Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 23 (1932)

Heft: 1-2

Artikel: Ueber das Verhalten der schwefligen Säure in Obstsäften

Autor: Widmer, A. / Braun, F. / Kalberer, O.E. DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983177

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: 22.10.2025

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

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure in Obstsäften.

Von Dr. A. WIDMER, Dr. F. BRAUN und Dr. O. E. KALBERER (Ref.).

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung der Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil.)

2. Der Einfluss des Reifegrades der Früchte auf das Verhalten ihrer Säfte gegen schweflige Säure.

Müller-Thurgau und Osterwalder 1) haben in einer Arbeit bereits darauf hingewiesen, dass Säfte aus überreifen Birnen viel schweflige Säure zu binden vermögen. Mit Rücksicht auf unser Ziel, dem Praktiker die Möglichkeit zu verschaffen, seine Obstsäfte einzubrennen nicht nach festem Rezept, sondern so, wie es sein Zweck erfordert, hielten wir es für richtiger, neue Versuche anzustellen, welche den Einfluss des Reifezustandes auf das Bindungsvermögen für schweflige Säure eindeutig zeigen.

Im Herbst 1919 haben wir einerseits von gewissen Birnbäumen des Anstaltsgutes Früchte zu verschiedenen Zeiten geschüttelt und verarbeitet. Anderseits wurden auch Aepfel als Versuchsmaterial von dritter Seite beschafft. Die frisch gekelterten Säfte wurden mit ungleichen, gewogenen Mengen Natriumbisulfit (Merck pro analysi) versetzt, d. h. ungleich eingeschwefelt, in Flaschen mit Gärverschluss gefüllt und beiseite gestellt. Das Natriumbisulfit hatte einen Gehalt von 57,4% SO₂. Bei jeder Probe wurde der Eintritt der Gärung vermerkt.

Im April 1920 wurden die Säfte auf ihren Gehalt an schwefliger Säure untersucht. Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure erfolgte nach Haas durch Destillation im CO_2 -Strom, Oxydation der schwefligen Säure im Destillat und Fällung als Bariumsulfat. Die gebundene schweflige Säure wurde nach der Destillationsmethode von Mathieu-Billon, die allerdings theoretisch nicht völlig einwandfrei ist, bestimmt, indem man die freie schweflige Säure mit Jodlösung oxydiert, den Jodüberschuss mit Natriumarsenit beseitigt und im übrigen wie nach Haas verfährt.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. (Siehe Tabelle 1.)

Die Tabelle zeigt, wie mit zunehmender Reife der Früchte immer mehr schweflige Säure von den Birnsäften gebunden wird. Ein Theilersbirnsaft aus teigen Birnen konnte nicht einmal durch einen Einbrand von 240 Gramm Natriumbisulfit pro Hektoliter stummgebrannt werden. Beim Wasserbirnensaft haben 200 Gramm Natriumbisulfit pro Hektoliter nicht hingereicht, um die Gärung zu verhindern. Apfelsäfte können mit geringeren Mengen schwefliger Säure stummgebrannt werden.

¹⁾ Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz, 1914, S. 480-548.

Tabelle 1.

Datum der Pressung	Obstsorte und Reifegrad		Einbrand NaHSO ₃	Beginn der Gärung	Sch	weflige Sä mg/L	uren	N	aHSO (rei mg/L	0xyda- tions- verlust	Einwage berechnet als	
1919			g/L		gesamte	gebundene	freie	gesamte	gebundene	freie	mg SO ₂ /L	mg SO ₂ /L
10. Sept.	Theilersbirnen	, unreif	0,3	23. Sept.	172	123	49	279	200	79	- ;	172
10. Sept.	» ·	»	0,4	26. Sept.	217	177	40	352	288	65	13	230
23. Sept.	»	baumreif .	1,0	-	459	277	182	746	450	295	115	574
23. Sept.	»	» .	2,0		295	227	68	480	369	110	853	1148
29. Sept.	»	teig	1,2	5. Okt.	668	665	3	1089	1081	5	21	689
29. Sept.	»	»	1,4	6. Okt.	747	711	36	1215	1156	58	57	804
29. Sept.	»	»	2,4	12. Okt.	1311	1280	31	2132	2081	50	67	1378
11. Nov.	Wasserbirnen,	gelagert .	1,0	3. Dez.	551	535	16	895	869	26	23	574
11. Nov.	»	» .	2,0	_	525	199	326	853	324	530	623	1148
26. Nov.	»	kernteig	2,0	6. Dez.	1081	1067	14	1758	1734	23	67	1148
26. Nov.	»	»	2,8	_	1241	814	427	2016	1323	694	366	1607
21. Okt.	Sauergrauech,	reif	0,6		280	230	50	455	373	81	64	344
3. Nov.	Södliapfel,	»	0,2	Jan.	65	32	33	106	52	54	50	115
3. Nov.	>	»	0,4	_	86	36	50	140	58	81	144	230

Die Ursache dieser viel grösseren Wirksamkeit der schwefligen Säure in Apfelsäften kann nur in der von den Birnsäften verschiedenen Zusammensetzung zu suchen sein. Verglichen mit den Birnsäften, enthalten die Apfelsäfte im allgemeinen weniger Zucker, weniger zuckerfreie Extraktstoffe, sehr wenig Gerbstoff, dagegen oft bedeutend grössere Mengen von Apfelsäure. Es scheint, dass besonders dieser höhere Gehalt an Säure eine wesentliche Rolle dabei spielt.

Wir fügen eine weitere Versuchsreihe aus dem Herbst 1920 über den Einfluss des Reifezustandes auf die Wirkung der schwefligen Säure in den Säften bei. Bei dieser Versuchsreihe (bei Saft 4 sind nur die extremen Reifestadien der Früchte berücksichtigt) wurde nicht nur das Schicksal der schwefligen Säure verfolgt, sondern auch die Veränderung der bei der üblichen Analyse bestimmten Stoffe festgehalten.

Die Früchte eines Birnbaumes (Berikerbirnen) wurden sortiert nach ihrem Reifegrad. Die unreifen, reifen und überreifen (teigen) Birnen wurden jeweils für sich verarbeitet und die Säfte mit verschiedenen Einbränden versehen. Der Zusatz der schwefligen Säure geschah hier in Form von wässeriger Lösung, welche einen Gehalt von 6,02% SO₂ aufwies. Die Untersuchung bezw. Degustation (Säfte 2,3 und 4) der Proben, die wie üblich unter Gärverschluss lagerten, erfolgte im Februar und März des Jahres 1921. Die Analysenresultate bezw. das Ergebnis der Kostprobe sind aus der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Die Angaben der Kolonnenköpfe beziehen sich auf den Gehalt im Liter Saft. Die Bestimmung der schwefligen Säure erfolgte wieder nach den Methoden von Haas und von Mathieu und Billon. (Siehe Tabelle 2.)

Auch diese Versuchsreihe zeigt eindeutig das grössere Bindungsvermögen der Säfte aus den reifen und überreifen Früchten gegenüber dem Saft aus den unreifen Birnen. Zu den Einwirkungen auf die verschiedenen Stoffe möchten wir bemerken, dass die relativ geringen Mengen der angewandten schwefligen Säure sich chemisch vor allem in der veränderten Zusammensetzung der Asche zeigen müssen. Dass die Alkalitätszahl der Asche auch beeinflusst wird, ist weiter nicht verwunderlich. Die grossen Schwankungen der Alkalitätszahl und des Sulfatrestes erklären sich, wenn man bedenkt, dass die Oxydation der freien und der gebundenen schwefligen Säure im Saft während des Eindampfens und Veraschens von sehr vielen Zufälligkeiten abhängt. Der Sulfatgehalt der Asche kann deshalb gar keinen Aufschluss über die Schwefelung des Saftes geben, es sei denn, dass man die gesamte schweflige Säure vorher zu Schwefelsäure oxydiert hat. Der Einfluss der schwefligen Säure auf die Extraktstoffe ist nur mittelbar anzunehmen, nur insofern, als eben die schweflige Säure das Milieu verändert und auf die Lebenstätigkeit der Hefen und Bakterien einwirkt. So kann beispielsweise die Gärung ganz unterbunden werden oder auch nur der Säureabbau. Diese biologische

Tabelle II.

No.	Berikerbirnen Reifezustand	Einbrand		Schweflige Säure mg/L		Oxydations- verlust mg SO ₂ /L Sulfatrest in der Asche g K ₂ SO ₄ /L		ulfatrest in der sche g K ₂ SO ₄ /L Spez. Gewicht Oechsle ⁰		Extrakt g/L	Gesamt-Zucker g/L	Zuckerfreies Extrakt g/L	Gesamt-Säure g/L	ige Säure g/L	Asche g/L	Alkalitätszahl	
	Honozastana	cm ³ SO ₂ Lsg.	mg 802/L	gesamte	ge- bundene	freie	0xyc	Sulfatrest in Asche g K2S(Spez.	Alkohol Vol. º/o	Ex	Gesam	Zuckerfr Extrakt	Gesar	Flüchtige g/L	A	Alkal
													÷ 1				
	unreif	0	0	-	-	_	-	_	5,9	7,42	39,1	1,5	37,6	4,09	2,18	2,728	10,8
1	reif	0	0	-	-		-	_	6,3	7,34	40,0	2,6	37,4	4,82	2,5	2,61	9,8
	überreif	0	0	. —	-	-	_	_	15,8	5,50	58,7	9,8	48,9	7,5	4,0	_	_
	(unreif	11,08	667	514	366	148	150	0,624	65,2	_	_	110,0			_		_
2	reif	13,2	795	717	497	220	75	_	65,7	_	170,5	106,1	64,4	2,7		2,64	6,05
	überreif	14,4	867	705	509	196	163	0,584	64,1	_	166,2	112,8	53,4	2,28		2,51	4,96
	(unreif	9,4	566	461	391	73	103	0,669	63,1	0,30	172,2	106,0	66,2	3,00	gesund	2,73	5,20
3	reif	11,6	698	610	594	16	56	0,266	43,3	2,51	122,2	70,8	51,4	3,68	»	2,50	7,83
	überreif	11,7	704	625	613	12	79	0,328	55,9	0,67	147,7		51,3	2,24	»	2,45	7,95
	(unreif	7,8	470	428	412	16	42	0,562	19,3	5,78	70,1	27,6	42,5	4,1	>>	2,69	6,75
4											, , ,	- ', '	1-,0	1,1		_,00	0,.0
	überreif	10,0	602	560	557	3	42	0,101	59,1	0,07	154,5	103,0	51,5	2,34	»	2,47	8,50

Analytiker: Dr. O. E. Kalberer, Dr. F. Braun, K. Gubelmann.

Auswirkung zeigt sich am besten in der Menge der gebildeten flüchtigen Säure. Die ungeschwefelten Säfte sind ausnahmslos stichig geworden und zwar bezeichnenderweise der überreife Saft am stärksten. Bei diesem weist der hohe Gehalt an zuckerfreiem Extrakt auf eine Mannitgärung hin, wodurch Zucker der alkoholischen Gärung verloren gegangen ist. Die geschwefelten Säfte sind grösstenteils unvergoren oder doch, soweit sie in Gärung geraten sind, gesund geblieben.

Aus den Versuchsreihen geht hervor, dass reife und überreife Birnsäfte ganz erhebliche Mengen von schwefliger Säure zu binden vermögen. Für den Praktiker ist es wichtig, zu wissen, dass selbst Säfte aus ganz braunteigen Birnen, die unter den in der Praxis herrschenden Umständen und bei den üblichen geringen Gaben von schwefliger Säure niemals gesund ausgären, vor Stich während der Gärung geschützt werden können, wenn man sich zu einem grossen Einbrand entschliessen kann. Es zeigt sich ferner, dass zur Erzielung einer stichfreien Gärung von Säften aus überreifen Birnen keine bestimmten Zusätze zahlenmässig genannt werden können. Immerhin ist anzunehmen, dass für eine stichfreie Durchgärung teiger Birnsäfte eine Konzentration der freien schwefligen Säure von 50 bis 100 mg im Liter genügen werden. Bei welchem Einbrand mindestens 50 mg freie schweflige Säure bestehen bleiben, hängt nur von einer bestimmten Beschaffenheit des Saftes, nämlich seinem Bindungsvermögen für schweflige Säure ab.

3. Ueber das Bindungsvermögen der Obstsäfte für schweflige Säure.

In einer früheren, in dieser Zeitschrift erschienen Arbeit¹) haben wir dargelegt, dass nicht eine zahlenmässig festgelegte Mindestmenge von schwefliger Säure zur Verhinderung der Gärung in Obstsäften ausreicht, sondern dass die sogenannte freie schweflige Säure eine bestimmte Konzentration (ca. 300 mg/L) erreicht haben muss, wenn man auf längere Zeit den Saft vor Gärung schützen will.

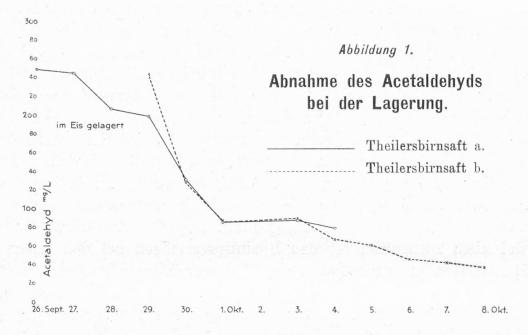
Jeder Obstsaft vermag von der ihm zugesetzten schwefligen Säure einen gewissen Anteil zu binden. Biologisch wirksam ist aber hauptsächlich die freie schweflige Säure. Vorerst handelt es sich darum, festzustellen, wieviel schweflige Säure verschiedene Obstsäfte zu binden vermögen. Es sollte dann weiterhin untersucht werden, welchen Anteil der Acetaldehyd am gesamten Bindungsvermögen hat.

Für diese Versuchsreihen wurden verschiedene Obstsorten verarbeitet, und das Verhalten der Säfte gegen schweflige Säure von der Kelter weg bis zum Eintritt der starken Gärung beobachtet. Der frische Saft wurde in grossen Flaschen unter Gärverschluss aufbewahrt. Die erste Untersuchung erfolgte jeweils unmittelbar nach der Pressung. Jeden

¹⁾ Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 22, S. 47.

Tag wurden Proben entnommen, in welchen sowohl Acetaldehyd, als auch die Verteilung der jeweils zugesetzten schwefligen Säure bestimmt wurde. Die schweflige Säure wurde dem Saft in Form einer Natriumbisulfitlösung von bekanntem SO₂-Gehalt zugegeben, und zwar jeweils zu 200 cm³ Saft 50 cm³ Bisulfitlösung. Die Bestimmung der gesamten und der freien SO₂ wurde nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches durch Titration vorgenommen.

Der Gehalt an Acetaldehyd wurde durch Destillation des frischen Saftes ermittelt. 250 cm³ Saft wurden mit Dampf destilliert, bis ein Liter Destillat übergegangen war. Der Kolbeninhalt dampfte dabei auf 100 cm³ ein. In die Vorlage wurde ein bekannter Ueberschuss (20—30 cm³) Bisulfitlösung gegeben. Das Destillat wurde unter Zugabe von 2 cm³ Stärkelösung mit ½10 normaler Jodlösung titriert. Der gebundene Anteil der schwefligen Säure entspricht dem überdestillierten Acetaldehyd. Die Brauchbarkeit dieser Methodik wurde an mehreren Blindversuchen nachgewiesen.



Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, worin alle Gehaltsangaben in mg Substanz pro Liter Saft angegeben sind. Kolonne 3 soll den Zusatz von Bisulfit in mg SO₂ pro Liter und zwar den berechneten und den durch Titration der gesamten SO₂ wirklich gefundenen Zusatz angeben. Die freie schweflige Säure, durch Titration erhalten, ist ebenfalls in mg SO₂ pro Liter in Kolonne 4 ersichtlich. Kolonne 5 gibt die berechnete Menge gebundener SO₂ aus berechnetem Zusatz minus titrierter freier Säure, und die durch Titration der gesamten schwefligen Säure minus freie SO₂ berechnete gebundene schweflige Säure an. Die Menge Acetaldehyd, welche notwendig wäre, um die tatsächliche Bindung der schwefligen Säure im gefundenen Mass

zu vollziehen, ist in mg pro L in der Kolonne 6 berechnet. Die wirklich vorhandene Menge Acetaldehyd, bestimmt durch die eingangs erwähnte Destillationsmethode, geht aus der Kolonne 7 hervor, während Kolonne 8 die Menge der durch den wirklich vorhandenen Acetaldehyd gebundenen schwefligen Säure angibt. Die Differenz zwischen der überhaupt gebundenen schwefligen Säure (Kolonne 5) und der durch den vorhandenen Acetaldehyd gebundenen SO₂ (Kolonne 8) ist die durch andere Substanzen gebundene schweflige Säure (Kolonne 9). Sobald die Gärung einsetzt, wird selbstverständlich durch den bei der enzymatischen Spaltung der Zucker intermediär auftretenden Acetaldehyd der grösste Teil der noch frei vorhandenen SO₂ gebunden. Dieser Anteil des Gärungsacetaldehyds zählt in der Kolonne 9 zu den «andern Substanzen».

Bei näherer Betrachtung der in der Tabelle angeführten Zahlen fällt zunächst auf, dass oft grössere Unterschiede bestehen zwischen der zugesetzten Menge SO₂ und der durch Titration wirklich gefundenen schwefligen Säure. Diese Unterschiede finden sich vor allem bei frischem Saft und bei Gärbeginn. In unserer früher erwähnten Arbeit²) über das Schicksal der schwefligen Säure in Obstsäften konnten wir zeigen, dass erst bei der Gärung ein gewisser Verlust an SO₂ zu bemerken ist, der darauf zurückzuführen ist, dass das sich entwickelnde Kohlendioxyd SO₂ mitreisst. Die scheinbaren Verluste an SO₂ bei ganz frischen Säften möchten wir als eine Wirkung der Oxydasen auffassen. Die gleich wie in der Fruchtzelle geformten Enzyme übertragen den im Saft vorhandenen und aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff auf die schweflige Säure und oxydieren einen entsprechenden Anteil zu H₂SO₄. Im übrigen haftet der SO₂-Titration eine gewisse Unsicherheit an, welche die kleinen Differenzen als innerhalb der Fehlergrenzen liegend, hinreichend erklärt.

Bei allen Birnsäften ist das Bindungsvermögen bei den frisch gepressten Säften am grössten. Apfelsäfte vermögen bekanntlich weitaus geringere Mengen schweflige Säure zu binden. Mit fortschreitender Lagerzeit des Saftes nimmt das Bindungsvermögen rasch ab. Vergleicht man diese Abnahme mit der des durch Destillation ermittelten Gehaltes an Acetaldehyd, so zeigt sich hier ein dem Bindungsvermögen parallel verlaufender Rückgang des Aldehyds. Der Aldehydgehalt der Säfte aus gelagerten, teigen Birnen ist relativ sehr hoch, während Saft aus nicht gelagerten baumreifen Früchten, z. B. Reinholzbirnen vom 14. Oktober 1921 und der Apfelsaft nur geringe Mengen Aldehyd aufweisen. Aus allen Proben geht eindeutig hervor, dass der Aldehydgehalt der frischen Säfte sofort abnimmt. Stellt man die erhaltenen Werte für den Acetaldehyd in Kurvenform nach der Zeit zusammen, so wird diese besonders anfänglich sehr starke Abnahme recht anschaulich (Abbildung 1). Ob das Verschwinden des Acetaldehydes auf dessen Oxydation zurückzuführen

^{2) 1.} c.

Bindungsvermögen für \mathbf{SO}_2 und Aldehydgehalt einiger unvergorener und vergorener Obstsäfte.

Datum	Obstsorte und Bemerkungen	SO2- Gehalt Bisulfit- zusatz gesamte	freie	ge- bundene	Aldehyd der geb. 802 entspr.	Aldehyd der Destilla- tion ermittelt	SO ₂ dem Aldeh y d entspr.	Durch and. Sub- stanzen gebun- den. 802
		mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L
1	2	3	4	5	6	7	8	9
26. IX.	Theilersbirnsaft a	684	239	445	306	249	353	92
27. IX.	über Nacht im Eis				_	245		_
28. IX.	» » Labor.	, -	_			207	-	
29. IX.	» » »	Name	-	-		89		
29. IX.	gleicher Saft aber im							
	Eis bis 28. IX				<u> </u>	199	-	
30. IX.	im Eis bis 28. IX	_	-	-		131		
1. X.	Gärungsbeginn . gef.	1176	871	305	210	85	123	182
	» ber.	1414	011	543	373	00	120	420
3. X.	gärt gef.	1390	786	604	415	90	131	473
	ber.	1398	100	612	420	00	101	481
4. X.	letzte Probe gef. ber.	1398 1402	752	646 650	444 447	81	117	529 533
29. IX.	Theilersbirnsaft b gef. ber.	1349 1421	635	714 786	490 540	244	355	359 431
30. IX.	im Labor gestanden gef.				_	128		
1. X.	Gärbeginn gef.	1251	005	564	387		105	439
	ber.	1414	687	727	498	86	125	602
3. X.	gärt gef.	1382	T.10	636	437	0.1	100	503
	ber.	1396	746	650	446	91	133	517
4. X.	» gef.	1396	770	618	425	00	101	517
	ber.	1403	778	625	429	69	101	524
5. X.	» gef.	1372	000	506	348	62	90	417
	ber.	1394	866	528	363	02	89	439
6. X.	» gef. ber.	1360 1362	948	412	283	47	68	344
7. X.	» gef.	1393	1038	355	244	43	62	293
	ber.	1408	1050	370	254	40	04	308
8. X.	letzte Probe gef.	1340	1010	330	223	39	56	274
	27,8° Oechsle ber.	1352	1010	343	232	33	30	287
6. X.	Champagnerbratbirne .	1323		541	371		9.50	182
	am 5. X. gekeltert	1362	782	580	398	247	359	221
7. X.	» » ber.	1348		405	278	222	224	84
	gef.	1408	943	465	319	220	321	144
8. X.	» » ber.	1338		361	248	100	055	184
	31,9° Oechsle gef.	1353-	977 ·	376	258	190	277	99
11. X.	Champagnerbratbirne g.	1255	10	716	492			407
	teig 34,5° Oechsle ber.	1473	569	904	620	212	309	595
11. X.	Apfelsaft I. Abt. gef.	1237		NO LLEY	-		bi- A	10_1
	51,9° Oechsle ber.	1450	1248	202	139	2	3	198

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO2- Gehalt Bisulfit- zusatz	freie	ge- bundene	Aldehyd der geb. 802 entspr.	Aldehyd der Destilla- tion	SO2 dem Aldehyd entspr.	Durch and. Sub- stanzen gebun-
			gesamte mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	ermittelt mg im L	mg im L	den. SO ₂ mg im L
1	2		3	4	5	6	7	8	9
12. X.		ef.	1403		155	106			144
12. 11.		er.	1445	1248	197	135	8	11	186
13. X.		ef.	1457		157	108			156
19. 11.	,	er.	1431	1300	131	90	1	$1,_{4}$	130
14. X.		ef.	1378		59	41			55
11. 11.	,	er.	1435	1319	116	80	3	4	112
15. X.		ef.	1388		80	55			59
10. 11.		er.	1449	1308	141	97	14	21	120
17. X.		ef.	1387		189	130			157
	0	er.	1411	1198	213	146	22	32	181
18. X.		ef.	1369		177	121			147
		er.	1396	1192	204	140	20	30	184
19. X.		ef.	1338		173	119	1142		136
10. 11.	,	er.	1394	1165	229	157	27	37	192
20. X.		ef.	1378		180	124			138
		ber. 1431	1198	233	166	29	42	191	
21. X.		ef.	1403		157	107			112
	9	er.	1463	1246	217	149	31	45	172
22. X.		ef.	1421		279	191			230
	,	er.	1456	1142	314	215	34	49	265
24. X.		ef.	1398		160	110			118
		er.	1450	1238	212	145	28	42	170
25. X.		ef.	1405		165	113	K 1.3%		146
		er.	1450	1240	210	144	13	19	191
11. X.		ef.	1250		377	258	222	000	55
		er.	1450	873	577	396	222	322	255
12. X.	36° Oechsle g	ef.	1408	1001	404	277	69	00	312
		er.	1445	1004	441	307	63	92	349
13. X.	35° Oechsle g	ef.	1414	1080	334	229	37	53	281
	b	er.	1431	1000	351	241	31	99	298
14. X.	30° Oechsle g	ef.	1395	1108	287	197	41	60	227
	b	er.	1435	1100	327	231	41	00	267
15. X.		ef. er.		_	-		58	84	
17. X.		ef.	1378	0.51	407	280		0.1	343
		er.	1411	971	440	320	44	64	376
18. X.	15º Oechsle g	ef.	1408	1007	381	262	4.0	0.0	315
	b	er.	1396	1027	369	253	46	66	303
19. X.	g	ef.	1347	1000	345	237	20	70	293
		er.	1394	1002	392	269	36	52	340
20. X.	10º Oechsle g	ef.	1389	1007	382	262	E0.	0.4	298
		er.	1431	1007	424	291	58	84	340
21. X.	$7,5^{\circ}$ Oechsle g	ef.	1412	1007	325	223	77.4	100	217
	b	er.	1463	1087	376	258	74	108	268
11. X.		gef.	1090	789	301	207	231	226	7-
	selbst gekelt b	er.	1450	109	661	454	201	336	325

	Obstants		SO ₂ - Gehalt			Aldehyd der	Aldehyd der	SO ₂	Durch and, Sub-
Datum	Obstsorte und Bemerkungen		Bisulfit- zusatz gesamte	freie	ge- bundene	geb. 802 entspr.	Destilla- tion ermittelt	Aldehyd entspr.	stanzen gebun- den. SO2
			mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L
1	2		3	4	.5	6	7	8	9
12. X.	57,5° Oechsle	gef. ber.	$1408 \\ 1445$	979	429 466	$295 \\ 321$	149	217	212 249
13. X.	55° Oechsle	gef. ber.	1485 1431	1094	391 337	269 231	78	113	278 224
14. X.	49,5° Oechsle		1462 1435	1071	391 364	269 250	38	55	336 309
15. X.	43,5° Oechsle		1470 1449	1018	452 431	310 296	42	61	391 370
17. X.	32º Oechsle	gef. ber.	1430 1411	1038	392 373	269 256	31	45	347 328
18. X.	28º Oechsle	gef. ber.	1488 1396	1137	351 259	241 178	29	42	309 217
19. X.	23º Oechsle	gef. ber.	1415 1394	1026	389 368	267 253	20	29	360 339
20. X.	20° Oechsle	gef.	1463	1027	436	300	26	38	498
21. X.	15º Oechsle	ber. gef. ber.	1431 1483 1463	1058	404 425 405	277 292 278	35	49	376 355
12. X.	Fischbächler 52,3° Oechsle	0	1395 1445	832	563 613	387 421	204	296	267 317
13. X.	51° Oechsle		1412 1431	989	423 442	291 304	73	106	317 336
14. X.	49º Oechsle	gef. ber.	1403 1435	1031	372 201	255 275	44	64	308 337
15. X.	47º Oechsle	gef. ber.	1402 1449	1000	402 449	276 308	35	50	352 399
17. X.	39,5° Oechsle	gef. ber.	1370 1411	917	453 494	311 359	58	84	369 410
18. X.	37º Oechsle	gef. ber.	1370 1396	1025	345 371	237 255	70	102	243 269
19. X.	33° Oechsle	gef. ber.	1370 1394	1070	300	206 222	52	76	224 248
20. X.	30° Oechsle	gef. ber.	1385 1431	1078	307 353	211 242	63	92	215 261
21. X.	25° Oechsle .	gef. ber.	1442 1463	1091	351 372	241 255	58	84	267 288
14. X.		gef.	1369		632	433			128
	Schellenberg 58,8° Oechsle	ber.	1435	737	698	478	347	504	194
15. X.	56,5° Oechsle	gef. ber.	1392 1449	989	403 460	277 316	112	163	240 297
17. X.		gef. ber.	1370 1411	930	440 481	302 330	84	122	318 359

Datum	Obstsorte	802- Gehalt Bisulfit-	freie	ge-	Aldehyd der geb. SO2	Aldehyd der Destilla-	SO ₂ dem Aldehyd	Durch and. Sub- stanzen
Dutum	und Bemerkungen	zusatz gesamte	11010	bundene	entspr.	tion ermittelt	entspr.	gebun- den. 802
		mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L	mg im L
1	2	. 3	4	. 5	6	7	8	9
18. X.	42º Oechsle ge	f. 1370	920	450	309	63	91	359
	be	r 1396	940	476	327	0.5	91	385
19. X.	36° Oechsle ge		918	430	295	68	100	330
	be		010	476	327	00	100	376
20. X.	30° Oechsle ge		995	368	252	52	76	292
	be		000	436	299	-		360
21. X.	27º Oechsle ge		1027	381	261	55	80	301
	be			436	299			356
22. X.	25° Oechsle ge		1018	394	270	52	76	318
24 W	be			438	301			362
24. X.	17,5° Oechsle ge		1061	366		256 46	66	300
25 75	be			389	267			323
25. X.	15º Oechsle ge		1100	298	205	38	55	143
00 V	be			350	240			195
26. X.	13º Oechsle ge		1141	263	181	38	55	208
	be	r. 1450		309	212			254
04 77						9		
21. X.	Reinholzbirnen - Schei			E 00				001
	saft, teig ge		644	730	502	295	429	301
00 V	gelagert, Stalder. be			819	562			390
22. X.	61,5° Oechsle ge		668	705	483	196	285	420
OI V	be			788	540			503
24. X.	61,5° Oechsle ge		806	607 644	412 442	61	89	518
95 V	be 60° Oechsle ge			599	411			555
25. X.	60° Oechsle ge		831	645	443	66	96	503 549
26. X.	58º Oechsle ge			560	384			456
40. A.	be		832	618	423	72	104	514
27. X.	54º Oechsle ge		054	537	369	2.0	0.0	411
D11. 2X.	be		854	596	408	66	96	500
28. X.	51º Oechsle ge		000	_	_	50	OF	_
	be		862	553	380	59	85	468
29. X.	46º Oechsle ge		934	499	343	25	E 1	448
	be		954	594	407	35	51	543
31. X.			853	492	338	30	40	452
		r. 1415	7000	562	386	30	40	522
1. XI	. 21º Oechsle ge		888	519	356	39	56	463
	be		000	604	415	99	. 30	548
2. XI	. 11º Oechsle ge		837	478	328	26	38	440
	be		001	541	371	20	00	503
14. X.			1100	91	62	31	45	46
	Scheidsaft be	r. 1435	1100	335	230	91	40	290

ist, ob er in die Luft entweicht oder ob er durch die Enzyme der wachsenden Hefen in Alkohol oder Glyzerin umgewandelt wird, konnten wir im einzelnen nicht feststellen. Sicher ist, dass ganz frisch gepresste Säfte aus teigen, verletzten Theilersbirnen einerseits (bis zu 0,7 Vol.%) Alkohol enthalten, andererseits aber auch schon (bis zu 0,8%/00) flüchtige Säure besitzen können. Bläst man durch einen frisch gepressten Saft aus teigen Birnen Luft, so fällt der Aldehydgehalt auf einen kleinen Bruchteil herunter, ohne dass deshalb eine Vermehrung der flüchtigen Säure nachweisbar wäre. Zum mindesten muss demnach angenommen werden, dass Acetaldehyd leicht aus der Oberfläche der Säfte entweichen kann.

Je nach den äussern Umständen kann einer der drei genannten Umstände oder alle drei die Abnahme des Acetaldehyds verursachen. Dass der Rückgang des Aldehyds im eisgekühlten Saft ganz bedeutend verlangsam wird, spricht keineswegs gegen diese Annahme.

Der Gehalt der Säfte an Acetaldehyd reicht nirgends aus, um die Bindung der schwefligen Säure von sich aus zu erklären. Wie aus der Kolonne 9 der Tabelle zu entnehmen ist, sind grosse Anteile der gebundenen schwefligen Säure, manchmal sogar der überwiegende Teil (z. B. bei Apfelsäften), durch andere Stoffe gebunden. Den Arbeiten Kerp's 3) folgend, liegt es sehr nahe, an eine Bindung der schwefligen Säure durch die Glukose zu denken. Wir konnten aber in keinem Versuch eine zahlenmässig feststellbare Abhängigkeit des Bindungsvermögens vom Zuckergehalt des Saftes nachweisen. Immerhin scheinen Säfte mit hohem spezifischen Gewicht (z. B. Birnsäfte) also mit hohem Gesamtextrakt, woran freilich der Zucker die Hauptsache ausmacht, ein grösseres Bindungsvermögen zu besitzen, selbst wenn man den erhöhten Aldehydgehalt in Abrechnung bringt. Man wird nicht fehl gehen, wenn man als weitere SO₂-bindende Stoffe auch die frischen Gerbstoffe mit heranzieht. In der Tat zeigen Säfte mit hohem Gerbstoffgehalt, wie z. B. der als Scheidsaft verwendete Reinholzbirnsaft, ein sehr hohes Bindungsvermögen nach Abzug der gebildeten aldehydschwefligen Säure.

Zusammenfassung.

Aus den Tabellen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das Bindungsvermögen der Obstsäfte für schweflige Säure unterliegt je nach Gattung des Saftes und Reifezustand der Früchte sehr erheblichen Schwankungen. Während Apfelsäfte und Säfte aus baumreifen, nicht gelagerten Birnen nur wenig SO₂ zu binden vermögen, können Säfte aus teigen Birnen, besonders Theilersbirnensäfte, ausserordentlich grosse Mengen (verglichen mit den kellertechnisch üblichen Gaben) SO₂ binden. Säfte mit sehr hohem Bindungsvermögen enthalten in der Regel viel

³⁾ Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt Berlin, 21, 180 (1904).

Acetaldehyd. Neben dem Acetaldehyd sind noch andere Stoffe, wie z. B. Glukose, Gerbstoffe u. a. m. vorhanden, welche das Bindungsvermögen ebenso stark beeinflussen, wie dieser. Der Aldehydgehalt der Säfte ist am höchsten in frisch gepressten Säften, er sinkt jedoch sehr schnell ab.

Für die Praxis ergeben sich aus diesen Versuchen einige wichtige Folgerungen:

Biologische Wirksamkeit scheint hauptsächlich die freie schweflige Säure zu besitzen. Säfte aus teigen Birnen, vor allem aus Theilerbirnen, können also nicht einfach durch Zusatz von 10 bis höchstens 20 Gramm Kaliummetasulfit oder der entsprechenden Menge schwefliger Säure schlechthin eingebrannt und dadurch gegen Stich während der Gärung geschützt werden.

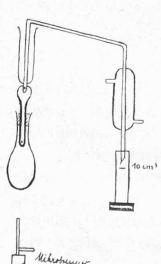
Der Zusatz von schwefliger Säure in irgend einer Form zu einem Saft zwecks stichfreier Durchgärung oder zwecks Stummbrand ist so zu bemessen, dass eine ausreichende Menge freier schwefliger Säure im Saft verbleibt. Diese Menge kann nur erhalten werden, wenn das Bindungsvermögen des Saftes bekannt ist.

Zur Bestimmung der höheren Alkohole nach Komarowsky-v. Fellenberg (Mikromethode).

Von J. BÜRGI, Kantons-Chemiker in Brunnen.

Die Methode zur Bestimmung der höheren Alkohole nach dem Lebensmittelbuch erfordert nicht nur einen erheblichen Zeitaufwand, sondern auch einen starken Materialverbrauch, was namentlich mit Rücksicht auf den Preis der Silbersalze in Betracht fällt. Es sei daher im Nachstehenden eine Modifikation der Methode beschrieben, die wir seit einigen Jahren mit gutem Erfolg anwenden.

In einem Rundkölbehen aus Jenaerglas von 50 cm3 bringt man die



erforderliche Menge Branntwein bezw. Destillat ($\frac{300}{a}$ cm³, wobei a = Alkoholgehalt des Branntweins), fügt einen Tropfen Schwefelsäure (1:1) zu, lässt 5 Minuten stehen, neutralisiert mit 30% iger Kalilauge unter Zusatz eines Tropfens Phenolphtalein. Hierauf fügt man 0,2 cm³ N-Silbernitrat, 0,1 cm³ Kalilauge und 5 bis 6 cm³ Wasser zu. Nach Beigabe eines Stückchens Bimstein verbindet man das Kölbehen mit beistehend skizziertem Apparat, der eine Kombination von Rückflusskühler mit Destillationskühler darstellt (zu beziehen von der Firma Auer & Co., Zürich). Das seitliche Röhrehen des Rückflusskühlers trägt ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn. Nachdem der