

ERNÄHRUNGSFORSCHUNG

BERICHTE UND MITTEILUNGEN

AUS DEM INSTITUT FÜR ERNÄHRUNG, POTSDAM-REHBRÜCKE
DER DEUTSCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ZU BERLIN

GEGRÜNDET VON

A.SCHEUNERT †, K.TÄUFEL, M. ULMANN

HERAUSGEGEBEN VON

KURT TÄUFEL · MAX ULMANN

SCHRIFTFÜHRUNG:

MAX ULMANN

BAND VIII, HEFT 3

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

1963

ERNÄHRUNGSFORSCHUNG

BERICHTE UND MITTEILUNGEN

AUS DEM INSTITUT FÜR ERNÄHRUNG, POTSDAM-REHBRÜCKE
DER DEUTSCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ZU BERLIN

GEGRÜNDET VON

A.SCHEUNERT †, K.TÄUFEL, M.ULMANN

HERAUSGEGEBEN VON

KURT TÄUFEL · MAX ULMANN

SCHRIFTFÜHRUNG:

MAX ULMANN

BAND VIII, HEFT 3

MIT 53 ABBILDUNGEN UND 53 TABELLEN

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

1963

Erschienen im Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 8, Leipziger Straße 3–4

Copyright 1963 by Akademie-Verlag GmbH

Lizenznummer: 202 · 400/416/63

Gesamtherstellung: IV/2/14 · VEB Werkdruck Gräfenhainichen · 2053

Bestellnummer: 2074/VIII/3 · ES 20 M 8 · Preis: DM 49,—

KURT TÄUFEL • MAX ULMANN
ERNÄHRUNGSFORSCHUNG

INHALTSÜBERSICHT

K. TÄUFEL: Dr. HEINRICH BAUMGÄRTNER zum 65. Geburtstag	343
K. TÄUFEL und F. LINOW: Die Wirkung von Bleicherden bei der Autoxydation olefinischer Fette. 1. Mitt. Zur Verminderung des Metallgehaltes olefinischer Fette durch kombinierten Einsatz aktiver Adsorptionsmittel und metallinaktivierender Verbindungen	345
F. BAUM und H. LAMM: Über den unspezifischen Nachweis von Konservierungsmitteln in verschiedenen Lebensmitteln	355
H.-A. KETZ: Der Corticosteronblutspiegel bei der Ratte in Abhängigkeit von Geschlecht, Alter und Gewicht	362
H. HAENEL und B. GASSMANN: Beitrag zur Frage der Extraktion von Riboflavin aus Getreide	366
B. GASSMANN und J. JANICKI: Zur Standardisierung der Niacin-Bestimmung in Getreide und Getreideprodukten	377
H. WOGGON: Über den Vitamin-C-Gehalt keimungsgehemmter Kartoffeln	387
K. TÄUFEL und J. VOIGT: Die Bedeutung der Polyphenole bei der enzymatischen Bräunung von Obst	406
H. SEIDLER: Über Verteilung und Löslichkeit von 90-Strontium in Tierknochen	417
W. GOLDBACH und H. HAENEL: Nachweis von Enzymen im Agardiffusionsplattentest	423
M. ROTHE: Zur Frage der Geruchsentwicklung in fadenziehendem Brot	432
G. POSE: Ernährung und endokrines System. 2. Mitt. Der Einfluß der Ernährung auf die Nebennieren	440
M. ZOBEL: Anwendung von Hochfrequenzenergie, besonders des Mikrowellenbereiches	450
J. HOLLÓ und J. SZEJTLI: Studien über die saure Hydrolyse von Glykosidbindungen. 5. Mitt. Der Zusammenhang zwischen der Lage der Glykosidbindungen der Polysaccharide innerhalb der Kette und der Hydrolysegeschwindigkeit	504
G. REHFELD: Über die Auswirkungen von Polysaccharid- und Proteinzusätzen auf den Frischezustand von Weizenmehl- und Stärkegebäcken	510
H.-K. GRÄFE: Modell eines Ernährungsrichtplanes für Leistungssportler	517

Aus der Arbeit der Bereiche des Institutes	531
In Memoriam Dr. Konrad Siebert	531
H. HAENEL: Dr. E. KRAACK zum 65. Geburtstag	533
Bereich Chemie der Lebensmittel	535
Bereich Verarbeitung der Lebensmittel	546
Bereich Soziologie der Ernährung	559
Bereich Physiologie der Ernährung	570
Bereich Biologie der Ernährung	573
Bereich Klinische Physiologie der Ernährung	575
Wissenschaftlicher Informationsdienst	580
Im In- und Auslande gehaltene Vorträge der Institutsangehörigen	585
Referate der letzten Veröffentlichungen aus dem Institut in der Fachliteratur	
W. BOCK: Eigenschaften und Bedeutung von „Mischgelen“ aus Pektin und Gelatine . .	589
K. FELLER und R. HECKEL: Die Qualitätskennzeichnung von Weizen an Hand von Mikrobackversuchen	589
H.-K. GRÄFE: Ernährung und Sport	590
H.-K. GRÄFE und H. E. SCHMIDT: Ernährungsphysiologischer Wert des Gemüses. . . .	590
H. HAENEL und M. CIENCIAŁA: Mikrobiologischer Nachweis von Thiamin mit <i>Poterio-</i> <i>chromonas stipitata</i>	590
H. HAENEL, E. FABIUNKE und W. MÜLLER-BEUTHOW: Untersuchungen zur Resistenz der Blinddarm-Mikroflora gegenüber synthetischen senfölbildenden Substanzen nach Fütterungsversuchen an Hühnern	590
H. HAENEL und W. MÜLLER-BEUTHOW: In vitro-Versuche zur Resistenz verschiedener Bakterien gegenüber senfölbildenden Substanzen	591
R. HECKEL: Keimfähigkeit und Gesundheitszustand des Mahlgetreides — Begriffe und Methoden im Blickwinkel der Getreideverarbeitung	591
H.-A. KETZ, H. PLESSING und O. SELISKO: Die Vitamin-A-Leberspeicherung unter ver- schiedenen Ernährungsbedingungen	591
M. RICHTER: Die papierchromatographische Fraktionierung der Stärkekohlenhydrate. I. Mitt. Zur Leistungsfähigkeit der papierchromatographischen Kapillaranalyse bei der Fraktionierung der Stärkekohlenhydrate	592
M. RICHTER und H.-H. STROH: Die papierchromatographische Fraktionierung der Stärkekohlenhydrate. II. Mitt.	592
M. ROTHE: Zur Bestimmung des Rohfaser- und Stärkegehaltes von Getreideprodukten .	593
M. ROTHE, K. FELLER und R. HECKEL: Zur Qualitätsbeurteilung von Weizenkeimlingen. I. Reinheitsgrad	593
M. ROTHE und J. STÖCKEL: Zur Qualitätsbeurteilung von Weizenkeimlingen. II. Halt- barkeit	593
F. SCHIERBAUM und K. TÄUFEL: Die Hydratation der Stärke. V. Mitt. Einfluß von Trocknungsvorgängen auf die Kaltwasserlöslichkeit der Stärke	594
H. E. SCHMIDT: Ernährungswirtschaftliche Gesichtspunkte zur „Ökonomik des Zucker- rübenanbaues“	594
J. SEIDEMANN: Über die Brauchbarkeit von Farbstoffen in der Stärke-Mikroskopie . . .	594
K. TÄUFEL, K.-O. HEIMS und CL. FRANZKE: Zur Darstellung von Erucasäure aus Rübel mit Hilfe der Tieftemperatur-Kristallisation	595

K. TÄUFEL und F. LINOW: Elektrochemische Sauerstoffbestimmung in olefinischen Fetten	595
K. TÄUFEL, H. RUTTLOFF und R. FRIESE: Zur Bestimmung der Glucose im Stärkesirup mittels Glucose-Oxydase	595
K. TÄUFEL, K. SCHMIDT und CL. FRANZKE: Isolierung von Methylketonen aus Fetten und papierchromatographische Differenzierung in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone	596
K. TÄUFEL und J. VOIGT: Beitrag zur quantitativen Papierchromatographie, dargestellt am Beispiel der Chlorogensäure	596
K. TÄUFEL und R. ZIMMERMANN: Zur Aldehydbildung bei der UV- und γ -Bestrahlung von Aminosäuren, Dicarbonsäuren und Kohlenhydraten	596
M. ULMANN: Die kombinierte Verarbeitung von Kartoffeln auf Stärke und Alkohol	597
M. ULMANN und M. RICHTER: Zum Vergleich der Stärkebestimmung nach der polarimetrischen CaCl_2 - und HCl -Methode	597
H. WEIBELZAHL: Anleitung zur Vor- und Zubereitung von Speisen nach kochwissenschaftlichen Gesichtspunkten	598

Dr. HEINRICH BAUMGÄRTNER

zum 65. Geburtstag

am 15. Mai 1963

„Simplex sigillum veri“

HERMANN BOERHAAVE (1668–1738)

Nur zu leicht verliert sich der im Auf und Ab des pflichtenreichen und rastlosen Alltags stehende Mensch; seine Persönlichkeit läuft Gefahr, in der Vielheit des Umweltgeschehens unterzugehen. Da gilt es, einen sicheren Haltepunkt zu suchen, um aus Rück- und Vorschau das positive Fazit vom „multa“ zum „multum“, vom Komplizierten zum Einfachen ziehen zu können; denn das Einfache trägt, wie es der berühmte holländische Arzt und Chemiker H. BOERHAAVE vor nun fast 300 Jahren formuliert hat, den Stempel des Wahren.

Ein solcher Haltepunkt ist nach menschlich schöner Tradition für den Wissenschaftler gegeben, wenn er über Jahrzehnte hinweg durch experimentelle Tat sowie durch kausal verknüpfte Kenntnis und Erkenntnis zur Persönlichkeit geprägt ist. Unter solchen Auspicien wende ich mich anlässlich seines 65. Geburtstages an Herrn Dr. med. vet. HEINRICH BAUMGÄRTNER, dessen Hand als geschäftsführendem Direktor die Leitung des Rehbrücker Instituts für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin seit Februar 1962 anvertraut ist.

Als Sohn eines Landwirtes am 15. Mai 1898 in Seimeny (Bessarabien) geboren, widmet sich HEINRICH BAUMGÄRTNER nach Absolvierung des deutschen Realgymnasiums in Tarutino vom Jahre 1922 an zuerst dem Studium der Landwirtschaft an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Hohenheim, zwei Semester später dem der Tierheilkunde an der Universität zu Leipzig. Im Anschluß an sein Staatsexamen wird er daselbst 1928 zum Dr. med. vet. promoviert. Bald danach wird er Assistent am Veterinär-Pathologischen Institut der Universität Leipzig, das er zur Aufnahme einer Tätigkeit als Tierarzt für Fleischbeschau am Schlachthof in Zwickau (Sachsen) im Jahre 1934 verläßt; hier widmet er sich neben seinen amtlichen Pflichten vor allem der Bakteriologie von Fleisch und

Milch. Im Jahre 1935 erwirbt er die deutsche Staatsangehörigkeit und kehrt zwei Jahre später nach Leipzig zurück, wo er bis Ende 1938 am Schlachthof, ab 1939 als kommissarischer Leiter, ab 1942 als Direktor des Milchhygienischen Untersuchungsamtes tätig ist. Im Jahre 1945 wird dieses Amt dem Bezirks-Hygiene-Institut Leipzig angegliedert. Die Leitung der bakteriologischen Abteilung sowie milchhygienische Aufgaben sind nun das Feld der Tätigkeit des Jubilars. Einem Rufe von Prof. Dr. Dr. h. c. A. SCHEUNERT folgend, übernimmt er 1952 die Mikrobiologische Abteilung am damaligen Institut für Ernährungsforschung in Rehbrücke.

Eignen Gedanken nachgehend, spezielle Fragestellungen formulierend, befaßt sich Dr. BAUMGÄRTNER in Rehbrücke bevorzugt mit Studien über die Prozesse des mikrobiologischen Verderbens von Lebensmitteln. Forschungsgegenstand ist nicht eine bloße Beschreibung und Registrierung, sondern vielmehr der kausale Einblick in die obwaltenden, das Wesen des Nahrungsgutes verändernden Vorgänge. Allen Fragen über Haltbarkeit, Versendung, Verpackung und Konservierung wird unter dem Blickpunkt der Mikrobiologie nachgespürt, um die gewonnene Kenntnis und Erkenntnis auf dem Wege über ernährungsphysiologische, soziologische und volkswirtschaftliche Gesichtspunkte in das große Ziel einer vollwertigen und gesunden Ernährung einzuordnen. Mehr als 30 wissenschaftliche Publikationen sind Zeuge der fruchtbaren Arbeit von Dr. BAUMGÄRTNER; ihnen reihen sich rund 10 Veröffentlichungen an, die in didaktisch geschickter Weise der Popularisierung wissenschaftlicher Ergebnisse über Nahrung und Ernährung gewidmet sind. Ein „Fachbuch für den Fleischer“, die von ihm redigierte Übersetzung des sowjetischen Buches von IMICHOW „Biochemie der Milch und der Milchprodukte“ runden das Bild seiner erfolgreichen Tätigkeit ab.

„Es ist nicht genug zu wissen, man muß auch anwenden; es ist nicht genug zu wollen, man muß auch handeln“! Nach diesem Wort von GOETHE hat H. BAUMGÄRTNER sein Leben ausgerichtet: Es stand allzeit im Zeichen eines unermüdlichen, mit kritisch klarer Erfahrung und mit steter Einsatzbereitschaft gepaarten Fleißes, einer bewährten Treue und Verbundenheit mit Beruf und Wissenschaft. Der Jubilar ist Wissenschaftler und Praktiker zugleich: Aus dieser glücklichen Vereinigung von Theorie und Praxis, aus ihrer gegenseitigen Wechselwirkung möge dem Jubilar weiterhin reicher Nutzen erwachsen! Gute Gesundheit, über den Alltag tragende Lebensbejahung und harmonische Ausgeglichenheit seien ihm getreue Begleiter in die kommenden Lebensjahre!

K. TÄUFEL

Die Wirkung von Bleicherden bei der Autoxydation olefinischer Fette

1. Mitteilung

Zur Verminderung des Metallgehaltes olefinischer Fette durch kombinierten Einsatz aktiver Adsorptionsmittel und metallinaktivierender Verbindungen¹⁾

von K. TÄUFEL und F. LINOW²⁾

I. Bisherige Kenntnisse und Problemstellung

Gewisse Schwermetalle entfalten bekanntlich eine signifikant aktivierende, die Verderbsneigung fördernde Wirkung bei der Autoxydation olefinischer Fette. Die stärksten Effekte entwickeln Kupfer und Eisen [1–8]; dies beruht darauf, daß diese beiden Metalle gemäß dem Ablauf einer bimolekularen Redoxreaktion den Radikalzerfall der primär gebildeten Hydroperoxyde beschleunigen [9] und damit zur Ausbildung neuer, die Autoxydation fortsetzender Radikalketten führen [10–12].

Über den Gehalt der Nahrungsfette an Schwermetallen ist schon von verschiedener Seite berichtet worden [13, 14]. Für raffinierte Pflanzenöle werden z. B. Gehalte an Kupfer bis zu 0,1 µg, an Eisen bis zu 1 µg je 1 g angegeben. Nach dem Schrifttum [14] wirkt Kupfer noch in einer Konzentration von 0,01 µg/1 g Methyloleat prooxydativ; bei Eisen manifestiert sich ein Effekt ab einer Konzentration von etwa 0,1 µg/1 g Methyloleat. Bei Zusatz von Metallgemischen tritt auf jeden Fall eine verstärkte Autoxydation ein, die zu erwartende additive Wirkung aber kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Zahlreiche Verbindungen sind bekannt – z. B. Phosphorsäure [15], Weinsäure [16], Phytinsäure [17], Phytinate [18] u. a. – die durch Komplex- oder Chelatbildung den prooxydativen Effekt von Schwermetallspuren auszuschalten vermögen. Eine bedeutsame Rolle spielt dabei die Citronensäure [19], über deren Verwendung als Metallfänger („metal scavenger“) schon sehr viel gearbeitet worden ist. Sie wird meist in Konzentrationen von 0,1 bis 0,01% angewendet; der Zusatz erfolgt in wäßriger Lösung während der Desodorierung bzw. während der sich anschließenden Kühlung des Raffinates im Vakuum. Als nachteilig für die praktische Verwendung ist die geringe Fettlöslichkeit dieser Säure zu betrachten; so werden nach W. O. LUNDBERG [20] z. B. in Schweineschmalz bei 50 °C nur 0,005% gelöst.

Über Möglichkeiten zur Entfernung bzw. Desaktivierung von Schwermetallspuren bei Fetten durch farbaufhellende Adsorptionsmittel – „Bleicherden“ (Magnesium-Aluminium-Hydrosilicate) – ist bisher wenig bekannt geworden [21].

¹⁾ Herrn Dr. H. BAUMGÄRTNER zum 65. Geburtstag gewidmet.

²⁾ Es sei auch an dieser Stelle Herrn Chemie-Ing. H. BÖHM für gewissenhafte experimentelle Mitarbeit gedankt.

Daß Magnesiumhydroxyd allein sehr kleine Mengen Kupfer fest binden kann, geht aus Untersuchungen von J. D'ANS und J. MATTNER hervor [22]. Von K. TÄUFEL und K. ROMMINGER [4] wird berichtet, daß der Bleichprozeß derjenige Teilvorgang der Raffination ist, der den Gehalt an Spurenmetallen am stärksten verändert. Eine vollständige Entfernung aber gelingt nicht; es kommt vielmehr zur Einstellung eines etwa konstanten Metallgehaltes, der von der Konzentration im ungebleichten Öl praktisch unabhängig ist [23]. Was das Adsorptionsvermögen aktiver Erden anlangt, so beruht es für Metalle im wesentlichen wohl darauf, daß die „Tonsäuren“¹⁾ mit Elektrolyten unter Ionenaustausch partiell unter Einstellung eines Gleichgewichtes zu reagieren in der Lage sind [24, 25].

Über die Auswirkung der Bleichung auf die Autoxydationsanfälligkeit olefinischer Fette liegen im Schrifttum nur wenige, zudem oft recht widersprechende Angaben vor. Ihre Lagerstabilität kann durch die Behandlung mit aktiven Erden herabgesetzt werden, was offensichtlich auf die Entfernung antioxydativ wirkender natürlicher Begleitstoffe zurückzuführen ist [26–28]; es besteht aber auch die Möglichkeit einer Abtrennung prooxydativ wirkender Substanzen bzw. einer katalysierten Zersetzung primärer und sekundärer Autoxydationsprodukte, was zur Erhöhung der Stabilität führt [29].

Die vorliegende Mitteilung berichtet über systematische Versuche zur Entfernung von Metallspuren aus Fett durch Einsatz von Bleicherden, die mit „Metallfängern“ kombiniert sind; darüber liegen u. W. im Schrifttum Angaben nicht vor.

II. Eigene Untersuchungen

1. Methodik

Bei den Modellversuchen werden die Methylester der Fettsäuren von Sonnenblumenöl als Substrat eingesetzt. Als Metallkatalysatoren werden Kupfer und Eisen bis zu einer Maximalkonzentration von 10 µg Metall/1 g Ester herangezogen; höhere Gehalte dürften in der Praxis kaum vorkommen. Die Substrate werden, wie später beschrieben, mit der Bleicherde „Tonsil optimum“ behandelt; deren Eisengehalt liegt bei 0,5–1,0%; Kupfer ist papierchromatographisch nicht nachweisbar. Diese Bleicherde wird mit Citronensäure bzw. mit Natrium-Kalium-Polyphosphat („Polyphosphat“) kombiniert.

¹⁾ „Tonsäuren“ = $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$; im natürlichen Zustand sind die Protonen der sauren OH-Gruppe ganz oder teilweise durch Calcium oder Natrium ersetzt. Durch Behandlung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erfolgt Austausch dieser Basen gegen Wasserstoffionen.

a) Materialien

Methylester der Gesamtfettsäuren von Sonnenblumenöl. Die durch Umesterung mit Natriummethylat nach L. HARTMAN [30] dargestellten Ester werden unter Vakuum im Stickstoffstrom fraktioniert; über die analytischen Daten der farblosen Mittelfraktion unterrichtet Tabelle 1.

Tabelle 1

Charakteristik der Methylester der Gesamtfettsäuren von Sonnenblumenöl

Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl (KAUFMANN)	POZ ¹⁾	Kp _{3mm Hg}	Gehalt an		
					Kupfer	Eisen	Tocopherol
0,0	191,1	133,0	0,9	160–180 °C	nicht nachweisbar [4]		2,96 mg%

Eisenstammlösung. Genau 1 g Ferrum reductum plv. (p. a.) werden in eisenfreier 20%iger Salzsäure gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert; nach Entfernung des Überschusses desselben wird mit 3 n-Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt; diese Eisenlösung enthält in 1 µl 10 µg Fe⁺⁺⁺.

Kupferstammlösung. 2,6822 g Kupfer(II)-chlorid (CuCl₂ · 2 H₂O) (p. a.) werden in 100 ml 3 n-Salzsäure gelöst; in 1 µl sind 10 µg Cu⁺⁺ enthalten.

Fließmittel. 250 Teile n-Butanol (bidestilliert) + 50 Teile 6 n-Salzsäure. Die Salzsäure wird gemäß eigenen Erfahrungen zweckmäßigerweise durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in bidestilliertes Wasser gewonnen.

Sprühreagenzien. Für Kupfer: 0,05%ige äthanolische Dithiooxamid-Lösung; für Eisen: 0,5%ige methanolische Ammoniumrhodanid-Lösung.

*Tonsil optimum*²⁾; *Citronensäure*, wasserfrei (p. a.).

*Natrium-Kalium-Polyphosphat*³⁾. Das kettenförmig gebaute Präparat von mittlerer Kettenlänge enthält 14,3 PO₃-Gruppen; Gehalt an *Metaphosphat* gleich 5,2% des Gesamtphosphors; pH der 0,1 m wäßrigen Lösung 6,47. Die polarographische Prüfung des Polyphosphates auf Metall ergibt weniger als 1 · 10⁻⁷ g Kupfer bzw. weniger als 1 · 10⁻⁷ g Eisen/1 g Substrat.

b) Arbeitsweise

Kupfer und Eisen werden in methanolischer Lösung ihrer Chloride, aus der Stammlösung hergestellt, in die Methylester eingebracht. Ihre Konzentration

¹⁾ POZ = Peroxydzahl; darunter wird hier die Menge Jod verstanden, ausgedrückt in ml 0,002 n-Natriumthiosulfatlösung, die von den in 1 g Fett oder Öl enthaltenen peroxydischen Verbindungen aus Kaliumjodid in Freiheit gesetzt wird.

²⁾ Tonsil optimum wurde freundlicherweise von der Süd-Chemie A. G. München zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

³⁾ Für die Überlassung des Natrium-Kalium-Polyphosphates sind wir Herrn Dr. W. BOCK, Arbeitsgruppe Pektin des Instituts für Ernährung, zu Dank verpflichtet.

wird so gewählt, daß bei Zusatz von 1 ml zu 50 g Methylester 1 g Ester jeweils 10; 5; 1; 0,5 und 0,1 μg Cu^{++} bzw. Fe^{+++} enthält.

Die so vorbereiteten Substrate (50 g) werden einmal mit 2% Tonsil optimum [23] allein, zum andern mit einer Mischung von 2% Tonsil optimum und 0,1% Citronensäure bzw. 0,2% Polyphosphat (bezogen auf die Substratmenge) unter Vakuum (30 mm Hg-Säule) und gleichzeitigem Einsaugen von Reinststickstoff 30 Min. bei 90 °C auf dem Wasserbad behandelt. Nach Abkühlen unter Stickstoff trennt man durch Zentrifugieren von der Bleicherde ab; je 30 g der Ester dienen zur Metallbestimmung.

c) Analysenverfahren

Der Metallgehalt wird papyrographisch nach K. TÄUFEL und K. ROMMINGER [4] ermittelt. Dazu werden 30 g Ester verascht; man nimmt die Asche in 6 n-Salzsäure auf und chromatographiert absteigend. Zur Entfernung von Spuren an Kupfer und Eisen aus dem verwendeten Papier (zweckmäßigerweise „SCHLEICHER & SCHÜLL 2045b“) ist vorheriges Auswaschen mit 2 n-Salzsäure erforderlich. Die Entwicklungszeit der Chromatogramme beträgt 10–12 Std., die Laufstrecke 20–24 cm. Die Trocknung der Chromatogramme erfolgt bei Zimmertemperatur an der Luft; die Metalle werden sichtbar gemacht durch Besprühen mit äthanolischer Dithiooxamid-Lösung bzw. mit methanolischer Ammoniumrhodanid-Lösung. Zur halbquantitativen Auswertung werden die Chromatogramme mit Standardchromatogrammen verglichen. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei 0,1 μg Eisen bzw. bei 0,05 μg Kupfer/1 g Ester.

d) Standardchromatogramme

Die zur Auswertung erforderlichen Vergleichschromatogramme erhält man mittels der entsprechend verdünnten Stammlösungen – 1 μl jeweils 1; 0,1; 0,01 μg Metall enthaltend – (Abb. 1 und 2).

2. Ergebnisse und Diskussion

a) Behandlung der metallfreien Ester mit Bleicherde und Citronensäure

Der dargestellte Ester wird mit 2% Tonsil optimum bzw. mit 2% Tonsil optimum + 0,1% Citronensäure behandelt. Nach dem Chromatogramm enthält das Estergemisch vor und nach der Behandlung kein Kupfer in nachweisbarer Menge. Demgegenüber steigt der Eisengehalt des von Haus aus praktisch eisenfreien Esters gemäß Abb. 3 nach der Bleiche mit Tonsil optimum allein auf 0,6–0,8, bei zusätzlicher Verwendung von Citronensäure auf 0,1 $\mu\text{g}/1$ g Ester an.



Abb. 1. Kupfer-Testchromatogramm

Erläuterungen:

Startpunkt Nr.	$\mu\text{g Cu}^{++}$	R_f -Wert (20 °C)
1	0,1	0,14
2	0,5	
3	1	
4	5	
5	10	

b) Behandlung der metallhaltigen Ester mit Bleicherde und Citronensäure

Dem Substrat werden vor der Bleiche Kupfer(II)-chlorid bzw. Eisen(III)-chlorid in methanolischer Lösung in einer solchen Konzentration zugesetzt, daß 1 g Substrat 10; 5; 1; 0,5; 0,1 $\mu\text{g Cu}^{++}$ bzw. Fe^{+++} enthält. Abb. 4–7 lassen erkennen, daß gegenüber der üblichen Behandlung mit Bleicherde allein bei Verwendung von 2% Tonsil optimum + 0,1% Citronensäure der Metallgehalt

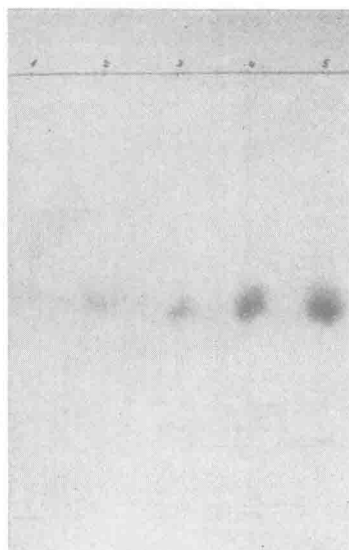


Abb. 2. Eisen-Testchromatogramm

Erläuterungen:

Startpunkt Nr.	$\mu\text{g Fe}^{+++}$	R_f -Wert (20 °C)
1	0,1	0,61
2	0,5	
3	1	
4	5	
5	10	



Abb. 3. Eisengehalt des Esters nach Behandlung mit Tonsil optimum bzw. Tonsil optimum und Citronensäure

Erläuterungen:

Startpunkt 1: nach Behandlung mit 2% Tonsil optimum

Startpunkt 2: nach Behandlung mit 2% Tonsil optimum + 0,1% Citronensäure

Startpunkt 3: unbehandelter Ester

des Substrates verstärkt herabgesetzt wird. Von 10 μg Kupfer im Ester werden nach Behandlung mit Bleicherde 2,5 μg , nach Behandlung mit Bleicherde + Citronensäure dagegen nur 1,5 μg wiedergefunden; bei Metallkonzentrationen unter 3 $\mu\text{g}/1\text{ g}$ Ester ist Nachweis nicht mehr möglich (Abb. 4 und 5).

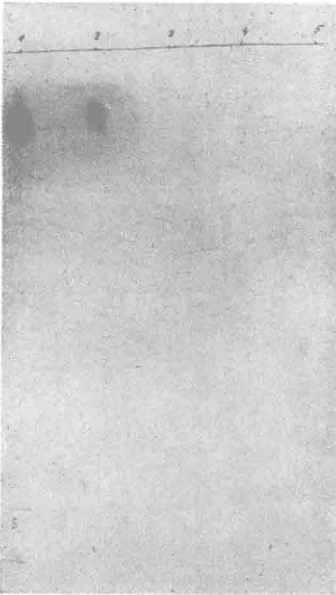


Abb. 4. Bleiche von kupferhaltigem Ester mit 2% Tonsil optimum

Erläuterungen:

Startpunkt	Kupfergehalt ($\mu\text{g}/\text{g}$ Ester)	
	vor der Bleiche	nach der Bleiche
1	10	2,5
2	5	1,0–0,5
3	1	} unter der Nachweisgrenze
4	0,5	
5	0,1	



Abb. 5. Bleiche von kupferhaltigem Ester mit 2% Tonsil optimum + 0,4% Citronensäure

Erläuterungen:

Startpunkt	Kupfergehalt ($\mu\text{g/g}$ Ester)	
	vor der Bleiche	nach der Bleiche
1	10	1,5
2	5	0,2
3	1	} unter der Nach- weisgrenze
4	0,5	
5	0,1	

Die Herabsetzung des Eisengehaltes gelingt mit Bleicherde allein wie auch mit der Kombination Bleicherde + Citronensäure etwas besser als die des Kupfers. Die Konzentration sinkt aber nicht unter die Nachweisgrenze ab. Es stellt sich im Falle der kombinierten Bleichung ein praktisch konstanter Wert von 0,1 $\mu\text{g/g}$ Ester ein, unabhängig von der Ausgangskonzentration.



Abb. 6. Bleiche von eisenhaltigem Ester mit 2% Tonsil optimum

Erläuterungen:

Startpunkt	Eisengehalt ($\mu\text{g/g}$ Ester)	
	vor der Bleiche	nach der Bleiche
1	10	0,8
2	5	0,8
3	1	0,8
4	0,5	0,8
5	0,1	0,5

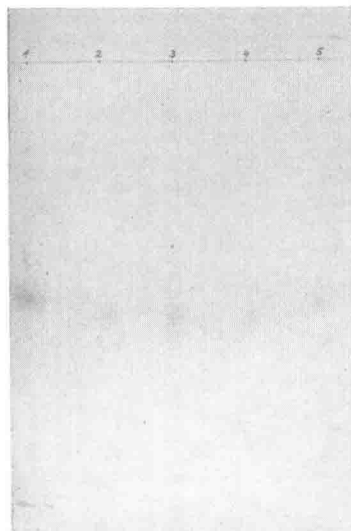


Abb. 7. Bleiche von eisenhaltigem Ester mit 2% Tonsil optimum + 0,1% Citronensäure

Erläuterungen:

Startpunkt	Eisengehalt ($\mu\text{g/g}$ Ester)	
	vor der Bleiche	nach der Bleiche
1	10	0,2
2	5	0,1
3	1	0,1
4	0,5	0,1
5	0,1	0,1

c) Behandlung der metallhaltigen Ester mit Bleicherde und Natrium-Kalium-Polyphosphat (Polyphosphat)

Bei der Bleiche wird das Polyphosphat in einer Konzentration von 0,2% eingesetzt, bezogen auf die Substratmenge; nach Vorversuchen haben sich geringere Gehalte als wirkungslos erwiesen und größere Mengen als 0,2% keine signifikant besseren Ergebnisse gezeitigt.

Nach Tabellen 2 und 3 werden die im Substrat verbleibenden Metallgehalte mit dem Polyphosphat nicht im gleichen Ausmaß herabgesetzt wie mit der Kombination Bleicherde/Citronensäure. Nach Tabelle 2 stellt sich der Eisengehalt im metallfreien Substrat nach der Behandlung auf 0,3 $\mu\text{g/g}$ Ester ein; dieser Wert wird auch erhalten, wenn eisenhaltiger Ester – ausgenommen bei 10 $\mu\text{g/g}$ Ester – mit Bleicherde/Polyphosphat behandelt wird (Tabelle 3). Der Entzug an Kupfer wird durch die Kombination Bleicherde/Polyphosphat praktisch nicht beeinflusst; die Verringerung des Metallgehaltes ist die gleiche wie bei alleinigem Gebrauch von Bleicherde (Abb. 5, Tabelle 3).

Tabelle 2

Bleiche von metallfreiem Ester mit 2% Tonsil optimum und 0,2% Polyphosphat

Metall	Gehalt vor der Bleiche $\mu\text{g/g}$ Ester	Gehalt nach der Bleiche $\mu\text{g/g}$ Ester
Eisen	—	0,3
Kupfer	—	—