßen, 314 cm <sup>3</sup>	0 0,25 0,50 1,00	0,44 0,44 0,44 0,44	1,66 1,66 1,66 1,66	2 6 7 8	68 75 73 75	— — — —	1,8 2,0 2,9 3,5	
6	Tomaten. In Gefäßen, 414 cm <sup>3</sup> Sorte: „Storners M.P.St.“	0 1,8 3,6 5,4	0 0,58 1,16 1,74	0 1,82 3,64 5,46	23 97 164 184	51 56 56 51	— — — —	1,4 1,4 1,6 1,7	Harnstoff Ammonnitrat Diammonphosphat Kaliumchlorid
7	Tomaten. In Gefäßen, 414 cm <sup>3</sup> Sorte: „Storners M.P.St.“	0 2,0 4,0 6,0	0 0,87 1,74 2,61	0 2,20 4,40 6,60	40 108 122 193	58 62 54 49	1,5 1,5 1,6 1,8	1,2 1,6 2,1 2,1	
8	Kartoffeln. In Gefäßen, 452 cm <sup>3</sup> Sorte: „Industrie Hochzucht“	0 0,9 1,8 2,7	0 0,4 0,8 1,2	0 0,9 1,85 2,8	37 80 121 145	6 6 5 6	— — — —	0,8 0,9 1,0 1,1	Nitrophoska kalkhaltig
9	Zuckerrüben. In Gefäßen, 414 cm <sup>3</sup> Sorte: „Kleinwanzleben“	0 1,0 2,0 3,0	0 0,33 0,66 0,99	0 1,01 2,02 3,03	60 100 190 192	1—2 1—2 1—2 1—2	— — — —	— — — —	
10	Feldversuche	kg/ha	kg/ha	kg/ha	dz/ha				
	Weißkraut Sorte: „Braunschweiger“	0 150 300	0 66 66	0 217 217	363 643 766	44 52 55	— — —	2,2 2,9 4,0	Kalkammonsalpeter Superphosphat 40er Kalidüngesalz
11	Tomaten	0 80 120 160	0 35 35 35	0 83 83 83	26 32 33 33	56 54 56 56	— — — —	2,6 2,6 2,6 3,0	
12	Kartoffeln	0 40 60 80	20 20 20 20	88 88 88 88	41 59 64 71	5 7 6 6	— — — —	1,4 1,6 1,6 1,5	Schwefels. Ammoniak Superphosphat 40er Kalidüngesalz
13	Speisemöhren	0 60 90 120	26 26 26 26	133 133 133 133	44 74 77 88	5 5 6 5	6,1 7,5 7,9 7,5	0,8 0,8 0,8 1,1	
	Sorte: „Lange, rote Stumpfspitze“								

schiedenen Pflanzen nach ihrem Vitaminwert ist nach unseren neuerlichen Untersuchungen dieselbe geblieben.

#### Steigende N- und N + P + K-Gaben.

Wie in früheren Versuchen, so finden wir auch diesmal wieder neben einer starken Ertragssteigerung

einen bedeutenden, und zwar günstigen Einfluß der Ernährung auf den Carotingehalt. Besonders zeigt sich dies bei den Versuchen zu Gras (Nr. 1) und Petersilie (Nr. 3), die Steigerungen von 100% und darüber aufweisen. Bedeutend geringer, aber noch deutlich, sind die Steigerungen in einem Versuch zu Tomaten (Nr. 7) und einem

Versuch zu Speisemöhren (Nr. 13). Daß vor allem dem Stickstoff die fördernde Rolle bei der Carotinbildung zufällt, macht der Versuch mit Petersilie wahrscheinlich (Nr. 3), bei welchem steigende N-Gaben bei gleicher Kalium-Phosphor-Gründüngung angewandt wurden. (In einigen hier nicht behandelten Versuchen zeigte der Carotin-gehalt erst bei unverhältnismäßig hohen Stickstoffgaben Konstanz, wo der Ertrag schon sinkende Tendenz aufwies.)

Beim Vitamin-C-Gehalt sind die durch Düngung erzielten Ausschläge bei weitem nicht so hoch wie beim Carotin. Immerhin ist bei der überwiegenden Anzahl von Versuchen beim Übergang von den Reihen mit ungenügender Nährstoffgabe, also von den düngungsfreien oder PK-Reihen, in die Reihe der N-Gaben eine Erhöhung des Vitamingehaltes festzustellen. Diese kann bis zu hohen Gaben anhalten, wie der Versuch zu Gras zeigt (Nr. 1). In der Regel aber zeigen die Gehalte nach Erreichen eines Optimums bei höheren Gaben Konstanz oder Senkung. Diese Erscheinung zeigt sich am deutlichsten bei dem Vegetationsversuch zu Kohlrabi (Nr. 4) und den Feldversuchen zu Weißkraut und Kartoffeln (Nr. 10 und 12). Die gleiche Tendenz finden wir bei den Versuchen mit Kohlrabiknollen (Nr. 5), Petersilie (Nr. 3), Tomaten (Nr. 6 und 7) und Speisemöhren (Nr. 13). Ohne deutlichen Einfluß ist die Düngung in den Versuchen Nr. 8 (Kartoffeln), 9 (Zuckerrüben) und 11 (Tomaten).

### Steigende Magnesiumgaben

verwendeten wir in einem Vegetationsversuch zu Spinat. Es wurde mit einem ausgesprochen magnesium- und basischen- armen Sandboden von stark saurer Reaktion ( $p_{H} 4,2$ ) gearbeitet. (Solche Böden sind in Deutschland sehr selten.) Eine Versuchsreihe blieb ohne Kalkung<sup>10)</sup>, eine weitere wurde mit einer starken Calciumcarbonatgabe versehen, die den Boden alkalisch machte ( $p_{H} 7,4$ ). Die magnesiumfrei ernährten Pflanzen dieser alkalischen Reihe wurden chlorotisch. Die Ertragssteigerungen sind verhältnismäßig gering, und zwar besonders auf dem sauren Boden, während die Reihe mit Kalk besser abschneidet. (Hier schienen die Pflanzen auch dem Aussehen nach gesünder und wuchs- freudiger.)

Die Carotinwerte steigen in beiden Reihen stark an. Auf dem alkalisch gemachten Boden sind sie ohne Magnesiumzufuhr und bei kleinen Magnesiumgaben niedriger als auf saurem Boden (vermutlich infolge übermäßig starker Kalkung), bei den höchsten Mg-Gaben zeigen beide Reihen gleiche Werte.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man bei den Ascorbinsäurezahlen, doch ist die Erhöhung der Vitamin-C-Werte an sich überraschend, da eine ähnlich starke Steigerung des Ascorbinsäuregehaltes in anderen Versuchen von uns nicht erhalten wurde: Sie beträgt in der kalkfreien Reihe zwischen den extremen Werten etwa 50% und liegt auf dem Boden mit starker Kalkgabe, wo die Wirkung des Magnesiums offenbar eine Entgiftung bedeutet, zwischen 200 und 300%. (Die Carotinwerte, die bei Magnesiummangel noch stärker gedrückt sind, zeigen hier allerdings eine Steigerung auf das 4fache!)

<sup>10)</sup> Abgesehen von der geringen Ca-Menge, die durch die Phosphordüngung als Präzipitat gegeben wurde.

Ähnlich wie die Carotin- und Ascorbinsäuregehalte nehmen auch die Chlorophyll-K-Werte mit höheren Magnesiumgaben zu.

Ein teilweiser Lichtentzug (durch Aufstellen der Kästen im Halbdunkeln) während der letzten 2 Tage vor der Ernte hat den Carotin-, Chlorophyll- und Ascorbinsäuregehalt des Spinates herabgesetzt, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Nährstoffgaben g/1/4 m <sup>2</sup>			In 10 g Trockensubstanz				Chlorophyll-Extinktionskoeffizient K bez. auf 1 g Trockensubstanz		% Ca	% Mg		
	N	P	K	mg Carotin		mg Ascorbinsäure nach Tillmans		normal	Licht- entzug				
				nor- mal	Licht- entzug	nor- mal	Licht- entzug						
Ohne Ca													
Ohne Mg...	7,0	3,0	8,8	3,9	2,9	37	22	1,18	1,19	0,53	0,21		
0,35 g Mg...	7,0	3,0	8,8	5,1	4,4	45	27	1,61	1,46	0,58	0,27		
0,70 g Mg...	7,0	3,0	8,8	4,7	4,3	48	20	1,63	1,28	0,58	0,35		
1,05 g Mg...	7,0	3,0	8,8	5,9	4,1	54	28	2,01	1,25	0,59	0,37		
56 g Ca													
Ohne Mg...	7,0	3,0	8,8	1,5	1,1	19	26	0,66	0,48	0,72	0,14		
0,35 g Mg...	7,0	3,0	8,8	3,0	2,3	32	20	1,59	0,88	1,00	0,16		
0,70 g Mg...	7,0	3,0	8,8	4,3	4,2	42	25	1,71	1,65	0,98	0,17		
1,05 g Mg...	7,0	3,0	8,8	5,8	3,9	51	27	1,77	1,40	1,00	0,20		

Eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Beschattungseinflusses auf den Vitamin-C-Gehalt (Senkung auf einen mittleren Betrag von 24 mg) von der Ernährungsweise ist nicht klar zu erkennen. Dagegen weisen Chlorophyll- und Carotingehalt übereinstimmend Optima bei einer niedrigeren Magnesiumgabe auf, wenn Lichtentzug stattfand, als wenn die Pflanzen bis zur Ernte in vollem Lichtgenuss standen.

Es hat ferner den Anschein, als ob die starke Calciumgabe eine stärkere Magnesiumzufuhr zur Erzielung des Chlorophyllbestwertes verlangte. Die durch Überkalkung bedingte Chlorophyllgehaltsminderung, die sich auch äußerlich durch Chlorose kenntlich machte, konnte durch die angewandten Magnesiumgaben nicht voll ausgeglichen werden; das Optimum der kalkfreien Reihe (2,01) wurde nicht erreicht. Anders liegen die Verhältnisse bei Lichtmangel.

Im Zusammenhang mit dem oben besprochenen Einfluß des Lichtes erwähnen wir noch, daß Tomaten, die unter Glas nicht zum vollen Lichtgenuss gekommen waren, aber schon im Juli geerntet werden konnten, mit einem Gehalt von 32 mg Ascorbinsäure nicht den Vitamin-C-Gehalt von Freilandtomaten im August erreichten, die 60 mg Ascorbinsäure je 10 g Trockensubstanz erbrachten.

### Beziehungen der untersuchten Pflanzenstoffe zum Chlorophyll-K-Wert.

Wir fanden bei unseren Untersuchungen meistens einen engen Zusammenhang zwischen Carotingehalt (mg in 10 g Trockensubstanz) und Chlorophyll-K-Wert<sup>11)</sup>. Das Verhältnis war fast konstant 1 : 3, so z. B. in oben schon besprochenen Magnesiumversuch zu Spinat, wenigstens auf der ungekalkten Reihe und fernerhin im Grasversuch (Nr. 1).

	In 10 g Trocken- substanz mg Carotin	Chlorophyll Extinktions- koeffizient K bez. auf 1 g Trockensubst.		In der Trocken- substanz % N
		In 10 g	%	
Steigende Nährstoffgaben (siehe Haupttabelle)				
	2,1	0,7		1,7
	2,5	0,9		1,9
	3,2	1,0		2,3
	4,0	1,3		2,8

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu auch Willstätter u. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, Springer, Berlin 1913; Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Springer, Berlin 1918; Ossenkowsky, Plant Physiol. 7, 711 [1932]; Scherzer, ebenda 4, 269 [1929].

Eine vergleichende Untersuchung an kranken und gesunden jungen Haferpflänzchen, die einem Feldversuch entnommen waren, ergab ebenfalls ein angenähert gleiches Verhältnis der verschiedenen Carotin- und Chlorophyllzahlen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht. Die kranken Pflanzen waren stark gelbrot verfärbt und im Wachstum gehemmt, die normal entwickelten zeigten ein sattes Grün.

	mg Carotin in 10 g Trocken- substanz	Chlorophyll Extinktions- koeffizient K bez. auf 1 g Trockensubst.	% N in der Trocken- substanz
Geschädigte Pflanzen, ohne Stickstoffzufuhr, auf den Parzellen mit PK- Grunddüngung .....	3,1	0,82	1,9
Gesunde Pflanzen, mit reichl. Stickstoffzufuhr, auf den Parzellen mit Voll- düngung (NPK) .....	5,5	1,64	4,2

Dabei hatten nur die auf N-freien Teilstücken des Feldversuches gewachsenen Haferpflänzchen (die einen bedeutend geringeren N-Gehalt als die normalen aufwiesen) durch die Kälte gelitten, während die mit Stickstoff versorgten Parzellen einen völlig unversehrten Pflanzenbestand (mit hohem N-Gehalt) aufwiesen.

Endlich wurde bei Grünkohl — wiederum unabhängig von der Stickstoffernährung — in der grünen Stammform „Erfurter halbhoher“ das gleiche Verhältnis von Carotin zum Chlorophyll-K-Wert gefunden wie in der gelben Varietät „Mosbacher hell“:

	Düngung g/m <sup>2</sup>	mg Carotin in 10 g Trocken- substanz	Chlorophyll Extinktions- koeffizient K bez. auf 1 g Trockensubst.	% N in der Trocken- substanz
	N P K			
Grünkohl				
Erfurter halbhoher	0 1,3 3,3	2,8	0,97	3,6
	8,0 1,3 3,3	3,6	1,23	5,6
Mosbacher hell ...	0 1,3 3,3	1,3	0,44	2,9
	8,0 1,3 3,3	2,4	0,75	5,0

Zwischen den Gehalten an Carotin, Chlorophyll und Stickstoff findet man beim Versuch zu Gras (Nr. 1) deutliche Beziehungen. Offenbar besteht bei erhöhtem N-Angebot die Neigung zu vermehrter Chlorophyllbildung (N als Chlorophyllbaustein), die sich unter günstigen Bedingungen (vor allem beim Vorliegen ausreichender Mengen aller erforderlichen Nährstoffe) in einer Erhöhung des Blattgrungehaltes und im Zusammenhang damit auch in vermehrter Carotinbildung auswirkt. Im Versuch zu Spinat dagegen ist es die Erhöhung des Magnesiumspiegels in der Pflanze, die hier (auf Mg-armem Boden) bei reichlicher gleichbleibender Versorgung mit den übrigen Nährstoffen zur Erhöhung des Chlorophyllgehaltes (Mg als Chlorophyllbaustein) führt bei praktisch völliger Konstanz des N-Gehaltes.

In der kalkfreien Reihe des Magnesiumversuchs fällt auch eine Proportionalität im Verhältnis der Chlorophyll- und Ascorbinsäurezahlen auf. Ob es sich hier um eine zufällige Erscheinung oder eine feste physiologische Beziehung handelt, müssen weitere Versuche noch klären.

Bisher begnügten wir uns mit der Feststellung der Extinktionskoeffizienten (K) der Chlorophyll-Acetonextrakte. Eine Umrechnung dieser Werte auf Gewichtseinheiten Chlorophyll mit Hilfe einer Standard-Chlorophyll-Lösung führt

wegen des wechselnden Verhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b und wegen des damit verbundenen wechselnden Lichtabsorptionsvermögens der Untersuchungslösungen zu falschen Werten. Bei weiteren Untersuchungen erscheint die gesonderte Bestimmung der Komponenten a und b, vor allem auch im Hinblick auf ihre verschiedene assimilatorische Leistungsfähigkeit, unerlässlich.

### Zucker- und Ascorbinsäuregehalt.

Aus Geschmacksprüfungen, bei denen Proben von gedüngten und ungedüngten Gemüsen verglichen wurden, ging hervor, daß die Produkte von ausreichend mit Nährstoffen versorgten Pflanzen als die besten bezeichnet wurden. Die höchsten Punktzahlen fallen zusammen mit relativ hohem Zuckergehalt. Wie wir oben ausführten, erbrachte die Düngung, wenigstens bei niedrigen und mittleren Gaben, meistens auch eine Erhöhung des Vitamin-C-Gehaltes. Die beiden Tatsachen deuten auf die Möglichkeit eines engeren Zusammenhangs zwischen Zucker- und Ascorbinsäurewerten. Das hierüber bis jetzt uns vorliegende Untersuchungsmaterial läßt jedoch eindeutige Schlüsse nicht zu. Wir finden z. B. nicht selten, so bei Mittelwerten von verschiedenen Grasschnitten, Beziehungen zwischen der Höhe der Gehalte an Monosacchariden und Ascorbinsäure, auch ein Zusammenfallen der Bestwerte bei einer bestimmten Höhe der Düngung, aber eine strenge Abhängigkeit ist beim Vergleich der Einzelwerte nicht ersichtlich. Dies sagt natürlich nichts aus über die Frage nach der genetischen Beziehung, da Schlüsse hierüber aus den Gehalten nicht ohne weiteres möglich sind. (Bekanntlich besteht große Wahrscheinlichkeit für die Entstehung der Ascorbinsäure aus Monosacchariden<sup>12)</sup>).

### Zusammenfassung.

Über den Gehalt verschiedener Gemüse- und Futterpflanzen, insbes. an Carotin und Ascorbinsäure, stellten wir in Ergänzung unserer früheren Arbeiten weitere Untersuchungen an, die unter verschiedenen Wachstumsbedingungen in Feld- und Vegetationsversuchen mittels chemischer Methoden durchgeführt wurden. Sie zeigen, daß reichlich ernährte Pflanzen im Carotin-, Chlorophyll- und Ascorbinsäuregehalt solchen mit mangelhafter Nährstoffzufuhr überlegen sind. Insbes. wird die Höhe des Carotinspiegels und des Chlorophyllgehaltes durch die Versorgung der Pflanze mit Stickstoff auf N-bedürftigem, und mit Magnesium auf Mg-armem Boden stark gefördert. Der Ascorbinsäuregehalt zeigt sich bei den meisten unserer Versuche nicht in bedeutenderem Maße abhängig von der Ernährung, doch spielt auch die Vitamin-C-Bildung in der Pflanze mitunter durch starke Gehaltserhöhungen auf erhöhte Nährstoffversorgung, insbes. auch Magnesiumgaben, an.

Starke Kalkung bedingte bei Spinat eine Chlorophyll- und Carotingeinhaltssenkung, die durch Magnesiumgaben nahezu ausgeglichen werden konnte.

Lichtentzug kurz vor dem Schnitt erniedrigte den Chlorophyll-, Carotin- und Ascorbinsäuregehalt von Spinat, z. T. in Abhängigkeit von der Ernährung.

Späte Freilandtomaten waren reicher an Vitamin C als frühe, unter Glas gezogene Früchte.

Stark variierte Stickstoffzufuhr und entsprechend hohe Stickstoffgehalte blieben auf das Verhältnis von Carotin zu Chlorophyll ohne Einfluß. Auch Kälteschäden (mit Verfärbung der Blätter) veränderten es nicht wesentlich. Die grüne Stammform eines Grünkohles zeigte das gleiche Carotin-Chlorophyll-Verhältnis wie eine gelbe Varietät.

<sup>12)</sup> Vgl. Ray, Biochemical J. 28, 996 [1934]; H. v. Euler u. Klussmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219, 215 [1933]; H. Goldschmidt, Diss. Frankfurt 1935; Rudy: Vitamine u. Mangelkrankheiten, Springer, Berlin 1936, S. 135ff.

Bei gesteigerter Stickstoff-Kalium-Phosphor- oder auch einseitig erhöhter Stickstoff-Ernährung oder Magnesiumversorgung der Pflanzen auf stickstoffbedürftigem bzw. magnesiumarmem Boden wurden deutliche Beziehungen zwischen dem Carotin-Chlorophyll-Gehalt einerseits und dem Stickstoff- bzw. Magnesiumgehalt andererseits gefunden.

Zwischen Zucker- und Ascorbinsäuregehalt verschieden gedüngter Gemüse scheint nur ein loser Zusammenhang zu bestehen.

Bei der vergleichsweisen Prüfung verschiedener chemischer Verfahren zur Bestimmung von Ascorbinsäure in frischem Pflanzenmaterial lieferte bei allen Pflanzen, mit Ausnahme von Tomaten, die Methode von *v. Eekelen* u. *Emmerie* meistens etwas höhere Titrationswerte als das Verfahren nach *Tillmans*. Die Unterschiede halten sich jedoch durchweg in mäßigen Grenzen. Die Methode von *Dewjatnin* u. *Doroschenko* ergab regelmäßig die niedrigsten Gehalte. [A. 8.]

## **Das Wasser als Brauwasser\*)**

Von Prof. Dr. H. LÜERS

# Laboratorium für angewandte Chemie der T. H. München

Eingeg. 2. Juni 1936

Die dem Praktiker seit langem empirisch bekannte Tatsache, daß das Brauwasser einen erheblichen Einfluß auf den Charakter des Bieres ausübt, hat man, seitdem sich die Chemie mit den Vorgängen der Bierbrauerei beschäftigt, wissenschaftlich zu begründen versucht. Die Lösung der Brauwasserfrage ist aber erst in unserm Jahrhundert gelungen, und zwar hauptsächlich durch die vielen Arbeiten von *Wilhelm Windisch*, der in die verwickelten, oft widersprüchsvollen Verhältnisse dadurch Ordnung und System brachte, daß er die Brauwasserfrage von einem viel umfassenderen Standpunkt aus, nämlich dem der Aciditätsfrage, betrachtete.

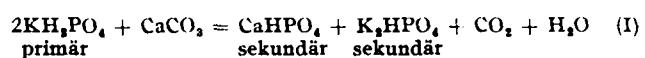
Der oft beherrschende Einfluß, den das  $p_H$  bei biochemischen und physiologisch-chemischen Prozessen im Gegensatz zur bisher hauptsächlich herangezogenen Titrationsacidität ausübt, wurde in vielen Beispielen aufgezeigt, der Begriff der Pufferung fand mehr und mehr Eingang in die neue Betrachtungsweise. Auch auf dem Gebiete der Brauerei erwiesen sich die neuen Methoden und Vorstellungen als überaus fruchtbar. Man erkannte, daß die aktuelle Acidität oder die  $[H^+]$  einen Einfluß auf die enzymatischen Geschehnisse während des Maischprozesses und damit z. B. auf die Ausbeute und den Vergärungsgrad ausübt, daß sie die Farbe von Würze und Bier, die Löslichkeit und den Umfang der Kochveränderungen der Hopfenbittersäuren und damit die Art des Bittergeschmacks im Bier beeinflußt, daß sie das kolloide System der Würze, die Koagulations- und Ausscheidungsvorgänge beherrscht und damit auf Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit des Bieres Einfluß nimmt.

Dadurch nun, daß die Ionen des Brauwassers mit dem Puffersystem des Malzes in Reaktion treten können und die H-Ionen-Konzentration der Maische und Würze nach der einen oder anderen Seite verschieben, wird mit einem Schlag die große Bedeutung des Brauwassers für den Charakter des Bieres eindeutig verständlich.

Die in den verschiedenen natürlichen Wässern vorkommenden Salze kann man in aciditätsvernichtende, aciditätsfördernde und in indifferente einteilen.

Zu den aciditätsvernichtenden Salzen gehören die Bicarbonate des Calciums, des Magnesiums und des Natriums, ferner das Natriummetasilicat. Diese Bestandteile reagieren mit dem schwach sauren Puffersystem der Maische, das zum größten Teil aus einem Gemisch von primärem und sekundärem Alkaliphosphat neben geringen Mengen organischer Säuren und ihrer Alkalosalze besteht. Das Ausmaß der Reaktion hängt von der Menge und Carbonathärte des Wassers und dem Phosphatpuffergehalt

und der Menge des Malzes ab. Einen von vielen möglichen Fällen zeigt Gleichung I.



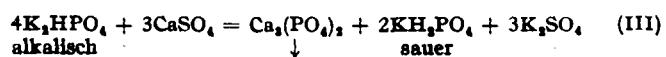
Bei der Reaktion entsteht also sekundäres oder auch tertiäres Calciumphosphat, die sich beide ausscheiden, daneben entsteht das sekundäre Alkaliphosphat, das in Lösung bleibt und zur Folge hat, daß sich die Acidität verringert. Ist Magnesiumbicarbonat im Brauwasser zu-gegen, so verläuft die Reaktion ebenso, nur wird die Alkalität der Maische noch größer, da das sekundäre Magnesium-phosphat in Lösung bleibt; nur das tertiäre scheidet sich aus. Magnesiumbicarbonatwässer sind also gefährlicher als Calciumbicarbonatwässer. Noch ungleich stärker aciditäts-verniichtet wirkt das Natriumcarbonat, weil seine Um-setzungprodukte alle löslich sind (Gleichung II).



Wässer mit größeren Mengen Natriummetasilicat wirken einerseits aciditätsvernichtend, andererseits aber noch insofern spezifisch, als die Kieselsäure gerne mit organischen Kolloiden Komplexe bildet, die zu schlechter Klärung, zu Gärungsstörungen infolge Verschleimung der Hefezelloberfläche und in der Folge davon zu Geschmacksfehlern des Bieres Anlaß geben.

Die Verschiebung der Wasserstoffionenreaktion gegen den Neutralpunkt hin, welche durch die Carbonatwässer hervorgerufen wird, äußert sich in einer Vertiefung der Farbe ins Rötliche, die Hopfenbittere tritt rauh und unedel in Erscheinung, das Zucker- zu Nichtzuckerverhältnis wird zugunsten der schwer vergärbaren Anteile verschoben, der Eiweißabbau wird eingeschränkt, die Abläuterung wird verzögert, Klärungs- und Ausscheidungsvorgänge werden erschwert, alles in allem Eigentümlichkeiten, die man bei der Herstellung der hellen, rezenten, edlen Hopfenbiere des Pilsener Typs nicht schätzt. Carbonatwässer sind also zur Herstellung von hellen Bieren des Pilsener Typs unbrauchbar, während sie zur Bereitung des dunklen, Münchner Biertyps nicht nur brauchbar, sondern oft dafür geradezu geschätzt sind.

Zu den aciditätsfördernden Salzen des Brauwassers gehören die Sulfate, Chloride und Nitrate des Calciums und Magnesiums, wobei infolge der Häufigkeit seines Vorkommens in der Natur dem Gips die Hauptbedeutung zukommt. Der Gips reagiert mit dem sekundären Kaliumphosphat, das in der Maische immer vorkommt oder infolge der Carbonatwirkung des Wassers aus primärem Phosphat entstanden ist, folgendermaßen (Gleichung III):



<sup>\*)</sup> Vorgetragen in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.