

Aufgaben der Chemie im neuen Deutschland.*)

XIII. Autoxydation und Ketonabbau der Fette
als Teilfragen der Fettwirtschaft¹⁾.

Von Prof. Dr. K. TÄUFEL.

(Eingeg. 25. November 1935.

Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Im Kampfe um die Nahrungsfreiheit des deutschen Volkes nimmt die Versorgung mit Fett eine besondere Stellung ein. Auf diesem Gebiete klappt noch eine recht empfindliche Lücke²⁾. Nur rund 40% des Bedarfes entstammten in den Jahren um 1930 der einheimischen Erzeugung. Dieser Betrag konnte seit 1933 dank der Förderung der Landwirtschaft sowie dank der planvollen Marktordnung beachtlich erhöht werden; zuverlässigen Schätzungen zufolge dürfte sich heute der Anteil der Fettversorgung durch Einfuhr auf wesentlich weniger als die Hälfte des Bedarfes (etwa 40%) erniedrigt haben. Aber auch dieser Fehlbetrag in der Eigenerzeugung bedingt noch eine drückende Auslandsabhängigkeit, zu deren Lösung alle Möglichkeiten herangezogen werden müssen. Unter diesen stehen die Fragen einer unmittelbaren Ertragssteigerung durch landwirtschaftliche Maßnahmen zunächst im Vordergrund.

Was die Fettgewinnung auf dem Umweg über das landwirtschaftliche Nutztier anlangt, so muß man sich immer vor Augen halten, daß 80—90% des aufgewendeten Eiweißfutters verlorengehen. Die Ertragssteigerung läuft also im wesentlichen auf die Futterbeschaffung hinaus. Wo, wie z. B. für die Schweinemast, einheimische Futtermittel in Form von Kartoffeln ausreichend zur Verfügung sind, stehen einer Erhöhung des Fetthanfalles innerhalb der gegebenen Grenzen grundsätzliche Schwierigkeiten nicht entgegen. Wenn aber, wie bei der Milchkuh, das Eiweißfutter unbedingt gebraucht wird, müssen erst diese Voraussetzungen aus eigener Kraft erfüllt werden. Es ergeben sich also ganz bestimmte Problemstellungen, an deren Lösung die Chemie sicherlich nachdrücklich beteiligt werden muß. Dabei soll nicht außer acht gelassen werden, daß sich durch planvolle Steigerung der Leistung des Einzeltieres sowie durch vermehrte Fettschweinezucht ein beachtlicher Mehrertrag wird herauswirtschaften lassen.

Anders liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der Fetterzeugung durch Anbau von Ölfrüchten. Hier sind es in erster Linie Lein, Hanf, die neben der Lieferung von Faserrohstoff gleichzeitig als ergiebige Fettquelle anzusprechen sind. Ihnen treten Raps und Rüben an die Seite. Durch züchterische Auswahl dürfte bei diesen Feldfrüchten für die nächste Zukunft mancher Fortschritt zu erzielen sein. Ähnliches gilt für die Sojabohne, die, nach Auswahl und Zucht einer für deutsche Verhältnisse geeigneten Spielart, als Eiweiß- und Fettspender von großer wirtschaftlicher Bedeutung sein wird³⁾; auch von der Ölbohne ist manches zu erwarten, ebenso wie von gewissen, noch näher zu prüfenden Malvenarten.

Überschlägt man diese Möglichkeiten der Ertragssteigerung der einheimischen Fetterzeugung, und nimmt

man die durch planvolle Marktregelung zu erwartenden Verbesserungen hinzu, dann kann man zuversichtlich eine schrittweise Verringerung des Defizits erwarten. Es bleibt aber trotzdem zunächst eine Lücke bestehen, die zu schließen in erster Linie die Chemie mit aufgerufen ist.

Der Einsatz der Chemie auf dem Gebiete der Fettwirtschaft wird sich nach vier Richtungen zu erstrecken haben:

1. Synthese von Fetten;
2. Veredelung von Fetten;
3. Auffindung von Ersatz für Fette;
4. Maßnahmen zur Herabsetzung der Fettverluste durch Verderben.

1. Synthese von Fetten. Das Verfahren ist gelöst; die Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin⁴⁾ ist auf katalytischem Wege mit guter Ausbeute möglich. Man bezeichnet die Erzeugnisse als „Esteröle“⁵⁾. Die Synthese wird praktisch bereits in größerem Ausmaß zur Wiedereinbeziehung der z. B. bei der Entsäuerung der Fette anfallenden Fettsäuren verwendet. Als Zukunftsaufgabe ist hier noch zu lösen, durch Anwendung geeigneter Katalysatoren oder eines anderen Kniffes der Esterbildung hinsichtlich der Art der erzeugten Glyceride die gewünschte Richtung (vor allem Bildung von mehrsaurigen Glyceriden) zu geben.

Fragen wir uns nach der Beschaffung der Ausgangsstoffe für die Synthese! Das Glycerin ist ohne Belastung der Fettbilanz zugänglich. Es kann bekanntlich durch entsprechend geleitete Gärung aus Kohlenhydrat dargestellt werden; allerdings ist die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens noch nicht befriedigend. Wesentlich schwieriger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Fettsäurebeschaffung. Hier ist in erster Linie an den laboratoriumsmäßig schon gelösten oxydativen Abbau von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen u. a. zu denken, die z. B. durch Kohlenhydrierung usw. zu beschaffen wären. Allerdings entstehen dabei zu wesentlichen Anteilen Oxyssäuren. Es ist eine Aufgabe der Chemie, die Paraffinoxidation möglichst weit nach der Seite der normalen Fettsäuren zu lenken.

Das ganze Gebiet der Fettsäurebeschaffung ist noch im wesentlichen Neuland. Verschiedene theoretische Möglichkeiten tun sich auf, die der experimentellen Bearbeitung und der gedanklichen Durchdringung, vor allem von der Seite des Wirtschaftlichen her, harren.

2. Veredelung von Fetten. Hier sind zunächst mittelbar wirkende Maßnahmen, in erster Linie Verlagerungen von seiten der „technologischen“ zugunsten der Nahrungsfette anzustreben. Trotzdem ist dadurch auch eine unmittelbare Verbesserung der Ernährungsbilanz zu erzielen, nämlich da, wo technologische Fette durch Stoffe anderer Herkunft eingespart oder ersetzt werden können. Im einzelnen ist vor allem mit folgenden Möglichkeiten der Fettveredelung zu rechnen:

⁴⁾ Vielleicht ist es angezeigt, frühere Versuche mit anderen Alkoholen, z. B. Isopropylalkohol, wieder aufzugreifen.

⁵⁾ H. Franzen, Fettchem. Umschau **40**, 144 [1933]; im Jahre 1933 wurden in Deutschland rund 18000 t Fettsäuren zu „Esterölen“ verarbeitet und auf diese Weise der menschlichen Ernährung dienstbar gemacht.

*) Der vorhergehende Aufsatz dieser Reihe ist erschienen diese Ztschr. **48**, 629 [1935].

¹⁾ Von der ausführlichen Aufzählung des Schrifttums ist hier, wo es sich um einen Vortrag handelt (gehalten am 11. November 1935 vor der Karlsruher Chemischen Gesellschaft und dem Bezirksverein Oberrhein des V. d. Ch.) Abstand genommen.

²⁾ Vgl. hierzu: Bauer, „Die deutsche Ernährungsbilanz“, diese Ztschr. **47**, 323 [1934].

³⁾ Vgl. Sessous, „Stand der Sojabohnenzüchtung und ihre Bedeutung für die Wirtschaft“, diese Ztschr. **47**, 789 [1934].

- a) Fetthärtung, wodurch unter Desodorisierung pflanzliche oder tierische Öle für die Verwendung als Speisefett, z. B. für Margarine, Kunstschmalz, geeignet werden;
- b) Fettraffination und Fettbleiche, wodurch der Anwendungsbereich der Fette für menschliche Ernährung wesentlich erweitert werden kann.

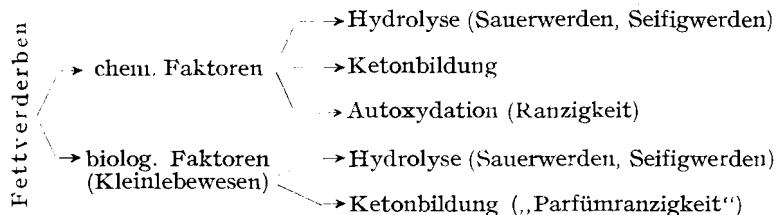
3. Auffindung von Fettersatz. In erster Linie gehen hier die Bestrebungen in der Richtung, die für die Lackherstellung, Seifenherstellung, Herstellung von sonstigen Textilhilfsmitteln usw. benötigten Fettmengen, die etwa 20% des Bedarfes an Nahrungsfett ausmachen, einzuschränken oder zu ersetzen. Die durch Hochdruckhydrierung zugänglichen höheren Fettalkohole sowie gewisse sulfonierte organische Verbindungen⁶⁾ eröffnen sehr gute Aussichten. Analoges gilt für die Celluloselacke.

4. Maßnahmen zur Herabsetzung der Fettverluste durch Verderben. Neben den Fortschritten, die sich durch planvolle Marktregelung erzielen lassen: beste Verbrauchslenkung und Verwertung des Fettes, steht hier insbesondere die Aufgabe des Ausschlusses eines Verderbens im Vordergrund.

Welche Mengen an Fett durch Verderben alljährlich aus der Ernährungsbilanz verschwinden, ist zahlenmäßig schwer abzuschätzen. Daß es aber recht beachtliche Mengen sind, darüber besteht kein Zweifel.

Der Begriff „Verderben der Fette“ entstammt der sinnesphysiologischen Wahrnehmung. Er entbehrt einer genau festgelegten Umschreibung und ist subjektiv stark beeinflusst. Dies prägt sich durch oft recht widerspruchsvolle Behauptungen in der Fettiliteratur aus. Dieser wenig befriedigende Zustand reicht bis in die Gegenwart herein. Erst in den letzten 15 Jahren ist dank des tieferen Einblickes in das verwickelte Geschehen an die Stelle der sinnesphysiologischen Unterscheidung des Zustandes eines Fettes mehr und mehr die chemische Kennzeichnung getreten. Danach kann man zwei Hauptarten des Verderbens unterscheiden, das rein chemische und zum andern das biochemisch bedingte Verderben. Die nachstehende schematische Darstellung mag einen Überblick vermitteln, wobei nur jene Arten des Umsatzes berücksichtigt sind, über die chemische Vorstellungen vorhanden sind.

Tabelle 1. Einteilung des Verderbens der Fette nach chemischen Merkmalen.



I. Das chemische Fettverderben.

Gemäß Tabelle 1 sind insbesondere 3 Arten des rein chemisch bedingten Verderbens zu unterscheiden. Die Hydrolyse führt zu einer Freisetzung von Fettsäuren: der Säuregrad, bei frischen Fetten sehr niedrig liegend, steigt an. Da es sich meist um wenig flüchtige Fettsäuren handelt, wird der Geruch dadurch kaum beeinträchtigt, und auch eine geschmackliche Benachteiligung tritt erst von verhältnismäßig höheren Säuregraden an in Erscheinung⁷⁾. Anders sind die Umstände, wenn Fette mit flüchtigen Fettsäuren vorliegen. Dann äußert sich die Hydrolyse sehr rasch,

⁶⁾ H. Stadlinger, Fettchem. Umschau **39**, 217 [1932].

⁷⁾ C. H. Lea, J. Soc. chem. Ind. **50**, 215 T [1931]; C. R. Barnicoat, ebenda **50**, 361 T [1931].

z. B. bei Butter (Buttersäure!) sowie bei Kokosfett (kokosfethaltige Margarine); bei letzterem entstehen freie Capron-, Capryl- und Caprinsäure, die geruchlich sowie geschmacklich eine charakteristische Veränderung („Seifigkeit“) verursachen.

Es muß erwähnt werden, daß bei wirklich verdorbenen Fetten die überwiegende Menge der beobachteten freien Säure nicht nur durch Hydrolyse, sondern vor allem auch durch Molekelabbau entstanden ist⁸⁾.

Was den Fettumsatz unter Ketonbildung anlangt, so vollzieht sich dieser gemäß verschiedenen neuerlichen Beobachtungen unter Lichteinfluß sowie unter Wärmewirkung⁹⁾; über seine Bedeutung für die Praxis liegen eingehendere Erfahrungen noch nicht vor.

Von grundsätzlicher Bedeutung ist schließlich die dritte Art des chemischen Umsatzes, die auf Autoxydation zurückzuführende Reaktionsfolge, die zu jenem Endzustand führt, der vor allem die Bezeichnung „Ranzigsein“ auf sich vereint.

Autoxydatives Fettverderben.

Der Abbau der ungesättigten Nahrungsfette stellt in erster Linie eine Autoxydation dar, an die sich mannigfache Umsetzungen anschließen. Die Vielfältigkeit der Möglichkeiten prägt sich klar in dem bunten Nebeneinander der bisher in autoxydierten Fetten bzw. einheitlichen Fettsäuren¹⁰⁾ nachgewiesenen Zersetzungsprodukte aus, worüber Tabelle 2 unterrichtet.

Tabelle 2.
Abbauprodukte bei der Autoxydation ungesättigter Fette.

Leicht flüchtige Produkte	Indifferente Produkte	Aldehyde	Ketone	Säuren	Peroxyde
Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd	Wasser	Formaldehyd, Caprylaldehyd, Heptylaldehyd, Nonylaldehyd, Epihydrinaldehyd, Azelaldehyd	wahrscheinlich	Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure, Nonylsäure, Caprinsäure, Azelainsäure, Dioxystearinsäure, Oxystearinsäure, Ketostearinsäure, Korksäure, Sebacinsäure	vorhanden, noch nicht abgetrennt und aufgeklärt

Charakteristisch für das autoxydative Verderben ist das Auftreten von Aldehyden; man spricht daher wohl auch von einem „Aldehydigwerden“ (H. Schmalzfuß¹¹⁾). Diese Stoffe, unter ihnen vor allem der Heptyl- sowie der Nonylaldehyd, sind es, die dem Produkt die sinnesphysiologisch wahrnehmbaren Veränderungen erteilen. Ein die Autoxy-

⁸⁾ Vgl. K. Täufel u. P. Sadler, Z. Unters. Lebensmittel **67**, 268 [1934].

⁹⁾ H. Schmalzfuß, H. Werner u. A. Gehrke, Marg.-Ind. **25**, 215, 242, 265 [1932]; **26**, 3, 87, 101 [1933]; **27**, 93, 167 [1934]; K. Täufel, H. Thaler u. M. Martinez, ebenda **26**, 37 [1933].

¹⁰⁾ Vgl. K. Täufel u. J. Müller, Biochem. Z. **219**, 341 [1930].

¹¹⁾ Nach H. Schmalzfuß u. Mitarb. ist bei der Belichtung gesättigter Verbindungen der Fettreihe ebenfalls ein Aldehydigwerden feststellbar.

dation kennzeichnender Abbaustoff ist der Epihydrinaldehyd, der erstmals im verdorbenen Fett von *W. C. Powick*¹²⁾ aufgefunden und sich als der Träger der bekannten *Kreisschen* Verderbenheitsreaktion erwiesen hat.

Es gibt eine ganze Reihe von analytischen Reaktionen, die für den Nachweis des Autoxydationsverderbens ausgearbeitet worden sind. Sie sprechen auf dieses oder jenes der gebildeten Reaktionsprodukte bzw. ganze Gruppen an, ohne indes die sinnesphysiologisch wirksamen Vertreter spezifisch zu erfassen. Der Nachweis erfolgt also mittelbar. Dies bedeutet aber, daß der Zusammenhang zwischen Grad des Verderbens und Ausfall der analytischen Probe kein einfacher und feststehender ist, daß der Zustand eines verdorbenen Fettes wirklich erschöpfend in objektiver Weise nicht gemessen werden kann. Als Reaktionen vor allem für die beginnende Autoxydation und damit die Einleitung des Verderbens, gewissermaßen zur Messung der Neigung eines Fettes zum Verderben, können gelten einmal die titrimetrische Ermittlung des gebildeten Peroxydsauerstoffes, z. B. in der Ausführungsweise nach *C. H. Lea*¹³⁾, zum andern die Messung der Mengen Aldehyd¹⁴⁾, sowie schließlich die *Kreis*-Reaktion, die von *K. Täufel*¹⁵⁾ und Mitarbeitern ausgestaltet und wesentlich verfeinert worden ist. Gerade eine sehr große Empfindlichkeit muß aber jeder Verderbenheitsreaktion zu eigen sein, soll sie nicht zu dem überflüssigen Unternehmen einer bloßen Bestätigung des Sinnesbefundes herabsinken.

Jeder Versuch einer willkürlichen Einflußnahme auf den Verlauf des Verderbens, auch im Hinblick auf seine Verzögerung oder Hintanhaltung, setzt klaren Einblick in den Reaktionsmechanismus voraus. In dieser Beziehung liegen die Verhältnisse bei dem autoxydativen Ranzigwerden sehr ungünstig. Es handelt sich ja dabei um ein außerordentlich verwickeltes Geschehen. Als Primärvorgang vollzieht sich die Autoxydation, in deren Gefolge in Abhängigkeit von der Art des Fettes sowie den obwaltenden Versuchsbedingungen ein vielgestaltiger Abbau einsetzt. Beide Reaktionsfolgen überlagern sich.

Die zweite Phase der Umsetzungen, die Molekelaufspaltung, ist bislang kaum aufgeklärt. Es sind auf Grund von Analogieschlüssen sowie auf Grund der festgestellten Abbaustoffe mannigfache Schemata entwickelt worden, die zumeist spekulativer Art sind und deshalb hier nicht näher betrachtet werden sollen.

Etwas besser steht es um die primäre Phase der Autoxydation selbst. Hierbei erfolgt zunächst eine Addition des Luftsauerstoffes an die olefinischen Lückenbindungen der ungesättigten Fettsäuren; über vermutlich labile Zwischenverbindungen hinweg entstehen dann schließlich Peroxyde, die präparativ bei Fetten bisher allerdings noch nicht dargestellt worden sind. Gemäß den Vorstellungen von *C. Engler* und *J. Weißberg* formuliert man den Umsatz¹⁶⁾ zweckmäßig in der üblichen Weise:



¹²⁾ J. agric. Res. **26**, 323 [1923]; vgl. auch *J. Pritzker* u. *R. Jungkunz*, Z. Unters. Lebensmittel **52**, 195 [1926]; **54**, 242 [1927]; **57**, 419 [1929].

¹³⁾ Proc. Roy. Soc., London, Ser. B., **108**, 175 [1931].

¹⁴⁾ *C. H. Lea*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 241 [1934].

¹⁵⁾ *K. Täufel* u. *A. Seuss*, Fettchem. Umschau **41**, 107, 131 [1934]; *K. Täufel*, *P. Sadler* u. *F. K. Russow*, diese Ztschr. **44**, 873 [1931]; Z. Unters. Lebensmittel **67**, 268 [1934].

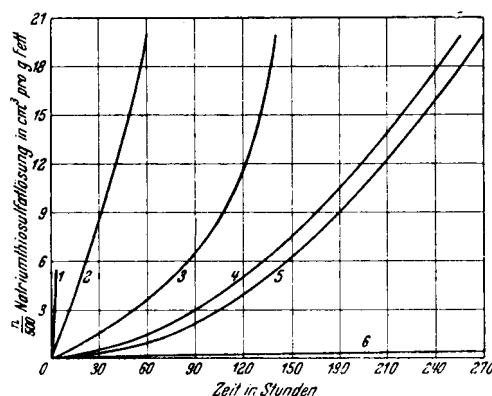
¹⁶⁾ Die Vorstellungen, wie sie neuerdings (*A. Rieche*, diese Ztschr. **48**, 477 [1935]) für die Autoxydation der Äther erörtert werden, nämlich Angriff des Sauerstoffs an einer dem Sauerstoff benachbarten Methylgruppe, können auf ungesättigte Fette nicht übertragen werden; der Rückgang der Jodzahl fände dann keine Erklärung.

Man befindet sich damit im Einklang mit der Erfahrung: Anwesenheit von Peroxydsauerstoff, Sauerstoffaufnahme der Fette¹⁷⁾, Rückgang der Jodzahl mit der Sauerstoffaufnahme. Reaktionskinetische Versuche beschränken sich bisher auf diese erste Stufe, die Autoxydation, die sinnesphysiologisch nicht wahrnehmbar ist. *P. Rona*, *R. Asmus* und *H. Steineck*¹⁸⁾ ordnen der Umsetzung einen pseudo-monomolekularen Charakter zu. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen über den Verlauf der Autoxydation sind die folgenden:

1. Die Sauerstoffaufnahme eines Nahrungsfettes geht bei Ausschluß von Licht in allen Fällen sehr langsam vor sich. Ein Beispiel dafür bringt die nachstehende, einer Arbeit von *C. H. Lea*¹⁹⁾ über Rindernierenfett entnommene Abbildung 1.

Abbildung 1.

Autoxydation von Rindernierenfett, gemessen durch die Menge an aktivem Sauerstoff.



Kurve 1: Unmittelbares Sonnenlicht (Monat März); Temp. 20—23°.

Kurve 2: Zerstreutes Tageslicht (Monat März); mittlere Temp. 15°.

Kurve 3: Elektrische Lampe, 100 Watt; Entfernung etwa 60 cm; Temp. 22—25°.

Kurve 4: Elektrische Lampe, 100 Watt; Entfernung etwa 120 cm; Temp. 20—23°.

Kurve 5: Elektrische Lampe, 100 Watt; Entfernung etwa 180 cm; Temp. 20—23°.

Kurve 6: Fett, im Dunkeln aufbewahrt; Temp. 20°.

2. Durch Wärme wird die Reaktion beschleunigt. Wegen der Umsetzungsfähigkeit der gebildeten Peroxyde treten Sekundärvorgänge ein, die die Autoxydation überlagern und deren Verfolgung durch die entstandenen Abbaustoffe stören.

3. Bei entsprechender Lenkung der Autoxydation verläuft die Sauerstoffaufnahme als S-Kurve. Es ist insbesondere eine gewisse Zeitspanne anfangs zu beobachten, während der die Reaktion nur langsam Fortschritte macht: „Induktionsperiode“. Späterhin steigert sich die Geschwindigkeit (vgl. Abb. 1, Kurven 5, 4, 3). Die Dauer der „Induktionsperiode“ ist für die Vorratshaltung eines Fettes von großer Bedeutung und steht in Abhängigkeit von der Art der vorhandenen Glyceride (hinsichtlich Sättigungsgrad) sowie von der Anwesenheit von katalytisch wirkenden Substanzen.

4. Ein Fett, das längere Zeit im Dunkeln mit Luft (Sauerstoff) in Berührung war (angebrochene Flasche), nimmt beim Verbringen an das Licht rascher Sauerstoff auf als das gleiche, z. B. unter Stickstoff aufbewahrte Erzeugnis. Die Sauerstoff-Anlagerungsgeschwindigkeit bei der

¹⁷⁾ Die ersten Beobachtungen über die Sauerstoffaufnahme beim Verderben reichen bis zum Ende des letzten Jahrhunderts zurück (*G. Heffler*, *W. P. Jorissen*); eine systematische Heranziehung dieser Tatsache verdankt man aber erst *A. Tschirch* u. *A. Barben*, Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 281 [1924].

¹⁸⁾ Biochem. Z. **250**, 149 [1932].

¹⁹⁾ J. Soc. chem. Ind. **52**, 146 T [1933].

Autoxydation der Fette wird somit durch sog. Autokatalysatoren beschleunigt.

5. Die Autoxydationsgeschwindigkeit ist sehr stark abhängig vom Licht (vgl. Abb. 1); direktes Sommer-Sonnenlicht steigert die Anlagerung gegenüber dem Dunkelversuch auf das 10000fache und mehr. Abgesehen vom Einfluß der Lichtstärke prägt sich insbesondere auch derjenige von der Wellenlänge aus. Sehr wirksam ist das Ultraviolett; aus dem sichtbaren Bereich beschleunigt sehr stark der Bereich 6000–6500 Å (gelb-orange), während der grüne Teil des Spektrums (4900–5500 Å) auffällig wenig wirksam ist²⁰⁾. Nach M. Horio ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffanlagerung bei Linolsäure etwa der Quadratwurzel der Lichtstärke proportional.

6. Die Geschwindigkeit der Autoxydation ist der katalytischen Beeinflussung durch gewisse Stoffe sehr stark zugänglich. Man kennt, ohne daß bisher wirklich zutreffende, allgemeiner gültige theoretische Vorstellungen entwickelt werden können, eine sehr große Reihe von positiv (Prooxygene) sowie von negativ (Antioxygene, Antioxydantien, Inhibitoren, Paralysatoren) wirkenden Stoffen, die unter sich sogar sehr verschiedenen Stoffklassen angehören und in ihrem Effekt sehr unterschiedlich sind.

Wenn man sich auf Grund des bisher möglichen Einblickes zu allgemeineren Vorstellungen über den Reaktionsverlauf bekennen soll, dann ist das Folgende zu sagen:

Wie bei anderen Autoxydationen kommt auch derjenigen bei den Fetten voraussichtlich der Charakter der Kettenreaktion zu. Betrachtet man die Lichtreaktion, so werden die Fettsäuremolekel F durch die eingestrahlte Lichtenergie $h\nu$ aktiviert und dadurch (F') der Oxydation zugänglich gemacht. Es wird ein angeregtes Peroxyd (F'O₂) gebildet, das unter Weitergabe seiner Aktivierungsenergie an eine gewöhnliche Fettmolekel zum normalen Peroxyd wird. Diese Kette läuft theoretisch unbegrenzt weiter, indem die nach Reaktion 3 entstandene angeregte Molekel nach Reaktion 2 weiter umgesetzt wird. Bei dieser Formulierung sind die Folgereaktionen, also z. B. der Abbau, nicht berücksichtigt.

1. $F + h\nu \rightarrow F'$
2. $F' + O_2 \rightarrow F'O_2$
3. $F'O_2 + F \rightarrow FO_2 + F'$

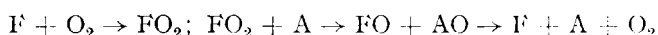
Dieser Reaktionsmechanismus läßt folgendes erwarten:

a) Durch Absorption von Lichtquanten wird eine Kettenreaktion ausgelöst. Sie muß auch bei nachträglichem Lichtabschluß weiterlaufen, d. h. die Sauerstoffaufnahme muß sich fortsetzen. Diese aus theoretischen Gründen zu fordernde „Nachwirkung“ ist in großem Ausmaß vorhanden²¹⁾; vgl. hierzu Abb. 2 (nach C. H. Lea).

b) Bei fortdauernder Belichtung muß sich die Geschwindigkeit der Reaktion, da immer neue Ketten in Gang gesetzt werden, allmählich steigern; der autokatalytische Kurvenverlauf (vgl. Abb. 1 und 2) findet dadurch eine Erklärung.

c) Die Rolle der „Antioxydantien“ besteht nach dieser Vorstellung darin, daß sie die vom Licht zugetragene Aktivierungsenergie auf sich lenken, irgendwie verbrauchen und dadurch eine Reaktionskette zum Abbruch bringen.

Die von Ch. Moureu und Ch. Dufraisse²²⁾ gegebene Theorie, wonach das Antioxydans (A) sich intermediär mit dem Fettperoxyd (FO₂) umsetzt:



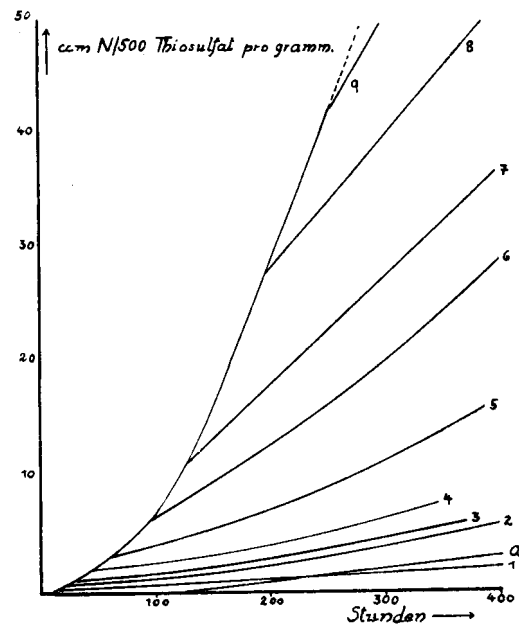
²⁰⁾ Coc u. Le Clerc, Cereal Chem. **9**, 519 [1932]; S. R. Holm u. R. E. Greenbank, Ind. Engng. Chem. **25**, 167 [1933]; K. Täufel u. A. Seuss, Fettchem. Umschau **41**, 107, 131 [1934]; C. H. Lea, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 146 T [1933]; M. Horio, Mem. Coll. Engin. Kyoto Univ. **8**, 8 [1934].

²¹⁾ C. H. Lea, J. Soc. chem. Ind. **52**, 146 T [1933]; M. Horio, Mem. Coll. Engin. Kyoto Imp. Univ. **8**, 8 [1934].

²²⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **186**, 196 [1928].

Abbildung 2.

Nachwirkungserscheinungen nach der Belichtung bei der Autoxydation von Rindernierenfett, gemessen durch die Menge an aktivem Sauerstoff.



Kurve a: Fett, auf Glasplatte ausgestrichen, im Dunkeln aufbewahrt.

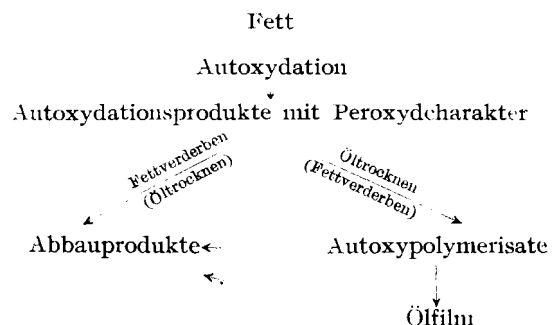
Kurven 1–9: Fett, auf Glasplatte ausgestrichen, eine bestimmte Zeit belichtet (Zeit der Belichtung durch Knick in jeder Kurve ersichtlich) und dann im Dunkeln weiter aufbewahrt. Man sieht, daß die Bildung von aktivem Sauerstoff nach dem Aufhören der Belichtung zwar etwas verlangsamt, aber dennoch unverhältnismäßig rasch weitergeht.

und schließlich der aktive Sauerstoff als molekularer Sauerstoff entlassen wird, steht mit den Erfahrungen wenig gut in Einklang. Es ist danach die bisher experimentell noch nicht erwiesene Sauerstoffabspaltung erforderlich. Zum andern steht die Autoxydation der Fette in so naher Parallele zu anderen Autoxydationen (schwefelige Säure usw.), daß Analogieschlüsse gezogen werden dürften. Diese aber sprechen für die Kettenreaktion.

d) Die Erklärung für die positive Wirkung der „Prooxygene“ hätte vielleicht daran anzuknüpfen, daß es sich hierbei um Stoffe handelt, die selbst einer Lichtaktivierung unterliegen und ihre Anregungsenergie auf Fettmolekel übertragen.

Tabelle 3.

Öltrocknen und Fettverderben



Das Gebiet der Autoxydation der Fette darf nicht verlassen werden, ohne darauf hinzuweisen, daß gemäß der vorstehenden Tabelle 3 der gleiche Vorgang die Ausgangsreaktion für das sog. Trocknen der Öle (Lack, Firnis, Linoleum) ist (vgl. Tabelle 3). Weiterhin ist hier hervorzuheben, daß der Fettstoffwechsel, über dessen Geschehen im Or-

ganismus bisher nur zwei Hauptwege bekannt sind, bei den ungesättigten Fettsäuren vielleicht durch Oxydation bzw. Autoxydation der olefinischen Lückenbindungen einsetzt und dann weiterläuft. Es wäre dann eine Parallele zwischen dem autoxydativen Fettverderben und dem biologischen Fettabbau in Betracht zu ziehen²³⁾.

Folgerungen.

Aus den vorangehenden Ausführungen ergibt sich für die Praxis eine Reihe von Folgerungen für die Haltbarmachung der Fette. Hierbei ist nicht nur an die eigentlichen Nahrungsfette (Butter, Schmalz, Margarine, Speiseöle usw.) zu denken, sondern insbesondere auch an die dem Verderben durch Fettzersetzung ausgesetzten fetthaltigen Lebensmittel, wie Trockenmilch, Fleisch, Majonaisse, fetthaltige Gebäcksorten, Nüsse, Kaffee, Kaffee-Ersatz, Mehl, Lebertranemulsionen usw., ferner Seife, Salben usw. Die Autoxydation und damit das Verderben kann durch folgende Maßnahmen verzögert oder weitgehend hintangehalten werden:

a) Durch Luft-(Sauerstoff-)Ausschluß. Diese Maßnahme ist, wo leicht möglich, in der Praxis schon verwirklicht, z. B. bei Fischen in Öl und Dosen, Olivenöl in Dosen usw. Neuerdings geht man bei der Gefrierfleischaufbewahrung daran, durch Herabsetzung der Sauerstoffkonzentration in der Luft durch Zugabe von Stickstoff oder Kohlendioxyd in den abgeschlossenen Kälträumen das Fettverderben hintanzuhalten. Der Erfolg ist noch etwas umstritten²⁴⁾. Es ist Aufgabe für die Zukunft, in dieser Richtung weiterzuarbeiten.

b) Durch Lichtausschluß. Diese Maßnahme, aus der Erfahrung längst bekannt, ist von bestem Erfolg und sollte überall verwirklicht werden. Wo es nicht ohne weiteres möglich ist, sollte wenigstens für entsprechendes lichtundurchlässiges oder die wirksamen Strahlen herausfiltrierendes Verpackungsmaterial (Flaschen, Papier, Folien usw.) gesorgt werden. In vielen Fällen wird in der Praxis schon darnach gearbeitet²⁵⁾.

c) Durch Zusatz von Antioxygenen. Eine große Zahl von antioxygen wirkenden Stoffen, zum guten Teil unter Patentschutz stehend, ist bekannt. Vereinzelt werden sie auch praktisch verwendet. Es erscheint notwendig, die Bemühungen zur Auffindung weiterer, noch besser sich eignender Inhibitoren fortzusetzen. Dabei ist ein Hauptaugenmerk wohl auf die Natur selbst zu richten, die allem Anschein nach über solche Hilfsmittel verfügt und damit die selbst synthetisierten Fette vor einem vorzeitigen Zerfall schützt.

II. Das biologische Fettverderben.

Dieses Gebiet erhält eine enge Umgrenzung. Nur solche Fette können biologisch verändert werden, die den Kleinlebewesen Entwicklungsmöglichkeiten bieten. Dies ist nur bei wasserhaltigen Fetten (Butter, Margarine) sowie bei vielen fetthaltigen Lebensmitteln der Fall. Es sind, abgesehen von jenen Veränderungen, die man chemisch noch nicht zu deuten weiß (vgl. Tabelle 1), insbesondere 2 Reaktionsfolgen, die von Bedeutung sind. Die biologisch bedingte Hydrolyse führt zum Sauerwerden bzw.

Seifigwerden, über deren Auswirkungen eingangs des Kapitels I schon das Wichtigste angeführt wurde. Von fast größerer Wichtigkeit für die Praxis ist die in Tabelle 1 genannte zweite Möglichkeit der biologischen Ketonbildung. Hierbei entstehen höhere Methylketone, die infolge ihres aromatischen, allerdings wenig angenehmen Geruches zur Bezeichnung „Parfümranzigkeit“ geführt haben.

Es hat mannigfacher Forschungen bedurft, bis man den ursächlichen Zusammenhang der Ketonbildung mit biologischen Vorgängen erkannt hat. (W. N. Stockoe, M. Stärkle, H. S. Derr, O. Acklin und H. Schneider, K. Richter und H. Damm, K. Tüfel und H. Thaler u. a.). Insbesondere M. Stärkle²⁶⁾ hat die Kenntnisse durch die Ermittlung der Verknüpfung des entstandenen Methylketons mit der zugrunde liegenden, um 1 Kohlenstoffatom reicheren Fettsäure grundsätzlich gefördert:

Capronsäure \longrightarrow Methylpropylketon
Heptylsäure \longrightarrow Methylbutylketon
Caprylsäure \longrightarrow Methylamylketon
Caprinsäure \longrightarrow Methylheptylketon usw.

Dieser Umsatz durch Mikroorganismen wurde bislang nur bei den gesättigten Fettsäuren bis C_{14} herauf beobachtet, wobei die Neigung zur Ketonbildung bei der Myristinsäure schon sehr schwach ausgeprägt ist. Im Gegensatz zur herrschenden Ansicht konnte neuerdings in eigenen Untersuchungen²⁷⁾ festgestellt werden, daß auch die Undecylensäure [Undecen-(10)-säure-(1)] durch Schimmelpilze zu Keton abgebaut wird.

Tabelle 4.

Geschmackliche Veränderungen des Cocosfettes durch Einwirkung von Schimmelpilzen²⁹⁾.

Bezeichnung der Geschmacksveränderung	Ursache für die Geschmacksveränderung	Bemerkungen
Seifiger Geschmack	Kahmhefe (nichtgärend), Torula (rote), Monilia	Hydrolyse der Glyceride.
Parfümranzigkeit	Aspergillus niger, Penicillium glaucum, palitans, camemberti, bifforme, Cladosporium, Penicillium brevicaulis, Cephalothecium, Saksia, Dematium, Citromyces.	Methylketonbildung
Geschmacksveränderungen schwer zu beschreibender Art	Bierhefe, Apiculatushefe, Anomalushefe, Weinhefe, Saccharomyces Ludwigii, Preßhefe, Milchsäurehefe, Mucor mucedo, Bact. megatherium, Bact. prodigiosum, Bact. mesenter., Bact. vulgare, Bact. mycoid., Bact. subt., Bact. pyocaneum, Bact. fluorescens.	Über den chemischen Umsatz nichts bekannt.
Keine Geschmacksveränderung	Spalthefe, Prototheca Zopfii, Thoma, Endomyces vernalis, Bact. putidum.	—

Über die Art der beteiligten Mikroorganismen unterrichtet die vorstehende Tabelle 4. Danach sind es im wesentlichen Schimmelpilze, die mit dieser Fähigkeit zur Ketonbildung ausgestattet sind. Ob es sich dabei um eine normale oder pathologische Funktion²⁸⁾ handelt, ist noch nicht aufgeklärt; mancherlei Beobachtungen sprechen für das letztere. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die bei Fetten als Verderben aufgefaßte Methyl-

²³⁾ Vgl. K. Tüfel, Fettchem. Umschau **42**, 164 [1935].

²⁴⁾ C. H. Lea, J. Soc. chem. Ind. **50**, 207 T, 215 T, 343 T [1931]; **52**, 9 T [1933].

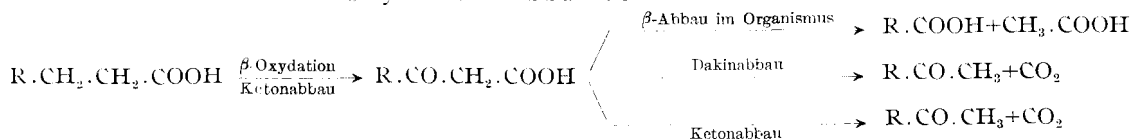
²⁵⁾ Es sei hingewiesen auf die neuen Vorschläge der Verpackung der Butter in für Ultraviolett nicht durchlässiges Pergament („Ultrament“), ferner auf gefärbte Folien, auf die Metallfolien (F. Kieferle u. A. Seuss, Milchwirtschaftl. Forschg. **17**, 181 [1935]).

²⁶⁾ Biochem. Z. **151**, 371 [1924].

²⁷⁾ K. Tüfel, H. Thaler u. M. Löwenack, Fettchem. Umschau, im Druck.

²⁸⁾ W. N. Stockoe, Biochemical J. **22**, 80 [1928].

Tabelle 5.
Oxydativer Abbau von Fettsäuren



ketonbildung, deren Abwehr die Bemühungen gelten, umgekehrt bei einer Reihe von hochwertigen Käsesorten (Roquefort, Gorgonzola, Stilton, Stracchino, Camembert), bei denen gewisse Schimmelpilze obligatorisch bei der Reifung beteiligt sind, in ihrem Fortschritt nach Möglichkeit begünstigt wird. Die geruchs- und geschmacksphysiologische Eigenart der genannten Käsesorten beruht größtenteils auf der Anwesenheit von Methylketonen der vorgenannten Art.

Wenn man einen Einblick in das sich unter ursächlicher Mitwirkung der Kleinlebewesen abspielende chemische Geschehen erlangen will, stellt man zunächst zweckmäßig die Frage nach verwandten, parallel verlaufenden Umsetzungen auf anderen Gebieten. Hierüber unterrichtet Tabelle 5.

Drei verschiedene Reaktionen lassen sich also gemäß Tabelle 5 in der ersten Stufe auf den gleichen Vorgang zurückführen: Der im Stoffwechsel des Körpers sich vollziehende β -Abbau der Fettsäuren, wie er von *F. Knoop* aufgefunden und später insbesondere von *G. Embden* sichergestellt worden ist; zum andern der bei milden alkalischen Bedingungen (ammoniakalische Lösung) unter Wirkung von verdünntem Hydroperoxyd vor sich gehende sog. *Dakin*-Abbau; zum dritten der durch Mikroorganismen verursachte Ketonabbau. Diese Dreifachheit grundsätzlich wichtiger Umsetzungen läßt die Wichtigkeit eines Einblickes in den Mechanismus klar erkennen. Der anfänglich analoge Verlauf von physiologischer bzw. rein chemischer Umsetzung²⁹⁾ führt zu dem Schluß, daß im Bau der Fettsäuremolekel die β -Stelle in der Kohlenstoffkette für den oxydativen Umsatz eine mittelbare oder unmittelbare Bereitschaft besitzt. Diese Folgerung ist vielleicht für die weitere Forschung von einigem Wert.

Was den Reaktionsmechanismus des Ketonabbaues selbst anlangt, so ist über den Schritt von der Fettsäure zur β -Ketosäure etwas Sicheres nicht bekannt. Die nach den Vorstellungen der Dehydrierungstheorie von *A. Wieland* naheliegende Vermutung einer ersten Dehydrierung an der α, β -Stelle mit folgender Hydratisierung läßt die β -Oxyfettsäure als Zwischenstoff erwarten. Nun gedeiht nach Untersuchungen von *O. Acklin*³¹⁾ und *H. Schneider* *Penicillium glaucum* zwar auf einem Nährboden mit β -Oxy-capronsäure, liefert dabei aber kein Methylpropylketon, während ein capronsäurehaltiger Nährboden dieses Keton entstehen läßt. Im biologischen Umsatz ist also die β -Oxyfettsäure als Zwischenprodukt unwahrscheinlich; vielleicht darf dies auch für die beiden anderen Reaktionen angenommen werden.

Infolge der großen Empfindlichkeit unserer Sinne macht sich die „Parfümranzigkeit“ eines Fettes schon bei sehr niedriger Ketonkonzentration bemerkbar. Nach *H. Schmalz*³²⁾ und Mitarbeitern werden in der Margarine vom Durchschnittsmenschen die Ketone noch in einer Verdünnung von 1 : 17000 (60 γ Keton in 1 g Fett), von einem geübten Prüfer aber in einer Verdünnung von 1 : 250000 erkannt. Wenn eine analytische Reaktion praktisch von Wert sein soll, muß sie schon vor der physiologischen Wahrnehmung

barkeit ein eindeutiges Urteil ermöglichen. Diesen Anforderungen entspricht die von *K. Täufel* und *H. Thaler*³²⁾ ausgearbeitete Reaktion mit Salicylaldehyd, der unter bestimmten Bedingungen mit den Methylketonen kondensiert wird und dabei prächtig rotgefärbte Verbindungen (Halo-chromie) liefert. Man kann auf diese Weise die Methylketone noch in einer Verdünnung von 1 : 1000000 und mehr erkennen. Ein Vorteil der Reaktion liegt darin, daß sie verhältnismäßig spezifisch ist. Sie spricht, auf Grund von Untersuchungen an etwa 90 verschiedenen Stoffen³³⁾, auf die Atomanordnung $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3-$ an. Mittels der Salicylaldehydreaktion ist somit eine objektive scharfe Betriebs- und Lagerkontrolle durchführbar; man wird bei der Suche nach den Ursachen des Verderbens daran einen Führer haben.

Als Fette, die der „Parfümranzigkeit“ besonders stark ausgesetzt sind, müssen gemäß den vorangehenden Ausführungen Butter und die Fette der Cocos- und Palmfettgruppe betrachtet werden, sowie die auf diesen Grundlagen hergestellten Fette (Margarine) und fetthaltigen Lebensmittel.

Folgerungen.

Zur Haltbarmachung kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

a) Fernhaltung der Kleinlebewesen, insbesondere der Schimmelpilze. Dies ist durch peinlichste Sauberkeit im Betriebe weitgehend zu erreichen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß man neuerdings, um den Mikroorganismen die Entwicklungsmöglichkeit zu nehmen, mehr und mehr von der mit Milch zu der nur mit Wasser (keine Stickstoffsubstanz!) gekirnten Margarine übergeht.

b) Hintanhaltung der Entwicklung der Kleinlebewesen durch kühle Lagerung. Erhitzung ist in vielen Fällen (Margarine, Butter usw.) nicht möglich. Die Frage der kombinierten Kaltlagerung³⁴⁾ ist für Fette noch zu prüfen.

c) Verwendung keimwidriger Mittel. Auf diesem Gebiete — für Butter ist, abgesehen von Kochsalz, die Verwendung jeglicher Konservierungsmittel gesetzlich verboten — finden bislang (Margarine) Anwendung Benzoesäure bzw. ihr Natriumsalz oder die Äthyl- bzw. Propylester der p-Oxybenzoesäure. Von Wichtigkeit für den Erfolg ist die Verteilung der Konservierungsmittel zwischen dem Wasser und dem Fett. Systematische Versuche unter Heranziehung der Salicylaldehydreaktion mit dem Ziele der Feststellung der besonders geeigneten Mittel erscheinen wünschenswert und aussichtsreich.

Betrachtet man die geschilderten Umsetzungen unter größeren, zusammenfassenden, vergleichenden Gesichtspunkten, dann weitet sich der Blick: Die chemischen Vorgänge beim Fettverderben berühren nahe gewisse grundsätzliche Fragen der Ernährung, der Ausnutzung der Nahrung sowie des Fettstoffwechsels. [A. 135.]

²⁹⁾ Nach *K. Richter* u. *v. Lilienfeld-Toal*, Interessengemeinschaft der freien deutschen Öl- und Marg.-Ind., Heft 4, Hamburg 1932, zusammengestellt, aber erweitert.

³⁰⁾ *K. Täufel*, *Fettechem. Umschau* **42**, 164 [1935].

³¹⁾ *Biochem. Z.* **204**, 253 [1929]; **202**, 246 [1928].

³²⁾ *Chemiker-Ztg.* **56**, 265 [1932].

³³⁾ *K. Täufel* u. *H. Thaler*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **212**, 256 [1932]; *K. Täufel*, *H. Thaler* u. *O. Bauer*, *Z. Unters. Lebensmittel* **69**, 401 [1935].

³⁴⁾ Vgl. hierzu *W. Schwartz*, diese Ztschr. **48**, 629 [1935].