

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 Lebensmittelfarbstoffes.*

Aus Azorubin (Lebensmittelfarbstoff 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 $pH > 6$ beständige Fluoreszenz des Natrium-Salzes von I stützt sich eine Bestimmungsmethode, die auch sehr kleine Spaltungsgrade des Azorubinfarbstoffes zu ermitteln erlaubt. Das Natriumsalz von II besitzt eine hellere blaue Fluoreszenz, die bei $pH > 6$ nicht beständig ist.

Methode: 1 ml des $CaCl_2$ -Serums (10 ml Gäransatz werden mit 0,1 ml gesätt. $CaCl_2$ -Lösung versetzt, im Wasserbad 5 min erhitzt und nach dem Erkalten vom Niederschlag getrennt) wird mit 0,01 m Natriumphosphat-Lösung ($pH = 7,8$) 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 m μ , da die Empfindlichkeit hier wesentlich größer ist als bei 366 m μ . Die Eichung wird mit bekannten Lösungen von I (Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-9} g/ml) vorgenommen. Da Spaltungsgrade von unter 0,1 % bestimmt werden können, läßt sich Lebensmitteln zugesetztes Azorubin leicht auffinden 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 Stearinsäure (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 % $FeCl_3$ in Äthanol : n-Butanol = 1:4) besprüht wird. Auch das Laufmittel Chloroform : Methanol : Wasser = 1:2:1 hat sich bewährt¹⁾.

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 eingeeengte Säfte mit Zucker und Citronensäure normalen Dicksäften angeglichen werden und daß andererseits gärende Orangensäfte (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 Orangensäften zugesetzt werden. Konzentrate der äußeren und inneren wertlosen Schale zeigen, verglichen mit normalen Dicksäften, stark abweichende Gehalte an Extrakt, Zucker, Asche, Phosphaten, Gesamtsäure usw., ähnliche Gehalte an zucker-freiem Extrakt, Eiweißstoffen und Pektinen. Schließlich ist man dazu übergegangen, sogenannte Ganzfruchtkonzentrate durch Auspressen der ganzen Früchte (Schalen und Fruchtfleisch) u. U. unter Wasserzusatz herzustellen und einzuengen. Entsprechend den deutschen Qualitätsnormen und Deklarationsvorschriften für Süßmoste sollten Orangensüßmoste nur aus dem Fruchtfleisch frischer, nicht angereicherter, reifer Orangen ausgepreßt sein. Orangendicksäfte sollten analog hierzu nur durch Einengen dieser Orangensäfte 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: Orangensäfte 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

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. Juckenack 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/Brsg.: *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 geographische 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 Herkunftskriterien. 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 Honigs 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 nahrungsfremd. Vom natürlichen Orthophosphat bis zu hochmolekularem Graham-Salz bestehen in der physiologischen Wirkung praktische 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 gesundheitsschädliche Wirkung ausgeschlossen. [VB 265]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 3. November 1959

F. WEYGAND, München: *Peptid-Synthesen, insbesondere mit N-Trifluoracetyl-aminosäuren¹⁾.*

N-TFA-Dipeptidester können gaschromatographisch getrennt werden²⁾. Durch anschließende Massenspektrometrie³⁾ der gaschromatographisch 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 aktivierten Estern von Acylaminosäuren und Aminosäuren zwar in Phenol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid ausgeführt werden. Hierbei findet Racemisierung der aktivierten Ester-Komponente statt. In Essig ist dies aber im allgemeinen nicht der Fall. Die Kondensationen werden bei etwa 80 °C bis 130 °C vorgenommen^{4,5)}. 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-, carbobenzyloxy- oder phthalylaminosäure-aktivierten Estern oder auch mit den entspr. 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 Halbestere von Glutaminsäure oder Asparaginsäure liefern jedoch die erwarteten Acyl-peptid-halbestere. [VB 267]

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

²⁾ Mit H. Kolb, A. Prox u. M. A. Tiliak. Wir danken auch Frau Prof. S. Ståhlberg-Stenhagen, Göteborg, für Gaschromatogramme.

³⁾ E. Stenhagen, G. O. Anderson u. R. Ryhage, Göteborg, unveröffentlicht.

⁴⁾ DBP, angemeldet.

⁵⁾ Demnächst in den Chem. Ber. (mit W. Steglich, A. Prox u. J. Kaelicke).

¹⁾ Vgl. E. Pietschmann, Fette, Seifen, Anstrichmittel 61, 682 [1959].