

## Modellversuche zur Klärung nichtenzymatischer Bräunungsreaktionen in Lebensmitteln

G. A. HEYDENREICH

Mitteilung aus dem Institut für Chemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe (BRD)

Eingegangen am 7. März 1971

### Non-Enzymatical Browning Reactions in Food Substances: Model-Investigations in Aqueous Solutions

*Summary.* Systematic experiments with solutions of sugars, amino acids, ascorbic acid, amines of different degree of alkylation, other additives with selected groups of molecule-parts and mixtures of these solutions showed that the type of the sugar and/or amino acid moiety has little or no effect on the course of the development of the browning in the solutions. An addition of ascorbic acid caused a rapid start of the browning reaction both in mixtures with solutions of amino acids, sugars and amines. The same effect showed dihydroxy-fumaric acid. The effectiveness of pyrocatechin and phenol was low.

The conclusion is that the accelerating action is based on the hydroxy-groups of the molecules, especially on di-enol-groups. The concentration of the compounds of the solutions affects the velocity and the extent of browning. Similar to  $\text{SO}_2$ , Sn-salts restrained the browning reaction. It is proposed that this effect is caused by a complex-formation between ascorbic acid and Sn-ions.

*Zusammenfassung.* Systematische Versuche mit definiert zusammengesetzten Lösungen von Zuckern, Aminosäuren, Ascorbinsäure, Aminen verschiedenen Alkylierungsgrades, weiteren Zusatzstoffen mit bestimmten Molekülgruppierungen sowie Mischungen dieser verschiedenen Lösungen zeigten, daß die Art der eingesetzten Zucker bzw. Aminosäuren auf den Verlauf der Farbbildung bei der nichtenzymatischen Bräunung in wäßrigen Lösungen praktisch keinen Einfluß hat; Zusätze von Ascorbinsäure bewirkten ein sehr schnelles Einsetzen der Bräunung sowohl in Mischungen mit Aminosäurelösungen als auch mit Zuckerlösungen und bei Aminen verschiedenen Alkylierungsgrades. Neben Ascorbinsäure hatte auch Dihydroxy-fumarsäure eine erhebliche bräunungsverstärkende Wirkung, während Brenzkatechin und Phenol nur eine geringe diesbezügliche Wirkung aufwiesen; daraus ist zu schließen, daß die beschleunigende Wirkung auf enolische Hydroxylgruppen zurückzuführen ist, wobei die Dienolgruppierung besonders wirksam erscheint. Die anteilige Konzentration der überprüften Stoffe beeinflusste Geschwindigkeit und Ausmaß der Bräunung. Zinnsalze wirkten ähnlich wie  $\text{SO}_2$  hemmend; in einer ausführlichen Diskussion der Ergebnisse wird dieser Effekt auf eine Komplexbildung zwischen Zinn-Ionen und Ascorbinsäure zurückgeführt. Es wird versucht, eine formelmäßige Erklärung für diese Vorgänge zu geben.

### Einleitung

Chemische Veränderungen während der Lagerung von Lebensmitteln können durch Mikroorganismen und Enzyme bewirkt werden; es gibt aber auch Verderbsreaktionen, die ohne Mitwirkung dieser „Agentien“ eintreten. Solche Veränderungen sind häufig mit einer Verfärbung, der sogenannten nichtenzymatischen Bräunung der Lebensmittel, verbunden. Der Ausdruck „Bräunung“ ist nicht ganz exakt, da nicht immer eine braune Farbe auftritt; er wird aber weitgehend für solche Veränderungen angewendet.

Diese nichtenzymatische Bräunung ist zuweilen erwünscht, oft aber der erste Indikator für den beginnenden Verderb eines Lebensmittels. Über die dabei eintretenden Reaktionen und ihre Mechanismen wurden verschiedene Theorien entwickelt, die sich jedoch teilweise widersprechen und auch nicht immer den tatsächlichen Gegebenheiten bei der Lagerung von Lebensmitteln angepaßt sind; als wichtige beteiligte Stoffgruppen sind aber Kohlenhydrate und aminogruppenenthaltende Verbindungen zu nennen. Einige der über den Bräunungsmechanismus veröffentlichten Hypothesen fußen auf Versuchen, die bei hohen Temperaturen in nichtwäßrigen Medien oder in wäßrigem Medium bei hoher Temperatur durchgeführt wurden [1—5]. Als erster Reaktionsschritt für die Bräunung wird die Bildung von Schiffchen Basen über N-Glucoside angenommen, wie auch aus weiteren Arbeiten hervorgeht [6—12]. Andere Veröffentlichungen machen primär entstehende Furandervative und ihre Reaktionen für die Bräunung verantwortlich [6, 13]; dieser

Auffassung wird jedoch von mehreren Autoren widersprochen [7, 9, 12, 14, 15]. Reagentien auf Carbonylgruppen sollen die mit der Bräunung verbundenen Reaktionen zwischen Zuckern und Aminoverbindungen verhindern [13]. Auch der pH-Wert des Untersuchungsgutes soll die Bräunungsreaktion beeinflussen, wobei einerseits über beschleunigende Wirkung von Säurezusätzen berichtet wird [14, 16—18], andererseits aber auch Hemmwirkungen beobachtet wurden [7, 10, 19, 20]. Sicher ist, daß Lebensmittel mit hohem Wassergehalt auch bei tiefen Temperaturen und unterschiedlichem pH-Wert durch nichtenzymatische Bräunungsreaktionen verändert werden können, wie z. B. Fruchtsäfte [21], Frucht- und Gemüsepürees [22], Obstkonserven [23], gekochte Kartoffeln [24]. Auch über den katalytischen Einfluß von Metallionen gehen die Meinungen auseinander [25, 26], ebenso wie über die Art der Verhinderung der Bräunung durch schweflige Säure und ihre Salze [27].

Es wurde daher versucht, durch Beobachtungen an definiert zusammengesetzten wäßrigen Lösungen festzustellen, welche Stoffe in welchem Umfange an den Bräunungsreaktionen bevorzugt teilnehmen, diese auslösen oder hemmen und wie die gebildeten Verfärbungen zustande gekommen sein können.

### Versuchsdurchführung

#### a) Farbwertsbestimmungen

Um die „Stärke“ der Bräunungsreaktion zu messen, war es notwendig, in den Modelllösungen einen „Farbwert“ zu bestimmen. Als Maßstab bewährten sich in Reagensgläsern eingeschmolzene wäßrige Lösungen von Holzbeize; die konzentrierteste Lösung entsprach dem Farbton 5 des Ostwaldschen Farbkreises mit dem Schwarzwert 12. Von dieser Lösung wurden durch jeweiliges Verdünnen auf die halbe Konzentration weitere Farbstufen hergestellt, die einer Skala von 9 Stufen (0—8) entsprachen. Die eingeschmolzenen Lösungen erwiesen sich als farbstabil und wurden auf ein weiß lackiertes Brett montiert. Der Farbton der Probelösungen konnte nun einfach dadurch ermittelt werden, daß man die Proben in Reagensgläsern zwischen die Farbstandards der einzelnen Stufen hielt und einordnete. So konnten Farbtintensitätsstufen von 0,5 noch deutlich unterschieden werden.

#### b) Modelllösungen

Modellsubstanzen: Glucose, Xylose, Fructose, Glycin, Glutaminsäure, Lysin, in verschiedenen Kombinationen, gegebenenfalls unterschiedlichen Konzentrationen (0,5 mol oder 0,1 mol in Wasser); gegebenenfalls Lösungen verschiedener sonstiger Stoffe („Zusatzlösungen“). pH-Wert der Lösungen bzw. Mischungen mit HCl bzw. NaOH auf 3,0 bzw. 6,0 (im Einzelfalle 5,5 bzw. 4,5) einstellen. (Kontrollversuche: pH-Wert ändert sich beim Vermischen bzw. beim Aufbewahren der Lösungen nur geringfügig). Farbwertsbestimmungen nach Aufbewahrung der Lösungen bzw. Mischungen in lose verkorkten Reagensgläsern bei 40° C im Brutschrank durchführen. Aufnahme von Absorptionsspektren im Bereich 210—360 nm mit 1-cm-Quarzküvetten im Beckman DK 2-Gerät, Wasser als Vergleichslösung.

### Versuchsergebnisse

#### 1. Zucker und Aminosäuren

In Mischungen von Zucker- und Aminosäurelösungen (jeweils 0,1 mol) konnte bei pH 6 nach 30 Tagen eine beginnende Bräunung konstatiert werden. Sie nahm langsam zu und erreichte Maximalwerte um den Farbwert 4. In Lösungen von pH 3 wurden erst nach 100 Tagen Verfärbungen beobachtet (maximaler Farbwert 0,5). Die Art der eingesetzten Zucker oder Aminosäuren hatte auf den Verlauf der Farbgebung praktisch keinen Einfluß.

#### 2. Zucker und Ascorbinsäure

Wie Vorversuche bereits gezeigt hatten, wirkt sich ein Zusatz von Ascorbinsäure zu den Testlösungen (0,5 mol) bräunungsverstärkend aus, wobei der pH-Wert keine wesentliche Rolle zu spielen scheint, was den Ergebnissen anderer Untersucher (28—30) widerspricht. Weitere Versuche zeigten, daß in Mischungen von Zucker- und Ascorbinsäure-Lösungen (jeweils 0,1 mol) mit pH 6 die Bräunung sofort (< 1 Tag) eintrat; bei pH 3 war dies nach 4 Tagen der Fall. Alle Proben mit dem pH 6 hatten nach 27 Tagen den Farbgrenzwert 8 überschritten, während bei pH 6 nach 35 Tagen Farbwerte zwischen 4,5 und 5,5 beobachtet werden konnten. Reine Ascorbinsäurelösung (pH 6) wurde bereits während des 1. Tages braun und überschritt nach 32 Tagen den Farbwert 8, während bei pH 3 erst nach 4 Tagen eine Bräunung eintrat, die nach 35 Tagen den Farbwert 6,5 erreichte.

### 3. Aminosäuren und Ascorbinsäure

In diesen Mischungen (jeweils 0,1 mol) setzte die Bräunung unabhängig vom pH-Wert bereits am 1. Tag ein und war intensiver als in den Mischungen von Zucker und Ascorbinsäure. Die lysinhaltige Lösung mit pH 6 überschritt den Farbgrenzwert 8 nach 6 Tagen; die Lösungen mit Glycin- und Glutaminsäure erreichten diesen Wert nach 10 Tagen. In Medien mit pH 3 verlief die Bräunung erheblich langsamer: der Farbgrenzwert 8 wurde bei Lysin und Glycin nach etwa 17 Tagen, bei Glutaminsäure nach 31 Tagen erreicht.

### 4. Amine verschiedenen Alkylierungsgrades und Ascorbinsäuren

Mischungen von jeweils 4 ml 0,1 molaren Lösungen von Ammoniak, Monoäthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Tetraäthylammoniumchlorid mit 6 ml 0,01 m-Ascorbinsäure begannen bei pH 3 nach 4 Tagen braun zu werden und erreichten mit nur geringen Zeitdifferenzen (34–38 Tage) den Farbgrenzwert 8. Bei pH 6 verlief die Bräunung schneller: der Farbwert 8 wurde nach 12 bis 15 Tagen erreicht; die Bräunung hatte sofort eingesetzt.

### 5. Einfluß von Zusatzstoffen, differenziert nach funktionellen Gruppen

Da Vorversuche mit relativ konzentrierten Lösungen (0,5 mol) gezeigt hatten, daß Dihydroxyfumarsäure in ähnlicher Weise wie Ascorbinsäure die Bräunung verstärkt, während Zusätze von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Weinsäure und Bernsteinsäure (bei pH 3) eher hemmend wirken, wurde versucht, durch Zusatz von jeweils 3 ml einer 0,1 m-Lösung folgender Stoffe zu 5 ml 0,1 m-Glucoselösung + 3 ml 0,1 m-Monoäthylaminlösung zu klären, welche funktionellen Gruppen von Molekülen für diese bräunungsverstärkende Wirkung verantwortlich sein könnten:

1. Ascorbinsäure, Brenzcatechin (cis-Endiol), 2. Dihydroxyfumarsäure (trans-Endiol), 3. Phenol (Enol), 4. Brenztraubensäure ( $\alpha$ -Ketocarbonsäure, liegt zu einem kleinen Teil in wäßriger Lösung als Enol vor), 5. Mesoxalsäure ( $\alpha$ -Ketodicarbonsäure, liegt in Wasser als Hydrat vor), 6. Milchsäure ( $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure), 7. Äpfelsäure ( $\alpha$ -Hydroxydicarbonsäure), 8. Maleinsäure (cis-Dicarbonsäure), 9. Fumarsäure (trans-Dicarbonsäure), 10. Oxalsäure, Malonsäure (Dicarbonsäuren), 11. Propionsäure (Monocarbonsäure), 12. Glycerin (Polyalkohol).

Diese Zusatzstoffe wurden für sich allein, mit Glucose kombiniert, mit Monoäthylamin kombiniert und mit der Mischung von Glucose- + Monoäthylamin-Lösungen (jeweils auf 15 ml aufgefüllt) zusammen untersucht. Alle Lösungen wurden auf pH 4,5 (z. T. pH 3 oder 6) eingestellt.

Die Mischung von Glucose und Monoäthylamin wurde bei pH 6 erst nach etwa 70 Tagen schwach braun, bei pH 3 konnte erst nach 120 Tagen eine eindeutige Verfärbung festgestellt werden; bei pH 4,5 wurde die erste Farbbildung nach 110 bis 120 Tagen beobachtet.

Von den reinen Lösungen der Zusatzstoffe wurden nur die von Ascorbinsäure, Brenzcatechin und Dihydroxyfumarsäure braun; sie hatten nach 30 Tagen die Farbwerte 8,2 und 0,5 erreicht.

In Mischung mit Zucker bewirkte auch Mesoxalsäure eine Bräunung, welche nach 2 Tagen begann (pH 4,5). Farbwerte nach 38 Tagen bei folgenden Zusatzstoffen: Ascorbinsäure 6,0, Brenzcatechin 4,5, Dihydroxyfumarsäure 0,5, Mesoxalsäure 0,5.

Wurden Mischungen von Aminen und Ascorbinsäure bzw. Dihydroxyfumarsäure geprüft, so war sofort (< 1 Tag) eine Bräunung zu beobachten; die Lösung mit Brenzcatechin begann nach einem Tag und die phenolhaltige Lösung nach 14 Tagen braun zu werden. Nach 25 Tagen hatte die Ascorbinsäure-Amin-Lösung den Farbgrenzwert 8 überschritten. Bei den anderen Mischungen wurden nach 38 Tagen folgende Farbwerte festgestellt: mit Brenzcatechin als Zusatzstoff 6,5, mit Dihydroxyfumarsäure 4,0, mit Phenol 1,0 (pH-Wert jeweils 4,5).

Bei Mischungen von Zucker-, Amin- und Zusatzstoff-Lösungen wurde auch in der Lösung mit Brenztraubensäure eine geringe Bräunung beobachtet. Farbwerte

nach 38 Tagen : Ascorbinsäure 8,0, Brenzcatechin 6,5, Dihydroxyfumarsäure 5,0, Phenol 1,0, Brenztraubensäure 0,5.

Die anderen geprüften Zusatzstoffe hatten keine bräunungsbeschleunigende Wirkung. Dies bedeutet, daß nur in Lösungen mit enolische Hydroxylgruppen enthaltenden Stoffen mit variierter Intensität eine Bräunung zu beobachten war.

#### 6. Einfluß der Konzentration der verschiedenen Stoffe auf Bräunungsbeginn und Bräunungsgeschwindigkeit

Da die bisherigen Untersuchungen jeweils bei *einer* Konzentration der verschiedenen Stoffe durchgeführt worden war (5 ml 0,1 m-Zucker + 3 ml 0,1 m-Amin- bzw. 0,1 m-Aminosäure + 3 ml 0,1 m-Zusatzstofflösung ergänzt auf 15 ml mit Wasser), die Konzentration der einzelnen Stoffe aber einen Einfluß auf die Bräunungstendenz haben dürfte, wurden 540 Lösungskombinationen, in denen die Konzentration der einzelnen Stoffe auf das 10- bis 50-fache erhöht wurde, geprüft. Dabei ergab sich: eine erhöhte Zuckerkonzentration verzögerte den Beginn der Bräunung und verminderte deren Geschwindigkeit. Bezogen auf zuckerfreie Lösungen war die Farbzunahme nur etwa 50 bis 65%. Mit zunehmender Aminosäurekonzentration wurde die Bräunungsrate in den ersten 3—4 Tagen zunehmend größer, wirkte sich aber auf die Farbwerte entweder gar nicht aus oder führte zu etwas verminderter Farbintensität.

Als bestimmender Faktor erwies sich die Konzentration an Ascorbinsäure. In ihrer Abwesenheit konnten nur bei einzelnen Lösungen von pH 6 geringfügige Anzeichen von Verfärbung festgestellt werden. Alle auf pH 3 eingestellten ascorbinsäurefreien Lösungen blieben in der Versuchszeit (25 Tage) farblos; waren aber in den Lösungen in insgesamt 15 ml 0,1 ml 0,01 m-Ascorbinsäurelösung enthalten, so setzte die Bräunung sofort ein und erreichte bis zum Versuchsende Farbwerte zwischen 2 und 4. Wurde 1 ml oder mehr Ascorbinsäurelösung zugesetzt, so trat ebenfalls sofort Farbbildung ein; der Farbgrenzwert 8 wurde im Durchschnitt bereits nach 22 Tagen überschritten.

#### 7. Versuche zum Reaktionsmechanismus der Bräunung

Als wichtige Reaktion bei der nichtenzymatischen Bräunung wird vielfach der Strecker-Abbau, bei dem Kohlendioxid frei wird, angesehen. Deshalb wurde geprüft, ob in entsprechenden Versuchslösungen eine CO<sub>2</sub>-Abspaltung eintritt. Dies war, allerdings in geringem Umfang, nur in Lösungen, die Ascorbinsäure enthielten, der Fall; in Kombinationen Zucker/Aminosäure, bei denen zum Teil (pH 6) starke Bräunung beobachtet werden konnte, war in keinem Falle eine Freisetzung von CO<sub>2</sub> nachzuweisen. Dagegen wurde jeweils gleichzeitig mit beginnender Bräunung das Auftreten einer Fluoreszenz festgestellt; diese nahm unter Farbvertiefung rasch zu, um aber bei Annäherung an einen maximalen Farbwert wieder schnell abzunehmen. Die fluoreszierenden Stoffe sind also nur Vor- oder Zwischenstufen der Braunfärbung.

Die UV-Spektren (210—360 nm) erlauben es, an Hand der Verschiebung bzw. Veränderung des Absorptionsmaximums näherungsweise den Abbau der Ascorbinsäure in den Lösungen zu verfolgen. Es zeigte sich, daß eine Bräunung meist dann eintrat, wenn etwa 20—30% der ursprünglich vorhandenen Menge Ascorbinsäure abgebaut waren, wobei ein neues zwischen 290 und 310 nm liegendes Sekundärmaximum auftrat. Dieses Sekundärmaximum wurde im weiteren Verlauf des Bräunungsprozesses hypsochrom verschoben; die anwesende Zuckerart beeinflusste den Grad dieser Verschiebung. Aminosäuren und Amine hatten keinen Einfluß. Abb. 1 und 2 geben Beispiele für diese Verschiebungen wieder.

Eine praktisch wichtige Fragestellung liegt darin, zu klären, ob Metalloberflächen, wie sie bei Dosen vorliegen, einen Einfluß auf die Bräunung haben. Deswegen wurden in Lösungen (pH 3 bzw. pH 6) mit Zuckern und/oder Aminosäuren und/oder As-

corbinsäure geringe Mengen (Spatelspitze) Metallpulver (Fe, Sn, Zn) bzw. deren Salze zugegeben und während einer Versuchsdauer von 36 Tagen die Änderungen des pH-Wertes und der Farbe beobachtet. Dabei zeigte sich, daß die Farbbildung in *den* Lösungen am geringsten war, welche Zinn enthielten, während die eisenhaltigen am stärksten bräunten. Zink hatte eine Hemmwirkung bei pH 6.

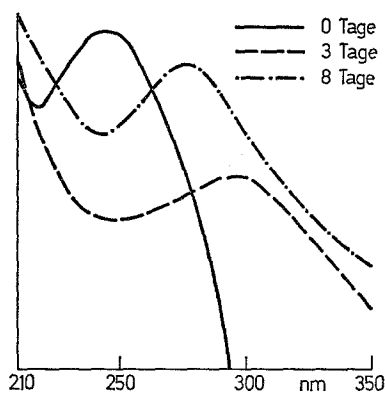


Abb. 1

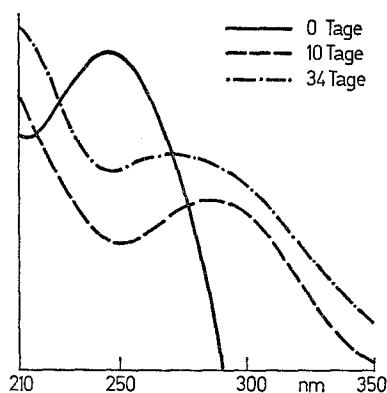


Abb. 2

Abb. 1. Einfluß der Lagerung bei 40° C auf das UV-Spektrum von Ascorbinsäure  
Abb. 2. Einfluß der Lagerung bei 40° C auf das UV-Spektrum einer Ascorbinsäure-Xylose-Mischung pH 3

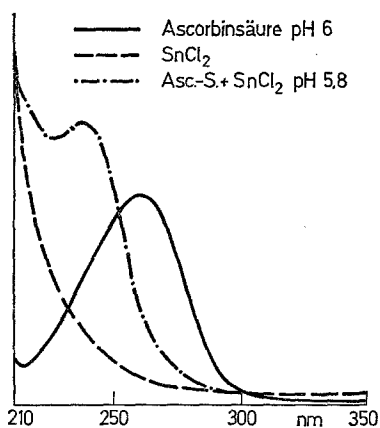


Abb. 3

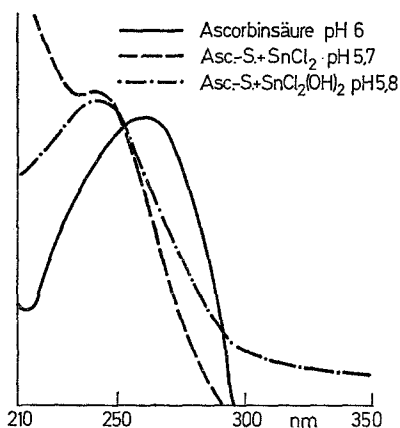


Abb. 4

Abb. 3. Einfluß von Sn-Ionen auf das UV-Spektrum von Ascorbinsäure  
Abb. 4. Einfluß von Sn<sup>2+</sup> und Sn<sup>4+</sup> auf das UV-Spektrum von Ascorbinsäure

Interessant schien eine weitere Beobachtung: Vereinigte man gleiche Teile gleich konzentrierter Ascorbinsäure- und Zinnsalzlösungen, so wurde das Maximum der Ascorbinsäureabsorption nach 240–244 nm verschoben, obgleich die Lösung einen pH-Wert von 5,7–6,0 hatte. Die Ascorbinsäure allein hätten bei diesem pH ein Maximum im Bereich von 263–266 nm haben müssen (Abb. 3 und 4). Es muß also eine Reaktion von Ascorbinsäure mit Zinnionen eintreten, was auch durch Bestimmung der Titrations-Potentialstufen in Mischungen von Ascorbinsäure-Zinnchlorid-

lösungen bei abgestuften Molverhältnissen gezeigt werden konnte. Ein weiterer Hinweis dafür ist, daß bei der Titration reiner Zinnchloridlösungen mit KOH Trübungen auftraten, die in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Ascorbinsäure erst nach Überschreiten des Potentialsprunges zu finden waren. Der Zusatz von Zinnsalzen ( $\sim 100$  mg/10 ml Lösung) zu 0,2 m-Lösungen von Ascorbinsäure, Ascorbinsäure + Glycin, Ascorbinsäure + Glucose und Ascorbinsäure + Glucose + Glycin verhinderte, wenn er sofort nach dem Zusammengießen der Lösungen erfolgte, bei 60 tägiger Beobachtungszeit eine Bräunung. Wurde Zinnchlorid während der ersten 4 Tage der Bebrütung bei  $40^\circ$  zugegeben, so bewirkte es einen Stillstand der Bräunung; bei späterer Zugabe vertiefte sich die Farbe zuerst etwas, blieb aber dann bis zum Ende des Versuches (60 Tage) nahezu unverändert.

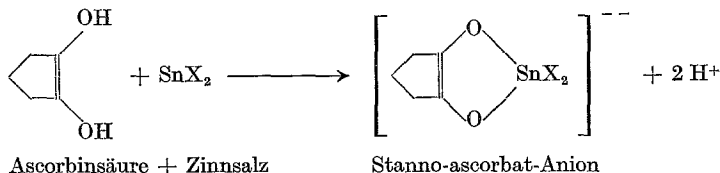
### Diskussion der Ergebnisse

Übereinstimmend konnte bei allen Versuchen festgestellt werden, daß eine Erniedrigung des pH-Wertes zu einer Abnahme der Bräunungstendenz in den Versuchslösungen führt. Bräunungsfördernd wirkten Stoffe, die enolische Gruppen im Molekül enthalten (Ascorbinsäure, Brenzcatechin, Dihydroxyfumarsäure und — in sehr geringem Umfange — Phenol) oder solche, die als Oxoverbindungen auf Grund einer Keto-Enol-Tautomerie zur Bildung enolischer Gruppen befähigt sind (Mesoxal-säure, Brenztraubensäure). In Gegenwart von Aminen oder Aminosäuren beobachtete man, allerdings nur für die Anfangsphase der Bräunung, eine beschleunigte Farbbildung, was evtl. auf eine die Dissoziation der Enole verstärkende Wirkung dieser Substanzen und damit eine Erleichterung von deren Oxydation zurückgeführt werden könnte.

Eine Verbindungsbildung zwischen Aminen oder Aminosäuren mit den Enolen ist unwahrscheinlich, da die UV-Spektren keinerlei Hinweise auf chemische Reaktionen gaben und Kochsalz nahezu den gleichen Effekt wie Tetraäthylammoniumionen hatte; bei der beschleunigenden Wirkung von Aminen und Aminosäuren dürfte es sich also um einen Salzeffekt handeln. Gewisse Unterschiede in der Bräunungsbeschleunigung durch die verschiedenen Aminosäuren könnten damit erklärt werden, daß Glutaminsäure als Säure und Betain, Lysin als Betain und Amin und Glycin nur als Betain wirken.

Der Befund, daß eine Erhöhung der Zuckerkonzentration die Bräunung, die in Gegenwart von Ascorbinsäure eintritt, hemmt und daß eine Erhöhung der Ascorbinsäurekonzentration wiederum zu einer allerdings verminderten Verstärkung der Bräunung führt — der maximal erreichte Farbwert wurde sowohl von der Ascorbinsäure- als auch von der Zuckerkonzentration bestimmt — geben einen Hinweis darauf, daß evtl. eine Reaktion zwischen Zucker und Ascorbinsäure eintritt (der UV-spektroskopisch gemessene Abbau der Ascorbinsäure erfolgte in Gegenwart von Zuckern langsamer als bei deren Abwesenheit), welche die weiterführende Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Die Feststellung, daß Ascorbinsäure in Gegenwart von Zinnionen nicht das dem jeweiligen pH-Wert entsprechende UV-Absorptionsmaximum aufweist, sondern ein Maximum, das der undissoziierten Ascorbinsäure zuzuordnen ist, sowie die Beobachtungen, die bei der „Titration“ der Ascorbinsäure-Zinnsalzlösungen gemacht wurden, deuten darauf hin, daß ein Komplex zwischen diesen beiden Substanzen gebildet wird, der folgendermaßen dargestellt werden kann:



Dieser Komplex ist, wie weitere Versuche zeigten, leicht gelb gefärbt und auch mit Zinn-4-Salzen herstellbar.

Diese Überlegungen führten dazu, den Befund, daß Zinnionen auch dann noch hemmend wirken, wenn die Bräunung schon eingesetzt hatte, und zwar auch in Abwesenheit von Ascorbinsäure, damit zu deuten, daß in solchen Lösungen von Zucker und Aminosäure im Verlaufe der

