Über geschwefeltes Dörrobst.

Von

A. Beythien und Paul Bohrisch.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der vom Auslande eingeführten getrockneten Früchte erhebliche Mengen Schwefliger Säure enthält, welche bei der küchenmäßigen Zubereitung zu Kompott nur teilweise entfernt wird, und daß diese Nahrungsmittel daher nach dem in den „Vereinbarungen“ ausgesprochenen Grundsatz beanstandet werden müssen. Hinsichtlich der Frage, in welcher Form das Schwefeldioxyd zugegen ist, hatten wir uns damals noch nicht geäußert, weil diesbezügliche Untersuchungen von anderer Seite in Angriff genommen waren, welcher wir nicht vorgreifen zu sollen glaubten. Immerhin bezweifelten wir schon seit längerer Zeit nicht mehr, daß ein Teil der Schwefligen Säure in organische Bindung mit dem Farbstoff, dem Zucker oder anderen Fruchtbestandteilen übergegangen sei, hielten aber die Feststellung, daß unter allen Umständen sicher auch freie schweflige Säure vorhanden war²⁾, bei der völlig ablehnenden Stellung der hiesigen medizinischen Sachverständigen gegen die geringsten Mengen Schwefliger Säure zur sanitären Beurteilung für ausreichend.

Das neuerliche Erscheinen zweier interessanten Abhandlungen über diesen Gegenstand, von Farnsteiner³⁾, sowie von Fresenius und Grünhut⁴⁾, welche unabhängig voneinander den Beweis erbringen konnten, daß nur ein Teil der schwefligen Säure in freier Form zugegen ist, veranlaßt uns, dieser Sachlage gegenüber unseren Standpunkt nochmals darzulegen, da wir bei aller Würdigung der Bedeutung beider Arbeiten für die gesundheitliche Begutachtung geschwefelter Früchte im Einzelfalle dieselben doch nicht für geeignet halten, eine grundsätzliche Änderung in der Stellungnahme der Nahrungsmittelkontrolle herbeizuführen.

In erster Linie erscheinen uns die von Fresenius und Grünhut gezogenen Schlußfolgerungen, welche sich auf einem wenig umfangreichen Untersuchungsmaterial aufbauen, viel zu weitgehend, denn die von den genannten Autoren analysierten fünf Proben Dörrobst, welche nur 0,0017 bis 0,1168 % Gesamt-Schweflige Säure enthielten, also verhältnismäßig schwach geschwefelt waren, können nicht als typische Vertreter dieser Erzeugnisse gelten. Um eine richtigere Anschauung von der durchschnittlichen Zusammensetzung der Handelsware zu bieten und gleichzeitig zu zeigen, wie ausserordentlich stark geschwefelt ein großer Teil derselben ist, sei zunächst die Zusammensetzung sämtlicher hier bislang untersuchten Proben amerikanischen Ursprungs angeführt:

¹⁾ Diese Zeitschr. 1902, 5, 401.

²⁾ Das freie Schwefeldioxyd gab sich beim Öffnen der die Früchte enthaltenden Kisten bereits durch den stechenden Geruch zu erkennen; außerdem wurde dasselbe durch Einlegen von Kaliumjodatstärkepapier in die Behälter nachgewiesen.

³⁾ Diese Zeitschr. 1902, 5, 1124.

⁴⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 33.

Tabelle I.

Journal No.	Bezeichnung der Proben	Gesamt-Schweflige Säure (mg SO ₂ in 100 g Sub- stanz)	Journal No.	Bezeichnung der Proben	Gesamt-Schweflige Säure (mg SO ₂ in 100 g Sub- stanz)
6	Pfirsiche	31,8	18	Aprikosen	122,9
15	Aprikosen	32,9	183	"	138,7
16	Birnen	42,8	19	Pfirsiche	140,0
14	Aprikosen	46,8	3	Aprikosen	159,6
1	Pfirsiche	49,4	2	"	163,2
9	Birnen	53,1	17	"	181,1
5	Aprikosen	55,3	7	"	184,0
20	"	69,6	170	"	241,0
191	"	72,9	21	"	243,4
11	"	75,7	4	Pfirsiche	246,3
10	"	78,6	195	Aprikosen	249,2
181	"	81,0	189	"	264,5
182	"	94,8	187	"	294,2
169	"	99,0	244	"	347,0
236	"	112,0	185	"	361,9

Die hier mitgeteilten Werte für die Gesamt-Schweflige Säure, welche nach dem früher von uns angegebenen Destillations-Verfahren ermittelt worden sind, übertreffen die von Fresenius und Grünhut gefundenen Zahlen zum Teil ganz außerordentlich — bis zum dreifachen des Betrages! — und lassen daher erwarten, daß unter Umständen auch der in freier Form vorhandene Anteil eine größere Höhe erreichen kann

Zur Ermittlung der freien Schwefligen Säure haben wir uns zunächst des Verfahrens der vorgenannten Autoren bedient und die zerkleinerten Früchte $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit kaltem Wasser ausgeschüttelt; später aber sind wir in der Erwägung, daß die Nahrungsmittel im Organismus der Bluttemperatur ausgesetzt sind, dazu übergegangen, die zerkleinerte Obstmasse mit Wasser einige Zeit auf etwa 37° C. zu erwärmen und dann erst gründlich durchzuschütteln. Stets wurden auf diese Weise höhere Werte als bei der kalten Ausschüttelung erhalten, wie u. a. aus folgenden Beleganalysen hervorgeht:

Tabelle II.

No.	Bezeichnung der Proben	Freie Schweflige Säure (mg SO ₂ in 100 g Substanz)	
		Kalte Ausschüttelung	Warme Ausschüttelung
22	Aprikosen	19,2	21,8
23	Pfirsiche	23,1	35,0
185	Aprikosen	82,2	106,6
244	"	133,7	157,3

Ob diese höheren Zahlen, welche wir für die richtigeren halten, auf dem Umstande beruhen, daß bei Blutwärme bereits eine teilweise Abspaltung freier Schwefliger Säure aus der organischen Bindung stattfindet, oder ob sie lediglich einer besseren Durchdringung der Substanz mit Wasser zuzuschreiben ist, haben wir noch nicht zu entscheiden vermocht, neigen aber im Hinblick auf die offenbar feinere Zerteilung der Fruchtmasse mehr der letzteren Auffassung zu.

In allen Fällen konnten in den wässrigen Auszügen nach $\frac{1}{4}$ -ständiger Behandlung mit Kalilauge noch weitere beträchtliche Mengen Schwefeldioxyd nachgewiesen werden, jedoch blieb der durch Titration ermittelte Gehalt hinter der durch Destillation und nachfolgende Fällung bestimmten Gesamtmenge der Schwefligen Säure nicht unerheblich zurück. So wurden bei Probe 244 statt 347,0 mg durch Titration nur 234,9 mg, und bei No. 185 statt 361,9 mg nur 279,7 mg gefunden. Derartige Differenzen, welche auf der unvollständigen Extraktion beruhen dürften, erscheinen doch wohl zu beträchtlich, als daß, dem Vorschlage von Fresenius und Grünhut zufolge, das jodometrische Verfahren für die Zwecke der Marktkontrolle empfohlen werden könnte.

Wir lassen nunmehr die von uns in allen noch zur Verfügung stehenden Proben ermittelten Gehalte an freier Schwefliger Säure folgen:

Tabelle III.

Journal No.	Bezeichnung der Proben	Gesamt- Schweflige Säure	Freie Schweflige Säure	Journal No.	Bezeichnung der Proben	Gesamt- Schweflige Säure	Freie Schweflige Säure
		mg SO ₂ in 100 g Sub- stanz				mg SO ₂ in 100 g Sub- stanz	
7	Aprikosen	184,0	11,1	2	Aprikosen	163,2	28,4
9	"	140,0	17,5	4	Pfirsiche	246,3	35,0
24	Pfirsiche	—	17,5	23	"	—	35,0
17	Aprikosen	181,0	18,8	25	Aprikosen	—	55,6
22	"	—	21,8	185	"	361,9	106,6
3	"	159,6	26,2	244	"	347,0	157,3

Beim Überblicken dieser Ergebnisse muß zunächst auffallen, daß auch die Menge der freien Schwefligen Säure bei der Mehrzahl der Proben erheblich größer ist als bei den von Fresenius und Grünhut untersuchten fünf Mustern und in einigen Fällen sogar eine ganz beträchtliche Höhe erreicht. Erscheint es schon aus diesem Grunde unzulässig, die Schlußfolgerungen von Fresenius und Grünhut zu verallgemeinern und zur Grundlage einer Beurteilung geschwefelter Früchte überhaupt zu machen, so vermögen wir uns außerdem auch nicht ihrer Beweisführung hinsichtlich der Beurteilung der von ihnen analysierten fünf Proben anzuschließen.

Sie gehen von der Tatsache aus, daß die schweizerischen Chemiker im Wein eine Höchstmenge von 2 mg freier Schwefliger Säure in 100 ccm noch dulden, und fordern dann auf Grund der Behauptung, daß von einer Person eher 1 l Wein getrunken als eine 100 g Dörrobst entsprechende Kompottmenge verzehrt werde, daß in dem letzteren 20 mg, d. h. die zehnfache Menge, freier Schwefliger Säure zugelassen werden sollen. Es entzieht sich zwar unserer Beurteilung, auf welcher Unterlage diese Behauptung beruht; aber, mag dieselbe auch für die weinfrohen Rheinlande ihre Be-

rechti gung haben, so dürfte sie doch für die übrigen Teile Deutschlands kaum zutreffen; bei uns wenigstens gehören Leute, die $1\frac{1}{4}$ Flaschen Wein auf einen Sitz auszutrinken pflegen, sicher zu den Ausnahmen. Will man daher die beim Wein eingebürgerten Verhältnisse auf die getrockneten Früchte übertragen, so können höchstens gleiche Mengen beider in Parallele gestellt, und für das Dörrobst 2 mg oder nach dem Vorgange der bayerischen Chemiker 8 mg freier Schwefliger Säure zugelassen werden¹⁾.

Wenn weiter die gebundene Schweflige Säure nach Fresenius und Grünhut überhaupt nicht berücksichtigt werden soll, bevor der Grad ihrer Gesundheitschädlichkeit experimentell ermittelt ist, so gehen sie auch hier weiter als die schweizerischen Chemiker, welche die höchstzulässige Gesamt-Schweflige Säure bei Wein auf 20 mg in 100 ccm festsetzen, während doch allem Anscheine nach die Schweflige Säure mit den organischen Obstbestandteilen lockerer verbunden ist als in der ziemlich beständigen Aldehydschwefligen Säure.

Aber selbst wenn die medizinischen Sachverständigen unter Außerachtlassung der gebundenen Schwefligen Säure Gehalte von 20 mg freier Schwefliger Säure in 100 g Dörrobst für nicht gesundheitschädlich erklären sollten, so würden doch verschiedene Gründe dagegen sprechen, daß die mit der Nahrungsmittelkontrolle betrauten Behörden ihre ablehnende Stellung den geschwefelten Konserven gegenüber aufgeben. In erster Linie weisen wir hier auf den Umstand hin, daß der Gehalt an freier Schwefliger Säure (Tabelle III) in keiner Beziehung zu dem an Gesamt-Schwefliger Säure, also dem Grade der Schwefelung, steht, sondern offenbar, wie auch Farnsteiner annimmt, von dem Alter der Früchte abhängt. Wahrscheinlich befindet sich die Schweflige Säure in den frischen Früchten zum größten Teil im ungebundenen Zustande, um mit länger dauernder Aufbewahrung mehr und mehr in organische Bindung überzugehen. Es wäre also sehr wohl der Fall denkbar, daß eine heute beanstandete Probe am nächsten Tage zum Verkehr zugelassen werden müßte.

Dazu kommt noch, daß die verschiedenen Partien derselben Packung ganz verschiedene Schwefelgehalte aufweisen können, so daß den Gewerbetreibenden jegliche Möglichkeit fehlen würde, sich von der vorschriftsmäßigen Beschaffenheit ihrer Vorräte zu überzeugen.

Es liegt auf der Hand, daß auf solcher Grundlage eine Marktkontrolle nicht ausführbar sein würde.

Übrigens hat das Vorgehen der sächsischen Behörden bereits den namhaften Erfolg gezeitigt, daß die italienischen und österreichischen Produzenten dazu übergegangen sind, ihre Erzeugnisse nur ganz wenig mehr zu schwefeln, und alle in letzter Zeit von uns untersuchten Proben Prünellen enthielten infolgedessen weniger als 10 mg Gesamt-Schweflige Säure. Was aber den Italienern und Österreichern möglich ist, das wird doch auch den Amerikanern zugemutet werden können!

Indem wir zum Schlusse noch darauf hinweisen, daß das Kgl. Sächsische Ministerium des Innern in einem neueren Erlasse, allerdings unter Aufrechterhaltung seiner grundsätzlich ablehnenden Stellung, den Handelskreisen soweit entgegengekommen ist, bis auf weiteres einen Höchstgehalt von 125 mg Gesamt-Schwefliger Säure nachzulassen; da somit genügender Spielraum geboten ist, die Frage in aller Sachlichkeit und Gründlichkeit zu erörtern, wollen wir nicht unterlassen, der Hoffnung Ausdruck zu geben, daß die maßgebenden Kreise nicht vorschnell an eine Abänderung

¹⁾ Der Oberste Sanitätsrat in Österreich duldet nur 0,8 mg.

des in den „Vereinbarungen“ enthaltenen, wohlbegründeten Verbotes der Schwefelung herantreten.

Dresden, im Januar 1903.

Referate.

Ernährungslehre.

Johannes Frentzel und Max Schreuer: Verbrennungswärme und physiologischer Nutzwert der Nährstoffe. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann] Physiol. Abteil. 1902, 282—326.) — Verf. haben zwei Fütterungsversuche mit reiner Fleischnahrung an einem Hunde durchgeführt, und zwar wurde das eine Mal ziemlich fetthaltiges, das andere Mal fast fettfreies Rindfleisch zum Versuche verwendet. Zur Ermittlung des Extraktgehaltes, des Extraktiv-Stickstoffes im Vergleich zum Gesamt-Stickstoff des Fleisches kamen eine größere Reihe von Bestimmungen zur Ausführung, auch die Elementaranalysen und die Verbrennungswärme des Fleisches, die Zusammensetzung des Fleischharnes und Fleischkotes wurden bestimmt. Gleichzeitig unternahmen es die Verf., durch Respirationsversuche festzustellen, ob das Tier ausschließlich Eiweiß umsetze oder nicht. Bei der Bestimmung der Extraktivstoffe im frischen Fleisch fanden die Verff., daß ganz gleich, ob das Fleisch fettreich oder fettarm gewesen war, das Verhältnis des Gesamt-Stickstoffes zum wirklichen Extraktiv-Stickstoff innerhalb enger Grenzen schwankt, nämlich von 7,1—8,9 %; im Mittel aller Versuche ist diese Zahl 7,74 %. Die Verbrennungswärme des verfütterten Fleisches war für 1 g fett- und aschefreie Trockensubstanz 5528,12 bis 5685,6 kal. (kleine), bei Abzug der betreffenden Extraktivstoffzahlen schwankten diese Werte zwischen 5758 bis 5767,4 kal. Aus dem Stickstoffgehalt des in den beiden Versuchen verfütterten Fleisches berechnen Verff. für 1 g Stickstoff 34,09 bzw. 32,55 Kal. und hieraus wiederum die Verbrennungswärme der umgesetzten Nahrung und den Nutzwert des Fleisches. Sie finden, daß von dem gereichten Kraftvorrat 76,44 bzw. 76,02 % im Körper verwendet worden sind. Da 91,46 bzw. 199,44 g Stickstoff umgesetzt und 2383,21 Kal. bzw. 4958 Kal. dem Körper nutzbar gemacht wurden, so berechnet sich daraus für 1 g Stickstoff der verwendeten Fleischnahrung 26,057 bzw. 24,86 Kal. Nutzwert. Weiterhin berechnen Verfasser mit Hilfe der ausgeführten Elementaranalysen des Fleisches, des Fleischharnes, des Fleischkotes und an der Hand der durch die Ausnutzungsversuche, sowie durch die Respirationsversuche gewonnenen Zahlen, den Wärmewert des Sauerstoffes bei der physiologischen Verbrennung der Organsubstanz des Fleisches für 1 g Sauerstoff mit 3,29 bzw. 3,112 Kal. Wärmeeinheiten. Schließlich stellen Verf. auf Grund ihrer Versuche fest, daß bei reiner Fleischfütterung 1 g Eiweiß der Nahrung im Mittel 4,24 Kal. liefert.

Max Müller.

C. Neuberg und J. Wohlgemuth: Über das Verhalten stereoisomerer Substanzen im Tierkörper. (Zeitschr. physiol. Chem. 1902, 35, 41—69.) — Die Einwirkung, welche die Konfiguration stereoisomerer Körper auf die Tätigkeit niederer Lebewesen ausübt, ist seit den Tagen Pasteur's vielfach bei Sproß- und Schimmelpilzen und neuerdings auch bei Bakterien festgestellt worden. Recht spärlich sind dagegen analoge Versuche am höher entwickelten Organismus. Die Untersuchung von Brion (Zeitschr. physiol. Chem. 1898, 25, 283) über das Schicksal der verschiedenen leicht zugänglichen Weinsäuren im Körper des Hundes ist bis heute die einzige geblieben, in der experimentell der Einfluß der Stereoisomerie auf den Verlauf vitaler Prozesse im höher