

5. Piment II und III.

II: 230 kg Piment, 40 kg kleine Körner, 25 kg Stiele.

III: 210 kg Piment, 40 kg kleine Körner, 25 kg Stiele.

6. Piment III.

270 kg Piment, 25 kg Pimentbruch.

D. Majoran.

100 kg Französischer Majoran, 42 kg Thüringer Stiele.

Prüfung und Beurteilung von Himbeermarmeladen.

Von

E. Baier und P. Neumann.

Mitteilung aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.

Mit den nachfolgenden Mitteilungen wollen wir einen Beitrag zu der schon von verschiedenen Seiten aufgeworfenen Frage des Nachweises der Echtheit bzw. der normalen Zusammensetzung von Marmeladen bestimmter Fruchtarten, worüber noch wenig Beobachtungsmaterial vorhanden ist, liefern. Diesbezügliche Untersuchungen sind bisher nur in geringer Zahl ausgeführt worden, weil erst die Frage des Stärkesirupzusatzes zu Marmeladen und dessen Nachweis die Nahrungsmittelchemiker beschäftigte und auch die bisherige Rückständigkeit der Deutschen Marmeladenindustrie noch wenig Anlaß bot, sich näher mit diesen Obsterzeugnissen zu befassen. Da aber, wie es den Anschein hat, die Kauflust für nachgemachte Marmeladen erheblich nachgelassen hat und wirkliche Obstmarmeladen mehr als seither im Handel angetroffen werden, bedarf es weiterer Untersuchungen der Nahrungsmittelchemiker auf diesem Gebiete, insbesondere zur Unterscheidung der verschiedenen Obstarten untereinander, denn die Beobachtungen lehren, daß nicht selten billigere Obstsorten ganz oder teilweise als Ersatzmittel für feinere und teurere verwendet werden. Zunächst befaßten wir uns hauptsächlich mit den Himbeermarmeladen, wir haben aber auch schon Material über andere Sorten gesammelt.

Um Marmeladen hinsichtlich ihrer Güte oder etwaiger Verfälschung begutachten zu können, ist es vor allem nötig, ähnlich, wie dies bereits für die Beurteilung von Fruchtsäften geschieht, durch Analysen von reinen, unter eigener Kontrolle fabrikmäßig oder selbst hergestellten Fruchtarmeladen durch umfangreiche chemische Untersuchung die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher die analytisch verwertbaren Zahlen schwanken können. Neben den bisher zu Rate gezogenen Bestimmungen, wie die des Wasserunlöslichen, des zuckerfreien Extraktes, der Asche, der Alkalität, der Polarisatlon etc., mit denen man bei solchen schwierigen Entscheidungen keineswegs mehr auskommt, müssen noch andere Beziehungen der Fruchtbestandteile gesucht und zur Beurteilung herangezogen werden.

Die Begutachtung von Himbeermarmeladen auf Grund der Menge der in Wasser unlöslichen Bestandteile oder der Stärke der Einkochung erscheint insofern nicht an-

gänglich, weil, wie Kober¹⁾ sehr richtig bemerkt, die dafür maßgebenden Zahlen über Frucht- bzw. Zuckermengen selbstverständlich sehr großen Schwankungen unterliegen; es liegen ferner keine vereinbarten oder gesetzlichen Bestimmungen darüber vor — und solche dürften auch niemals erlassen werden — wie das Gewichtsverhältnis zwischen Zucker und Beeren bei Herstellung der Marmeladen sein soll und bis zu welchem Grade die Einkochung zu geschehen hat. Die bis jetzt bei reinen Himbeermarmeladen gefundenen Werte für Wasserunlösliches schwanken bei den von Kober untersuchten Himbeermarmeladen zwischen 7,57 bis 9,00 ‰, bei den von Ludwig²⁾ untersuchten zwischen 4,20 bis 5,75 ‰ und bei den von uns analysierten Himbeermarmeladen zwischen 5,70 und 8,98 ‰; die Schwankung liegt daher etwa zwischen 4 und 9 ‰. Die von Beythien³⁾ und Lührig⁴⁾ berechneten höchsten Grenzzahlen von 6,14 bzw. 6,5 ‰, sowie die von Ludwig für normale Himbeermarmelade angeführte Durchschnittszahl von 5,02 ‰ als höchste Grenzzahl können daher nicht als Norm bei der Beurteilung gelten. Einen Anhaltspunkt bildet das Wasserunlösliche daher höchstens, wenn die beobachteten Werte erheblich unter- oder überschritten sind, wie einige Beispiele der nachstehenden Tabelle beweisen.

Die Feststellung des Unlöslichen ist aber in anderer Hinsicht mit Nutzen zu verwerten. Wir haben nämlich gefunden, daß die Menge des Wasserunlöslichen in einer Beziehung zu der des Wasserlöslichen, d. h. dem zuckerfreien Extrakt steht. Eine solche kann auch sinngemäß erwartet werden, weil der innere Gehalt der Früchte namentlich auch an ihre Größe gebunden ist und also der Saft in einem ziemlich konstanten Verhältnis zu den Gewebeteilen der Früchte bleiben muß. Tatsächlich trifft man auch ganz erhebliche Unterschiede bei den einzelnen Fruchtarten, wobei die weichen Beeren, wie z. B. Himbeeren, Erdbeeren, Johannisbeeren anscheinend ziemlich gleichartig zusammengesetzt sind. Daneben ist auch noch, wie wir gefunden haben, das Studium der mikroskopischen Beschaffenheit der in Wasser unlöslichen Rückstände der Marmeladen von besonderer Wichtigkeit. Dieses kann, wie wir unten zeigen werden, neben der chemischen Analyse ebenfalls dazu dienen, die Art der Verfälschung zu ergründen.

An Analysen von Himbeermarmeladen, die bezüglich der verwendeten Frucht als garantiert rein bezeichnet werden können, finden sich in der Literatur, wie schon erwähnt, nur die von Kober und Ludwig angeführten vor. Allerdings führen Juckenack und Prause⁵⁾ in ihrer eingehenden Arbeit über die „Untersuchung und Beurteilung von Marmeladen, Fruchtmosen, Gelées und ähnlichen Erzeugnissen der Obstverwertungsindustrie“ eine Reihe als rein bezeichneter Marmeladen an; aber die Reinheit derselben bezieht sich speziell auf das Freisein von Stärkesirup; keinesfalls liegt die Garantie vor, daß dieselben auch bezüglich der verwendeten Früchte völlig rein waren. Wir selbst können auch noch kein umfangreicheres Untersuchungsmaterial vorweisen, da es schwer fällt, garantiert reine Himbeermarmeladen zu erhalten, doch kann man aus den von Ludwig und von Kober angestellten und aus unseren eigenen Untersuchungen entnehmen (vergl. Tabelle), daß es in Zukunft gelingen wird, durch Untersuchung selbstergestellter oder besser unter Kontrolle fabrikmäßig hergestellter Marmeladen

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 393.

²⁾ Diese Zeitschrift 1907, **13**, 5.

³⁾ Diese Zeitschrift 1903, **6**, 1110.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1905, **10**, 714.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1905, **8**, 26.

die Grenzen, innerhalb welcher die einzelnen Bestandteile schwanken, noch näher feststellen zu können. Es ist dies eine Arbeit, zu welcher die Untersuchungsämter der verschiedensten Gegenden mit beisteuern müssen. Außer dem Verhältnis des Wasserunlöslichen zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakt scheint ferner auch das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunlöslichen sowie die Summe dieser beiden Verhältniszahlen für Marmeladen der verschiedenen Fruchtarten innerhalb bestimmter Grenzen zu liegen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in der Tabelle auf S. 678 zusammengestellt. Die ersten 16 Nummern dieser Tabelle stellen Himbeermarmeladen dar, die teils nach der Arbeit von Kober fabrikmäßig garantiert rein hergestellt, teils nach der Arbeit von Ludwig im Laboratorium ebenfalls rein bereitet, teils von uns aus Haushaltungen als garantiert rein bezogen und analysiert worden sind; daran schließen sich die Analysen einiger teils reinen und teils verfälschten Himbeermarmeladen des Handels. Wie man der Tabelle entnehmen kann, schwankt bei den reinen Himbeermarmeladen das Verhältnis des Wasserunlöslichen zum wasserlöslichen, zuckerfreien Extrakt zwischen 1:0,43 bis 1:1,14, das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunlöslichen zwischen 1:1,34 bis 1:1,86 und die Summe dieser beiden Verhältniszahlen zwischen 2,05 und 2,61. Ob diese Verhältniszahlen von der Beerenart, klimatischen Boden- und Düngungsverhältnissen abhängig sind, müssen weitere Untersuchungen in den nächsten Jahren, die wir uns vorbehalten, dartun. Jedenfalls weichen diese Verhältniszahlen von den bei reinen Apfelmarmeladen, die, wie weiter unten gezeigt werden wird, hauptsächlich als billiges Verfälschungsmittel in Frage kommen, gefundenen Zahlen, wie aus der Tabelle ersichtlich, sehr wesentlich ab. Abgesehen davon, daß Apfelmarmelade schon durch den an sich niedrigen Gehalt an Wasserunlöslichem auffällt, ist das Verhältnis des Wasserunlöslichen zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakt, sowie die Zahl für die Summe der beiden Verhältniszahlen höher, als bei Himbeermarmelade; dagegen das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunlöslichen durchweg niedriger. Verfälschungen von Himbeermarmelade mit Apfelmarmelade, die am häufigsten vorkommen, würden daher als vorliegend anzusehen sein, wenn bei niedrigem Gehalt an Wasserunlöslichem die Verhältniszahlen von den angeführten Grenzzahlen für Himbeermarmelade wesentlich abweichen. Eine mikroskopische Prüfung der ausgewaschenen wasserunlöslichen Bestandteile wird dann in den meisten Fällen den chemischen Befund bestätigen können. Dieselbe versagt zwar in den Flälen, wo nicht das ganze Mus, sondern nur der Saft von Kernobst, wie Äpfeln, Birnen etc., die wegen ihrer Gelatinierfähigkeit gern als Zusätze benutzt werden, verwendet ist. Aber auch dafür gibt es wieder andere Anhaltspunkte, insofern, als nach unseren bisherigen Erfahrungen der Pektinstoffgehalt, der bei den letzteren, zumal vielfach halbreifes Obst verwendet wird, einen brauchbaren Anhaltspunkt abgibt. Ein Beispiel solcher Art bietet die Probe No. 13; diese weicht von den für reine Himbeermarmeladen aufgestellten Konstanten wesentlich ab und erinnert, wie der Vergleich zeigt, an die Zusammensetzung von Apfelmarmelade. Da jedoch die mikroskopische Prüfung der wasserunlöslichen Bestandteile nur reine Himbeerfruchtteile erkennen ließ, so konnte man sich zunächst diese Abweichungen nicht erklären. Die Marmelade wies auch äußerlich keinerlei Kennzeichen irgend einer Verfälschung auf. Da die dickliche Beschaffenheit derselben jedoch mit dem auffällig niedrigen Gehalt an Wasserunlöslichem (1,72 %) im Widerspruch stand, so kamen wir auf den Gedanken, daß der Marmelade nicht Apfelmarmelade, sondern Apfelsaft, Apfelgelée oder Birnen-

[Fortsetzung S. 679.]

No.	Bezeichnung	Im Wasserlöslichen bestimmt und auf Marmelade berechnet:										Analytiker und Bemerkungen
		Was- ser- lös- liches Extrakt	Was- ser- lös- liches Extrakt	Was- ser- lös- liches Extrakt	Säure (als Äpfel- säure berech- net)	Mine- ral- stoffe	Alkali- tät	Mine- ral- stoffe	Was- ser- lös- liches Extrakt	Alkali- tät: Was- ser- lös- liches	Summe der beiden Ver- hält- nissen	
		%	%	%	%	%	ccm N- Alkali	%	%	= 1:	= 1:	
Himbeermarmeladen.												
a) Bestimmt reine Marmeladen.												
1	Rochlitzer Beeren . . .	9,00	69,85	65,71	4,14	1,23	5,63	14,08	0,46	1,59	2,05	Kober. Fabrikmäßig hergestellt.
2	Wolkensteiner Beeren . .	7,76	75,40	67,95	7,45	1,08	5,22	13,74	0,96	1,49	2,45	
3	Schmiedeburger " . . .	7,57	71,58	65,85	5,73	1,05	4,19	11,97	0,75	1,86	2,61	Ludwig. Im Laboratorium hergestellt.
4	Knauthainer " . . .	5,12	68,77	64,25	4,52	0,66	3,60	8,78	0,88	1,42	2,30	
5	Tauchaer " . . .	4,20	69,70	64,90	4,80	0,66	2,95	8,67	1,14	1,43	2,57	
6	Röthaer " . . .	5,75	68,64	63,49	5,15	0,98	4,30	8,43	0,89	1,34	2,23	
7	Beeren aus {	8,89	51,20	47,55	3,85	0,80	4,80	10,43	0,43	1,81	2,24	Baier und Neumann. Marmeladen aus Haushaltungen.
8	der Provinz {	5,70	64,20	60,23	3,97	1,04	4,00	8,89	0,70	1,40	2,10	
9	Brandenburg {	7,48	63,51	57,45	6,06	1,15	4,61	8,86	0,81	1,62	2,43	Juckernack und Prause.
10	Handels-Marmeladen.	8,74	63,40	56,16	7,24	1,61	4,96	8,86	0,82	1,76	2,58	
11	—	7,81	62,80	57,00	5,80	1,51	5,30	11,28	0,74	1,47	2,21	Baier und Neumann. Gefärbte Apfelmarmelade
12	—	4,20	68,20	63,57	4,63	0,91	4,99	11,09	1,10	0,84	1,94	
13	—	1,72	75,40	70,53	4,87	0,63	3,00	7,89	2,83	0,57	3,40	Ludwig. Im Laboratorium hergestellt.
14	Ohne Kerne	1,60	65,40	58,46	6,94	0,77	3,59	8,75	4,34	0,44	4,78	
15	Aus Himbeerückständen .	12,31	51,12	47,46	3,66	—	1,15	3,97	0,29	10,70	10,99	Baier und Neumann. Marmeladen aus Haushaltungen.
16	Aus Himbeerkernen . . .	18,28	49,72	48,03	1,69	—	2,40	5,58	0,09	7,61	7,70	
17	Apfelmarmeladen.											Juckernack und Prause.
18	Bestimmt reine {	2,60	56,00	50,39	5,61	—	3,00	8,57	2,15	0,87	3,02	
19	Marmeladen {	2,64	19,80	15,31	4,49	—	2,20	7,33	1,70	1,20	2,90	
20	Handelswaren {	2,21	57,76	51,68	6,08	0,74	2,40	7,50	2,75	0,92	3,67	
		1,84	64,70	59,55	5,15	0,66	4,10	9,53	2,80	0,45	3,25	

[Fortsetzung von S. 677.]

gelée zugesetzt sei. Die Vermutung bestätigte sich auch insofern, als der wässrige Auszug dieser Marmelade, mit der doppelten Menge absoluten Alkohols versetzt, eine gleich starke Ausscheidung von Pektinstoffen etc. wahrnehmen ließ, wie vergleichsweise der Auszug von Apfelmarmelade im Gegensatz zu einem Auszug reiner Himbeermarmelade, welcher letztere beim Versetzen mit der gleichen Menge Alkohol nur sehr schwache Ausscheidungen zeigte. Auf Grund dieser Wahrnehmungen sowohl als auf Grund der analytischen Befunde wurde dem Fabrikanten mitgeteilt, daß die betreffende Himbeermarmelade unter Verwendung von Apfelsaft bereitet wäre, was derselbe auch ohne weiteres zugab. In derselben Weise wie gelatinierende Obstzusätze wirken auch künstliche Gelatiniermittel, wie Gelatine, Agar-Agar, verschiebend auf die natürlichen Verhältnisziffern ein und geben sich dadurch zu erkennen.

Daß andererseits unter Umständen nur die mikroskopische Prüfung zur Auffindung von Verfälschungen dienen kann, beweist die Himbeermarmelade ohne Kern No. 14. Die Marmelade hatte ein pastenartiges Aussehen, war mit einem Teerfarbstoff kräftig himbeerrot gefärbt und besaß ein, wenn auch nicht starkes Himbeermarmeladenaroma. Da Analysen von kernfreien Himbeermarmeladen nicht vorliegen, und diese selbstverständlich andere Verhältniszahlen aufweisen müssen als normale Ware, stellten wir zunächst in einer garantiert reinen Himbeermarmelade das Verhältnis des Kerngewichtes zu der Menge des Wasserunlöslichen fest. Die reine Himbeermarmelade No. 7 der Tabelle wies einen Kerngehalt von 3,6 % auf, dieser betrug also etwas weniger als die Hälfte des Gesamtgewichtes an Wasserunlöslichem, das zu 8,89 % gefunden war. Bei einer Himbeermarmelade mit einem von Hause aus geringen Gehalt an Wasserunlöslichem (4,20 %), wie No. 5 der Tabelle, würde somit nach dem Entkernen eine Menge von 1,60 % an Wasserunlöslichem wohl kaum auffällig erscheinen; es konnte somit dieser Befund für kernfreie Himbeermarmelade keinen bestimmten Verdacht aufkommen lassen.

Die mikroskopische Untersuchung ließ indessen in einwandfreier Weise erkennen, daß eine Verfälschung vorlag. Das Fruchtfleisch aus reinen Himbeermarmeladen zeigt neben sehr undeutlich konturierten, dünnwandigen Parenchymzellen der Hauptsache nach lange, gewundene Haare und die charakteristischen Griffel neben sehr spärlichen Spiralgefäßen. Die als kernfreie Himbeermarmelade bezeichnete Ware wies dagegen diese für Himbeeren charakteristischen Merkmale nicht auf, sondern zeigte genau die Elemente von Apfelmarmelade, nämlich großzelliges Parenchym neben reichlichen Gefäßbündelpartien. Es war somit erwiesen, daß die Marmelade keine Himbeermarmelade ohne Kern war, sondern eine mit Teerfarbstoff aufgefärbte und mit Himbeersaft bzw. Aromastoff parfümierte Apfelmarmelade.

Eine Verfälschung mit Himbeertrestern wird sich, wie die No. 15 und 16 der Tabelle zeigen, nicht nur durch hohen Gehalt an Wasserunlöslichem, sondern auch durch die auffallenden Verhältniszahlen zu erkennen geben, da das Verhältnis des Wasserunlöslichen zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakt sich sehr niedrig, dagegen das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunlöslichen, sowie die Summe der Verhältniszahlen sich sehr hoch stellen wird. Von den untersuchten Himbeermarmeladen des Handels erwies sich die Probe No. 10 nach der chemischen und mikroskopischen Analyse als rein; sie entspricht auch bezüglich ihrer Verhältniszahlen den bei den reinen Himbeermarmeladen gefundenen Werten. Bei den von Juckenack und Prause analysierten beiden Himbeermarmeladen des Handels No. 11 und 12 ent-

sprachen die Verhältniszahlen bei No. 12 nicht den von uns für reine Marmeladen gefundenen Werten.

Ob Marmeladen anderer Fruchtarten ähnliche oder abweichende Verhältnisse von den für Himbeermarmeladen gefundenen aufweisen, läßt sich vorläufig nicht sagen, da zu wenig Analysen anderer reiner Marmeladen vorliegen. Doch scheinen nach unseren Erfahrungen die Verhältniszahlen für die sonstigen Beerenfrüchte, wie Erdbeeren, Johannisbeeren, Brombeeren, ähnlich wie bei den Himbeeren zu liegen, wenn auch in diesem oder jenem Verhältnis gewisse Abweichungen vorhanden zu sein scheinen. Für Marmeladen anderer Fruchtarten, wie Äpfel, Birnen, Kirschen, Reineklauden, Aprikosen, Orangen, scheinen die Verhältniszahlen jedoch wesentlich andere zu sein. Es wird die Aufgabe der Fruchtsaftstatistiker in den nächsten Jahren sein müssen, nicht nur die Säfte, sondern überhaupt die verschiedenen Früchte und deren Marmeladen in der angegebenen Richtung zu untersuchen. Außerdem behalten wir uns vor, auch noch den Einfluß von Stärkesirupzusatz, insbesondere solcher kleinen Mengen (etwa 10 %), die bisher von uns nicht beanstandet wurden, auf die gefundenen Verhältniszahlen zu studieren und später darüber zu berichten.

Zum Schlusse wollen wir noch kurz die Ergebnisse unserer Beobachtungen und Untersuchungen zusammenfassen; diese sind folgende:

1. Himbeermarmeladen weisen gegenüber den Marmeladen anderer Obstsorten (namentlich Apfelmarmelade) einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Wasserunlöslichem auf, der bei den bis jetzt untersuchten reinen Marmeladen zwischen 4,20 und 9,00 % schwankte.

2. Aus einem hohen Gehalt an Wasserunlöslichem kann man noch nicht auf Reinheit der Marmeladen schließen, da auch bei Verwendung von Himbeertrestern hohe Werte dafür erhalten werden.

3. Das Verhältnis von Asche und Alkalität im wasserlöslichen Extrakt schwankt erheblich und bietet keinen Maßstab für die Beurteilung der Reinheit.

4. Reine Himbeermarmeladen zeigen zwischen Wasserunlöslichem und wasserlöslichem zuckerfreiem Extrakt, sowie zwischen Alkalität und Wasserunlöslichem innerhalb gewisser relativ enger Grenzen schwankende Verhältnismerte; auch ist die Summe beider Verhältnismerte im Vergleich mit anderen Marmeladen für die Beurteilung der Reinheit brauchbar.

5. Die mikroskopische Prüfung ist stets als Ergänzung der chemischen Analyse mit heranzuziehen.