Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 19 (1928)

Heft: 1

Artikel: Ueber die Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine

Autor: Zäch, Clemens / Werder, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984270

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: 13.12.2025

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

den Typen (I, II, III und IV) stellten Verschnitte dar mit 12,5, 25, 50 und 75% ebenfalls vorbehandeltem Trockenbeerwein, Typ V ist der Trockenbeerwein selbst.

Nach den bisherigen Erfahrungen zeigen Naturweine nur ganz ausnahmsweise eine Luminescenz, die stärker ist als der Typ II. Die Erkennung von Verschnitten bis zu ca. 20% wird also nicht immer gelingen.

Die Versuche werden fortgesetzt, und wir behalten uns weitere Mitteilungen darüber vor. Wir prüfen gleichzeitig auch noch den Wert verschiedener anderer Reaktionen zur Unterscheidung von Naturwein und Trockenbeerwein, wie die Caramelreaktion und die Reaktion Gautier.

Ueber die Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine.

Von Dr. CLEMENS ZÄCH.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern. Vorstand: Dr. J. Werder.)

Angesichts der zahlreichen, im Verkehr erscheinenden, als vitaminhaltig angepriesenen Produkte, würde es für den Nahrungsmittelchemiker eine grosse Erleichterung bedeuten, wenn eine zuverlässige, chemische Nachweismethode für Vitamine bestünde, die schneller und einfacher auszuführen wäre als das biologische Verfahren. Die bis jetzt bekannten Methoden¹) werden widersprechend beurteilt, weshalb eine Nachprüfung auf ihre Brauchbarkeit von Interesse erschien.

Nikolai Bezssonoff hat ein Reagens zum Nachweis des antiskorbutischen Faktors C angegeben. Es wird auf folgende Weise bereitet: ^{1a})

Zur 45° warmen Lösung von 74 g Natriumwolframat, 8 g Phosphormolybdänsäure und 10 cm³ Phosphorsäure (D = 1,75) in 250 cm³ Wasser gibt man tropfenweise 85 cm³ einer Schwefelsäure, hergestellt durch Verdünnen von 125 cm³ konzentrierte Schwefelsäure auf 250 cm³ bei 15°. Die nach 3 Stunden ausgefallenen Kristalle wäscht man mit 50 cm³ 15 Vol.%ig. Schwefelsäure, löst sie (ca. 60 g) in 100 cm³ Wasser von 45°, fällt sie mit 35 cm³ 50 Vol.%ig. Schwefelsäure wieder aus und wäscht sie mit 15 Vol.%ig. Schwefelsäure.Das Reagens ist rein, wenn einige Tropfen der konz. wässerigen Lösung mit 2—3 cm³ 1°/00 Pyrogallollösung eine braungelbe, mindestens 2 Stunden haltbare Färbung geben. Man kann es in gelber, gut verschlossener Flasche ca. 2 Monate

¹) Vergl. O. Stiner, diese Mitt., 17, 152 (1926); A. Verda, Pharm. Acta Helv., 2, 168, 175 (1927).

^{1a}) C., 1926, II, 278.

aufbewahren. Zur Herstellung des Reagens werden 15 g auf Filtrierpapier schnell getrocknet und in 100 cm³ 5 Vol. % ig. Schwefelsäure gelöst.

Nach Bezssonoff geben vitamin - C - haltige Produkte eine Blaufärbung, wobei die Intensität der Farbe proportional dem Vitamingehalt steigen soll. An einer Reihe von Nahrungsmitteln wurde nun die Brauchbarkeit der Bezssonoff'schen Methode nachgeprüft. Die Nahrungsmittel wurden ausgepresst und die Pressflüssigkeit verwendet. Wo dies nicht möglich war, z. B. bei Mahlprodukten, wurde das Produkt im Mörser mit Wasser verrieben. Durch Zentrifugieren wurde die Flüssigkeit von gröberen Bestandteilen getrennt.

Um Vergleichswerte zu erhalten, ging ich stets von der gleichen Menge Flüssigkeit aus (gleiche Volumina) und setzte gleiche Mengen Reagens zu; 20 cm³ Flüssigkeit wurden mit 60 cm³ destilliertem Wasser verdünnt, mit 2 cm³ Reagens versetzt, auf dem Wasserbade 10 Minuten erwärmt, filtriert und nach dem Erkalten die Färbung verglichen²).

Je nach der Intensität der Färbung schliesst man auf einen höheren resp. niedereren Gehalt an Vitamin C. Hoher Vitamingehalt wird mit ++++ bezeichnet und niederer Gehalt mit +. Ich erhielt auf diese Weise folgende Werte (zum Vergleich wurden die durch Tierversuche ermittelten Werte³) ebenfalls angeführt):

Nahrungsmittel		Färbung	Ungefährer Geh Nach Bezssonoff	alt an Vitamin C Physiolog. Versuch
Zitronen		intensiv violett	++++	++++
Aepfel			+	+
Birnen		schwach violett	+	Spur?
Kartoffeln		deutlich violett	++	++
Tomaten		intensiv violett	++++	++++
Weisser Kohl		intensiv violett	++++	++++
Stoppelrüben		intensiv violett	++++	
Rübkohl		intensiv violett	++++	
Rübkohlblätter		violett	+++	
Reis		deutlich violett	++	Spur
Reiskleie		deutlich violett	++	_
Vollkornmehl		deutlich violett	++	Spur
Vollkornbrot		deutlich violett	++	<u> </u>
Weissmehl (Weizen) .	٠.	keine	0	Spur ?
Weissbrot		schwach violett	+	Spur
Zwieback		deutlich violett	++	\ -
Hafermehl		schwach violett	+===	Spur
Obstwein		deutlich violett	++	
Weisser Wein (span.).		deutlich violett	++	-
Milch			0	schwankend
Rindfleisch (roh)		keine	0	+
Pferdefleisch (roh)		keine	0	+ ?

²) Ueber die Ausführungsbedingungen der Reaktion vergl. N. Bezssonoff, C. 1924, II, 1817.

^{. 3)} Nach Ragnar Berg, «Die Vitamine», 2. Aufl., 1927.

Während die erhaltenen Resultate bei den Gemüsearten und Früchten ziemliche Uebereinstimmung mit den durch Tierversuche bekannten Angaben zeigen, trifft dies bei Milch⁴), Fleisch und Mehlprodukten nicht mehr in allen Fällen zu.

Zur genauen Feststellung der Intensität der Färbung verglich ich die Lösungen im Kolorimeter⁵). Die Untersuchungen gaben jedoch oft widersprechende Resultate, da der Farbton der einzelnen Lösungen meist nicht genau der gleiche war und so ein exakter Vergleich verunmöglicht wurde. Ich verzichtete deshalb bei den weiteren Versuchen auf die kolorimetrische Messung.

Das Reagens von Bezssonoff, das bei der Untersuchung frischer Obst- und Gemüsesäfte mit den Tierversuchen ziemlich übereinstimmende Resultate lieferte, versagte bei der Untersuchung gekochter Nahrungsmittel. Im offenen Gefässe 1 Stunde zum Sieden erhitzter Zitronenresp. Weisskohlsaft zeigte, mit dem Reagens versetzt, dieselbe Violettfärbung wie in frischem Zustande. Das liesse sich noch erklären, da in sauerm Medium das Vitamin C ziemlich resistent sein soll. Es wurde deshalb der Weisskohlsaft vor dem Erhitzen deutlich alkalisch gemacht, 1 Stunde gekocht, neutralisiert, und nun mit dem Reagens untersucht; es trat dennoch Violettfärbung auf und zwar in fast unverminderter Intensität. Sterilisierte Rüben, die bei der Verfütterung an Meerschweinchen Skorbut erzeugten 6), zeigten mit dem Reagens deutliche Violettfärbung. Diese Versuche sprechen gegen die Brauchbarkkeit des Bezssonoff'schen Reagens zum Nachweis des Faktors C⁷).

Die Unzuverlässigkeit dieser Farbreaktion besonders bei der Anwendung auf erhitzte Nahrungsmittel geht schon aus folgendem hervor: nach Bezssonoff⁸) ist nicht das Vitamin C selbst Ursache der Farbreaktion, sondern ein polyphenolartiges Spaltprodukt, das bei der Zersetzung des Vitamins C auftritt. Es liegt auf der Hand, dass ein derartiges Phenol beim Erhitzen in anderer Weise verändert werden kann als der eigentliche Vitaminkörper⁹), so dass sich aus dem Vorhandensein des phenolartigen Zersetzungsproduktes — nachgewiesen durch die

⁴⁾ Nach verschiedenen Autoren (vergl. O. Stiner, loc. cit., S. 153) ist der stets negative Ausfall der Bezssonoff'schen Reaktion bei Milch weniger dem fehlenden Vitamin-C-gehalt als der physikalisch-chemischen Eigenart des Mediums zuzuschreiben.

⁵) Vergl. J. Koopmann, C., 1924, I, 930, 1429; Koopmann erhielt mit dem Bezssonoffschen Reagens günstige Resultate.

⁶⁾ Den biologischen Versuch führte Herr Dr. O. Stiner aus.

⁷⁾ Ueber ähnliche negative Erfolge wurde schon von verschiedenen Autoren berichtet; vergl. Kay und Zilva, C., 1924, I, 2441; Connell und Zilva, C., 1924, II, 1943; Weedgewood und Ford, C., 1924, II, 2675.

⁸⁾ N. Bezssonoff, C. r., 173, 466 (1921); C., 1924, II, 2675.

⁹⁾ Sofern man von einem Vitaminkörper als einer chemisch definierten Substanz sprechen kann; vergl. *Ragnar Berg*, «Die Vitamine», 2. Aufl., S. 424.

Bezssonoff'sche Farbreaktion — kein sicherer Schluss auf die An- oder Abwesenheit des eigentlichen antiskorbutischen Faktors ziehen lassen kann.

Farbreaktionen auf Vitamin A.

Die seit langem bekannten Farbenreaktionen auf Lebertran sollen nach neueren Ansichten auf der Gegenwart von Vitamin A beruhen. Es müssten danach auch andere vitamin-A-haltige Produkte diese Farbenreaktion zeigen, was manche Forscher bestätigen. Als besonders geeignet wird eine 30 % ige Antimontrichloridlösung in Chloroform angegegeben 10):

30 g mit wenig Chloroform gewaschenes Antimontrichlorid werden mit Chloroform zu 100 cm³ gelöst und 2 cm³ hiervon mit 0,2 cm³ einer 20% igen Lösung des zu untersuchenden Oels in Chloroform gemischt

Die vitamin-A-haltigen Produkte sollen mit diesem Reagens eine blaue bis grüne Färbung zeigen.

Ich prüfte eine Reihe von Produkten mit diesem Reagens. Die wasserhaltigen Produkte, wie Butter, Eigelb, Tomate wurden mit Aether-Chloroform extrahiert und dieser Extrakt verwendet.

Untersuchte Produkte		Färbung sofort	nach 2 Minuten
Kokosnussfett «Vitalone»		keine	keine
Erdnussöl		rötlich	rosa
Olivenöl		keine	gelblich
Baumwollsamenöl		gelblich	orangegelb
Lebertran		kornbl. blau	blassblau
Butter	-	bläulich	farblos
Eigelb (frisch)		bläulich	fast farblos
Eigelb (fest, konserv.) .		rötlich	rötlich
Eiweiss (frisch)		keine	keine
Tomaten (frisch)		grün	grün

Die Methode zeigt nicht die für eine Farbenreaktion doppelt nötige Schärfe und Präzision; die Färbungen sind oft undeutlich und verblassen meist sofort, was eine genaue kolorimetrische Messung ausschliesst. Von den vitamin-A-reichen Produkten wie Lebertran, Butter, Eigelb, Tomaten zeigte einzig der Lebertran die typische Blaufärbung, während Butter und Eigelb nur eine undeutliche, oft fast nicht sichtbare Färbung zeigten. Tomaten gaben eine Grünfärbung.

Das Antimontrichloridreagens kann nach diesen Erfahrungen nicht als zuverlässig angesehen werden.

Das Reagens von Bezssonoff soll nach neueren Angaben 11) ebenfalls als Reagens auf Vitamin A in Betracht kommen. Benzolische Lösun-

¹⁰⁾ Cocking und Price, C., 1926, II, 1558.

¹¹) N. Bezssonoff, C., 1925, I, 693.

gen von Lebertran, Butter, Eigelb sollen damit gelborange Färbungen ergeben. Ich kann dies nicht bestätigen. Einzig Lebertran gab die erwähnte Gelbfärbung 12).

In jüngster Zeit erschien eine Veröffentlichung von König und Schreiber 13) über die flüchtigen Stoffe der Nahrungsmittel. Die genannten Verfasser erhitzten verschiedene Nahrungsmittel im Stickstoffstrome 2 Stunden lang auf 100°. Die entweichenden Gase — CO₂, Aldehyde, in manchen Fällen auch Schwefelwasserstoff, Merkaptan, Phosphorwasserstoff — wurden in ammoniakalischer Silberoxydlösung aufgefangen und quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, dass vitaminreiche Nahrungsmittel, wie Tomaten, Lebertran etc. wesentliche Mengen Aldehyde abspalteten, während vitaminarme Produkte, z. B. Olivenöl, keine oder nur geringe Aldehydmengen lieferten. König und Schreiber vermuteten deshalb, dass zwischen Vitamingehalt und den abspaltbaren Aldehyden eine Beziehung bestehe. Falls sich diese Vermutung als richtig erweisen sollte, so wäre damit die Möglichkeit einer Bestimmung des Vitamingehaltes von Nahrungsmitteln durch die chemische Analyse gegeben.

An einigen Nahrungsmitteln wurde hier vorläufig die Aldehydbestimmung nach den Angaben von König und Schreiber durchgeführt. Die Bestimmung der durch die ammoniakalische Silberlösung zu organischen Säuren oxydierten Aldehyde erfolgte in der Weise, dass diese Säuren in die Bariumsalze übergeführt und das Barium nach den üblichen Methoden bestimmt wurde. Die Bariummenge galt dann als Mass für die vorhandene Säure- resp. Aldehydmenge.

Die Bestimmung der geringen Aldehydmengen — es handelt sich auch bei sehr vitaminreichen Stoffen meist nur um wenige Milligramme — war jedoch nicht befriedigend. Versuche, wobei bekannte Mengen Essigsäure der ammoniakalischen Silberlösung zugesetzt wurden, ergaben schwankende und stets zu hohe Werte. Es musste deshalb von einer weiteren Untersuchung von Nahrungsmitteln wenigstens vorläufig abgesehen werden, da diese Methode nur dann einen Wert haben kann, wenn die exakte Bestimmung der Aldehyde einwandfrei gelingt. Die Versuche sollen wieder aufgenommen werden.

Die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine haben sich also entweder als unzuverlässig erwiesen oder bedürfen noch der Nachprüfung, so dass sich der Vitaminnachweis vorderhand immer noch auf das Tierexperiment stützen muss.

¹²) Vergl. Ragnar Berg, «Die Vitamine», 2. Aufl., S. 318; Berg hält diese Reaktion auf Vitamin A nicht für zuverlässig.

¹³) Chem. Ztg., **50**, 992 (1926); Z. U. L., **53**, 1 (1927).