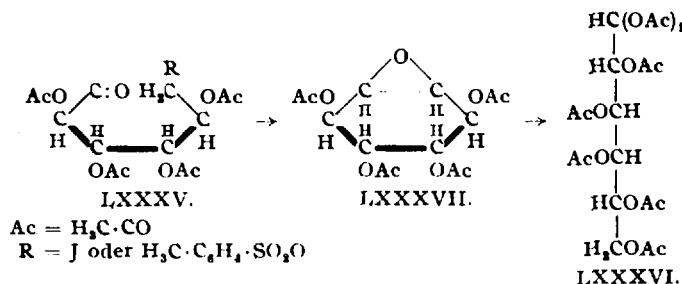


glückt. Versuche zur Aldol-kondensation an al-d-Galaktose-derivaten (LXXXV) mit Substituenten am C<sub>6</sub>-Atom führten zu Heptacetyl-d,l-galaktose (LXXXVI). Dies ist nur verständlich, wenn man einen intermediären Ringschluß zu einem carbocyclischen, optisch inaktiven Derivat (LXXXVII) annimmt, das sekundär wieder Ringöffnung (pinakolinartige Umlagerung) erleidet<sup>122</sup>). Daß die natürlichen Poly-oxy-cyclohexan-derivate in genetischen Beziehungen zu den natürlichen Hexosen stehen, konnte experimentell dadurch

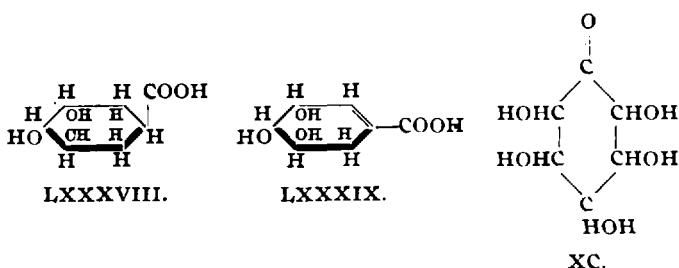


wahrscheinlich gemacht werden, daß für die Chinasäure (LXXXVIII) und die Shikimisäure (LXXXIX) eine der d-Glucose entsprechende Konfiguration nachgewiesen wurde<sup>123</sup>.

<sup>122)</sup> Über die Nomenklatur „Cyclite“ und „Cyclosen“ siehe Buch, S. 324.

<sup>123)</sup> H. O. L. Fischer u. Mitarb., Helv. chim. Acta 17, 1200 [1934]; 20, 705 [1937]; Naturwiss. 26, 562 [1938].

Der erste Vertreter der Cyclosen (Poly-oxy-cyclohexanone) wurde aus meso-Inositol durch vorsichtige Oxydation erhalten<sup>124</sup>). Diese Inosose (XC) ähnelt in ihrem Verhalten



sehr den aliphatischen Hexosen. Ihre Derivate liegen in der echten Carbonylform vor. Bemerkenswert ist ihr leichter Übergang in Benzol-derivate<sup>125</sup>.

Die vorliegende Übersicht zeigt, daß die Kohlenhydrat-chemie auch in jüngster Zeit interessante und bedeutende Probleme lösen konnte. An Aufgaben für die Zukunft müssen neben vielen anderen hervorgehoben werden: die Synthese des Rohrzuckers, der Übergang der Hexosen in Inositol und vor allem die Konstitutions-ermittlung der Kohlenhydrat-Eiweiß-verbindungen (als Teilgebiet der Poly-saccharid-chemie).

[A. 102.]

<sup>124)</sup> Th. Posternak, Helv. chim. Acta 19, 1333 [1936].

<sup>125)</sup> S. Buch, S. 331.

## Die Gaskaltlagerung leichtverderblicher Lebensmittel

Von Dr.-Ing. G. KAESS, Karlsruhe

Eingeg. 29. September 1938

Das charakteristische Merkmal der Konservierung durch Kälte besteht darin, daß die ursprüngliche Beschaffenheit der leichtverderblichen Lebensmittel weitgehend erhalten bleibt. Durch diese Möglichkeit genießen die Kaltlagerungsverfahren gegenüber anderen Methoden einen Vorteil, welcher nur dadurch eine gewisse Einschränkung erfährt, daß die durch bloße Regelung von Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Luftgeschwindigkeit unter optimalen Bedingungen erzielbaren Frischhaltungszeiten den heutigen Anforderungen an die Vorratshaltung nicht in allen Fällen genügen. Eine Verlängerung der Haltbarkeit durch Senkung der Temperatur ist nicht immer möglich. Bei einer Reihe von Obstsorten liegen die für die Haltbarkeit günstigsten Temperaturen erheblich über 0°, und bei einigen Fetten stehen Temperatursenkungen nicht in dem gewünschten Verhältnis zur Verlängerung der Lagerzeit. Der Gefrierpunkt bildet eine Grenze, welche man vielfach nicht gern überschreiten möchte. Für einige Lebensmittel ist im Augenblick das Gefrierverfahren noch nicht anwendbar. Die höheren Lagerkosten, die auftretenden Veränderungen in der Beschaffenheit und die besonderen Maßnahmen, welche beim Einfrieren, Lagern und Auftauen zu beachten sind, können die Ursache sein, um von diesem Verfahren Abstand zu nehmen.

Es fehlt nicht an Versuchen, die Kaltlagerung der leichtverderblichen Lebensmittel durch Zusatzverfahren zu verbessern. Die Bestrebungen gehen dahin, mit Hilfe dieser Verfahren entweder unter Beibehaltung der üblichen Lagerzeiten die Verluste zu vermindern oder die Möglichkeit zu erhalten, bei höherer Temperatur lagern und Betriebskosten sparen zu können. In erster Linie besteht jedoch der Wunsch, eine längere Frischhaltungszeit zu erzielen, wobei ein zulässiger Prozentsatz an Verlusten in Kauf genommen wird.

Einen wesentlichen Bestandteil dieser Verfahren bildet die Gaslagerung<sup>1, 2</sup>). Neben der Einhaltung eines bestimmten Luftzustandes im Kühlraum wird die Zusammensetzung der Atmosphäre verändert. Am wirksamsten hat sich ein Zusatz von Kohlendioxyd erwiesen. Von den ursprünglich in der Luft vorhandenen Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen wird durch den Zusatz von CO<sub>2</sub> die Sauerstoffkonzentration immer vermindert, die Stickstoffkonzentration kann auch auf Kosten des Sauerstoffs erhöht werden. An Stelle von Stickstoff und Sauerstoff werden auch andere Gase (z. B. H<sub>2</sub>) mit CO<sub>2</sub> gemischt. Handelt es sich darum, den Sauerstoffgehalt möglichst klein oder gleich Null zu machen, so finden neben Stickstoff auch Wasserstoff oder Edelgase in der Lageratmosphäre Verwendung. In einigen Fällen wurde versuchsweise in reinem Sauerstoff gelagert. Chemisch sehr wirksame Gase oder Dämpfe wie O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> brauchen nur in so geringen Mengen zugesetzt zu werden, daß die Zusammensetzung der Luft praktisch unverändert bleibt.

Eine wirksame Zusatzbehandlung muß bei lebenden Organismen, wie Obst und Gemüse, die schon durch die Kaltlagerung erzielte Hemmung der Reifungs- und Alterungsprozesse verstärken, ohne die für die gesunde Zelle charakteristische harmonische Beziehung zwischen Stoffaufnahme und Stoffabgabe zu stören. Bei toten Organismen (Fleisch, Fisch, Fett, Eier) müssen die durch Bakterien, Schimmelpilze und Enzyme verursachten Zersetzungsvorgänge eine zusätzliche Verzögerung erfahren.

In manchen Fällen wird die Anwendung von Gasen auch dazu benutzt, die Wirkung hoher Temperaturen bei der Reifung von Früchten zu unterstützen.

<sup>1)</sup> R. Plank, Gesundheitsring. 56, 413 [1933].

<sup>2)</sup> R. Heiß, Z. Ver. dtsch. Ing. 79, 701 [1935].

## I. Kohlendioxydgehalt in der Lagerluft.

### Obst und Gemüse.

Die ersten Bestrebungen, die Lebenstätigkeit von Organismen durch Kohlendioxyd zu hemmen<sup>3)</sup> und diese Wirkung für die Aufbewahrung von Lebensmitteln auszunützen<sup>4)</sup>, wurden Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt. Aber erst in den letzten Jahren ist es den Engländern *Kidd* und *West* gelungen, durch ausgedehnte Versucharbeit die Voraussetzung für die praktische Gaslagerung von Äpfeln und nun auch für Birnen zu schaffen.

Den Anreiz für diese Arbeiten bildete die große Kälteempfindlichkeit und die dadurch bedingte geringe Haltbarkeit der in England zu etwa 75% angebauten Apfelsorte „Bramley's Seedling“.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß für verschiedene Gasgemische und Temperaturen Verluste der Äpfel durch physiologische und parasitäre Krankheiten sowie Gewichtsverluste ermittelt wurden. Der Fortschritt der Reife ließ sich durch Feststellung der Fruchtfleischfestigkeit, der Änderung der Grundfarbe und des Aromas beurteilen.

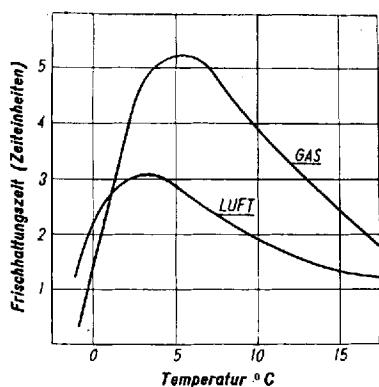


Abb. 1. Einfluß der Temperatur auf die Haltbarkeit der englischen Apfelsorte „Bramley's Seedling“ in Luft und in einer Gasmischung (10 % CO<sub>2</sub>, 11 % O<sub>2</sub>, 79 % N<sub>2</sub>). (Nach *Kidd* u. *West*.)

Bei der Lagerung in Luft gibt es, abhängig von der Temperatur, eine maximale Frischhaltungszeit (Abb. 1). Ausgehend von dieser wird die Haltbarkeit in Richtung sinkender Temperatur in erster Linie durch physiologische Krankheiten (z. B. Fleischbräune) und mit steigender Temperatur vorwiegend durch parasitäre Krankheiten (Fäulnis durch Schimmelpilze und Hefen) begrenzt. In Gaskaltlagerräumen wird die Haltbarkeit der Äpfel fast verdoppelt. Wesentliche Abweichungen von der Temperatur, bei welcher die maximale Lagerdauer erzielt wird, kann bei der Gaskaltlagerung zu größeren Verlusten führen als bei der Kaltlagerung.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Gaskaltlagerung ist, daß die Früchte einen bestimmten Reifegrad nicht überschreiten und unmittelbar nach der Ernte eingelagert werden.

Eine gefürchtete Krankheit der gasgelagerten Äpfel ist die Hautbräune (scald). Sie soll dadurch entstehen, daß sich leichtflüchtige Stoffe, welche die Früchte abgeben, in der Haut anlagern und dort eine braune Verfärbung hervorrufen. Durch Einwickeln der Früchte in Papier, welches mit hochwertigem Mineralöl getränkt ist, wodurch die leichtflüchtigen Stoffe absorbiert werden, kann diese Erscheinung vermieden werden<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> *d'Arsonval*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **62**, 667 [1891]. Ref. in Koch's Jahresbericht **2**, 20 [1891]; *Sabrazes* u. *Bazin*, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **45**, 909, 1011 [1893].

<sup>4)</sup> *C. Steinmetz*, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. **15**, 677 [1894], Ref. Z. ges. Kälte-Ind. **1**, 80 [1894].

<sup>5)</sup> *Ch. Brooks*, *J. S. Cooley* u. *D. F. Fisher*, J. agric. Res. **16**, 195 [1919].

Jede Apfelsorte beansprucht für sich eine bestimmte Gasmischung, mit welcher allein die günstigsten Ergebnisse erzielbar sind. Bei den bisher untersuchten Apfelsorten wurden die Früchte geschädigt, wenn die CO<sub>2</sub>-Konzentration größer als 10% war. Mit oben genannter Apfelsorte wird bei einer Lagerung in 10% CO<sub>2</sub>, 11% O<sub>2</sub>, 79% N<sub>2</sub>) und bei einer Temperatur von +4,5° die größte Haltbarkeit erzielt. Die relative Luftfeuchtigkeit kann bis 95% betragen. Von den in Deutschland angebauten Sorten scheint besonders „Goldrenette von Blenheim“ geeignet zu sein<sup>7)</sup>.

Der Gaskaltlagerraum unterscheidet sich von dem üblichen Kühlraum nur durch eine gasdichte Innenwandverkleidung und die gasdichte Türe. Das Kohlendioxyd wird beim Atmungsvorgang der Früchte erzeugt. Es entsteht dabei etwa ebensoviel CO<sub>2</sub>, wie Sauerstoff verbraucht wird (Atmungsquotient rd. 1). Die Summe aus CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bleibt 21%. Wird bei der regelmäßigen Betriebsüberwachung festgestellt, daß die CO<sub>2</sub>-Konzentration überschritten ist, so muß der gewünschte Prozentsatz an CO<sub>2</sub> durch Frischluftzufuhr wiederhergestellt werden. Muß CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> < 21% sein, so kann überschüssiges CO<sub>2</sub> durch Absorption (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) entfernt werden<sup>8)</sup>.

Die Schwierigkeit bei der Lagerung einer Reihe von Birnensorten besteht darin, daß die Früchte nicht mehr normal nachreifen<sup>9)</sup>, wenn sie zu lange tiefen Temperaturen (meist -0,5 bis +1°) ausgesetzt waren. Durch die Anwendung CO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphären gelingt es, die Haltbarkeit erheblich zu verbessern, ohne eine anomale Reife befürchten zu müssen. Besteht die Gasmischung aus 5% CO<sub>2</sub>, 16% O<sub>2</sub>, 79% N<sub>2</sub> und ist die Temperatur 0° bis +1°, so wird die Haltbarkeit bei der Sorte „Williams Christ“ etwa verdoppelt<sup>10)</sup>.

Mit der Gaskaltlagerung können etwa 1,5 bis 3 mal so lange Frischhaltungszeiten erzielt werden wie mit der Kaltlagerung. Bei Obst, welches sich durch Kühlung nur kurzfristig erhalten läßt (Beeren, einige Sorten Stein- und Kernobst), wird auch die Gaskaltlagerung bei der Vorratshaltung keine entscheidende Rolle spielen<sup>11)</sup>. Dieser kann jedoch beim Transport der genannten Obstsorten besondere Bedeutung zukommen, wenn die Beförderungsdauer größer ist als die Haltbarkeit im Kühlraum, oder wenn im Beförderungsmittel (z. B. Eisenbahnkühlwagen<sup>12)</sup>) die für die Erhaltung günstigsten Temperaturen nicht eingehalten werden können.

Das zu befördernde Gut wird oft mit Umgebungstemperatur in den Kühlwagen gebracht. Der CO<sub>2</sub>-Behandlung fällt dann die Aufgabe zu, während der Abkühlung des Gutes die Stoffwechselvorgänge zu hemmen. Das hierzu notwendige Kohlendioxyd wird nicht allein von den Früchten erzeugt, sondern zum Teil künstlich beigefügt (z. B. in Form von Trockeneis). Die Konzentrationen, welche bei den verschiedenen Früchten den Frischezustand am besten erhalten, liegen zwischen 10% und 40% CO<sub>2</sub>. Die Einwirkungsdauer darf hierbei nur kurz sein und beträgt 24 bis 48 h. Sind die Früchte auf 0° bis 5° gekühlt, so kann die Einwirkung bis 6 Tage dauern. Eine solche CO<sub>2</sub>-Behandlung wurde von Süßkirschen, Pflaumen, bestimmten Pfirsichsorten, Himbeeren u. a. ohne Schädigung überstanden<sup>13)</sup>.

<sup>6)</sup> *F. Kidd*, *C. West* u. *M. N. Kidd*, Food Investigation, Spec. Rep. No. 30, Dep. sci. ind. Res. **1927**, 42.

<sup>7)</sup> *G. Kaeß*, Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe von *Plank* u. *Heiß*, Parey-Verlag, 1936/37, S. 92.

<sup>8)</sup> *R. Gane* u. *A. J. M. Smith*, Ice and Cold Storage **40**, 9 [1937].

<sup>9)</sup> *G. Krumbholz*, Gartenbauwirtschaft **55**, Nr. 38 [1938].

<sup>10)</sup> *F. Kidd* u. *C. West*, Rep. of the Food Invest. Board for the Year 1936; *G. B. Tindale*, *S. A. Trout* u. *F. E. Huelin*, J. Dep. Agric. Victoria, Australia **36**, Jan.- u. Febr.-Heft [1938].

<sup>11)</sup> 10th Annual Rep. Council Sci. Ind. Res. Australia **1936**, 68.

<sup>12)</sup> *G. Fisk* u. *B. D. Ezell*, J. agric. Res. **56**, 121 [1938].

<sup>13)</sup> *C. Brooks*, *C. O. Bratley* u. *L. P. Colloch*, U. S. Dep. Agr. Washington **1936**, Techn. Bull. No. 519 [siehe auch <sup>10)</sup>].

Unter ähnlichen Bedingungen wurden Versuche mit Gemüse ausgeführt<sup>14)</sup>). Günstige Ergebnisse können u. a. mit Erbsen, Karotten, Spargel, Blumenkohl, Spinat erzielt werden. Kartoffeln erwiesen sich als ungeeignet. Mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Konzentration (bis 15%) steigt der Zuckergehalt rasch an, wenn die Temperatur 7,5° oder niedriger ist<sup>15)</sup>.

Die chemischen und biochemischen Vorgänge, welche sich bei der Gaslagerung abspielen, sind nahezu völlig unbekannt. Einen gewissen Einblick in den zeitlichen Verlauf der Stoffwechselvorgänge gewährt die Messung der beim Atmungsvorgang erzeugten CO<sub>2</sub>-Menge. Nach der Abnahme vom Baum nimmt die CO<sub>2</sub>-Abgabe der Frucht

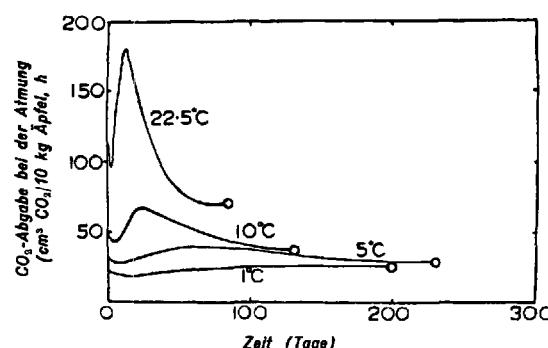


Abb. 2. Abhängigkeit der beim Atmungsvorgang einer Apfelsorte entstehenden CO<sub>2</sub>-Menge/10 kg von der Temperatur. (Nach Kidd u. West.)

in Luft zu, bis ein Maximum erreicht wird und fällt anschließend stetig ab (Abb. 2). Eine Senkung der Temperatur bewirkt einen weniger steilen Anstieg bis zum Maximum, und die je Zeiteinheit und Gewichtseinheit Früchte gebildete Kohlendioxydmenge ist kleiner. Bei Verwendung einer Gasmischung mit geringerem O<sub>2</sub>-Gehalt als in Luft und mit CO<sub>2</sub>-Gehalt (2—10%) kann der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Erzeugung der Früchte ganz unterbunden oder verschoben werden. Außerdem geben die Früchte weniger CO<sub>2</sub>-Menge je kg und h ab als bei der Kaltlagerung (Abb. 3).

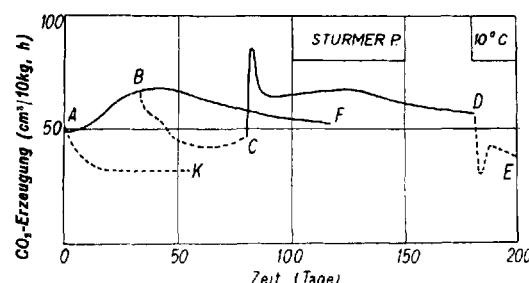


Abb. 3. Einwirkung einer Konzentration von 10% CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre auf den Atmungsvorgang der Apfelsorte „Sturmer Pippin“ bei +10°. (Nach Kidd u. West.)

A—B—F Atmung in der Luft.

Bei A, B und D Überführung in 10% CO<sub>2</sub> (gestrichelte Kurven A—K, B—C und D—E), bei C Überführung der Äpfel aus der Gasmischung in Luft (Kurve C—D).

Je niedriger die je kg Früchte und h erzeugte CO<sub>2</sub>-Menge ist, um so länger ist die Frischhaltezeit. Zu der Verzögerung der Reife durch die Gaskaltlagerung trägt neben der CO<sub>2</sub>-Konzentration auch die Verminderung der O<sub>2</sub>-Konzentration bei.

Die Eßreife tritt bei Äpfeln nach dem Zeitpunkt der maximalen CO<sub>2</sub>-Abgabe auf, während die Reife der Birnen mit diesem Zeitpunkt zusammenfällt oder schon früher erfolgt. Ist bei letzteren das Maximum erreicht, so haben sowohl die Kaltlagerung als auch die Gaskaltlagerung auf

<sup>14)</sup> N. C. Thornton, Contributions Boyce Thomson Institute, New York 3, 219 [1931] [siehe auch <sup>9)</sup>].

<sup>15)</sup> J. Barker, Rep. Food Invest. Board 1935, S. 118.

die Verlängerung der Frischhaltezeit dieser Fruchtsorten einen nur unbedeutenden Einfluß.

Ein unmittelbarer Zusammenhang besteht zwischen dem Atmungsvorgang und dem Verlust der Früchte an Zucker, Säure und Kohlenhydraten. Im Vergleich mit der Kaltlagerung ist bei der Gaskaltlagerung der Verlust an Säure etwas geringer, der Verbrauch an Gesamtzucker kann weniger als die Hälfte betragen<sup>6)</sup> und die Abnahme an Kohlenhydraten ist um rund 30% kleiner<sup>16)</sup>.

Eine kurzfristige Behandlung mit hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (35—50%) hatte auf den Kohlenhydratumsatz von Kirschen und Pfirsichen im Vergleich zu den Kontrollproben keinen merklichen Einfluß<sup>17)</sup>. Teilweise auftretende nachteilige Änderungen im Geschmack stehen offenbar mit dem Kohlenhydratumsatz nicht in Zusammenhang. Der Ablauf der chemischen und biochemischen Prozesse bei der Kalt- und Gaskaltlagerung scheint nicht identisch zu sein.

Durch den CO<sub>2</sub>-Gehalt der Lageratmosphäre wird eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in den Intercellularräumen der Frucht bewirkt, welcher die im Vergleich mit der Kaltlagerung zusätzliche Verzögerung der Stoffwechselvorgänge zugeschrieben werden kann. Eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Frucht läßt sich auch dadurch erzielen, daß man den Gasaustausch an der Schale durch Auftragen von Fett, Öl u. dgl.<sup>18)</sup> erschwert. Der unter günstigsten Bedingungen bei der Gaslagerung erzielbare Effekt läßt sich zwar bei weitem nicht erreichen, aber doch deutlich nachweisen<sup>19)</sup>.

Äpfel und Birnen geben bei der Reife leichtflüchtige Stoffe ab, welche einen gewissen Anteil Äthylen aufweisen, der die Reife anderer Früchte einleitet, wenn er in genügender Menge vorhanden ist<sup>20)</sup>. Im Zustand fortgeschritten Reife kann die Äthylenabgabe auch durch die Gaskaltlagerung nicht aufgehalten werden.

Neben Äthylen sind auch Propylen, Butylen, Acetylen und ähnliche ungesättigte Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise wirksam. Wenige Promille Äthylen genügen, um die Reife von Bananen, Citrusfrüchten und Tomaten zu beschleunigen. Bei der künstlichen Reife scheinen die gleichen Stoffwechselvorgänge stattzufinden wie bei der natürlichen Reifung<sup>21)</sup>. Die Äthylenbegasung wird bei der Reifung von Bananen praktisch angewendet.

#### Fleisch, Fett.

Das Verderben von Fleisch bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes ist in erster Linie durch die Entwicklung von Bakterien, seltener von Schimmelpilzen bedingt. Das Problem der Haltbarmachung besteht darin, ein Mittel zu finden, welches die Mikroorganismen schädigt oder abtötet, ohne das Lagergut in seiner Beschaffenheit nachteilig zu verändern. Die Lösung ist insofern nicht einfach, weil die Zellen der Mikroorganismen widerstandsfähiger sind als die der meisten pflanzlichen und tierischen Nahrungsmittel. Die Verwendung von CO<sub>2</sub> wird dadurch begünstigt, daß das Gas verhältnismäßig leicht in die Zellen vieler niedriger Organismen eindringt.

Um das Wachstum der Mikroorganismen in CO<sub>2</sub>-haltiger Luft mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit mit Sicherheit zu verhindern, müßten sehr hohe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (bis zu 75%) eingehalten werden. Diese CO<sub>2</sub>-Konzentrationen würden jedoch eine starke Verfärbung an der Fleischoberfläche verursachen, die auf den Verkauf

<sup>16)</sup> F. Kidd, u. C. West, J. Pomology and Horticultural Sci. 8, 67 [1930].

<sup>17)</sup> E. V. Miller, J. agric. Res. 45, 449 [1932].

<sup>18)</sup> H. Keßler u. P. Benz, Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 46, 315 [1937].

<sup>19)</sup> G. Kaeß, Z. ges. Kälte-Ind., erscheint demnächst.

<sup>20)</sup> R. Gane, J. Pomology and Horticultural Sci. 13, 351 [1935].

<sup>21)</sup> A. Zavanayu, Revista del Freddo 1937, S. 83.

einen nicht unerheblichen nachteiligen Einfluß haben. Begnügt man sich mit 10%  $\text{CO}_2$  in der Luft, so bleiben bei einer Temperatur von  $-1^\circ$  die Verfärbungserscheinungen an Fleisch (dunkelbraun) und Fett (mattweiß) in erträglichen Grenzen, und es kann eine 1,5 bis 2fache Haltbarkeit erreicht werden<sup>22)</sup>. Bei Bakterien tritt vor allem eine Hemmung im ersten Wachstumsabschnitt ein (Abb. 4).

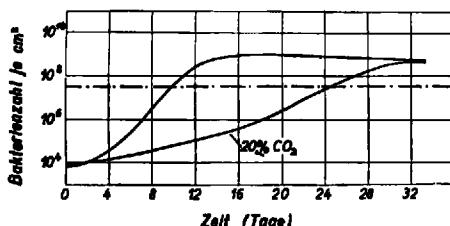


Abb. 4. Vergleich des Wachstums von Achromobacter in Luft und in einer Gasmischung mit 20%  $\text{CO}_2$  bei  $\pm 0^\circ$ . (Nach Haines.)

Die Verfärbung des Muskelfleisches beruht auf einer Umwandlung von Hämoglobin in Methämoglobin. Bei Schweinefleisch, welches ärmer an Hämoglobin ist, ist die Gefahr geringer als bei Rindfleisch. Die Beschleunigung dieses Vorganges in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  soll der  $\text{pH}$ -Änderung zuzuschreiben sein<sup>23)</sup>.

Eine Vermeidung der Verfärbung konnte bei Gefrierfleisch durch Vorbehandeln mit Kohlenmonoxyd erzielt werden. Das hierbei entstehende Kohlenmonoxydhämaglobin ist der Fleischfarbe weitgehend ähnlich<sup>24)</sup>.

Das Ranzigwerden des Fettes, das bei kurzfristiger Lagerung in Luft von  $0^\circ$  eine untergeordnete Rolle spielt, darf bei langen Lagerzeiten nicht mehr vernachlässigt werden. Eine  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 100% verhinderte bei  $-10^\circ$  das Ranzigwerden von Speck über 7 Monate, während die Parallelprobe in Luft schon nach 4 Monaten beanstandet werden mußte<sup>25)</sup>.

#### Fisch.

Der Fischkörper nimmt die Temperatur des Wassers an, in welchem er sich aufhält. Diese Temperatur unterscheidet sich von  $0^\circ$  oft nur wenig, was zur Folge hat, daß die Enzyme im toten Fischkörper, bei dessen Lagerung die Temperatur i. allg. nicht unter  $0^\circ$  bis  $-1,5^\circ$  gesenkt wird, noch stark wirksam sind und zu einer raschen Zersetzung beitragen. Das lockere Gefüge des Fischfleisches ermöglicht neben der Entwicklung auf der Oberfläche auch ein Eindringen der Bakterien in das Gewebeinnere. Die Zersetzungsgeschwindigkeit läßt sich bei  $0^\circ$  und 30%  $\text{CO}_2$  im Vergleich mit der Kaltlagerung auf  $1/2$  bis  $1/3$  vermindern<sup>26)</sup>. Es müssen jedoch gewisse Verfärbungen an den Kiemen und den Pupillen in Kauf genommen werden. Das Kohlendioxyd scheint die Tätigkeit der verschiedenen Enzyme nicht gleich stark zu verzögern.

Die durch  $\text{CO}_2$  erzielte Wachstumshemmung der auf Fisch und auch auf Fleisch häufig vorkommenden Bakterien wird vermutlich durch intracelluläre  $\text{pH}$ -Änderungen verursacht, welche unter Umständen die Enzymwirkung beeinträchtigen und welche dadurch möglich sein können, daß die Permeabilität der lebenden Zelle gegenüber  $\text{CO}_2$  besonders hoch ist<sup>27)</sup>.

#### Eier.

Durch Regelung von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit ( $0^\circ$ , 78—82% relative Feuchtigkeit) ist es mög-

<sup>22)</sup> W. Empey u. J. R. Vickery, J. Council Sci. Ind. Res. **6**, 233 [1933]; Haines, J. Soc. chem. Ind. Chem. & Ind. **52**, 13T [1933].

<sup>23)</sup> J. Brooks, Rep. Food Invest. Board 1934, 31.

<sup>24)</sup> R. Heiß, RKTL-Schriften 1937, Heft 77, S. 27.

<sup>25)</sup> E. H. Callow, Rep. Food Invest. Board 1935, 61.

<sup>26)</sup> F. P. Coyne, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**, 19 [1933].

<sup>27)</sup> F. P. Coyne, Proc. Roy. Soc., London, Ser. B **118**, 196 [1933].

lich, das Eindringen von Mikroorganismen in das Ei zu verhindern und es über 9 Monate genügtig zu erhalten. Die Alterungsvorgänge des Eies können jedoch unter diesen Bedingungen nicht völlig verhindert werden, und schon nach wenigen Monaten stellt sich ein Beigeschmack ein, welcher die Verwendung als Frühstücksei (in der Schale weich gekocht) in Frage stellt. Der erste Versuch, welcher von praktischem Erfolg begleitet war und mit dem Ziel unternommen wurde, die Qualität besser zu erhalten, stammt von Lescardé<sup>28)</sup>. Die Lagerung erfolgt bei 88%  $\text{CO}_2$ , 12%  $\text{N}_2$ , einer Temperatur von  $0^\circ$  und nahezu wasserdampfgesättigter Luft. Besonderer Wert wurde auf die Entfernung des Sauerstoffs gelegt. Neuerdings konnte Moran<sup>29)</sup> nachweisen, daß für eine 9monatige Frischhaltung eine Lagerung in Luft mit 60%  $\text{CO}_2$  ausreicht ( $0^\circ$ , relative Feuchtigkeit über 95%). Eine austechende Qualitätsverbesserung soll schon durch 2,5%  $\text{CO}_2$  erzielt werden. Nach eigenen Versuchen<sup>30)</sup> ist das Aroma nach langfristiger Lagerung mit zunehmender  $\text{CO}_2$ -Konzentration (bis 15—20%  $\text{CO}_2$ ) besser. Konzentrationen über 20% ergeben keine Qualitätsverbesserung mehr, sind aber notwendig, um bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten das Wachstum von Mikroorganismen zu verhindern.

Frisch gelegte Eier haben einen  $\text{CO}_2$ -Gehalt, welcher ein  $\text{pH}$  von 7,6 bedingt. Das Kohlendioxyd wird bald an die umgebende Luft abgegeben, so daß der  $\text{pH}$ -Wert auf 9 bis 9,5 steigt. Man glaubte, den  $\text{CO}_2$ -Verlust für die Veränderungen im Ei, welche im wesentlichen in einer Verflüssigung des dicken Eiweißanteiles, einer Schwächung der Dottermembran und einer Verschlechterung des Aromas bestehen, verantwortlich machen zu können. Insbes. hoffte man, durch Anwendung von  $\text{CO}_2$  eine Hemmung des Mucinabbaus durch das Trypsin zu erreichen.  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen über 5% bewirken jedoch eine stärkere Zunahme des dünnflüssigen Eiweißanteils als in Luft, der Geschmack des Eiweißes wird nicht ganz, der des Dotters jedoch fast völlig erhalten. Die Erhaltung der Dotterqualität beruht wahrscheinlich auf einer starken Verzögerung des Dotterabbaues. Im Gesamten kommt die Qualität des in  $\text{CO}_2$ -haltiger Atmosphäre gelagerten Eies der des Frischeies erheblich näher als die des in Luft gelagerten Eies.

#### II. Einfluß des Sauerstoffes.

Der schädigende Einfluß sehr hoher, sowie auch sehr niedriger Sauerstoffkonzentrationen auf den lebenden Organismus war der Anlaß, diese Eigenschaft für die Erhaltung von Lebensmitteln auszunutzen. Zum Aufhalten des Wachstums einer Reihe von Mikroorganismen können beide Möglichkeiten benutzt werden. Da in praktischen Fällen immer Mischinfektionen vorliegen, die auch Anaerobier und fakultativ Anaerobier enthalten, erfährt die Beeinflussung des Wachstums der Mikroorganismen durch Regelung der Sauerstoffkonzentration eine starke Einschränkung. Niedrige  $\text{O}_2$ -Konzentrationen ermöglichen in gewissem Umfang eine Einwirkung auf die Reifevorgänge von Früchten.

Nach Versuchen von Emblick<sup>31)</sup> sind nur wenig Obstsorten für einen Aufenthalt in Atmosphären mit niedrigen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen geeignet (z. B. Brombeeren, Zwetschgen). In einer Gasmischung von 98%  $\text{N}_2$  und 2%  $\text{O}_2$  verhalten sich Doyenne-Comice-Birnen wie in Luft<sup>32)</sup>. Sinkt in der Mischung der Sauerstoffanteil auf 0,2%, so wird bei einer Temperatur von  $+10^\circ$  die Reife stark verzögert.

<sup>28)</sup> F. Lescardé, L'oeuf de poule, sa conservation par le froid. Paris 1908. Zit. nach J. Großfeld, Handb. d. Eierkunde, Berlin 1938, S. 218.

<sup>29)</sup> T. Moran, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **56**, 96T [1937]; Ref. Z. ges. Kälte-Ind. **45**, 34 [1938].

<sup>30)</sup> Noch unveröffentlicht.

<sup>31)</sup> E. Emblick, Z. ges. Kälte-Ind. **48**, 173 [1936].

<sup>32)</sup> S. A. Trout, J. Pomology and Horti-cultural Sci. 10—11, 27 [1932/1933].

Bei so niedrigen Sauerstoffkonzentrationen tritt jedoch anaerobe Atmung auf, welche von einer Bildung anomaler Mengen Alkohol und Acetaldehyd begleitet ist. Diese physiologischen Störungen wirken sich praktisch meist durch eine Einbuße an Geschmack und Aroma aus.

In technisch reinem Stickstoff (0,5 bis 0,8% O<sub>2</sub>) hält sich die Zwiebelsorte „Zittauer gelbe Riesen“ bei einer Temperatur von +0,3° und 95% relativer Feuchtigkeit besser als in Luft bei -2,5°<sup>33)</sup>.

Sauerstoff spielt beim Ranzigwerden der Fette eine große Rolle. Die Lagerung von Fett und Trockenmilch in reinem Stickstoff scheint für die Zukunft neue Möglichkeiten zu bieten<sup>34)</sup>. *Heiß u. Engel*<sup>35)</sup> konnten durch Lagerung von Butter in reinem Stickstoff und Wasserstoff bei 0° die 1,6 bzw. 2fache Haltbarkeit gegenüber Kontrollproben in Luft erzielen.

Unter gleichzeitiger Anwendung eines Druckes von 8 atü und reinem Sauerstoff lässt sich bei Temperaturen unterhalb +8° die Haltbarkeit von Milch verbessern<sup>36)</sup>. Dasselbe Verfahren bietet bei der Anwendung auf See-fische nur geringfügige Vorteile<sup>37)</sup>. Durch die Behandlung wird die Bakterientätigkeit gehemmt.

### III. Zusätze von Ozon, Schwefeldioxyd und Ammoniak zur Lagerluft.

Die oxydierende Wirkung von Ozon gestattet in erster Linie die Abtötung und Hemmung von Mikroorganismen. Die Anwendung von Ozon empfiehlt sich deshalb bei Lebensmitteln, deren Haltbarkeit durch die Entwicklung von Bakterien und Schimmelpilzen bestimmt wird, wie z. B. Fleisch. Eine praktisch ins Gewicht fallende Wirkung ist nur im Zusammenhang mit niedrigen Temperaturen (um 0°) möglich. Die Ozonbegasung verbietet sich bei Lagergütern, welche schon gegenüber Sauerstoff empfindlich sind (z. B. Fette). Die Wahl der Ozonkonzentration ist begrenzt, da durch die oxydierende Wirkung

<sup>33)</sup> R. Heiß u. G. Kaeß, Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe von Plank u. Heiß. Parey-Verlag. 1936/37, S. 89, 91.

<sup>34)</sup> F. Kidd u. T. Moran, Ice and Cold Storage **46**, 102 [1938].

<sup>35)</sup> R. Heiß u. K. Engel, Milchwirtschaftl. Forschg. **17**, 8 [1935].

<sup>36)</sup> Schwarz, diese Ztschr. **50**, 39 [1937].

<sup>37)</sup> E. Loeser, Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe von Plank u. Heiß. Parey-Verlag. 1936/37, S. 36.

die Beschaffenheit und das Aussehen nicht nachteilig verändert werden dürfen<sup>38)</sup>.

Die toxische Wirkung von Schwefeldioxyd wird gelegentlich benutzt, um Schimmelpilze zu vernichten, besonders bei der Lagerung von Weintrauben. Eine acht-tägige Behandlung mit 0,0015% SO<sub>2</sub> bei 0° war nur teilweise erfolgreich<sup>39)</sup>. Die Fäulnis von Tomaten und Orangen war bei Aufbewahrung in Luft mit rund 1% Ammoniak (Temperatur 12° bzw. 3°) geringer als bei Parallelproben in reiner Luft<sup>40)</sup>. Geschmack und Aussehen leiden unter der Begasung nicht. Außerdem wurde zur Vernichtung von Mikroorganismen die Anwendung anderer Gase und Dämpfe (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Diphenyl, o-Phenyl-phenol) vorgeschlagen, die zum Teil stark keimtötend sind, jedoch die Forderung, die Beschaffenheit des Lebensmittels in gesundheitspolizeilicher Hinsicht nicht zu verändern, nicht hinreichend erfüllen.

Die praktische Anwendung der Gaskaltlagerung konnte auf Grund vorausgegangener umfangreicher Versuche vor allem in England eingeführt werden. Die Konservierungsart bedeutet auch für die deutsche Vorratshaltung ein wertvolles Hilfsmittel. An der Schaffung der Grundlagen wird zurzeit gearbeitet<sup>41)</sup>.

Die im Zusammenhang mit der Gaslagerung der leichtverderblichen Lebensmittel auftretenden chemischen und biochemischen Vorgänge sind zum überwiegenden Teil ungeklärt. In den CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären dürfte insbes. der Einfluß des Kohlendioxyds auf die Tätigkeit der Enzyme im lebenden und z. T. auch im toten Organismus (Fett, Eier) eine Rolle spielen. In den meisten Fällen erfährt die Enzymwirkung wahrscheinlich eine Hemmung, welche bei den verschiedenen Enzymen sehr unterschiedlich sein kann.

Die Erforschung der enzymatischen Vorgänge des Organismus im Hinblick auf den Einfluß der Gasbehandlung im besonderen und der chemischen und biochemischen Prozesse im allgemeinen kann der Ausbreitung des Anwendungsbereiches der Gaslagerung sehr förderlich sein.

<sup>38)</sup> G. Kaeß, Chemiker-Ztg. **62**, 365 [1938].

<sup>39)</sup> Siehe auch Note 11, S. 70.

<sup>40)</sup> R. G. Tomkins, Rep. Food Invest. Board **1932**, 65.

<sup>41)</sup> R. Plank u. R. Heiß: Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe. Parey-Verlag 1936/37, S. 81.

[A. 100.]

## Stand und Aufgaben der Kunststoffprüfung

Von Dr. J. HAUSEN, Berlin

Eingeg. 7. September 1938

Der rasch zunehmende Einsatz der Kunststoffe auf allen Lebensgebieten erfordert sowohl zur Vermeidung von Fehleinsätzen, insbesondere bei der Lösung von Austauschaufgaben, als auch zur Gewährleistung bestimmter Werkstoffeigenschaften für die Verarbeitung und den Verbrauch eine hochentwickelte Prüftechnik. Der Aufgabenkreis dieser Kunststoffprüfung ist sehr weit gespannt: Er umfaßt sowohl rein chemische und physikalisch-chemische als auch eine ganze Reihe rein physikalischer Verfahren, und er weist auch in seiner Zielsetzung und Methodik bedeutende Unterschiede auf. Man kann, um nur einige Möglichkeiten anzuführen, von der Seite des chemischen und physikalisch-chemischen Aufbaues her die Brücke zu den Eigenschaften der Kunststoffe schlagen, also die Werkstoffkenngrößen aus der Natur der Kunststoffe abzuleiten suchen und gewinnt damit den Anschluß der Forschung an das Prüfgebiet. Man kann aber auch von der Verarbeitung und dem Gebrauch ausgehen und

gewisse hierfür wichtige Kenngrößen festlegen, über deren Ermittlung im technologischen Prüfversuch man sich einigt. Man gelangt so zu einer der Praxis näherstehenden Methodik, die für die Typisierung der Kunststoffe wichtig geworden ist und in den Normblättern ihren Niederschlag gefunden hat. Man kann schließlich das fertige Kunststoffteil Prüfungen auf die besonderen physikalischen und mechanischen Eigenschaften unterwerfen, die für den jeweiligen Verwendungszweck von Bedeutung sind. Damit zieht man zugleich die Formgebung in die Prüfmethodik ein. Zwischen den genannten Fällen sind alle Übergänge möglich. Das Streben der an der Entwicklung dieses Gebietes beteiligten Kreise ist jedenfalls darauf gerichtet, die Extreme der wissenschaftlichen und technologischen Methodik einander zu nähern und schließlich diese immer mehr auf jene aufzubauen. Es ist daher besonders begrüßenswert, daß die mit der Bearbeitung der Prüftechnik betrauten Unterausschüsse des Fachausschusses