Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 29 (1938)

Heft: 6

**Artikel:** Zur Vitamin-C-Bestimmung in Nahrungsmitteln

Autor: Werder, J. / Antener, J.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983363

## 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: 21.10.2025** 

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

den, dass das späte Bespritzen von Aepfeln mit Arseniaten, wenn es sachgemäss durchgeführt wird, anscheinend keine Gefahren bringt.

Die Spät-Bespritzung von Trauben zeigt bei sachgemässer Durchführung ebenfalls keine direkten Gefahren für den fertig vergorenen, geklärten Wein. Es können sich aber unter gewissen Umständen (Volken) im Weinmost und im Sauser erhebliche Mengen von Arsen vorfinden, welche sich dann nachträglich im Trub ausscheiden. Dass der Genuss bespritzter Trauben und von Weinmost und Sauser aus solchen Trauben gewisse Gefahren bietet, ist nicht von der Hand zu weisen.

Im ganzen hat sich aus diesen Versuchen ergeben, dass die sachgemäss bespritzten Aepfel und Trauben Arsengehalte aufweisen, die unter dem von mir bei früherer Gelegenheit<sup>4</sup>) aufgestellten Minimalgehalt von 0,1 mg =  $100 \, \gamma$  pro kg Lebensmittel bleiben und somit ohne Gefahr genossen werden können.

# Zur Vitamin-C-Bestimmung in Nahrungsmitteln.

Von J. WERDER und J. ANTENER. (Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes).

# 1. Allgemeines und Methodik.

Nach den Bestimmungen der bundesrätlichen Lebensmittelverordnung darf in der Schweiz kein Lebensmittel, abgesehen von frischen Erzeugnissen mit anerkanntem Vitamingehalt, wie Milch, frisches Obst und Gemüse, und nach kantonalen Vorschriften auch kein Heil- und kein Futtermittel unter Anpreisung eines Vitamingehaltes in den Verkehr gebracht werden, das nicht durch eine Untersuchung in einer der zwei offiziellen Vitaminuntersuchungsstellen auf den behaupteten Vitamingehalt geprüft worden ist.

Während für den Nachweis und die Bestimmung des Gehaltes von Lebensmitteln an den Vitaminen A, der B-Gruppe, des D, E, F und H nur oder vorzugsweise biologische Methoden mit Tierversuch in Betracht kommen (für B auch die elektrokardiographische Methode), ist für das antiskorbutische Vitamin C mehr und mehr der chemische Nachweis vorgeschlagen und eingeführt worden, der indessen zweckmässig der Bestätigung durch den biologischen Versuch bedarf. Immerhin bietet der chemische Nachweis doch gewisse Anhaltspunkte für die Gegenwart und die Menge dieses Vitamins, das, obgleich der Skorbut in seiner schärfsten Form bei der heutigen Ernährungsweise kaum mehr die frühere Rolle spielt, doch zu den Vitaminen gehört, an denen unsere Nahrungsmittel namentlich im Spätwinter und im Vorfrühling einen entschiedenen Mangel aufweisen. Handelt es sich wohl in den seltensten Fällen um ausgesprochene Krankheitsbilder des Skorbuts, so kommen (vergleiche Stiner, Schweiz. med. Wochenschrift,

<sup>4)</sup> E. Waser, Über den zulässigen Gehalt von Lebensmitteln an Arsen, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Band 20, S. 147 ff., 1929.

Nr. 49 [1934]) doch einzelne Symptome der entsprechenden Mangelkrankheit in Betracht, so namentlich längerer Gewichtsstillstand beim atrophischen oder rachitischen Säugling. Dass sich Symptome von C-Avitaminose bei ungeeigneter Ernährungsweise auch beim Erwachsenen einstellen können, bedarf wohl keiner näheren Begründung.

Nachstehend lassen wir einige Angaben über das Vitamin C (1-Ascorbinsäure oder antiskorbutisches Vitamin) folgen, die wir den uns freundlich übermittelten Vitamintabellen des wissenschaftlichen Dienstes der Hoffmann-La Roche AG. in Basel entnommen haben.

Natürliches Vorkommen: Früchte, grüne Pflanzen (Gemüse), Nebennierenrinde, Körpersäfte.

Chemische Eigenschaften: Kristallisierter, farbloser, wasserlöslicher, sauer reagierender Körper vom F. 1920 und starkem Reduktionsvermögen.

Physiologische Funktionen: Regulation der Redox-Vorgänge in der Zelle, allgemeines Zelltonikum, antiinfektiöses Vitamin.

1 internationale Einheit (I.E.): 0,05 mg kristallisierte 1-Ascorbinsäure.

Bedarf bzw. optimale Dosis für den Erwachsenen: 50 mg = ca. 1000 I.E. p.d., zuweilen je nach Konstitution oder besonderen Umständen (Gravidität) wesentlich mehr.

Therapeutische Dosen: 0,1—1 g und mehr (z.B. Pneumonie).

Mit der Aufdeckung der Konstitution des Vitamins C und der Möglichkeit seiner Bestimmung auf chemischem Wege hat sich das Interesse des Lebensmittelchemikers, ohne damit die Bedeutung der übrigen Vitamine irgendwie aus dem Auge verlieren zu wollen, vorzugsweise diesem Vitamin zugewendet. Zahlreich, um nicht zu sagen zahllos sind die Vorschläge für Bestimmungsmethoden des Vitamins C und deren Adaptierung auf die in Betracht kommenden Lebensmittel. Es ist und bleibt das unbestrittene Verdienst Tillmanns, Frankfurt<sup>1</sup>), den Weg für eine titrimetrische Bestimmung durch Verwendung des 2,6-Dichlorphenolindophenols geebnet zu haben. Mag seine Methode inzwischen verbessert oder seine Titrationsflüssigkeit für gewisse Fälle durch Jodlösungen ersetzt worden sein, so bleibt seine Methode im Prinzip doch die klassische. Dass sie in der ursprünglich vorgeschlagenen Form streng spezifisch und keiner Verbesserung mehr fähig sein werde, hat wohl auch ihr Autor kaum von ihr erwartet. Von verschiedener Seite nachträglich angebrachte Aenderungen der Methode Tillmanns beziehen sich insbesondere auf die Herstellungsweise der zur Titra-

tion dienenden, die Ascorbinsäure enthaltenden Extrakte, aus dem Untersuchungsmaterial. Tillmanns verwendete hiefür verdünnte Schwefelsäure, die nach Arbeiten von W. A. Dewjatnin und W. M. Doroschenko<sup>2</sup>) den Nachteil haben soll, dass Hydrolyse der Disacharide, Glykoside und Saponine eintritt. Die bei dieser Hydrolyse entstehenden Produkte Fructose, Hydrochinon u.a. können den Farbstoff 2,6-Dichlophenolindophenol reduzieren. Tillmanns nimmt die Hauptmenge der Schwefelsäure vor der Titration mit Natronlauge weg und entfernt den Rest der Schwefelsäure mit Natriumacetat, arbeitet also in nahezu neutralem Medium (p<sub>H</sub> 6,5-7,0). Demgegenüber schlagen die genannten Verfasser Titration in ausgesprochen saurem Medium vor (p<sub>H</sub> 2,5), zu welchem Zwecke sie den mit 5% Essigsäure hergestellten Extrakt des Untersuchungsmaterials vor der Titration mit 80% Essigsäure verstärken. Sie stellten fest, dass in neutralem oder nur schwach saurem Medium eine Reduktion des Farbstoffes auch durch Eisensalze und Glutathion bewirkt wird. Weitere störende Einflüsse ergeben sich, wie neben dem erwähnten Verfasser nach Harris<sup>3</sup>), Bezssonoff<sup>4</sup>), Scheinker<sup>5</sup>), Widenbauer 6) gezeigt haben, auch aus der Gegenwart einer Anzahl anderer Stoffe, die reduzierend auf den Farbstoff einwirken. Für Früchte und Gemüse sind dies: Gerbstoffe der Pyrogallol- und Pyrocatechingruppe, Fructose, Eisensalze usw. Bei der Titration in Körperflüssigkeiten und Organen muss noch mit anderen störenden Faktoren gerechnet werden, wie Glutathion, Cystein, Harnsäure, Adrenalin, Kreatinin usw.

Eine neue Art der Vorbehandlung wurde von Adriumus Emmerie und Marie van Eekelên?) vorgeschlagen. Sie fällen unter anderem Eiweisstoffe mit 10% iger Trichloressigsäure und verwenden für die Entfernung gefärbter und reduzierender Substanzen eine Lösung von 20 % igem Quecksilberacetat. Nach Neutralisation mit Calciumkarbonat wird das überschüssige Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Bei dem langen Stehenlassen in Schwefelwasserstoffatmosphäre ist jedoch die Möglichkeit vorhanden, dass auch andere Stoffe ausser Dehydroascorbinsäure reduziert werden, wie von Zilva<sup>8</sup>), A. Scheunert und Mitarbeiter<sup>9</sup>) festgestellt wurde. Giulio Buogo 10) schlug deshalb die Entfernung des überschüssigen Quecksilbers anstatt mit Schwefelwasserstoff mit Zinkpulver vor und an Stelle von 2,6-Dichlorphenolindophenol als Titrationsflüssigkeit eine 0,005 n-Jodlösung. Diese Methode wurde von Ugo Bagnolesi 11) auf Grund kritischer Nachprüfung verschiedener Verfahren als brauchbar befunden, was wir durch eigene Versuche bestätigen konnten. Wie sich später ergab, eignet sich diese Methode mit Vorteil bei gefärbten Extrakten. Die zur Herstellung von Extrakten vorstehend angegebenen Verfahren sollen aber nach G. L. Mack 12) enzymatische Oxydationsvorgänge nicht völlig verhindern können, weshalb er als Extraktionsmittel eine 5% ige Schwefelsäure + 2% ige m-Phosphorsäure in Vorschlag brachte. Damit erübrigt sich auch eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff, der bei längerer Behandlung auch andere Stoffe als Dehydroascorbinsäure reduziert.

Wir haben Extrakte ebenfalls unter Verwendung von m-Phosphorsäure, aber unter Weglassung von Schwefelsäure namentlich zur Bestimmung des Vitamins C in Kartoffeln und in Milch hergestellt und dabei ähnliche Ergebnisse wie mit Essigsäure und mit Trichloressigsäure erhalten.

Bei sehr stark gefärbten Produkten (wie gewissen Beerenarten) ist das Arbeiten mit einer Chloroformschicht oder das Ausschütteln mit Nitrobenzol<sup>13</sup>) empfohlen worden. In letzterem Lösungsmittel sind die Pflanzenfarbstoffe nicht löslich. Diese beiden Methoden wurden unsererseits nicht näher geprüft, weil man sich in solchen Fällen vorteilhaft der von Buogo (l. c.) vorgeschlagenen Jodtitration unter Verwendung von Stärke als Indikator bedienen kann.

Zur Bestimmung des Vitamins C in Früchten, wie Aepfeln, Birnen und Trauben, wurden statt Extrakten die bezüglichen Pressäfte unter Zusatz von Essigsäure verwendet.

Für die nachfolgenden Untersuchungen bedienten wir uns, soweit nicht die Jodtitration nach Buogo oder dem betreffenden Untersuchungsmaterial angepasste, im speziellen Teil erwähnte Abweichungen sich als nötig erwiesen, des nachfolgend beschriebenen, von W. A. Dewjatnin und W. M. Doroschenko (l. c.) angegebenen Verfahren.

Reagentien: 1. 0,001 n-2,6-Dichlorphenolindophenollösung. 0,2 g des käuflichen Farbstoffes werden mit Wasser zu einem Liter gelöst. Einstellung mit einer 0,01 n-Ascorbinsäurelösung = 88 Milligramm Ascorbinsäure mit Wasser zu 100 cm³ gelöst. Kontrolle der Ascorbinsäurelösung mit 0,005 n-Jodlösung. Bestimmung des Titers der 2,6-Dichlorphenolindophenollösung: 1 cm³ 0,01 n-Ascorbinsäure + 1 cm³ n-Essigsäure werden unter Durchleiten von Kohlensäure mit der Farbstofflösung auf Rotfärbung titriert. Die Farbstofflösung muss im Dunkeln und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt werden. Alle Wochen muss sie neu eingestellt werden. Maximale Haltbarkeit 3 Wochen.

2. 5% ige und 80% ige Essigsäure.

3. 5% ige neutrale Bleiacetatlösung. 5 g neutrales Bleiacetat werden in 100 cm³ kohlensäurefreiem Wasser gelöst und filtriert.

4. Feingepulvertes, reines Calciumkarbonat.

Ausführung: 10 g zerkleinertes Material werden in einem Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von Kohlensäure in 60 cm³ 5% iger Essigsäure 10 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Ausziehen wird unter weiterem Durchleiten von Kohlensäure abgekühlt. Hierauf wird durch Wattefilter filtriert. Vom Filtrat werden 10 cm³ mit 0,4 g Calciumkarbonat neutralisiert und dann mit 5 cm³ 5% iger neutraler Bleiacetatlösung versetzt. Nach Umschütteln wird filtriert und vom Filtrat 10 cm³ + 5 cm³ 80% ige Essigsäure unter Durchleiten von Kohlensäure bis zum Auftreten einer ½ Minute bestehen bleibenden Rotfärbung mit einer 0,001 n-2,6-Dichlorphenolindophenollösung auf einer weissen Unterlage aus einer in ½ cm³ eingeteilten Bürette titriert.

In einigen Fällen, speziell bei sehr stark gefärbten Produkten (wie Erdbeeren, Kirschen, Himbeeren) wurde das überschüssige Blei (wie das überschüssige Quecksilber bei der oben erwähnten Methode) mit Zinkpulver entfernt. Dann wurde mit einer 0,005 n-Jodlösung in schwefelsaurer Lösung mit Stärke als Indikator titriert.

# 2. Spezieller Teil.

Unter Anwendung der oben beschriebenen Methoden ist nun eine Anzahl verschiedener Nahrungsmittel, meist im rohen Zustande, auf den Gehalt an Vitamin C untersucht worden. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden tabellarisch zusammengestellt. Derartige Untersuchungen sind allerdings auch von andern Autoren schon mehrfach ausgeführt worden, zeigen aber in ihren Ergebnissen öfters recht grosse Differenzen, was einerseits von der Methodik, anderseits von der verschiedenen Beschaffenheit der untersuchten Nahrungsmittel (Herkunft, Lagerung, bei Früchten und Gemüsen Reifezustand, Bodenbeschaffenheit usw.) herrühren kann, worauf schon u.a. Vetter und Winter 14) in ihrer wertvollen Arbeit über das Vitamin C als Ernährungsproblem aufmerksam gemacht haben.

Vorläufig wurden in den Bereich unserer Untersuchungen nur Gemüse, Früchte, Milch und Honig einbezogen und auch diese nur in einer Anzahl von Proben, die vielleicht nicht ohne weiteres eine definitive Beurteilung als Vitamin-C-Träger erlauben. Immerhin ergibt sich aus der Vergleichung mit den Angaben anderer Autoren eine befriedigende Uebereinstimmung mit den erhaltenen Zahlenwerten.

Tabelle 1. Ascorbinsäure in Gemüsen.

Gemüseart	Datum	mg Ascorbinsäure in 100 g Material		Gemüseart	Datum	mg Ascorbinsäure in 100 g Material	
		Indoph. Jod.				Indoph.	Jod.
Grünkohl	18. 10 17. 10 17. 10 23. 6 4. 6 7. 6 * 8. 6 * 14. 5 9. 6 14. 6 16 6 6. 10	A2,7	Jod. 48	Spinat, frisch  » gebrüht  Brühwasser  Weisskohl  Rippenmangold  Lattich  »  Schnittlauch  Sellerieblätter  Gurke  Bohnen  »  Erbsen  Petersilie  »  Karotte  »  Tomate  »  Rhabarber  Kohlrabi  Konserven Lenzburg:  1. Spinat	1.9 24.8 18.8 20.8 9.8 12.8 18.8 9.8 9.8 13.8 24.5 13.6	Section   Sect	2,2 5,7 44 44 37,4 158 4,4
nach 2 Tagen*** nach 3 Tagen	17. 6 18. 6	13 4,4		2. Erbsen		31.2 13,0	

<sup>\*</sup> Zentrifugierverfahren mit Trichloressigsäure. \*\* Gleiche Sorte wie am 9.6. blühend. \*\*\* Im Kühlschrank aufbewahrt.

Tabelle 2. Ascorbinsäure in Früchten.

Obstart	Datum	mg Ascorbinsäure in 100 g Material		Obstart	Datum	mg Ascorbinsäure in 100 g Pressaft	
		Indoph. Jod.				Indoph.	Jod.
Walderdbeeren	27.8		28	Bernerrosenäpfel	10. 10	3,5	
Gartenerdbeeren, klein	9.8		143	» ·	15. 10	2,5	
Erdbeeren (Wallis) .	22.6	39		Edelgrauech	15. 10		
Johannisbeeren, rot .	4.7	30,8		Goldreinette		11,2	
» »	6.7	28,6		Goldparmäne		1,76	
Aprikosen	7.7	11,0		Gravensteiner		9,75	
Waldhimbeeren	9.8		61,6	»		10,4	
Gartenhimbeeren	11.8		30,8	Reinette*	20.9	0,2	
Reineclauden	29.8		5	»	5. 10	4,21	
Sauerkirschen	12.8		17,6	»	12.10	9,0	
Zitronen	12.5	49,5		Sauergrauech*	20.9	0,09	
Orangen	14.5	48		»	5. 10	3,96	
Klaraäpfel	6.8	2,6		»	11.10	4,5	1
Schalen	>>	3,4		Trauben, blau	8.10	3,3	
Butterbirnen			1,2	» gelb	The second second	0,7	2
Spalierbirnen			1,5				

<sup>\*</sup> Die betreffenden Früchte wurden jeweils an den angegebenen Daten vom selben Baume gepflückt.

Von jeher wurden Gemüse, Obst und Beerenfrüchte nicht nur als notwendiger Bestandteil der täglichen Nahrung, sondern seit dem Bekanntwerden der Vitamine namentlich als wertvolle Vitamin-C-Quelle betrachtet. Die bisher veröffentlichten Zahlenwerte geben dieser Anschauung durchaus recht. Es ist möglich, den täglichen Vitamin-C-Bedarf von 50 mg durch Zufuhr von Gemüse- und Früchtemengen zu decken, die nicht über die Aufnahmefähigkeit des Organismus hinausgehen. Als besonders reich an Vitamin C erwiesen sich auch bei unseren Untersuchungen, von Schwankungen innerhalb der einzelnen Sorten abgesehen, die Kohlarten mit durchschnittlich 50 mg Ascorbinsäure pro 100 g, wobei allerdings mit gewissen Verlusten bei Kohlarten zu rechnen ist, die nur in gekochtem Zustande genossen werden. Als wesentlich weniger vitaminreich erwies sich Kopfsalat mit 2,1-8,8 mg pro 100 g. Von Kohlgewächsen und Kopfsalat werden für den Tisch bekanntlich die inneren oder Herzblätter ihres feineren Geschmackes wegen vorgezogen. Indessen steht der Vitamin-C-Gehalt im umgekehrten Verhältnis dazu. So zeigten die äusseren grünen Blätter von Kohl und Salat einen Vitamingehalt von 82,5 bzw. 8,8, die Herzblätter einen solchen von 55 bzw. 3 mg pro 100 g.

Als eine sehr beachtenswerte Vitamin-C-Quelle ist auch der Spinat, dessen Gehalt nach Literaturangaben zwischen 15 und 37 mg, nach unseren Untersuchungen im Durchschnitt bei 28,2 mg pro 100 g liegt und Schwankungen von 11—52,7 mg pro 100 g aufweist. Ein starker Rückgang an Vitamin C ist bei der Lagerung sogar im Kühlschrank (von 24 auf 4,4 mg nach 3 Tagen) und nach dem Verblühen (von 24 auf 11 mg) bei Spinat zu

beobachten. Bei der küchenmässigen Zubereitung von Spinat ergeben sich ebenfalls Verluste. Frischer Spinat zeigte 52,7 mg, gebrüht noch 14,8 mg, dagegen fanden sich im Brühwasser noch 33,9 mg.

In Konservenspinat wurden noch 5 mg in 100 g, in Erbsenkonserven 31 mg und in Bohnenkonserven 13 mg pro 100 g gefunden. Nach der Literatur zeigten frische Erbsen 20—49 mg, frische grüne Bohnen 8,5—13 mg pro 100 g.

Recht gute Vitamin-C-Quellen sind auch nach unseren Untersuchungen die Beerenfrüchte. Rote Johannisbeeren zeigten ca. 30 mg. Nach Literaturangaben soll die schwarze Sorte noch wesentlich vitaminreicher sein (bis zu 120 mg). Ein auffallend hoher Vitamin-C-Gehalt wurde in einer Sorte kleiner Gartenerdbeeren mit 143 mg gefunden, während Walderdbeeren 28 mg aufwiesen. Nach Literaturangaben soll der Vitamin-C-Gehalt der Erdbeeren zwischen 40 und 50 mg liegen.

Im Gegensatz zu einer vielverbreiteten, übrigens schon durch frühere Untersuchungen widerlegten Anschauung erweist sich Kernobst als verhältnismässig arm an Vitamin C, dessen Gehalt in der Literatur zu 5 mg angegeben wird, bei gewissen Sorten nach unseren Untersuchungen (Reinette, Edelgrauech) bis zu 11 mg ansteigen kann.

Von wesentlichem Einfluss für den Vitamin-C-Gehalt ist der Reifezustand. Bei ein und derselben Apfelsorte, die jeweils frisch vom Baum gepflückt wurde, fanden wir unreif 0,09, halbreif 3,9, reif 4,5 mg.

Von verschiedenen Autoren werden als besonders wertvolle und für die menschliche Ernährung wichtige Vitamin-C-Quelle die Kartoffeln bezeichnet. Dieser Wert liegt wohl weniger in einem besonders hohen Gehalt an diesem Vitamin als vielmehr darin begründet, dass dieses Nahrungsmittel sozusagen zu jeder Jahreszeit und in den verschiedensten Zubereitungsarten fast täglich auf den Tisch kommt. Auch ein relativ geringer Vitamingehalt würde also durch die täglich genossenen, verhältnismässig grossen Mengen dieses Nahrungsmittels ausgeglichen. Was die Untersuchungsmethodik von Kartoffeln auf den Vitamin-C-Gehalt anbetrifft, erwiesen sich gewisse Abänderungen der für Gemüse und Obst verwendeten Methoden als geboten. Vor allem galt es, die störende Wirkung der Oxydasen auszuschalten und nur Methoden zu verwenden, bei denen keine Verkleisterung der Stärke eintrat. Damit schied die Extraktion mit Essigsäure unter Kochen aus. Sie musste bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar anstatt mit Essigsäure mit Trichloressigsäure oder m-Phosphorsäure vorgenommen werden. Für unsere Untersuchungen bedienten wir uns des von Scheunert und Mitarbeitern (l. c.) vorgeschlagenen Verfahrens mit Trichloressigsäure als Extraktionsmittel und stellten gleichzeitig auch Versuche mit m-Phosphorsäure als Extraktionsmittel an. Nach den in der nachfolgenden Tabelle wiedergegebenen Zahlen ergeben sich zwischen diesen beiden Extraktionsmitteln keine wesentlichen Unterschiede. Gleichgültig, ob man Trichloressigsäure oder m-Phosphorsäure verwendet, wird im wesentlichen wie folgt verfahren:

Aus einer rohen Kartoffel wird mit einem verchromten Messer rasch eine Scheibe herausgeschnitten und davon 10 g abgewogen. Diese werden in einem Mörser mit 8 cm³ 20% iger Trichloressigsäure (oder 5% iger m-Phosphorsäure) versetzt und mit eisenfreiem Sande fein zerrieben. Man fügt weitere 12 cm³ des Extraktionsmittels hinzu, gibt das Gemisch in ein Zentrifugenglas, spült den Mörser mit 5 cm3 Wasser nach und zentrifugiert das Gemisch 5 Minuten in der Gerber-Zentrifuge bei 1200 Umdrehungen. Das Zentrifugat bringt man in einen 100-cm<sup>3</sup>-Messkolben. Der Rückstand wird noch 2mal mit je 10 cm3 5% igem bzw. 1,5% igem Extraktionsmittel versetzt, gut gemischt und nochmals je 5 Minuten zentrifugiert. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 cm3 aufgefüllt. Davon werden 25 cm³ mit 2,6-Dichlorphenolindophenollösung (0,001 n) titriert. Bei gekochten Kartoffeln ist die Methode dahin abzuändern, dass man eine Mittelprobe mit je 3 cm³ methylalkoholischer Essigsäure pro 10 g Kartoffelgewicht versetzt (100 cm<sup>3</sup> Methylalkohol + 8 cm<sup>3</sup> Eisessig). Die Kartoffeln werden zu einem Brei verrieben und davon soviel abgewogen, wie 10 g Kartoffelgewicht entspricht. Diese werden mit 17 cm<sup>3</sup> methylalkoholischer Essigsäure versetzt und 5 Minuten zentrifugiert. Von hier an wird genau gleich gearbeitet wie bei rohen Kartoffeln, d.h. man extrahiert zuerst mit 20 bzw. 5% igem, dann mit 5 bzw. 1,5% igem Extraktionsmittel. Statt des Zerreibens mit Sand, bei dem häufig ein Zerspringen der Zentrifugengläser zu befürchten ist, kann zweckmässig ein mit dem Reibeisen zerkleinertes Material verwendet werden. Nur ist dabei zu beobachten, dass das Material möglichst kurze Zeit mit der Zerreibungsfläche in Berührung bleibt und das zerriebene Material zur Verhinderung von Oxydasenwirkung sofort mit dem Extraktionsmittel zusammengebracht wird.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

Sorte	Datum	mg Ascorbinsäure in 10 g Material		Sorte	Datum	mg Ascorbinsäure in 10 g Material	
Sorte		Trichlor- essigsäure	m-Phos- phorsäure	Sorte	Datum	Trichlor- essigsäure	m-Phos- phorsäure
Weltwunder :	4. 11	11,4	12,8	Erdgold, kleine Knolle	22. 9	13,8	
Ideal	5. 11	7,0	8,4	Böhms, roh	10.9	26,5	
Industrie	24. 10	5,0		mit Schale gedämpft	»	22,8	
Böhms	7. 9	5,9		gedämpft u. nachher			
Erdgold	8.9	9,9		in Fett gebraten	»	12,4	
» grosse Knolle	22.9	9,3		Salzkartoffeln	>>	13,8	
» mittlere »	,	11,7		Pressaft*		7,7	

Wie aus der Tabelle ersichtlich, schwanken die Gehaltszahlen für den Vitamingehalt der Kartoffeln innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen (6—26 mg in 100 g). In der Literatur finden sich Werte von 5—33 mg, offenbar je nach Sorte, Dauer und Art der Aufbewahrung, Bodenbeschaffenheit, Düngung und Grösse.

Unter der Voraussetzung, dass bei der küchenmässigen, so verschiedenartigen Zubereitung von Kartoffeln keine wesentlichen Verluste eintreten, können demnach die Kartoffeln in der Tat als eine wertvolle Vitamin-C-Quelle betrachtet werden.

In der Schale gedämpfte Kartoffeln zeigen beinahe den ursprünglichen Vitamingehalt. Gedämpfte und nachher in Fett gebratene Kartoffeln hingegen verlieren annähernd 50%, ebenso Salzkartoffeln nahezu 50% ihres ursprünglichen Vitamingehaltes.

Milch.

Zur Bestimmung des Vitamins C in Milch sind ebenfalls verschiedene Methoden empfohlen worden, welche sich meistens durch die Art der Vorbehandlung unterscheiden. Schlemmer, Bleyer und Cahnmann 15) stellten ein Serum durch Fällen mit neutralem Bleiacetat und Entfernung des Bleies mit Natriumsulfat her. Diese Methode erwies sich nicht als zweckmässig, weil: 1. Ascorbinsäure in diesem Serum nicht stabil ist (60 % Verlust während einer Stunde); 2. weil sich das Serum beim Ansäuern zwecks Einstellen auf das erforderliche p<sub>H</sub> von 2,5 trübt. Ein anderes, von Wachholder 16) vorgeschlagenes Verfahren entfernt die Eiweisstoffe durch Fällen mit einer 22 % igen Sulfosalicylsäure und bestimmt die Ascorbinsäure durch die mit Phosphorwolframsäure entstehende Färbung mit dem lichtelektrischen Kolorimeter nach Lang.

Für unsere Versuche wählten wir das von Krocker<sup>17</sup>) angegebene Verfahren mit Sulfosalicylsäure als Vorbehandlungsmittel, das uns schon deswegen beachtenswert erschien, weil seine Ergebnisse durch den Tierversuch überprüft und bestätigt worden sein sollen. Mit einigen geringfügigen Abänderungen der Originalmethode gestaltet sich das Verfahren wie folgt: 15 cm<sup>3</sup> Milch versetzt man mit 30 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser. Die Verdünnung bezweckt eine Verhinderung des Mitreissens von Ascorbinsäure durch die Fällung mit Sulfosalicylsäure. Nun werden unter ständigem Umrühren 5 cm<sup>3</sup> einer 22 % igen Lösung von Sulfosalicylsäure zugesetzt. Nach kräftigem Schütteln wird filtriert. Vom Filtrat werden zweimal 20 cm<sup>3</sup> titriert. Anstatt Sulfosalicylsäure ist, wie oben erwähnt, bei der Bestimmung des Vitamin-C-Gehaltes in Lebensmitteln auch Trichloressigsäure oder m-Phosphorsäure verwendet worden, obwohl der Trichloressigsäure von andern Autoren vorgeworfen wird, dass sie die Stabilität der Ascorbinsäure störe und das Dichlorphenolindophenol zerstöre. Nach unseren Erfahrungen treten solche störende Einflüsse beim raschen Arbeiten nicht auf. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, stimmen denn auch die mit diesen beiden letzteren Fällungsmitteln erhaltenen Ergebnisse befriedigend mit den unter Verwendung von Sulfosalicylsäure festgestellten überein. Eine Probe wurde auch ohne Entfernung des Eiweisses und ohne Säurezusatz direkt titriert. Die Titration verlief jedoch sehr langsam, und der Endpunkt war schwer zu erkennen. Auch ist noch zu berücksichtigen, dass bei diesem p<sub>H</sub> auch Cystein, das ja bekanntlich in der Milch vorhanden ist, den Farbstoff reduzieren kann. Aus den erwähnten Gründen wurde von der direkten Titration abgesehen, obwohl das erhaltene Ergebnis (0,94) nicht wesentlich von dem mit Trichloressigsäure erhaltenen (0,98) abweicht.

Tabelle 4.

Untersuchungsmaterial	Datum	Mit Trichlor- essigsäure	Mit Sulfo- salicylsäure	Mit m-Phos- phorsäure	Direkt titriert		
		mg Ascorbinsäure in 100 cm <sup>3</sup>					
Vollmilch	19. 10	0,98			0,94		
Vollmilch	20.10	1,55					
Vollmilch	28. 10	1,64	1,67	1,76			
Vollmilch	2. 11	1,58	1,54				
Vollmilch, pasteurisiert .	2.11	1,54	1,50				
Magermilch	2. 11	1,58	1,54				
Magermilch, pasteurisiert	2.11	1,50	1,52				
Rahm*	2.11	0,92	0,92				
Rahm, pasteurisiert	2.11	0,96	0,96				

Wie aus der Tabelle ersichtlich, schwanken die Werte für Vollmilch zwischen 1 und 1,6 mg, was dem von zahlreichen andern Autoren festgestellten Durchschnittsgehalt an Vitamin C in Milch entspricht. Wie die übrigen Milchbestandteile wird auch der Gehalt an Vitamin C durch Einflüsse von Fütterung, Jahreszeit, Melkzeit usw. abhängig sein. Im fernern konnte die auch anderwärts gemachte Beobachtung bestätigt werden, dass die Pasteurisierung nur geringe Vitamin-C-Verluste bedingt. Magermilch zeigt einen gleich hohen Gehalt an Vitamin C wie Vollmilch, während Rahm niedrigere Werte aufweist. Eine Abnahme von Vitamin C scheint auch durch das Pasteurisieren des Rahms nicht einzutreten.

Bekanntlich besteht vielfach die Meinung, dass die gegen Luft- und Temperatureinflüsse so empfindliche Ascorbinsäure schon durch das übliche Aufkochen, noch mehr aber durch nacheinanderfolgendes mehrmaliges Erhitzen von Milch ganz oder wenigstens teilweise zerstört werde. Diese Annahme konnten wir bei unsern Versuchen nicht bestätigen, womit aber diese Art der Milchbehandlung keineswegs empfohlen werden soll. Kocht man eine wässrige Ascorbinsäurelösung unter Luftzutritt, so ist bekanntlich ein wesentlicher Rückgang an Ascorbinsäure festzustellen. Wenn ein gleicher Rückgang sogar beim mehrmaligen Kochen der Milch nicht eintritt, so ist das offenbar auf die kolloide Schutzwirkung der Milch zurückzuführen. Nach kurzem einmaligem Aufkochen war der Gehalt an Ascorbinsäure von 1,27 mg in 100 cm³ auf 1,22 mg gesunken. Diese Milch wurde über Nacht im Eisschrank im Dunkeln aufbewahrt. Sie zeigte alsdann

einen Gehalt von 1,21 mg und nach längerem Aufkochen noch einen Gehalt von 1,18 mg, also eine sehr geringe Abnahme.

Eine Milch, welche roh 1,55 mg Ascorbinsäure in 100 cm³ enthielt, wurde aufgekocht, sie zeigte alsdann einen Wert von 1,49 mg in 100 cm³. Dieser Milch wurde eine Lösung von synthetischer Ascorbinsäure zugesetzt. Nach dem Aufkochen konnten 97,2% der zugesetzten Ascorbinsäure wiedergefunden werden. Diese Beständigkeit der synthetischen Ascorbinsäure in Milch ist wohl ebenfalls auf eine Schutzkolloidwirkung zurückzuführen.

Honig.

Zur Durchführung einer schweizerischen Honigstatistik erhobene Bienenhonigproben inländischer Herkunft gaben uns die erwünschte Gelegenheit, sie auf ihren Vitamin-C-Gehalt (andere Vitamine dürften kaum in Frage kommen) zu prüfen. Aus den nachstehend mitgeteilten Zahlen ergeben sich Schwankungen von 2—14 mg pro 100 g. Dunkle Honige scheinen im allgemeinen vitaminreicher zu sein als helle.

Dass aus Berggegenden stammende Honige vitaminreicher seien als aus Niederungen gewonnene, lässt sich aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht ableiten.

Taverie 5.									
Honig- sorte	Herkunft	Ernte	mg Ascor- binsäure in 100 g	Honig- sorte	Herkunft	Ernte	mg Ascor- binsäure in 100 g		
hell	Zweisimmen	1938	3,4	dunkel	Weissenbach	1938	9,7		
hell	Lenk	1938	4,7	dunkel	Oberburg	1938	8,5		
hellbraun	Guttannen	1938	14,6	dunkel	Ligniers	1938	3,74		
hell	Adelboden	1938	2,7	dunkel	Plan s. Neuchâtel	1938	6,4		
dunkel	Matten bei Gstaad	1938	5,3	dunkel	Neuchâtel	1938	1,1		
hell	Frutigen	1938	6,3	hell	Cernier	1938	3,64		
hell	Meiringen	1937	4,6	dunkel	Chézard	1938	4,0		
hell	Frutigen	1938	7,6	hell	Couvet	1938	4,3		
hell	Gstaad	1938	2,6	hell	Fleurier	1938	3,5		
hell	Kandersteg	1938	2,4						

Tabelle 5.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt und namentlich auch auf zubereitete Nahrungsmittel ausgedehnt werden.

## Literaturangaben.

¹) Z. Unters. Lebensmittel 63 (1932). — ²) Biochem. Z. 279/280 (1935). — ³) I. Assoc. of. Agric. Chem. 27, 595 (1933). — ⁴) C. r. (1933), Nr. 26. — ⁵) Ueber die chemische Methode der Bestimmung des Vitamins C, Onti-Verlag (1934). — ⁶) Klin. Wschr. 1936, 94. — ²) Biochemical. J. 28, 1153—54 (1934). — ˚) Biochem. J. 30, 361 (1936). — ⁶) Biochem. Z. 287—288 (1936). — ¹⁰) Ann. Chem. applicata 25, 679—84 (1935). — ¹¹) Ind. ital. Conserve aliment. 12, 45—47 (1937). — ¹²) J. biol. Chemie Trj. 118, 735—42 (1937). — ¹³) Inaugural-Dissertation, Fr. Siebert, Frankfurt am Main (1931). — ¹⁴) Z. Vitaminforsch. 7, 173 (1938). — ¹⁵) Biochem. Z. 254, 187 (1932). — ¹⁶) Klin. Wschr. 593 (1936). — ¹ˀ) Milchw. Forsch. 19, 318 (1938).