

## Untersuchungen über das Gefrieren von Lebensmitteln.

Von Dr.-Ing. R. HEISS, Karlsruhe<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 18. November 1935.)

Mitteilung aus dem Kältetechnischen Institut der Technischen Hochschule.

Beim Gefrieren von Lebensmitteln hat man zwischen den eigentlichen Gefrier- und den Lagerungsveränderungen zu unterscheiden.

Die Veränderungen haben folgende Ursachen:

1. Durch die Volumenänderung des Wassers beim Gefrieren und die Volumenänderung des Eises beim Abkühlen treten Zug- und Druckspannungen im Zellverband auf.

2. Da der Zellsaft eine schwache Lösung verschiedener Salze vorstellt, gefriert das Wasser nicht auf einmal, sondern entsprechend dem Erstarrungsdiagramm der Lösung bis zum eutektischen Punkt; dem kolloidalen System wird also mit sinkender Temperatur in zunehmendem Maße Wasser entzogen, wobei sich der flüssig verbleibende Rest konzentriert<sup>2)</sup>.

3. Nach Untersuchungen von *Plank, Ehrenbaum* und *Reuter*<sup>3)</sup> gefriert aus der kolloidalen Muskelsubstanz das Wasser mit steigender Gefriergeschwindigkeit in Form immer kleinerer und im Protoplasma immer feiner verteilter Kristalle aus, welche sich größtenteils innerhalb der Muskelfasern bilden. Im Gegensatz dazu bilden sich beim langsamen Gefrieren nur wenige und große Kristalle interzellular unter Durchbrechung des Sarkolemm, wodurch die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes nach dem Auftauen unwahrscheinlicher wird als im ersten Fall.

4. Nach *Nord*<sup>4)</sup> erleiden sowohl lyophile wie auch lyophobe Biokolloide unter dem Einfluß des Frostes je nach ihrer Konzentration eine Disaggregation bzw. Aggregation ihrer Teilchen.

Will man den Gefrierprozeß möglichst umkehrbar gestalten, dann müßte man auf Grund der unter 1. und 2. angegebenen Gesichtspunkte möglichst hohe Gefriertemperaturen wählen, während die Zunahme der Gefriergeschwindigkeit mit sinkender Temperatur zur Anwendung sehr tiefer Temperaturen verleiten würde. Da also der Einfluß der Temperatur auf den Wasserentzug des Plasmas und die Volumenänderung beim Gefrieren auf der einen Seite und auf den Kristallisierungsvorgang auf der anderen Seite ein gegenläufiger ist, könnte man erwarten<sup>5)</sup>, daß es für jede Lebensmittelart eine bestimmte Gefriertemperatur gibt, deren Unterschreitung falsch ist, weil die Nachteile der stärkeren Wasserentziehung die Vorteile einer noch möglichen Steigerung der Gefriergeschwindigkeit überwiegen. Weiterhin müßte man vermuten, daß eine gewisse Grenztemperatur, bei welcher das „gebundene Wasser“ ausfriert, jeweils nicht unterschritten werden darf.

## Gefrieren.

Versuch einer Berechnung der günstigsten Gefrierbedingungen:

Die Zahl und Größe der entstehenden Kristalle wird im wesentlichen davon abhängen, wie hoch die je Zeit- und Flächeneinheit abgeführt Wärmemenge ist. Anderer-

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der 40. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Berlin am 1. Juni 1935. Die Untersuchung wurde mit Mitteln des Reichskuratoriums für Technik in der Landwirtschaft (RKTL) und der Karlsruher Hochschulvereinigung durchgeführt.

<sup>2)</sup> R. Heiss, Biochem. Z. 267, 438 [1933].

<sup>3)</sup> R. Plank, E. Ehrenbaum, K. Reuter, Z. ges. Kälte-Ind. 23, 37 [1916].

<sup>4)</sup> F. F. Nord u. E. E. M. Lange, Biochem. Z. 281, 144 [1935].

<sup>5)</sup> R. Plank, Z. ges. Kälte-Ind. 32, 109 [1925].

seits ist zu erwarten, daß die sich beim Gefrieren ergebenden Veränderungen umso größer werden, je geringer die Gefriergeschwindigkeit ist. Macht man die einfache Annahme, daß die Gefrierveränderungen hinsichtlich der Kristallstruktur umgekehrt proportional zu der Gefriergeschwindigkeit verlaufen, so ergibt sich für den zylindrischen Körper der Ansatz

$$g = - \frac{k}{r_0^2 \cdot \pi} \int_{r_0}^{\infty} 2r \cdot \pi \cdot dr \quad (1)$$

dabei bedeutet:

- g ein Maß für die Gefrierveränderungen;  
r den veränderlichen Halbmesser im Querschnitt des noch nicht ausgefrorenen Teiles;  
 $r_0$  den Halbmesser des dicksten Querschnittes des Gefriergutes;  
v die Gefriergeschwindigkeit;  
k einen Proportionalitätsfaktor.

Setzt man für die Gefriergeschwindigkeit nach *Plank*<sup>6)</sup> den Ausdruck ein

$$v = - \frac{\theta}{\rho} \frac{1}{\frac{r}{\alpha \cdot r_0} + \frac{r}{\lambda} \ln \frac{r_0}{r}} \quad (2)$$

- $\lambda$  die Wärmeleitzahl im gefrorenen Zustand ( $\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$ )  
 $\alpha$  die Wärmeübergangszahl von der Oberfläche der Gefrierauflage zu dem umgebenden Kältemittel ( $\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$ )  
 $\theta$  die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn des Erstarrens und dem Gefrierbad ( $^{\circ}\text{C}$ ),

so ergibt sich

$$g = \frac{2\varphi \cdot k}{r_0^2 \cdot \theta} \int_{r_0}^{\infty} \left[ \frac{r^2}{\alpha \cdot r_0} + \frac{r^2}{\lambda} (\ln r_0 - \ln r) \right] dr$$

Nach Durchführung der Integration ergibt sich

$$g = \frac{2\varphi k}{r_0^2 \cdot \theta} \left[ \frac{r^3}{3\alpha \cdot r_0} + \frac{r^3}{3\lambda} \ln r_0 - \frac{r^3}{3\lambda} \ln r + \frac{r^3}{9\lambda} \right]$$

$$g = \frac{2}{3} k \frac{\varphi}{\theta} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{r_0}{3\lambda} \right) \quad (3)$$

Man ersieht daraus, daß die Veränderungen, soweit sie auf den Einfluß der Gefriergeschwindigkeit zurückzuführen sind, mit sinkender Temperatur asymptotisch abnehmen und im übrigen von den Wärmeübergangs- und Wärmeleitwiderständen abhängen. In Abb. 1 ist dieser Zusammenhang bei verschiedenen Werten von  $r_0$  und  $\alpha$  dargestellt, wobei  $\theta = 14^{\circ}$  und die Werte für Fleisch  $\varphi = 54000 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^3}$  und  $\lambda = 1,25 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$  zugrunde gelegt wurden. Hohe Gefriergeschwindigkeiten sind also nur innerhalb gewisser Grenzen sinnvoll, und die Gefrierveränderungen werden bei endlichem Durchmesser bei  $\alpha \rightarrow \infty$  demnach nicht gleich Null.

Wählt man einen Maßstab für die Gefrierveränderungen, und vergleicht man dessen versuchsmäßige Werte mit Gleichung 3, so läßt sich übersehen, inwieweit die Kristallisierungsgeschwindigkeit und inwieweit die anderen eingangs dargelegten Ursachen der Gefrierveränderungen von Bedeutung sind.

<sup>6)</sup> R. Plank, Z. allg. Physiologie 17, 221 [1916].

Versuche mit Fleisch<sup>7)</sup>.

Durch die Versuche war nachzuprüfen, wie gewisse auftretende Gefrierveränderungen von den verschiedenen Einflußgrößen abhängen; ferner war abzuleiten, welche Wege zur Erreichung eines möglichst umkehrbaren Gefrierprozesses bei Lebensmitteln einzuschlagen sind.

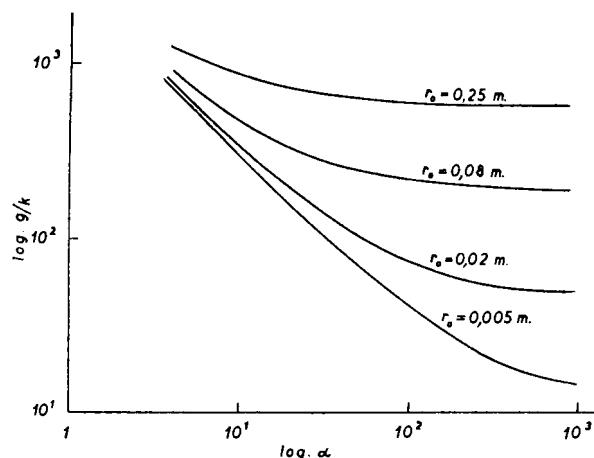


Abb. 1. Abhängigkeit der Gefrierveränderungen als Folge verschiedener Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wärmeübergangszahl ( $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) und vom Radius (in m) eines zylindrischen Gefriergutes. (Der logarithmische Maßstab wurde verwendet, um auf der Abszisse und Ordinate einen weiten Bereich darstellen zu können).

Gewisse Schwierigkeiten bot die Wahl des Maßstabes der beobachteten Gefrierveränderungen. Es wäre das Natürliche gewesen, Feststellungen auf Grund von Änderungen in der Mikrostruktur der Zelle zu machen. Um auf diesem Weg zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen, muß aber erst die Technik der Zellforschung bei Gefriertemperaturen weiterentwickelt werden. Für vorläufige und orientierende Versuche erschien es richtiger, sich auf eine besonders leicht meßbare, summarische Erscheinung zu stützen, selbst auf die Gefahr hin, daß man hierdurch keinen Einblick in die letzten Ursachen erhält. Als Maßstab wurde der Saftverlust beim Auftauen, eine übrigens auch in der Praxis besonders unerwünschte Erscheinung, gewählt.

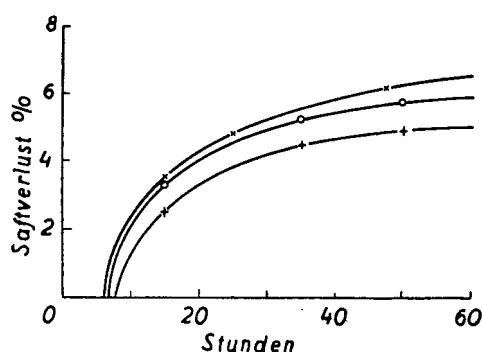


Abb. 2. Der Saftverlust (in % vom Fleischgewicht) von 3 Proben aus einem Muskel in Abhängigkeit von der Abtropfzeit.

Die Arbeitsmethode bestand darin, daß Fleischstücke mittels scharfer Hohlyylinder aus einem bestimmten Muskel in Faserrichtung herausgeschnitten und in Metallzylindern von dem betreffenden Durchmesser in dem Kältebad gefroren wurden. Nach dem Gefrieren wurden die Zylinder 10 sec in Wasser von etwa  $5^\circ$  eingetaucht, wodurch eine dünne Oberflächenschicht auftaute, was ein Herausschlagen der Proben ermöglichte. Nach dem Entfernen der Enden wurden die Proben senkrecht zur Zylinderachse und diese Teilstücke in Segmente in der Weise zerlegt, daß bei allen Durchmessern

etwa das gleiche Verhältnis: Schnittfläche/Volumen entstand. Jeweils 20 von diesen Stücken wurden so auf einer verchromten Nadel aufgespießt, daß ein ungehindertes Abtropfen gewährleistet war. Das Gewicht aller Proben betrug 80 bis 100 g. Die Nadel mit den Fleischstücken wurde in eine dicht abschließbare Glasküvette eingebracht, um ein Verdunsten des Tropfsaftes zu vermeiden. Die Röhren wurden in einem Kühlschrank bei einer Temperatur von  $+1^\circ$  aufbewahrt; durch die Dimensionierung waren die Teilstücke nach annähernd der gleichen Zeit aufgetaut und begannen zu tropfen. Der Saftverlust wurde in bestimmten Zeitabständen, 3, 6, 20, 40 und 60 h, durch Wägung der Nadel mit den Fleischstücken bestimmt. (Abb. 2). Da auch ein und derselbe Muskel an verschiedenen Stellen Unterschiede hinsichtlich der abtropfenden Saftmenge aufwies, wurde jeder Teilversuch dreifach durchgeführt und der Auswertung der Mittelwert nach einer Abtropfzeit von 50 h zugrunde gelegt. Die Abweichungen betragen im Mittel  $\pm 10\%$ . Der im abtropfenden Saft enthaltene Eiweißkörper ist nach Empey<sup>8)</sup> ausschließlich Myogen.

Untersucht wurde der Einfluß des Durchmessers bei schnellem und langsamem Gefrieren, der Einfluß der Gefrier-temperatur und des Reifungszustandes des Muskels vor dem Gefrieren. Die Auftaugeschwindigkeit wurde in allen Fällen konstant gehalten. Die Gefrierzeit entsprach der zum völligen Durchfrieren der Probe notwendigen Zeit, welche

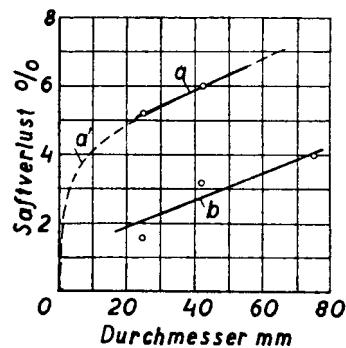


Abb. 3. Saftverlust von Rindfleisch bei verschiedenem Durchmesser der Probe und konstanter Gefriertemperatur. a) langsam gefroren — b) schnell gefroren — a') erreichete Kurve unter Anwendung der Wärmeübergangszahlen für den Fall der Luftkühlung mit natürlicher Konvektion nach Koch<sup>9)</sup>.

in Vorversuchen durch Thermoelemente bestimmt wurde; Überschreitungen dieser Zeit um ein Mehrfaches beeinflußten aber, wie nachgewiesen wurde, das Ergebnis nicht merklich.

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß der Wärmeübergangszahl zwischen Gefrierprobe und Gefrierbad bei konstantem Durchmesser und gleicher Badtemperatur und der Einfluß des Durchmessers bei konstanter Wärmeübergangszahl und gleicher Badtemperatur auf den Saftverlust untersucht. In Abb. 3 sind die Versuchswerte mit dem theoretischen Verlauf gemäß Gleichung 3 verglichen, wobei vorausgesetzt wurde, daß bei konstanter Badtemperatur und varierter Gefriergeschwindigkeit keine Verschiedenheiten in den ausgefrorenen Wassermengen möglich sind. Die Kurve a' stellt den Fall dar, daß die beobachteten Gefrierveränderungen ausschließlich durch die Kristallbildung hervorgerufen werden. Der Einfluß des Durchmessers auf die Gefrierveränderungen darf also weitgehend auf den Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit zurückgeführt werden.

Die Versuche über den Einfluß des Reifungszustandes des Fleisches auf den Saftverlust ergaben, daß abgehängtes Fleisch immer einen größeren Saftverlust hat als Fleisch, welches im unmittelbaren Anschluß an die Schlachtung gefroren wurde. (Abb. 4.)

<sup>7)</sup> Der experimentelle Teil wurde zusammen mit Dipl.-Ing. E. Heinze durchgeführt.

<sup>8)</sup> Empey, W. A., J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**, 230 [1933].

<sup>9)</sup> W. Koch, Dissertation München 1926.

Einen grundlegend anderen Verlauf als die durch den Kristallisationsverlauf ausgelösten Veränderungen (Gleichung 3) zeigt die Abhängigkeit der Gefrierveränderungen von der Temperatur bei konstantem Durchmesser und gleicher Wärmeübergangszahl. Die Kurven in Abb. 5, welche mit entsprechenden Muskeln verschiedener Tiere ermittelt wurden, zeigen alle den gleichen Charakter, nämlich zuerst ein steiles Ansteigen bis zu einem Maximum und dann einen mehr oder weniger flachen Abfall. Das Maximum liegt zwischen  $-4^{\circ}$  und  $-9^{\circ}$ , im Mittel bei  $-6$  bis  $-6.5^{\circ}$ . Von besonderer Bedeutung ist, daß die Kurven in Abb. 5 mit sinkender Temperatur keine Unstetigkeitsstelle zeigen, welche darauf hindeuten würde, daß mit dem Ausfrieren des „chemisch gebundenen Wassers“ die Rückbildungsfähigkeit des Gewebes besonders nachteilig beeinflußt würde.

Die Verschiedenartigkeit der mit entsprechenden Muskeln verschiedener Tiere erzielten Kurven deutet darauf hin, daß neben der Temperatur, der Wärmeübergangszahl, der Dicke der Probe und deren Reifungszustand noch andere Gesichtspunkte eine Rolle spielen. Als solche kommen die Tierrasse, Alter, Geschlecht, Fütterungszustand,

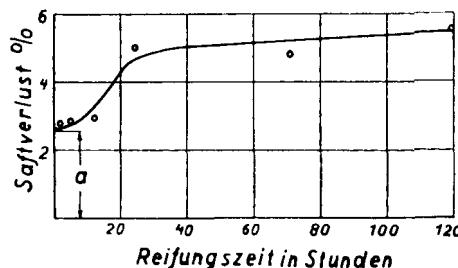


Abb. 4. Abhängigkeit des Saftverlustes von Rindfleisch von der zwischen Schlachtung und dem Einfrieren verflossenen Kühlzeit. (Gefriertemperatur  $-7^{\circ}$ , Kühltemperatur  $\pm 0^{\circ}$ ).  
a = Einfrieren sofort nach der Schlachtung.

Möglichkeit des Ausruhens des Tieres vor der Schlachtung in Frage; genauere Zusammenhänge konnten aber noch nicht ermittelt werden.

### Lagerung.

Da die Lebensmittel im allgemeinen deswegen gefroren werden, um sie für lange Zeit haltbar zu machen, darf sich eine Betrachtung der Gefrierveränderungen nicht im Studium des eigentlichen Gefriervorganges erschöpfen, sondern muß auch die chemisch-physikalischen Veränderungen während der Lagerung in gefrorenem Zustand umfassen.

Unter den strukturellen Veränderungen, welche während der Lagerung in gefrorenem Zustand auftreten, würde besonders bedeutungsvoll sein, wenn sich als Folge der größeren Oberflächenenergie kleiner Kristalle die Struktur dauernd vergrößern würde. Dies würde ja letzten Endes bedeuten, daß es bei längerer Lagerung gar nicht mehr im Vordergrund stände, ob das Gefrieren schnell oder langsam erfolgt wäre.

### Lagerung von gefrorenem Fleisch.

Um Klarheit darüber zu erhalten, welchen Einfluß diese Rekristallisationserscheinungen auf die Gefrierveränderungen haben, wurde in Vorversuchen vergleichsweise der Saftverlust beim Auftauen von Fleischproben bestimmt, deren Temperatur etwa 1 Monat lang Tag für Tag zwischen  $-31^{\circ}$  und  $-5^{\circ}$  geändert wurde. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Abgetropfte Saftmenge in % des Anfangsgewichtes:  
bei  $-31^{\circ}$  bei  $-5^{\circ}$  abwechselnd bei  $-31^{\circ}/-5^{\circ}$

Probe 1	5,55	11,0	5,8
Probe 2	1,5	4,2	2,2

Insoweit man aus diesen 6 Versuchen schon Schlüsse ziehen darf, scheint der Einfluß der Temperaturschwankungen nicht erheblich zu sein.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Proben, welche bei verschiedenen Temperaturen gefroren wurden, bei den gleichen Temperaturen längere Zeit gelagert. (Abb. 6.)

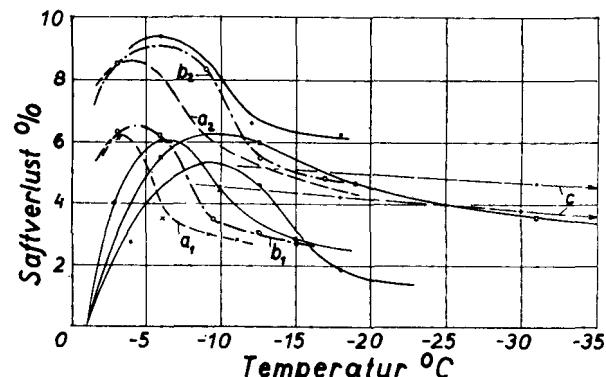


Abb. 5. Einfluß der Gefriertemperatur auf den Saftverlust von Rindfleisch. Index 1: schnell gefroren — Index 2: langsam gefroren — a) Gefrieren unmittelbar nach dem Schlachten — b) Gefrieren nach dem Abhängen — c) bis  $-193^{\circ}$ . (Die nichtbezeichneten Kurven wurden mit von verschiedenen Tieren stammenden Proben erzielt).

Der verschiedene Saftverlust unmittelbar nach dem Auftauen ist auf Grund von Abb. 5 verständlich. Mit zunehmender Lagerdauer wächst der Saftverlust, und zwar ist die zeitliche Zunahme bei höheren Temperaturen viel größer als bei tieferen Temperaturen.

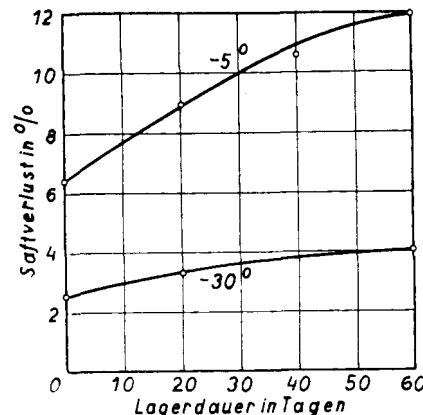


Abb. 6. Abhängigkeit des Saftverlustes von der Lagerdauer von Rindfleisch bei verschiedenen Temperaturen.

### Vorversuche über Lagerung von Milch<sup>10)</sup>.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Überlegung, daß beim langsamen Gefrieren von Milch ein Entmischen in der Weise auftritt, daß zunächst an den Wänden des Gefäßes reines Wasser ausfriert, während sich die Salze und das Casein im mittleren Teil konzentrieren, der zuletzt gefriert; gleichzeitig findet eine Aufrahmung statt. Diese Veränderungen werden umso geringer, je größer die Geschwindigkeit herrscht und je besser die Milch während des Gefriervorganges gemischt wird. Da diese Wünsche besonders vollkommen verwirklicht werden, wenn man die Milch (im Rahmeiserzeuger einer Konditoreimaschine) in einem dünnen Film gefriert, welcher dauernd erneuert wird, mußte angenommen werden, daß hierdurch das Gefriergut besonders wenig verändert würde. Nach längerer Lagerung wurde aber beobachtet, daß die Veränderungen gerade bei den in dieser Weise behandelten

<sup>10)</sup> Mit Dipl.-Ing. E. Emblík.

Proben besonders groß waren, was zu einer planmäßigen Untersuchung der Lagerungsveränderungen führte. Hierbei erfolgte das Gefrieren und Lagern bei der gleichen Temperatur in verschließbaren Glasröhren.

Nach der Lagerung und dem Auftauen von gefrorener Milch treten der Reihe nach folgende Veränderungen auf: süßlicher Geschmack, welcher im Lauf der Zeit zur Ranzigkeit ausartet; Entmischung bzw. Flockenbildung nach dem Auftauen, welche aber vorerst noch durch Schütteln oder wenigstens durch Anwärmen auf etwa  $60^{\circ}$  rückgängig gemacht werden kann; schließlich irreversible Flockenbildung, welche damit endigt, daß die Milch völlig gerinnt. Da die zuerst angeführte Erscheinung bei Magermilch nicht auftritt und anderseits refraktometrisch keine Veränderung des Milchzuckers nachgewiesen werden konnte, handelt es sich wohl um eine Oxydation des Milchfettes. Solange sich die Flocken bei  $60^{\circ}$  wieder lösen, bestehen sie vorwiegend aus Milchfett, während es sich bei den unlöslichen Flocken um denaturiertes Casein handelt. Während der Lagerung veränderte sich der Säuregrad nicht.

Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf den Ablauf dieser Veränderungen ergaben, daß die ersten Anzeichen einer Entmischung bei  $-4^{\circ}$  nach 30 Tagen, bei  $-11,5^{\circ}$  nach 35 Tagen und bei  $-30^{\circ}$  nach 20 Tagen eintraten. Während aber bei  $-11,5^{\circ}$  der Entmischung sehr rasch ein völliges Ausflocken des Caseins folgte, zeigte die bei  $-4^{\circ}$  gefrorene und gelagerte Probe nach 52 Tagen lediglich einen alten Geschmack; der Geschmack der bei  $-30^{\circ}$  gefrorenen und gelagerten Probe war nach dieser Zeit noch völlig frisch. Denaturiertes Casein konnte nach dieser Zeit bei den bei  $-4^{\circ}$  bzw.  $-30^{\circ}$  gefrorenen Proben nicht beobachtet werden. Da die irreversible Flockenbildung die weitere Verwendung der Milch ausschließt, während das Auftreten der anderen beiden angedeuteten Veränderungen in geringem Umfang zulässig erscheint, war deinnach  $-11,5^{\circ}$  die ungünstigste Lagertemperatur.

Da die schlechte Haltbarkeit der in einem dünnen Flüssigkeitsfilm gefrorenen Milch darauf zurückgeführt werden mußte, daß bei diesen Versuchen der Milch viel Sauerstoff zugeführt wird (Schäumen), wurden einige Proben in einer Sauerstoffatmosphäre bei  $-10^{\circ}$  gelagert. Schon nach 6 Tagen zeigte die aufgetauta Milch einen widerlichen Geschmack und war vollkommen ausgeflockt. Bezuglich des Zeitpunktes, bei welchem Entmischen beobachtet wird, zeigte sich zwischen der Lagerung in Luft und in technisch reinem Stickstoff kein Unterschied, dagegen trat in Stickstoff kein Süßwerden der Milch auf. Besonders nachteilig wirkt sich die Zufuhr von Sauerstoff zur Milch aus, wenn sie sich durch Verdunstung gleichzeitig konzentriert. Bei offener Lagerung wurden gefrorene Milchblöcke regelmäßig nach 14 Tagen ungenießbar.

Schnell gefrorene Proben flockten nicht später als langsam gefrorene Proben aus.

Beim langsamen Auftauen von bei  $-10^{\circ}$  gelagerten Proben in Luft von  $+5$  bis  $+6^{\circ}$  begann das Ausflocken nach 35 Tagen; beim schnellen Auftauen in einem Wasserbad von  $+30^{\circ}$  konnte das Ausflocken schon nach 25 Tagen beobachtet werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Erörterung der Ergebnisse.

Der Saftverlust von unmittelbar nach dem Gefrieren aufgetauten Schnittstellen ist nicht wesentlich größer als der von entsprechenden Schnittflächen von ungefrorenem, frischem Rindfleisch. Dies deutet an, daß der Saftverlust durch rein physikalische Veränderungen ausgelöst wird, und man von einer Verringerung des „Wasserbindungsvermögens“ sprechen kann.

Daß abgehängtes Fleisch einen stärkeren Saftverlust als frischgeschlachtetes Fleisch aufweist, wird aus Untersuchungen von Empey<sup>8)</sup> über den Zusammenhang von Saftverlust und  $p_{\text{H}}$ -Wert verständlich. Während der Reifung verringert sich ja bei Rindfleisch der  $p_{\text{H}}$ -Wert von  $7,0-6,8$  bis auf  $5,7-5,8$ .

Daß die Kurven in Abb. 5 entgegen den theoretischen Überlegungen (Gleichung 3) über den Einfluß der Kristallstruktur auf die Gefrierveränderungen ein Maximum aufweisen, läßt sich dadurch erklären, daß schon bei geringer Unterschreitung der Temperatur, bei welcher das Gefrieren beginnt, sehr große Wassermengen ausfrieren, während aber mit weiter sinkender Temperatur der ausgefrorene Wasseranteil nur noch wenig ansteigt, wirkt sich nun die Bildung vieler und kleiner Kristalle in zunehmendem Maße günstig aus. Möglicherweise steht auch das Maximum der Milchsäurebildung, welches bei Rindermuskeln zwischen  $-3$  und  $-4^{\circ}$  vermutet werden kann, mit dem Maximum des Saftverlustes in Zusammenhang.

Die Ergebnisse über den Einfluß der Lagertemperatur auf den Saftverlust werden durch Untersuchungen von Finn<sup>11)</sup> verständlich, welcher das Denaturieren der im Muskelpresssaft enthaltenen Proteine bei der Lagerung in gefrorenem Zustand studierte. Er stellte fest, daß sich bei einer Lagerung bei  $-2,5^{\circ}$  ein ausgesprochenes Maximum des denaturierten Proteinanteiles einstellt. Es konnte nachgewiesen werden, daß dieser Kurvenverlauf teils auf die Konzentrierung der Restlösung, teils auf die Änderung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes mit sinkender Gefriertemperatur zurückzuführen ist. Taut man den Presssaft unmittelbar nach dem Gefrieren auf, so kann kein Denaturieren der Proteine beobachtet werden, weshalb der beim Gefrieren auftretende Saftverlust nicht auf diese Erscheinung zurückgeführt werden kann. Man ist deshalb zu der Annahme berechtigt, daß der Saftverlust von gefrorenem Fleisch in erster Linie durch physikalische Veränderungen des Plasmas beim Gefrieren ausgelöst und durch das Denaturieren der Proteine während der Lagerung weiter vergrößert wird. Während die Größe der erstangeführten Veränderung von der Gefriergeschwindigkeit, der Gefriertemperatur und dem Reifungszustand abhängt, ist die letztere hauptsächlich eine Funktion der Lagertemperatur.

Die experimentellen Grundlagen über die Lagerung von gefrorener Milch sind noch nicht so vollständig, daß hierfür schon die Aufstellung einer Theorie der Gefrierveränderungen gerechtfertigt wäre. Immerhin läßt sich deutlich erkennen, daß das Denaturieren des Caseins bei Temperaturen um  $-10^{\circ}$  rascher als bei höheren und tieferen Temperaturen in Erscheinung tritt, und daß z. B. die Gefriergeschwindigkeit gegenüber oxydativen Veränderungen an Bedeutung zurücktritt.

### Schlußfolgerungen.

Die vorstehenden Untersuchungen hatten vor allem den Zweck, die Natur und Größe der Veränderungen unter den verschiedensten Bedingungen festzustellen, um hierdurch den Rahmen für weitere kolloidchemische, zellphysiologische und biochemische Untersuchungen abzustecken. Immerhin läßt sich jetzt schon eine Reihe wichtiger Schlußfolgerungen für die Technik des Gefrierens ziehen:

#### 1. Fleisch:

a) Es muß so rasch wie möglich nach der Schlachtung gefroren werden. Abgesehen vom Einfluß des  $p_{\text{H}}$ -Wertes auf die Gefrierveränderungen ist diese Forderung auch im Hinblick auf die Beschleunigung oxydativer Veränderungen mit sinkendem  $p_{\text{H}}$ -Wert zu erheben<sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> Finn, D. B., Proc. Roy. Soc., London, Ser. B. 111, 396 [1932].

<sup>12)</sup> Brooks, Rep. Food Invest. Board 1931, S. 37.

b) Das Gefrieren soll so rasch wie möglich erfolgen, die Gefriertemperatur soll nicht höher als  $-17^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  sein. Die frühere Annahme, daß bei Unterschreiten einer bestimmten Temperaturgrenze die Gefrierveränderungen besonders groß werden, erwies sich als irrig; das kritische Intervall liegt bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, und zwar zwischen  $-4^{\circ}$  und  $-9^{\circ}$ .

c) Wenn lange Frischhaltungszeiten erreicht werden sollen, darf die Lagertemperatur nicht höher als  $-17^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  sein. Um möglichst geringe Gefrierveränderungen zu erhalten, muß man sowohl bei tiefen Temperaturen

schnell gefrieren wie auch bei möglichst tiefen Temperaturen lagern. Die Anwendung nur einer dieser Maßnahmen ist nicht ausreichend.

## 2. Milch:

Im Gegensatz zu Fleisch spielen die Gefrierveränderungen gegenüber den Lagerveränderungen nur eine untergeordnete Rolle. Das Temperaturintervall von  $-10$  bis  $-12^{\circ}$  soll möglichst vermieden werden und die Lagerung in Luft- und dampfdichten Behältern nach vorheriger Entfernung des gelösten Sauerstoffes erfolgen. [A. 132.]

# Über einige Fortschritte auf dem Gebiet der Anstrichstoffe und deren Entwicklungsmöglichkeiten. (Auszug.\*)

Von Prof. Dr. JOHANNES SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. 24. August 1935.)

Die Aufgabe eines jeden Anstrichstoffes besteht darin, einen sogenannten Film zu liefern. Als Filmbildner stehen zahlreiche harzartige Produkte einerseits, eine Anzahl fetter trocknender Öle andererseits zur Verfügung. Der Film selbst ist als rein physikalisches Gebilde anzusehen, das am besten als dünne Flüssigkeitsschicht betrachtet wird; dabei ist die Fließfähigkeit dieses Gebildes soweit herabgesetzt, daß man direkt von einer festen bzw. starren Flüssigkeitshaut reden kann. Dieser charakteristische Zustand kann bei dem jeweiligen filmbildenden Produkt bereits fertig vorliegen oder aber erst im Verlaufe der Verfilmung selbst zur Ausbildung gelangen. Als Beispiele für die erstere Art von Filmbildnern, die direkten, sind sämtliche Harze und harzähnlichen Produkte, einschließlich der Cellulosederivate, der Polymerisatharze und der Kautschukderivate anzusehen. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei den fetten trocknenden Ölen, die an sich zunächst mindestens praktisch wahre Flüssigkeiten darstellen, die Verfilmung als Folge einer nach der Ausbreitung in dünner Schicht einsetzenden chemischen Veränderung, die zur Ausbildung kolloidalen Phasen führt. Ist praktische Starrheit eingetreten, so entspricht der Ölfilm in vieler Hinsicht noch einem Harzfilm, unterliegt aber im Laufe der Zeit einer charakteristischen Veränderung. Fette Öle verfilmen sich also auf indirekte Weise und liefern Filme veränderlicher Beschaffenheit.

Die Ansicht, daß der unter Sauerstoffeinfluß erfolgende Verfilmungsprozeß bei allen fetten trocknenden Ölen praktisch gleichartig verläuft, hat sich als ein grundsätzlicher Irrtum erwiesen. Maßgebend ist vielmehr die charakteristische Struktur, d. h. ob ein Öl von konjugiert-ungesättigtem Typ (Eläostearinsäure im Holzöl) oder von isoliert-ungesättigtem Typ (Linolsäure und Linolensäure im Leinöl) vorliegt. Bei den Holzölen erfolgt die Bildung der für das Zustandekommen eines Filmes vorauszusetzenden Molekülaggregate unmittelbar und ohne vorhergehende chemische Veränderung der Grundkomplexe; bei Lein- und Mohnölen bilden dagegen weitgehende chemische Umwandlungen die Voraussetzung.

Die Entstehung der Holzölpolymerate erfolgt bevorzugt in der Grenzschicht des Aufstrichs gegen Luft und führt zu der charakteristischen Verfilmungsanomalie, die man als Eisblumenbildung oder Holzölerscheinung be-

zeichnet hat. Diese läßt sich mildern oder beseitigen, wenn man die Polymerisationsprozesse gleichmäßig in der Gesamtschicht fördert, z. B. durch Zusatz von Peroxyden bzw. durch eine Vorpolymerisation im Wege einer Verkochung zu Standöl usw. Den zweifellosen Vorzügen der hohen Trocknungsenergie des Holzöls und der ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit seiner Filme gegenüber der Quellwirkung von Wasser gesellen sich indes recht erhebliche Nachteile zu. Vor allem nimmt infolge der fortschreitenden Polymerisationsprozesse die Austrocknung ständig zu; dies hat einen Verlust an Dehnungsfähigkeit und Haftfestigkeit zur Folge, so daß es nur eine Frage der Zeit ist, wann ein Holzölaufstrich nicht nur reißt, sondern auch gleichzeitig abblättert.

Die Verfilmung eines Leinöls geht dagegen unter verhältnismäßig großer Stoffbilanz vor sich und nimmt wesentlich längere Zeit in Anspruch. Beim Abbau entstehen Kohlendioxyd, etwas Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Es ist dies gleichzeitig ein Hinweis darauf, daß die vermutliche Umformung der Leinölglyceride in polymerisationsaktive Gebilde mit der Gruppe  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$  nicht in glatter Reaktion verläuft. Dementsprechend ist auch die Wasserfestigkeit der Filme wesentlich geringer als beim Holzölfilm. Die Neigung zur Wasseraufnahme durch die eingelagerten niedermolekularen Abbauprodukte wasserlöslicher Beschaffenheit wird vielmehr so erheblich begünstigt, daß Leinölfilme direkte Wasserspeicher darstellen.

Sowohl Holzöl-, als auch Leinölfilme werden mehr oder minder rasch nach ihrer Bildung so fest, daß sie als unschmelzbar und praktisch unlöslich gelten können. Auch die Härte der betreffenden Filme sowie ihre Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Lösungsmittel und Hitze bleiben nicht nur erhalten, sondern nehmen auch bei weiterem Altern ständig zu. Dagegen ist der Mohnölfilm nicht befähigt, einen durch Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit gekennzeichneten Zustand zu erreichen, und bei zunehmendem Alter tritt sogar ein Wiedererweichen bzw. ein direktes Zerlaufen ein. Denn hier entzieht sich der keineswegs unbeachtliche Anteil von Ölsäureglyceriden zunächst der Verfilmung; weiterhin steht aber als aktiver Bestandteil nur Linolsäure, also eine lediglich zweifach isoliert-ungesättigte Säure zur Verfügung.

Auf Grund dieser Andeutungen lassen sich die Produkte nunmehr in das allgemeine Schema der Filmbildner einfügen (Abb. 1). Der beste Filmzustand wird dabei durch den Innenbezirk des Schemadreiecks dargestellt, wird indes von keinem bekannten harzartigen bzw. direkten Filmbildner erreicht. Im Gegensatz zu den Harzfilmen zeigen aber die Ölfilme keine Konstanz der Eigenschaften, sondern eine mit dem Alter fortschreitende Veränderung, die nun gerade Eigenschaften erreichen läßt, wie sie dem Innen-

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beilage zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 19“ und hat einen Umfang von 13 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 25 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 31. Januar 1936 Sonderpreis von RM. 2— statt RM. 2,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.