Zeitschrift: Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Botanique Suisse

Herausgeber: Schweizerische Botanische Gesellschaft

Band: 59 (1949)

Artikel: Biochemische Untersuchungen an Äpfeln während der Entwicklung und Lagerung

Autor: Eggenberger, Walter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-571127

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 03.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Biochemische Untersuchungen an Äpfeln während der Entwicklung und Lagerung

Von *Walter Eggenberger*

(Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich)

Eingegangen am 31. März 1949

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung 92
B. Literaturbesprechung 93
1. Begriff und Bestimmung der Reife 93
2. Untersuchungen über die Veränderungen im Chemismus von Äpfeln während der Entwicklung und Lagerung 94
C. Untersuchungsmaterial und Vorbereitung zur Analyse 101
1. Sorten (Schöner von Boskoop und Waldhöfler) 101
2. Versuchsbäume 101
3. Meteorologische Verhältnisse 102
4. Lagerung der Versuchsäpfel 103
5. Probenahme 104
6. Vorbereitung der Proben zur Analyse und Analysenübersicht . . . 105
D. Analysenmethoden 106
I. Gesamtapfel und alkoholischer Auszug 106
1. Gewicht und Durchmesser der Früchte 106
2. Trockensubstanz 106
3. Mineralstoffe 107
4. Phosphorsäure 107
5. Titrierbare Säure und Zitronensäure 107
6. Zucker 108
7. Gesamtstickstoff 109
II. Trockentrester 109
1. Petrolätherlösliche Substanzen 109
2. Stärke 109
3. Zellulose 110
4. Pektinstoffe 110
a) Gesamtpektin 110
b) Pektinextraktion 111
c) Charakterisierung des extrahierten Pektins 114
E. Analysenresultate 115
I. Gesamtapfel und alkoholischer Auszug 115
1. Gewicht und Durchmesser der Früchte 115
2. Trockensubstanz 116
3. Mineralstoffe 119

Seite
4. Phosphorsäure 120
5. Titrierbare Säure und Zitronensäure 121
6. Zucker 123
7. Gesamtstickstoff 125
II. Trockentrester 127
1. Petrolätherlösliche Substanzen 127
2. Stärke 129
3. Zellulose 131
4. Pektinstoffe 132
a) Gesamturonsäure im Trockentrester 132
b) Methoxylgruppen 133
c) Menge und Charakterisierung des extrahierten Pektins 136
aa) Menge 136
bb) Reinheits- und Veresterungsgrad 137
cc) Viskosität 139
dd) Gelierfähigkeit 140
d) Charakterisierung des wasserlöslichen Pektins 142
F. Besprechung der Ergebnisse 143
G. Zusammenfassung 149
H. Literaturverzeichnis 151

A. Einleitung

Untersuchungen über die chemischen Veränderungen während der Entwicklung und Lagerung von Äpfeln bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Von besonderem Interesse waren die im Zellsaft gelösten Kohlehydrate und Säuren sowie die hochmolekularen Zellwandsubstanzen Zellulose und Pektin. Bei den Pektinen wurden nicht nur die Veränderungen der Gesamtmenge, sondern auch qualitative Verschiebungen (Verhältnis von extrahierbarem zu Gesamtpektin, Veresterungsgrad und Kettenlänge der Makromoleküle) verfolgt.

Die anzuwendenden Untersuchungsmethoden waren nicht von vornherein gegeben. Eine Trennung der einzelnen Bestandteile des Apfels nach der üblichen Weise der Analyse von Nahrungs- und Futtermitteln kam nicht in Frage, da durch sie die hier besonders interessierenden Kohlehydrate nur ungenügend erfaßt werden. Die Komplexgruppenanalyse (Trennung der Pflanzenbestandteile nach ihrer Löslichkeit und Hydrolysierbarkeit in verschiedenen Reagenzien), wie sie von Dragendorf (1882), Strepkov (1937), Waksman (1939) und Hüni (1944) verwendet wurde, wies ebenfalls Nachteile auf. Bei dieser Methode erhält man Fraktionen, die völlig uneinheitlich sind. So sind zum Beispiel die Pektinstoffe auf verschiedene Fraktionen verteilt. Die Extraktionsbedingungen sind zum Teil zu wenig schonend, so daß eine Charakterisierung der extrahierten Verbindungen wenig Aufschluß über den Zustand im frischen Material gibt. Die zur Beantwortung der Ver-

suchsfragen *geeigneten* Bestimmungsmethoden werden in einem besonderen Abschnitt dieser Arbeit beschrieben.

Versuchsobjekt waren Äpfel der Sorte Schöner von Boskoop und Waldhöfler, einer Tafel- und einer Mostobstsorte [1].

Aus den Analysenresultaten sind stoffliche Umwandlungen von der jungen bis zur ausgelagerten Frucht ersichtlich. Für die Diskussion der Resultate ist die Wahl der *Bezugsgrößen* wichtig. Die ermittelten Analysenwerte wurden einerseits auf Frisch- oder Trockensubstanz des ganzen Apfels oder auf die Trockensubstanz des Tresters bezogen.

B. Literaturbesprechung

1. Begriff und Bestimmung der Reife

Die eigenen Analysen betreffen die chemische Zusammensetzung des Apfels vor und nach der « Reife ». Gelingt es, den Zustand der Reife analytisch zu erfassen, und kann ein einfacher Reifetest angegeben werden ?

In der Literatur wird der Begriff der Reife sehr verschieden definiert. Im Verlaufe der Entwicklung von Früchten vollziehen sich größte morphologische, zytologische, physiologische und chemische Veränderungen, die schon früh erforscht und zu deuten versucht wurden.

Frémy (1848) unterschied auf Grund von Arbeiten an der Johannisbeere eine Wachstums- und eine Zerfallsperiode. Unter Zerfall verstand er nicht ein Verderben der Frucht, sondern Vorgänge wie Veränderung der Farbe, Weichwerden des harten Fleisches unter dem Einfluß von Enzymen und Abbau des wasserunlöslichen Protopektins in wasserlösliches Pektin.

Kidd (1934) unterteilte die Entwicklung des Apfels, vom morphologischen Gesichtspunkt aus, in fünf Stadien:

1. Cell division (Zellteilung)
2. Cell enlargement (Zellvergrößerung)
3. Maturity stage (Reife)
4. Senescence (Alterung)
5. Functional breakdown (Zerfall).

Während der ersten Periode sind die Proteine die wichtigsten Bestandteile des Aufbaues, auch die Säure nimmt zu. In der zweiten Periode ist eine Zucker- und Stärkezunahme feststellbar. Die Stärke vermindert sich während der Reife bei einer gleichzeitigen Vergrößerung der Atmungsintensität der Frucht. Alterungs- und Zerfallsstadien sind gekennzeichnet durch Säure- und Zuckerabbau. Dabei scheidet der Apfel Äthylen aus.

---

[1] Von der Direktion der Landwirtschaftlichen Schule Strickhof, Zürich, wurden die Versuchsbäume bereitwillig zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Gehrhardt (1940) unterteilt den Entwicklungsprozeß in fünf Perioden:

1. Periode der Zell- und Plasmabildung (erste drei bis vier Wochen), bis der Apfel etwa Walnußgröße erreicht hat.
2. Periode der Stärke- und Reservestoffbildung. Nach Ablauf dieser beiden Lebensabschnitte werden die Früchte geerntet.
3. Periode zwischen Ernte und Erlangung der Genußreife.
4. Periode der Genußreife, in welcher das Obst das beste Aroma besitzt.
5. Periode der Überreife, in welcher die Früchte teigig werden und absterben.

Luckau (s. Beythien, 1938) unterscheidet zwischen Pflück-, Baum- und Eßreife. Die Baumreife ist erreicht, wenn sich zwischen Fruchtspieß und Stiel der Frucht eine Korklamelle bildet, so daß sich die Frucht von selbst ablöst. Die Pflückreife liegt daher kurz vor diesem Stadium. Die Eßreife entwickelt sich im Laufe der Lagerperiode, während der die Frucht an Aroma und Genußwert gewinnt.

Gäumann (1946) versteht unter der Reife den Zeitabschnitt zwischen dem Erreichen des maximalen Volumens und der Genußreife.

Für die Praxis ist die Feststellung der *Plückreife* wichtig. Als Testmethoden werden heute angewendet: Messung der Festigkeitsabnahme der Frucht (pressure test), Ausbleiben der blauen Jod-Stärke-Reaktion und Grundfarbtönung nach Magnes und Diehl (1926). Der Zustand der Reife läßt sich aber nicht scharf definieren, und daher kann der Zeitpunkt nicht genau festgestellt werden. Kemmer und Walter (1938) kamen zum Schluß, daß keine eindeutige Beziehung zwischen Reife und Druckfestigkeit bestehe, da die Festigkeit von Apfel zu Apfel stark variiere. Smock (1943) schreibt dagegen der Druckmessung in Verbindung mit refraktometrischer Bestimmung der löslichen Zellsubstanzen einige Genauigkeit zu. Haller (1941) fand mit zunehmender Reife eine Abnahme der Druckfestigkeit. Seine Methode kann aber den genauen Zeitpunkt der Pflückreife nicht angeben, sondern nur die Überreife feststellen. Tiller (1936) fand, daß die Jod-Stärke-Reaktion nicht durchwegs als Kriterium der Reife dienen könne, da die individuellen Unterschiede der Äpfel zu groß seien. Hesse und Witz (1939) sind dagegen der Ansicht, daß sich dieser Test für die von ihnen untersuchte Sorte Jonathan anwenden lasse.

2. Untersuchungen über die Veränderungen im Chemismus von Äpfeln während der Entwicklung und Lagerung

Im folgenden soll nicht die ganze umfangreiche Literatur über den Chemismus von Äpfeln und Apfelsäften besprochen werden, sondern nur eine kurze Übersicht über wichtigere Arbeiten gegeben werden, die sich

mit chemischen Veränderungen während Entwicklung und Lagerung befassen. Über die verschiedenen Vorgänge bei der Reifung von Früchten liegen Untersuchungen in größerer Anzahl vor. Infolge der Entwicklung der Kühllagertechnik wurden in neuerer Zeit hauptsächlich die Abbauprozesse bei der Lagerhaltung verfolgt.

Askew (1935) zeigte, daß bei den Sorten Dunn's Favourite und Jonathan Trockensubstanz, Asche und Stickstoff pro Apfel im Verlaufe der Entwicklung zunehmen. Bezogen auf das Frischgewicht, fand er eine Abnahme der Asche und des Stickstoffgehaltes, bei der Trockensubstanz eine Zunahme bis kurz vor der Reife mit nachfolgender rascher Abnahme. Es zeigte sich auch, daß nach Regenperioden das Wachstum rascher und der Wassergehalt der Früchte größer war.

Aschenanalysen von Äpfeln sind nur wenige bekannt. Browne (1901) stellte im Fleisch reifer Äpfel einen Aschengehalt von 0,3 % des Frischgewichtes fest. Von der Gesamtasche entfielen dabei auf:

K_2O . . .	55,94 %
Na_2O . . .	0,31 %
CaO . . .	4,43 %
MgO . . .	3,78 %
$FeCO_3$ . . .	0,95 %
Al_2O_3 . . .	0,80 %
Cl	0,39 %
SiO_2 . . .	0,40 %
SO_3	2,66 %
P_2O_5 . . .	8,64 %
CO_2	21,60 %

Askew (1935) fand während der Entwicklung eine Abnahme des Aschegehaltes von 0,6 % auf 0,2 % des Frischgewichtes der Frucht. Hopkins und Gourley (1933) untersuchten die Aschen während des Wachstums der Früchte, um den Einfluß verschiedener Dünger auf den Aschegehalt festzustellen.

Eingehende Arbeiten über *titrierbare Säure* wurden von Haynes (1925) ausgeführt. Sie zeigen, daß die titrierbare Säure im Alkoholauszug des Apfels und im Preßsaft nur wenig variiert. Die Versuche ergaben einen fortlaufenden Säureverlust während der Lagerung. Die Autorin hat auch versucht, den Vorgang mathematisch zu formulieren. Morris (1946) gibt Gehalte folgender Säuren an (nach Analysen von Franzen und Helwert, 1922, 1923):

l-Apfelsäure . . .	69,60 %	der	Gesamtsäure
Zitronensäure . .	24,95 %	»	»
Bernsteinsäure . .	4,22 %	»	»
Milchsäure . . .	1,18 %	»	»
Oxalsäure . . .	0,001 %	»	»

Die Gesamtsäure besteht zur Hauptsache aus Apfelsäure, die drei letztgenannten Komponenten können bei gewissen Sorten ganz fehlen. Die Schwankungen im Gehalt an Gesamtsäure sind ebenfalls sehr beträchtlich (1,2 bis 0,2 % des Frischgewichtes). Bei einer Untersuchung der organischen Säuren von Äpfeln fand Niethammer (1930) Apfelsäure in allen Entwicklungsstadien. Die Zitronensäure verschwindet im überreifen Zustand, Bernsteinsäure ist nur im unreifen, Oxalsäure nur im unreifen und überreifen Apfel vorhanden.

Die Frage des *Stickstoffhaushaltes* der Blüte und der jungen Apfelfrucht wurde zuerst von Pfeiffer (1875—1876) untersucht. Howlett (1926) gibt für die Sorte Roxbury Russet die Stickstoffgehalte in Prozent des Frischgewichtes in vier Stadien wie folgt an:

Blüte, aus der Knospe hervorbrechend .	1,065 %
Vor der vollen Blüte	0,555 %
Nach dem Abfallen der Staubgefäße . .	0,938 %
Vor dem ersten Fruchtfall	0,651 %

Die starke Abnahme des Stickstoffes von der Blüte bis zur jungen Frucht wird vor allem dem raschen Wachstum des Apfels in dieser Periode zugeschrieben. Kidd und West (1945) untersuchten im Zusammenhang mit der Atmungsintensität junger Früchte die Veränderung des löslichen und des Gesamtstickstoffes. Sie fanden von der jungen Frucht (0,9 g) bis zur Reife (99 g) eine Abnahme des Gesamtstickstoffes von 0,45 % des Frischgewichtes auf 0,037 %. Der lösliche Stickstoff verringerte sich in der gleichen Periode von 0,096 % auf 0,012 %.

Der *Kohlehydratstoffwechsel* war öfters Gegenstand von Untersuchungen. Von der Sorte Roxbury Russet zum Beispiel beschreibt Howlett (1926) die Kohlehydratbildung in den Blüten und jungen Früchten. Er fand folgende Zuckergehalte in Prozent des Frischgewichtes:

Blüte, aus der Knospe hervorbrechend .	0,839 %
Vor der vollen Blüte	1,495 %
Während der Blüte	2,810 %
Nach der Blüte	2,040 %
Vor dem ersten Fruchtfall	0,733 %

Die Untersuchungen von Kokin (1930) über den Zuckergehalt von Pflaumen, Pfirsichen und einer frühen Apfelsorte während der Entwicklung ergaben folgendes: Der Gehalt an Glukose sinkt im Laufe des Reifens, während derjenige der Fruktose steigt. Den höchsten Fruktosegehalt zeigten die Äpfel mit 9,26 %. Während der frühen Entwicklungsstadien der Früchte fehlt die Saccharose ganz, oder sie ist nur in unbedeutenden Mengen vorhanden. Die Dextrinfraktion ist allgemein klein. Evans (1928) fand, daß der Gehalt der Äpfel an Fruktose zwei- bis dreimal so groß ist wie der an Glukose; das Verhältnis wechselt jedoch mit der Sorte. Bei saccharosereichen Äpfeln ist das Verhältnis Fruktose

zu Glukose weit. Wird dieses Verhältnis weiter, so verringert sich der Stickstoffgehalt und umgekehrt. Ebenso nimmt der Stickstoffgehalt ab, wenn das Verhältnis Saccharose zu Säure weiter wird. Woycicki (1934) fand bei den Sorten Antonowka und Transparent de Croncels, daß Früchte, die mehr Zucker enthielten, ärmer an Säure waren und umgekehrt. Große Früchte waren zuckerärmer und säurereicher als solche mittlerer Größe.

Interessant ist die Verteilung der Kohlehydrate im Apfel selbst. Nach Archbold und Barter (1934) erwies sich die Zuckerkonzentration an geröteten Stellen der Frucht größer als an ungeröteten; sie stieg vom Stiel zum Kelch und von innen nach außen. Leonhard und Dustman (1943) bestätigen die obigen Resultate. In ihren Arbeiten zeigte Glukose den größten Gehaltsunterschied zwischen der geröteten und ungeröteten Seite.

Die *Stärke* ist im Gegensatz zu den übrigen Polysacchariden, die sich hauptsächlich in der Zellwand finden, vorwiegend als Reservestoff anzusehen. Schon Browne (1899) wies eine bedeutende Stärkeabnahme beim Reifen von Baldwinäpfeln nach. Morphologische und zytologische Untersuchungen von Tetley (1931) ergaben, daß bis Ende Juni die Stärke im Apfel nur aus Chloroplastenstärke bestand. Nach diesem Zeitpunkt wurde Reservestärke in zunehmender Menge eingelagert. Sie war reichlich vorhanden bis Ende August, worauf wieder eine Abnahme eintrat bis Ende Oktober. Archbold (1932) konnte chemisch während der ersten drei Wochen des Wachstums keine Stärke im Apfel nachweisen. Die Stärkesynthese begann erst nach dieser Periode und dauerte bei verschiedenen Apfelsorten verschieden lang, nämlich 30 bis 60 Tage. Nachher wurde die Stärke abgebaut. Nach Widdowson (1932) und Krotkov und Helson (1946) beträgt der Stärkegehalt von Äpfeln maximal 1,5 bis 2,0 % der Frischsubstanz.

Aus der Vielfalt der Literatur über die *Pektinstoffe* des Apfels seien nur die in diesem Zusammenhang wichtigen Arbeiten kurz angeführt. Literaturzusammenfassungen finden sich bei Ripa (1937), ferner bei Pallmann und Deuel (1947).

Pektin ist neben Zellulose ein wesentlicher Bestandteil des Kittmaterials der Mittellamelle und der primären Zellwand. Die Mittellamelle besteht vorzugsweise aus Pektin und Lignin (Lüdtke, 1928). Griffin und Kertesz (1946) fanden, daß die Festigkeit des Gewebes durch Pektinase, ein Enzym aus Schimmelpilzen, vermindert, der Gehalt an löslichem Pektin dagegen erhöht wird. Die Spaltung des Pektins der Mittellamelle bedingt nicht nur den Zerfall des Apfelgewebes, sondern auch, nach Bigelow, Gore und Howard (1905), Tetley (1931), Paech und Loeser (1941) und anderen, das Mehligwerden des Apfels.

Henglein (1943) und andere glauben, daß Pektin und seine Vorstufen (Protopektin) «durch Brücken von mehrwertigen Metall-(Ca)-Ionen zu einem einaggregatigen Stoff vernetzt werden». Pallmann, Weber und Deuel (1944) sehen noch andere Bindungs- und Verankerungsarten als wahrscheinlich an, so eine mechanische Vernetzung (Verfilzung) der Makromolekel des Pektins untereinander und mit andern Hochpolymeren der Zellwand (Zellulose, Hemizellulosen, Lignin), Esterbindungen mit andern Zellwandkonstituenten, Laktonbindungen innerhalb der Pektinmolekel, Nebenvalenzbindungen sowie Salzbindungen zwischen Pektinkarboxylen und basischen Gruppen der Eiweisse. Joseph (1947) führt aus, daß Pektinstoffe sich allgemein bei raschem Wachstum und hohem Wassergehalt bilden; sie finden sich infolgedessen in Früchten und Stengeln rasch wachsender Pflanzen. Historisch interessant ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von Truelle (1893). Er fand bei Untersuchung von Äpfeln während des Wachstums ein Minimum der löslichen Pektinstoffe im August, ein Maximum bei Beendigung der Versuche im Juni des folgenden Jahres. Carré (1925) zeigte, daß in Äpfeln zunächst unlösliche Pektinverbindungen (Protopektin) vorhanden sind, die bei fortschreitender Lagerung der Früchte mehr und mehr durch hydrolytische Vorgänge löslich werden und damit zum Weichwerden der Früchte beitragen. Die Autorin gibt folgende Pektingehalte in Prozenten des Frischgewichtes an:

Lagerzeit in Wochen	Gelöstes Pektin	Protopektin (ablösbar mit verdünnten Säuren beim Erwärmen)	Pektin der Mittellamelle (ablösbar mit Ammonoxalat beim Erwärmen)	Gesamt-Pektinstoffe
3	0,1	0,74	0,28	1,03
32	0,19	0,66	0,19	1,04
49	0,21	0,49	0,18	0,88

Das Weichwerden, bzw. die Protopektin-Pektin-Transformation, wird durch Lagerung in äthylenhaltiger Atmosphäre stark beschleunigt (Hansen, 1937, 1938, 1939). Die Umlagerung von Protopektin zu Pektin wurde von Emmet (1929) und andern untersucht. Es steht nicht fest, ob diese Umwandlung durch Säuren oder Enzyme bewirkt wird. Von Enzymen, die Pektine angreifen, ist bisher im Apfel nur die Pektase einwandfrei festgestellt worden. Pektase verseift die Methylestergruppen des Pektins und ist an der Selbstklärung der Säfte beteiligt (Mehlitz, 1935). Nach Henglein (1943) sollen Pektine in teilweise abgebauter Form auch die verschiedenen Schichten der Zellwandungen durchsetzen und so als Inkrusten das Zellgerüst der jungen Pflanze stützen. Kidd, West und Emmet (1940) stellten in diesem Zusammenhang fest, daß beim Lagern von Birnen der Protopektingehalt in Prozent des Frischgewichtes und die Kraft in Kilogramm, die

zum Einpressen eines bestimmten Stempels in die Früchte aufgewendet werden muß, eine enge Korrelation aufweisen.

Widdowson (1932) wies auf Grund von Untersuchungen an Äpfeln nach, daß Hemizellulose- und Pektingehalt in der sich entwikkelnden Frucht stetig steigen bis zu einem konstanten Betrag, der bei der Lagerung nicht merklich sinkt. Dies bedeutet, daß Hemizellulosen nicht Reservestoffe darstellen, sondern in Struktur und Funktion eng mit dem Pektin verbunden sind. Hirst und Jones (1946) bemerken: "Very different pectic products may indeed be isolated from the same plant at different stages of growth." Bock (1943) führt aus, daß das Pektin in den Pflanzen in wasserunlöslicher und in wasserlöslicher Form vorliege, wobei das wasserlösliche aus dem wasserunlöslichen (Protopektin) durch fermentative Veränderung hervorgehe. In den meisten Fällen sei das wasserlösliche Pektin dabei so abgebaut, daß die technische Gewinnung sich nicht lohne. Protopektin sei aus diesem Grunde die einzige Quelle zur Erzeugung hochmolekularer, gut gelierender Pektine. Nach Rooker (1926) hängt der Wert des Pektins auch von der Apfelsorte und vom Klima ab. Der Reifegrad der Frucht ist aber von größerem Einfluß als die beiden andern Faktoren. Bock (1943) gibt zum Beispiel an:

Reifegrad	Ausbeute an Pektin in % der Apfeltrockensubstanz	Molekulargewicht des extrahierten Pektins
Unreif	15,3	230 000
Reif	18,8	150 000
Überreif	12,7	81 000

Vom technischen Standpunkt aus betrachtet, nimmt also die Qualität des Pektins mit zunehmender Reife ab. Plagge, Maney und Gerhard (1926) fanden eine Zunahme des löslichen Pektins bei der Reife, Haller (1929) beim Weichwerden lagernder Früchte. Baker (1947) stellte einen geringeren Gesamtpektingehalt bei reifen Äpfeln fest; der Anteil an löslichem Pektin war jedoch erhöht. Die Gelierfähigkeit und der Methoxylgehalt von Pektinen, die aus reifern Äpfeln extrahiert wurden, waren, verglichen mit unreifen Äpfeln, deutlich vermindert. Hanes und Morris (1939) fanden an Pflaumen, daß gelöstes Pektin beim Reifen weniger viskos, also abgebaut wird.

Säverborn (1940) hat an reifen, ungelagerten Äpfeln die freie, wasserlösliche Fraktion und das mit Salzsäure extrahierte Pektin miteinander verglichen. Die Viskositätsmessungen und die Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge ergaben folgendes Bild:

	Molekulargewicht	Viskosität
Freies, wasserlösliches Pektin	117 000	21,5
HCl extrahiertes Pektin	55 000	5,9

(Viskosität berechnet als η spez./c, siehe Seite 115.)

Viskosität und Molekulargewicht des freien, wasserlöslichen Pektins sind hier deutlich größer als die des mit Salzsäure extrahierten Pektins. Dieser Unterschied ist kaum auf einen Pektinabbau durch Salzsäure zurückzuführen; denn Pektine sind gegenüber einer Säureeinwirkung, wie sie von Säverborn vorgenommen wurde, weitgehend resistent.

In der Literatur finden sich eine große Zahl von Angaben über die Mengen von extrahierbarem und Gesamtpektin im Apfel. Die Werte sind aber recht uneinheitlich und daher schwer miteinander vergleichbar, da nicht immer mit der gleichen Methode extrahiert wird (Einfluß von Temperatur, *p*H, Extraktionsdauer). Außerdem wird das Pektin nach den verschiedensten Methoden bestimmt: als alkoholischer Niederschlag, als Kalziumpektat nach Carré und Haynes (1922), als Pektinsäure, durch Titration der freien und veresterten Karboxylgruppen, durch Dekarboxylierung nach Lefèvre und Tollens (1907) und durch Methoxylbestimmung nach Zeisel (1885). Die beiden letzten Bestimmungen können auch ohne Extraktion direkt am pektinhaltigen Material vorgenommen werden. Dazu kommt noch, wie schon erwähnt, daß der Reifezustand und die Sorte auf den Pektingehalt von großem Einfluß sind. Es sollen im folgenden nur noch einige Werte aus der Literatur zusammengestellt werden.

Dustman, Meade und Fish (1948) bestimmten die Pektingehalte amerikanischer Äpfel von verschiedenen Reifegraden. Sie dekarboxylierten das Material mit 19prozentiger Salzsäure. Die erhaltenen Werte, auf Kalziumpektat umgerechnet und in Prozent des Frischgewichtes ausgedrückt, sind zum Beispiel für die Sorte Golden Delicious folgende:

Ernte 1943	Gesamtpektin	In Wasser unlöslich	In Oxalsäure unlöslich
4. August	1,044	1,055	0,281
2. September . . .	1,076	0,915	0,294
23. September . . .	1,050	0,864	0,290
28. September . . .	0,884	0,653	0,237

Im Mittel ergaben sich aus allen untersuchten Sorten nach der Fehlerrechnung:

Gesamtpektin	1,079 ± 0,023 %
Wasserlösliches Pektin	0,187 ± 0,017 %
Wasserunlösliches Pektin . . .	0,892 ± 0,029 %

Der Einfluß der Sorte im reifen Zustand geht aus folgenden Bestimmungen von Meade, Fish und Dustman (1948) hervor:

Grimes Golden . . .	1,29 %	Gesamtpektin in % des Frischgewichtes
Jonathan	1,00 %	» » % » »
Rome Beauty . . .	0,98 %	» » % » »
Wagener	0,87 %	» » % » »

Stoikoff (1948) extrahierte das Pektin mit 0,5 % Oxalsäure und bestimmte es nach der Kalziumpektatmethode. Er fand an verschiedenen Sorten folgende Werte:

Ajwania	0,85 %	Pektin in % der rohen Frucht
Kurtovka . . .	1,42 %	» » % » » »
Kalvil	0,78 %	» » % » » »

Weitere Werte finden sich zum Beispiel bei Macara (1931), Romeo (1933), Hughes und Maunsell (1934), Ripa (1937), Sale (1938), Beythien (1938), Mehlitz (1940), Blumenthal (1942) und Cheftel (1943).

C. Untersuchungsmaterial und Vorbereitung zur Analyse

1. Sorten (Schöner von Boskoop und Waldhöfler)

Für die Untersuchung wurden Sorten ausgewählt, die in Form, Größe, Farbe, Konsistenz des Fleisches und Geschmack voneinander möglichst verschieden sind. Von diesen äußerlichen Unterschieden durfte auf Verschiedenheit im Gehalt der zu untersuchenden Substanzen geschlossen werden. Die Wahl fiel auf Waldhöfler und Schöner von Boskoop.

Keßler (1945) beschreibt die beiden Sorten wie folgt:

Waldhöfler: Kleine Frucht, 40—60 mm breit, 40—50 mm hoch, Gestalt kugelig; Haut glatt, glänzend, nicht fettig; die Grundfarbe ist grüngelb, die Deckfarbe dunkelrot verwaschen, marmoriert, mit dunkler, feiner Streifung. Fleisch grünlich, hart, saftig, von kräftig saurem und herbem Geschmack; Verwertung von Ende Oktober bis Neujahr. Ausgezeichneter, sehr säurereicher Spezialmostapfel.

Schöner von Boskoop: Mittelgroß bis groß, 70—85 mm breit, 60—70 mm hoch; spezifisch schwerer Apfel. Gestalt variiert auffallend stark: kugelig bis flachkugelig, häufig auch hochgebaut; Haut trocken, fein- bis rauhschalig, teilweise berostet; Grundfarbe grün bis gelbgrün, Deckfarbe karminrot verwaschen; Fleisch gelblich, fest, ziemlich grob, saftig, zuckerreich, angenehm gewürzt mit manchmal stark hervortretender Säure. Eßreife Ende Dezember bis Januar. Neigt zu Kernhausfäule.

2. Versuchsbäume

Die beiden Versuchsbäume Boskoop und Waldhöfler stehen auf dem Areal der Landwirtschaftlichen Schule Strickhof-Zürich auf ungefähr 500 m ü. M. Der Versuchsbaum *Boskoop* befindet sich in einer Junganlage als einzelner älterer Baum von zirka 75 Jahren. Seine Unterlage ist nicht bekannt. Er steht auf tiefgründigem sandigem Lehm mit gutem Nährstoffvorrat. Mindestens zwanzig Jahre war der Boden geschlossen

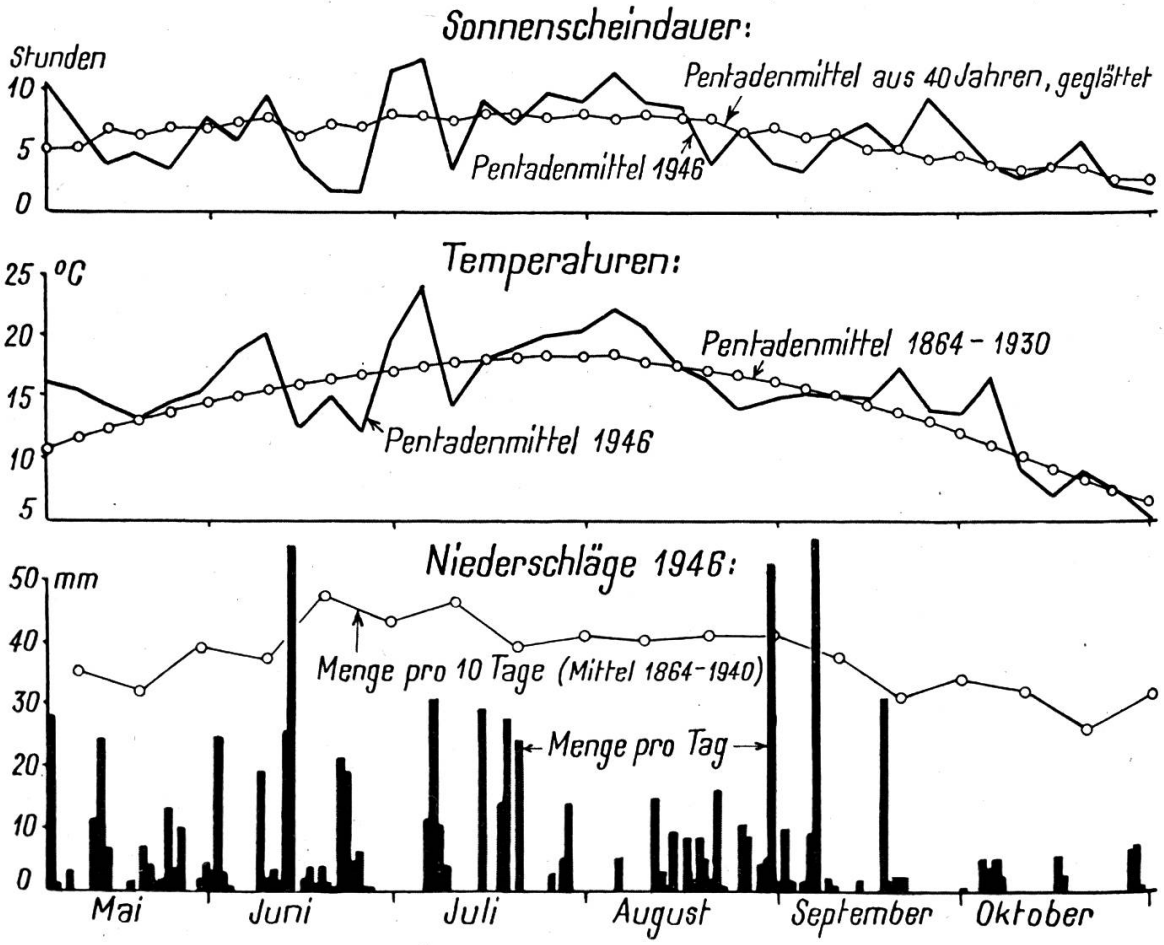
(Wiesland), mußte aber während des Krieges umgebrochen werden. Der Baum wird regelmäßig alle zwei Jahre mit der Lanze gedüngt, und zwar mit borhaltigem Volldünger « Lonza » (450 g P_2O_5, 450 g K_2O, 480 g N, 110 g Borax). Die Schädlingsbekämpfung ist intensiv: Winter- und Vorblütenbespritzung sowie 5 Sommerbehandlungen.

Der Versuchsbaum *Waldhöfler* steht in einer Reihe gleichaltriger Bäume an der Zufahrtsstraße zur Schule. Er ist ungefähr 35jährig. Die Unterlage ist ebenfalls unbekannt. Gepfropft wurde die Mostobstsorte Waldhöfler auf Herzogin Olga. Die Bodenverhältnisse sind weitgehend die gleichen wie für Boskoop. Kunstdünger wird nicht verabfolgt. Die Schädlingsbekämpfung ist auf eine Winterbehandlung und eine Vorratsspritzung mit Kupfer im Frühsommer beschränkt.

Beide Versuchsbäume werden wie üblich nach der Oeschberg-Methode geschnitten.

3. Meteorologische Verhältnisse

Die Angaben über den Witterungsverlauf während des Versuchsjahres 1946 waren von der meteorologischen Station Zürich erhältlich



Figur 1
Meteorologische Verhältnisse während der Vegetationsperiode 1946

(Annalen der meteorologischen Zentralanstalt, 1946). Sie sind insofern wichtig, als abnorme Witterung, z. B. Kälteeinbrüche und Regenperioden, während der Entwicklung der Früchte deren Stoffwechselvorgänge zu beeinflussen vermögen.

Im gesamten Verlauf sind einige deutliche Abweichungen von der Norm feststellbar. 1946 gehört mit einer mittleren Jahrestemperatur von 9,5° C (langjähriges Mittel 8,7°) zu den warmen Jahren. Juni und Oktober wiesen ein Wärmedefizit, Mai, Juli, August und September Wärmeüberschüsse gegenüber dem langjährigen Mittel auf. Der Sommer ist als feucht anzusprechen, mit einem kühlen, nassen Juni. In den drei Sommermonaten fiel rund die Hälfte der Jahresregenmenge. Der Juni wies auch große Ausfälle an Sonnenschein auf. Dagegen übertraf der Juli mit 274 Stunden (normal 240 Stunden) Sonnenscheindauer das Mittel (Figur 1).

Entsprechend den meteorologischen Verhältnissen begann die *Blüte* zeitig. Sie dauerte für Boskoop vom 17. April bis zum 8. Mai, für Waldhöfler vom 23. April bis zum 12. Mai. Der Fruchtansatz war an beiden Bäumen außerordentlich groß. Schädigungen der Früchte durch Trokkenperioden, Gewitter oder Stürme traten nur wenige auf.

4. Lagerung der Versuchsäpfel

Zur Lagerung der Versuchsäpfel stellte die Landwirtschaftliche Schule Strickhof ihren bäuerlichen Obstkeller zur Verfügung. Lagertemperatur und relative Luftfeuchtigkeit wurden täglich gemessen. Durch Lüften während des Vorwinters konnte die Temperatur günstig gesenkt werden. Die Luftfeuchtigkeit wurde durch Bespritzen des Bodens mit Wasser geregelt. Über die Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit bei der Lagerung gibt die folgende Tabelle 1 Auskunft.

Tabelle 1
Lagerungsbedingungen
(Mittelwerte)

Monat	Temperatur, ° C	Relative Luftfeuchtigkeit
Ende Oktober . . .	11,0	90,0
November	9,1	91,5
Dezember	7,1	86,2
Januar	5,7	86,1
Februar	6,3	87,2
März	7,7	91,2

Die Tabelle zeigt, daß die Luftfeuchtigkeit während der ganzen Zeit annähernd konstant blieb. Die Temperatur sank von 11° C im Herbst auf 5,7° C im Januar und stieg bis zum Ende der Untersuchungsperiode wieder auf 7,7° C an.

5. Probenahme

Besondere Aufmerksamkeit mußte der Gewinnung guter Durchschnittsproben geschenkt werden. Das Vorgehen war so, daß bei der Probenahme 1,5 bis 2,0 kg Äpfel aus allen Teilen des Baumes gepflückt wurden. Dies entsprach anfänglich für Boskoop zirka 50, für Waldhöfler 80 bis 100 Äpfeln; die Anzahl reduzierte sich bis zur Reife auf 10 bis 12, bzw. 30 bis 40 Früchte.

Die Proben wurden in zwei- bis dreiwöchigen Intervallen gepflückt, jeweils morgens acht Uhr. So wurde Boskoop von Ende Juni bis Mitte Oktober achtmal geerntet, Waldhöfler, der etwas später reifte, von Anfang Juli bis Ende Oktober neunmal. Vom Lager wurden die Proben in größeren Abständen genommen (Tabelle 2).

Tabelle 2
Zeitpunkt der Probenahme
(vom Baum und vom Lager)

Probe	Tag der Probenahme	Bemerkungen
	Boskoop	
1	26. Juni 1946	Ende des Junifalles
2	15. Juli	
3	5. August	
4	19. August	
5	2. September	
6	16. September	
7	28. September	
8	14. Oktober	Ernte
9	19. November	und Lagerbeginn
10	16. Dezember	
11	27. Januar 1947	
12	8. April	
	Waldhöfler	
1	3. Juli 1946	
2	19. Juli	
3	12. August	
4	26. August	
5	10. September	
6	23. September	
7	7. Oktober	
8	14. Oktober	
9	28. Oktober	Ernte
10	19. November	und Lagerbeginn
11	9. Dezember	
12	20. Januar 1947	
13	10. April	
14	20. Mai	

Waldhöfler blieb bis zum Ende der Beobachtungsperiode im Mai des nächsten Jahres gut erhalten. Boskoop dagegen wies schon im Januar deutlichen Gewebezerfall und beginnende Fäulnis auf.

In Tabelle 2 sind die Zeiten der Probenahme sowohl vom Baum als auch vom Lager zusammengestellt. Im folgenden wird die einzelne Probe nicht durch die Angabe des Tages der Probenahme charakterisiert, sondern einfach durch die in Tabelle 2 angegebene Nummer.

6. Vorbereitung der Proben zur Analyse und Analysenübersicht

Die Aufbereitung der Früchte geschah immer am Erntetag selbst und bezweckte, die einzelnen Analysen zu beliebiger Zeit ausführen zu können. Dazu wurden die Äpfel in einen festen und einen flüssigen Anteil getrennt.

Nach Entfernung von Kelch und Stiel wurden 1200 bis 1700 g Äpfel unter Zusatz von Alkohol mittels eines Turmix-Apparates bei zirka 11 000 Touren pro Minute fein zerkleinert und quantitativ in einen 6-Liter-Rundkolben eingefüllt. Nach Zugabe von Alkohol bis zu einer Volumenkonzentration von 50 bis 60% wurde unter stetigem Rühren innerhalb einer halben Stunde auf 94° C erhitzt zur raschen Unterbindung der Enzymtätigkeit. Gleichzeitig gingen dabei die Zucker in Lösung, nicht aber Stärke und Pektin. Nach dem Abkühlen wurden Trester und alkoholischer Auszug mittels G_2-Nutschen voneinander getrennt. Mit Alkohol von 60 und 70% wurden die Trester wiederholt ausgewaschen und die verschiedenen Auszüge auf 6 Liter aufgefüllt. Aliquote Teile des Filtrates dienten zur Bestimmung von:

1. Extraktgehalt des alkoholischen Auszuges,
2. Mineralstoffen,
3. Phosphorsäure,
4. titrierbarer Säure,
5. Zitronensäure,
6. direktreduzierendem Zucker,
7. Gesamtzucker nach Inversion.

Die anfallenden Trester gelangten im Lufttrockenschrank bei 60° C zur Vor- und im Vakuum bei 50° C zur Nachtrocknung. Darin wurden bestimmt:

1. petrolätherlösliche Substanzen,
2. Stärke,
3. Zellulose,
4. Uronsäure durch Dekarboxylierung,
5. Methoxylgruppen,
6. Menge und Charakter des extrahierten Pektins.

Parallel zu dieser Arbeit ging die Aufbereitung von mindestens 10 Äpfeln oder Teilen daraus zu weiteren Bestimmungen. Zirka 250 g wurden mit einer Raffel fein zerkleinert und gut vermischt. In Platinschalen wurden darauf je zirka 60 g Brei zur Aschebestimmung eingewogen, in Kjeldahl-Kolben je zirka 40 g zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes und in Wägegläser je 3 bis 6 g zur Trockensubstanzbestimmung. Der Analysengang sei noch schematisch dargestellt:

1200—1700 g Apfelbrei		200—300 g Apfelbrei
Alkoholextraktion		
Alkoholischer Auszug	*Trester*	
1. Extrakt	1. Petrolätherlösliche Substanzen	1. Trockensubstanz
2. Mineralstoffe	2. Stärke	2. Mineralstoffe
3. Phosphorsäure	3. Zellulose	3. Phosphorsäure
4. Titrierbare Säure	4. Pektinstoffe	4. Gesamtstickstoff
5. Zitronensäure		
6. Zucker		

D. Analysenmethoden

I. Gesamtapfel und alkoholischer Auszug

1. Gewicht und Durchmesser der Früchte

Von jedem Apfel wurde das Gewicht und anschließend mit einer Schublehre der größte Durchmesser festgestellt. Mittleres Gewicht und mittlerer Durchmesser ergaben ein Maß für den Zuwachs im Laufe der Entwicklung. Während der Lagerung wurden nur noch die Gewichtsverluste festgestellt, und zwar an 10 bis 20 markierten Äpfeln.

2. Trockensubstanz

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Trockensubstanzbestimmung angegeben. Für die Austreibung des Wassers empfiehlt Beythien (1938) eine Trocknungsdauer von 3 bis 4 Stunden im Lufttrockenschrank bei 105° C nach der Methode von Einecke (1897); das Schweizerische Lebensmittelbuch schreibt eine Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 103° bis 105° C vor. Bei diesen Temperaturen zersetzen sich aber bereits die im Apfel vorhandenen Zucker. Es ist daher nicht möglich, konstante Werte zu erhalten. Die Resultate dieser Trockensubstanzbestimmung erwiesen sich bei unseren Untersuchungen als nicht sehr genau. Bessere Ergebnisse lieferte die Methode nach Beythien (1938): Hier wird die Summe von Trockensubstanz des alkoholischen Auszuges und vom Trester ermittelt.

Die Trockensubstanz des alkoholischen Auszuges wird hier als *Extrakt* bezeichnet. Nach der vollständigen Verdampfung des Wassers verliert die Trockensubstanz weiterhin noch an Gewicht durch Zersetzung von organischem Material (Bildung von Wasser und andern flüchtigen Produkten). Zucker zersetzen sich annähernd linear-proportional mit der Zeit. Aus in Abständen wiederholten Wägungen kann man rechnerisch oder graphisch den Extraktgehalt durch Extrapolation auf die Zeit Null bestimmen (von Fellenberg, 1944, und Hadorn, 1945). Die Extrapolationswerte wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet und graphisch überprüft.

Von Fellenberg (1944) zeigte, daß die Trockensubstanzbestimmung im Trockenschrank nur richtige Werte liefert, wenn der Frucht- oder Traubensaft vorher genau neutralisiert wird. Saure Lösungen ergeben durchwegs zu niedrige und unregelmäßige Werte. Die Lösungen wurden deshalb vor der Trocknung mit Natronlauge neutralisiert. Das Gewicht der zur Neutralisation verwendeten Natronlauge ist vom ermittelten Extraktwert abzuziehen.

3. Mineralstoffe

Die Bestimmung der Mineralstoffe wurde wie folgt ausgeführt: Der Fruchtbrei (30 bis 50 g) oder der alkoholische Auszug (100 cm^3) wurden in einer Platinschale eingetrocknet und anschließend vorsichtig verkohlt. Nach Anfeuchten mit wenig Wasser und Zerstoßen der Kohle mußte neuerdings getrocknet, gelinde erwärmt und geglüht werden. Dieser Vorgang war zwei- bis dreimal zu wiederholen. Daraufhin konnten die leichtlöslichen Salze von den schwerlöslichen Bestandteilen und verbleibenden Kohlepartikeln durch Filtration getrennt werden. Durch erneutes Veraschen der im Filter verbliebenen schwerlöslichen Anteile wurde eine reinweiße Asche erhalten. Danach wurde das Filtrat mit der Asche vereinigt, getrocknet, nochmals schwach geglüht, im Exsikkator gekühlt und rasch gewogen.

4. Phosphorsäure

Als gut geeignet zur Bestimmung der in der Asche enthaltenen Phosphorsäure erwies sich die Methode nach Lorenz (siehe Wiegner und Pallmann, 1938). Sie erlaubt eine reine Ausfällung der Phosphorsäure ohne vorherige Entfernung der in der Asche vorhandenen alkalischen Salze. Ausgefällt wird die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung als komplexes Ammoniumphosphormolybdat.

5. Titrierbare Säure und Zitronensäure

Durch elektrometrische Titration mit der Chinhydronelektrode wurden zunächst in der Lösung die *freien Säuren* bestimmt. Am Äqui-

valenzpunkt wurde die verbrauchte Natronlaugenmenge abgelesen; die Säure wird in Milliäquivalenten (Mval) angegeben. Titrationen mit Bromthymolblau ergaben ähnliche Werte, doch war bei stark gefärbten Lösungen der Umschlagspunkt nicht genau bestimmbar.

Der Gehalt an Zitronensäure wurde nach der Methode von Peynaud (1938), abgeändert nach Godet und Charrière (1946), bestimmt.

Die Zitronensäure wird aus der alkalischen Lösung nach Abdampfen des Alkohols als Bariumsalz gefällt. Dabei wird auch Apfelsäure zum Teil mitgefällt. Aus dem Gemisch muß die Zitronensäure durch Oxydation in der Hitze mit verdünntem $KMnO_4$ bei *p*H 3,2 abgetrennt werden. Sie wird zu Azetondikarbonsäure oxydiert, welche sofort in Azeton und CO_2 zerfällt. Gleichzeitig wird die Apfelsäure zerstört unter Bildung von Azetaldehyd. Azeton und Azetaldehyd werden im Laufe der Oxydation abdestilliert; Azetaldehyd wird in der Kälte in saurer Lösung mit $KMnO_4$ zu Essigsäure oxydiert; das Azeton wird neuerdings abdestilliert und in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Jod zu Jodoform umgesetzt. Der Jodüberschuß wird mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Bei der Säurebestimmung wurden eventuell noch vorhandene andere organische Säuren vernachlässigt. Die Differenz von Gesamtsäure und Zitronensäure wurde als Apfelsäure angenommen.

6. Zucker

Die Zucker sind an der Trockensubstanz der Früchte wesentlich beteiligt. Der größte Teil davon entfällt auf direktreduzierende Zucker. Von den niedermolekularen Kohlehydraten finden sich in Früchten fast ausschließlich d-Glukose, d-Fruktose und die Saccharose. Die Bestimmung der Zucker geschah nach der Methode von Allihn (1880) mit den Abänderungen nach von Fellenberg (1913).

100 cm^3 des alkoholischen Auszuges wurden neutralisiert, vom Alkohol befreit und hierauf wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Ein aliquoter Anteil diente zur Bestimmung der direktreduzierenden Zucker, ein anderer aliquoter Anteil nach der Inversion mit Salzsäure zur Bestimmung des Gesamtzuckers. Beide Lösungen wurden vor der Analyse mit basischem Bleiessig behandelt. Aus der Differenz von Gesamtzucker und direktreduzierenden Zuckern ergibt sich der Invertzucker, welcher mit dem Faktor 0,95 in Saccharose umgerechnet wurde. 2 g Trester wurden anschließend noch 24 Stunden mit 100 cm^3 Alkohol von 70 Volumenprozent am Rückfluß gekocht, um zu prüfen, ob die Zucker durch das halbstündige Kochen mit Alkohol von 60 Volumenprozent vollständig entfernt seien. Dies traf für die meisten Trester zu. In den andern Fällen wurde der noch anhaftende Zucker bestimmt und zu den bereits erhaltenen Werten für die alkoholischen Auszüge hinzugezählt.

7. Gesamtstickstoff

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes wurde nach Kjeldahl (siehe Wiegner und Pallmann, 1938) an dem im Aufschlußkolben getrockneten Apfelbrei ausgeführt. Beim Erhitzen war am Anfang die Gefahr des Überschäumens groß; langsames Erwärmen und dauernde Kontrolle während der ersten halben Stunde waren unerläßlich. Destilliert wurde mit dem Wasserdampf-Destillationsapparat nach Parnas und Wagner (1938).

II. Trockentrester

1. Petrolätherlösliche Substanzen

Alle anfallenden, im Vakuum getrockneten Trester wurden in Zellulosehülsen von Schott & Gen., Durchmesser 8 cm, eingefüllt, mit einem Rundfilter und Watte überdeckt und zur Extraktion in Sohxlet-Apparate gebracht. Die Extraktion dauerte 24 Stunden. Daraufhin gelangten die Trester neuerdings im Vakuum bei 50° C zur Trocknung. Die im Extraktionskolben angesammelten Lipoide wurden bei 94° C im Vakuum-Trockenschrank getrocknet und dann gewogen.

2. Stärke

Die Stärke wurde an fein pulverisiertem Trester nach dem Verfahren von von Fellenberg (1916), abgeändert nach Lepik (1929), bestimmt.

1 g Trester wird mit 5 cm³ Wasser in einen 100-cm³-Erlenmeyer gespült; man setzt 30 cm³ $CaCl_2$ (1 : 1) zu und kocht auf einem $CaCl_2$-Bade bei 105° C eine halbe Stunde. Daraufhin wird über der Flamme kurz aufgekocht und fünf Minuten bei schwachem Sieden erhalten. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird auf 100 cm³ aufgefüllt und filtriert. 50 cm³ Filtrat werden in ein 500-cm³-Becherglas gebracht, dann wird eine Mischung von 30 cm³ $CaCl_2$ (1 : 1), 30 cm³ Jod-Jodkali-Lösung (5 g J + 10 g KJ in 1 Liter Wasser) und 300 cm³ kalten Wassers zugegossen, das Ganze umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Die Ausfällung der Jodstärke ist in diesem Zeitraum vollständig. Die Lösung wird durch einen mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel filtriert. Der Niederschlag muß mit 50 cm³ verdünntem Gemisch Kalziumchlorid und Jod-Jodkali (100 cm³ $CaCl_2$ 1 : 1 + 5 cm³ Jod-Jodkali-Lösung auf 1 Liter aufgefüllt) nachgewaschen werden, worauf nach von Fellenberg (1916) durch allmähliche Einwirkung von Alkohol und Äther das Jod vertrieben wird. Der getrocknete Niederschlag wird gewogen.

3. Zellulose

Die Zellulosebestimmung wurde nach Tettamanzi (1938) ausgeführt, mit einem für die speziellen Zwecke leicht abgeänderten Apparat. Das Verfahren beruht darauf, daß das Analysenmaterial den Dämpfen eines Gemisches von Eisessig und Salpetersäure ausgesetzt wird.

Der Apparat besteht aus einem Standglas mit aufsitzendem Kühler. Das Untersuchungsmaterial wird in einem Gooch-Tiegel auf eine vorbereitete Lage von HCl-gereinigtem, feinem Quarzsand gebracht, über welchem eine Filterplatte liegt. Um Verluste zu verhüten, deckt man das Material mit einer zweiten Filterplatte zu. Der Tiegel wird mit einem Platindraht umfaßt und mittels eines Glasstabes, der durch die Kühleröffnung eingelassen wird, unter dem Kühler aufgehängt. Man läßt ihn vorsichtig in das mit 40 cm^3 Eisessig und 4 cm^3 konzentrierter Salpetersäure beschickte Standglas während 20 Minuten eintauchen und hält die Mischung bei leichtem Sieden zur innigen Durchmischung der Substanz mit dem Lösungsmittel. Danach wird der Tiegel bis knapp unter den Kühler gehoben. Dann wird stärker erwärmt, so daß ständig Reaktionslösung verdampft und der Tiegel kontinuierlich von dem am Kühler wieder kondensierten Reagens perkoliert wird. Nach 2 Stunden liegt die Rohzellulose als reinweißes Produkt vor. Sie wird mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105° C getrocknet. Nach dem Wägen wird verascht, um eventuelle Aschebestandteile vom Resultat abzuziehen. Die Differenz zwischen gewogener Substanz und festgestellter Asche entspricht der Zellulose.

4. Pektinstoffe

a) Gesamtpektin

Um ein Maß des im Gewebe verankerten Pektins zu erhalten, können die Uronsäure-Karboxyle und die Methoxylgruppen am Trester selbst bestimmt werden. Die Methode zur *Dekarboxylierung* nach Lefèvre und Tollens (1907) wurde in der Abänderung von McCready, Swenson und Maclay (1946), die 19prozentige an Stelle von 12prozentiger Salzzäure benützen, verwendet. Nach 2½stündiger Erhitzungsdauer wurden, im Einklang mit Meade, Fish und Dustman (1948), gute Resultate erhalten. Verwendet wurde für diese speziellen Zwecke die Apparatur nach Weber (1944) mit zwei leichten Änderungen: An die H_2O-Waschflasche wurde noch eine zweite Waschflasche mit n/10 $AgNO_3$, an das CO_2-Adsorptionsgefäß noch ein mit Sikkon, Kalziumchlorid und Blaugel beschicktes U-Rohr angefügt. Wasserdampfverluste aus dem Kaligefäß und damit zu niedrige Resultate konnten dadurch vermieden werden. Die Gewichtszunahme des U-Rohres und des Kaligefäßes entspricht der abgegebenen Menge CO_2. Daraus kann die Uronsäure berechnet werden:

Molekulargewicht von Galakturonsäure-Anhydrid 176
Molekulargewicht von CO_2 44
Daraus folgt: 4mal bestimmte Gewichtsmenge CO_2 = Polyuronsäure.

Zur *Methoxylgruppenbestimmung* wurde die Methode nach Zeisel (1885) angewandt. Sie beruht auf der Überführung der OCH_3-Gruppen durch Einwirkung von Jod-Wasserstoff-Säure in flüchtiges Methyljodid. Die Bestimmung des Methyljodids wurde nach Vieböck und Schwappach (1930) durchgeführt.

Als Absorptionsflüssigkeit dient eine Lösung von Brom in Eisessig, der man zur Abstumpfung des entstehenden HBr Na-Azetat zusetzt. Es werden zunächst Methylbromid und Bromjodid gebildet. Das Bromjodid wird durch überschüssiges Brom zu Jodsäure oxydiert. Das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure zu HBr reduziert und durch Zugabe von KJ Jod frei gemacht. Pro Äquivalent OCH_3 entstehen sechs Äquivalente Jod. Dieses wird mit n/10 Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert.

Die Methode nach Zeisel ist sehr genau. Es werden aber neben den Methylestern der Trester (Pektinstoffe) auch die Methyläther (Lignin) bestimmt. Die erhaltenen Werte sind damit nur ein Maß für den Gesamtmethoxylgehalt des Tresters. Die Bestimmung des Estermethoxyls als Anteil des Pektins am Gesamtmethoxyl mußte deshalb noch separat durchgeführt werden:

1 g Trester wurde genau abgewogen, quantitativ in einen 50-cm^3-Erlenmeyer-Kolben gebracht und 25 cm^3 n/4 Natronlauge zugefügt. Der verschlossene Kolben wurde über Nacht auf der Maschine geschüttelt, um die Estermethoxyle des Tresters zu verseifen. Vor der Neutralisation wurde während 5 Minuten aufgekocht, dann zur Vertreibung des entstandenen Methanols im Trockenschrank bei 105° C getrocknet. Der so vorbereitete, nur noch die Äthermethoxyle aufweisende Trester konnte mit der gleichen schon beschriebenen Methode demethoxyliert werden. Aus der Differenz von Gesamtmethoxyl und Äthermethoxyl ergibt sich das estergebundene Methoxyl.

b) Pektinextraktion

Industriell wird Pektin aus Trestern durch Erhitzen mit verdünnter Säure hergestellt. Dabei spielen Wasserstoffionenkonzentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung eine große Rolle, um optimale Bedingungen zu erreichen. Zu lange Einwirkungsdauer der Säure oder zu lange Erhitzung führen zu Verseifung und Kettenabbau.

Die Tatsache, daß Polyphosphate, Natriumhexametaphosphat $(NaPO_3)_6$ und Natriumtetrapyrophosphat $(Na_4P_2O_7)$ Kalzium komplex binden und dadurch verschiedenste Substanzen dispergieren (Hall, 1934), führte neuerdings zur Anwendung dieser Salze auch bei der

Pektinextraktion. Nach Baker und Woodmansee (1944) üben die Polyphosphate anfänglich eine Entionisierung auf das Kalzium aus, welches sie aus den Pektinen lösen. Die Autoren fanden, daß die im pflanzlichen Gewebe am wenigsten löslichen Pektine von den Polyphosphaten zuerst in eine lösliche Form übergeführt werden. Es sind dies die Pektine mit dem kleinsten Methoxylgehalt, welche daher mit Kalzium am ehesten unlösliche Pektinate bilden. Im Gegensatz dazu werden bei der normalen Säurehydrolyse diese Pektinate zuletzt in eine lösliche Form übergeführt. Die Anwendung der Polyphosphate bei der Pektinextraktion geht auf Gilmore und Munter (1937) zurück. Sookne und Harris (1941) extrahierten damit Baumwolle bei Zimmertemperatur während sieben Stunden. Owens, McCready und Maclay (1944), Baker und Woodmansee (1944), Maclay und Nielsen (1945), Mottern und Hills (1946), Baker und Murray (1946) suchten die optimalen Bedingungen der Extraktion. Diese Forscher fanden, daß mit der Anwendung von Polyphosphaten eine größere Pektinausbeute möglich sei. Versuche von McCready, Shepherd und Maclay (1947) an Zitrusschalen zeigten, daß Natriumhexametaphosphat am wirksamsten ist bei einem *p*H von 3,1 bis 3,5, unter *p*H 2 dagegen wirkungslos, ferner daß Natriumhexametaphosphat mehr und höher veresterte Pektine herauslöst als die andern Polyphosphate.

Auch in der vorliegenden Arbeit wurde Natriumhexametaphosphat, Calgon [1], zur Pektinextraktion verwendet:

Zu je 40 g Trester gibt man 1,6 g Calgon; darauf wird mit 200 cm^3 Wasser gut angerührt und das *p*H unter Zugabe von n/10 HCl auf 3,1 bis 3,2 eingestellt. Jetzt wird noch Wasser bis zu 1000 cm^3 zugefügt. Sofortiges Erhitzen mit zwei Brennern bringt die Temperatur innert 3 bis 5 Minuten auf 95° C. Sie wird während der ganzen Extraktionsdauer von 50 Minuten so genau wie möglich beibehalten. Die Mischung muß von Anfang an mit einem elektrischen Rührwerk gerührt und von Zeit zu Zeit muß der Wasserverlust ersetzt werden. Gegen Ende des Kochens zeigte sich, besonders bei den reifen und gelagerten Äpfeln, eine deutliche Zunahme der Viskosität und Schleimigwerden des Breis.

Zur Filtration wird auf einer Porzellannutsche über einem feinen Leinentuch ein dünner Kieselgurfilter hergestellt. Der Inhalt des Becherglases wird mit 40 g Kieselgur gut vermischt und heiß auf dem vorbereiteten Filter abgesogen. Das möglichst klare Filtrat wird abgekühlt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird langsam unter Rühren in der doppelten Menge 96prozentigem Äthylalkohol, der 1 Prozent konzentrierte Salzsäure enthält, gefällt. Unter Vakuum steigt das gefällte Pektin rasch an die Oberfläche, und die unterstehende Flüssigkeit kann abgesogen werden. Das Pektin wird ab-

[1] Hersteller: Calgon Products, Pittsburg, Pa. (USA).

gepreßt, dann dreimal je eine halbe bis eine Stunde in einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure (100 cm³ Alkohol 70 % + 5 cm³ HCl conc.) unter Rühren gereinigt, daraufhin bis zur Chloridfreiheit des Filtrates mit verdünntem Alkohol und Äther gewaschen. Das Präparat wird im Lufttrockenschrank bei 45° C über Nacht vor-, dann bei 50° C im Vakuum nachgetrocknet und gewogen. Die Ausbeute wird auf 100 g Frischsubstanz berechnet.

Da über die Wirkung des Calgons auf Pektin keine Angaben vorlagen, wurde zunächst noch geprüft, ob dieses Polyphosphat einen Einfluß auf den Veresterungsgrad und das Molekulargewicht des Pektins ausübe. Zu diesem Zwecke wurden 5 g eines hochveresterten Pektinpräparates des Handels bei den gleichen Extraktionsbedingungen, wie sie soeben beschrieben wurden, erhitzt, das einemal unter Zusatz von Calgon, das anderemal ohne Calgon. Nach der Fällung in Alkohol und Trocknung wurden die Pektine charakterisiert (Methoden siehe folgende Abschnitte). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Einfluß von Natriumhexametaphosphat auf Pektin

	Veresterungsgrad %	Reinheitsgrad %	Zähigkeitszahl Z
Ausgangspektin	67,8	71,0	0,602
Pektin nach Erhitzen mit Calgon	72,0	82,2	0,677
Pektin nach Erhitzen ohne Calgon	74,8	73,0	0,599

Aus den Resultaten der Tabelle 3 geht hervor, daß die Extraktion mit Calgon ohne Einfluß auf den Veresterungsgrad des Pektins ist. Die Reinheit steigt nach der Behandlung mit Calgon an. Beim Kochen mit Wasser wird sie dagegen nur unwesentlich verändert. Die Erhöhung des Reinheitsgrades und der Viskosität durch Calgonbehandlung ist vielleicht auf einen Verlust an niedermolekularen Pektinen zurückzuführen.

Von drei Proben verschiedenen Reifegrades der Sorte Waldhöfler war noch etwas Trester verblieben, an dem das wasserlösliche Pektin bestimmt und charakterisiert werden konnte. Je 15 g Trester wurden mit 500 cm³ Wasser versetzt, mit Salzsäure auf ein *p*H von 3,5 eingestellt und über Nacht geschüttelt. Zur Abtrennung mußte der Trester vorerst über einer G_2-Nutsche abgesogen, das Filtrat dann mit Kieselgur versetzt und durch eine vorbereitete Schicht Kieselgur abfiltriert werden. In einem aliquoten Teil des klaren Filtrates wurde, wie bei der Calgonextraktion, das Pektin gefällt, gereinigt und getrocknet.

c) Charakterisierung des extrahierten Pektins

Reinheits- und Veresterungsgrad: An den gereinigten Pektinpräparaten kann durch einfache Titration der Gehalt an freien Karboxylen (x) und veresterten Karboxylen (y), ausgedrückt in Äquivalenten, bestimmt werden. Daraus läßt sich dann der Gehalt an Reinpektin und der Veresterungsgrad, bzw. das Äquivalentgewicht berechnen (Deuel, 1943, Weber, 1944).

$$\text{Reinheitsgrad} \ldots\ldots = \frac{(176 \cdot x + 190 \cdot y)\ 100}{\text{Einwage}}$$

$$\text{Veresterungsgrad} \ldots\ldots = \frac{y}{x + y} \cdot 100$$

$$\text{Äquivalentgewicht} \ldots\ldots = \frac{176 \cdot x + 190 \cdot y}{x}$$

0,5 g feingepulvertes Pektin (Durchmesser kleiner als 0,1 mm) wird in einem 150-cm³-Erlenmeyer-Kolben mit wenig Alkohol befeuchtet, worauf rasch 100 cm³ Wasser zugefügt werden. Der gut verschlossene Kolben muß auf der Schüttelmaschine bis zur völligen Dispergierung des Pektins geschüttelt, dann der Inhalt durch eine G_2-Nutsche abfiltriert werden. Anschließend wird die Lösung durch eine wenige Zentimeter hohe Schicht Kationenaustauscher « Wofatit K » perkoliert. 20 cm³ des Perkolates werden zur Titration abpipettiert.

Die Bestimmung der freien und veresterten Karboxylgruppen des Pektins (x und y) wird mit n/10 Natronlauge und Bromthymolblau als Indikator ausgeführt. Zuerst titriert man bis zur Neutralreaktion. Aus der Menge verbrauchter Lauge ergeben sich die Äquivalente x an freien Karboxylen. Dann werden zur neutralisierten Lösung 25 cm³ n/10 Natronlauge im Überschuß zugegeben. Die Kolben werden verschlossen, gut geschwenkt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach mindestens zwei Stunden wird die überschüssige Natronlauge mit n/10 Schwefelsäure zurücktitriert. Aus der Differenz von zugegebener Lauge und verbrauchter Säure ergeben sich die Äquivalente y an veresterten Karboxylen.

Viskosität: Die Viskosität wässeriger Pektinlösungen hat sich als äußerst variabel erwiesen. Sie wird unter anderem durch den Reinheitsgrad und den Veresterungsgrad des Pektins sowie zum Beispiel auch durch die Fließbedingungen der Lösung beeinflußt. Nur unter bestimmten Bedingungen verläuft die Viskosität einem mittleren Molekulargewicht parallel. Deshalb muß sie unter genau standardisierten Bedingungen gemessen werden (0,2prozentige, vollständig verseifte Natriumpektatlösungen in n/20 Natronlauge bei 20° C mit dem Höppler-Präzisionsviskosimeter).

Es gelten nach Deuel und Weber (1945):

$$\text{Spezifische Viskosität} = \eta \text{ spez.} = \eta \text{ rel.} - 1 = \frac{\eta - \eta o}{\eta o}$$

η = Viskosität der Lösung

ηo = Viskosität des Lösungsmittels

$$Z = \frac{\eta \text{ spez.}}{c \cdot 100}$$

Z = Zähigkeitszahl (gilt stets nur für die Pektinkonzentration, bei der die betreffende Messung ausgeführt wird)

c = Grundmolarität = g Substanz pro Liter Lösung, dividiert durch das Molekulargewicht des Grundmoleküls

$c \cdot 100$ = Millimol des Grundmoleküls in 100 cm^3 Lösung.

Gelfestigkeit: Zur weiteren Charakterisierung der Pektinpräparate wurde noch die technisch wichtige Gelierkraft untersucht. Diese Bestimmung lehnt sich eng an die Verwendung des Pektins als Geliermittel bei der Konfitürebereitung an. Wichtig ist eine genaue Standardisierung der Geleebereitung und der Bestimmung der Konsistenz des gebildeten Gels. Die Geleekochung erfolgte genau nach den Vorschriften von Olsen und Mitarbeitern (1939). Die Vorschrift verlangt die Anwendung von variablen Pektinmengen (2 bis 4 g), 230 g Pufferlösung und 343 g Rohrzucker. Es wird auf 555 g Endgelee eingekocht, das man auf vier Standardgläser verteilt. Wegen Mangels an Präparaten mußte in den nachfolgenden Untersuchungen mit der Hälfte der oben angegebenen Mengen und nur mit zwei Standardgläsern gearbeitet werden. Es wurden immer 0,8 g Reinpektin verwendet, entsprechend 0,4 g Reinpektin pro Glas. Zur Charakterisierung der Gele wurde dann der Geltester nach Tarr-Baker benutzt (Baker, 1926). Der Apparat gestattet die Bestimmung des Druckes, bei dem ein standardisierter Stempel das Gel gerade zerreißt. Dieser Druck wird in cm Wassersäule gemessen.

E. Analysenresultate

I. Gesamtapfel und alkoholischer Auszug

1. Gewicht und Durchmesser der Früchte

Beide Apfelsorten zeigten bis Mitte August eine stetige Gewichtszunahme (Tabelle 4). Eine Schlechtwetterperiode mit starkem Regenfall verzögerte das Wachstum etwas. Das Endgewicht ist bei Boskoop mit der 7. Probe am 28. September, bei Waldhöfler mit der 7. Probe am 7. Oktober erreicht. Auch das Dickenwachstum ist in diesem Zeitpunkt abgeschlossen. Die Zunahme des Durchmessers verläuft ähnlich wie die Gewichtszunahme.

Tabelle 4

Gewicht und Durchmesser der Früchte

(Mittelwerte)

Probe	Gewicht pro Apfel g	Durchmesser des Apfels cm
	Boskoop	
1	31,1	3,99
2	60,5	4,77
3	101,6	5,65
4	129,2	6,51
5	139,0	6,56
6	156,3	7,24
7	158,0	7,27
8	158,0	7,27
9	147,7	—
10	142,5	—
11	135,0	—
12	123,5	—
	Waldhöfler	
1	15,95	3,21
2	23,0	3,57
3	36,6	4,13
4	45,5	4,58
5	46,7	4,58
6	52,6	5,12
7	60,5	5,37
8	60,7	5,36
9	60,6	5,39
10	57,2	—
11	55,1	—
12	50,0	—
13	46,9	—
14	40,5	—

Beim Lagern erfuhren beide Sorten erhebliche Gewichtsabnahmen: Für Boskoop betrug sie zum Beispiel zur Zeit der Genußreife (10. Probe) 10,6 %, am Ende der Lagerperiode 21,8 %. Die Lagerung der Sorte Waldhöfler wurde so lange wie möglich fortgesetzt. Im Moment des « functional breakdown » nach K i d d (1934) erreicht hier der Gewichtsverlust sogar 34,5 %.

2. Trockensubstanz

Die Berechnung der Trockensubstanz erfolgte, wie im methodischen Teil erwähnt wurde, als Summe des Extraktgewichtes des alkoholischen

Auszuges und des Trestertrockengewichtes. In Tabelle 5 werden die Trockensubstanzgehalte der beiden Apfelsorten einander gegenübergestellt.

Tabelle 5
Trockensubstanz

Probe	Trockensubstanz pro 100 g Frischgewicht g	Trockensubstanz pro Apfel g
	Boskoop	
1	12,8	3,98
2	14,4	8,72
3	15,8	15,95
4	15,3	19,76
5	15,9	22,10
6	16,2	25,32
7	16,0	25,28
8	16,5	26,08
9	16,3	24,06
10	16,9	24,08
11	17,1	23,08
12	17,2	21,25
	Waldhöfler	
1	13,4	2,14
2	14,5	3,35
3	15,8	6,20
4	14,8	6,75
5	15,6	7,33
6	15,5	8,23
7	15,8	9,56
8	16,7	10,17
9	16,8	10,20
10	15,8	9,03
11	15,8	8,71
12	16,9	8,45
13	16,8	7,38
14	15,3	6,19

Nach diesen Ergebnissen verändert sich der Trockensubstanzgehalt, bzw. der Wassergehalt, bezogen auf das Frischgewicht der Frucht, im Verlaufe des Entwicklungsprozesses nicht stark. Eine relativ große Zunahme der prozentualen Trockensubstanz im Frischgewicht ist während der Periode der größten Gewichtszunahme (Juni, Juli bis Anfang August) und später, nach Erreichen des Endgewichtes, feststellbar. Diese spätere Zunahme der Trockensubstanz beträgt für Boskoop 0,5%, für Waldhöfler sogar 1%. Die Erscheinung der Trockensubstanzeinlagerung

kurz vor der Ernte wird auch von Harley (1942) für die Sorte Winesap erwähnt. Er schreibt diese Erscheinung außer der photosynthetischen Tätigkeit der Blätter noch der Hydrolyse von Polysacchariden innerhalb der Frucht zu, wodurch nach seinen Untersuchungen das spezifische Gewicht der Frucht erhöht wird.

Die Gewichtsverluste während der Lagerung müssen noch näher betrachtet werden. In Tabelle 4 ist das Gewicht der Früchte im jeweiligen Zeitpunkt der Probenahme auf Lager angegeben. Die Werte der Tabelle 5 zeigen, daß beim Lagern in den meisten Proben ein höherer Trockensubstanzgehalt vorliegt als bei den reifen Früchten im Momente der Einlagerung. Es heißt dies, daß beim Lagern relativ mehr Wasser aus den Früchten abgegeben wird, als Trockensubstanz für die Lebensprozesse (Veratmung) benötigt wird. Werden die Verluste berechnet, so zeigen sich folgende Unterschiede von gelagerter zu ungelagerter Frucht (Tabelle 6):

Tabelle 6

Wasser- und Trockensubstanzverlust bei der Lagerung

(Berechnet aus den Werten der Tabellen 4 und 5)

Probe	Gewichtsverlust pro Apfel g	Trockensubstanzverlust pro Apfel g	Wasserverlust pro Apfel g	Verhältnis von Wasser- zu Trockensubstanzverlust
		Boskoop		
8	0	0	0	—
9	10,3	2,0	8,3	4,1
10	15,5	2,0	13,5	6,8
11	23,0	3,0	20,0	6,7
12	34,5	4,8	20,7	6,2
		Waldhöfler		
9	0	0	0	—
10	3,4	1,2	2,2	1,8
11	5,5	1,5	4,0	2,7
12	10,6	1,7	8,9	5,2
13	13,7	2,8	10,9	3,9
14	20,1	4,0	16,1	4,0

Das Verhältnis Wasserverlust zu Trockensubstanzverlust drückt aus, wieviel Gramm Wasser bei Veratmung eines Grammes Trockensubstanz verdunsten. Diese Verhältniszahl, die bei den beiden untersuchten Sorten etwas verschieden ist, durchläuft mit zunehmendem Alter der Frucht ein Maximum. Das physiologische Verhalten auf Lager kann natürlich nur unter den eingangs festgestellten Keller- und Lagerverhältnissen genau so verlaufen.

Nach Untersuchungen von Haynes (1925) wurde aus der abgeschiedenen Menge CO_2 und der verschwundenen titrierbaren Säure ge-

schlossen, daß etwas weniger als $^1/_9$ des veratmeten Materials Apfelsäure war. Daneben sind noch Kohlehydrate und andere Bestandteile der Trockensubstanz wesentlich beteiligt.

3. Mineralstoffe

Die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen sind weitgehend mit den Werten der von Browne (1901), Askew (1935) und Hopkins und Gourley (1933) ausgeführten Analysen vergleichbar.

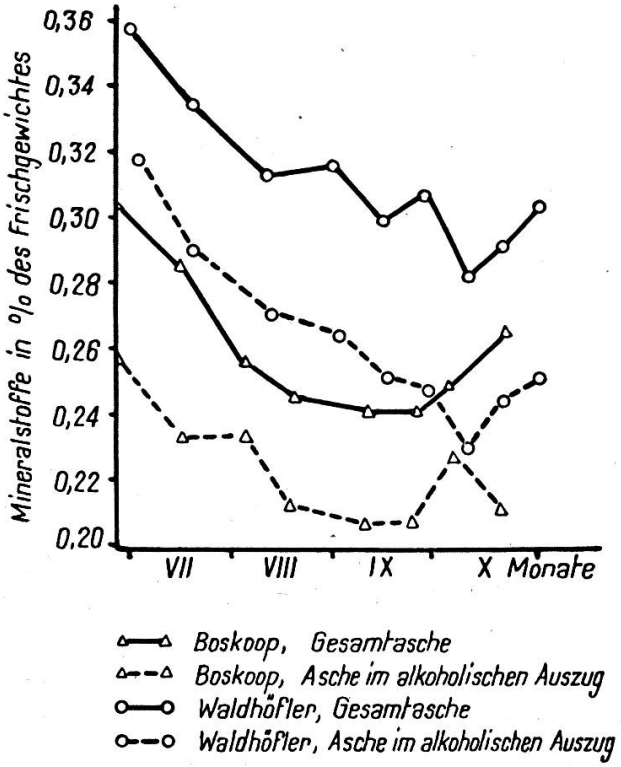
Die Veränderungen im Aschegehalt wurden nur bis zur Reife verfolgt. Bei den Aschebestandteilen kann es sich nur um anorganische Salze handeln, deren Einlagerung in die Frucht mit der Reife abgeschlossen ist. Ein Verlust ist während der Lagerung nicht oder nur in geringem Maße möglich. Zur Kontrolle wurde an Boskoop (12. Probe) eine Analyse ausgeführt, welche diese Annahme bestätigte. Die Werte der Aschenanalysen sind pro 100 g Frischgewicht und pro Apfel angegeben. Die im alkoholischen Auszug erscheinende Asche ist ebenfalls auf 100 g Frischgewicht bezogen (Tabelle 7, Figur 2).

Tabelle 7

Mineralstoffe

Gesamtasche			Asche im alkoholischen Auszug	
Probe	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g	pro 100 g Frischgewicht g	in Prozent der Gesamtasche
		Boskoop		
1	0,305	0,095	0,257	83,8
2	0,285	0,172	0,233	81,7
3	0,256	0,261	0,234	91,4
4	0,246	0,318	0,212	86,6
5	0,242	0,337	0,207	85,6
6	0,240	0,374	0,208	86,7
7	0,249	0,420	0,232	93,2
8	0,265	0,478	0,211	79,6
12	0,263	0,476	—	—
		Waldhöfler		
1	0,359	0,057	0,318	88,5
2	0,335	0,077	0,289	86,5
3	0,314	0,115	0,271	86,3
4	0,318	0,144	0,265	83,4
5	0,300	0,140	0,251	83,7
6	0,308	0,162	0,248	80,5
7	0,284	0,172	0,229	80,5
8	0,293	0,178	0,245	83,5
9	0,305	0,185	0,253	83,0

Interessant ist der große Anteil der löslichen Salze, die im alkoholischen Auszug erscheinen; sie betragen im Durchschnitt 80 bis 90% der Gesamtasche. Ferner fällt auf, daß die Aschengehalte der beiden Apfel-



Figur 2
Mineralstoffe

sorten verschieden sind. Während der ganzen Entwicklung zeigt Waldhöfler höhere Werte.

4. Phosphorsäure

Das Phosphat-Ion spielt im pflanzlichen und tierischen Körper eine entscheidende Rolle. Abgesehen von den anorganischen Verbindungen, ist die Phosphorsäure gekuppelt mit organischen Verbindungen wie Glukose, Lezithin, Phytin, Nukleinsäuren und Nukleoproteiden. Es handelt sich allgemein um Phosphorsäureester. Sie sind auch am Kohlehydratstoffwechsel beteiligt. Die Oxydation des Traubenzuckers z. B. verläuft dabei über phosphathaltige Zwischenprodukte. — In der Untersuchung ergab die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes als P_2O_5 für beide Apfelsorten geringe Mengen. Sie betragen in der Frischsubstanz für Boskoop 22 bis 29 mg, für Waldhöfler 24 bis 27 mg (Tabelle 8). Im Vergleich zu andern Mineralstoffen sind die Schwankungen des Phosphorsäuregehaltes der Pflanzensubstanz allgemein gering.

Während des Aufbaues der Zellsubstanz scheint der Apfel mehr Phosphor nötig zu haben als nach Erreichen des Endgewichtes. Doch verhalten sich Boskoop und Waldhöfler auch in dieser Beziehung nicht

gleich. Von der Phosphorsäure der Gesamtasche erscheint im alkoholischen Auszug ein hoher Anteil wieder, nämlich 50 bis 75%.

Tabelle 8

Phosphorsäure

Probe	Gesamtphosphorsäure (P_2O_5) in Prozent der Gesamtasche	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g	P_2O_5 im alkoholischen Auszug pro 100 g Frischgewicht g	in Prozent der Gesamt-P_2O_5
Boskoop					
1	—	—	—	0,0193	—
2	10,15	0,0289	0,0175	0,0182	68
3	10,15	0,0260	0,0263	0,0164	63
4	9,20	0,0226	0,0292	0,0161	71
5	10,01	0,0242	0,0335	0,0167	69
6	10,06	0,0241	0,0378	0,0170	71
7	10,08	0,0251	0,0395	0,0197	78
8	10,18	0,0270	0,0427	0,0165	61
12	10,13	0,0267	0,0422	—	—
Waldhöfler					
1	—	—	—	0,0228	—
2	11,14	0,0371	0,0090	0,0195	53
3	10,70	0,0340	0,0124	0,0187	55
4	8,60	0,0245	0,0110	0,0167	68
5	10,51	0,0327	0,0142	0,0131	40
6	8,80	0,0274	0,0142	0,0174	63
7	8,90	0,0242	0,0150	0,0158	65
8	9,30	0,0259	0,0145	0,0179	69
9	8,50	0,0269	0,0159	0,0159	59

5. Titrierbare Säure und Zitronensäure

In der vorliegenden Untersuchung wurden während der Entwicklungsperiode am Baum die titrierbare Säure und die Zitronensäure bestimmt, beim Lagern nur noch die titrierbare Säure. Die Resultate (Tabelle 9) werden in Milliäquivalenten (Mval) angegeben.

Bezogen auf das Frischgewicht, zeigen die sich entwickelnden Früchte eine regelmäßige Abnahme der Säure, bereits von den Frühstadien an. Die graphische Darstellung gibt diesen Säureabfall noch deutlicher wieder (Figur 3). Die titrierbare Säure sinkt zuerst; bei beginnender Reife der Frucht nimmt sie vorübergehend einen konstanten Wert an. Auf Lager fällt die Säure zuerst stark ab, gegen Ende der Lagerperiode wird der Verlust geringer. Der Verlust der titrierbaren Säure vollzieht sich also in zwei deutlichen Stufen: in der Entwicklungsperiode und in der Lagerperiode. Eine weitere Erscheinung ist, daß mit der Dauer der Lagerhaltung die Werte der titrierbaren Säure sich

bei beiden Sorten nähern. — Besonders interessant ist der Verlauf der titrierbaren Säure berechnet pro Apfel. Es zeigen sich ziemlich deutliche Maxima in der Nähe der Erntezeit.

Die *Zitronensäure* nimmt anfänglich zu und bleibt dann mehr oder weniger konstant. Ihr Gehalt ist in beiden analysierten Sorten sehr gering, nämlich nur etwa 1 bis 3% der titrierbaren Säure. Der Gehalt an Zitronensäure scheint sortentypisch zu sein.

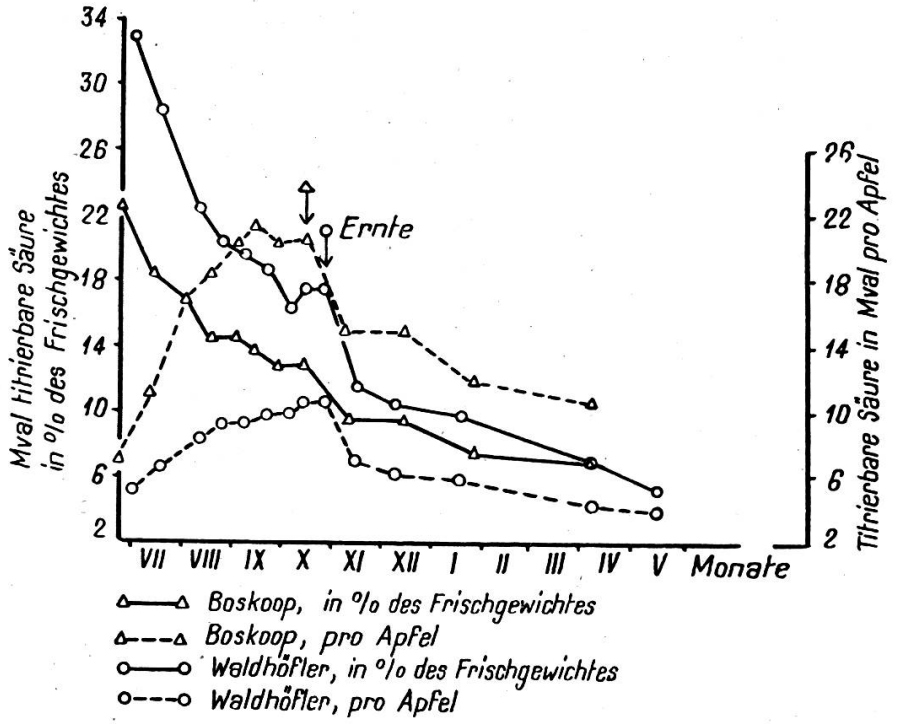
Tabelle 9

Titrierbare Säure und Zitronensäure

	Titrierbare Säure		Zitronensäure	
Probe	pro 100 g Frischgewicht Mval	pro Apfel Mval	pro 100 g Frischgewicht Mval	pro Apfel Mval
		Boskoop		
1	22,68	7,07	0,18	0,064
2	18,35	11,10	0,28	0,170
3	16,79	17,08	0,35	0,355
4	14,35	18,53	0,47	0,612
5	14,48	20,15	0,26	0,362
6	13,71	21,40	0,26	0,412
7	12,85	20,28	—	—
8	12,95	20,42	0,26	0,408
9	9,36	14,80	—	—
10	9,93	14,80	—	—
11	7,35	11,82	—	—
12	6,63	10,48	—	—
		Waldhöfler		
1	32,90	5,25	0,455	0,073
2	28,40	6,53	0,441	0,123
3	22,28	8,17	0,435	0,159
4	20,28	9,23	0,179	0,081
5	19,66	9,19	0,395	0,185
6	18,65	9,80	0,308	0,162
7	16,15	9,76	0,303	0,183
8	17,35	10,54	—	—
9	17,34	10,52	0,446	0,272
10	11,52	6,99	—	—
11	10,40	6,25	—	—
12	9,70	5,88	—	—
13	6,82	4,17	—	—
14	5,50	4,04	—	—

Über den Mechanismus des Säureverlustes ist man wenig orientiert. Baragiola (1916) glaubt, daß eine Einwanderung von Mineralstof-

fen, besonders Kalium, stattfinde. Dadurch werde ein Teil der Säure in Salze übergeführt. Dies kann in geringem Maße möglich sein. Nach den eigenen Untersuchungen ist der Säureverlust der Früchte am Baum



Figur 3
Titrierbare Säure

gering. Dies geht aus der Berechnung der titrierbaren Säure pro Apfel hervor. Sehr deutlich ist der Säureverlust beim Lagern. Veratmet wird vor allem die Apfelsäure; die Zitronensäure wird wenig betroffen.

6. Zucker

Die ausgeführten Zuckerbestimmungen sind in der nachfolgenden Tabelle 10 zusammengestellt. Die direktreduzierenden Zucker bestehen, nach Angaben mehrerer Autoren (z. B. Kokin, 1930, Evans, 1928, Krotkov und Helson, 1946) hauptsächlich aus Fruktose. Die Saccharose tritt gegenüber den direktreduzierenden Zuckern zurück.

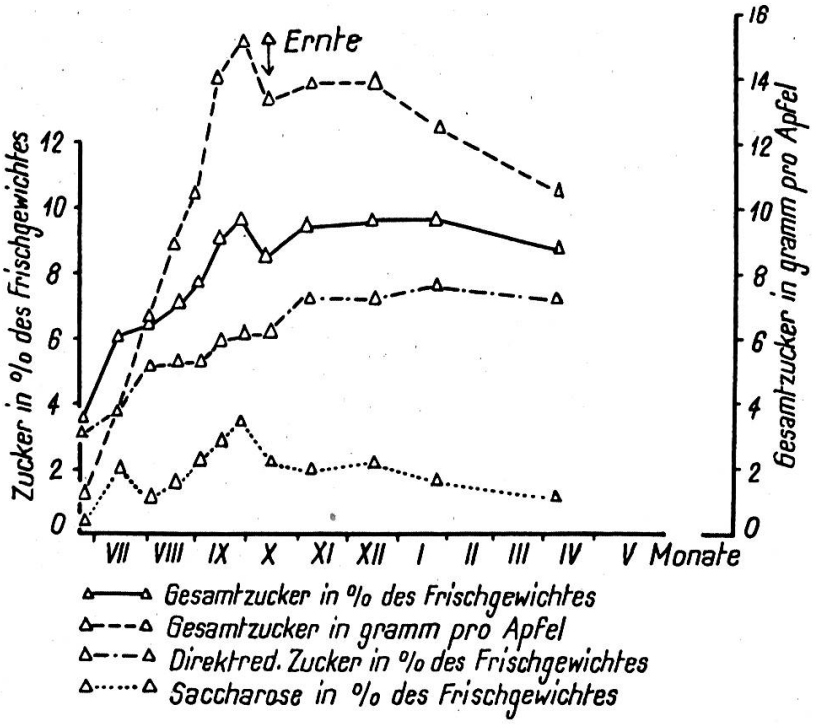
Die Gehalte der zwei Apfelsorten an direktreduzierenden Zuckern und an Saccharose sind sehr verschieden; in allen Stadien sind sie bei Boskoop deutlich höher (siehe auch Figuren 4 und 5). Der Saccharosegehalt steigt bis kurz vor der Ernte an und nimmt dann beim Lagern stark ab. Die direktreduzierenden Zucker nehmen bis zur Ernte und anfänglich auch noch während des Lagerns zu, wahrscheinlich auf Kosten der Saccharose und der bei der Ernte noch vorhandenen Stärke (Figur 8). Dem Verhalten von Saccharose und direktreduzierenden

Zuckern entsprechend, weist der Gesamtzucker eine Zunahme bis zur Ernte auf. Eine schwache Steigerung des Gesamtzuckers in Prozent des Frischgewichtes ist auf Lager bemerkbar. Baragiola (1916) weist schon auf diese Erscheinung hin und schreibt sie ganz der Hydrolyse der noch vorhandenen Stärke zu. Vielleicht sind aber noch andere Substanzen (zum Beispiel Hemizellulosen) an dieser Hydrolyse beteiligt. Interessant ist in beiden Sorten, daß sich das Verhältnis von Gesamtzucker zu direktreduzierenden Zuckern, in Prozent des Frischgewichtes, gegen Ende der Entwicklungsperiode am Baum erweitert.

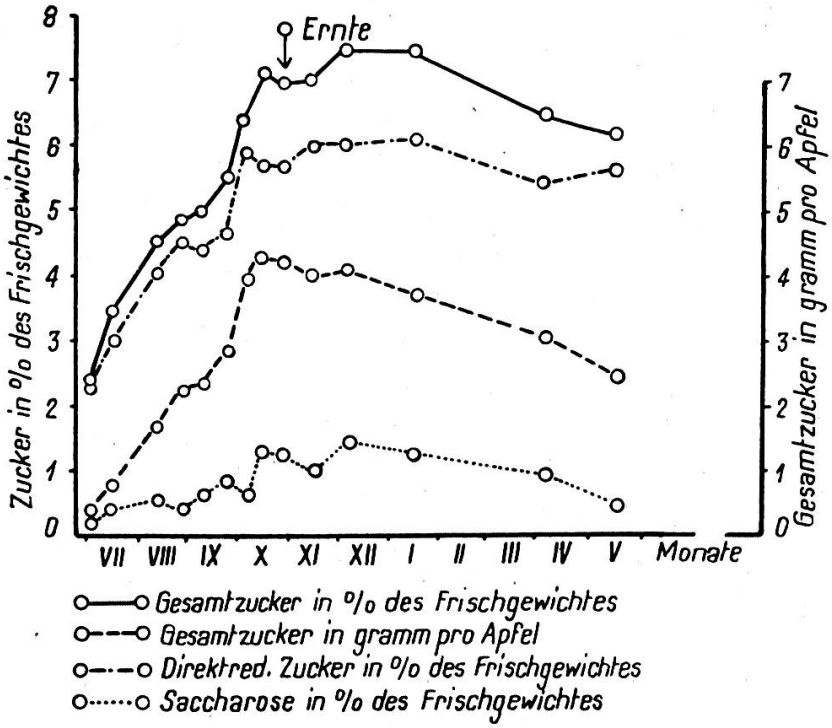
Tabelle 10

Direktreduzierende Zucker und Saccharose

Probe	Direktreduzierende Zucker pro 100 g Frischgewicht g	Saccharose pro 100 g Frischgewicht g	Gesamtzucker pro 100 g Frischgewicht g	Gesamtzucker pro Apfel g
		Boskoop		
1	3,25	0,34	3,59	1,118
2	3,73	2,17	5,90	3,570
3	5,09	1,22	6,31	6,410
4	5,33	1,55	6,88	8,880
5	5,38	2,18	7,56	10,370
6	5,98	2,92	8,90	13,915
7	6,05	3,53	9,58	15,130
8	6,15	2,25	8,40	13,265
9	7,33	1,97	9,30	13,740
10	7,25	2,35	9,60	13,690
11	7,68	1,61	9,29	12,500
12	7,24	1,16	8,40	10,370
		Waldhöfler		
1	2,19	0,19	2,38	0,380
2	3,16	0,42	3,58	0,824
3	3,96	0,56	4,52	1,655
4	4,49	0,41	4,90	2,226
5	4,33	0,66	4,99	2,332
6	4,61	0,86	5,47	2,882
7	5,93	0,60	6,53	3,950
8	5,65	1,32	6,97	4,260
9	5,65	1,26	6,91	4,190
10	5,99	0,98	6,97	3,936
11	5,98	1,42	7,40	4,080
12	6,09	1,30	7,39	3,695
13	5,46	0,92	6,38	2,992
14	5,64	0,51	6,16	2,492



Figur 4
Zucker in den Boskoop-Äpfeln



Figur 5
Zucker in den Waldhöfler-Äpfeln

7. Gesamtstickstoff

Aus den Untersuchungen ergab sich, daß im Verlaufe der Entwicklung eine starke Abnahme des Stickstoffgehaltes, bezogen auf das

Frischgewicht, eintritt (Tabelle 11). Die Resultate stimmen im Gesamtverlauf mit den Ergebnissen von Askew (1935) überein. Allerdings weisen sowohl Boskoop wie Waldhöfler anfängliche Stickstoffwerte auf, die unter denjenigen des vorerwähnten Autors liegen.

Tabelle 11

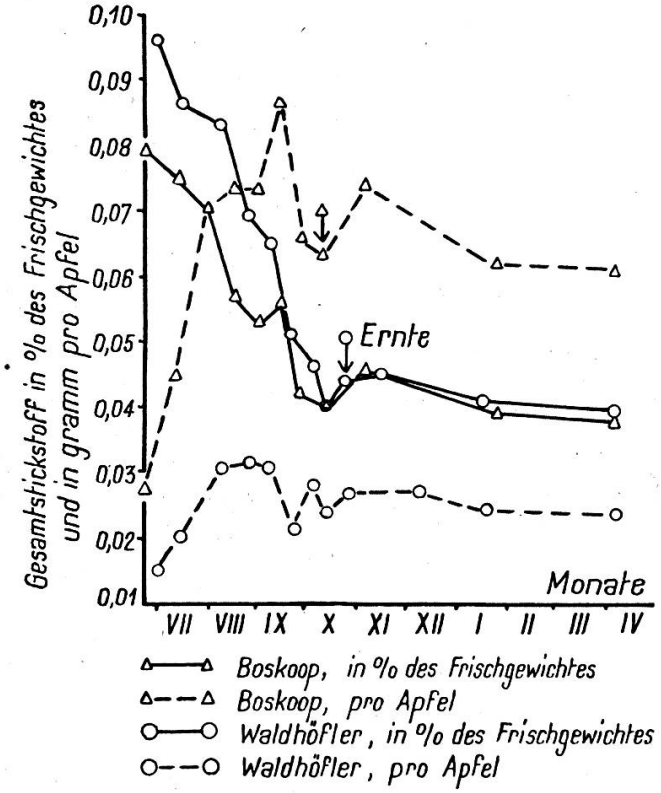
Gesamtstickstoff

Probe	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g
	Boskoop	
1	0,079	0,027
2	0,075	0,045
3	0,070	0,071
4	0,057	0,074
5	0,053	0,074
6	0,056	0,087
7	0,042	0,066
8	0,040	0,063
9	0,046	0,074
11	0,039	0,062
12	0,038	0,061
	Waldhöfler	
1	0,096	0,015
2	0,086	0,020
3	0,083	0,030
4	0,069	0,031
5	0,065	0,031
6	0,051	0,022
7	0,046	0,028
8	0,040	0,024
9	0,044	0,027
11	0,045	0,027
12	0,041	0,025
13	0,039	0,024

Die Abnahme des Stickstoffes in Prozent des Frischgewichtes ist sehr groß bis Mitte September (Figur 6), verhält sich also ähnlich wie die Abnahme der Gesamtsäure (Figur 3) und umgekehrt wie die Zucker (Figuren 4 und 5). Es erscheint durchaus möglich, daß diese drei Substanzen physiologisch miteinander in Beziehung stehen. Nach Archbold (1925) ist etwa ein Fünftel des Gesamtstickstoffs mit Wasser ausziehbar. Davon ist der größte Teil in Kolloiden, d. h. in Proteinen gebunden.

Die Berechnung pro Apfel zeigt, daß bis September eine deutliche Stickstoffzunahme stattfindet. Einige Zeit vor der Ernte wird ein Maximum des Gesamtstickstoffs durchlaufen. Es ist also wahrscheinlich, daß schon vor der Ernte die Zunahme des Zellplasmas abgeschlossen ist.

Figur 6
Gesamtstickstoff



II. Trockentrester

1. Petrolätherlösliche Substanzen

Im Fruchtfleisch des Apfels sind nur geringe Mengen ätherlöslicher Stoffe vorhanden. Sie gehören hauptsächlich zu den wachs- und harzartigen Körpern. In den Kernen sind mehr Fette als hochwertige Reservestoffe und Energiequellen eingelagert. Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Fettbildung im pflanzlichen Organismus sind die Kohlehydrate. Während des Reifungsvorganges tritt nach Halden (1931) folgende Umbildung ein:

$$\text{Stärke} + \text{Zucker} \xrightarrow{\text{Abbau}} \text{Fettsäuren} + \text{Glyzerin}$$

$$\text{Fettsäuren} + \text{Glyzerin} \xrightarrow{\text{Lipasen}} \text{Triglyzeride}$$

Auf der Oberhaut des Apfels werden vorwiegend Wachse abgelagert. Diese uneinheitlichen Körper stellen Gemische höherer Fettsäuren mit Alkoholen und Kohlenwasserstoffen dar. Physiologisch sind die

Wachse Ausscheidungsstoffe, die im Stoffwechsel nicht weiter verwendet, sondern ausgeschieden werden (Gewebeabschluß nach außen). Von Chibnall und Mitarbeitern (1931) wurden im Petroläther-Auszug aus Äpfeln n-Nonakosan $C_{29}H_{60}$, F = 63,4 — 63,6° C, Heptakosan $C_{27}H_{56}$, F = 59,0—59,1° C, die Alkohole n-Triakontanol, n-Oktakosanol, n-Hexakosanol sowie ein Ester einer Fettsäure, vermutlich $C_{28}H_{57}O \cdot OC \cdot C_{27}H_{54}$ identifiziert.

In der vorliegenden Untersuchung wurden nur die petrolätherlöslichen Substanzen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 sowie in Figur 7 dargestellt.

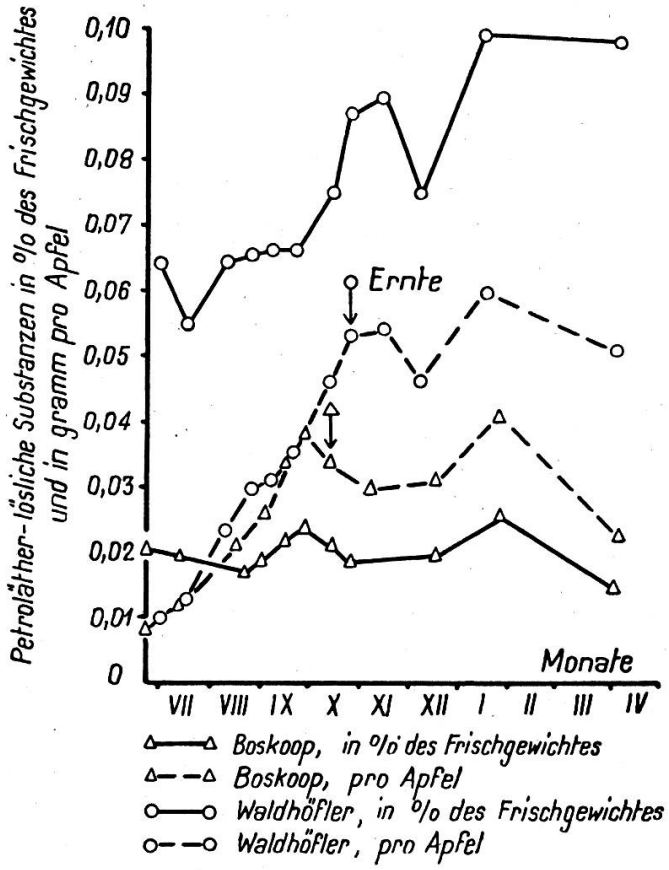
Tabelle 12

Petrolätherlösliche Substanzen

Probe	pro 100 g Trockentrester g	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g
	Boskoop		
1	0,336	0,021	0,007
2	0,288	0,019	0,012
4	0,279	0,017	0,021
5	0,350	0,019	0,026
6	0,480	0,021	0,033
7	0,577	0,023	0,037
8	0,607	0,021	0,023
9	0,516	0,019	0,029
10	0,586	0,020	0,031
11	0,710	0,025	0,041
12	0,457	0,015	0,023
	Waldhöfler		
1	0,925	0,064	0,010
2	0,733	0,055	0,013
3	0,805	0,064	0,023
4	0,813	0,065	0,030
5	0,893	0,066	0,031
6	0,952	0,066	0,035
8	1,360	0,075	0,046
9	1,806	0,087	0,053
10	1,796	0,090	0,054
11	1,760	0,075	0,046
12	2,130	0,099	0,060
13	1,760	0,084	0,051

Beide Apfelsorten zeigen bis zur Reife ein Ansteigen des petrolätherlöslichen Anteils. Dies sowohl in bezug auf das Frischgewicht als auch auf den einzelnen Apfel berechnet. Die Interpretierung der Daten

für die gelagerten Früchte ist schwierig. Es ist aber möglich, daß in dieser Periode der Lebenstätigkeit weitere petrolätherlösliche Substanzen gebildet werden. Gegen Ende der Lagerhaltung zeigt sich für beide Apfelsorten ein kleiner Abfall.



Figur 7
Petrolätherlösliche Substanzen

Die Werte für die Lipoide erscheinen, verglichen mit Zahlen der Literatur, gering. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß bei der Gewinnung des Trockentresters durch Extraktion mit 60- bis 70prozentigem Alkohol Verluste eingetreten sind. Bei der Verarbeitung der Äpfel wurden das Kerngehäuse und die Kerne, die im Turmix-Apparat fein zerrieben wurden, miterfaßt. Da Waldhöfler viel kleiner ist als Boskoop und zudem reicher an Kernen, so muß wohl ein Teil der petrolätherlöslichen Substanzen « Fett » aus den Kernen darstellen. Aus Figur 7 ist auch zu entnehmen, daß diese Lipoide erst nach Mitte September, dann aber sehr rasch bis zur Ernte eingelagert werden.

2. Stärke

Tetley (1931) unterscheidet beim Apfel Stärke, die in den Chloroplasten der subepidermalen Zellen in ganz kleinen Mengen nachweisbar ist und solche, die im Zellplasma des inneren Fruchtfleisches als Reservestoff abgelagert wird. Die Stärkeeinlagerung beginnt erst einige Zeit nach dem Fruchtansatz.

Aus dem vorliegenden Material wurden nur die für die Entwicklung wichtig erscheinenden Proben auf Stärke untersucht. Bei Boskoop konnte der Beginn der Stärkeeinlagerung nicht mehr festgestellt werden, da sie schon zu weit fortgeschritten war. Bei Waldhöfler muß sie Ende Juni begonnen haben (Tabelle 13, Figur 8).

Tabelle 13

Stärke

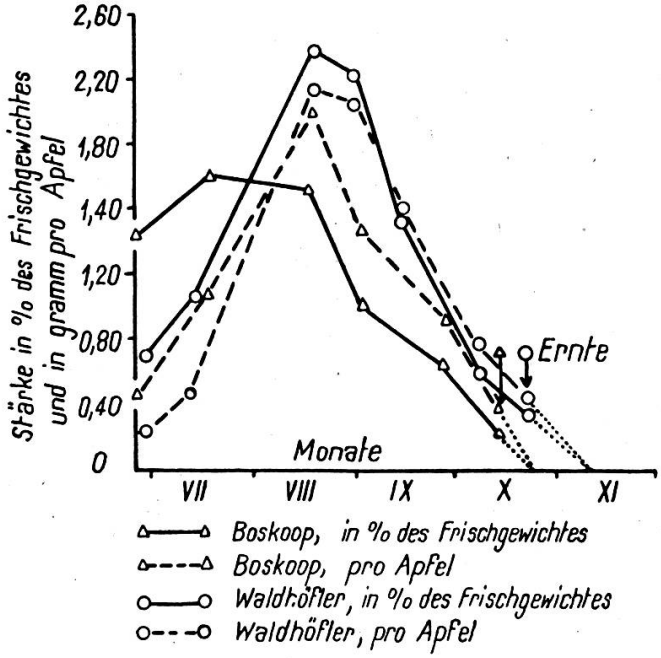
Probe	pro 100 g Trockentrester g	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g
	Boskoop		
1	23,6	1,42	0,442
2	27,6	1,79	1,082
4	29,1	1,68	2,170
5	19,5	1,04	1,448
7	14,3	0,58	0,917
8	6,2	0,22	0,340
9	0	0	0
	Waldhöfler		
1	9,25	0,63	0,101
2	13,6	1,02	0,234
4	31,5	2,56	1,162
5	27,2	2,39	1,115
6	20,5	1,43	0,752
8	11,0	0,62	0,377
9	8,1	0,39	0,236
10	0	0	0

Bei beiden Sorten wird das Maximum im Laufe des Monats August erreicht. Von da an fällt der Gehalt rasch ab. Im Moment der Ernte beträgt er noch 0,22 % bei Boskoop und 0,39 % bei Waldhöfler, bezogen auf das Frischgewicht. Interessant ist, daß im Moment der größten Stärkeanhäufung diese Menge etwa 29 bis 31 % der Trockentrester entspricht. Waldhöfler lagert deutlich mehr Stärke ein als Boskoop.

Beim Vergleich der petrolätherlöslichen Substanzen (Figur 7) und der Stärke (Figur 8) fällt auf, daß die Einlagerung der Lipoide erst nach Abschluß der Stärkeassimilation stark ansteigt. Besonders deutlich ist dies bei Waldhöfler: Zwischen den Proben 6—10 liegt einerseits die fast vollständige Anhäufung der petrolätherlöslichen Substanzen, anderseits die Abnahme der Stärke bis zu ihrem völligen Verschwinden. Aus dieser Relation könnte auf eine Verknüpfung der beiden Vorgänge geschlossen werden, wie sie H a l d e n in der obenerwähnten Formulierung angibt.

Zur Frage des Reifetestes mittels Stärkeprobe ist zu sagen, daß er bei beiden Sorten nicht eindeutig ist. Die Ernte der Früchte hätte wegen Fruchtfalls nicht mehr länger hinausgezögert werden können. Das Verschwinden der Stärke erfordert aber bei Boskoop, nach Extrapolation in Figur 8, mindestens noch 10, bei Waldhöfler noch 22 Tage. Dieser Zeitpunkt liegt bei beiden Sorten vor der nachfolgenden Probenahme. In dieser konnte dann keine Stärke mehr gefunden werden.

Figur 8
Stärke



3. Zellulose

Die Zellulose ist der Hauptbaustoff der pflanzlichen Zellmembranen. Sie ist darin mit andern Gerüstsubstanzen (Hemizellulosen, Lignin, Pektin) verknüpft. Tetley (1931) beschreibt in der früher erwähnten Arbeit die zytologische Entwicklung des Apfels (Bramley's Seedling) wie folgt: Das Fruchtfleisch wird durch ein lockeres Zellgewebe gebildet, dessen Hauptbestandteil Zellulose darstellt. Die Zellvergrößerung von Juni bis September betrug das Sieben- bis Zehnfache des jungen Apfels. Dabei war nur eine kleine Abnahme der Dicke der Zellwände festzustellen. Die Autorin findet es schwer glaubhaft, daß die Zellulosebildung während dieses raschen Wachstums nicht weiter gehe. Haynes und Archbold (1929) dagegen glauben, daß der größte Teil der Zellulose und das Pektin vor der Stärkeeinlagerung gebildet sind.

Aus den pro Apfel umgerechneten Analysendaten (Tabelle 14, Figur 9) zeigt sich deutlich, daß die Zellulosebildung bis kurz vor der Ernte anhält. Später wird die sehr resistente Zellulose beim Lagern kaum abgebaut; es zeigt sich eine Anreicherung bei den Trockentrestern während der Lagerung.

Tabelle 14

Zellulose

Probe	pro 100 g Trockentrester g	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g
	Boskoop		
1	16,5	0,98	0,350
2	15,3	1,00	0,605
3	14,3	0,93	0,937
4	13,3	0,78	1,005
5	15,0	0,81	1,125
6	17,5	0,78	1,215
7	20,7	0,84	1,323
8	20,8	0,72	1,142
9	21,7	0,81	1,226
10	22,3	0,75	1,208
11	23,3	0,84	1,360
12	25,6	0,82	1,306
	Waldhöfler		
1	18,1	1,25	0,199
2	18,1	1,35	0,314
3	16,4	1,31	0,477
4	15,1	1,21	0,550
5	15,5	1,18	0,552
6	16,0	1,10	0,578
7	16,4	1,01	0,605
8	19,6	1,03	0,627
9	21,0	1,02	0,615
11	22,9	0,97	0,607
12	22,6	0,97	0,588
13	21,4	1,02	0,616

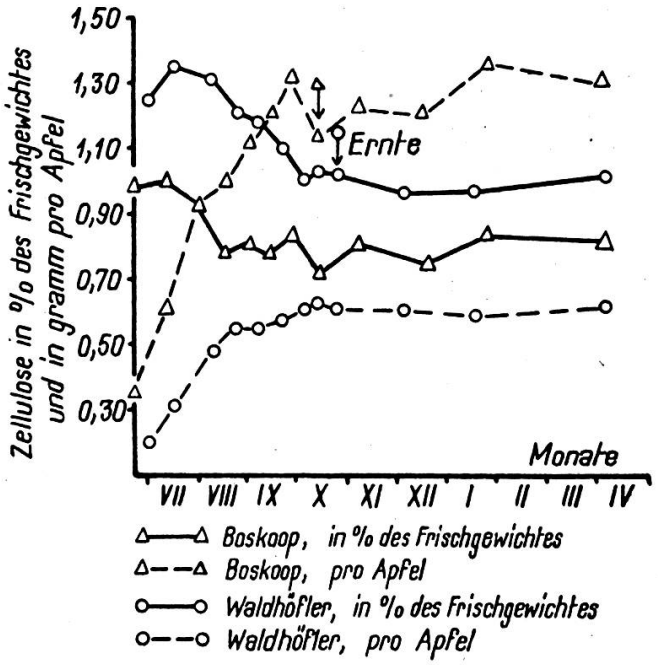
Während der Entwicklung ändert sich der Zellulosegehalt, bezogen auf das Frischgewicht, nur wenig. Bemerkenswert ist der deutlich höhere Zellulosegehalt bei Waldhöfler. Nach unseren Untersuchungen besteht die Anschauung von Tetley zu Recht. Es ist übrigens in der Pflanzenphysiologie allgemein bekannt, daß selbst während raschen Wachstums noch Bildung von Zellulose erfolgt (siehe zum Beispiel Wirth, 1946).

4. Pektinstoffe

a) Gesamturonsäure im Trockentrester

Die Erfassung des gesamten Pektins durch Extraktion aus dem Gewebe ist mit den Polyphosphaten nicht möglich. Durch Dekarboxylierung der Trester läßt sich dagegen auf die Menge Gesamturonsäure

Figur 9
Zellulose



schließen, welche vor allem Pektinsäure darstellt. Die Ergebnisse der Dekarboxylierungsversuche an den Trockentrestern sind in Tabelle 15 und Figur 10 zusammengestellt.

Das Verhalten der Gesamturonsäure ist dem der Zellulose recht ähnlich. Es ist ebenfalls bis kurz vor der Ernte ein Anstieg pro Apfel zu beobachten. Beim Lagern bleibt der Gehalt an Pektinsäure pro Apfel anfangs konstant und nimmt nur bei Waldhöfler bei der letzten Probe stark ab. Der Pektinsäuregehalt in Prozent des Frischgewichtes durchläuft noch am Baum ein Maximum, welches bei Boskoop bedeutend eher als bei Waldhöfler erreicht wird. Wie bei der Zellulose enthält Waldhöfler im Frischgewicht mehr Pektinsäure als Boskoop.

Der Gehalt an Gesamtpektinsäure im Trockentrester ist bei den gelagerten Äpfeln deutlich erhöht. Er kann hier 19 bis 21 % betragen. Diese Werte sind um einige Prozent höher als die meisten Werte der Literatur. Es mag dies darauf beruhen, daß unsere Trester durch erschöpfende Extraktion frei von Zucker sind und auch noch die wasserlöslichen Pektine enthalten.

b) Methoxylgruppen

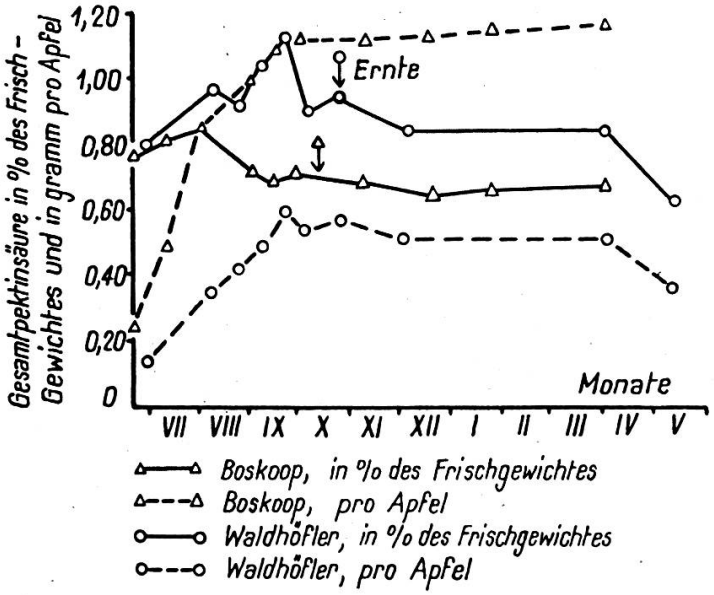
Das Pektin stellt bekanntlich einen Methylester der Polygalakturonsäure dar. Der Veresterungsgrad ist variabel. Die Veresterung der Pektinsäure mit Methylalkohol wurde daher noch eingehender untersucht.

Das nach Zeisel (1885) erfaßte Gesamtmethoxyl besteht aus einem estergebundenen Anteil (Pektin) und einem äthergebundenen Anteil (Lignin, Hemizellulosen). Im methodischen Teil wurde die Bestimmung beider Komponenten erklärt.

Tabelle 15

Gesamtpektinsäure

Probe	pro 100 g Trockentrester g	pro 100 g Frischgewicht g	pro Apfel g
	Boskoop		
1	13,00	0,774	0,241
2	12,60	0,818	0,495
3	13,22	0,853	0,866
5	13,46	0,725	1,007
6	15,54	0,691	1,080
7	17,60	0,713	1,126
9	19,26	0,685	1,081
10	19,25	0,646	1,020
11	18,24	0,663	1,047
12	21,12	0,683	1,079
	Waldhöfler		
1	11,58	0,799	0,127
3	12,22	0,964	0,353
4	11,12	0,906	0,412
5	13,74	1,035	0,483
6	16,10	1,122	0,590
7	14,60	0,896	0,542
8	16,36	0,911	0,553
9	19,46	0,938	0,568
11	19,80	0,841	0,509
13	17,75	0,844	0,511
14	19,60	0,619	0,375



Figur 10

Gesamtpektinsäure

Der veresterte Anteil (Pektin) wurde in Prozent des Gesamtmethoxyls ausgedrückt. Aus dem Gehalt an Estermethoxyl kann der Veresterungsgrad des Gesamtpektins im Apfel berechnet werden (Tabelle 16).

Tabelle 16
Methoxylgruppen

Probe	Gesamtmethoxyl pro 100 g Trockentrester g	Estermethoxyl pro 100 g Trockentrester g	Estermethoxyl in % des Gesamtmethoxyls %	Veresterungsgrad des Gesamtpektins %	Gesamtpektin pro 100 g Trockentrester g	Estermethoxyl pro Apfel g	Aethermethoxyl pro Apfel g
			Boskoop				
1	1,38	1,06	76,7	46,3	13,48	0,026	0,006
2	1,48	1,12	75,6	50,5	13,11	0,044	0,014
3	1,46	1,10	75,2	47,3	13,72	0,072	0,024
5	1,42	1,11	78,1	46,9	13,96	0,083	0.023
6	2,04	1,67	81,2	60,5	16,29	0,116	0,023
7	2,06	1,62	78,5	52,1	18,33	0,134	0,028
9	2,48	2,08	83,6	61,3	20.20	0,125	0,024
10	2,48	2,10	84,5	61,8	20,20	0,123	0,022
11	2,10	1,78	84,1	55.5	19,04	0,120	0,022
12	1,96	1,59	81,4	41,7	21,84	0,094	0,022
			Waldhöfler				
1	1,36	0.93	68,1	45,8	12,00	0,010	0,005
3	1,54	1,08	70,3	46,5	12,71	0,031	0,013
4	1,58	1,22	77,0	62,0	11,67	0,045	0,013
5	1,64	1,21	73,4	49,8	14,29	0,043	0,015
7	1,84	1,47	79,8	59,3	15,26	0,062	0,016
8	1,80	1,39	78,2	48,2	16,99	0,052	0,015
9	1,98	1,52	76,6	44,4	20,15	0,044	0,013
11	2,34	1,79	76,5	—	20,61	0,051	0,014
13	1,86	1,43	76,7	45,5	18,40	0,053	0,016

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß $^3/_4$ bis $^4/_5$ des Gesamtmethoxyls mit Pektinsäure verestert sind. Mit zunehmender Reife nimmt auch dieses Estermethoxyl zu. Die größten Werte im Trockentrester werden schon vor der Baumreife erreicht, entsprechen aber zeitlich, wenigstens bei Boskoop, nicht den Höchstwerten der Uronsäure. Boskoop weist durchwegs, bezogen auf Gesamtmethoxyl, höhere Estermethoxylgehalte auf als Waldhöfler. Zu Beginn der Untersuchungsperiode beträgt die Differenz beinahe 9%. — Pro Apfel nehmen sowohl Ester- wie auch Äthermethoxyl bis zur Reife zu. Auf eine Bildung von Lignin aus Pektin, wie sie andere Autoren angenommen haben (Griffioen, 1938, Fuchs, 1926, Harlow, 1927, Ehrlich, 1929), kann aus den vorliegenden Ergebnissen nicht geschlossen werden.

c) Menge und Charakterisierung des extrahierten Pektins

aa) Menge. Die mit Calgon extrahierten und anschließend gereinigten Pektinpräparate wurden durch Titration auf den Gehalt an Gesamturonsäure [Pektinsäure = (x + y) · 176] untersucht (Tabelle 17).

Tabelle 17

Menge des extrahierten Pektins

(Berechnet aus der Titration der Gesamtkarboxyle als unveresterte Pektinsäure)

Probe	Extrahierte Pektinsäure pro 100 g Trockentrester g	Extrahierte Pektinsäure pro 100 g Frischgewicht g	Extrahierte Pektinsäure pro Apfel g	Extrahierte Pektinsäure in % der Gesamtpektinsäure %
		Boskoop		
1	5,74	0,341	0,106	44,0
2	7,37	0,480	0,292	58,7
5	9,22	0,496	0,689	58,2
6	12,50	0,555	0,858	80,3
7	13,05	0,527	0,832	73,9
9	16,35	0,583	0,862	85,2
10	16,60	0,556	0,792	86,1
11	15,82	0,576	0,778	86,9
12	19,55	0,618	0,764	90,5
		Waldhöfler		
1	5,10	0,355	0,057	44,5
3	9,70	0,605	0,222	62,8
4	8,74	0,712	0,324	78,6
5	10,60	0,756	0,353	73,0
6	10,31	0,727	0,383	64,8
7	10,37	0,653	0,395	73,0
8	11,68	0,651	0,395	71,5
9	14,82	0,716	0,434	76,5
13	12,10	0,516	0,242	61,1
14	15,60	0,387	0,157	62,5

Die Werte können direkt mit dem Gehalt der Trockentrester an Gesamtpektinsäure verglichen werden. Die Werte für Gesamtpektinsäure wurden jedoch durch Dekarboxylierung (Tabelle 15), die oft etwas zu geringe Resultate liefert, gewonnen.

Das extrahierbare Pektin nimmt während der Reifung deutlich zu. Nur beim Waldhöfler ist bei Ende der Lagerung ein deutlicher Abfall festzustellen. Interessant ist die Berechnung der extrahierten Polyuronsäuren in Prozent der Gesamtpolyuronsäuren. In den Frühstadien beträgt der Anteil weniger als 50%. Bei Boskoop zeigt sich während der gesamten Entwicklung eine stetige Zunahme der extrahierbaren Pektin-

säure. Bei Waldhöfler ist dieser Anteil, abgesehen von den Frühstadien, mehr oder weniger konstant.

bb) Reinheits- und Veresterungsgrad. Durch Titration wurde nicht nur die Gesamtmenge an Uronsäure (x + y) ermittelt, sondern auch die Einzelwerte für x und y:

x = Äquivalente an freien Karboxylgruppen (—COOH)
y = Äquivalente an veresterten Karboxylgruppen (—$COOCH_3$).

Aus x und y läßt sich nun (wie unter D: Analysenmethoden angegeben) einerseits der Reinheitsgrad des Pektinpräparates und anderseits der Veresterungsgrad, bzw. das Äquivalentgewicht, berechnen.

Der Reinheitsgrad gibt den Gehalt an Reinpektin in Prozent des Pektinpräparates an.

Der Veresterungsgrad und *das Äquivalentgewicht* sind ein Maß für den Gehalt an Methylestergruppen im Reinpektin. Der Veresterungsgrad gibt an, wieviel Prozent der Gesamtkarboxylgruppen des Reinpektins mit Methanol verestert sind. Das Äquivalentgewicht entspricht der Menge Reinpektin in Gramm, die ein Äquivalent freier Karboxylgruppen enthält.

Die Ergebnisse der titrimetrischen Bestimmungen und die daraus berechneten Werte sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Zunächst fällt auf, daß die extrahierten Pektinpräparate in den Frühstadien einen bedeutend geringeren Reinheitsgrad aufweisen als die Pektine, die aus den reifen und gelagerten Äpfeln gewonnen wurden. Es wurde außerdem beobachtet, daß die Fällung mit Alkohol aus den Extrakten bei den Frühstadien gefärbte und flockige Niederschläge ergab. Aus den reiferen Äpfeln wurden faserigere und stärker zusammenballende Niederschläge erhalten.

Über die Ballaststoffe der extrahierten Pektinpräparate kann nichts Genaueres ausgesagt werden. Die Tatsache, daß aus den unreifen Früchten weniger pektinreiche Präparate isoliert wurden, hängt vielleicht mit der Verankerung (als sog. Protopektin) zusammen. Die Ballaststoffe bestehen wahrscheinlich vor allem aus Polysacchariden wie Araban, Galaktan und Stärke. Durch Blaufärbung mit Jod ist bereits qualitativ deutlich erkennbar, daß die extrahierten Pektinpräparate um so weniger Stärke enthalten, je reifer die verwendeten Äpfel sind. Pektine aus gelagerten Äpfeln waren stärkefrei. Schon Morris (1934) beobachtete, daß je nach dem Entwicklungsstadium aus gleichen Früchten verschiedene Pektinprodukte isoliert werden können. Auch er fand, daß die späteren Stadien reicher an d-Galakturonsäure waren. Es ist bisher nicht eindeutig entschieden, ob die Hemizellulosen wie Araban und Galaktan noch als Rest des Protopektins durch Hauptvalenzen mit dem Pektin verknüpft sind. Eventuell handelt es sich auch um nebenvalenzartige Verbindungen zwischen Pektin und Hemizellulosen. Spei-

ser (1947) vertritt die Ansicht, daß das verzweigte Araban und das lineare Galaktan durch Hauptvalenzen mit dem Polygalakturonsäure-Methylester verknüpft sind. Das besondere Verhalten der aus den Jugendstadien des Apfels extrahierten Pektine darf wohl mit dem hohen Ballastgehalt in Zusammenhang gebracht werden.

Tabelle 18

Reinheits- und Veresterungsgrad der extrahierten Pektine

Probe	Reinheitsgrad %	Veresterungsgrad %	Äquivalentgewicht
	Boskoop		
1	48,8	77,5	830
2	32,1	78,8	884
3	31,8	79,4	910
5	34,2	79,4	910
6	51,3	80,4	950
7	64,3	78,6	918
9	79,9	77,2	819
10	81,0	78,1	851
11	81,9	75,8	771
12	81,9	75,5	763
	Waldhöfler		
1	39,3	78,6	873
2	36,1	78,5	867
3	38,8	78,5	862
4	40,7	78,4	814
5	38,8	78,3	862
6	52,8	77,8	845
7	45,0	78,4	900
8	67,7	76,4	790
9	76,3	77,3	825
11	89,2	76,9	810
13	88,9	76,8	808
14	89,2	69,5	611

Der Veresterungsgrad, bzw. das Äquivalentgewicht der Pektine, variiert nur sehr wenig mit dem Entwicklungsstadium und ist auch bei den beiden Sorten sehr ähnlich. Man bemerkt immerhin einen verminderten Veresterungsgrad bei den am längsten gelagerten Äpfeln. Vielleicht ist dies auf enzymatische Pektinverseifung zurückzuführen. Es ist sehr oft beschrieben worden, daß Äpfel und Apfelsäfte das Enzym Pektase enthalten. Die isolierten Pektine sind relativ hoch verestert (70 bis 80 % Veresterungsgrad). Sie können durch Kalziumionen nicht mehr gefällt werden. Im Veresterungsgrad entsprechen sie Pektinpräpa-

raten des Handels, die zur Gewinnung von Konfitüren und Gelees verwendet werden. Vor allen Dingen fällt auf, daß die extrahierten Pektine im Vergleich zum Gesamtpektin (siehe Tabelle 16) bedeutend höher verestert sind. Das Gesamtpektin ist nur zu etwa 40 bis 60% verestert. Die Veresterungsgrade des gesamten und des extrahierten Pektins sind allerdings wegen der verschiedenen Untersuchungsmethoden nicht genau miteinander vergleichbar. Bei dem nach der Calgonextraktion im Trester verbleibenden Restpektin kann es sich aber praktisch nur um Pektinsäure oder ganz schwach verestertes Pektin handeln.

cc) Viskosität. Viele Viskositätsmessungen der Literatur zeigen, daß die Viskosität von der Kettenlänge der Pektinmoleküle abhängig ist. Zum Zweck des Vergleichs muß immer unter den gleichen Bedingungen gearbeitet werden. In diesem Falle kann die Viskosität als relatives Maß für den Polymerisationsgrad (die mittlere Kettenlänge) betrachtet werden. Viskositätsmessungen an einigen der extrahierten Pektine sind in Tabelle 19 und Figur 11 zusammengestellt.

Tabelle 19

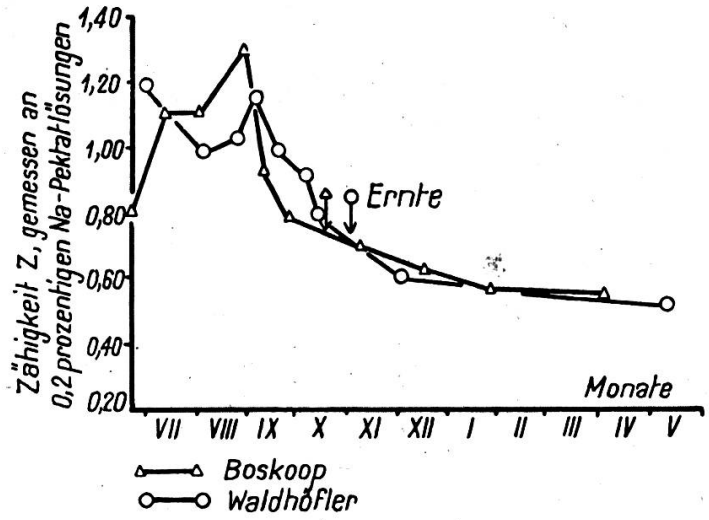
Viskosität des extrahierten Pektins

(Gemessen an Na-Pektat in verdünnter Natronlauge)

Probe	Zähigkeitszahl Z
Boskoop	
1	0,789
2	1,112
3	1,110
5	1,328
6	0,913
7	0,793
9	0,711
10	0,633
12	0,564
Waldhöfler	
1	1,195
3	0,971
4	1,022
5	1,162
6	0,990
7	0,913
8	0,797
11	0,613
14	0,507

In den Frühstadien wurden die höchsten Viskositäten gefunden. Bereits vor der Reife setzt bei beiden Sorten eine kontinuierliche Visko-

sitätsabnahme ein. Im Gegensatz zum Veresterungsgrad ist also bei der Kettenlänge des Pektins eine deutliche Veränderung mit der Zeit feststellbar. Die Abnahme der Viskosität hält beim Lagern an. Ob die Hydrolyse der Pektinmakromoleküle durch Säuren oder durch Enzyme katalysiert wird, ist unbekannt. Bei den Frühstadien hat sicher auch der Ballast einen Einfluß auf die Viskosität.



Figur 11
Viskosität des extrahierten Pektins

dd) Gelierfähigkeit. Der kommerzielle Wert der Pektinstoffe hängt weitgehend von deren Eigenschaft ab, unter bestimmten Bedingungen Gelees zu bilden. Unter Zusatz von Zucker und Säure ergeben die hochveresterten Pektine nach Aufkochen und anschließender Abkühlung mehr oder weniger feste, thermoreversible Nebenvalenzgele. Die Gelbildung erfolgt dadurch, daß sich die Makromoleküle zu einem feinen, dreidimensionalen Netz zusammenfügen, in dessen Maschen das Lösungsmittel immobilisiert wird (Neukom, 1948). Als Haftpunkte kann man unter anderem Wasserstoffbrücken zwischen den Makromolekülen annehmen. Dieses Netz bedingt die Formbeständigkeit und die Elastizität der Gele. Es folgt daraus auch, daß die Geliereigenschaften um so besser werden müssen, je länger (d. h. je höher polymerisiert) die Ketten sind. Auch die Viskosität ist ein Maß für die Kettenlänge, woraus vermutet werden kann, daß eine gewisse Parallelität zwischen Viskosität und Gelfestigkeit besteht.

Beim verwendeten Apparat nach Tarr-Baker (siehe Baker, 1926) wird ein Stempel in das Gel hineingetrieben und mittels eines Manometers der Druck in Zentimeter Wassersäule gemessen, bei dem das Gel gerade reißt. Die gemessene Größe ist physikalisch nicht genau definiert, da nur das Zerreißen des Gels gemessen wird. Die Werte haben nur Gültigkeit für die eingehaltenen Bedingungen und den verwendeten Apparat. In Tabelle 20 und Figur 12 finden sich die an den extrahierten Pektinen ausgeführten Messungen der Gelfestigkeiten zusammengestellt.

Tabelle 20

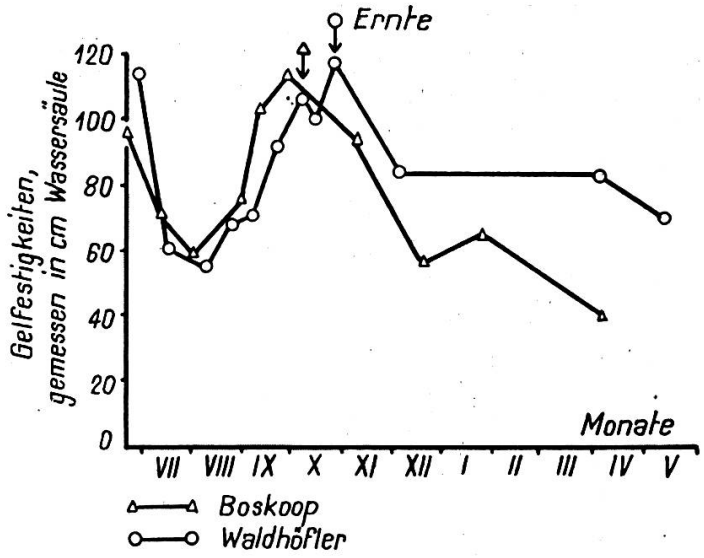
Gelierfähigkeit des extrahierten Pektins

(Geleebereitung nach *Olsen* und Mitarb., 1939; Bestimmung der Gelfestigkeit mit *Tarr-Baker*-Apparat, nach *Baker*, 1926; pro Versuchsglas 0,4 g Reinpektin)

Probe	Gelfestigkeit in cm Wassersäule
Boskoop	
1	96
2	71
3	59
5	75
6	105
7	113
9	94
10	56
11	65
12	40
Waldhöfler	
1	104
2	62
3	56
4	69
5	72
6	96
7	107
8	101
9	116
11	84
13	84
14	70

Abgesehen von der ersten Probe, sind die Frühstadien nur schlechte Gelbildner. Die besten Gele ergaben die Pektine aus baumreifen oder kurz vor der Baumreife stehenden Äpfeln. Beim Lagern ist eine deutliche Abnahme der Gelfestigkeit bei beiden Sorten feststellbar.

Vergleicht man den Verlauf der Viskositäten in Figur 11 mit dem Verlauf der Gelfestigkeit in Figur 12, so ist festzustellen, daß ein symbater Verlauf zwischen Viskosität und Gelfestigkeit nur für die Pektine annähernd reifer, reifer und überreifer Äpfel zutrifft. Bei den ballastreichen Pektinen der Frühstadien liegen die Verhältnisse unübersichtlicher. Durch die Hemizellulosen und die Stärke werden wahrscheinlich die Viskositäten erhöht. Diese Substanzen scheinen auch die Gelierfähigkeit eher zu verschlechtern.



Figur 12
Gelierfähigkeit des extrahierten Pektins

d) Charakterisierung des wasserlöslichen Pektins

An den Proben 3, 8, 12 der Sorte Waldhöfler wurde noch das frei vorliegende, gelöste Pektin in einem Kaltwasserauszug bestimmt. Es interessierte, festzustellen, in welchem Verhältnis das freie Pektin zu den mit Calgon extrahierten Präparaten und zum Gesamtpektin des Apfels steht. Wegen Mangels an Material waren eingehendere Untersuchungen nicht mehr möglich. Die titrimetrischen und viskosimetrischen Bestimmungen an den drei Pektinen sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21
Charakterisierung des wasserlöslichen Pektins
(Waldhöfler)

	unreif (Probe 3)	reif (Probe 8)	überreif (Probe 12)
Veresterungsgrad in Prozent	83,6	82,5	81,4
Äquivalentgewicht	1140	1125	1005
Reinheitsgrad in Prozent	32,0	56,0	67,6
Zähigkeit Z (gemessen an 0,1prozentigen Na-Pektat-Lösungen) . . .	0,932	0,630	0,400

Die Veresterungsgrade der drei wasserlöslichen Pektine sind etwas höher als bei den entsprechenden mit Calgon extrahierten Pektinen. Die Viskositäten nehmen wie bei den mit Natriumhexametaphosphat extrahierten Pektinen im Laufe der Entwicklung und beim Lagern deutlich ab. Die viskosimetrisch festgestellte Kettenlänge ist bei wasserlöslichem und calgonextrahiertem Pektin annähernd gleich.

Die Angaben der Literatur über das freie, wasserlösliche Pektin sind teils widersprechend. Nach Säverborn (1940, 1945) besitzt dieses Pektin, aus frischen Äpfeln extrahiert, gegenüber dem mit Salzsäure

extrahierten Pektin eine bedeutend höhere Viskosität. Auch die Bestimmung mit der Ultrazentrifuge zeigte ein viel höheres Molekulargewicht. Bock (1943) betrachtet das wasserlösliche Pektin aus Trestern als weitgehend degradierte Fraktion, ohne wirtschaftlichen Wert. Mottern und Hills (1946) fanden bei Apfeltrestern, daß 14 % des gesamten extrahierbaren Pektins mit Wasser von 50° C löslich sind. Nach ihren Untersuchungen handelt es sich dabei um ein wertvolles gelierfähiges Präparat.

F. Besprechung der Ergebnisse

Im folgenden sollen einige wesentliche Ergebnisse der Analysen zusammengestellt werden. Zunächst interessiert eine Bilanz aller untersuchten Fraktionen. Als Bezugsgrößen der Tabellen 22, 23 und 24 dienen die einzelne Frucht, die Trockensubstanz des Apfels und die Trockensubstanz der Trester. Außerdem sollen kurz die Untersuchungen an den Pektinstoffen, die am eingehendsten studiert wurden, diskutiert werden. Schließlich soll noch erörtert werden, ob aus den dargestellten Analysendaten ein eindeutiges chemisches Kriterium für den Reifezustand des Apfels angegeben werden kann.

Die einzelnen analysierten Bestandteile seien nochmals kurz betrachtet vom Gesichtspunkt der Substanzeinlagerung in die Frucht (Tabelle 22).

Tabelle 22

Zusammenstellung der Analysendaten, berechnet pro Apfel

Probe	Gewicht des Apfels g	Wasser g	Rohfett g	Titrierbare Säure g	Zucker g	Stärke g	Zellulose g	Gesamtpektin g	Rohprotein g	Mineralstoffe g
					Boskoop					
1	31,10	27,12	0,007	0,474	1,118	0,442	0,350	0,250	0,169	0,095
2	60,50	51,78	0,012	0,744	3,570	1,082	0,605	0,517	0,281	0,172
5	139,00	116,90	0,026	1,350	10,370	1,448	1,125	1,042	0,463	0,337
7	158,00	132,72	0,037	1,357	15,130	0,917	1,323	1,173	0,412	0,420
9	147,70	123,64	0,029	0,992	13,740	0	1,226	1,135	0,462	0,476
12	123,50	102,25	0,023	0,720	10,370	0	1,306	1,017	0,381	0,476
					Waldhöfler					
1	15,95	13,81	0,010	0,352	0,380	0,101	0,199	0,132	0,094	0,057
4	45,50	38,75	0,030	0,618	2,226	1,162	0,550	0,432	0,194	0,144
6	52,60	44,37	0,035	0,657	2,882	0,752	0,578	0,612	0,137	0,162
8	60,70	50,53	0,046	0,706	4,260	0,377	0,627	0,579	0,150	0,178
9	60,60	50,40	0,053	0,705	4,190	0,236	0,615	0,588	0,169	0,185
11	55,10	46,39	0,046	0,419	4,080	0	0,607	0,538	0,169	0,185
13	46,90	39,52	0,051	0,279	2,992	0	0,616	0,585	0,150	0,185

Die titrierbare Säure wurde als Apfelsäure berechnet. *Das Rohprotein* ist nach der üblichen Weise durch Multiplikation des Gesamtstickstoffs mit dem Faktor 6,25 ermittelt. *Das Gesamtpektin* wurde aus der Uronsäure (durch Dekarboxylierung) und dem Estermethoxyl berechnet. Auf die Angabe des *Ligningehaltes* aus den Äthermethoxylen wurde verzichtet. Nach Junker (1941) beträgt der mittlere Methoxylgehalt des Lignins 15 %. Dies würde bei unsern Bestimmungen 0,5 bis 1,5 % Lignin in der Trockensubstanz entsprechen. Diese Werte sind jedoch bedeutend geringer als der unhydrolysierbare Rückstand von Apfeltrestern, wie er von Pallmann, Weber und Deuel (1944) ermittelt wurde.

Die Tabelle 22 zeigt, daß vom ersten untersuchten Stadium an bis zur Reife das Gewicht bei der Sorte Boskoop von 31,1 g auf 158 g (Probe 7), bei der Sorte Waldhöfler von 15,95 g auf 60,60 g (Probe 9) zunimmt. Dies entspricht einer Zunahme bei Boskoop auf das 5,1fache, bei Waldhöfler um das 3,8fache.

Vergleicht man die Gewichtszunahmen der einzelnen Fraktionen mit diesen Werten, so zeigt sich folgendes:

Verhältnis (verglichene Proben)	Boskoop Probe 1: Probe 7	Waldhöfler Probe 1: Probe 9
Gewichtszunahme der Frucht . . .	5,1	3,8
Wasser	4,9	3,6
Rohfett	5,3	5,3
Titrierbare Säure	2,9	2,0
Zucker	13,5	11,0
Stärke	2,1	2,3
Zellulose	3,8	3,1
Gesamtpektin	4,7	4,5
Rohprotein	2,4	1,8
Asche	4,0	3,4

Stärker eingelagert werden bei Boskoop nur Zucker und Fett, bei Waldhöfler Zucker, Fett und Pektin. Alle andern Substanzen nehmen ebenfalls zu, doch ist diese Zunahme kleiner als die Gewichtszunahme der Frucht.

Vergleicht man die Zusammensetzung der *Apfeltrockensubstanz*, so ergibt sich folgendes (Tabelle 23):

Der Hauptbestandteil des Apfels ist mit 83 bis 86 % des Frischgewichtes das Wasser. Die Anteile der Trockensubstanz während der untersuchten Entwicklungsstadien und beim Lagern zeigen folgende Veränderungen: Das Rohfett erreicht bei beiden Sorten zur Zeit der Reife einen Höchstwert. Der Säureverlust ist deutlich erkennbar. Am Ende der Lagerhaltung hat sich die titrierbare Säure bei Boskoop auf zirka $^1/_4$, bei Waldhöfler auf zirka $^1/_6$ vermindert. — Die Kohlehydrate

Tabelle 23

Zusammenstellung der Analysendaten, berechnet auf die Apfeltrockensubstanz

Probe	Rohfett %	Titrierbare Säure %	Zucker %	Stärke %	Zellulose %	Gesamtpektin %	Rohprotein %	Mineralstoffe %	Total bestimmt %
				Boskoop					
1	0,16	11,87	28,10	9,53	7,65	6,25	3,85	2,43	69,84
2	0,13	8,50	40,91	12,43	6,95	5,93	3,25	1,98	80,08
5	0,12	6,11	47,52	6,45	5,1	4,74	2,08	1,52	73,64
7	0,15	5,38	59,90	3,63	5,25	4,65	1,64	1,55	82,15
9	0,11	3,85	57,01	0	4,94	4,72	1,77	1,62	74,02
12	0,09	2,58	48,83	0	4,77	4,76	1,38	1,53	63,94
				Waldhöfler					
1	0,48	16,00	17,80	4,70	9,32	6,20	4,48	2,68	61,66
4	0,44	9,18	33,14	17,30	8,18	6,45	2,91	2,15	79,75
6	0,43	8,06	35,60	9,23	7,10	7,50	2,06	1,99	71,97
8	0,45	6,96	41,80	3,71	6,17	5,72	1,50	1,75	68,06
9	0,52	6,91	41,11	2,32	6,08	5,77	1,64	1,81	66,16
11	0,47	4,42	46,82	0	6,13	6,15	1,77	1,92	67,68
13	0,58	2,73	38,00	0	6,08	6,75	1,45	1,82	57,41

stellen den Hauptanteil der Trockensubstanz. Der Unterschied zwischen den beiden Sorten kommt besonders deutlich zur Geltung. — Bei Waldhöfler ist der maximale Stärkegehalt höher als bei Boskoop. — Die Zellulose nimmt mit zunehmender Reife ab. Während der Lagerung verändert sie sich nicht mehr; es tritt keine Hydrolyse ein. Waldhöfler-Äpfel sind merklich zellulosereicher als die Boskoop-Äpfel. — Der Anteil des Gesamtpektins an der Trockensubstanz nimmt bei beiden Sorten gegen Ende der Entwicklung am Baum ab. Beim Lagern ist anfänglich keine große Veränderung festzustellen, erst gegen Ende der Lagerperiode steigt der Gehalt wieder um weniges an. — Der Rohproteingehalt zeigt eine Abnahme während der ganzen Untersuchungsperiode. — Die Asche nimmt ab bis zur Reife und bleibt dann ziemlich konstant.

Als dritte Bezugsgröße dienten noch die im Vakuum *getrockneten Trester* (Tabelle 24).

Die für diese Untersuchung gewonnenen Trester sind allerdings von den handelsüblichen ziemlich verschieden. Durch erschöpfende Behandlung mit heißem Alkohol von 50 bis 60 % gingen die Zucker und Säuren meist vollständig in Lösung. Die Stärke blieb dagegen ganz zurück. Wahrscheinlich konnten auch ein Teil der Lipoide in den alkoholischen Auszug in Lösung gehen. Handelstrester weisen meistens noch Zucker und Säure auf. Die Werte von solchen Tresteranalysen können daher nicht ohne weiteres mit den hier angegebenen Werten verglichen werden.

Tabelle 24

Zusammenstellung der Analysendaten, berechnet auf die Trestertrockensubstanz

Probe	Rohfett pro 100 g Trockentrester g	Stärke pro 100 g Trockentrester g	Zellulose pro 100 g Trockentrester g	Gesamtpektin pro 100 g Trockentrester g	Mineralstoffe pro 100 g Trockentrester g	Total bestimmt g
			Boskoop			
1	0,34	23,6	16,5	13,5	0,81	54,21
2	0,29	27,6	15,3	13,1	0,80	57,09
5	0,35	19,5	15,0	14,0	0,41	49,26
7	0,58	14,3	20,7	18,3	0,42	54,30
9	0,52	0	21,7	20,2	0,48	42,90
12	0,46	0	25,6	21,8	0,54	48,40
			Waldhöfler			
1	0,93	9,3	18,1	12,0	0,60	40,93
4	0,81	31,5	15,1	11,7	0,65	59,76
6	0,95	20,5	16,0	16,7	0,65	54,80
8	1,36	11,0	19,6	17,0	0,86	49,82
9	1,81	8,1	21,0	20,2	0,86	51,97
11	1,76	0	22,9	20,6	1,13	46,39
13	1,76	0	21,4	18,4	1,01	42,57

Die Trester weisen kleinere Mengen an petrolätherlöslichen Substanzen auf als die Handelstrester (Pallmann, Weber und Deuel, 1944). Die Zunahme an Lipoiden dauert bis zur Ernte. Beim Lagern tritt nur ein geringer Verlust ein. — Die Stärke durchläuft mit 27,6 % bei Boskoop, mit 31,5 % bei Waldhöfler früh ein Maximum und verschwindet bis zur ersten Lagerprobe vollständig. — Der Zellulosegehalt der Trester fällt in der Periode der stärksten Volumenvergrößerung und steigt nachher an bis zur Ernte. Während der Lagerperiode wird die Zellulose angereichert. Pallmann, Weber und Deuel (1944) geben zum Beispiel 16,5 bis 19,37 % Zellulose an (bestimmt nach Tettamanzi) für normale Trester und 26,52 % für entpektinisierte Trester. Crasemann (1926) bestimmte 22,8 % der Trester als Rohfaser. — Das Gesamtpektin erfährt anfänglich ebenfalls eine kleine Abnahme wie die Zellulose und steigt dann bis zur Reife. Bei beiden Sorten ist auch hier eine geringe Anreicherung beim Lagern bis gegen Ende der Untersuchungsperiode feststellbar; die letzte Probe von Waldhöfler weist wieder eine kleine Abnahme auf.

Die Ergebnisse der am Trestermaterial eingehend untersuchten *Pektinstoffe* sollen kurz zusammengefaßt werden. Der extrahierbare Anteil des Pektins (Extraktion mit Natriumhexametaphosphat) am Gesamtpektin wird größer mit zunehmender Entwicklung. Beim Lagern

sind die Ausbeuten am höchsten bei der Sorte Boskoop, bei Waldhöfler dagegen fallen sie eher wieder ab. — Der Reinheitsgrad der extrahierten Pektinpräparate steigt mit Fortschreiten der Reife. Er wird maximal nach Verschwinden der Stärke in der Frucht beim Lagern. — Die Viskositäten der extrahierten Pektine zeigen, abgesehen von Unregelmäßigkeiten bei den Präparaten aus jungen Früchten, eine kontinuierliche Abnahme bis zum Ende der Untersuchungsperiode. — Die Gelierfähigkeit der extrahierten Pektine durchläuft in den Frühstadien ein Minimum, ein Maximum bei den Präparaten aus reifen Früchten und fällt bei gelagerten Äpfeln rasch wieder ab.

Die Veresterungsgrade für einige Pektine sind noch in Tabelle 25 zusammengefaßt. Die 12. Probe von Waldhöfler wurde nicht mit Calgon extrahiert. Der in der Tabelle angegebene Wert (Veresterungsgrad von 69,5 %) wurde durch Interpolation aus den Veresterungsgraden der Präparate 11 und 13 berechnet.

Es zeigt sich, daß das Gesamtpektin des Apfels in geringerem Umfang (45 bis 60 %) mit Methanol verestert ist, als das mit Calgon extrahierte Pektin (70 bis 80 %). Das Restpektin nach der Calgonextraktion dürfte nur noch ganz geringe Veresterungsgrade aufweisen. Wahrscheinlich ist es wegen dieses tiefen Veresterungsgrades bei saurer Reaktion so schwer extrahierbar. Es ist bekannt, daß Pektinsäure und Pektin mit einem Veresterungsgrad von 30 % und weniger schwer wasserlöslich sind. Vielleicht sind auch diese im Trester zurückbleibenden Pektinstoffe fester im Gewebe verankert als die extrahierbaren.

Tabelle 25

Veresterungsgrad einiger Pektine

	Gesamtpektin des Apfels	Extrahierbares Pektin (mit Calgon)	Wasserlösliches Pektin
Boskoop			
Unreif (Probe 2)	46,3	77,5	—
Reif (Probe 9)	61,3	80,4	—
Überreif (Probe 12) . . .	41,7	75,5	—
Waldhöfler			
Unreif (Probe 3)	45,8	78,6	83,6
Reif (Probe 8)	59,3	78,4	82,5
Überreif (Probe 13) . . .	45,5	69,5	81,4

Bei den Waldhöflern wurden auch noch die wasserlöslichen Pektine untersucht. Für ihre Isolierung ist keine Hydrolyse notwendig. Sie dürften weniger aus der Mittellamelle und der primären Zellwand stammen, sondern vor allem den bereits im Zellsaft des Apfels gelösten Pektinen

entsprechen. Diese wasserlöslichen Pektine weisen einen noch höheren Veresterungsgrad auf als die extrahierten Pektine. Die Angaben der Tabelle 25 zeigen deutlich, daß die Pektinstoffe des Apfels ein recht heterogenes Gemisch darstellen. Es fällt außerdem auf, daß die Pektine der überreifen Früchte stets deutlich geringere Veresterungsgrade besitzen als die der reifen Früchte. Dies dürfte wohl auf *enzymatische Verseifung* — Pektase ist in Äpfeln wiederholt nachgewiesen worden — zurückzuführen sein.

Von physiologischem Interesse sind die Ergebnisse der Tabelle 16. Es zeigt sich, daß während der Entwicklung der Gehalt an *Ester-* und an *Äthermethoxyl* pro Apfel zunimmt. Eine Bildung von *Lignin aus Pektin* kann aus diesen Zahlen nicht abgelesen werden. Für die Schlußfolgerungen von Griffioen (1938), der eine solche Transformation annimmt, ist die von ihm gewählte Bezugsgröße (Trockensubstanz) ungeeignet. Auf die methodische Schwierigkeit zum Nachweis einer eventuellen Umwandlung von Pektin in Lignin wurde von Buston (1935) und Norman (1937) aufmerksam gemacht. Wie weit die Äthermethoxyle des Apfels dem Ligningehalt parallel laufen, kann nicht beurteilt werden. In der Literatur wird das Lignin meist als « unhydrolysierbarer Rückstand » angegeben. Der Apfel, der während der Entwicklung kaum verholzt, ist für die Abklärung dieses Problems ein ungünstiges Untersuchungsobjekt. Es sollte jedoch auf die Beziehung zwischen Pektin und Lignin aufmerksam gemacht werden, da bei den vorliegenden Bestimmungen eine Berechnung der Ester- und Äthermethoxyle pro Apfel vorgenommen werden konnte.

Auch aus den vorliegenden Untersuchungen zeigt sich, daß durch chemische Analyse der *Reifezustand* des Apfels nicht eindeutig charakterisiert werden kann. Selbst bei den baumreifen Äpfeln war die Stärke noch nicht vollständig verschwunden. Der *Stärketest* kann also nicht angewendet werden. — Während der Entwicklung am Baum nehmen Rohfett, Säure, Zucker, Zellulose und Gesamtpektin pro Apfel bis gegen die Baumreife hin zu. Diese Gehaltsangaben sind daher als Reifekriterien ungeeignet. — Die Stickstoffverbindungen, berechnet auf die Apfeltrockensubstanz, zeigen bis zur Reife eine deutliche Abnahme. — Die extrahierten Pektine sind in ihrer Qualität, je nach Entwicklungsstadium, sehr verschieden. So zeigen der Reinheitsgrad und auch die Gelierfähigkeit ein Maximum bei der Reife. — Die Viskosität nimmt schon vor der Reife deutlich ab. — Mit Verallgemeinerungen sollte man äußerst vorsichtig sein, da sich sicher bei andern Sorten, in andern Jahren und unter andern Wachstumsbedingungen die chemische Zusammensetzung des Apfels während der Entwicklung am Baum in anderer Weise verändert.

Die vorliegende Arbeit wurde am Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt. Sie entstand auf

Anregung und unter der Leitung des Institutsvorstandes, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für sein dauerndes Interesse und seine stete Hilfsbereitschaft recht herzlich danken.

Herrn P.-D. Dr. H. Deuel, vom selben Institut, bin ich für seine Einführung in das Gebiet der Hochpolymeren und seine freundschaftliche Hilfe ebenfalls zu stetem Dank verpflichtet.

G. Zusammenfassung

1. Zuerst wird kurz die vorhandene Literatur über die Veränderungen im Chemismus des Apfels bei Entwicklung und Lagerung besprochen. Über die Pektinstoffe, denen in dieser Arbeit besonderes Interesse galt, werden einige Analysendaten der Literatur zusammengestellt.
2. Als Untersuchungsmaterial werden Äpfel der Sorte Schöner von Boskoop und Waldhöfler der Vegetationsperiode 1946 verwendet. Vom Baum werden in zwei- bis dreiwöchigen Abständen Proben genommen. Die chemischen Veränderungen werden auch noch an einigen Proben während der Lagerung verfolgt.
3. Bei jeder Probenahme wird das mittlere Gewicht und der mittlere maximale Durchmesser der Äpfel ermittelt (Tabelle 4). Fast bis zur Ernte im Oktober nimmt das Gewicht des Apfels zu. Es beträgt bei der Ernte für Boskoop 158 g und für Waldhöfler 61 g; während der Lagerung ist eine langsame, kontinuierliche Gewichtsabnahme feststellbar.
4. Die Trockensubstanz pro Apfel nimmt während der ganzen Entwicklung am Baum zu (Tabelle 5). Beim Lagern ist jedoch Trokkensubstanzverlust zu beobachten. Der Trockensubstanzgehalt in Prozent des Frischgewichtes steigt während der ganzen Entwicklung am Baum von zirka 13% auf 17% an. Beim Lagern ist ein Verlust an Trockensubstanz und an Wasser festzustellen. Der Wasserverlust ist zwei- bis siebenmal größer als der Trockensubstanzverlust (Tabelle 6).
5. Die Mineralstoffe zeigen im Apfel eine Zunahme bis zur Ernte und verändern sich nicht mehr beim Lagern. Bezogen auf das Frischgewicht, tritt zuerst eine Abnahme bis kurz vor der Reife ein, dann eine Zunahme. Der reife Boskoop enthält 0,27% Mineralstoffe, der reife Waldhöfler 0,31%, bezogen auf Frischsubstanz (Tabelle 7, Figur 2). Die Phosphorsäure macht 8 bis 11% der Gesamtmineralstoffe aus.
6. Die titrierbaren Säuren nehmen pro Apfel bis kurz vor der Ernte im Oktober zu. Erst beim Lagern ist eine Abnahme der Säuren zu beobachten. Bei der Berechnung auf das Frischgewicht ist von An-

fang an eine Verminderung des Gehaltes an titrierbaren Säuren festzustellen (Tabelle 9, Figur 3). Die Zitronensäure macht nur einen geringen Teil der Säuren aus.

7. Der Gesamtzucker nimmt sowohl in Prozent des Frischgewichtes als auch in Gramm pro Frucht bis zur Ernte zu. Während der Entwicklung steigt der Gehalt an Saccharose gegenüber den direktreduzierenden Zuckern relativ stärker an (Tabelle 10, Figuren 4 und 5).
8. Der Gesamtstickstoff nimmt in Prozent des Frischgewichtes bis zur Ernte ab. Bereits vor dem Erreichen der Reife ist eine Abnahme des Stickstoffgehaltes pro Apfel zu beobachten (Tabelle 11, Figur 6).
9. Der Gehalt an petrolätherlöslichen Substanzen ist in beiden Sorten gering. Vor der Reife ist eine deutliche Zunahme zu beobachten (Tabelle 12, Figur 7).
10. Die Stärkesynthese setzt schon vor dem Junifall ein. Mitte August beginnt nach Durchlaufen eines Maximums (29% Stärke bei Boskoop, 32% bei Waldhöfler im Gesamttrockentrester) ein rascher Stärkeabbau, der aber bei der Ernte noch nicht ganz beendet ist (Tabelle 13, Figur 8).
11. Die Zellulosebildung hält bis zur Ernte an. Im Frischgewicht variiert der Zellulosegehalt zwischen 0,7 bis 1,3%. Bei Waldhöfler sind durchwegs höhere Werte als bei Boskoop zu beobachten. Während der Lagerung bleibt der Gehalt an Zellulose mehr oder weniger konstant (Tabelle 14, Figur 9).
12. Die Gesamtpektinsäure des Apfels wird aus Bestimmungen der Uronsäure (Dekarboxylierung mit 19prozentiger Salzsäure) berechnet. Die Einlagerung hält auch hier bis zur Reife an. Der Gehalt an Pektinsäure in der Frischsubstanz variiert zwischen 0,7 und 1,1% (Tabelle 15, Figur 10).
13. Etwa 70 bis 80% der gesamten Methoxylgruppen des Apfeltrockentresters entfallen auf Estermethoxyl, das wohl zum größten Teil den Pektinstoffen angehört. Die Gesamtpektinsäure des Apfels ist zu 45 bis 60% mit Methanol verestert (Tabelle 16). Während der Entwicklung nimmt sowohl Ester- als auch Äthermethoxyl pro Apfel zu. Es kann daher aus den vorliegenden Untersuchungen nicht auf eine Bildung des Lignins aus Pektin geschlossen werden.
14. Das mit Natriumhexametaphosphat aus den Trestern extrahierte Pektin macht 45 bis 90% des Gesamtpektins aus. Mit fortschreitender Reife ist eine deutliche Zunahme des extrahierbaren Anteils festzustellen (Tabelle 17).
15. Der Veresterungsgrad des extrahierten Pektins beträgt im Mittel 75%. Er variiert während der Entwicklung nur wenig (Tabelle 18). Das wasserlösliche Pektin weist einen noch etwas höheren Ver-

esterungsgrad auf (Tabelle 25). Nach der Natriumhexametaphosphat-Extraktion verbleibt im Trester ein Pektin, das nur noch einen sehr geringen Veresterungsgrad besitzt (Pektat der Mittellamelle). Bereits die Bestimmungen des Veresterungsgrades der Pektinfraktionen zeigen, daß die Pektinstoffe des Apfels ein recht heterogenes Gemisch darstellen.

16. Die Qualität der extrahierten Pektinpräparate variiert stark während der Entwicklung. Bei den Frühstadien ist der Gehalt an Ballaststoffen, die wohl vor allem aus Stärke, Araban und Galaktan bestehen, besonders hoch (Tabelle 18). — Die Bestimmung der Viskosität zeigt, daß die extrahierten Pektine schon von Anfang September an verminderte Molekulargewichte aufweisen. Auch noch beim Lagern ist ein Pektinabbau zu beobachten (Tabelle 19, Figur 11). — Die Gelierfähigkeit der Pektine weist ähnliche Verhältnisse auf. Hier werden jedoch recht deutliche Maxima etwa zur Erntezeit im Oktober festgestellt (Tabelle 20, Figur 12). Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden also gerade aus den Trestern reifer Äpfel Pektine extrahiert, die vom technischen Standpunkt aus als hochwertig zu bezeichnen sind.
17. Die wichtigsten analytischen Ergebnisse werden bei der Besprechung der Resultate tabellarisch zusammengefaßt. Die Berechnungen erfolgen pro Apfel, auf Apfeltrockensubstanz und auf Trestertrockensubstanz (Tabellen 22, 23, 24).
18. Aus den chemischen Veränderungen, die während der Entwicklung des Apfels am Baum eintreten, läßt sich der Zustand der Reife nicht eindeutig charakterisieren, bzw. der Zeitpunkt der Reife nicht genau feststellen.

H. Literaturverzeichnis

Allihn, F., J. für prakt. Chem. 1880, **22**, 46.
Archbold, H. K., Ann. Bot. 1925, **39**, 97.
— Ann. Bot. 1932, **46**, 407.
— and Barter, A. M., Ann. Bot. 1934, **48**, 957.
Askew, H. O., J. Pomol. and Hortic. Sci. 1935, **13**, 232.
Baker, G. L., Ind. Eng. Chem. 1926, **18**, 89.
— Fruit Prod. J. 1947, **26**, 197.
— and Murray, W. G., Delaware Agr. Exp. Sta. 1946, Misc. Paper N° 8.
— and Woodmansee, C. W., Fruit Prod. J. 1944, **23**, 164.
Baragiola, W. J., Landw. Jahrb. d. Schweiz 1916, **30**, 441.
Beythien, A., Handb. d. Lebensmittelchemie 1938, **V**, 528.
Bigelow, W. D., Gore, H. C., and Howard, B. J., U. S. Dept. Agr. Chem. Bull. 1905, **94**, 100.

Blumenthal, S., Food Manufacture, New York, 1942.
Bock, H., Theorie und Praxis der Pektinproduktion. Karlsruhe, 1943. (Board of Trade, German Division [Documents Unit] Landsdowne House, Berkeley Square W-1, 194, London.)
Browne, C. A., Jr., Penn. Dept. Agr. 1899, Bull. 58.
— J. Am. Chem. Soc. 1901, **23,** 869.
Buston, H. W., Biochem. J. 1935, **29,** 196.
Carré, M. H., Biochem. J. 1925, **19,** 257.
— and Haynes, D., Biochem. J. 1922, **16,** 60.
— and Horne, S. A., Ann. Bot. 1927, **41,** 193.
Cheftel, H., Utilisation industrielle des fruits, etc., Paris, 1943.
Chibnall, A. C, Piper, S. H., Pollard, A., Smith, J. B., and Williams, E. F., Biochem. J. 1931, **25,** 2095. (C. 1932, II, 3425.)
Crasemann, E., Landw. Jahrb. d. Schweiz 1926, **40,** 914.
Deuel, H., Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1943, **34,** 41.
— und Weber, F., Helv. Chim. Acta 1945, **28,** 1089.
Dragendorf, E., Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen usw., Göttingen, 1882.
Dustman, R. B., Meade, R. C., and Fish, V. B., Plant Physiol. 1948, **23,** 142.
Ehrlich, F., Jahresber. Ver. Zellstoff und Papierchem. 1929, **10,** 21.
Einecke, A., Landw. Versuchsstationen 1897, **48,** 131.
Emmet, A. M., Ann. Bot. 1929, **43,** 269.
Evans, D. I., Ann. Bot. 1928, **42,** 1.
Franzen, H., und Helwert, F., Zeitschr. Physiol. Chem. 1922, **122,** 46; 1923, **127,** 14.
Frémy, F., Ann. Chim. Phys. 1848, **24,** 5.
Fuchs, W., Die Chemie des Lignins. Verlag Springer, Berlin, 1926.
Gäumann, E., Pflanzliche Infektionslehre. Verlag Birkhäuser, Basel, 1946.
Gehrhardt, F., Forschungsdienst 1940, **10,** 292.
Gilmore, B. A., and Munter, C. J., Canad. Pat. (1937), 376, 632.
Godet, Ch., und Charrière, R., Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1946, **37,** 317.
Griffin, J. H., and Kertesz, Z., Bot. Gaz. 1946, **108,** 279.
Griffioen, K., Rec. trav. bot. néerl. 1938, **35,** 322.
Hadorn, A., Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1945, **36,** 325.
Halden, W., aus Honcamp, F., Handb. d. Pflanzenernährung. Berlin, 1931.
Hall, R. E., U. S. Pat. (1934), 1, 956, 515. Reissue (1935), 19, 719.
Haller, M. H., J. Agr. Res. 1929, **39,** 739.
— U. S. Dept. 1941, Cir. 627.
Hanes, C. S., and Morris, T. N., Dept. Sci. Ind. Res. (Food Invest. Board), 1939, **1938,** 129.
Hansen, E., Proc. Am. Soc. Hortic. Sci. 1938, **36,** 427.
— Science 1937, **86,** 272.
— Plant Physiol. 1939, **14,** 145.
Harley, C. P., Proc. Am. Soc. Hortic. Sci. 1942, **40,** 165.
Harlow, W. M., New York State College, Forest Syracuse Techn. Publ. 1927, **21,** 3.
Haynes, D., Ann. Bot. 1925, **39,** 77.
Henglein, F. A., J. für makromol. Chem. 1943, **1,** 121.
Hesse, C. O., and Witz, C. W., Proc. Am. Soc. Hortic. Sci. 1939, **36,** 351.

Hirst, E. L., and Jones, J. K. N., Advances in Carbohydrate Chemistry, Vol. 2. Academic Press, New York, 1946.
Hopkins, E. F., and Gourley, J. H., Ohio Agr. Exp. Sta. 1933. Bull. 519.
Howlett, F. S., Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. 1926, Memoir 99.
Hughes, F., and Maunsell, A., Analyst 1934, **59,** 231.
Hüni, K., Diss. ETH, 1944.
Joseph, G. H., Econ. Bot. 1947, **1,** 415.
Junker, E., Kolloid-Z. 1941, **95,** 213.
Kemmer, E., und Walter, G., Vorratspflege und Lebensmittelforschung 1938, **1,** 700.
Keßler, H., Apfelsorten der Schweiz. Verbandsdruckerei AG., Bern, 1945.
Kidd, F., Proc. Royal Inst. Great Britain, 1934.
— and West, C., Plant Physiol. 1945, **20,** 467.
— West, C., and Emmet, A. M., s. Gäumann, E., S. 442.
Kokin, A. J., Biochem. Z. 1930, **221,** 17.
Krotkov, G., and Helson, V., Canad. J. Res. 1946, **24,** 126.
Lefèvre, K. V., und Tollens, B., Ber. d. deutschen chem. Ges. 1907, **40,** 4513.
Leonhard, R. H., and Dustman, R. B., Plant Physiol. 1943, **18,** 489.
Lepik, E., Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1929, **20,** 79.
Luckau, s. Beythien, A., S. 505.
Lüdtke, M., Ber. d. deutschen chem. Ges. 1928, **61,** 465.
Macara, T., Analyst 1931, **56,** 35.
Maclay, W. D., and Nielsen, J. P., U. S. Pat. (1945), 2, 375, 376.
Magnes, I. R., and Taylor, G. F., U. S. Dept. Agr. 1925, Cir. 350.
McCready, R. M., Swenson, H. A., and Maclay, W. D., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946, **18,** 290.
— Shepherd, A. D., and Maclay, W. D., Fruit Prod. J. 1947, **27,** 36.
Meade, R. C., Fish, V. B., and Dustman, R. B., Plant Physiol. 1948, **23,** 98.
Mehlitz, A., Der Süßmost. Braunschweig, 1935.
— Vorratspflege und Lebensmittelforschung 1940, **3,** 504.
Morris, T. N., Report of the Food Invest. Board 1934, p. 200, H. M. Sta. Off. 1935.
— Principles of Fruit Preservation. Chapman & Hall, London, 1946.
Mottern, H. H., and Hills, C. H., Ind. Eng. Chem. 1946, **38,** 1153.
Neukom, H., Mitt. Lebensmitt. Hyg. 1948, **34,** 21.
Niethammer, E., Biochem. Z. 1930, **220,** 348.
Norman, A. G., The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin etc. University Press, Oxford, 1937.
Olsen, A. G., Stuewer, R. F., Fehlberg, E. R., and Beach, N. M., Ind. Eng. Chem. 1939, **31,** 1015.
Owens, H. S., McCready, R. M., and Maclay, W. D., Ind. Eng. Chem. 1944, **36,** 936.
Paech, K., und Loeser, E., Die Gefrierkonservierung von Gemüse, Obst und Fruchtsäften. Berlin, 1941.
Pallmann, H., Weber, F., und Deuel, H., Schweiz. Landw. Monatshefte 1944, **22,** 306, 334.
— und Deuel, H., Chimia 1947, **1,** 27.
Parnas, J. K., und Wagner, R., Z. anal. Chem. 1938, **114,** 261.
Peynaud, E., Bull. int. d. vin 1938, **118,** 33.
Pfeiffer, O., Ann. Önologie 1875—76, **5,** 271.

Plagge, T. J., Maney, T. I., and Gerhard, F., Iowa Agr. Exp. Sta. Res. Bull. 1926, **21,** 42.
Ripa, R., Die Pektinstoffe. Braunschweig, 1937.
Romeo, G., Ann. Chim. Appl. 1933, **23,** 530.
Rooker, W. A., Fruit Prod. J. and Am. Vin. Ind. 1926, **5,** 22.
Sale, J. W., J. of Assoc. Off. Agr. Chem. 1938, **21,** 502.
Säverborn, S., Kolloid-Z. 1940, **90,** 41.
— A Contribution to the Knowledge of the Acid Polyuronides. Uppsala, 1945.
Smock, R. M., Cornell 1940, Ext. Bull. 440, revised 1943.
Sookne, A. M., and Harris, M., J. Research Nat. Bur. Stand. 1941, **26,** 65.
Speiser, R., J. Polymer Sci. 1947, **2,** 281.
Stoikoff, St., Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1948, **34,** 292.
Strepkov, S. M., Biochem. Z. 1937, **290,** 378.
Tetley, U., J. of Pomology 1930—31, **8,** 153.
— J. Pomol. and Hortic. Sci. 1931, **9,** 278.
Tettamanzi, A., Atti del X° Congresso Internazionale di Chimica, Roma, 1938, **III,** 15.
Tiller, L. W., New Zealand J. Sci. Technol. 1934, **16,** 88; 1936, **17,** 702.
Truelle, A., Comptes rendus 1893, **117,** 765.
Vieböck, F., und Schwappach, A., Ber. d. deutschen chem. Ges. 1930, **63,** 2818.
Von Fellenberg, Th., Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1913, **4,** 239.
— Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1916, **7,** 369.
— Mitt. Lebensmitt.Hyg. 1944, **35,** 79.
Waksman, S. A., Verhandlungen der 3. Kommission der intern. bodenkundl. Ges. 1939, Vol. A, 101.
Weber, F., Diss. ETH, 1944.
Widdowson, E. M., Ann. Bot. 1932, **46,** 597.
Wiegner, G., und Pallmann, H., Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum. 2. Auflage, Berlin, 1938.
Wirth, P., Diss. ETH, 1946.
Woycicki, S., Acta Soc. Bot. Polon. 1934, **II,** 315 (cit. Bot. Zentralbl. 1937, **29,** 63).
Zeisel, S., Monatshefte für Chemie 1885, **6,** 989; 1886, **7,** 406.