

## Zur Frage der Existenz einer Protein-Ascorbinsäure-Verbindung im frischen Pflanzenmaterial.

Von

Th. MARX.

Mitteilung aus der Abteilung für landwirtschaftliche Chemie der Biologischen Zentralanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 4. August 1952.)

Die Frage nach dem Vorhandensein einer eiweißgebundenen Ascorbinsäure in frischem Pflanzenmaterial ist lebhaft diskutiert worden, sie konnte aber noch nicht endgültig beantwortet werden. Die nachfolgend beschriebenen Versuche (bearbeitet mit INGRID ENDE-FRESE) sollen zur weiteren Klärung der Angelegenheit beitragen.

E. G. REEDMAN und E. W. MCHENRY<sup>1</sup> haben eine an Eiweiß gebundene Ascorbinsäure in Kartoffelknollen nachgewiesen, auch P. HOLTZ und H. WALTER und P. HOLTZ und CH. REICHEL<sup>2</sup> treten für eine eiweißgebundene Ascorbinsäure ein, die die genannten Autoren als die Depotform des Vitamins C ansehen. Ebenso berichtet H. HASSELBACH<sup>3</sup> über eine fest an Eiweiß gebundene Ascorbinsäure. — W. K. SCHWARZE und E. GÜNTHER<sup>4</sup> fanden bei der Farbstoff-Titration der l-Ascorbinsäure erhebliche Differenzen, wenn sie einen pflanzlichen Stoff nicht nur mit Sand und 2%iger Metaphosphorsäure, sondern auch mit Sand und einem Gemisch, bestehend aus 1 Teil 1%iger Salzsäure und 4 Teilen 2%iger Metaphosphorsäure, extrahierten. Die Werte lagen bei den Extraktionen mit dem Säuregemisch stets höher. SCHWARZE und GÜNTHER erklären, daß durch die Salzsäure auch die an Eiweiß gebundene Ascorbinsäure miterfaßt wird und dadurch die höheren Werte entstehen. — TH. SABALITSCHKA und ILSE MARGGRAFF<sup>5</sup> konnten bei Kartoffeln und anderem pflanzlichem Material eine eiweißgebundene Ascorbinsäure nicht nachweisen. SABALITSCHKA und MARGGRAFF führen die höheren Ascorbinsäurewerte der Salzsäure-Metaphosphorsäure-Extraktionen gegenüber den nur mit Metaphosphorsäure bereiteten Auszügen nicht auf die Existenz einer an Eiweiß gebundenen, aus dem Pflanzenmaterial nur mit Salzsäure extrahierbaren Ascorbinsäure zurück, sondern auf die mangelnde Schutzwirkung der Metaphosphorsäure für die in den Auszug übergegangene Ascorbinsäure gegen Oxydation. Auch A. FUJITA und T. EBIHARA<sup>6</sup> verneinen das Vorhandensein einer an Eiweiß gebundenen Ascorbinsäure. — Es würde den Rahmen dieser Abhandlung überschreiten, noch weitere Autoren aufzuzählen, die für die Existenz einer an Eiweiß gebundenen Ascorbinsäure eintreten bzw. sie ablehnen.

Wenn auch die Bestimmung des Vitamins C in Naturstoffen nicht schematisch nach bestimmten Regeln vorgenommen werden kann, wie S. W. SOUCL<sup>7</sup> bemerkt, so dürfte es doch interessieren, Vergleiche unter Berücksichtigung des vermehrten Oxydationsschutzes durch Natriumchlorid bei denselben Pflanzenmaterialien zu ziehen, um die Frage nach einer eiweißgebundenen Ascorbinsäure weiter zu klären.

Als pflanzliches Untersuchungsmaterial dienten frische Kartoffeln verschiedener Herkunft und Sojabohnen. Tab. I gibt über die Untersuchungsergebnisse Auskunft.

Die Tabelle zeigt bei der Kartoffelsorte „Flava, Dahlem 1950“ vollkommene Übereinstimmung aller Werte bis auf die nach Sandverreibung mit dem Säuregemisch; hier liegen die Werte um den geringen Betrag von 1,1 mg-% höher. Bei der Kartoffelsorte „Erstling, (Hochzucht) 1950“ besteht lediglich ein Unterschied von 1 mg-% nach der Sandverreibung mit dem Säuregemisch; die Werte nach Natrium-

<sup>1</sup> REEDMAN, E. G., u. E. W. MCHENRY: Biochem. J. **32**, 85 (1938).

<sup>2</sup> HOLTZ, P., u. H. WALTER: Klin. Wschr. **19**, 136 (1940). — HOLTZ, P. u. CH. REICHEL: Klin. Wschr. **19**, 461 (1940).

<sup>3</sup> HASSELBACH, H.: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **39**, 27 (1947).

<sup>4</sup> SCHWARZE, W. K., u. E. GÜNTHER: Pharmazie **1**, 153 (1946); **2**, 263 (1947).

<sup>5</sup> SABALITSCHKA, TH., u. I. MARGGRAFF: Apotheker-Ztg. **61**, 4 (1949); Pharmazie **3**, 127 (1948).

<sup>6</sup> FUJITA, A., u. T. EBIHARA: Biochem. Z. **301**, 229 (1939).

<sup>7</sup> SOUCL, S. W.: Diese Z. **88**, 190 (1948).

Tabelle I. Einfluß des Säurezusatzes<sup>1</sup> und der Verreibung auf den Ascorbinsäuregehalt von Kartoffeln.

Kartoffelsorte	l-Ascorbinsäure <sup>2</sup>			
	mit HCl u. HPO <sub>3</sub> behandelt <sup>3</sup>		mit HPO <sub>3</sub> behandelt <sup>4</sup>	
	NaCl-Verreibung mg-%	Sand-Verreibung mg-%	NaCl-Verreibung mg-%	Sand-Verreibung mg-%
Flava, Dahlem 1950 . . . . .	11,2	12,3	11,2	11,2
Erstling (Hochzucht), Westdeutschland 1950 . .	8,9	8,6	8,8	7,6
Erstling, Dahlem 1950 . . . . .	15,1	14,9	15,2	14,5
Voran (Hochzucht), Westdeutschland 1950. . . .	10,3	—	9,8	—
Voran, Dahlem 1950 . . . . .	11,3	13,1	10,9	11,7

chlorid-Verreibungen mit und ohne Säuregemisch stimmen gut überein; ebenso verhält es sich bei der Kartoffelsorte „Erstling, Dahlem 1950“, die auch bei der Sandverreibung nur einen um 0,4 mg-% höheren Wert ergab. Bei der Kartoffelsorte „Voran, (Hochzucht) 1950“ liegt der Ascorbinsäurewert bei Anwendung des Säuregemisches und Natriumchlorid-Verreibung um 0,5 mg-% höher als beim üblichen Metaphosphorsäurezusatz; bei „Voran, Dahlem 1950“ besteht die einzige größere Differenz der ganzen Kartoffelreihe von 1,4 mg-%. Alle diese geringfügigen Unterschiede im Ascorbinsäuregehalt rechtfertigen unseres Erachtens nicht die Annahme einer an Eiweiß gebundenen und durch das Säuregemisch freiwerdenden Ascorbinsäure.

Anders liegen die Resultate bei Sojabohnen. Die Sojabohnen entstammten einem mit anderer Zielsetzung in Berlin-Dahlem angelegten Versuche. Von diesen Sojabohnen (gelbe Sorte) wurden 2 kg feinst gemahlen, gesiebt und von dieser Durchschnittsprobe je 10 Ascorbinsäurebestimmungen durchgeführt und der Mittelwert errechnet. Die Unterschiede im Ascorbinsäuregehalt sind hier enorm groß, am größten bei der Sandverreibung, deren Werte bei dem Säuregemisch auf ungefähr das 2 $\frac{1}{2}$ -fache ansteigen, von 5,7 auf 16,5 mg, während für die NaCl-Verreibung die entsprechenden Werte 7,2 bzw. 9,8 mg betragen. Es muß aber betont werden, daß wir es hier bei allen Titrationen mit „ziehenden Titrationen“ zu tun hatten, die längere Zeit beanspruchten, um zum Endpunkt zu kommen. Da ziehende Titrationen bekanntlich charakteristisch für „Ascorbinsäure vortäuschende Substanzen“ sind, möchten wir annehmen, daß es sich hier um andere, den Farbstoff ebenfalls reduzierende Substanzen gehandelt hat, die nicht Ascorbinsäure waren.

#### Zusammenfassung.

Die mit Natriumchlorid als Oxydationsschutz erhaltenen Ascorbinsäurewerte stimmten mit und ohne Salzsäurezusatz gut überein, womit die Befunde von TH. SABALITSCHKA und ILSE MARGGRAFF bestätigt wurden, die höhere Ascorbinsäurewerte nach Salzsäure-Metaphosphorsäure-Extraktionen gegenüber einfacher Metaphosphorsäure-Extraktion auf die mangelnde Schutzwirkung der Metaphosphorsäure gegen die Oxydation der in die Auszüge übergegangenen Ascorbinsäure zurückführen.

Bei Sojabohnen wurde mit dem Säuregemisch ein wesentlich höheres Reduktionsvermögen festgestellt. Da „ziehende Titrationen“ auftraten, dürfte es sich nicht um eine mit dem Säuregemisch herausgelöste eiweißgebundene Ascorbinsäure handeln, sondern um „Ascorbinsäure vortäuschende Substanzen“.

<sup>1</sup> SCHWARZE, W. K., u. E. GÜNTHER: Zit. S. 319. Anm. 4.

<sup>2</sup> Mittelwerte von je 10 Kartoffelknollen.

<sup>3</sup> Das Säuregemisch bestand aus 1 Teil 1%iger HCl und 4 Teilen 2%iger HPO<sub>3</sub>.

<sup>4</sup> Die Konzentration war 2%ig.