

**GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie  
und gerichtliche Chemie**  
**Arbeitskreis Südwestdeutschland**

am 15. und 16. Oktober 1959 in Mannheim

Aus den Vorträgen:

*J. EISENBRAND*, Saarbrücken: Fluorimetrische Messungen an Spaltprodukten eines Lebensmittelarbstoffs.

Aus Azorubin (Lebensmittelarbstoff Nr. 5 der Liste der DFG) entstehen bei Gäransätzen mit Buttermilch 1-Amino-naphthalin-4-sulfonsäure (I) und 1-Hydroxy-2-amino-naphthalin-4-sulfonsäure (II) als Spaltprodukte. Auf die tiefblaue, bei  $\text{pH} > 6$  beständige Fluoreszenz des Natrium-Salzes von I stützt sich eine Bestimmungsmethode, die auch sehr kleine Spaltunggrade des Azorubins zu ermitteln erlaubt. Das Natriumsalz von II besitzt eine heller blaue Fluoreszenz, die bei  $\text{pH} > 6$  nicht beständig ist.

Methode: 1 ml des  $\text{CaCl}_2$ -Serums (10 ml Gäransatz werden mit 0,1 ml gesättigt.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung versetzt, im Wasserbad 5 min erhitzt und nach dem Erkalten vom Niederschlag getrennt) wird mit 0,01 m Natriumphosphat-Lösung ( $\text{pH} = 7,8$ ) auf 50 ml verdünnt, nach 5 min filtriert und die Fluoreszenzintensität mit der Fluoreszenzmessvorrichtung des Spepho PMQ II (Zeiss) gemessen. Man arbeitet mit monochromatischem Licht der Hg-Linie bei 313  $\mu\text{m}$ , da die Empfindlichkeit hier wesentlich größer ist als bei 366  $\mu\text{m}$ . Die Eichung wird mit bekannten Lösungen von I (Konzentrationen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-9}$  g/ml) vorgenommen. Da Spaltunggrade von unter 0,1 % bestimmt werden können, läßt sich Lebensmitteln zugesetztes Azorubin leicht aufinden und der Farbstoff als empfindlicher Fluoreszenz-Redoxindikator verwenden.

*E. PIETSCHMANN*, Nürnberg: Papierchromatographische Methode zum Nachweis kleiner Mengen Fremdfett der Kokosfettgruppe in Schokolade und deren Zubereitungen.

Der Nachweis von Kokosfett beruht auf der papierchromatographischen Abtrennung von Laurinsäure ( $C_{14}$ ), aus der Kokosfett zu etwa 50 % besteht. Laurinsäure unterscheidet sich durch einen höheren  $R_f$ -Wert (0,48) von Stearinäure (0,24) und Palmitin- und Ölsäure (0,30), wenn die Säure nach Verseifen des Fettes in aufsteigender Methode mit dem Laufmittel Essigsäureäthylester : Tetrahydrofuran : Wasser = 1:8:8 auf Papier Nr. 202/35/100 oder 202/45/100 der Firma J. C. Binzer, Hatzfeld (Eder) chromatographiert und nach einer Laufzeit von 3 bis 4 h mit Eisen(III)-chlorid-Lösung (2 %  $\text{FeCl}_3$  in Äthanol : n-Butanol = 1:4) besprührt wird. Auch das Laufmittel Chloroform : Methanol : Wasser = 1:2:1 hat sich bewährt<sup>1</sup>.

*E. BENK*, Reutlingen: Verfälschte Orangendicksäfte.

Die zur Erreichung genügender Haltbarkeit auf das sechsfache konzentrierten Dicksäfte zeigten vielfach nicht die sechsfache Menge aller Bestandteile des Orangensafts. Die Extrakt-, Zucker- und Säurewerte kommen zwar einwandfrei sechsfach konzentrierten Dicksäften gleich, die Mineralstoffe, Eiweißstoffe und Chloramin-Werte entsprechen jedoch oft nur einer drei- bis vierfachen und Phosphate und Formol-Werte nur einer zwei- bis dreifachen Konzentration. Diese Unstimmigkeiten lassen vermuten, daß einerseits weniger stark eingeengte Säfte mit Zucker und Citronensäure normalen Dicksäften angeglichen werden und daß andererseits gängende Orangensaft (Sinken der Formol-Werte) durch Klären mit Bentonit oder Kohle oder Extraktion mit Alkohol, verbunden mit einem Rückgang der Eiweißstoffe und Mineralstoffe, wieder genüßfähig gemacht werden. Die Nachprüfungen haben weiterhin ergeben, daß auch Aroma- und Bitterstoffe enthaltende Schalenextrakte zu den Orangensaften zugesetzt werden. Konzentrate der äußeren und inneren wertlosen Schale zeigen, verglichen mit normalen Dicksäften, stark abweichende Gehalte an Extrakt, Zucker, Asche, Phosphaten, Gesamtäure usw., ähnliche Gehalte an zucker-freiem Extrakt, Eiweißstoffen und Pektinen. Schließlich ist man dazu übergegangen, sogenannte Ganzfruchtkonzentrate durch Auspressen der ganzen Früchte (Schenale und Fruchtfleisch) u. U. unter Wasserzusatz herzustellen und einzuzügen. Entsprechend den deutschen Qualitätsnormen und Deklarationsvorschriften für Süßmoste sollten Orangensaft nur aus dem Fruchtfleisch frischer, nicht angegorener, reifer Orangen ausgepreßt sein. Orangendicksäfte sollten analog hierzu nur durch Einpressen dieser Orangensaft gewonnen werden. Die von der Norm abweichenden Zusammensetzungen der Dicksäfte zeigten jedoch, daß vielfach durch die angeführten unzulässigen Behandlungen verfälschte Dicksäfte angeboten werden. Die mit verfälschten Dicksäften hergestellten Getränke sind ebenfalls als verfälscht anzusehen.

Aus der Aussprache: *E. Benk*, Reutlingen: Orangensaft in Dosen weisen zuweilen einen grapefruit-artigen Geschmack auf; dies kann bedingt sein durch in USA erlaubten Verschnitt mit Grapefruit-Saft oder durch Verarbeitung von Früchten aus Kreuzungen zwischen

<sup>1)</sup> Vgl. *E. Pietschmann*, Fette, Seifen, Anstrichmittel 61, 682 [1959].

Orangen und Grapefruit. Analytisch ist der Zusatz von Grapefruit-Saft schwer nachzuweisen. — *W. Diemair*, Frankfurt/Main: Die Zahlenwerte des „Handbuch der Lebensmittelchemie“ von *A. Bömer, J. Tillmans* und *A. Juckerach* sind im Hinblick auf die Schwankungen der Zusammensetzung durch moderne Sortenauswahl und Anpflanzungsbedingungen, Kälteeinbrüche und Verarbeitung gefrorener Früchte grundsätzlich zu revidieren. Der Formol-Stickstoff, d. h. die Aminosäuren werden gerade durch die Herstellungsverfahren auch im Konzentrat geändert. Auch die Mineralstoffe sind durch die geänderten Düngungsverhältnisse verschoben worden. Gefälschte Säfte sind somit schwer zu beurteilen.

*W. KAESER*, Freiburg/Brsq.: Herkunft und Kontrolle von Honig.

Honig enthält Blütenstaub der jeweiligen Trachtpflanzen; die für diese Pflanzen typischen Pollen lassen sich mikroskopisch erkennen (Pollenanalyse) und danach die pflanzliche und geografische Herkunft des Honigs ermitteln (z. B. Blütenhonig aus Chile, Waldhonig aus Jugoslawien, Akazienhonig aus Ungarn oder Schwarzwälder Tannenhonig). Wirkliche Sortenhonige sind allerdings zumindest im mitteleuropäischen Raum selten. Bei Honigtauhonigen sind bestimmte Algen und Pilze weitere Herkunfts-kriterien. Bei der chemischen Untersuchung ist neben der Prüfung auf Beimischung anderer Zuckerarten oder von Kunsthonig die Kontrolle des Enzymgehaltes, besonders der leicht nachzuweisenden Invertase neben der thermisch weniger empfindlichen Diastase, wesentlich, da damit eine Überhitzung des Honig über 40 °C nachgewiesen werden kann. Der durch Überhitzung leicht zu schädigende Enzym-Gehalt kann als Indikator der medizinischen Wirksamkeit betrachtet werden.

*F. RUF*, Ludwigshafen: Pharmakologie und Toxikologie kondensierter Phosphate.

Bei der Lebensmittel-Herstellung werden nur kondensierte Phosphate mit linearer Struktur, d. h. Polyphosphate, verarbeitet. In Form von Orthophosphorsäure wie auch als organisch gebundene Polyphosphorsäure ist Phosphorsäure im lebenden Organismus vorhanden. Polyphosphate finden sich in Hefen, Pyrophosphate im Säugetier-Organismus; die Verbindungen sind somit nicht lebens- oder nahrungs-fremd. Vom natürlichen Orthophosphat bis zu hochmolekularem Graham-Salz bestehen in der physiologischen Wirkung praktisch keine Unterschiede. Weder parenterale noch perorale Applikation von Polyphosphaten hatten cancerogene oder cocancerogene Wirkungen; auch trat keine Beeinflussung des Mineralhaushaltes noch sonstigen Stoffwechsels auf. — Eine Belastung des Phosphat-Haushaltes ist lediglich durch den hydrolytischen, enzymatischen oder durch Darmbakterien bewirkten Abbau der Polyphosphate zu resorbierbarem Orthophosphat gegeben. Es ist jedoch auch bei einer Überschreitung der wünschenswerten täglichen Orthophosphat-Zufuhr (2 g P) bis zu 20 % jede gesundheits-schädliche Wirkung ausgeschlossen. [VB 265]

**Chemische Gesellschaft zu Heidelberg**

am 3. November 1959

*F. WEYGAND*, München: Peptid-Synthesen, insbesondere mit *N*-Trifluoracetyl-aminosäuren<sup>1</sup>.

*N*-TFA-Dipeptidester können gaschromatographisch getrennt werden<sup>2</sup>). Durch anschließende Massenspektrometrie<sup>3</sup>) der gas-chromatographisch getrennten und isolierten *N*-TFA-Dipeptidester oder durch Papierchromatographie der daraus mit Laugen erhaltenen Dipeptide ergeben sich weitere Identifizierungsmöglichkeiten. Die Bedeutung der Gaschromatographie der *N*-TFA-Dipeptidester für die Sequenzanalyse von Peptiden liegt auf der Hand.

Peptid-Synthesen können mit den aktivierte Estern von Acylaminosäuren und Aminosäuren zwar in Phenol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid ausgeführt werden. Hierbei findet Racemisierung der aktivierte Ester-Komponente statt. In Eisessig ist dies aber im allgemeinen nicht der Fall. Die Kondensationen werden bei etwa 80 °C bis 130 °C vorgenommen<sup>4,5</sup>). Die Ausbeuten sind meist hervorragend, insbes. wenn die aktivierte Ester-Komponente im Überschuß angewandt wird. Der nicht verbrauchte Teil an aktiviertem Ester kann leicht zurückgewonnen werden. Die Kondensationen sind z. B. mit *N*-TFA-, carbobenzoxo- oder phthalylaminosäure-aktivierten Estern oder auch mit den eutsp. Peptiden auf der einen Seite und Aminosäuren oder Peptiden auf der anderen Seite möglich. Die Peptid-Synthese in Eisessig versagt mit Glutamin oder Asparagin; es entstehen Acylaminosäureamide; die Halbester von Glutaminsäure oder Asparaginsäure liefern jedoch die erwarteten Acyl-peptid-halbester. [VB 267]

<sup>1)</sup> Erstmals vorgetragen in Göteborg, Stockholm und Uppsala am 12., 15. und 16. Oktober 1959.

<sup>2)</sup> Mit *H. Kolb*, *A. Prox* u. *M. A. Tilak*. Wir danken auch Frau Prof. *S. Stållberg-Stenhamn*, Göteborg, für Gaschromatogramme.

<sup>3)</sup> *E. Stenhamn*, *G. O. Anderson* u. *R. Ryhage*, Göteborg, unveröffentl.

<sup>4)</sup> DBP, angemeldet.

<sup>5)</sup> Demnächst in den *Chem. Ber.* (mit *W. Steglich*, *A. Prox* u. *J. Kaelicke*).