

Aus dem Max-Planck-Institut für Kulturpflanzenzüchtung Hamburg-Volksdorf

Untersuchungen über den Gehalt an Oxalsäure in Spinat (*Spinacia oleracea*) als Grundlage für die züchterische Bearbeitung dieses Merkmals*

Von R. v. SENGBUSCH, I. SÜCKER und S. HANDKE

Mit 6 Abbildungen

I. Problemstellung

Oxalsäure kommt als schwerlösliches Calciumsalz oder in löslicher Form (Alkalisalz, Säure) in zahlreichen Pflanzen vor. Außer den Oxalidaceen (Sauer- klee) enthalten in erster Linie die Chenopodiaceen (Zucker- und Futterrüben, Rote Rüben; Spinat) und die Polygonaceen (Sauerampfer, Rhabarber) Oxal- säure. Soweit diese Pflanzen für die menschliche Ern- ährung verwendet werden, wird der Oxalsäuregehalt als wertmindernder Faktor angesehen. In einigen Fällen kann die Oxalsäure an Hand von charakte- ristischen Kristallen mit Hilfe eines Polarisations- mikroskopes erkannt werden. Typisch sind die Ra- phidenbündel in Ananas und die Drusen im Tee; beim Champignon-Mycel sind Calciumoxalat-Nadeln bekannt (EGER u. SÜCKER, 1964). Die charakteristi- schen Oktaeder des Calciumoxalat-Dihydrates (Wed- dellit) werden z.B. im Urnsediment von Menschen und Tieren beobachtet.

In Diätversuchen bei Menschen wurde gefunden, daß eine exogene Oxalatzufuhr bei gesunden Perso- nen die Ausscheidung von Oxalsäure durch die Nieren fördert und zu einer Ausschwemmung von Calcium- oxalatkristallen im Urin führt. Mit dem Siebtest nach v. SENGBUSCH und TIMMERMANN (1957, 1958) konnte eine etwa gleich starke Ausscheidung von Oxa- latkristallen im Urin steinbelasteter Personen auch bei normaler Ernährung festgestellt werden. Ferner wurde beobachtet, daß Oxalatkristalle im Urin be- sonders dann stark angereichert werden, wenn die per os zugeführten Proben viel lösliches Oxalat ent- hielten, wenn Spinat beispielsweise mit dem Koch- wasser zubereitet war. Obwohl bis heute die letzten Ursachen der Nierensteinkrankheit (Nephrolithiasis) und besonders die häufige Bildung von Calciumoxalat- Konkrementen noch nicht geklärt und sehr wahr- scheinlich außer der Zusammensetzung der Nahrung auch endogene, physiologische und genetische Fak- toren wirksam sind, sollte einem steingefährdeten Menschen durchaus prophylaktisch eine oxalatarme Diät empfohlen werden.

Infolge der modernen Konservierungsmethoden, z. B. Tiefgefrieren, wird besonders Spinat zu jeder Jahreszeit angeboten. Wir hielten es daher für er- forderlich, den Oxalsäuregehalt in Abhängigkeit von genetischen und modifikativen Faktoren zu unter- suchen. Bei insgesamt 16 Sorten wurden Aussaat- termin und Erntedatum variiert bei etwa gleicher Bodenbeschaffenheit und Düngung. Lichtintensität und Temperaturen waren, da es sich um Freilandver- suche handelte, durch die jahreszeitlich bedingten Witterungsverhältnisse festgelegt. Es wurde in erster Linie das lösliche Oxalat bestimmt, weil dieses reak-

tionsfähiger und daher physiologisch gefährlicher er- scheint.

II. Analysenmethoden

1. Trockensubstanzbestimmung

Der Gehalt an Trockensubstanz wurde bei allen Spinatproben unmittelbar nach der Ernte ermittelt. Auf Drahtthorden wurde bei 70 °C mit Frischluftzu- fuhr etwa 5 Stunden lang getrocknet. Bei Ernten mit höherem Stengelanteil wurde die Trockenzeit auf etwa 10 Stunden verlängert, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Je Sorte und Erntetermin wurden drei- mal 250 g Frischmasse eingewogen. Um ein möglichst homogenes Untersuchungsmaterial zu verwenden, wurden die Oxalsäurebestimmungen, bis auf wenige Ausnahmen, mit den einheitlich bei 70° getrockneten und in einer Schlagmühle pulverisierten Proben aus- geführt.

2. Bestimmung des gelösten und ungelösten Oxalates

Während Calciumoxalat-Kristalle relativ einfach und schnell polarisationsoptisch gefunden und halb- quantitativ bonitiert werden können (HUHNKE, MO- NICKE, SCHWANITZ u. v. SENGBUSCH, 1956), müssen die Oxalsäure und ihre Alkalisalze chemisch bestimmt werden. Nach Extraktion mit Wasser, Säure (KOVACS und DENKER, 1962; KLEIN, 1932) oder Sodalösung (FLIEG, zit. nach LEHMANN u. GRÜTZ, 1953) werden die Oxalationen mit Calciumionen gefällt, das Cal- ciumsalz in Schwefelsäure gelöst und manganom- etrisch titriert.

a) Lösliches Oxalat (wässriger Auszug). Ein Gramm der Trockenmasse (TM) wird 20 Min. lang in 100 ml Wasser gekocht und filtriert. Zur Fällung der Eiweißbestandteile wird das Filtrat mit 20 ml einer 20%igen Trichloressigsäure etwa 30 Min. lang erhitzt. Nach 5 Stunden wird durch ein mittel- weiches Filter filtriert, mit Ammoniak und Essig- säure auf ein pH von 4 eingestellt, bei 75–80 °C mit 20 ml einer 10%igen Calciumazetatlösung ver- setzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Calciumoxalatniederschlag wird durch Zentri- fugieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nochmals zentrifugiert. Die Oxalsäure wird nach Auf- lösung des Calciumsalzes in etwa 4 n Schwefelsäure mit einer 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert (Mikrobürette).

b) Unlösliches Oxalat (salzsaurer Auszug). Der Rückstand des wässrigen Extraktes wird 20 Min. lang mit 100 ml 2 n Salzsäure gekocht, filtriert und nach Eiweißfällung durch Trichloressigsäure mit Cal- ciumazetat versetzt. Die Calciumoxalatfällung wird manganometrisch titriert.

Die Werte für den Gehalt an Gesamtoxalat werden rechnerisch ermittelt als Summe aus löslichem und unlöslichem Oxalat. Dies ist nur deshalb möglich,

* Herrn Prof. Dr. R. SCHICK zum 60. Geburtstag ge- widmet.

weil alle Oxalsäuremessungen auf „wasserfreie Oxalsäure (COOH)₂“ umgerechnet werden.

Im einzelnen wird folgendermaßen verfahren: Die verbrauchten ml der 0,1 n Kaliumpermanganatlösung werden mit dem Faktor 4,5 multipliziert. Man erhält „mg wasserfreie Oxalsäure“. Wird dieser Wert auf die Einwaage an Trockenmasse bezogen, so resultiert der Oxalatgehalt in % der Trockenmasse (% d. TM). Der Oxalatgehalt in % der Frischmasse wird errechnet als Produkt aus Oxalatgehalt in Prozent der Trockenmasse und dem Wert für die Trockensubstanz:

$$\frac{x \text{ mg Oxalsäure}}{100 \text{ mg Frischmasse}} = \frac{a \text{ mg Oxalsäure}}{100 \text{ mg Trockenmasse}} \cdot \frac{b \text{ mg Trockenmasse}}{100 \text{ mg Frischmasse}}$$

a = durch Titration ermittelte mg Oxalsäure

b = Rückwaage an Trockensubstanz, bezogen auf 100 mg Einwaage.

In verkürzter Form ergibt sich für den Oxalsäuregehalt:

$$(\% \text{ d. FM}) = (\% \text{ d. TM}) \cdot (\% \text{ Trockensubstanz})$$

3. Veresterungsmethode nach LEHMANN und GRÜTZ

Zusätzlich wird der Gesamtoxalatgehalt nach der von LEHMANN und GRÜTZ (1953) beschriebenen Methode ermittelt. Das getrocknete Material wird in einer Spezialapparatur 12 Std. lang mit Methanol unter Zusatz von konz. Schwefelsäure als Veresterungskatalysator gekocht. Die Oxalsäure wird dabei in den Oxalsäuredimethylester überführt und in einem Verseifungskolben mit Alkalihydroxid als Alkalioxalat angereichert. Die Umlaufdestillationsapparatur gestattet eine kontinuierliche Bildung des Esters in dem einen Kolben und Verseifung des Esters in einem anderen. Das im Verseifungskolben gebildete Alkalioxalat hat einen hohen Reinheitsgrad und wird in üblicher Weise manganometrisch bestimmt.

4. Zehnerapparatur für Serienanalysen

Für die Ermittlung des Oxalsäuregehaltes in Pflanzen als Voraussetzung für eine züchterische Bearbeitung dieser Eigenschaft, d. h. Auslese oxalatarmer Formen, ist es erforderlich, möglichst große Zahlen von Einzelpflanzen bzw. Pflanzenteilen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur entwickelt, die eine hinreichende Meßgenauigkeit liefert und auch eine genügend große Zahl von Messungen pro Tag gestattet.

Eine Serie von 10 Bechergläsern (250 ml) wird in eine nach vorn schwenkbare Halterung eingesetzt und von unten durch einen Infrarotstrahler und ein Drahtnetz aus VA-Stahl, das für Wärmeleitung sorgt, erhitzt. Abb. 1 zeigt die Apparatur während des Dekantierens des wäßrigen Extraktes in 10 Schnelllauftrichter. In der zweiten Reihe wird das Filtrat mit Trichloressigsäure versetzt und erhitzt, um Eiweiß auszufällen. Es wird wieder dekantiert und filtriert. In der unteren Gläserreihe wird nach Pufferung und Zusatz von 10%iger Calciumacetatlösung bei etwa 80 °C die Oxalsäure als Calciumsalz ausgefällt. Je 5 Gläser sind in einem Rahmen befestigt, der aus der Apparatur herausgenommen werden kann. Nach Aufbewahrung im Kühlschrank,

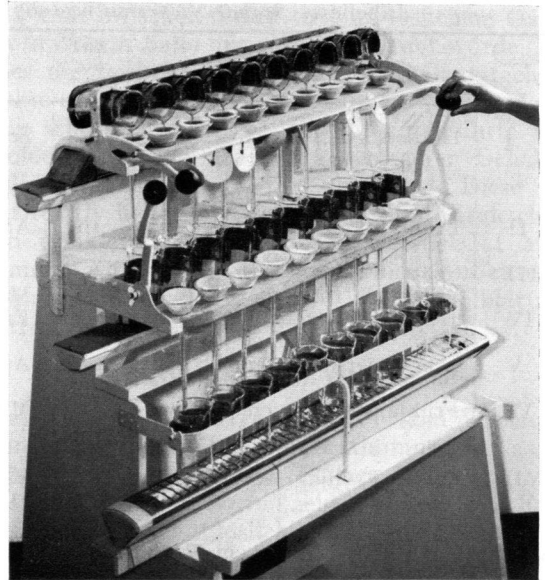


Abb. 1. Zehnerapparatur für Serienanalysen
Obere Gläserreihe: wäßriger oder saurer Extrakt
Mittlere Reihe: Eiweißfällung
Untere Reihe: Oxalatfällung mit Calciumacetat
Wärmequellen: Infrarotstrahler.

Zentrifugieren und Lösen in verdünnter Schwefelsäure wird die Oxalsäure manganometrisch titriert.

Die drei Infrarotstrahler sind an die Phasen einer Drehstromleitung angeschlossen und können einzeln geschaltet werden. In Testuntersuchungen wurde der mittlere Fehler des Mittelwertes (Streuung) aus jeweils 10 Parallelbestimmungen gemessen. Der relative Fehler (Variationskoeffizient) beträgt etwa 2% (190 Messungen). Der Zeitbedarf für eine vollständige Bestimmung des löslichen und unlöslichen Oxalates wird weitgehend festgelegt durch die relativ langwierige Filtration der Eiweißfällung. Durch Verwendung eines zusätzlichen Filtriergestelles oder Zentrifugieren der Eiweißfällung anstelle der Filtration kann die Analysenzeit reduziert werden.

5. Infrarotspektroskopischer qualitativer Oxalatnachweis

Die Calciumfällungen der Pflanzenextrakte können infrarotspektroskopisch auf ihren Reinheitsgrad geprüft werden. Da die manganometrische Titration unspezifisch ist, wird gelegentlich parallel zur quantitativen Oxalsäurebestimmung ein Infrarotspektrum der Calciumfällung aufgenommen (SÜCKER, 1963).

III. Genetisch bedingte Unterschiede (Spinatsortenversuche 1963 und 1964)

1. Kulturbedingungen des Freilandspinates

Im Versuchsjahr 1962/63 wurden fünf und 1964 zwei Spinatsortenversuche angelegt (Tab. 1).

Standort: Alle Felder für die Versuche I—VII hatten anlehmigen, etwas humosen Sandboden. Die pH-Werte lagen für die Versuche I, III, IV und V bei 6,5–7,0; für Versuch II bei 6,5 und für die Versuche VI und VII bei 6,3.

Versuchsanlage: Fisher-Block-Anlage mit 4 Wiederholungen, davon drei für Ertragsfeststellung und eine für Entnahme von Proben für Oxalatuntersuchungen. Parzellengröße 5 m², Erntefläche 4 m².

Für die Versuche VI und VII standen je Sorte 6 Wiederholungen zur Verfügung. Zwei davon wurden für die Ernte der Oxalatproben verwendet.

Tabelle 1. Spinatsortenversuche 1963 und 1964.

Versuchs-Nr.	Bezeichnung	Zahl der Sorten	Aussaat	Erntetermine
I	Herbstsortenversuch 1962/63 mit Überwinterung	5	Sept. 1962	22. 4. 30. 4. 7. 5. 13. 5. 22. 5. 27. 5.
II	Frühjahrssortenversuch 1963	10	April 1963	
III	Später Frühjahrssortenversuch 1963	9	Mai 1963	10. 6.
IV	1. Sommersortenversuch 1963	14	Ende Juli 1963	19. 9. 3. 10. 17. 10. 28. 10.
V	2. Sommersortenversuch 1963	8	August 1963	21. 5. 27. 5. 5. 6.
VI	Frühjahrssortenversuch 1964	2	Mitte April 1964	29. 5. 5. 6.
VII	Später Frühjahrssortenversuch 1964	2	Ende April 1964	

Aussaat: Drillversuch, 25 cm Reihenabstand, 30 kg pro ha Aussaatstärke.

Düngung: Die Versuche I—V erhielten insgesamt 200 kg N/ha, 72 kg P₂O₅, 102 kg K₂O direkt vor der Aussaat als „Hoechst Complesal Volldünger“ und Kalksalpeter. Versuch I bekam 76 kg N/ha zur Aussaat und die restlichen 124 kg N nach der Überwinterung. Vor der Bestellung wurde bei Versuch I zusätzlich mit 10 dz/ha, bei Versuch II mit 12 dz/ha kohlenstoffreichem Kalk gedüngt.

Versuch VI bekam den Dünger in 3 Gaben. Ein Drittel des N sowie P₂O₅ und K₂O vor der Aussaat, ein Drittel N nach dem Aufgang und das letzte Drittel 9 Tage vor der 1. Ernte.

Versuch VII erhielt 134 kg N/ha, davon 62 kg nach dem Aufgang, 72 kg P₂O₅ und 102 kg K₂O.

2. Erntebedingungen

Versuch I: Die Ernte begann, als die früheste Sorte die ersten männlichen Blütenknospen zeigte. Die übrigen Sorten befanden sich zu dieser Zeit noch im vegetativen Zustand, im Rosettenstadium. Die Ernte wurde alle 7 Tage wiederholt. 4 Ernten konnten genommen werden. Die letzte erfolgte, als die späteste Sorte zur Gemüsegewinnung geerntet werden mußte (normaler Erntetermin).

Versuch II: Erntebeginn, als die diözischen Sorten die ersten Männchen zeigten. Infolge der wärmeren Witterung verlief die Entwicklung des Spinats schneller. Es wurden 2 Ernten gewonnen im Abstand von 5 Tagen, die zweite einen Tag vor dem normalen Erntetermin der spätesten Sorten.

Versuch III: Infolge der sehr heißen Witterung im Juni konnte nur einmal geerntet werden. Die Spinatproben wurden entnommen, als die diözischen Sorten die ersten Männchen zeigten. Zwei bzw. vier Tage später wurde der gesamte Versuch zur Gemüsegewinnung abgeerntet.

Versuch IV: Die Ernte der Blätter begann, als sie für die Gemüsegewinnung ausreichend entwickelt waren. Die meisten Sorten waren im vegetativen Stadium. Ein zweites Mal wurde nach 14 Tagen geerntet, beim normalen Erntetermin.

Versuch V: Die erste Ernte begann, als die Sorten ausreichend entwickelt waren und gleichzeitig zur Gemüsegewinnung geerntet werden konnten. Alle Sorten waren noch im rein vegetativen Stadium.

Die 2. Ernte erfolgte nach 10 Tagen — Ende Oktober — zum Abschluß der Freiland-Vegetation.

Versuch VI: Als die erste Ernte entnommen wurde, befanden sich alle Sorten im vegetativen Zustand, im Rosettenstadium. Sie hatten 2—3 Blattpaare aus-

gebildet. Die zweite Ernte erfolgte nach 6 Tagen. Die diözischen Sorten zeigten die ersten Männchen. Die Pflanzen hatten bis 5 cm lange Stengel und 5—10 cm lange Blattstiele.

Nach 8 Tagen wurde das dritte Mal geerntet. Die Sorten waren zu diesem Zeitpunkt mehr oder weniger geschosst. Sie hatten Stengellängen bis zu 30 cm (Ausnahmen 30—40 cm). In den diözischen Sorten begannen die ersten Männchen zu blühen.

Versuch VII: Beginn der ersten Ernte, als in den Sorten Hilds Lorelei und Viking die ersten Männchen zu sehen waren. Die Sorten befanden sich zu diesem Zeitpunkt im Rosettenstadium. Eine Ausnahme bildete Frühemona R, die bis zu 4 cm lange Stengel hatte. Nach 6 Tagen wurde ein zweites

Mal geerntet. Die Sorten waren geschosst und standen kurz vor der Blüte. Die Stengellänge betrug bis zu 15 cm, die Blattstiele waren 5—10 cm lang.

Beschaffenheit des Erntegutes: Der Spinat wurde in trockenem Zustand als sogenannter Blattspinat geerntet, in Polyäthylensäcken zur Waage transportiert, anschließend sofort eingewogen. Eine Trennung in junge und ältere Blätter erfolgte bei Versuch IV. Bei den Versuchen VI und VII wurde eine Probe aus ganzen Pflanzen untersucht und zusätzlich eine weitere Probe in Blätter, Stiele, Stengel und Blütenknospen getrennt.

3. Oxalatgehalt in Abhängigkeit von Erntetermin und Jahreszeit (Sortenmittel)

Die Ergebnisse der Oxalatmessungen der Spinatsortenversuche 1963 sind in Prozent wasserfreier Oxalsäure, bezogen auf Trockenmasse und auf Frischmasse, angegeben und in Tab. 2 dargestellt.

Versuch I wurde im April und Mai in Abständen von 8 Tagen geerntet. Die Mittelwerte des löslichen Oxalates aus 5 Sorten zeigen eine eindeutig fallende Tendenz von 4,4 auf 1,7%, während das Gesamtoxalat von 6,5 auf 4,4% abnimmt (Abb. 2).

Der aus 10 Sorten bestehende Versuch II, der Ende Mai geerntet wurde, weist zwischen den beiden Ernteterminen mit einer Zeitdifferenz von nur 5 Tagen eine Abnahme des löslichen Oxalates von 5,2 auf 3,2 und des Gesamtoxalates von 8,1 auf 4,8% auf.

Versuch III (9 Sorten) wurde nur einmal, und zwar Anfang Juni, geerntet und zeigt Höchstwerte sowohl an löslichem als auch an Gesamtoxalat: 8,8 bzw. 10,6%.

Tabelle 2. Oxalsäuregehalt in Abhängigkeit von Erntetermin und Jahreszeit (Sortenmittel). Spinatsortenversuch I—V.

Versuch	Ernte	Erntedatum	Trocken- substanz % der FM	Gehalt an Oxalsäure			
				löslich		gesamt	
				% der TM	% der FM	% der TM	% der FM
I	1	22. 4.	10,4	4,4	0,46	6,5	0,68
	2	30. 4.	9,3	3,7	0,34	6,7	0,62
	3	7. 5.	10,0	3,1	0,31	6,2	0,62
	4	13. 5.	10,8	1,7	0,18	4,4	0,46
II	1	22. 5.	8,7	5,2	0,45	8,1	0,70
	2	27. 5.	7,6	3,2	0,24	4,8	0,36
III	1	10. 6.	9,6	8,8	0,84	10,6	1,02
IV	1	19. 9.	9,7	6,6	0,64	8,2	0,80
	2	3. 10.	12,0	4,6	0,55	5,8	0,70
V	1	17. 10.	12,4	4,1	0,51	5,2	0,64
	2	28. 10.	13,3	3,1	0,41	3,4	0,45

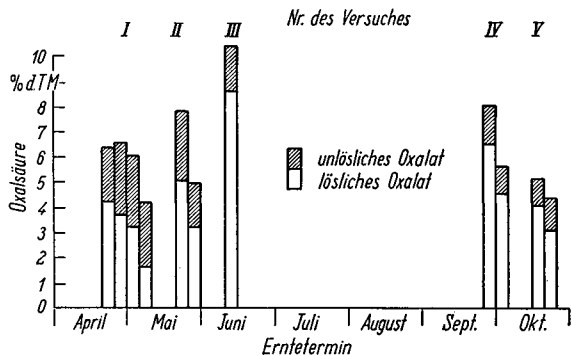


Abb. 2. Gehalt an löslichem und unlöslichem Oxalat in Abhängigkeit von Erntetermin und Jahreszeit (Sortenmittel). Die Oxalsäure wird in Prozenten der Trockenmasse (% d. TM) angegeben.

Der Ende September und Anfang Oktober mit einem Zeitabstand von 14 Tagen geerntete Versuch IV liefert Oxalsäurewerte von 6,6 und 4,6% an löslichem bzw. 8,2 und 5,8% an Gesamtoxalat. Es handelt sich um Mittelwerte aus 14 Sorten. Ende Oktober wurde Versuch V (8 Sorten) geerntet: das lösliche Oxalat fällt von 4,1 auf 3,1 und das Gesamtoxalat von 5,2 auf 3,4% ab.

In Abb. 2 ist der Oxalsäuregehalt (löslich und unlöslich) in Abhängigkeit vom Erntedatum aufgetragen. Innerhalb eines Versuches zeigen die Sortenmittelwerte eine fallende Tendenz mit zunehmendem Alter der Pflanze (Versuch I, II, IV und V). — Es wurden die ganzen Pflanzen gemessen.

Der Oxalatgehalt ist ferner abhängig von der Jahreszeit. Mit zunehmender Tageslänge steigen die Werte an, erreichen bei den Mitte Juni geernteten Sorten ein Maximum und fallen deutlich ab bei den Herbstversuchen IV und V (Durchschnitt der verwendeten Sorten; s. Tab. 1).

4. Vergleich der einzelnen Sorten

Im Versuch I weisen die fünf Sorten Wisemona, Frühemona, Spica, Early Hybrid No. 7 und Müma untereinander eine Streuung von etwa 10% um den Mittelwert auf, während die durch den unterschiedlichen Erntetermin bedingte Abnahme des Oxalatgehaltes bis zu 60% beträgt (Abb. 3). Auch beim Vergleich der Sorten Frühemona R, Wisemona, Spica und Selandia in den Versuchen II bis V sind die Unterschiede der Sorten klein gegenüber den durch Erntetermin und Jahreszeit bedingten Werten für lösliches Oxalat.

Nur der Versuch III (Abb. 3) zeigt eine größere Abweichung der Einzelmessungen vom Sortenmittel. Hier wurden die höchsten Oxalatgehalte gemessen,

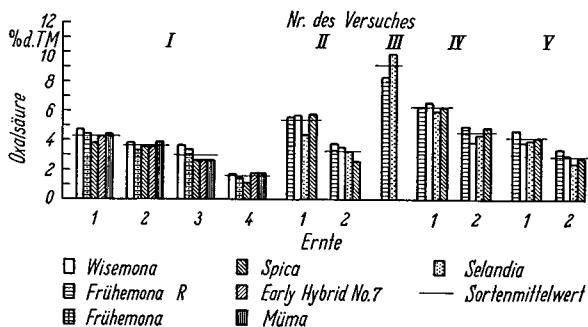


Abb. 3. Gehalt an löslichem Oxalat in einzelnen Sorten. Die Sortenunterschiede sind klein gegenüber den jahreszeitlich bedingten Schwankungen der Sortenmittelwerte. Nur vergleichbare Sorten sind aufgeführt.

und zwar zwischen 6 und 10% an löslichem Oxalat. Da in diesem Falle nur einmal geerntet wurde, kann über die zeitliche Veränderung des Oxalatgehaltes nichts ausgesagt werden. Die schnell wachsende und früh schossende, in Abb. 3 nicht aufgeführte Sorte Proloog zeigte mit 6,1% den geringsten Gehalt an löslichem Oxalat (8,4% Gesamtoxalat). Diese Sorte mit relativ heller Blattfarbe war zum Vergleich mit den dunkleren Sorten in den Versuch III aufgenommen worden, obwohl ihre normale Anbauzeit im Frühjahr (Versuch II) liegt. Die dunkelblättrigen Sorten zeigen höhere Oxalatgehalte (9–10%).

5. Oxalatgehalt von Pflanzenteilen

a) Junge und alte Blätter. Bei Versuch IV wurden neben der Oxalsäurebestimmung der ganzen Pflanze junge und alte Blätter untersucht. Die Mittelwerte von 14 Sorten zeigen beim ersten Erntetermin in bezug auf lösliche Oxalsäure keine wesentlichen Unterschiede (6,5% bei jungen Blättern, 6,7% bei alten Blättern und 6,6% bei der gesamten Pflanze).

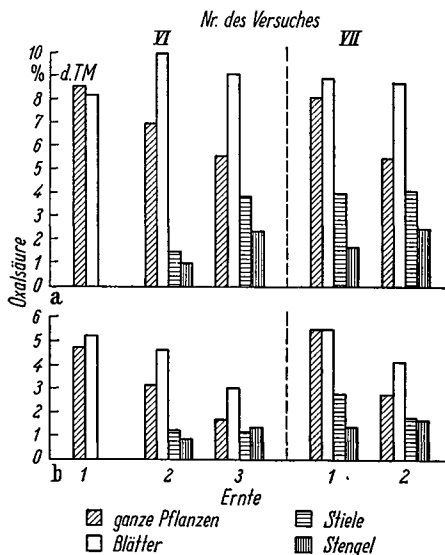


Abb. 4. Oxalsäuregehalt von ganzen Pflanzen und Pflanzenteilen (Blätter, Stiele, Stengel). a) Gesamtoxalat; b) lösliches Oxalat. Frühjahrsanbau 1964 (Versuch VI und VII).

Die ungelöste Oxalsäure liegt im Mittel für die 3 Untersuchungen bei 1,7%. Für die Gesamtoxalsäure ergeben sich dadurch keine Unterschiede (8,3% bei jungen Blättern, 8,4% bei alten Blättern und 8,2% bei der ganzen Pflanze).

Die zweite Ernte entspricht dem normalen Erntetermin. Der Gehalt an löslicher Oxalsäure liegt bei jungen und alten Blättern im Mittel bei 5,0%, während die ganze Pflanze 4,6% aufweist. Bei der Gesamtoxalsäure haben die alten Blätter den höchsten Gehalt (6,6%). Die jungen Blätter liegen bei 6,2% und die Gesamtpflanze bei 5,8%.

b) Blätter, Stiele und Stengel. In den Versuchen VI und VII wurden Blätter, Stiele (Blattstiele) und Stengel gesondert analysiert. Abb. 4 zeigt die Oxalsäurewerte (Gesamtoxalat und lösliches Oxalat) in Abhängigkeit vom Erntetermin. Während bei ganzen Pflanzen der Oxalatgehalt stetig abnimmt und damit die Ergebnisse der Versuche I–V aus dem Jahre 1963 bestätigt werden, bieten die Pflanzenteile ein anderes Bild. Bezeichnet man den Oxalat-

Tabelle 3. Oxalsäuregehalt von Pflanzenteilen und ganzen Pflanzen (Versuche VI und VII). Relative Veränderung in Abhängigkeit vom Erntetermin.

Nr. des Versuchs		1. Ernte				2. Ernte				3. Ernte			
		lösliches Oxalat		Gesamttoxalat		lösliches Oxalat		Gesamttoxalat		lösliches Oxalat		Gesamttoxalat	
		absolut	relativ (% d. TM.)	absolut	relativ	absolut	relativ (% d. TM.)	absolut	relativ	absolut	relativ (% d. TM.)	absolut	relativ
VI.	ganze Pflanze	4,84	100	8,59	100	3,20	66	7,04	82	1,72	36	5,66	66
	Blätter	5,31	100	8,21	100	4,83	91	9,96	121	3,56	67	9,57	116
	Stiele					1,27		1,51		1,21		3,88	
	Stengel					0,92		1,00		1,37		2,38	
VII.	ganze Pflanze	5,38	100	8,09	100	2,76	51	5,53	68				
	Blätter	5,40	100	8,85	100	4,15	77	8,68	98				
	Stiele	2,76		3,96		1,83		4,08					
	Stengel	1,40		1,65		1,72		2,49					

wert der ersten Ernte mit 100%, so nimmt das lösliche Oxalat in den Blättern ab bis auf 67% des Ausgangswertes, während es bei ganzen Pflanzen auf 36% reduziert wird (Tab. 3; Versuch VI).

Stiele und Stengel enthalten wesentlich weniger Oxalsäure (maximal etwa 4% Gesamttoxalat bei Stielen und 2,5% bei Stengeln) als die Blattspreiten. Auf-

trag innerhalb von 16 Tagen auf das 6fache des Wertes der ersten Ernte, bei Versuch VII innerhalb von 7 Tagen etwa auf das 3fache. Die Mengen an Gesamttoxalat betragen nur das 3–4fache bzw. 1,5 bis 1,8fache des Ausgangswertes. Die lösliche Oxalsäure wird nur geringfügig verändert: ein Anstieg erfolgt bei Versuch VI bis zur 2. Ernte, danach bleibt die

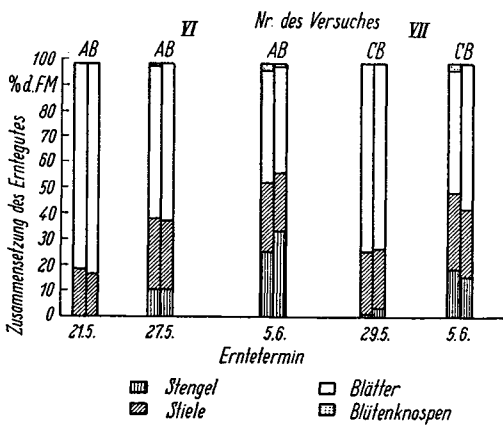


Abb. 5. Zusammensetzung des Erntegutes (% der Frischmasse) in Abhängigkeit vom Erntetermin. Zunahme des relativen Anteils der oxalatarmen Stiele und Stengel bis auf etwa 50%.

fällig ist in beiden Versuchen die Zunahme des Gehaltes an löslichem Oxalat in den Stengeln (Versuch VI von 0,92 auf 1,37, Versuch VII von 1,40 auf 1,72%).

Die Gesamttoxalsäure in den Blättern bleibt etwa gleich oder zeigt eine schwach steigende Tendenz, bei ganzen Pflanzen wird sie reduziert auf etwa 2/3 des Ausgangswertes (66 bzw. 68% bei Versuch VI und VII).

In Abb. 5 ist die prozentuale Zusammensetzung des Erntegutes dargestellt. Der Anteil der Blätter fällt bei Versuch VI von 80 auf 45%, bei Versuch VII von 75 auf 50%. Der Anteil der oxalsäurearmen Stiele und Stengel steigt entsprechend von 20 auf 50% an, wobei die Stiele etwa 20–30% ausmachen und der Stengelanteil von 0 auf 30 bzw. von 2 auf 18% steigt.

6. Ertrag und Oxalsäuregehalt

In Abb. 6 sind Ertrag in dz Frischmasse und erzeugte Oxalatmenge in kg pro Hektar von zwei diözischen Sorten (A und C) und einer monözischen Sorte (B) dargestellt. Bei Versuch VI steigt der Er-

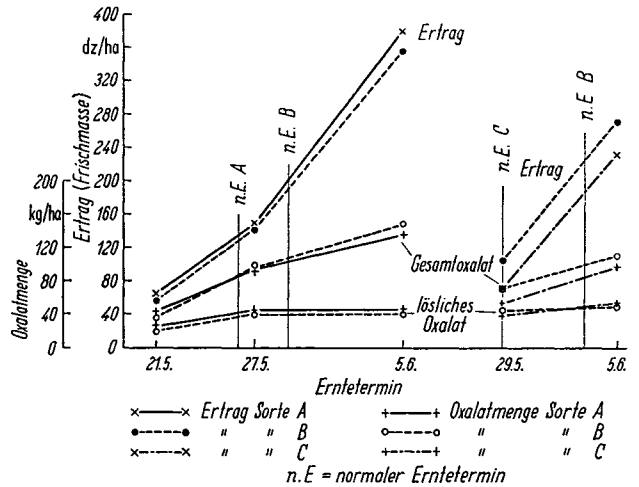


Abb. 6. Ertrag und Oxalatmenge in Abhängigkeit vom Erntetermin. In beiden Versuchen weist die monözische Sorte B bei ihrem normalen Erntetermin (n.E.) einen höheren Ertrag (bei etwa gleicher Menge löslichen Oxalates) auf gegenüber den bei ihrem n.E. geernteten diözischen Sorten A und C. Sorte B ist daher relativ oxalatärmer.

Oxalsäuremenge konstant; in Versuch VII ist eine geringe Zunahme festzustellen.

Die Unterschiede der Sorten werden deutlich, wenn man Erträge und Oxalatmengen bei den normalen Ernteterminen vergleicht. Die monözische Sorte B wird 3 Tage später geerntet als die diözische Sorte A und liefert einen höheren Ertrag bei etwa gleicher Menge an löslichem Oxalat. Entsprechendes zeigt der Vergleich der Sorten B und C in Versuch VII. Aus Tab. 4 ist zu ersehen, daß beim normalen Erntetermin der Gehalt an löslicher Oxalsäure als Prozent

Tabelle 4. Ertrag und Oxalatgehalt von diözischen und monözischen Spinatsorten beim normalen Erntetermin (Versuch VI und VII: ganze Pflanzen und Blätter).

Versuch	Sorte	ganze Pflanzen		Blätter	
		Ertrag Frischmasse dt/ha	Gehalt an lösl. Oxalat (% der Frischmasse)	Ertrag Frischmasse dt/ha	Gehalt an lösl. Oxalat (% der Frischmasse)
VI	A (diözisch)	135	0,32	86	0,55
	B (monözisch)	190	0,24	108	0,43
VII	C (diözisch)	72	0,54	53	0,64
	B (monözisch)	225	0,24	125	0,36

der Frischmasse bei der Sorte B 0,24, bei A und C dagegen 0,32 und 0,54 beträgt. — Der Wert für den Oxalatgehalt (% d. FM) kann aus Abb. 6 ermittelt werden als Quotient aus Oxalatmenge (kg/ha) und Ertrag (dz/ha). — Wegen des späteren Erntetermins und des höheren Ertrages ist bei der monözischen Sorte B der Gehalt an löslichem Oxalat daher relativ niedriger als bei den diözischen Beispielen A und C.

Entsprechend den bei ganzen Pflanzen gefundenen Zahlenverhältnissen zeigen auch die Blätter der monözischen Sorte B niedrigere Oxalatgehalte gegenüber den diözischen Sorten. Die in Tab. 4 aufgezzeichneten Zahlen für Ertrag und Oxalatgehalt beim normalen Erntetermin wurden durch Interpolation aus den Ergebnissen der drei bzw. zwei Ernten in den Versuchen VI und VII errechnet.

Bei einer Gegenüberstellung von Frischmasseertrag und Oxalsäuregehalt konnte folgende Beobachtung gemacht werden: Teilstücke mit einem größeren Ertrag (im Mittel 130,6 dz/ha) hatten einen höheren Gehalt an löslicher Oxalsäure, während die unlösliche Oxalsäure niedriger lag. Bei den Parzellen mit dem geringeren Ertrag (im Mittel 104,2 dz/ha) war das Verhältnis löslich zu unlöslich umgekehrt. Während die Unterschiede des Oxalsäuregehaltes (mg lösliches Oxalat pro 1 g Trockenmasse) statistisch nicht gesichert werden konnten, ergab die Oxalatmenge pro Fläche (mg lösliches Oxalat pro m²), also das Produkt aus Oxalsäuregehalt und Ertrag, gesicherte Unterschiede mit $p\% = 1,65$.

IV. Modifikative Beeinflussung des Oxalsäuregehaltes

1. Düngung mit Kalksalpeter

Bei Spinatpflanzen, die auf einem mit einer zusätzlichen Menge von 4 dz/ha (50% der normalen Menge) Kalksalpeter gedüngten Boden gewachsen waren, zeigte sich eine beachtliche Erhöhung des Gesamtoxalatgehaltes (bis zu 15% d. TM) und eine Umkehrung des Verhältnisses von löslichem zu unlöslichem Oxalat. Während bei normal gedüngtem Spinat meistens der Gehalt an löslichem Oxalat überwiegt, teilweise ein Vielfaches des unlöslichen beträgt, wurde in dieser Messung die drei- bis vierfache Menge ungelösten Oxalates gefunden (s. Tab. 5, 2. Blanchierversuch: 0,38% d. FM lösliches und 1,29% d. FM unlösliches Oxalat). Da offensichtlich die Aufnahme der Calciumionen aus dem Boden zur Bildung des unlöslichen Calciumoxalates führt, wurde in der Pflanzenasche das Calcium flammenphotometrisch bestimmt und der Calciumgehalt der Asche gegen den Gehalt an ungelöstem Oxalat aufgetragen. Die Werte lassen auf Proportionalität zwischen der Calciumauf-

Tabelle 5. Spinat-Blanchierversuch.

Behandlung	% Oxalsäure i. d. FM.		
	löslich	unlöslich	Gesamt
unbehandelt, lufttrocken	0,37	0,25	0,62
tiefgefroren	0,37	0,21	0,58
blanchiert und lufttrocken	0,18	0,36	0,54
unbehandelt, lufttrocken	0,38	1,29	1,67
tiefgefroren	0,20*	1,21	1,41
blanchiert und lufttrocken	0,12	1,23	1,35
blanchiert und tiefgefroren	0,12	1,37	1,49

* Beim Auftauen ging Saft verloren. Meßwert zu niedrig.

nahme der Pflanze und ihrem Gehalt an ungelöster Oxalsäure schließen.

2. Blanchieren mit kalkhaltigem Wasser

In zwei Blanchierversuchen wurden Spinatpflanzen vor der Oxalsäurebestimmung in unterschiedlicher Weise vorbehandelt und mit lufttrocknem Material verglichen.

Tab. 5 zeigt die auf Frischmasse berechneten Gehalte an löslichem und unlöslichem Oxalat zweier Versuche. Zwischen dem lufttrocken eingewogenen und dem bei -20°C tiefgefrorenen Spinat besteht praktisch kein Unterschied. Alle Proben, die blanchiert, d. h. kurzfristig in siedendes Wasser getaucht wurden, weisen übereinstimmend eine Abnahme des löslichen Oxalates von 0,37% auf 0,18 bis 0,15% Oxalsäure i. d. Frischmasse auf. Das unlösliche Oxalat nahm zu von 0,25 auf 0,30–0,36%, das Gesamtoxalat wurde von 0,62 bis auf 0,45% verringert. Bei dem zweiten Blanchierversuch wurde eine noch stärkere Verminderung des löslichen Oxalates gemessen (von 0,38 bis auf 0,12%).

3. Tiefgefrieren

Während beim Blanchierversuch nur eine unbedeutende Abnahme der Oxalsäurewerte infolge des Tiefgefrierens gefunden wurde, zeigen fünf verschiedene, im Handel angebotene Marken von tiefgefrorenem Spinat folgende, teilweise niedrige Oxalsäurewerte:

Tabelle 6. Oxalsäuregehalt von Tiefgefrierspinat.

Bezeichnung	% Oxalsäure in der Trockenmasse			% Oxalsäure in der Frischmasse		
	löslich	unlöslich	Gesamt	löslich	unlöslich	Gesamt
A	3,5	7,3	10,8	0,27	0,52	0,77
B	1,4	7,2	8,6	0,11	0,48	0,59
C	2,1	5,7	7,8	0,14	0,38	0,52
D	1,4	5,9	7,3	0,09	0,38	0,47
E	2,1	3,8	5,9	0,17	0,31	0,48

Die Reduzierung des löslichen Oxalates auf etwa die Hälfte oder ein Drittel der Durchschnittswerte von Frischspinat ist wahrscheinlich durch einen Blanchierprozess und nicht durch das Tiefgefrieren bewirkt worden.

Diskussion

Der Oxalsäuregehalt des Spinates ist von mehreren Autoren nach verschiedenen Analysemethoden untersucht worden. Zur Bestimmung der Gesamtoxalsäure arbeitete SCHUPHAN (1961) nach der FLIEGSCHEN (zit. nach LEHMANN u. GRÜTZ, 1953) Methode: Extraktion mit Sodalösung, Entfärbung mit Aktivkohle, Calciumfällung und Permanganatitration. EHRENDORFER (1961) und LEHMANN und GRÜTZ (1953) bestimmen das Gesamtoxalat durch Veresterung der Oxalsäure mit Methanol. Da für unsere Untersuchungen der Gehalt an löslichem Oxalat vorwiegend interessierte, wählten wir die Methode der Extraktion der Oxalsäure mit Wasser bzw. Salzsäure, wie sie auch KOVACS und DENKER (1962) beschrieben haben.

Über die Abhängigkeit des Oxalsäuregehaltes von der Jahreszeit sind unterschiedliche Ergebnisse veröffentlicht worden. Während SCHUPHAN (1961) beim Frühjahrsanbau höhere Gesamtoxalatwerte (11,1%

d. TM) gegenüber dem Herbstanbau (8,3%) fand, beobachtete EHRENDORFER (1961), daß bei gleicher Düngung der Frühjahrsspinat im Oxalsäuregehalt niedriger liegt als Herbstspinat. Auf Grund unserer Messungen ergibt sich folgendes Bild: Der Oxalsäuregehalt (Sortenmittel von insgesamt 16 Sorten) liegt bei den ersten Frühjahrsernten (April und Mai, Versuch I und II) relativ niedrig, steigt aber an bis zu einem Maximum bei Versuch III (Ernte Mitte Juni). Die beiden Ende September und Oktober geernteten Versuche IV und V zeigen einen deutlichen Abfall der Oxalsäuregehalte (löslich und unlöslich), liegen im Mittel aber höher als die Frühjahrsernten der Versuche I und II. Bezieht man den Oxalsäuregehalt auf die Frischmasse, indem man mit dem Wert für die Trockensubstanz multipliziert, so liefern die beiden Versuche IV und V wegen der hohen Trockensubstanz (12–13% im Oktober gegenüber 8–10% im April und Mai) höhere Oxalatwerte als die Frühjahrsernten I und II. Die höchsten Oxalsäurewerte werden also im Sommer gefunden (Mitte Juni) und lassen Zusammenhänge zwischen der Tageslänge, der Aktivität des Stoffwechsels der Pflanzen (Photosynthese), der mittleren Tagestemperatur und der Wachstumsgeschwindigkeit vermuten. Den niedrigsten Oxalsäuregehalt fanden wir bei den Ende April und Anfang Mai geernteten Versuchen I und II.

In allen Versuchen, bei denen mehrere Ernten gewonnen wurden, war eine Abnahme des Oxalsäuregehaltes, besonders des löslichen Oxalates mit zunehmendem Alter festzustellen. LÜDECKE und FEYER-ABEND (1956) beobachteten bei Zuckerrüben ebenfalls einen Abfall des Oxalsäuregehaltes in Abhängigkeit vom Vegetationsstadium der Pflanzen. Eine Klärung dieses Sachverhaltes wurde gefunden auf Grund der Untersuchung von Pflanzenteilen. Aus Abb. 4 geht hervor, daß der Oxalsäuregehalt (Gesamt-oxalat) der Blätter sich nur wenig ändert und relativ hoch liegt gegenüber den Stielen und Stengeln. Auch SCHUPHAN und WEINMANN (1958) wiesen darauf hin, daß Blätter bei allen Pflanzen die oxalsäurereichsten Organe sind. Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß der Gehalt an Stengeln und Stielen bis zum 3. Erntetermin von etwa 20 bis 50% ansteigt. Daraus resultiert, daß die allgemein beobachtete Abnahme des Oxalsäuregehaltes der ganzen Pflanzen u.a. auch durch die Zunahme der Stengelteile bewirkt wird.

Außer diesem „Stengeleffekt“ gibt es aber auch — wenn man das lösliche Oxalat betrachtet — eine echte, absolute Abnahme des Oxalatgehaltes der Blätter, wie aus Abb. 4 zu ersehen ist.

EHEART und MASSEY (1962) untersuchten die Abhängigkeit des Oxalsäuregehaltes von folgenden Faktoren: Bodenfeuchtigkeit, Lichtintensität, Wachstumsgeschwindigkeit (Gewächshaustemperatur), Erntezeitpunkt und Sorte. Sie schlossen aus ihren Beobachtungen, daß die Sorte der einzige Faktor mit gesichertem Einfluß auf den Oxalsäuregehalt sei. Allerdings sind die Sortenunterschiede im Oxalatgehalt so gering, daß sie keinen praktischen Wert haben trotz statistischer Sicherung. Unsere Untersuchungen zeigen (Abb. 3), daß durchaus meßbare Sortenunterschiede bestehen, wenngleich wir sie auch nicht statistisch gesichert haben. Die durch das Vegetationsstadium der Pflanzen und die Jahres-

zeit bedingten Veränderungen des Oxalsäuregehaltes sind weitaus größer.

Wir halten es für zweckmäßig, einen Sortenvergleich zu dem Zeitpunkt durchzuführen, der als „normaler Erntetermin“ bezeichnet wird: optimale Entwicklung der Pflanze kurz vor dem Ende der vegetativen Phase. Bei diözischen Sorten erscheinen dann die ersten männlichen Blütenknospen. Aus der Gegenüberstellung von Ertrag und produzierter Oxalsäuremenge von monözischen und diözischen Sorten in Abb. 6 geht hervor, daß sich zu einem beliebigen Zeitpunkt beide Sorten in ihren Werten nur wenig unterscheiden. Die monözische Sorte B hat aber wegen ihres späterliegenden normalen Erntetermins einen hohen Ertrag. Dieser beruht, wie Tab. 4 zeigt, nicht nur auf dem relativen Zuwachs an Stengelmaterial, sondern besteht auch aus vermehrter Blattmasse (monözische Sorte: 108 bzw. 135 dz/ha gegenüber 86 bzw. 53 dz/ha bei den diözischen Sorten). Da sich die Menge der von der Pflanze erzeugten löslichen Oxalsäure nur wenig verändert (Abb. 6), haben alle spät geernteten Proben den Vorteil, relativ arm an löslichem Oxalat zu sein; die monözische Sorte B liegt mit 0,24% Oxalsäure in der Frischmasse deutlich unter den Werten der diözischen Sorten A und C mit 0,32 und 0,54% d. FM. Die Unterschiede im Oxalsäuregehalt von monözischen und diözischen Sorten sind bei den Herbstversuchen (IV und V) gering, da nahezu alle Sorten in dieser Jahreszeit im vegetativen Stadium bleiben. Für die Erzeugung oxalatarmen Spinats können daher überwintert Herbstspinat und im zeitigen Frühjahr ausgesäte Sorten sowie monözische Formen mit relativ spätem Erntetermin empfohlen werden.

Der Oxalsäuregehalt läßt sich auch modifikativ beeinflussen. Es ist bekannt, daß Kationen und besonders Calcium die Oxalsäureproduktion in der Pflanze fördern (SCHARRER und JUNG, 1954). Eine zusätzliche Düngung mit Kalksalpeter (lösliches Calciumsalz) führt sowohl zu einer Erhöhung des Gesamt-oxalatgehaltes als auch zu einer Umwandlung des löslichen Oxalates in das unlösliche Calciumoxalat. Es läßt sich bisher nicht entscheiden, ob die Pflanze in erster Linie soviel Calcium aus dem Boden aufnimmt, wie für die Bindung ihrer Oxalsäure als Calciumoxalat notwendig ist, oder ob nicht gleichzeitig die Entfernung des Calciumsalzes aus dem Gleichgewicht sowohl die Neubildung von Oxalsäure als auch eine gesteigerte Calciumaufnahme aus dem Boden hervorruft. Daß eine Düngung mit kohlen-saurem Kalk (Calciumcarbonat, schwer löslich) keineswegs die Oxalsäurebildung begünstigt, ist aus den Versuchen I bis III zu erkennen: Die beiden zusätzlich mit Kalk gedüngten Versuche I und II haben niedrigere Oxalatgehalte als der unbehandelte Versuch III. In Düngungsversuchen müßte untersucht werden, ob eine erhöhte Zufuhr löslicher Kalksalze nicht nur den Gesamt-oxalatgehalt erhöht, sondern auch den Anteil des löslichen Oxalats infolge Überführung in Calciumoxalat merklich vermindert, und zwar stärker reduziert, als dies durch züchterische Maßnahmen möglich ist.

Als wirkungsvollste modifikative Beeinflussung des Gehaltes an löslichem Oxalat erwies sich das Verfahren des Blanchierens mit „hartem“ Wasser. Zwei Effekte sind es hier, die in gleichem Sinne wirken:

Herauslösen und Entfernen eines Teils des wasserlöslichen Oxalats und Überführung eines andern Teils in unlösliches Calciumoxalat durch Calciumionen; das Tiefgefrieren beeinflusst den Oxalatgehalt nur unwesentlich. Bei der Zubereitung des Spinates könnte außer durch Entfernung des Kochwassers auch durch Zusatz eines Calciumsalzes (Ca-laktat oder Ca-citrat) der Gehalt an löslichem Oxalat reduziert werden.

Für die züchterische Bearbeitung des Merkmals „geringer Gehalt an löslicher Oxalsäure“ ergeben sich folgende Möglichkeiten: Auslese von Formen mit relativ spätem Erntetermin, Selektion von ertragreichen Typen mit hohem Blattanteil und Auslese von Genotypen mit geringem Oxalatgehalt in den Blättern.

Durch die Züchtung monözischer Sorten wurden bereits ertragreiche, oxalatarne Formen geschaffen. Die Monözie bietet außerdem die Möglichkeit, durch Selbstung der ausgelesenen Formen das Merkmal schnell zu fixieren. In den Inzuchtlinien können die oxalatarne Formen als dominant oder rezessiv Homozygote herausspalten.

Die vorliegenden Untersuchungen waren erforderlich, um die verschiedenen Möglichkeiten der Beeinflussung des Oxalatgehaltes im Spinat gegeneinander abwägen zu können und die Grundlagen für den Beginn züchterischer Arbeiten zu schaffen.

Zusammenfassung

In Freilandversuchen wurde bei 16 Spinatsorten der Gehalt an löslichem und unlöslichem Oxalat in Abhängigkeit von genetischen und modifikativen Faktoren untersucht.

Mit zunehmender Tageslänge steigt der Oxalatgehalt an, erreicht im Juni ein Maximum und fällt zum Herbst wieder ab. Die niedrigsten Oxalsäurewerte hatten die zeitigen Frühjahrsernten.

Bei den Anbauversuchen wurde einheitlich eine Abnahme des Gehaltes an Oxalsäure, besonders des löslichen Oxalates, in der ganzen Pflanze in Abhängigkeit vom Erntetermin beobachtet. Dies ist zum Teil auf die Zunahme des relativen Anteils der oxalatarnten Stiele und Stengel zurückzuführen, während der Gehalt an löslichem Oxalat in den Blättern auch absolut sinkt.

Sortenunterschiede sind gering bei gleichem Aussattermin und gleichzeitiger Probenahme. Beim Vergleich der Sorten an ihrem spezifischen „normalen Erntetermin“ zeigte eine monözische Sorte höhere Erträge und geringere Gehalte an Oxalsäure als die diözischen Vergleichssorten.

Als wichtigster modifikativer Faktor, der den löslichen Oxalatanteil in das unlösliche Calciumoxalat überführt, erwies sich das Blanchieren des Frischspinates mit kalkhaltigem, d. h. hartem Wasser. Tiefgefrieren zeigte einen geringen Effekt, während Düngung mit Kalksalpeter den Gehalt an unlöslichem Oxalat bedeutend erhöhte.

Für den Anbau oxalsäurearmen Spinates werden überwinterte und zeitige Frühjahrsaussaaten empfohlen. Für die Züchtung eines an löslichem Oxalatarmen Spinates müßten Formen mit spätem Erntetermin, hohem Ertrag und Blattanteil sowie geringem Oxalsäuregehalt der Blätter ausgelesen werden.

Diese Eigenschaften sind im Ansatz in den monözischen Spinatsorten vorhanden.

Wir danken Fräulein DOROTHEE PETERSEN für die sorgfältige Ausführung der Messungen.

Summary

Field experiments were carried out with 16 varieties of spinach to determine the effect of genetic and modifying factors on the oxalate content of this plant.

The experiments showed an increase of the oxalate content with increasing length of the day. The lowest oxalate content for all varieties tested in the experiments was found in plants that had been harvested early in spring, the values reached a maximum in June and from there on decreased towards fall.

Considering the whole plants a decrease of the content of oxalates — especially these in the soluble form — could be observed with increasing age of the plants. This may be partially interpreted by the increase of the relative portion of stem and stalks with a low oxalate content. The content of soluble oxalates in the leaves also decreases absolutely with the age of the plants.

The differences between the varieties are very small considering specimens which were sowed simultaneously and also collected at the same date. Comparing the varieties when the plants attained proper size for commercial use, i.e. at the “normal term for harvesting”, the monoecic varieties showed a higher yield and lower oxalate content than the dioecic ones.

The most important procedure modifying the content of soluble oxalate by precipitating the insoluble calcium oxalate is “Blanchieren”, i.e. dipping the fresh spinach into boiling water (containing calcium ions). Freezing the spinach did not reduce its oxalic acid content. Application of calcium nitrate as fertilizers increased the content of insoluble oxalate considerably.

To obtain a spinach low in oxalic acid it is recommended according to these experiments to grow wintering or early spring varieties. For breeding a spinach low in soluble oxalates plants would have to be selected that have a late “normal term for harvesting”, give a high yield, develop a high relative portion of leaves and contain little oxalic acid in the leaves. These qualities can already be observed to a certain degree in monoecic varieties and should be developed further by selection and breeding.

Literatur

1. EGER, G., und I. SÜCKER: Besteht ein Zusammenhang zwischen Oxalatausscheidung und Fruchtkörperbildung beim Kulturchampignon *Agaricus bisporus* (Lge.) Sing.? Arch. Mikrobiol. 49, 275—282 (1964). — 2. EHEART, J. F., and P. H. MASSEY JR.: Factors Affecting the Oxalate Content of Spinach. Chemical Constituents of Plants. Agric. a. Food Chem. 10, 325—327 (1962). — 3. EHRENDORFER, K.: Oxalsäure in Spinat (*Spinacia oleracea*). Die Bodenkultur 12, 100—111 (1961). — 4. HÜHNKE, W., W. MONICKE, F. SCHWANITZ und R. v. SENGBUSCH: Beiträge zur Qualitätszüchtung bei Nahrungs- und Futterpflanzen. Der Züchter 26, 168—174 (1956). — 5. KLEIN, G.: J. SCHMIDT in: Handbuch der Pflanzenanalyse. Bd. 2, S. 416. Wien 1932. — 6. KOVACS, A. S., und P.

- DENKER: Zur Bestimmung der Oxalsäure im Spinat. *Ind. Obst- und Gemüseverwertung* **47**, 250–251 (1962). —
7. LEHMANN, E., und W. GRÜTZ: Zur Methode der Oxalsäurebestimmung in Pflanzen. *Z. f. Pflanzenernährung und Düngung und Bodenkunde* **61**, 77–86 (1953). —
8. LÜDECKE, H., und J. FEYERABEND: Beiträge zum Oxalsäuregehalt der Zuckerrübe. *Zucker* **9**, 569–575 (1956). —
9. SCHARRER, K., und J. JUNG: Weitere Untersuchungen über Beziehungen zwischen Nährstoffversorgung und Oxalsäurebildung im Zuckerrüben- und Mangoldblatt. *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkunde* **66**, 1–18 (1954). —
10. SCHUPHAN, W.: 10-Jahresbericht (1. Oktober 1951–31. Dezember 1961) Bundesanstalt für Qualitätsforschung pflanzl. Erzeugnisse (BAQ), Geisenheim-Rheingau (1961). —
11. SCHUPHAN, W., und I. WEINMANN: Der Oxalsäuregehalt des Spinates als Maßstab für seinen Wert als Nahrungsmittel. *Qualitas Plantarum et Materiae Vegetabiles*, Volumen V. Den Haag 1958. —
12. v. SENGBUSCH, R., und A. TIMMERMANN: Die Bildung von Calciumoxalatmikrosteinen im menschlichen Harn und ihre Veränderung durch diätetische und medikamentöse Maßnahmen. *Urol. Int.* **5**, 218–231 (1957). —
13. v. SENGBUSCH, R., und A. TIMMERMANN: Kristalline Vorstadien der Calciumoxalatsteine im menschlichen Harn. *Deutsche Med. Wochenschr.* **13**, 501–504 (1958). —
14. SÜCKER, I.: Harnsteinanalyse mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden, speziell Infrarotspektroskopie. *Ärztl. Lab.* **9**, 260–269, 306–314 (1963).
-