

Verbindung, sie unterscheiden sich durch die Zahl und die Stellung ihrer Methyl-Gruppen; beim chemischen Umsatz verhalten sie sich als reversible Redoxsysteme.

Die Untersuchungen ergaben:

1. Eine unmittelbare Beziehung zwischen Redoxpotential und antioxydative Aktivität besteht nicht; wohl aber ist ihre antioxydative Wirkung an eine gewisse Potentialspanne gebunden.

2. In Übereinstimmung mit Conant und Fieser, die Potentialmessungen an methyl-substituierten Chinonen durchführten, konnte eine Abhängigkeit des Normalpotentials von der Konstitution festgestellt werden. Demnach beträgt die potentialerniedrigende Wirkung einer CH_3 -Gruppe je nach ihrer Stellung im Benzolkern 55–60 m Volt¹⁾.

3. Die Turbulenz, nach Dimroth die Geschwindigkeit, mit der in einem Redoxsystem die Wasserstoffatome hin- und herpendeln, nimmt mit der Zahl der Substituenten zu. Die Erkenntnisse, die Dimroth bei Messungen an substituierten Phenylendiaminen gewonnen hatte, konnten bei den Tocopherolen bestätigt werden.

4. Der Verbrauch an Oxydationsmittel (AuCl_3) bei der potentiometrischen Titration zeigt gute Übereinstimmung mit den von Baxter und Rosbom chemisch gefundenen Werten für die antioxydative Aktivität.

Aussprache:

W. Toeldte, Berlin: Kann man natürliche Antioxydantien aus trockenen fetten Ölen zur Erhöhung des Trockenvermögens entfernen oder die Oxydation von Fetten durch künstlichen Zusatz von Antioxydantien regeln? Vortr.: Die Entfernung der natürlichen Antioxydantien ist durch Molekulardestillation gelungen. Andererseits hat man mit Antioxydantien präpariertes Futter an Hühner verabreicht und dadurch die Haltbarkeit des Fettes der geschlachteten Hühner verbessert.

H. F. [VB 121]

Institut für Lebensmitteltechnologie München

4. Wissenschaftliche Arbeitstagung vom 8. bis 10. Juni 1949

Die alljährlich in München stattfindenden Tagungen wollen die Lebensmittel- und Verpackungsindustrie über die neuesten in- und ausländischen Entwicklungsarbeiten, sowie über die Forschungstätigkeit des Instituts für Lebensmitteltechnologie informieren. Die wissenschaftliche Leitung hatte Doz. Dr.-Ing. R. Heiß. Die chemischen Vorträge der Tagung werden nachfolgend referiert; die verfahrenstechnischen Referate erschienen in der Zeitschrift „Chemie-Ingenieur-Technik“²⁾.

A. PURR, München: Betriebsmethode zur Peroxydase-Bestimmung.

Einer auf 25° temperierten Mischung von Ascorbinsäure, Phosphat, Citronensäure + Phosphat-Oxalsäure-Puffer ($\text{pH} = 5,0$), o-Tolidin und H_2O_2 fügt man eine entsprechende Menge pflanzlicher Peroxydase-Extrakte hinzu. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit ermittelt man in einer äquivalenten Menge des Ansatzes nach vorheriger Inaktivierung der Peroxydase durch überschüssige 2-n Schwefelsäure die noch vorhandene Ascorbinsäure durch direkte Titration mit einer wäßrigen n/250 Jod-Lösung. Dadurch, daß ein Reaktionsteilnehmer nach dem anderen zum begrenzenden Faktor gemacht wurde, konnte die Geschwindigkeitskonstante der Ascorbinsäure-Oxydation durch die Peroxydase bis zu einer 20 proz. Ascorbinsäure-Abnahme bestimmt werden.

Als Maß für die Menge des Enzyms gilt die mit dem Index Ascorbinsäure (ASK) gekennzeichnete Peroxydase-Einheit ($(\text{PE})_{\text{ASK}}$) nämlich das 1000fache derjenigen Enzymmenge, für welche sich unter den gefundenen Arbeitsbedingungen die Konstante der monomolekularen Reaktion zu 0,001 ergibt. Als Maß für den Reinheitsgrad wird der Peroxydase-Wert (PW)_{ASK} vorgeschlagen, welcher die Anzahl der ($\text{PE})_{\text{ASK}}$ in 1 g Präparat angibt.

Dieses Schnellverfahren kann zur Betriebsüberwachung in der Lebensmittelindustrie herangezogen werden. Es erlaubt darüber hinaus das Studium der Frage nach der spezifischen Zugehörigkeit der an einer Peroxydase-Lösung beobachteten Wirkungen und die Erforschung der Abhängigkeit der spezifisch katalytischen Aktivität der Peroxydase von antioxydativ wirkenden, intrazellulären Stoffwechselprodukten, was für eine erfolgreiche Vorratspflege von Lebensmitteln von großer Bedeutung ist.

A. PATSCHKY, München: Eine Bestimmungsmethode für Vitamin C unter Ausschaltung der Reduktion.

Die 2,4 Dinitrophenylosazone von Ascorbinsäure und Zuckern werden in Alkohol-Aceton gelöst und an Filterpapier Nr. 589g der Fa. Schleicher & Schüll adsorbiert. Durch Entwicklung des Adsorbates mit Chlorbenzol und Chloroform, kann aus dem Gemisch das Vitamosazon, wie es die Entdecker I. Katake und N. Nischigaki nannten, herausentwickelt werden. Die aus Glucose, den Melanoidinen und Karamel entstehenden Osazone wandern dabei entweder überhaupt nicht, oder so schnell, daß sie in einer erheblich größeren Entfernung zur Ruhe kommen, wie das langsamer wandernde Vitamosazon. Aus Vitamin C Merck konnte so eine 2., nicht näher definierte Substanz gefunden werden, die aber wahrscheinlich Isoascorbinsäure ist. Der maximale Einsatz beträgt 20 γ Vitamosazon, die statistisch errechnete Fehlerbreite $\pm 2\gamma$. Die Bestimmung des Vitamosazons erfolgt in der Eisessiglösung an Hand einer Eichkurve, die aus dem durch Adsorption gereinigten Vitamosazon erhalten wurde, colorimetrisch im Lange-Colorimeter. Bis zu einem 20fachen Überschuß an Nebenosazonen kann das Vitamosazon quantitativ bestimmt werden. Bei größerem Überschuß muß eine zweite Adsorption eingeschaltet werden. Orientierende Versuche an Frisch-Obst und -Gemüse ergaben hinreichende Übereinstimmung

¹⁾ S. auch Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3101 [1929], Einfluß von Substituenten auf die Potentiale von Phenanthrenchinonen. Reitsöter und Rzymkowski (Arch. Metallkunde 2, 9 [1948]) geben Zahlen über die potentialerhöhende Wirkung der Sulfo-Gruppe.

²⁾ Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 389/91 [1949].

mit den colorimetrischen Werten. Bei untersuchten Trockenerzeugnissen konnte mit der Osazon-Methode keine Ascorbinsäure nachgewiesen werden. Die colorimetrische Vergleichsuntersuchung ergab aber z. B. für Tomatenpulver (mehrere Jahre gelagert) 100 mg/100 g und für alten Trockenwirsing 30–50 mg/100 g Ascorbinsäure.

B. HOTTENROTH, München: Herstellung und Eigenschaften niederveresteter Pektine*).

Die niederveresterten Pektine unterscheiden sich von den bisher in der Praxis verwendeten hochveresterten Pektinen durch einen geringeren Gehalt an Methoxyl-Gruppen und durch die hierdurch erlangte Fähigkeit, zuckerfreie oder zuckerarme, calcium-haltige Gele zu bilden. Damit sind der Verwendung des Pektins als Geliermittel zahlreiche, bisher verschlossene Verwendungsmöglichkeiten eröffnet worden. Die Entesterung kann durch Säure, Alkalien, verdünnten Ammoniak oder enzymatisch erreicht werden. Ammoniak in alkoholischer Lösung oder konzentriertes Ammoniak in wässriger Lösung führt zu Produkten von etwas abweichender Zusammensetzung, die als Pektin LM in den amerikanischen Handel kommen. Durch alkalische Behandlung von Trestern werden auch Pektinsäure, Pektatpulp sowie fibrinöse und nicht fibrinöse Pektate hergestellt, die hauptsächlich technischen Zwecken dienen. Die genannten Herstellungsmethoden, hauptsächlich in USA entwickelt, führen zu Produkten verschiedener Eigenschaften, die in der Lebensmittelindustrie, Pharmazie und Kosmetik zur Herstellung von zuckerarmen oder zuckerfreien Gelen, z. B. Gemüsegelees, Pastetenfüllungen, Dragees und Geleceremes verwendet werden. Die neuen Produkte erweisen sich auch nützlich bei der Gefrierlagerung von Erdbeeren, der Sprühtrocknung von Obst- und Gemüsesäften und deren Klärung, als Überzugsmittel für kandierte Früchte und Süßigkeiten. In der Technik benutzt man die neuen Stoffe u. a. zum Härteln von Stahl, Binden von Farbe, Aufrahmen von Latex und zur Erzeugung fettdichter und weitgehend luftundurchlässiger Papiere. Kolloidales Silberpektat dient als bakterizides Mittel und kolloidales Nickelpektat als Katalysator. Da das Gebiet noch in der Entwicklung begriffen ist, sind weitere Anwendungswegen zu erwarten.

M. v. SCHELHORN, München: Einfluß osmophiler Mikroorganismen auf die Haltbarkeit von Lebensmitteln.

Als „osmophil“ bezeichnet man Mikroorganismen, die sich auf und in Lebensmitteln mit hohem osmotischem Wert (konz. Zuckerlösungen, Syrupen, Backwerk und feuchten Bonbons, aber auch Dauerwurst und getrocknetem Fleisch) entwickeln und Verderbserscheinungen dieser Substrate hervorrufen können. Solch osmophile Mikroorganismen sind speziell an geringen Wassergehalt ihrer Nährböden bzw. niedrige relative Luftfeuchtigkeit angepaßt.

Unter den Schimmelpilzen ist am resistentesten gegen Trockenheit *Aspergillus glaucus*. Der Pilz bevorzugt neutrale bis schwach saure Lebensmittel. Er vermag nach eigenen Untersuchungen auf zuckerreichen Substraten von $\text{pH} = 7$ makroskopisch sichtbare Pilzrasen bei Konzentrationen bis zu einem osmotischen Wert entsprechend 73% relat. Luftfeuchtigkeit zu bilden. Hat das Substrat $\text{pH} = 5$, dann entwickeln sich Pilzdecken nur bis zu einer Grenze von 74% relat. Luftfeuchtigkeit und bei ausgesprochen saurer Reaktion des Substrates entsprechend $\text{pH} = 3$ wurden Pilzrasen nur mehr bei Konzentrationen entsprechend 78% relat. Luftfeuchtigkeit, nicht mehr auf Nährböden von höherem osmotischen Wert, beobachtet. Ansäuern ist daher ein brauchbares Mittel, um Syrupe, Malzextrakt u. s. f. für Schimmelpilze unangreifbar zu machen.

Noch höhere Zuckerkonzentrationen werden von osmophilen Hefen, speziell der Gattung *Zygosaccharomyces*, ertragen. Bei einem extrem osmophilen Hefestamm wurde von der Vortr. gefunden, daß die Zellvermehrung erst bei 60% relat. Luftfeuchtigkeit erlischt. Das bedeutet, daß sich solche osmophile Hefen in Zuckerkonzentrationen bis 80 Gew.% vermehren können. Der optimale pH -Bereich für osmophile Hefen liegt zwischen $\text{pH} = 4$ und 5. Syrupe, Obstzicksäfte, Brotaufstriche u. s. f. unterliegen am schnellsten der Gefahr des Vergärens, wenn sie diese pH -Werte aufzuweisen haben.

Osmophile Schimmelpilze sowohl wie osmophile Hefen haben ihr Temperoptimum um 30°. Kellertemperatur kann die Entwicklung erheblich verzögern.

Hochkonzentriert und daher sehr gut haltbar sind Syrupe aus Fruchtzucker, wie sie technisch durch Inulinverzuckerung aus Topinambur hergestellt werden können.

R. HEISS, München: Vergleichende Versuche über Aromaverluste beim Konzentrieren von Lösungen.

Der Verlust an Aromastoffen beim Konzentrieren und der Trocknung von Lebensmitteln ist für die Qualität des Endproduktes entscheidend. Es gibt nur wenig Literatur darüber, welche Aromastoffe in Lebensmitteln enthalten und wie hoch die Verarbeitungsverluste sind. Eine vergleichende Untersuchung über die Aromaverluste bei den verschiedenen Möglichkeiten des Wasserentzugs fehlt bisher völlig. Von theoretischen Überlegungen ausgehend wird eine Übersicht über die Verluste beim Konzentrieren von Zuckerlösungen, denen Spuren von Aromastoffen mit verschiedenen Siedepunkten zugesetzt worden waren, von 40 auf 60% Trockensubstanz gegeben. Es ergibt sich, daß die Unterschiede bei sogenannter „offener“ Verdampfung bei Atmosphärendruck und im Vakuum gering und die Verluste im allgem. sehr hoch sind. Dies gilt auch für die Verdunstung (Diffusionsverfahren). Dagegen wird sowohl durch Gefrierkonzentrierung, wie auch durch Sublimieren bei niedrigen Drucken (Gefriertrocknung) sehr weitgehende Aromaerhaltung erzielt.

[VB 117]

*.) S. auch Chem.-Ing.-Technik 21, 142 [1949].