

# Fabrikationskontrolle in der Konservenindustrie

## I. Vitamin C-Analyse von Tomatenkonzentraten

Von Dr. HERMANN M. RAUEN, Frankfurt-Main\*).

### Einleitung.

Vitamin C-Gehalt von Tomaten und Tomatenkonzentraten  
Herstellung von Tomatenkonzentraten  
Methodisches

### Ergebnisse

Besprechung der Ergebnisse  
Vitamin C und die anderen Güteziffern  
Zusammenfassung

### Einleitung

Es wurde früher häufig die Ansicht vertreten, daß das Vitamin C in den Dosenkonserven zu einem sehr hohen Prozentsatz zerstört ist. Diese besonders durch Scheunert und seine Schule<sup>1)</sup> in eingehenden Untersuchungen widerlegte Ansicht ist wohl dadurch entstanden, daß das Vitamin C durch CuSO<sub>4</sub>, welches zum Grünen der Gemüse beigegeben wurde, katalytisch zerstört wird. Heute wissen wir, daß die resisterenteren Vitamine, wie A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, E, P.-P. u. a. in den Dosenkonserven nur sehr wenig vermindert sind, und daß lediglich das Vitamin C eine Einbuße durch den Fabrikationsvorgang erleidet. Doch ist auch festgestellt worden, daß jener C-Schwund beim Konservieren nicht größer ist als bei der küchenmäßigen Zubereitung. Allerdings müssen Konservengemüse vor Gebrauch noch tafelfertig gemacht werden, und hierdurch ergibt sich ein weiterer Verlust an diesem empfindlichen Vitamin<sup>2)</sup>.

Bei dem großen Verbrauch an Nahrungsmittelkonserven ist daher die Frage berechtigt, ob die durch die stärkeren Einwirkungen, höhere Temperatur und höheren Druck bewirkten Veränderungen und Denaturierungen sich irgendwie nachteilig auswirken können, wenn Konserven über längere Zeit hinaus verbraucht werden, und nicht nur als Beikost sondern als Hauptnahrung dienen, wie z. B. auf Expeditionen u. ä. Ausfallserscheinungen definierter Art (Skorbut, Pellagra) sind nur dann eingetreten, wenn die Konservennahrung sehr einseitig war. Ausfallserscheinungen undefinierter Art, deren Genese unbekannt ist, oder sonstige Nährschäden, die in dem hier gemeinten Sinne zu deuten wären, sind nicht aufgetreten.

Tierversuche, bei denen ausschließlich Nahrungsmittelkonserven gefüttert wurden, und die sich zuweilen über viele Generationen erstreckten, erbrachten eindeutig das Ergebnis, daß jene als vollwertige Nahrung anzusehen sind<sup>3)</sup>. Die Tiere zeigten normale Gewichtszunahme und auch sonst völlig normale Reaktionsweise.

Nun können die an den Tieren gemachten Erfahrungen nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragen werden. In einigen Fällen wurde jedoch auch am Menschen die Frage der Vollwertigkeit von Nahrungsmittelkonserven untersucht, insbes. am Säugling, der viel prompter und eindeutiger auf Ernährungsmängel reagiert als der Erwachsene. Edelstein u. Mitarb.<sup>4)</sup> fanden die Retention von anorganischem N, CaO, MgO u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gleich bei Frischgemüse und daraus hergestelltem Konservengemüse. Reichel<sup>5)</sup> fand gleichfalls, daß in gemüsearmen Zeiten Dosengemüse ohne Schaden an Säuglingen verabreicht werden kann. Bischof u. Graseck-Renner<sup>6)</sup> konnten sogar einen Teil des Bedarfs an Vitamin C durch Verabreichen von konserviertem Rosenkohl, Kohlrabi, Spinat und Grünkohl decken.

Großexperimente oder statistische Erhebungen am Menschen, die zu den erwähnten Tierversuchen in Parallel zu setzen wären, sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

Es hat also den Anschein, als ob konservierte Nahrung für das Tier und den Menschen der natürlichen Nahrung gleichgesetzt werden kann. Durch eine Tatsache unterscheidet sich aber hitzedenaturierte von naturfrischer Nahrung physiologisch. Kouchakoff<sup>7)</sup> konnte in vielen Einzelfällen (insgesamt 1787) zeigen, daß beim Menschen die Verdauungsleukocytose<sup>8)</sup> nur dann auf-

tritt, wenn hitzedenaturierte Nahrung verabreicht wird. Er teilt daraufhin die Nahrung ein in physiologische oder natürliche (rohe Äpfel, Gemüse, Cerealien, Früchte, Honig, rohe Milch, Eier, frisches Fleisch) und in unphysiologische oder unnatürliche Nahrung (die genannten durch Hitze denaturiert). Die natürlichen Nahrungsmittel rufen keine Verdauungsleukocytose<sup>8)</sup> hervor. Bei unter gewöhnlichem Druck gekochter Nahrung tritt eine Verdauungsleukocytose ohne Veränderung des weißen Blutbildes auf<sup>10)</sup>. Und endlich findet er bei Nahrungsmitteln, die unter höherem als dem Atmosphärendruck, also unter den Fabrikationsbedingungen der Konserven, gekocht wurden, gleichzeitig Leukocytose und Veränderung im weißen Blutbild.

Kouchakoff glaubt, daß die Verdauungsleukocytose die pathologische Antwort des Organismus auf einen toxischen Reiz sei, wobei die Noxe durch Hitzeinwirkung aus einem bioologischen Substrat entstanden sein soll. Diese Interpretation wird jedoch von Fleisch<sup>11)</sup> als unsicher bezeichnet.

Kollath<sup>12)</sup> trifft eine ähnliche Unterscheidung der Nahrungsmittel. Er nennt die natürlichen Produkte Lebensmittel und die denaturierten oder sonstwie industriell verarbeiteten Nahrungsmittel. Er sagt, daß wir wieder zurückkehren müssen von der „Zivilisationskost“ zur „Naturkost“.

Falls sich die Befunde Kouchakoffs auch weiterhin bestätigen lassen, kann mit ihrer Hilfe eine klare Begriffsbildung vorgenommen werden. Wir müssen hierbei jedoch auch die durch Hitze schonend aufgeschlossene Nahrung als „natürlich“ bezeichnen. Denn was vor Jahrtausenden war, als der damalige Mensch das Feuer noch nicht kannte und sich ausschließlich von naturfrischer Nahrung ernährte, kann für die heutige Zeit nicht mehr gelten. Im Verlaufe der Kulturentwicklung hat sich der Mensch an die durch Hitze oder sonstwie aufgeschlossene Nahrung mit allen physiologischen Funktionen des Magendarmkanals derart angepaßt, daß wir die heutige Art der Speisenzubereitung, vorausgesetzt eine sehr schonende und vernünftige, als „physiologisch“ bezeichnen müssen.

Wir unterscheiden also zunächst rein schematisch:

physiologische Nahrung	unphysiologische Nahrung
1. Rohe Naturprodukte (geben keine Kouchakoff-Reaktion) 2. Schonend hitzezubereitete oder sonstwie vorbehandelte Nahrung. Hitzedenaturierung 1. Grades. (gibt Kouchakoff-Reaktion 1. Grades, bestehend im Auftreten der Verdauungsleukocytose ohne Verschiebung im weißen Blutbild).	3. Zu stark hitzezubereitete oder sonstwie alterierte Nahrung. Hitzedenaturierung 2. Grades. (gibt Kouchakoff-Reaktion 2. Grades, bestehend im Auftreten der Verdauungsleukocytose mit Verschiebung im weißen Blutbild).

Da nach den Befunden Kouchakoffs nach Mischgenuß eines Produktes gemäß 3. mit einem solchen gemäß 1. keine leukocytierte Reaktion auftritt, können wir die Gesamternährung also auch als physiologisch bezeichnen, wenn eine stete Abwechslung im Verzehr von verschieden zubereiteten und nicht zubereiteten Nahrungsmitteln eingehalten wird. Hierauf wurde schon seit langem von den Ernährungsphysiologen hingewiesen, und die Befunde Kouchakoffs bedeuten für diese Ansicht eine schöne Bestätigung.

- \* Unter Mitarbeit von Dr. Maria Kemeny-Devescovi und Nadir Magnani.  
1) Vgl. G. Lunde, loc. cit.  
2) Vgl. ausführliche Behandlung dieser Tatsachen bei W. Ziegelmayer: *Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen*, Dresden u. Leipzig 1942. — Die naturwissenschaftlichen Grundlagen des Kochens und der Ernährung, Langensalza-Berlin-Leipzig 1942.  
3) Vgl. die Literaturzusammensetzung bei G. Lunde: Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln, Springer-Verlag Berlin 1943.  
4) Dtsch. med. Wschr. 1931, 20.  
5) Ebenda 1932, 24.  
6) Z. Kinderkr. 78, 45 [1939].  
7) Siehe bei M. Jacottet, Rev. med. Suisse rom. 41, 65 [1941].  
8) Vgl. zusammenfassende Darstellung des Verhaltens der Leukocyten im Hunger und bei der Verdauung bei E. Glanzmann, Physiologie der Leukocyten nach den Arbeiten von 1929—1940 S. 511 ff. *Ergebn. Physiol.* 44, 473 [1941].  
9) Der normale Gehalt des Blutes an weißen Blutkörperchen (Leukocyten) beträgt 5000—10000 pro mm<sup>3</sup>. Eine physiologische Vermehrung der Leukocyten über den Höchstwert hinaus finden wir bei Muskelanstrengungen, in den letzten Tagen der Schwangerschaft u. a., insbes. aber bei der Verdauung und bezeichnen jene Erscheinung als Verdauungsleukocytose. B. Szabmowitz, Pflügers Arch. 221, 431 [1929]; W. E. Garay u. V. Butler Amer. J. Physiol. 100, 351 [1932].  
10) Unter normalen Bedingungen bestehen die weißen Blutkörperchen zu 66,5 % aus polymorphkernigen Neutrophilen, 3 % Eosinophilen, 0,5 % Basophilen, 5 % Monocyten und 25 % Lymphocyten.  
11) Zit. nach A. Fleisch, Die ernährungsphysiologische Bedeutung konservierter Nahrung, Schweiz. med. Wschr. 72, 957 [1942].  
12) Wien. med. Wschr. 1941, Nr. 9. W. Kollath: Die Ernährungsnot zivillierter Völker in: *Zivilisationsschäden am Menschen*, hrsg. v. H. Zeiss u. K. Pintschovius, München 1940.

Die Kouchakoff-Reaktion ist teils bestätigt worden, teils hat man sich vergebens bemüht, sie zu reproduzieren (besonders am Säugling)<sup>13</sup>). Es wird deshalb insbes. von pädiatrischer Seite die gesamte Frage der Verdauungskleukytose noch als unsicher bezeichnet. Wichtig erscheint uns jedoch hervorzuheben, daß es *Fleisch u. Fischer*<sup>11</sup>) gelungen ist, dieses Phänomen am Versuchstier zu reproduzieren und damit die Möglichkeit für einen experimentell-biologischen Nachweis des Denaturierungsgrades von Nahrungsmitteln zu schaffen.

Bevor diese Erscheinungen aber nicht weiter experimentell überprüft und gesichert sind, ist nicht daran zu denken, auf dieser Basis eine Kontrolle der Herstellung von Nahrungsmittelkonserven aufzubauen, so naheliegend dies auch erscheinen mag.

Wir konnten umfassende Tierschäden im Jahr 1941/42 noch nicht durchführen<sup>14</sup>) und versuchten daher eine andere Möglichkeit, um zum gleichen Ziel d. h. zur schonendst hergestellten Konserven zu kommen. Wir verfolgten die Herstellungsgänge, die zum Endprodukt führen, einzeln an Hand einer leicht bestimmbarer Substanz, die durch die alterierenden fabrikatorischen Einwirkungen stärker verändert wird als alle anderen Inhaltsstoffe der zu verarbeitenden Nahrungsmittel. Dies ist das Vitamin C oder L-Ascorbinsäure, eine der gegen Luftsauerstoff, besonders bei Hitzeinwirkung, empfindlichsten biologischen Substanzen, die in fast allen Ausgangsmaterialien in genügender Menge vorhanden ist.

Die einzelnen Fabrikationsgänge müssen also so gelenkt werden, daß die Abnahme im Vitamin-C-Gehalt ein Minimum erreicht. Die hierbei einzuhaltenen Fabrikationsbedingungen nennen wir Minimumsbedingungen. Sind diese einmal in größeren Versuchsreihen festgestellt worden, dann wird man künftig nur dafür Sorge zu tragen haben (Stichprobenkontrolle), daß sie auch eingehalten werden. Die unvermeidbaren Verluste oder Denaturierungen müssen als in der Natur der Sache liegend in Kauf genommen werden. Solchermaßen müßte sich eine gleichbleibende Fabrikation von schonendst hergestellten Nahrungsmittelkonserven ergeben, welche den modernen ernährungsphysiologischen Anforderungen entsprechen. Wir haben diese Untersuchungsreihe an einem einfachen, homogenen und in der Fabrikation leicht verfolgbaren, Vitamin C-reichen Material, den Tomaten und Tomatenkonzentraten begonnen. Später sollten auch andere Produkte einbezogen werden, jedoch machten zeitbedingte Gründe diesen großangelegten Untersuchungsreihen ein vorzeitiges Ende und nicht in allen Punkten des umfangreichen Herstellungsganges haben wir an Hand des Vitamins C ein eindeutiges Bild über den Fabrikationsverlauf erhalten können.

### Vitamin C-Gehalt von Tomaten und Tomatenkonzentraten

Über den Vitamin C-Gehalt der Tomate und ihrer verschiedenen Konserven liegen bereits viele Untersuchungen vor. Von Mathiesen und Aschehoug<sup>15</sup>) wurde der C-Gehalt der Frischtomate zu 15—20 mg% (biologisch bestimmt) angegeben, von Diemair, Timmling und Fox<sup>16</sup>) zu 25,4 mg% (chemisch bestimmt, nur Ascorbinsäure), von van Eekelen<sup>17</sup>) zu 13 mg% (chemisch bestimmt). Nach Rudolph<sup>18</sup>) soll ein Durchschnittsgehalt von etwa 25 mg% vorhanden sein. Scheunert und Reschke<sup>19</sup>) fanden den Vitamin C-Gehalt grüner Tomaten zu 15—20 mg%, den roter Tomaten zu 15—30 mg%. Droese und Bramsel<sup>20</sup>) fanden in ihren bekannten Vitamin-Tabellen alle bis zum Zeitpunkt ihrer Zusammenstellung (1941) veröffentlichten Vitamin C-Werte mit Hilfe statistischer Methoden zum wahrscheinlichen Vitamin C-Gehalt zusammen. Er beträgt für frische Tomaten 24,000 mg%. Nach Kohman und Buchanan<sup>21</sup>) findet sich der höchste Vitamin C-Gehalt bei der Tomate unmittelbar unter der Epidermis und in den gallertigen Teilen um die Samenanlage. Inagaki<sup>22</sup>) bestimmte den C-Gehalt im Tomatenfleisch zu 21,5 mg% und in den Samen und Schalen zu 27,9 mg%. Raffaelli<sup>23</sup>) fand Werte zwischen 14,5 und 24 mg%, je nach der untersuchten Sorte, und konnte feststellen, daß der C-Gehalt stark vom Reifegrad der Tomaten abhängig war. Beim Nachreifen

<sup>13</sup>) Vgl. hierzu E. Glanzmann, loc. cit. u. M. Jacottet, Rev. med. Suisse rom. 61, 65 [1941]; J. Taillens, ebenda 61, 809 [1941]. Eine Bestätigung dagegen bei H. Wiebel u. W. Kunstrich, Klin. Wschr. 19, 914, 11 [1940].

<sup>14</sup>) Vgl. Neubau des Laboratoriums, H. M. Rauen, Chem. Technik 16, 167 [1943].

<sup>15</sup>) Ark. Math. og Naturvidenskr. 41, Nr. 8 [1937].

<sup>16</sup>) Vorratspflege und Lebensmittelwissenschaft, 2, 152 [1939].

<sup>17</sup>) Z. Vitaminforschung, 7, 254 [1938].

<sup>18</sup>) Vitamin C und Ernährung, Stuttgart 1939, S. 37 ff.

<sup>19</sup>) Vorratspflege und Lebensmittelwissenschaft, 1, 238 [1938].

<sup>20</sup>) Vitamin-Tabellen der gebräuchlichsten Nahrungsmittel, Leipzig 1941.

<sup>21</sup>) Canner 10 [1940].

<sup>22</sup>) J. a. Bull. agricult. chem. Soc. Jap. 15, 103 [1936].

<sup>23</sup>) Ann. chim. appl. 31, 210 [1941].

gepflückter grüner Tomaten durch Auslegen nimmt der Vitamin C-Gehalt rasch ab. Er sinkt z. B. in 14 Tagen von 24 mg% auf etwa 13 mg% und bleibt dann bis zum 23. Tage annähernd konstant. Sosa-Boudouil<sup>24</sup>) stellte eine deutliche Abhängigkeit des C-Gehaltes von Rasse bzw. der damit verbundenen Fruchtgröße und dem Reifegrad der einzelnen Früchte fest. Die großen Früchte einer Rasse waren deutlich armer an Vitamin C (12—17 mg%) als die kleineren Früchte einer anderen (44 mg%). Im allg. sind also Arten mit kleinen Früchten vitamin-reicher als umgekehrt, ähnlich wie bei Paprika.

Die Tomate besitzt eine natürliche Acidität. Der pH-Wert schwankt zwischen 4,5 und 4,9. Fries<sup>25</sup>) bestimmte die folgenden Werte an Tomaten von der gleichen Pflanze:

Tomate, unreif, grün .....	pH 4,85
„ im Beginn der Reifung ..	pH 4,68
„ voll ausgereift, rot ..	pH 4,57.

Diese saure Reaktion ist für die Beständigkeit der L-Ascorbinsäure günstig, denn sie ist im sauren Milieu stabiler als im neutralen oder alkalischen<sup>26</sup>), doch besteht nach Yarbrough und Salterfield<sup>27</sup>) keine Beziehung zwischen Säure- und Vitamin C-Gehalt. Letzterer schwankte in ihren Versuchen zwischen 14,8 und 30,9 mg%, während ersterer Werte zwischen 70,2 und 138,6 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH (100 g Tomate) zeigte. Wie für Zitronen, Hagebutten u. a. Produkte wahrscheinlich gemacht, scheinen auch in der Tomate gewisse biologische Schutzstoffe für das Vitamin C (vermutlich Schleimstoffe) vorzuliegen<sup>28</sup>).

Nach MacLinn, Fellers und Buck<sup>29</sup>) zeigten rote Tomaten während einer 20-tägigen Lagerung nur eine geringe Abnahme ihres Vitamin C-Gehaltes, solange sie fest waren und nicht in Verderbnis übergingen. Bei der Lagerung und Ausreifung wurde im Gegensatz zu Raffaelli<sup>23</sup>) von am Stock nicht völlig ausgereiften Früchten eine Erhöhung des Vitamins C festgestellt<sup>30</sup>). Eine weitgehende Beständigkeit des Vitamins C wurde bei der Konservierung der Tomaten auf kaltem Wege gefunden<sup>31</sup>). Bei Lagerung der konservierten Tomaten waren nach 9 Monaten noch keine Verluste eingetreten, sehr wohl aber nach 15—20 Monaten. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Fomin und Makarowa<sup>32</sup>). Rogers und Mathews<sup>33</sup>) fanden bei den im Haushalt und fabrikmäßig konservierten Tomaten, daß der (biologisch ermittelte) Vitamin C-Gehalt im Durchschnitt keine Unterschiede aufwies. Er betrug 13,8 mg%. Im Gegensatz zu diesen Befunden stehen diejenigen von Daniel, Kennedy und Munsell<sup>34</sup>), ebenso von Daniel und Rutherford<sup>35</sup>), die bei langerem Aufbewahren bedeutende Verluste an Vitamin C in Tomaten und Tomatensaft fanden. Im Durchschnitt ist mit einem Verlust von 21—55% zu rechnen, wenn der Gehalt der frischen Tomaten an Vitamin C etwa 20 mg% beträgt. Nach Spohn<sup>36</sup>) hatten Tomaten beim Kochen im Wasserbad während 20 min. den Vitamin C-Gehalt fast völlig eingebüßt.

Ähnlich wie die Beständigkeit der L-Ascorbinsäure in frischen und konservierten Tomaten dürfte auch diejenige in Tomatensaft zu beurteilen sein. Sein „wahrscheinlicher Vitamin C-Gehalt“ beträgt nach Droese und Bramsel 23,300 mg%. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei der Kaltpressung der Tomaten noch oxydierende Fermente (Ascorbinsäureoxydase, Oxydase, Peroxidase, Katalase und u. U. noch andere) wirksam sind, welche bei nunmehr vermehrtem Luftzutritt und nach Zerstörung der Zellstruktur zu einer u. U. raschen und weitgehenden Zerstörung des Vitamins C führen. Kohman, Eddy und Gurin<sup>37</sup>) erreichten durch Erhitzen eines frisch gepressten Tomatensaftes auf 80° (Ausschluß von Luft) vollständige Erhaltung des Vitamins C. Nach Culler<sup>38</sup>) geht der C-Gehalt beim Sterilisieren und Konzentrieren von Tomatensaft nur wenig zurück, während nach Fellows u. Mitarb.<sup>39</sup>) fabrikmäßig hergestellte und konzentrierte Tomatensaft einen sehr verschiedenen Vitamin-C-Gehalt aufwiesen.

Bei der Herstellung von Tomatenkonzentraten, die heute wohl ausschließlich im Vakuum vorgenommen wird, besteht naturgemäß eine größere Möglichkeit der Zerstörung von Vitamin C, während bei der Lagerung solcher Konzentrate, entsprechend dem sauren Milieu und der Densität mit einer weitgehenden Erhaltung des noch verbliebenen Anteils zu rechnen ist. So ist nach Rigobello<sup>40</sup>) beim Konservieren von Tomatenpaste bei Temperaturen unterhalb 100° keine Vitamin C-Abnahme festzustellen, jedoch fanden Fomin und Makarowa<sup>41</sup>), daß das Vitamin C bei der Herstellung von Tomatenmark zum

<sup>24</sup>) C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 211, 485 [1940].

<sup>25</sup>) Z. Unters. Lebensm. 81, 501 [1941].

<sup>26</sup>) Vgl. z. B. Mawson, Biochem. J. 29, 569 [1935]. — Kellie u. Zilva ebenda 29, 1028 [1935].

<sup>27</sup>) Z. Vitaminforschung, 9, 209 [1939].

<sup>28</sup>) Z. Kardo-Sysojeva Biochimija 3, 348 [1938].

<sup>29</sup>) Proc. amer. Soc. Hort. Sci. 34, 543 [1937].

<sup>30</sup>) Jones u. Nelson, Amer. J. publ. Health 20, 387 [1930]. — Clow u. Marlatt, J. biol. Chemistry 81, 495 [1929]. Tressler, Mack u. King, Amer. J. publ. Health 26, 905 [1935].

<sup>31</sup>) Clow u. Marlatt loc. cit., Kohmann, Eddy u. Zall, Indian Engin. Chem. 22, 1035 [1930].

<sup>32</sup>) Ukrains. Biochem. Z. 8, 191 [1935].

<sup>33</sup>) J. Home Econ. 30, 114 [1938].

<sup>34</sup>) Ebenda 28, 470 [1936].

<sup>35</sup>) Food Res. 1, 341 [1936].

<sup>36</sup>) J. agricult. Res. 43, 1109 [1931].

<sup>37</sup>) Ind. Engng. Chem. 25, 682 [1933].

<sup>38</sup>) Boll. Ital. Conserve aliment. 8, 53 [1933].

<sup>39</sup>) Mass. agric. exper. Sta. Bull. Nr. 338 [1936].

<sup>40</sup>) Boll. Soc. Biol. sper. 3, 422 [1928].

<sup>41</sup>) I. c.

größten Teil vernichtet wird. Auch *de Caro* und *Perkin*<sup>44)</sup> finden einen starken Rückgang des Vitamins C bei der Herstellung von Tomatenkonserven.

Wenig befriedigend sind die Ergebnisse von *Aschehoug*<sup>45)</sup>, wonach eine Anzahl von Tomatenpasten des Handels mit 18,5—25,5% Tr. nur noch etwa 5—7 mg% Vitamin C enthielten (biologisch bestimmt).

Die sich z. T. widersprechenden Ergebnisse lassen sich wohl dadurch erklären, daß 1. nicht in allen Fällen die biologische Bestimmung des Vitamins C vorgenommen wurde, wodurch allein die beiden vitaminwirksamen Formen des Vitamins C (L-Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure) erfassbar sind, oder bei der chemischen Bestimmung, die Dehydroform unberücksichtigt blieb, wobei der gleiche Fehler begangen wurde, 2. die Tomatenkonzentrate z. T. in Kupfer-Kesseln hergestellt wurden (vgl. weiter unten), wodurch eine katalytisch bedingte Abnahme des Vitamins C eintritt und 3. Tomatensaft durch Kaltpassage hergestellt wurden, wobei nach Zerstörung des biologischen Zellverbandes oxydierende Fermente frei werden und wirksam bleiben, und somit zur fermentativ-oxydativen Vernichtung des Vitamins C führen.

#### Herstellungsverlauf von Tomatenkonzentraten<sup>46)</sup>

Tomaten gedeihen am besten auf sandigem, trocknen Boden. Die beste Gegend Italiens für den Anbau der zur Konzentration herstellung geeigneten Sorten ist die Poebene, insbes. die Gegend von Piacenza bis Forli. In den Provinzen Neapel, Salerno und auf Sizilien werden zumeist die Tomatensorten angebaut, die sich zur Herstellung der ganzen, geschälten Tomaten in Dosen (sog. Pelati) eignen. Tomatensorten mit zu großen Früchten sind zur Konzentration herstellung ungeeignet, da sie zumeist einen niedrigeren Trockenrückstand aufweisen als die Mittelgrößen. Am besten sind die Sorten, bei denen etwa 20 Früchte auf ein kg gehen.

Nach Möglichkeit werden die in kleinen Tragkisten angelieferten Tomaten noch am Tage der Ernte weiterverarbeitet. 1—2 tägiges Lagern schadet im allgemeinen nichts, jedoch dürfen keineswegs einzelne Früchte schon weich werden, oder platzen (bei Ernte nach starkem Regen) oder in Fermentation übergehen.

Die Tomaten gelangen zunächst auf einen Sortiertisch mit laufendem Band; mit der Hand werden weiche, unreife, geplatzte oder sonst ungeeignete Früchte ausgesondert. In der angeschlossenen Waschmaschine werden die Früchte durch in das Waschwasser eingeblassene Luft in Bewegung versetzt und gründlich gewaschen. Eine in den Waschtrog eintauchende Transportkette nimmt die Früchte heraus. Während des Transportes wird durch seitlich angebrachte Duschen das noch anhaftende erste Waschwasser abgespritzt. Die Früchte gelangen nunmehr in die Entsamungsmaschine, bestehend aus zwei Walzen, zwischen denen die Tomaten grob zerquetscht werden, worauf dann durch einen Separator die Samen (ohne vorheriges Erwärmen) entfernt werden. Diese, sowie alle weiteren Apparaturen, die in unmittelbare Berührung mit der Tomatenmasse kommen, bestehen aus VIIA-Stahl. Nach der Entsamung wandert der Tomatenbrei in einen Dämpfer, in welchem er im Gegenstrom auf etwa 85° erwärmt wird. Hierbei werden die Zellen aufgeschlossen und oxydierende Fermente zerstört. Der heiße Brei tritt jetzt in die Vorräummaschine über, wo hauptsächlich Schalen- und Faserteile abgetrennt werden, dann gelangt das Mark in die Feinpassiermaschine, wo es homogenisiert wird.

Bei einem Vergleich hatten Frischtomaten einen Trockenrückstand von 7,82%, Tomatensaft aus der Feinpassiermaschine 7,21%, während die ausgeworfenen Samen 24,25% und die Schalenmasse 41,04% aufwiesen.

Der homogenisierte Tomatensaft mit 4,5—8% Trockensubstanz (Tr.) wird nunmehr in einem ausgekachelten Behälter gesammelt, der laut gesetzlicher Vorschrift nicht mehr als 1 m<sup>3</sup> fassen darf. Von hier aus wird der Saft dann durch die ständig unter Vakuum stehenden Eindicker aufgesaugt.

Zunächst wird eine Konzentrierung in innenemallierten *Wedeckind*-Eindickern bei 60° ohne Umschauflern auf etwa 18% Tr. vorgenommen. Diese Apparate arbeiten derart, daß Vorkonzentrat kontinuierlich entnommen wird, während frischer Tomatensaft ständig nachfließt.

Das Vorkonzentrat wird jetzt in diskontinuierlich arbeitende Eindicker aus VIIA-Stahl (neuere Bauart) oder Kupfer (ältere Bauart) gepumpt und hier zu den gewünschten Konzentrationsstufen bei 55—80° unter mechanischem Umschauflern eingeengt.

Die offiziellen Bezeichnungen für die einzelnen Produkte sind: Tomatensaft ..... 4,5—8% Trockensubstanz  
Vorkonzentrat ..... 12—18% Tr.  
Konzentrat ..... bis 28% Tr.  
Doppelkonzentrat ..... ≥ 28% } meist unter Zusatz von 3—5%  
Dreifachkonzentrat ..... ≥ 36% } Kochsalz zur besseren Haltbarkeit

Neben diesen Grundtypen werden in der Haupsache noch hergestellt: Tomatenbrot ..... 80% Tr.  
Tomatentrockenpulver ..... 90—95% Tr.

<sup>44)</sup> *Omad. Nutriz.* 3, 64 (1936).

<sup>45)</sup> *Tidskr. Hermetikkind.* 19, 217 (1933).

<sup>46)</sup> Vgl. hierzu *K. Fiedler*: *Gewerbsmäßige Tomatenkonservierung* Braunschweig 1936; *W. Diemair*: *Haltbarmachung von Lebensmitteln*, Stuttgart 1941.

Man kommt erfahrungsgemäß ohne wesentliche Beeinträchtigung des Geschmacks und der Farbe bei Trockensubstanzgehalt des Tomatensaftes von

4,5% zu einem Endprodukt von 32%  
5—6% zu einem Endprodukt von 36%  
6—7% zu einem Endprodukt von 41—42%

Eine direkte Beziehung zwischen Trockensubstanzgehalt und Densität der Produkte besteht allerdings nicht. In manchen Erntejahren fällt ein verhältnismäßig flüssiges Produkt mit hohem Tr., d. h. in der Haupsache hohem Zuckergehalt an, während in anderen Jahren bei hoher Densität nur ein geringer Gehalt an Tr. bestehen kann.

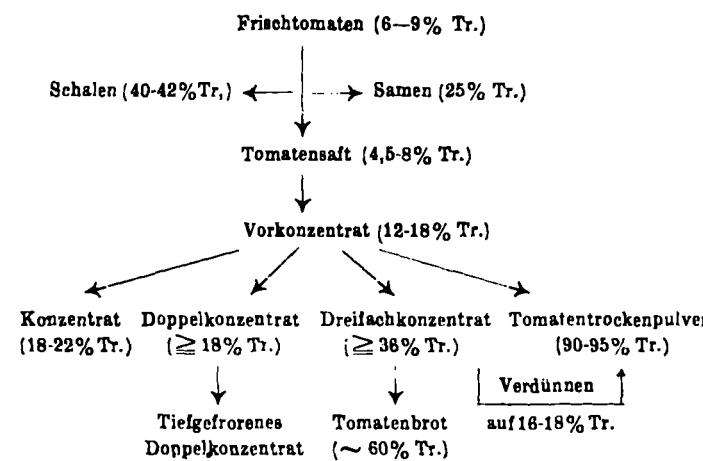
Den Fertigprodukten werden zur besseren Konservierung in der Regel 3—5% Kochsalz beigegeben. Zur Verpackung dienen Holzfässer, Holzimer oder Schwarzblechimer und -dosen besonderer Lackierung. Konzentrat in Dosen wird je nach Dosengröße im Druckautoklaven verschieden lange sterilisiert, Doppel- und Dreifachkonzentrate für kurze Zeit im kochenden Wasserbad behandelt. Weitgehende oder völlige Keimfreiheit besitzen nur erstere, während bei letzteren lediglich eine Keimfreiheit der Doseninnenwand erreicht wird. Bei der Herstellung von Doppel- und Dreifachkonzentraten ist deshalb eine gute Aussortierung zu weicher, schimmelnder oder gärender Früchte zu beachten.

Zum Haltbarmachen von Doppelkonzentrat durch das moderne Tiegefrierverfahren dient das Kontaktverfahren von *Birdseye-Hall*<sup>47)</sup>. Tomatentrockenpulver wird nach dem bekannten, von *Stauff* entwickelten, heute nach *Krause* benannten Zerstäubungsverfahren hergestellt.

Dieses besteht darin, daß 18%iges Vorkonzentrat durch feine Düsen einer mit 8000—6500 U/Min. laufenden Zentrifuge in einem Turm zersprührt wird, durch welchen ein Luftstrom von 55—60° geblasen wird. Die Tröpfchen „erstarren“ in Bruchteilen von Sekunden und schlagen sich in Form eines staubfeinen Mehls an den Innenwänden des Trockners nieder. Das Walzenverfahren wurde ebenfalls von uns angewandt, konnte jedoch aus gewissen Gründen in diese Untersuchungsbereich nicht mehr einbezogen werden. Es besteht darin, daß das Vorkonzentrat auf eine innenbeheizte, langsam rotierende Stahlwalze aufgetragen wird, und auf ihr zu einem dünnen Film austrocknet. Dieser wird dann durch ein aufgeschliffenes Messer abgenommen. Nachher wird die schuppige Trockenmasse zu Mehl vermahlen.

Nach dem Zerstäubungsverfahren hergestellte Tomatentrockenpulver quellen rascher und einheitlicher und geben in Wasser eingebracht, sofort ein vollkommen homogenes, pastöses rotes Tomatenmark. Die nach dem Walzenverfahren hergestellten Mehle quellen nicht so gut und sind dunkler gefärbt (stärker karamellisiert). Die während der Ernteperiode unmittelbar nach der Herstellung des Konzentrates erfolgende Zersprühung liefert das qualitativ höchstwertige und vitaminreichste Trockenmehl. In der übrigen Jahreszeit kann aber eine spezialisierte Apparatur wie die Zerstäubungseinrichtung nicht ungenutzt stehen bleiben. Wir haben deshalb Dreifachkonzentrate (ohne NaCl-Zusatz), die sich nach der Analyse als Spitzenfabrikate auswiesen, auf Lager gelegt und daraus jeweils nach Bedarf ein 18proz. Vorkonzentrat hergestellt und zersprührt.

Den gesamten Herstellungsgang der Tomatenkonzentrate veranschaulicht folgendes Schema:



<sup>47)</sup> Vgl. *Gefriertaschenbuch* 2. Aufl. VDI-Verlag, Berlin 1944; *R. Planck* ZVDI 76, 1089 (1932). *R. Heiss*: *Fortschr. d. Lebensmittelforschg.* Dresden-Leipzig 1942.

Konzentrat und Tomatenbrot wurden nicht mit untersucht, da sie z. Zt. dieser Arbeiten nicht hergestellt wurden.

### Methodisches

Die chemische Bestimmung des Vitamins C (l-Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure) wurde nach dem allgemein eingeführten Verfahren durch Titration eines sauren Auszugs mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol in der bei uns geübten Ausführungsform vorgenommen<sup>46</sup>). Die Werte sind jeweils das Mittel aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

Die Frischtomaten (jeweils 2—3 Stück) wurden unmittelbar vor der Einwaage zur Extraktion mit einem rostfreien Stahlmesser schnell zerkleinert. Tomatensaft und -konzentrate (meist 10 g) wurden direkt in die Extraktionskolben eingewogen. Tomatentrockenpulver (2,5 g) wurde nach der Einwaage mit wenig Extraktionsflüssigkeit kräftig zerschüttelt, um ein Zusammenballen zu vermeiden.

Wir legten uns zunächst die Frage vor, ob eine Extraktion in der Kälte ausreichend sei, oder ob sie vielmehr in der Wärme oder beim Kochen vorgenommen werden müsse. Tab. 1 gibt einige Werte von Bestimmungen wieder, die am gleichen Substrat (Frischtomaten, Tomatensaft, Doppelkonzentrat) durch Extraktion in der Kälte (15 Min, Einleiten von  $N_2$ ) und durch langsames Kochen (ebensolehe Behandlung) und anschließend schnelles Abkühlen unter fließendem Wasser vorgenommen wurden. Bei 3 Vergleichen ist die Übereinstimmung befriedigend, bei einem war der „Kochwert“ höher, bei 2 niedriger. Wir glauben demnach, daß die Extraktion in der Kälte ausreichend ist.

In allen Tabellen bedeuten:

- A Trockensubstanz in g %
- B l-Ascorbinsäure in mg %
- C Gesamtvitamin C (l-Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure) in mg %
- D Gesamtvitamin C in der Trockensubstanz

		A	B	C	D
Frische Tomaten „Konserven“	I	7.29	30.15	34.1	468
	II	7.29	29.57	34.75	477
	I	9.72	36.1	47.4	488.5
	II	9.72	33.35	48.7	501
Frische Tomaten „San Marzano“	I	7.41	45.05	36.0	485
	II	7.41	44.5	35.6	480
	I	6.13	28.0	32.6	533
	II	6.13	25.3	28.6	466
Tomatensaft .....	I	6.4	18.3	36.8	575
	II	6.4	14.8	39.1	611
Doppelkonzentrat .....	I	29.14	64.2	78.7	270.5
	II	29.14	57.2	70.45	241.5

Tabelle 1

Vergleich der Extraktion von Vitamin C in der Kälte (I) u. in der Hitze (II)

An der Spezifität dieser Bestimmungsmethode, insbes. was hitzeveränderte Substrate anbelangt, sind starke und auch berechtigte Zweifel erhoben worden. Die entsprechenden Arbeiten sind z. T. zur gleichen Zeit wie die vorliegende Untersuchungsreihe oder später durchgeführt, so daß keine experimentelle Entscheidung über die Zuverlässigkeit der chemischen C-Bestimmung an unseren Substraten, auch unter den neuen Gesichtspunkten, mehr herbeigeführt werden konnte.

Scheunert und Reschke<sup>47</sup>), sowie Reschke<sup>48</sup>) zeigten 1941, daß keine Beziehung zwischen dem titrimetrisch ermittelten Vitamin C-Gehalt von eingedickten Säften, Gemüsekonserven, Trockenpulvern und anderen industriell oder in der Küche haltbargemachten Produkten und der antiscorbutischen Wirkung im Tierversuch besteht. Im gleichen Jahr kamen Kröner und Lamel<sup>49</sup>) bei der Herstellung von Trockenpfeckkartoffeln zum gleichen Ergebnis. Das Reduktionsvermögen der Kartoffel gegenüber 2,6-Dichlorphenol-indophenol nimmt zunächst bis zu einem Wassergehalt von 65% stetig ab und steigt nun wieder, je nach Behandlungszeit, Temperatur und Verfahren, unterschiedlich an. Ähnliches finden Diemair, Fresenius und Arnold für Bohnen<sup>50</sup>).

<sup>46</sup>) H. M. Rauen u. M. Devescovi, diese Ztschr. A 57, 159 [1944].

<sup>47</sup>) Hauswirtschaftl. Jahrbücher Liefg. 2, Mai 1941.

<sup>48</sup>) Vitamine u. Hormone 1, 39 [1941].

<sup>49</sup>) Ebenda 1, 283 [1941].

<sup>50</sup>) Ebenda 3, 206 [1942].

Es scheint also sicher zu sein, daß unter dem Einfluß der Fabrikationsvorgänge gewisse hochreduzierende Substanzen entstehen können, die in gleicher Weise wie l-Ascorbinsäure mit dem Indikator reagieren. Das Reinigungsverfahren nach Emmerie und van Eekelen (Fällung mit Hg-acetat und Pb-acetat,  $H_2S$ -Behandlung) entfernt die reduzierenden Substanzen nicht<sup>47, 50, 51</sup>). Über die Entstehungsweise und die Natur jener störenden Körper ist noch nicht viel bekannt. Bessonoff und Woloszyn<sup>52</sup>) glauben in ihnen Abbauprodukte des Vitamins C zu finden. Auch an Redukton<sup>53</sup>) sowie an Reduktinsäure<sup>54</sup>) wäre zu denken, doch sind nach Kröner und Lamel<sup>49</sup>) die Bedingungen für die Glucoreduktionbildung bei der Trocknung von Speiskartoffeln nicht gegeben. Zu denken wäre ferner an die Melanoidine, die nach Enders<sup>55</sup>) in Gegenwart von Aminosäuren und Zuckern bei relativ niedrigen Temperaturgraden entstehen, und an Karamelstoffe.

Diemair und Mitarb. erhitzen 20 g eines Rohrzucker-Eiweißalbumin-Gemisches (100:1) in 2%iger HCl oder in 2%iger  $HPO_4$  24 h bei 50, 75 und 100° im Thermostaten, ferner 24 h bei 100, 120, 140, 150 und 160° im Bombenrohr, und weisen dann mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol nicht nur „Ascorbinsäure“ sondern auch „Dehydroascorbinsäure“ nach. Das gleiche Ergebnis erhalten sie bei gleichartiger Behandlung von Hagebuttenmark und Hagebuttenkeks. Lauersen und Orth<sup>56</sup>) setzen 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 g Melanoidin- oder Karamelsubstanz einer Ascorbinsäure-Lösung zu und finden erhöhte Reduktionswerte. An Hand der Modellversuche ist also zweifellos der Nachweis erbracht, daß durch Hitzeeinwirkung aus insbes. zucker- und eiweißreichen Gemischen reduzierende Substanzen entstehen können.

Vergleichen wir nun die hier eingehaltenen Versuchsbedingungen mit den in Tomaten vorliegenden Konzentrationen an Zucker, Eiweiß und Säure und den Fabrikationsbedingungen bei der Herstellung von Konzentraten. In Tab. 2 sind Gesamtanalysen von ganzen Tomaten deutscher und italienischer Herkunft wiedergegeben.

Autoren	Wasser	Proteine	Amide	Fett	Glucose	Fructose	Citronensäure	Sonst. N-halt. Extraktivstoffe	Rohfaser	Asche
König <sup>57</sup> )	94.32	0.49	0.37	0.19	1.09	1.09	0.46	0.61	0.84	0.54
Rovetta <sup>58</sup> )	92.37 – 93.42	0.95 – 1.25	0.33	0.19 – 2.53 – 3.51	—	—	0.48 – 1.54	0.86	0.61 – 0.65	—

Tabelle 2

Gesamtanalysen von Frischtomaten deutscher und italienischer Herkunft

Die Zuckerstoffe setzen sich etwa zu gleichen Teilen aus Glucose und Lävulose und einem ganz geringen Teil Saccharose zusammen. Sie machen in ausgereiften Früchten etwa 50% der Trockenmasse aus. Die nichtflüchtigen Säuren bestehen hauptsächlich aus Citronensäure, geringen Mengen Äpfelsäure, Weinsäure, Glykolsäure und Bernsteinsäure. Sie betragen etwa 8% der Trockenmasse. Flüchtige Säuren kommen in gesunden Früchten nur zu etwa 0,01% d. Tr. vor. Unter den stickstoffhaltigen Inhaltsstoffen finden sich etwa 0,13% Glutaminsäure.

Nehmen wir diese für Frischtomaten geltenden Werte annäherungsgemäß auch für Tomatensaft, so beträgt der Zuckergehalt bei einem durchschnittlichen Trockensubstanz-Gehalt von 6% etwa 3%, der Säuregehalt etwa 0,5% und der Eiweiß-Gehalt etwa 1%. Dreifachkonzentrat mit etwa 36% Tr. enthält demnach jeweils das 6fache, also ~ 18% Zucker, ~ 3% Säure und ~ 6% Eiweiß. Beim Konzentrieren bleiben Tomatensaft oder die Konzentrate jedoch nur max. 4 h bei höchstens 60° unter Wärmeinwirkung.

Im Vergleich mit den mitgeteilten Modellversuchen haben wir es hierbei also mit ganz anderen Bedingungen zu tun: geringere Konzentration der die reduzierenden Substanzen bildenden Inhaltsstoffe, z. T. niedrigere Temperatur Erhitzen im Vakuum und weit kürzere Einwirkungszeit. Lediglich bei der Herstellung des Tomatentrockenpulvers nach dem Sprühverfahren könnten Parallelen mit den Gemüsetrocknungsversuchen von Scheunert und Diemair herangezogen werden. Doch auch hier haben wir es mit weit milderden Bedingungen zu tun. Die Temperatur beträgt etwa 60°, die Vorkonzentratropfen trocknen jedoch sofort und das Tomatenpulver verbleibt höchstens 20 min. im Trockenturm, während das Gemüse einige Stunden im Trockner bei gleicher und u. U. auch höherer Temperatur verbleiben muß. Dazu kommen auch hier die geringeren Mengen an Eiweiß und Zucker (Kartoffeln enthalten dagegen beträchtliche Mengen an Kohlenhydraten und Eiweiß. Bei der Trocknung nach dem Walzenverfahren kommt die Tomatenmasse jedoch

<sup>47</sup>) A. Kuhn u. H. Gerhard, ebenda 2, 261 [1942].

<sup>48</sup>) Acta Vitaminol. 1, 30 [1938].

<sup>49</sup>) H. v. Euler u. C. Martius, Svenska kem. Tidskr. 55, 73 [1933].

<sup>50</sup>) T. Reichstein u. R. Oppenheimer, Helv. chim. Acta 16, 988 [1933].

<sup>51</sup>) Kolloid. Z. 85, 74, 1938, insbes. jedoch Biochem. Z. 314, 389 [1943].

<sup>52</sup>) Ebenda 316, 123 [1943].

<sup>53</sup>) Vgl. O. Windhausen: Gemüse u. Gemüsedauerwaren in Hb. d. Lebensmittelchemie Bd. 5, 1938, S. 776.

<sup>54</sup>) Il Pomodoro, Hoepli (Mailand) 1927.

mit einer heißen Metallfläche in Berührung. Hierbei treten allerdings Karamelstoffe auf, die das Produkt dunkler färben. Diese Karamelstoffe betragen aber bei weitem nicht zwischen 0,5 und 4,0 g/100 g, so daß kein Vergleich mit den Titrationsergebnissen von *Lauersen* und *Orth* angestellt werden kann. Die nach dem Walzenverfahren gewonnenen Tomatenprodukte wurden jedoch hier nicht untersucht.

Bei der Gegenüberstellung dieser Tatsachen möchten wir daher annehmen, daß die Bedingungen für die Bildung der die Vitamin C-Analyse störenden reduzierenden Substanzen bei der Herstellung von Tomatenkonzentraten nicht oder nur in so geringfügigem Ausmaß gegeben sind, daß sich an den Schlußfolgerungen im Rahmen dieser Untersuchungsreihe grundsätzlich nichts ändert.

Weiterhin ist vor kurzem von *Ott* und *Meisenburg*<sup>10</sup>) mitgeteilt worden, daß  $\text{Fe}^{2+}$  in Anwesenheit von Metaphosphat-Ionen oder Oxalat-Ionen 2,6-Dichlorphenol-Indophenol entfärbt, nicht dagegen in Abwesenheit dieser Anionen, wie z. B. in HCl. Die Autoren schlagen deshalb eine Extraktion der Ascorbinsäure mit 1%iger HCl vor. Da wir das Vitamin C mit einer Lösung von 2% Metaphosphorsäure und 3% Trichloressigsäure extrahieren, haben wir die mitgeteilten Befunde nachgeprüft. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, stört  $\text{Fe}^{2+}$  tatsächlich die Vitamin C-Bestimmung, wenn entweder mit 2%iger  $\text{HPO}_4^{2-}$  oder mit dem Gemisch extrahiert wird, nicht dagegen, wenn Trichloressigsäure allein verwandt wird.

$n/1000 \text{ Fe SO}_4$	3%ige $\text{CCl}_3\text{COOH}$	2%ige $\text{HPO}_4^{2-}$	2%ige $\text{HPO}_4^{2-} +$ 3%ige $\text{CCl}_3\text{COOH}$
—	2.0	2.0	2.0
2	2.0	3.0	3.0
4	2.0	4.0	4.0
6	2.0	5.0	5.0
8	2.0	5.85	6.0
10	2.0	6.85	6.7
15	2.0	9.3	9.3

Tab. 3

$n/1000$  Ascorbinsäure (Merck),  $n/1000$   $\text{FeSO}_4$ , jeweils in 2%iger  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 3%iger  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  oder in 2%  $\text{HPO}_4^{2-}$  und 3%  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Je Ansatz: 2 cm<sup>3</sup>  $n/1000$  Ascorbinsäure + steigende Mengen  $n/1000$   $\text{FeSO}_4$ , mit jeweiliger Lösung auf 20 cm<sup>3</sup> ergänzt. Verbrauch an  $n/1000$  2,6-Dichlorphenol-Indophenol in cm<sup>3</sup>.

Bei den zu besprechenden Fabrikationsgängen kommen die Tomatenprodukte jedoch nur mit VIIA-Stahl oder mit Kupfer (Eindicker) oder mit dem Holz der Transportbehälter in Berührung, so daß  $\text{Fe}^{2+}$  in den Konzentraten in Mengen, die die Bestimmung stören könnten, wohl nicht zu erwarten sind.

Trockengewichtsbestimmung: Sie wurde nach der in Italien für Tomatenkonzentrate amtlich vorge schriebenen Methode vorgenommen<sup>11</sup>). In eine flache Porzellanschale von 8 cm Durchm., die einen 7 cm langen Glasstab und etwa 25 g groben Quarzsand enthält, werden etwa 5 g Tomatenprodukte eingewogen, gut verrührt, gegebenenfalls unter Zusatz von wenig heißem Wasser, und 4 h bei 100° getrocknet. Dann im Exsiccator erkalten gelassen. Jeweils Doppelbestimmungen.

Kochsalz-Bestimmung: Sie wurde ebenfalls nach der amtlichen Methode vorgenommen. 10 g Konzentrat werden im Mörser mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen dünnen Brei verrührt, mit Wasser in einen 200 cm<sup>3</sup>

Meßkolben übergepult und zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln und kurzem Absitzenlassen, wird die Lösung filtriert. In 20 cm<sup>3</sup> des Filtrats (= 1 g Konzentrat) bestimmt man das gesamte NaCl nach *Volhard* unter Verwendung von gesättigter Eisenalaun-Lösung als Indicator, wobei man zweckmäßigerweise einige cm<sup>3</sup> Äther zusetzt.

Das Gesamchlorid umfaßt nicht nur das künstlich zugesetzte NaCl, sondern auch alle Chloride, welche ursprünglich in den Tomaten vorhanden waren. Bezeichnen: a Gesamtrockensubstanz, b Gesamchloride (als NaCl), c zugesetzte NaCl-Menge und d natürlichen Gehalt an Chloriden, und setzen wir den natürlichen Chlorid-Gehalt der frischen Tomaten auf durchschnittlich 6% Tr. zu 0,1% (als NaCl) fest, so folgt, daß 5,8 g Tr. (NaCl-frei) 0,1 g Chlorid (als NaCl) entspricht. Um den natürlichen Gehalt an Chloriden (d) zu erhalten, müssen wir ansetzen:

$$\frac{(a-b)}{5,8} \times 0,1$$

Weiterhin ergeben sich: 1. zugesetzte NaCl-Menge c = b-d, 2. Absolute Trockensubstanz (Gesamtrockensubstanz — Gesamchloride (als NaCl)) a-b. 3. Natürliche Trockensubstanz (Gesamtrockensubstanz — zugesetzte NaCl-Menge) a-c.

Der letzte Wert enthält also die natürlich vorhandenen Chloride. Auf ihn sind sämtliche Vitamin C-Werte dieser Arbeit berechnet. Er kann nach *Villavocchia*<sup>12</sup>) auf einfachere Weise folgendermaßen berechnet werden: (a-b)  $\times$  1,0169.

Beispiel: Gesamtrockensubstanz (a) ..... 32 %  
Gesamchloride (als NaCl) (b) ..... 4,58 %  
folglich:  
Abs. Trockenrückstand (a-b) ..... 27,42 %  
Natürlicher Trockenrückstand (a-b)  $\times$  1,0169 ..... 27,88 %  
Zugesetztes NaCl (a-c) ..... 4,12 %

## Ergebnisse

Der nächstliegende Weg, die Herstellung von Tomatenkonzentraten an Hand des Vitamins C zu verfolgen, ist der des direkten Vergleichs von Proben von Frischtomaten, Zwischen- und Endprodukten aus gleichen Fabrikationsgängen. Hierfür gibt Tab. 4 einige Beispiele.

Es konnten nur Proben derjenigen Konzentrationsstufen entnommen werden, die gerade hergestellt wurden, so daß die Horizontalen der Tabelle nicht vollständig ausgefüllt sind. „Konserven“ bedeutet Tomatensorten, die sich allgemein zur Herstellung von Konzentraten eignen und in der Gegend von Cesena überwiegend angebaut werden.

„San Marzano“ ist eine Sorte mit länglich-vierkantigen Früchten, die zur Herstellung der „Pelati“ (geschälte Tomaten in Dosen) gebraucht wird. In den Erntejahren 1941 und 1942 mußten letztere gleichfalls zu Konzentrat verarbeitet werden. Infolgedessen haben wir „Konserven“ und „San Marzano“ gesondert untersucht, obgleich diese Unterscheidung mehr industriellen Charakter hat. Da die beiden Sorten zumeist häufig gemischt wurden, ist in der Tabelle das Mittel ihrer C-Werte in der Tr. als Grundlage für die weiteren Berechnungen genommen.

Aus der Tabelle ersehen wir zunächst die Streuungen des Vitamins C innerhalb der gleichen Stufen. Die Vitamin C-Werte von „Konserven“ streuen zwischen 16,3 und 47,0 mg%, die von „San Marzano“ zwischen 13,95 und 37,0 mg%. Das ist bemerkenswert, da jeder C-Wert schon ein Mittel des Ge-

	Frischtomaten „Konserven“				Frischtomaten „San Marzano“				Mittelwerte des Ges. Vit. C i. d. Tr.	Tomatensaft				Vorkonzentrat				Doppelkonzentrat				Dreifachkonzentrat			
	A	B	C	D	A	B	C	D		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
I	7,36	4,1	16,3	222	6,17	7,7	13,95	226	224	6,57	3,3	15,6	237	18,54	25,0	37,15	200	—	—	—	—	—	—	—	—
II	6,71	38,7	47,0	701	—	—	—	—	701	—	—	—	—	19,07	44,8	44,5	233,5	—	—	—	—	—	—	—	—
III	7,72	25,15	36,5	472	6,34	21,35	37,0	584	528	7,73	22,1	40,3	522	20,66	62,05	73,1	354	30,31	65,7	69,05	228	—	—	—	—
VI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,06	14,5	34,45	488	18,13	42,0	59,9	330	—	—	—	—	38,23	102,5	126	329
V	6,53	34,3	43,4	664	6,45	34,7	31,5	488	576	7,11	18,35	29,0	408	19,79	43,95	78,75	398,5	29,81	78,9	113,4	380	—	—	—	—
VI	8,42	17,55	40,85	485	6,58	17,65	36,9	560	523	5,81	4,1	29,25	504	20,96	17,45	78,1	373	29,74	56,6	93,15	313	39,23	94,8	127,35	324,5
VII	6,68	37,6	42,1	630	—	—	—	—	630	6,37	20,4	33,7	529	—	—	—	—	27,69	95,0	92,35	333,5	—	—	—	—
VIII	9,23	37,4	32,5	352	7,49	42,05	30,9	413	383	7,04	18,5	26,5	377	18,21	38,15	50,1	275	—	—	—	—	40,48	101	120,25	296,5

Tabelle 4

Vergleich des Vitamin-C-Gehaltes von Proben der einzelnen Fabrikationsstufen. Es bedeuten: A = Trockensubstanz in g%, B = l-Ascorbinsäure in mg%, C = Gesamt-Vitamin C (l-Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure) in mg%, D = Gesamt-Vitamin C in der Trockensubstanz.

<sup>10</sup>) Diese Ztschr. 58, 22 [1945].

<sup>11</sup>) Vgl. *Emanuele*: L'Industria e il Commercio delle Conserve alimentari.

<sup>12</sup>) Trattato di Chimica analitica applicata, 2. Vol. 1937. S. 475.

haltes von 3—4 Einzelfrüchten ist. Auf Tr. berechnet, wodurch sich die Streuungsbreite erhöht, erhalten wir in der stark umrandeten Spalte — als Mittelwerte beider Sorten — Streuungen zwischen 224 und 701 mg%. Die Vitamin C-Werte des Tomatensaftes liegen zwischen 15,6 und 40,3 mg%, und die auf Tr. bezogenen zwischen 237 und 529 mg%. Hierbei entspricht nicht etwa der höchste Frischwert dem höchsten Trockenwert, wie die Tabelle zeigt. Es wäre zu erwarten, daß die Streuungen bei den Tomatensaftwerten weit kleiner seien als bei den Frischtomaten, da im Verlauf des Arbeitsganges die gesamte Partie Tomaten homogenisiert wird und infolgedessen individuelle Streuungen ausgeglichen werden. Doch dürften die auch hier festzustellenden erheblichen Streuungen, die mit denjenigen der Frischtomate parallel gehen, darauf zurückzuführen sein, daß sie innerhalb jeder Partie Frischtomaten relativ klein sind, von Partie zu Partie jedoch in den mitgeteilten Bereichen liegen. Die Vitamin C-Werte für Vorkonzentrat liegen zwischen 37,15 und 97,1 mg%, die für Doppelkonzentrat zwischen 69,05 und 128,8 mg% und endlich die für Dreifachkonzentrat zwischen 101,5 und 127,35 mg%.

Die starke Streuung der Einzelwerte erlaubt nicht eine arithmetische Mittelwertsbildung, aus welcher dann leicht die Erhaltungsgrößen zu errechnen wären<sup>18</sup>). Wir müssen die Einzelwerte einander gegenüberstellen und summarisch vergleichen. Mit den Werten der Spalte 9 setzen wir also die jeweils auf Tr. berechneten C-Werte von Tomatensaft (Sp. 13), mit diesen die für Vorkonzentrat (Sp. 17) und mit diesen endlich die für Doppelkonzentrat (Sp. 21) und für Dreifachkonzentrat (Sp. 25) in Beziehung, gemäß dem auf S. 102 gegebenen Schema. So ergibt sich das je Fabrikationsstufe erhalten gebliebene Vitamin C in Prozenten. Wir ordnen diese Prozentzahlen der Größe nach an.

I	II	III	IV
105	102	83	93
99	97,5	72	86
98,5	96,5	70	81
97	88,5	68	80,5
92,5	84	—	—
84	75	—	—
71	68	—	—
	61,5	—	—

Es bedeuten: I Frischtomaten → Tomatensaft, II. Tomatensaft → Vorkonzentrat, III. Vorkonzentrat → Doppelkonzentrat, IV. Vorkonzentrat → Dreifachkonzentrat

Eindeutige Unterschiede zwischen den einzelnen Stufen sind nun nicht zu erkennen. Hierzu reichen die wenigen Versuchsreihen noch nicht aus. Doch lassen sie zumindest erkennen, in welcher Größenordnung sich der C-Schwund in den jeweiligen Fabrikationsgängen bewegt.

Wir schlugen nunmehr einen anderen Weg ein. Möglichst viele Einzelanalysen von Proben gleicher Konzentrationsstufen wurden zusammengefaßt und die Zahlenkollektive statistisch ausgewertet. Die so erhaltenen Ergebnisse sind also im mathematisch-statistischen Sinne Wahrscheinlichkeitserwartungen.

### Frischtomaten

Neben den 4 Vitamin C-Werten für „Konserven“ und „San Marzano“ (Kaltextr.) in Tab. 1, den 7 Werten für „Konserven“ und den 5 für „San Marzano“ in Tab. 4 sind in Tab. 5 weitere 20 Werte für „Konserven“ und 7 für „San Marzano“ niedergelegt. Die insgesamt 43 Vitamin C-Werte (Gesamtvitamin C in der Frischsubstanz) wurden dem steigenden Wert nach geordnet. Der Vitamin C-Gehalt von Frischtomaten streute zwischen 13,95 und 48,3 mg%, und etwa zwischen 25 und 35 mg% liegt eine Häufung der Werte. Die Zahlen wurden nach dem von Daeves und Beckel<sup>18</sup>) beschriebenen Verfahren der Großzahl-Forschung verarbeitet.

„Konserven“								„San Marzano“			
A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
9.13	32.3	31.4	344	7.87	31.3	30.8	391	5.66	26.2	33.3	587
8.20	35.5	48.0	585	6.84	30.9	35.8	523	7.11	26.6	34.4	484
7.59	26.75	31.6	416	5.83	31.75	34.47	592	7.91	32.4	40.5	512
6.50	12.87	21.53	331	8.80	36.15	48.3	549	7.61	16.4	29.3	385
6.03	12.78	20.25	336	7.68	15.6	25.85	336	7.54	24.4	31.1	412
6.48	13.44	22.23	344	7.32	14.7	24.75	338	6.02	20.05	26.38	438
6.11	17.06	25.72	421	6.27	12.05	28.27	451	6.89	31.48	38.73	563
7.06	23.38	27.5	389	5.32	13.03	24.1	453	—	—	—	—
6.48	22.78	33.15	511	6.86	13.25	22.83	333	—	—	—	—
6.73	25.5	32.93	489	7.04	17.00	29.21	415	—	—	—	—

Tabelle 5

Vitamin C-Gehalt von Frischtomaten „Konserven“ und „San Marzano“ A, B, C, D: vgl. Tab. 2

Trägt man die  $\Sigma$  (%) - Werte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abscissenachse arithmetisch, die Ordinatenachse dagegen nach dem Gaußschen

<sup>18</sup>) Vgl. H. M. Rauen, Schweiz. med. Wschr. 72, 987 [1942].  
<sup>19</sup>) Chem. Fabrik 14, 131 [1941].

Integral eingeteilt ist, so erhält man eine Gerade. Hieraus folgt, daß die Streuungen des Vitamin C-Gehaltes der Frischtomaten als eine biologische Gleichverteilung anzusprechen sind. Bei einer symmetrischen Gleichverteilung müssen statistischer Mittenwert C und arithmetischer Mittelwert M gleich sein. In unserem Fall ergibt sich:

$$C = 30,0 \quad M = 32,9$$

Bei der relativ kleinen Anzahl von Einzelwerten ist die Übereinstimmung befriedigend, und es liegt somit eine symmetrische Gleichverteilung vor. Wir legen nunmehr eine Grundspanne der Streuungen, zugrunde, welche 90% der Einzelwerte umfaßt. Die bei 5% und 95% abzulesenden Werte dienen zur Differenzbildung mit dem Mittelwert C, und wir erhalten für die gesamte Gerade den Wert  $30 \pm 13$ .

Eine entsprechende Manipulation nehmen wir mit den den Vitamin C-Werten entsprechenden Trockenwerten vor. Hierbei müssen die  $\Sigma$  (%) - Werte, um eine Gerade zu erhalten, logarithmisch eingetragen werden. Wir erhalten  $6,8 \pm 1,3$ . Für den Gesamtvitamin C-Gehalt in der Tr. ergibt sich also, wenn wir die Mittelwerte miteinander verrechnen, der wahrscheinliche Wert 441 mg%.

### Tomatensaft

Nach dem gleichen Vorgehen fassen wir die 5 Vitamin C-Werte für Tomatensaft aus Tabelle 4, einen Wert aus Tab. 1 und 13 Werte aus Tab. 7 und 8 zusammen. Die Einzelwerte streuen im Bereich von 15,6 und 40,3 mg%. Die sich aus den  $\Sigma$  (%) - Werten ergebende Gerade gibt den Wert  $24,5 \pm 12,5$  mg%. Für die Tr. erhalten wir entsprechend  $5,75 \pm 1,25$ . Setzen wir wiederum die Mittelwerte miteinander in Bezug, so erhalten wir den wahrscheinlichen Wert von 426 mg% Vitamin C i. d. Tr.

Zur besseren Übersicht seien die Werte nochmals tabellarisch zusammengestellt:

	Frischtomaten	Tomatensaft
Gesamtvitamin C .....	$30 \pm 13$	$24,5 \pm 12,5$
Trockensubstanz .....	$6,8 \pm 1,3$	$5,75 \pm 1,25$
Ges. Vit. C i. Tr. .....	441	426

### Frischtomaten → Tomatensaft

Bei den Konzentrierungen wird Wasser entfernt. Hierdurch steigt der Trockensubstanzgehalt stetig an und der prozentuale Anteil an Vitamin C kann unter dem Einfluß von Wärme und Luftsauerstoff nur abnehmen, im günstigsten Fall konstant bleiben. Beim Passiervorgang wird feste Substanz entfernt (Samen + Schalen). Hierdurch wird der Trockensubstanzgehalt verringert, wodurch der prozentuale Anteil an Vitamin C theoretisch ansteigt. In Wirklichkeit wird aber der Vitamin C-Wert des Tomatensaftes das Ergebnis von drei Vorgängen sein, 1. des prozentualen Anstiegs durch Entfernen fester Substanz, 2. der prozentualen Abnahme durch Mitentfernen von Vitamin C mit dieser festen Substanz und 3. der prozentualen Abnahme an Vitamin C unter dem Einfluß des Passiervorganges. Die Differenz von 1 und 2 läßt sich annähernd berechnen.

In Tab. 6 sind einige Analysen des Vitamin C-Gehaltes von Samen und Schalen wiedergegeben. Die Werte liegen so gut beieinander, daß eine arith-

	A	B	C	D
I	22.47	4.66	11.88	52.7
II	49.34	3.29	8.91	18.05
I	19.54	4.98	13.17	67.3
II	46.99	3.21	6.43	13.7
I	23.0	—	12.37	53.7
II	40.05	—	5.74	14.3
I	23.5	—	11.6	49.4
II	36.26	—	8.2	22.6

Tabelle 6  
Vitamin C-Gehalt in Samen (I) und Schalen (II)

metrische Mittelwertsbildung erlaubt ist. Im Durchschnitt aus den 4 Analysen werden mit 100 g Samen (22,3 g Tr.) 12,25 mg und mit 100 g Schalen (38,91 g Tr.) 7,32 mg Vitamin C ausgeschieden. Nach industriellen Wägungen, die im übrigen keinen großen Anspruch auf Genauigkeit erheben können, werden pro 100 kg Tomaten 2 kg Schalen und 5 kg Samen ausgesondert. Es müssen demnach 93 kg Fruchtfleisch zu Tomatensaft homogenisiert werden. 100 kg Tomaten mit 6,8 kg Tr. und 30 g Vitamin C verlieren also 2 kg Schalen mit 0,8 kg Tr. und 0,15 g Vitamin C, und 5 kg Samen mit 1,1 kg Tr. und 0,6 g Vitamin C. Es verbleiben also 93 kg Fruchtfleisch mit 4,9 kg Tr. und 29,25 g Vitamin C. In Prozenten umgerechnet ergibt sich ein Tomatensaft mit 5,3%

Tr. und 31,5 mg% Vitamin C. Auf Tr. bezogen, ergibt sich ein Vitamin C-Gehalt von 594 mg%.

Dies wäre der Vitamin C-Gehalt in der Tr. des Tomatensaftes, wenn unter der Wirkung des Passiervorganges kein Vitamin C zerstört worden wäre. Die statistische Berechnung hat jedoch einen wahrscheinlichen Wert von 426 ergeben. Setzen wir die beiden Zahlen miteinander in Bezug, so erhalten wir den Vitamin C-Verlust durch den Passiervorgang. Er beträgt nahezu 28%, d. h. 72% sind erhalten geblieben.

### Tomatensaft → Vorkonzentrat

Ebenso wie beim ersten Fabrikationsgang kein eindeutiges Bild über die Vitamin C-Zerstörung erhalten werden kann und man zunächst nur auf Annäherungen und Wahrscheinlichkeiten angewiesen ist, lässt sich auch dieser Gang nicht genau verfolgen, wenn mit den Wedekind-Eindickern gearbeitet wird. Bei den starken Schwankungen des Tomatensaftes an Vitamin C sind eindeutige Ergebnisse auch nicht zu erwarten, wenn man den ersten Weg gemäß Tab. 4 einschlägt. Aus zeitbedingten Gründen war es uns jedoch nicht möglich, eine so große Anzahl von Einzelanalysen zu erhalten, wie zur statistischen Auswertung notwendig gewesen wäre.

Lediglich als die Wedekind-Eindicker einmal nicht in Betrieb genommen werden konnten und sowohl in VIIA-Stahl — als auch in Cu-Eindickern der Gang Tomatensaft → Vorkonzentrat ausgeführt werden musste, konnten wir eine Anzahl direkt vergleichbarer Analysen durchführen, die in Tab. 7 und 8 wiedergegeben sind. Vergleichen wir die in den letzten Spalten aufgeführten

	A	B	C	D	Erhalten geblieben in %
I	5.81	11.4	21.15	363.5	
II	18.85	37.2	41.35	219.0	60.3
I	5.73	13.73	26.63	465.0	
II	16.97	48.85	58.05	342.0	73.6
I	5.64	17.33	22.9	406	
II	16.66	54.05	54.7	328.5	81.0
I	5.81	20.5	29.65	510.5	
II	17.57	48.65	62.75	357	70.5
I	5.84	19.8	32.25	553	
II	17.38	49.05	50.05	288	52.1

Tabelle 7

Vitamin C-Gehalt in Tomatensaft (I) und in Vorkonzentrat (II) beim Eindicken im Vakuum aus VIIA-Stahl

	A	B	C	D	Erhalten geblieben in %
I	4.93	6.59	17.68	358.5	
II	17.24	12.85	25.6	148.4	41.4
I	5.33	9.32	19.75	371	
II	16.6	13.34	18.8	113.2	30.5
I	5.43	8.35	20.9	385	
II	16.48	13.73	20.4	124	32.2
I	6.00	9.0	19.61	327	
II	16.02	11.9	22.65	141.5	43.2
I	5.72	9.64	21.4	374	
II	16.99	11.81	23.82	140.5	37.6
I	5.82	11.75	21.55	383.4	
II	16.01	12.47	18.96	118.4	30.89
I	4.99	10.47	20.7	414	
II	16.41	18.745	34.44	209.9	50.6
I	5.66	11.33	21.50	379.8	
II	18.1	19.18	25.07	138.5	36.46

Tabelle 8

Vitamin C-Gehalt in Tomatensaft (I) und Vorkonzentrat (II) beim Eindicken im Vakuum aus Kupfer

Prozentzahlen der erhalten gebliebenen Mengen an Vitamin C, so fällt deutlich die große Zerstörungsquote im Cu-Eindicker auf, eine Tatsache, die allerdings längst bekannt ist. Die oben ausgerechneten Erhaltungswerte für die Wedekind-Eindicker liegen noch höher als die von Tab. 7 für das VIIA-Vakuum.

Die Analysen von Vorkonzentrat streuen im Bereich zwischen 37,15 und 97,1 mg%. Die auf Tr. bezogenen Werte streuen zwischen 200 und 497 mg%.

### Vorkonzentrat → Doppelkonzentrat

Dieser Arbeitsgang wird fast ausschließlich in den VIIA-Eindickern vorgenommen. Das Doppelkonzentrat wurde zur Tiefkühlung verwandt und musste demnach schonendst hergestellt werden. In Tab. 9 sind weitere 5 Einzel-

analysen von Doppelkonzentrat wiedergegeben. Zusammen mit den 5 Analysen aus Tab. 4 und 2 Analysen aus Tab. 13 ergibt sich eine Streuung der

A	B	C	D
29,6	—	85.4	288
29,1	74.2	78.7	270.5
30,6	101	120.25	393
30,3	78.9	91.5	302
29,6	64.2	91.3	308

Tabelle 9  
Vitamin C in Doppelkonzentrat zur Herstellung von tiefgekühltem Tomatenmark

Werte zwischen 69,05 und 144,5 mg% Gesamtvitamin C und zwischen 228 und 501 mg% Gesamtvitamin C i. d. Tr.

### Vorkonzentrat → Dreifachkonzentrat

Die Herstellung von Dreifachkonzentrat erfolgte in den Cu-Vakuum-Apparaten. Tab. 10 enthält 14 Einzelanalysen von Dreifachkonzentrat. Von ihnen sind 8 Werte an eben hergestellten Produkten erhalten und 6 Werte an solchen, die 6 Monate in Holzfässern lagerten. Aus den insgesamt 12 Werten der Tab. 4 und 10 entnehmen wir die Streuung der Einzelwerte zwischen

Frisch hergestellt				nach 6 monatiger Lagerzeit			
A	B	C	D	A	B	C	D
35,6	99,35	137,4	385,5	41,28	7,77	30,67	74,30
36,2	103,8	146,5	405	42,46	11,22	19,30	45,4
37,65	43,35	83,3	221,5	38,62	9,16	16,46	42,61
35,9	59,5	102,5	285,5	38,23	7,11	22,44	58,80
38,7	102,9	116,0	300	39,58	9,72	32,16	81,24
38,1	85,4	97,2	255	39,68	8,79	35,16	88,60
41,2	107,75	119,0	289	404			
39,2	100,75	158,4					

Tabelle 10  
Vitamin C in Dreifachkonzentrat

83,3 und 158,4 mg%. Die Werte für die Tr. liegen zwischen 221,5 und 405 mg%. Die Werte der gelagerten Produkte streuen zwischen 18,46 und 35,16 mg% und i. d. Tr. zwischen 42,61 und 88,6 mg%.

### Gesamtgang Tomatensaft → Dreifachkonzentrat

Im Jahre 1938 wurden Probefabrikationen zum Vergleich des Einflusses von VIIA-Stahl- und Cu-Wandungen auf die Güte der Konzentrate ausgeführt. Von mehreren Konzentrationsstufen sind damals Proben entnommen und in Weißblechdosen gepackt, sterilisiert und auf Lager gelegt worden. Von diesen Probefabrikaten fanden wir noch Muster vor, als unser Laboratorium sich mit diesen Untersuchungen zu beschäftigen begann. Die an jenen durchgeführten Gesamtvitamin C-Bestimmungen sind in Bild 1 wiedergegeben. Auch hier

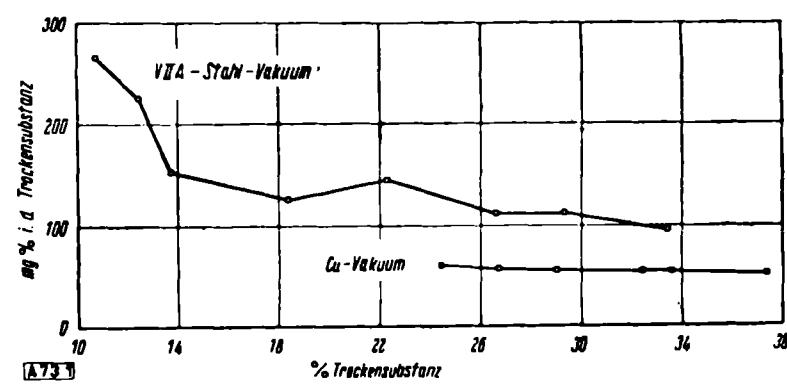


Bild 1

wurden alle Einzelanalysen auf Tr. bezogen. Leider waren von der Fabrikation im Cu-Vakuum nicht mehr die Proben mit niedrigen Tr. verfügbar, jedoch sehen wir aus dem Vergleich beider Kurven auch hier den Einfluss der Cu-Wandung des Eindickers auf Vitamin C. An der Kurve für VIIA-Vakuum sehen wir die größte Vitamin C-Abnahme für den Bereich von 10—18% Tr., also bis zum Vorkonzentrat. Im darauf folgenden Bereich 18—28% Tr. nimmt der C-Wert nur noch wenig ab, ebenso ist der Schwund zwischen 28 und 36% Tr. nur gering. Dies deckt sich mit den vorher mitgeteilten Erfahrungen. Die bei 28% Tr. abzulesenden Vitamin C-Werte betragen für VIIA-Vakuum 130 und für Cu-Vakuum 60 mg%. Die Werte sind erheblich niedriger als die in Tab. 4 und 11 mitgeteilten.

Einwandfreie Fabrikationen												Nicht einwandfreie Fabrikationen									
		A	B	C	D	Erhalten geblieben %		A	B	C	D	Erhalten geblieben %		A	B	C	D	Erhalten geblieben %			
1	I	19.32	—	42.3	219	71.5	7	I	14.02	35.65	37.45	267	81.5	12	I	16.51	19.93	39.38	238	40.7	
	II	89.6	—	140.5	157			II	91.49	200.6	199.0	217.5			II	87.96	51.05	85.5	97.1		
2	I	18.3	—	29.2	159.5	80.1	8	I	12.72	27.6	38.65	304	74.6	13	I	14.8	70.75	21.65	146.2		
	II	92.4	—	118.0	128.0			II	89.98	142.9	204.0	227			II	94.03	75.2	85.45	91	62.1	
3	I	14.9	—	16.8	112.5	79.4	9	I	16.54	13.1	20.28	123	70.1	14	I	14.19	22.25	32.6	225.5		
	II	87.7	—	78.5	89.5			II	87.04	50.3	75.2	86.4			II	85.80	69.35	68.25	79.5	35.3	
4	I	14.42	9.6	18.48	128	76.6	10	I	16.26	20.16	35.34	217.3	98.3	15	I	14.39	17.35	27.05	188		
	II	90.88	44.85	89.2	98			II	93.13	92.35	199.2	214			II	85.13	50.6	76.15	89.4	47.6	
5	I	14.77	10.48	20.71	140	62.5	11	I	17.01	48.8	57.15	336	81.5	16	I	14.83	5.05	34.05	229.5		
	II	92.32	39.9	80.8	87.6			II	89.6	247.5	246.0	274			II	91.93	17.95	33.66	36.6	15.95	
6	I	12.46	31.75	34.8	279	74.3								17	I	16.87	5.36	31.76	188		
	II	91.34	180.7	189.0	207									II	90.50	15.33	38.90	43.1	22.9		

Tabelle 11

Vitamin C-Gehalt in Vorkonzentrat (I) und Tomaten-Trockenmehl (II) bei einwandfreien und nichteinwandfreien Fabrikationen

### Vorkonzentrat → Tomatentrockenpulver

Bei diesem Fabrikationsgang wird der größte Konzentrationsprung in der kürzesten Zeit erzielt, nämlich der von  $\sim 18\%$  Tr. auf  $\sim 95\%$  Tr. Wie bereits gesagt, erstarren die aus der Zentrifuge abgeschleuderten Tröpfchen in Bruchteilen von Sekunden und schlagen sich als staubfeines Pulver an den Wandungen nieder. Nach den Erfahrungen an den anderen Arbeitsgängen sollte man erwarten, daß die Zerstörung des Vitamins C hierbei groß sei, denn die Bedingungen für die oxidative Zerstörung sind weit günstiger als bei allen anderen Arbeitsgängen. Bei der Kleinheit der einzelnen Tröpfchen wird dem auf höhere Temperatur erwärmten Luftsauerstoff eine größere Wirkungsfläche angeboten als in den Vakuumindickern.

In Tab. 11 sind 20 Analysen wiedergegeben, von denen 11 einwandfreie und 7 nicht einwandfreie Fabrikationen umfassen. Entgegen der Erwartung ist die Erhaltung des Vitamins C erstaunlich hoch. Die Prozentzahlen des erhalten gebliebenen Vitamins C streuen bei den einwandfreien Fabrikationen zwischen 70,1 und 81,5% mit zwei „Ausreißern“ von 62,5 und 98,3%. Die Erhaltungszahlen bei den nicht einwandfreien Fabrikationen heben sich gegenüber den anderen deutlich ab.

### Frischtomaten → Trockentomaten

Zum Vergleich mit dem eben besprochenen Arbeitsgang wurden von einer kleinen Versuchsfabrikation von getrockneten Tomaten zwei Proben untersucht.

Ganze, gewaschene Tomaten wurden mit der Hand geviertelt, die Viertel auf einen Drahtrost aufgesetzt und, wie für Trockengemüse üblich, getrocknet. 59,4 und 61,7% Vitamin C blieben erhalten, wie Tab. 12 zeigt.

	A	C	D	Erhalten geblieben in %
I	7.55	31.1	412	
II	86.21	211.5	245	59.4
I	7.91	40.5	512	
II	89.66	283.0	315.5	61.7

Tabelle 12

Vitamin C-Verlust beim Trocknen von Frischtomaten im Gemüsetrockner.  
I: Frischtomaten. II: Trockentomaten

Dieses Arbeitsverfahren ist insolern mit dem vorhergehenden verwandt, als auch hier ein auf höhere Temperatur erwärmter Luftstrom auf das Trockengut einwirkt. Die Einwirkungszeit ist bei gleichem Effekt jedoch wesentlich länger.

### Tiefkühlverfahren

Diesem kostspieligen Haltbarmachungsverfahren werden nur völlig einwandfreie Waren unterworfen. In Tab. 13 sind nur 2 Analysen wiedergegeben.

	A	B	C	D	Erhalten geblieben in %
I	31.59	67.2	72.2	229	
II	31.59	64.27	67.3	213	93
I	28.79	66.6	144.5	501	
II	28.79	62.0	126.6	440	87.6

Tabelle 13

Vitamin C-Gehalt von Doppelkonzentrat nach Tiefgefrieren und Wiederaufzauen. I: Frischgehalt. II: nach Gefrieren und Wiederaufzauen.

ben, da auch hier größere Untersuchungsserien nicht mehr durchgeführt werden könnten. 87,6 und 93% des ursprünglich vorhandenen Vitamins C blieben nach Tiefgefrieren und Wiederaufzauen erhalten, wobei der geringe Schwund wohl in der Aufzuphase eintreten dürfte.

### Besprechung der Ergebnisse

Die Prozentzahlen in Tab. 4 streuen über einen zu großen Zahlbereich, als daß aus ihnen auf die Zerstörungsgröße des Vitamins C innerhalb der einzelnen Stufen eindeutig geschlossen werden könnte. Sie geben lediglich einen Überblick über die Größenordnungen, in welchen sich die Erhaltungsgrößen des Vitamins C bewegen. Die statistische Zusammenfassung einer möglichst großen Anzahl von Einzelwerten je Stufe läßt zwar zu, daß die Mittelnwerte miteinander in Bezug gesetzt und Erhaltungsgrößen errechnet werden können, die den Sinn von Wahrscheinlichkeits-erwartungen haben, jedoch kann aus einem so erhaltenen Ergebnis in Einzelfällen keine Aussage über den schonenden oder quälenden Gang einer Fabrikation gemacht werden. Nur in einzelnen Fabrikationsgängen, ist es gelungen, schon jetzt genauere Eindrücke in die Einwirkung der Faktoren der einzelnen Fabrikationsgänge auf den Vitamin C-Gehalt zu erhalten und die Bedingungen der Fabrikation danach auszurichten. Doch halten wir es nach den gemachten Erfahrungen grundsätzlich für möglich, alle anderen Gänge im gleichen Sinne beeinflussen und lenken zu können.

### Herstellung

**Passiervorgang (Frischtomaten → Tomatensaft):** Die Errechnung der Erhaltungsgröße auf S.105 gibt nur einen angenäherten Wert von 72%. Bei diesem Fabrikationsgang ist darauf zu achten, daß bei der Aussortierung von Samen möglichst wenig Gallertrasse mitgeht und die Schalenmasse möglichst trocken ist, da sowohl in der Gallertrasse als auch unter der Epidermis der Vitamin C-Gehalt höher ist als im übrigen Fruchtfleisch<sup>21</sup>). Dann muß die Tomatenmasse genügend hoch erhitzt werden, damit oxydierende Fermente vollständig zerstört werden. Die katalytische Zerstörung des Vitamins C durch Schwermetallspuren ist dadurch ausgeschaltet, daß sämtliche Maschinenteile, die in Berührung mit der Tomatenmasse kommen, aus VIIA-Stahl sind. Der Tomatensaft darf nur ganz kurze Zeit aufbewahrt werden und soll möglichst unmittelbar weiterverarbeitet werden.

**Tomatensaft → Vorkonzentrat:** Auch diesem Gang ist besondere Sorgfalt zu widmen, weil hierbei die größte Abnahme an Vitamin C einzutreten scheint. Die Fabrikationsvariablen sind im wesentlichen: Druck und Temperatur, und davon abhängig die Zeitdauer. Durch gutes Funktionieren der Pumpen wird für möglichst hohes Vakuum und damit für niedrige Temperatur und kurze Einwirkungszeit gesorgt. Der Einfluß der Metallwand ist bei den *Wedeckind*-Eindickern durch Innenemaillierung ausgeschaltet. Auch hier kann an Hand der wenigen Vitamin C-Analysen nichts Eindeutiges ausgesagt werden, jedoch läßt der Vergleich der Prozentzahlen von Tab. 4 für *Wedeckind*-Eindicker, von Tab. 7 für

VIIA-Stahl- und Tab. 8 für Cu-Vakuum den eindeutigen Schluß zu, daß das erstere am schonendsten arbeitet.

**Vorkonzentrat → Doppelkonzentrat:** Auch hier müssen die Fabrikationsvariablen Druck und Temperatur so gewählt und durch Pflege der Maschinen so gehalten werden, daß möglichst hohes Vakuum entsteht und die Temperatur dementsprechend niedrig ist. Jedoch scheint auch hier wie bei allen anderen Konzentrierungsvorgängen ein kurzes Behandeln bei höherer Temperatur weniger zu schaden als ein längeres bei niedrigerer Temperatur. Dies schließen wir aus dem Verhalten des Vitamins C bei der Zerstörung von Vorkonzentrat im Trockenturm einerseits (kurzzeitige Einwirkungszeit) und der Trocknung gevierteilter Tomaten andererseits (langzeitige Einwirkung).

**Vorkonzentrat → Dreifachkonzentrat:** Für diesen Arbeitsgang gilt das gleiche wie für die anderen. Es wäre jedoch zu versuchen, zu Anfang der Eindickung mit höherer Temperatur zu fahren, um die Eindickungsgeschwindigkeit zu erhöhen, gegen Ende jedoch schonender zu arbeiten. Mit fortschreitender Konzentration erhöht sich die Alterierung des Produktes. Die katalytische Wirkung der Cu-Wandung der Eindicker, so wie sie sich aus Bild 1 ergibt, ist spezifisch auf das Vitamin C eingestellt und zieht keine Beeinträchtigung der anderen Güteziffer nach sich. Neuere Einrichtungen in anderen Werken (Sesto Fiorentino) sind auf Grund dieser Erfahrungen vollständig aus VIIA-Stahl hergestellt worden.

**Vorkonzentrat → Tomatentrockenpulver:** Obwohl auch bei diesem Fabrikationsgang die Einzelwerte stark streuen, heben sich die Erhaltungsgrößen bei den einwandfreien und nicht einwandfreien Fabrikationen deutlich voneinander ab. Wir haben hierbei festgestellt, daß die Fabrikationsvariablen (Temperatur und Geschwindigkeit des Luftstroms, Umdrehungszahl der Zentrifuge, Menge des pro Zeiteinheit durchpassierten Vorkonzentrats) derart gelenkt werden können, daß die Zerstörungsgrößen ein Minimum erreichen. Bei weiterer Variation der Versuchsbedingungen konnten wir die mitgeteilten Zerstörungsgrößen nun nicht mehr unterschreiten und müssen die entsprechenden Fabrikationsbedingungen als Minimumsbedingungen an sprechen.

**Tiefkühlverfahren:** Das ist das schonendste Haltbarmachungsverfahren. Während des Eingefrierens sind Vitamin C-Verluste kaum zu erwarten. Wichtig ist, daß das Gut nach dem Eindicken möglichst rasch zum Gefrieren kommt. Das Verpacken in geeignete Pappbehälter besorgen vollautomatische Abfüllmaschinen, nachdem das aus den Eindickern kommende Doppelkonzentrat durch ein Kühlsystem vorgekühlt worden ist. Immerhin gingen nach Eingefrieren und Wiederaufstauen etwa 7% Vitamin C verloren, doch kann diese geringe Prozentzahl noch innerhalb der Fehlergrenze unserer Versuchsmethodik liegen.

**Lagerung:** Wenn nun durch genaues Einhalten der Minimumsbedingungen ein Vitamin C-reiches Produkt erhalten worden ist, dann besteht die Möglichkeit eines u. U. beträchtlichen C-Schwundes bei einer längeren, anschließenden Lagerzeit. Wie Tab. 10 zeigt sind, nach 6 monatigem Lagern von Dreifachkonzentraten (mit 3% NaCl versetzt), große Vitamin C-Verluste eingetreten. Dies dürfte in der Hauptsache auf die Anwesenheit von Spuren oxydierender Fermente zurückzuführen sein. Bei der Densität des Materials und der Verpackung in starkwandigen Holzfässern ist kaum zu erwarten, daß Luftsauerstoff hindurchdiffundiert und Vitamin C zerstört. Durch stärkeres Erhitzen des Tomatensaftes dürfte also eine geringere C-Abnahme während der Lagerung zu erwarten sein.

Auch bei hermetischem Luftabschluß kann es zu einer starken Abnahme an Vitamin C kommen, wie Bild 1 und die aus den beiden Kurven entnommenen Zahlen im Vergleich mit denjenigen der anderen Tabellen zeigen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten geben die unlängst von Isaac<sup>11)</sup> mitgeteilten Befunde. Fructose in wäßriger Lösung vermag schon bei 36,7° und höherer Temperatur spontan zu karamellisieren, doch reagiert diese karamellisierte Fructose nicht mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol. Jedoch wird L-Ascorbinsäure in ihrer

Gegenwart bei 10° aerob stark und anaerob weniger stark zerstört.

### Vitamin C und die anderen Güteziffern

Inwieweit gehen die anderen Güteziffern, wie Zuckergehalt und Säuregrad nun mit den Änderungen des Vitamins C parallel? Auf die Änderungen der Güteziffern während der Fabrikation wird in der zweiten Arbeit dieser Reihe näher eingegangen. Sie werden an einem größeren, statistisch verarbeiteten Zahlenmaterial verfolgt. Hier soll lediglich in Tab. 14 eine Gegenüberstellung von

	Trocken- substanz %	Kochsalz %	Natürliche Trocken- subst.-%	Säure cm <sup>3</sup> n/10 NaOH	Säure- quotient	Zucker %	Zucker- quotient	Ascorbin- säure mg%	Gesamt- vitamin C mg%	Gesamt- vitamin C i. d. Tr.
I	39.97	4.59	36.19	2.94	8.11	20.0	55.2	103.5	146.5	405.0
	42.79	4.79	38.64	3.17	8.20	22.22	57.5	102.9	116.0	300.0
	40.02	4.97	35.64	3.19	8.94	20.2	56.7	99.35	137.4	385.5
II	42.46	4.10	39.0	3.16	8.11	22.6	58.0	99.3	123.0	315.5
	41.05	4.62	36.96	11.9	32.19	17.32	46.86	90.0	89.0	241.0
	41.98	4.91	37.6	13.3	35.29	13.12	34.81	116.5	117.1	309.0
III	42.46	4.24	38.85	4.51	11.75	16.12	41.40	11.22	19.30	49.7
	41.28	4.88	36.86	2.94	8.02	15.60	42.44	7.77	30.67	83.2

Tabelle 14

Gesamtanalysen von Dreifachkonzentraten unter Einbeziehung von Gesamtvitamin C. I Ausgeführt in der Zeit der Ernte 1941. II Ausgeführt in der Zeit zwischen 2. und 12. März 1942. III Ausgeführt in der Zeit zwischen 27. und 31. März 1942.

Gesamtanalysen mit den Vitamin C-Werten erfolgen, die an Dreifachkonzentraten zur Zeit der Ernte und zu zwei späteren Zeitpunkten durchgeführt wurden. Die Konzentrate waren, wie üblich, in Holzfässern gelagert. Bis zum Zeitpunkt II blieb die Außentemperatur relativ niedrig. Zwischen Zeitpunkt II und III setzte plötzlich eine bedeutende Temperaturerhöhung ein. Zur Zeit der Ernte liegen Säurequotient, Zuckerquotient und Vitamin C in normalen Grenzen. Beim Zeitpunkt II jedoch sind neben einer normalen Analyse in zwei anderen mit beträchtlich erhöhtem Säurequotient und erniedrigtem Zuckerquotient normale Vitamin C-Werte feststellbar. Beim Zeitpunkt III finden wir in einer Analyse bei einem schwach erhöhten Säurequotienten und erniedrigtem Zuckerquotienten, die jedoch in Anbetracht der langen Lagerzeit nicht weiter zu bewerten sind, sehr stark erniedrigte Vitamin C-Werte. Erhöhter Säurequotient und erniedrigter Zuckerquotient sind der Ausdruck für eingetretene Fermentation, wenn auch in sehr geringem, äußerlich oft kaum bemerkbarem Ausmaß. Hierbei braucht Vitamin C anscheinend nicht zerstört zu werden. Für den C-Schwund in den Analysen bei III ist wohl, wie schon verschiedentlich hervorgehoben, die geringe Aktivität von oxydierenden Fermenten verantwortlich zu machen.

### Zusammenfassung

Wie für einzelne Fälle bewiesen und für die anderen wahrscheinlich gemacht, können die Fabrikationsgänge bei der Herstellung von Tomatenkonzentraten an Hand der Vitamin C-Analyse verfolgt und gelenkt werden. Die Fabrikationsbedingungen werden hierbei derart variiert, daß die Zerstörungsgröße des Vitamins C ein Minimum wird. Die hierbei enthaltenden Fabrikationsbedingungen nennen wir Minimumsbedingungen. Da Vitamin C gegen äußere Einflüsse empfindlicher ist als die hauptsächlichsten anderen Inhaltsstoffe der Tomate und wohl auch der anderen Nahrungsmittel, die zur Verarbeitung in der Konservenindustrie gelangen, ist anzunehmen, daß die unter Minimumsbedingungen ablaufenden Fabrikationsvorgänge am schonendsten auch für jene sein werden.

Bei der anschließend an die Fabrikation erfolgenden Lagerung gehen Vitamin C-Abnahme und Veränderungen der anderen Inhaltsstoffe nicht parallel. Es wird also notwendig sein, stets neben der Güteziffer Vitamin C auch die anderen Güteziffern zu verfolgen.

Eingeg. am 2. Februar 1945. [A 73]

<sup>11)</sup> Nature [London] 154, 269 [1944].