

Zusammenhang mit Peroxyden besteht: Das Auftreten von Epihydrinaldehyd setzt die vorherige Bildung von Peroxyden (Fettsäureperoxyden) voraus¹³⁾.

Eine erste Theorie über das Entstehen des Epoxy-Aldehydes hat W. C. Powick¹⁴⁾ entwickelt. Er nimmt an, daß aus der Kohlenstoffkette der Ölsäure über Peroxydbildung und Wasserabspaltung ein Oxydobutendial herausgespalten wird, das nach Oxydation zur entsprechenden Dicarbonsäure und folgender Abgabe von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd den Epihydrinaldehyd liefern soll. Das aufgestellte Reaktionsschema ist experimentell nicht gestützt und kann schon deshalb nicht befriedigen.

Bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit ihren isolierten Lückenbindungen könnte man sich vorstellen, daß die zwischen den einzelnen Doppelbindungen der Molekel liegenden Dreikohlenstoffsysteme nach vorheriger Peroxyd-Bildung als Epihydrinaldehyd herausgespalten werden. Macht man sich diese Vorstellung zu eigen, dann muß man, will man sie auf Ölsäure anwenden, eine vorhergehende Desaturierung postulieren. Auch diese Annahmen erscheinen gezwungen und unbefriedigend.

Als weitere Möglichkeit wäre die Bildung des Epihydrinaldehydes aus Acrolein als Vorstufe zu erörtern. Durch Oxydation geht Acrolein, wie schon erwähnt, leicht in den Epi-Aldehyd über. Das erforderliche Peroxyd ist bei in Autoxydation begriffenen Fetten als Fettsäureperoxyd immer vorhanden. Eine Stütze findet diese Annahme darin (vgl. Abschnitt 3), daß beim Erwärmen aus Fetten mit mehrfach ungesättigten Glyceriden nach H. Salway¹⁵⁾ und nach H. D. Gran¹⁶⁾ Acrolein aus den olefinischen Fettsäuren entsteht, nicht etwa aus dem Glycerin (vgl. Abschnitt 3). Da die Ölsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Acrolein gibt, kann die Bildung von Epihydrinaldehyd bei dieser einfach ungesättigten Fettsäure unmittelbar nicht mit Acrolein in Zusammenhang gebracht werden. Auch hier wäre eine vorüberige Desaturation Voraussetzung.

Fest steht die Tatsache, daß Epihydrinaldehyd bei der Autoxydation olefinischer Fette mittelbar oder unmittelbar gebildet wird. Über den Chemismus seiner Entstehung ist aber etwas Sicheres noch nicht bekannt. Weitere Aufklärung ist vordringlich, weil damit die vermutete Bedeutung von Dreikohlenstoff-Verbindungen auch für den Fettabbau und -Abbau eine bedeutende Stütze erfahren würde.

3. Acrolein beim Abbau der Fette

Im Schrifttum kennt man Acrolein bisher im wesentlichen als pyrogenes Abbauprodukt des Glycerins unter der Mitwirkung wasserentziehender Mittel. Neuerdings aber hat E. Lötzbeyer⁹⁾

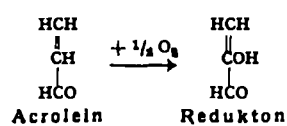
¹³⁾ J. Pritzker, Schweiz. Apotheker-Ztg. 1938, Nr. 7/10.

¹⁴⁾ J. agric. Res. 86, 323 [1926].

¹⁵⁾ J. Chem. Soc. 109, 136 [1916].

¹⁶⁾ Dipl.-Arb. Dresden Techn. Hochschule 1944: „Zur Wirkungsweise der Fettantioxygene“.

gezeigt, daß dieser ungesättigte Aldehyd in gewissen Trockengemüsen präformiert vorliegt und bei der Einwirkung von Luft (Sauerstoff) wesentlich vermehrt zum Nachweis gelangt. Die Verfasserin spricht die hypothetische Vermutung eines Zusammenhanges zwischen Acrolein und Redukton aus:



Die Bildung von Acrolein aus Glycerin faßt man als zuverlässig und spezifisch für Glycerin im freien oder gebundenen Zustand auf und hat darauf die Reaktion zur Erkennung von Glyceriden neben freien Fettsäuren gegründet. Diese Anschauung ist zu revidieren insofern, als nach den Untersuchungen von H. Salway¹⁵⁾ sowie von H. D. Gran¹⁶⁾ schon beim Erwärmen auf 100° bei Mitwirkung von Sauerstoff (Luft) aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder Glyceriden Acrolein entsteht¹⁷⁾. Die Präformierung dieses ungesättigten Aldehydes erscheint also in mehrfach ungesättigten Fettsäuren gegeben, und damit wäre gedanklich die Bedeutung des Dreikohlenstoffsystems Acrolein für den biologischen Fettumsatz wahrscheinlich gemacht.

Der leichte Übergang von Acrolein in Epihydrinaldehyd schlägt weiterhin eine Brücke zu diesem Epialdehyd, dessen nahe Beziehungen zum Glycerinaldehyd^{10, 18)}, also einem sehr wichtigen Intermediärprodukt des Kohlenhydratumsatzes, durch Wasseraufnahme offenkundig sind.

Die gezeigten, zunächst noch mehr oder minder hypothetischen Zusammenhänge dürften heuristisch von gewisser Bedeutung sein und lassen die Weiterverfolgung dieser Gedankengänge und ihre experimentelle Stützung als sehr wünschenswert erscheinen.

4. Zusammenfassung

Der physiologisch erwiesene, reversibel geschaltete Übergang der drei Hauptnährstoffgruppen ineinander läßt erwarten, daß die dabei auftretenden Intermediärprodukte gleich oder ähnlich sind. Bei den als Primärprodukte der Biosynthese zu betrachtenden Kohlenhydraten spielen Dreikohlenstoff-Verbindungen eine zentrale Rolle. Auch bei den Proteinen trifft dies zu. Bei den Fetten liegen in dieser Richtung überzeugende Erfahrungen nicht vor. Das Auftreten von Epihydrinaldehyd und Acrolein beim autoxydativen bzw. temperaturmäßig milden Abbau olefinischer Fette vermittelt erste Hinweise für die Möglichkeit, daß auch beim Fettumsatz Dreikohlenstoffsysteme im chemischen Geschehen eine Rolle spielen.

Eingeg. am 3. Dez. 1947. [A 94].

¹⁷⁾ K. Täufel u. U. Freimuth, Acrolein als Hitzezersetzungsprodukt von Glycerin und von Fetten; im Druck.

¹⁸⁾ A. Kötz u. K. Richter, J. prakt. Chem. 111, 373 [1925]; Autoren haben die Beziehung Epihydrinalkohol \rightleftharpoons Glycerin studiert.

Beeinflussung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln: eine Aufgabe der technischen Biochemie

Von Dr. FR. KIERMEIER, Institut für Lebensmitteltechnologie, München¹⁾.

Zu den Aufgaben der technischen Biochemie gehören Untersuchungen, bei denen Richtung, Geschwindigkeit und Stärke einer fermentativen Reaktion gelenkt werden sollen, um damit die Grundlagen technischer Prozesse erarbeiten zu können. Zahlreiche Gewerbe und Industriezweige wie die der Textilien, des Leders, der Brauerei und viele andere^{2, 3)} haben davon reichen Nutzen gezogen, wodurch sie Erzeugnisse verbilligen konnten, Arbeitsgänge verbesserten oder größere Betriebssicherheit erlangten. Eine Reihe von wissenschaftlichen Institutionen, z. B. die Kaiser-Wilhelm-Institute für Leder- und Textilforschung, hat daher diese Probleme mit Recht systematisch verfolgt, auch in einigen von der Industrie unterstützten und unterhaltenen Instituten, wie in dem Institut für Zuckerindustrie, ist biochemischen Fragen ernsthafte nachgegangen worden. In der Weiterentwick-

¹⁾ Erweiterte Form eines Vortrages, gehalten anläßlich einer lebensmitteltechnologischen Arbeitstagung in München am 26. 6. 1947. Vgl. diese Ztschr. 69, 282 [1947].

²⁾ Bamann-Myrbäck: Methoden der Fermentforschung, III. Bd. 2755 bis 2968.

³⁾ A. Hesse in F. F. Nord u. R. Weidenhagen: Handbuch der Enzymologie; Leipzig 1940, S. 1214—1431.

lung der Lebensmittelindustrie vermißt man dagegen die systematische Anwendung biochemischer Arbeitsmethoden und Gesichtspunkte, ihre Fortschritte und Entwicklungstendenzen liegen fast ausschließlich auf maschinentechnischem Gebiet. Viele Zweige der Lebensmittelindustrie, von denen fast jeder die chemischen Industrien im engeren Sinne, z. B. Teerfarbenindustrie, in Umfang und Erzeugungswert übersteigt⁴⁾, harren dringend der Modernisierung, die bisher aus einer gewissen konservativen Einstellung eines Großteils der Lebensmittelindustrie unterblieben ist, wozu die etwas einseitige Richtung der älteren Generation der Lebensmittelchemie und das Fehlen eines in diesem Sinne wirkenden Institutes⁵⁾ beigetragen haben mögen. Bei der auf Grund der Zeitverhältnisse der letzten Jahre oft gewandelten Herstellung von Lebensmitteln zeigte sich nun, daß die Übernahme der Denk- und Vorstellungsweise der Biochemie für Arbeitsgänge

⁴⁾ A. Schmidt: Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild; Berlin-Leipzig 1934, S. 12ff.

⁵⁾ Im Gegensatz zu den zahlreichen Einrichtungen im Ausland, z. B. in der University of California, Berkeley, im Massachusetts Institute for Technology, Cambridge, Mass.

der Lebensmittelindustrie neue Produkte oder sichere Fabrikationen ermöglichte, die grundlegend unsere weitere Ernährung beeinflussen dürften⁶⁾. Wenn man es bislang als Aufgabe der technischen Biochemie betrachtete, die Energetik der Zelle für die Dienste der chemischen Industrie auszunutzen⁷⁾, so erheischen die Aufgaben der Lebensmittelindustrie zusätzlich noch, sie gegebenenfalls zu unterdrücken. Für eine Reihe wichtiger Industriezweige der Lebensmittelindustrie wie Konserven-, Trocknungs- und Gefrierindustrie⁸⁾ und in den letzten Jahren auch im ganz großen Umfange der Nahrungsmittelindustrie bedeutet die Erfüllung der Forderung der restlosen Inaktivierung der Fermente während des Fabrikationsprozesses die Voraussetzung der Herstellung haltbarer und schmackhafter Produkte⁹⁾.

Die Schwierigkeiten von Untersuchungen in der technischen Biochemie erklärten sich aus der Forderung, daß Erkenntnisse über das Verhalten einzelner Zellbestandteile gegenüber technischen Maßnahmen gesammelt werden sollen, obwohl noch andere beeinflussbare Stoffe vorhanden sind, ja oft liegen sogar noch intakte Zellverbände vor. Je nach der Art der technischen Bedingungen kann das Substrat mit beeinflusst werden, es ist daher nötig, sich über den Umfang des Einflusses unbedingt Klarheit zu verschaffen. Dies ist wiederum nur in zeitraubenden Versuchen möglich, indem von der Reaktion in reinen Lösungen ausgegangen wird, um sich danach geeignete Modelle aufzubauen und um schließlich an Geweben, Lebensmitteln und Nahrungsmitteln die eigentliche Aufgabe zu studieren; ein Weg, den wir beim Studium der Trocknungs-^{10,11)} und der Gefriereinflüsse^{12,13)} zwangsläufig gehen mußten.

Die besonderen Schwierigkeiten auf dem Lebensmittelgebiet sind zusätzlich dadurch gegeben, daß wohl das äußere Erscheinungsbild eines Fabrikations- oder Lagerungsfehlers wie das Braunwerden von Trockengemüse, das Strohigwerden von Gefrierfischen und das Bitterwerden von Nahrungsmitteln bekannt ist, daß jedoch die Ursachen und das tatsächliche Reaktionsgeschehen unbekannt sind. Ein Vorgang läßt sich aber nur dann verstehen, wenn die gesamte Reaktionskette übersehen werden kann. Umfang und Zahl der Probleme und das geringe Interesse der Chemiker in Deutschland an der Lösung solcher Aufgaben machen es dem Einzelnen nahezu unmöglich mehr in die Tiefe zu gehen, als es unbedingt nötig ist¹⁴⁾.

Im folgenden soll am Beispiel der Beeinflussung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln die Arbeitsweise demonstriert und gleichzeitig gezeigt werden, daß den vorwiegend an Nahrungsmitteln erzielten Ergebnissen allgemeine Bedeutung für andere technisch-biochemische Prozesse zukommt. Die Darstellung beschränkte sich bewußt auf Nahrungsmittel und zog nur dann andere Lebensmittel in den Kreis der Betrachtung mit ein, wenn Ergebnisse für die aufgeworfene Fragestellung auf diesem Teilgebiet noch nicht vorliegen. Unter Nahrungsmittel sollen ganz allgemein fabrikmäßige Zubereitungen von Nahrungsmitteln verstanden werden, bei denen wertvolle Bestandteile in angereicherter, leicht verdaulicher oder geschmacklich ansprechender Form vorliegen.

1. Über die Untersuchung von Nahrungsmittel-Veränderungen

Ein Teil unserer Nahrungsmittel wie Sojaflocken, Hafermehl, Maisgrieß haben nur eine sehr begrenzte Haltbarkeit gegenüber reinen Stärkeprodukten, wie Kartoffelstärke, die sich jahrelang

ohne Qualitätsminderung lagern lassen¹⁵⁾. Ebenso bewahren helle Mehle besser ihre ursprünglichen Eigenschaften als dunkle, kleiereiche. Als Ursache der Geschmacksverschlechterung werden vor allem die Fermente angesehen, die in den Aleuron- und Keimlingszellen lokalisiert sind. Das erscheint zunächst verwunderlich, weil sich die unversehrten Getreidekörner meist jahrelang ohne Qualitätsbeeinträchtigung lagern lassen¹⁶⁾. Für die Aktivierung der Fermente in den Mahlprodukten werden eine Reihe von Tatsachen verantwortlich gemacht, beispielsweise Wegfall des Schutzes der Schale bei Sonnenblumenkernen¹⁷⁾, vergrößerte, dem Luftsauerstoff ausgesetzte Oberfläche durch die Feinvermahlung des Getreides und Störung des fermentativen Gleichgewichtes durch Zerquetschen des Keimlingsgewebes. Besonders scheinen die Fette und Phosphatide dem Angriff zu unterliegen¹⁸⁾. Zweifellos werden auch die anderen Zellbestandteile verändert, doch beeinträchtigen die Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate und Eiweißkörper das Geschmacksempfinden nur in untergeordnetem Maße, während die menschliche Zunge eine Fettzersetzung von wenigen Tausendsteln bis Hundertsteln von Prozenten als unangenehm oder sogar als untragbar empfindet. Für die einzelnen Verderbsformen mit Sicherheit die daran beteiligten Fermente angeben zu wollen, ist noch unmöglich und muß dringende Aufgabe weiterer Arbeiten sein. Beim Sauerwerden dürften bei Haferflocken Lipasen und Phosphatasen¹⁹⁾ beteiligt sein. Ebenso werden Lipasen für das Selbigwerden²⁰⁾ verantwortlich gemacht. Ranzigwerden muß den Lipoxydasen zugeschrieben werden²¹⁾. Auch das bei mais-, hafer- und roggenkleie-haltigen Produkten so oft beobachtete Bitterwerden ist noch ungeklärt. Es sind jedoch mit Sicherheit Fermente, die diese Erscheinungen hervorrufen, denn letztere können durch Erhitzen unterdrückt werden. Diese Lücken in der Erkenntnis sind nicht leicht zu schließen, weil Mikronachweise für das Zersetzungsprodukt gefordert werden, wobei dieses weiter verändert werden kann²²⁾ oder infolge Symplexbildung sich dem Nachweis entzieht²³⁾. Andererseits sind Feinnachweise für die Fermente notwendig. Die Isolierung der Fermente ist aber wegen des großen Ballastes stärke- oder eiweiß-haltiger Begleitstoffe, die überdies ebenfalls verändert sind, z. B. verkleistert, besonders schwierig. Durch Anwendung der Mikrotechnik nach Gorbach²⁴⁾ und der manometrischen Warburg-Technik²⁵⁾ gelangen Einblicke in die Veränderungen der Fermente bei technischen Prozessen, über die nachstehend berichtet werden soll. Wenn dabei oft Parallelen gezogen werden, zwischen der Peroxydase-Aktivität in einem Nahrungsmittel und irgendwelchen Veränderungen, so ist das selbstverständlich nicht in der Weise aufzufassen, daß die Peroxydase für die betreffende Veränderung verantwortlich zu machen ist, sondern daß sie entweder für das unbekannte Ferment eingesetzt wird oder daß ihre Bestimmung vor allem bei Serienanalysen²⁶⁾ einfacher oder schneller zu handhaben ist. Man muß sich selbstverständlich der Tragweite, unter Umständen auch der Gewagtheit der Schlußfolgerungen jederzeit bewußt sein. Bei der gestellten Aufgabe, die Haltbarkeit von Nahrungsmitteln im günstigen Sinne zu beeinflussen, sind wir trotzdem vor Fehlschlüssen bewahrt worden, weil wir jede Versuchsvariante im Nahrungsmittel selbst zu reproduzieren versuchten und dies dann durch Lagerversuche auf seine Haltbarkeit prüften. Überdies eignet sich das Ferment Peroxydase wegen seiner Hitzestabilität besonders für die genannten Untersuchungen. Die mit ihm erzielten Ergebnisse zogen für die Praxis Fabrikationsforderungen nach sich, die den wirklichen gleich oder strenger, jedoch nie milder waren. Damit wurde die Industrie vor Verlusten durch ungenügende Fermentinaktivierung ihrer Nahrungsmittel geschützt und sie erreichte dadurch Haltbarkeitszeiten, die heute im allgemeinen für die Verteilung für notwendig erachtet werden (4 Monate).

⁶⁾ W. Ziegelmayer: Die Ernährung des deutschen Volkes; Dresden-Leipzig 1947.

⁷⁾ Vgl. Fußnote ⁶⁾, Seite 727.

⁸⁾ F. Kiermeier, Dtsche. Lebensmittel-Rdsch. 43, 75—77 [1947].

⁹⁾ F. Kiermeier, Probleme der Maisverarbeitung, 44, 6—8 [1948].

¹⁰⁾ F. Herrlinger u. F. Kiermeier, Blochem. Z. 317, 1 [1944].

¹¹⁾ Dieselben, ebenda, 318, 413—424 [1948].

¹²⁾ F. Kiermeier, Blochem. Z. 318, 275—296 [1947].

¹³⁾ F. Kiermeier, Blochem. Z., in Vorbereitung.

¹⁴⁾ Für die Dauer gesehen ist dies unbefriedigend und muß sich eines Tages rächen. Ja man könnte meinen, daß die Folgen dieser zu geringen Beachtung gerade gegenwärtig¹⁵⁾ spürbar sind, wenn der Verbraucher unbefriedigend schmeckende Nahrungsmittel aus einwandfreien Rohstoffen abnehmen muß. Andererseits liegt in dem Zustrom von für diese Spezialgebiete nicht vorgebildeten Chemikern und in der Bildung der Lebensmittelindustrie ohne ausreichende Sachkenntnis beratender Ausschüsse eine Gefahr, die unter Umständen die Skepsis des Praktikers gegen den Mann von der Wissenschaft verstärkt. Es ist erschreckend, wie in der letzten Zeit sich manche Chemiker in der Lebensmittelindustrie auf Grund der Zeitumstände gezwungenermaßen versuchen, ohne die Erfahrungen hierfür zu besitzen. Sie schädigen nicht nur sich selbst, sondern auch den Kollegen erheblich. Die Lebensmittelindustrie verlangt wie jede andere Disziplin der angewandten Chemie Vorbildung und Erfahrung, um erfolgreich arbeiten zu können.

¹⁵⁾ R. Heiß: Anleitung zum Frischhalten der Lebensmittel; Berlin 1945.

¹⁶⁾ H. Schmalzfuß, Milchwiss. 2, 335—47 [1947].

¹⁷⁾ F. Kiermeier, Blochem. Z. 318, 265—274 [1947].

¹⁸⁾ K. Täufel, Dtsche. Lebensmittel-Rdsch. 1944, Seite 17—19.

¹⁹⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie, Berlin 1939, Bd. IV, S. 295.

²⁰⁾ F. Kiermeier u. K. Täufel, Fette u. Seifen 45, 487 [1938].

²¹⁾ F. Kiermeier, ebenda 47, 564 [1940].

²²⁾ F. Kiermeier, ebenda 48, 11 [1941].

²³⁾ F. Gorbach, ebenda 47, 499 [1940]; 49, 553* [1942]; 49, 625 [1942].

²⁴⁾ F. Dickens: „Die manometrische Methode“ in Bamann-Myrbäck: Methoden der Fermentforschung I, 984, Leipzig 1941.

²⁵⁾ H. Diemair u. Häuster, Z. analyt. Chem. 22, 12—24 [1941].

2. Hemmung der fermentativen Wirkung

Zunächst hat die Industrie immer den Wunsch, die Fermente ohne besondere Hitzeanwendung zu inaktivieren, weil auf diese Weise andere Zellbestandteile geschont werden oder weil das Lebensmittel in seiner ursprünglichen Beschaffenheit und Eigenart erhalten bleiben soll. Durch eine Reihe rein physikalischer Verfahren, die sich auch bei anderen Lebensmitteln bewährt haben, lassen sich zweifellos die Lagerzeiten einer Reihe von Nahrungsmitteln günstig beeinflussen. Lagerung bei niedrigen Temperaturen²⁶⁾ oder in inerten Gasatmosphären²⁷⁾ verspricht ein Hinausschieben einer Geschmacksverschlechterung. Jedoch können manche Nahrungsmittel, wie Mais, so aktive Enzymsysteme enthalten, daß der Gewinn durch solche Verfahren unerheblich ist²⁸⁾. Außerdem verträgt das Nahrungsmittel als Massengut der allgemeinen Volksernährung keinen großen wirtschaftlichen Aufwand. Dieser ist nur bei wertvollen Lebensmitteln wie Ei- oder Milchpulver oder bei gemahlenem Kaffee, die wie die modernen Erzeugnisse des Auslandes zeigen in mit inerten Gasen gefüllten Blechbehältern verschickt werden, wirtschaftlich tragbar. Am ehesten lassen sich noch durch Herstellen von Preßwürfeln, z. B. bei manchen Suppen und Haferflocken, und durch geeignete Verpackungsmittel längere Haltbarkeitszeiten erzielen, weil dadurch das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt stark verkleinert und dem Luftsauerstoff der Zutritt in das Innere erschwert wird. Von den im Fluß befindlichen Bemühungen sauerstoff-undurchlässige, nicht metallische Verpackungsmittel zu schaffen, sind nicht nur für die Lebensmittelfrischhaltung, sondern auch für eine Reihe besonders fetthaltiger Nahrungsmittel, eine bessere Erhaltung ihrer Qualitäten zu erwarten. In besonders entwickelten, geformten Nahrungsmitteln wie Ganzkorn-Präparaten oder solchen in Pastenform vermögen eßbare Überzüge aus Zucker, speziellen Celluloseestern und Kakaomassen ähnliche Aufgaben zu übernehmen. Jedoch sind bei all diesen Verfahren nur insoweit Haltbarkeitsverbesserungen zu erwarten, als an den Veränderungen sauerstoffbedürftige Fermentsysteme beteiligt sind. Auch durch die Entfernung der besonders in Mitleidenschaft gezogenen Substrate, z. B. des Fettes, kann die Haltbarkeit wesentlich verlängert (Mais- und Sojaprodukte) oder überhaupt erst ermöglicht werden (Keimlingsnahrung). Jedoch bietet die Fettextraktion selbstverständlich kein Allheilmittel, weil sie im technischen Rahmen nie hundertprozentig verläuft, denn es verbleibt in den großtechnisch extrahierten Produkten stets noch ein Fettanteil von 1–2% und die Fermente werden durch die Extraktion meist nur unerheblich beeinflusst. In den Rapsextraktionsschroten z. B. konnte von uns noch Peroxydase in erheblicher Aktivität und Myrosinase nachgewiesen werden.

Da alle fermentativ bedingten Reaktionen an das Vorhandensein von Wasser gebunden sind, ist von vornherein anzunehmen, daß in Lebensmitteln mit niederen Wassergehalten kaum noch fermentative Reaktionen zu erwarten sind. Zweifellos sind die Veränderungen, in der Zeiteinheit betrachtet, auch außerordentlich klein, auf mehrere Monate umgerechnet genügt dies aber, um die Nahrungsmittel verderben zu lassen. Es hat sich in den letzten Jahren auf Grund der vielen Erfahrungen mit Trockenprodukten aller Art gezeigt, daß schon geringe Verschiebungen im Wassergehalt wesentliche Veränderungen im Geschmack nach sich ziehen. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei ebenfalls zu einem großen Teil um Fermentreaktionen handelt. Verringern des Wassergehaltes durch vorsichtiges Trocknen bei niedrigen Temperaturen kann die Haltbarkeit mancher Nahrungsmittel verlängern. Auf Grund der Hygroskopizität aller Trockenprodukte muß dann aber dieser Zustand durch geeignete Verpackungsmittel²⁹⁾ erhalten werden, weil durch die Luftfeuchtigkeit günstigere Reaktionsbedingungen für die Fermente wieder hergestellt werden können. Je nach dem Verlauf der Sorptionsisotherme³⁰⁾ genügt schon die Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit um wenige Prozente dazu, die Reaktionsgeschwindigkeit der

für die Veränderungen verantwortlichen Fermente extrem zu steigern. (Bild 1).

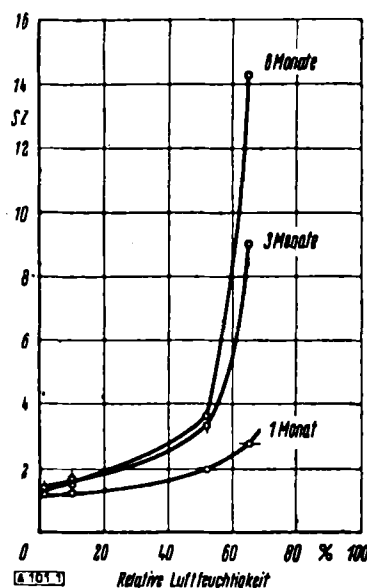


Bild 1

Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Säurezahl der Petrolätherextrakte von geschälten Sonnenblumensamen nach mehrmonatiger Lagerung bei 28°.³¹⁾

Daraus ergibt sich, daß selbst in „trockenen“ Pulvern mit fermentativen Umsetzungen zu rechnen ist, womit sich auch zahlreiche Beobachtungen über die verschiedene Haltbarkeit mancher Enzympräparate aufklären. Für eine Reihe von Industrien aus dem Gebiet der technischen Biochemie wäre es dringend erwünscht, etwas über die Kinetik der Fermentreaktion im festen Zustand zu erfahren. Die experimentellen Schwierigkeiten, Ferment-Modellversuche in wasserarmen Medien oder sogar in Pulvern ablaufen zu lassen, sind jedoch so groß, daß dieses Vorhaben nur schrittweise vorgenommen werden kann. Unsere Versuche über den Einfluß des gefrorenen Substrates³²⁾ auf die Aktivität von Fermenten und über den Einfluß der Katalase auf die Peroxyde in festen Fettemulsionen³³⁾ stellen die ersten Arbeiten in dieser Richtung dar, wobei der Wasserentzug durch Ausfrieren des Wassers hergestellt wurde. In anderen Versuchen stellten wir durch Verdampfen des Wassers bei 28° einen verschiedenen hohen Gehalt an Trockensubstanz ein. In Bild 2 wird ein solcher Versuch wiedergegeben, bei dem die fermentativ bedingte Sauerstoff-Aufnahme eines Birnensaftes, dessen Wassergehalt von 88% auf 28% erniedrigt worden ist, bestimmt wurde. Danach

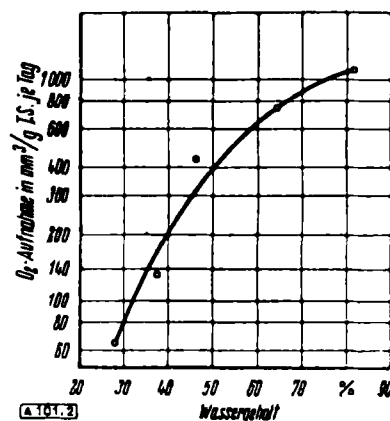


Bild 2

Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der für die Sauerstoffaufnahme verantwortlichen Fermente in einem Birnensaft.

weist die Fermentreaktion im wasserarmen Zustand noch rund $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Stärke auf; ein Wert, der genügt, daß sich in dem Fabrikat bei längerer Lagerung unliebsame Farb- und Geschmacksveränderungen ergeben.

Auch in der Anwendung von Enzymdestruktoren könnte die Haltbarkeit von Nahrungsmitteln beeinflusst werden. Erfolge für die technische Biochemie und für die von ihr abhängigen Industrien sind aber nur durch planmäßige, systematische Forschung

²⁶⁾ W. Diemair: Die Haltbarmachung von Lebensmitteln und ihre Grundlagen, Stuttgart 1946, 2. Aufl. S. 81–224.

²⁷⁾ G. Kaess, diese Ztschr. 52, 17 ff. [1939]; dort zahlreiche Literatur speziell für Getreide: Liverpool Grain Storage and Transit Co., Engl. P. 429920.

²⁸⁾ R. Heiß: „Das Lebensmittel und seine Verpackung“, Z. Untersuch. Lebensmittel, im Druck.

³³⁾ F. Kiermeyer, Biochem. Z. 318, 256–264 [1947].

zu erwarten, wie es *Kuhn und Beinerl*¹⁰⁾ über die Hemmstoffe der Carboxylase gezeigt haben, denn das Gebiet der Enzymeffektoren¹¹⁾ liegt noch sehr im argen. Die meisten bis jetzt bekannten Stoffe kommen aus gesundheitlichen Gründen oder weil sie dem Lebensmittelgesetz widersprechen nicht in Betracht. Nur in besonders günstig gelagerten Fällen – wie z. B. bei der durch Polyphenolase verursachten und durch Ascorbinsäure unterdrückbaren Braunfärbung von Gefrierpfirsichen¹²⁾ – sind die ersten Versuche unternommen, eine fermentative Reaktion mit chemischen Mitteln zu verhindern, ohne daß das Lebensmittel in seiner Eigenart, wie es z. B. bei der Räucherung geschieht, verändert wird. Bei dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis verbleibt somit für die sichere Beeinflussung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln als allein sicheres Mittel die Inaktivierung der Fermente durch Wärme.

3. Inaktivierung der Fermente durch trockene Erhitzung

Da trockene Erhitzung apparate- und verfahrenstechnisch einfacher zu handhaben ist und sich bei Temperaturen unter 120° geringere Substratveränderungen als bei der feuchten Erhitzung einstellen, wird im allgemeinen von der Industrie eine trockene Wärmebehandlung einer feuchten vorgezogen. Hierbei wird aber übersehen, daß Fermente kaum nennenswert im trockenen Substrat bei Temperaturen bis 120° geschädigt werden, wie verschiedentlich festgestellt worden ist¹³⁾. Erst bei Temperaturen über 140°, bei denen schon Karamelisierungen und Röstung des Substrates eintritt, werden Fermente zerstört. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten lassen sich wegen des spärlichen Materials noch nicht aufstellen, zumal der Einfluß der Temperatur von der Art der Begleit- bzw. Schutzstoffe überdeckt wird. An gequetschtem Hafer wurde z. B. beobachtet, daß erst bei 177° ein ziemlich rascher Zerfall der Peroxydase eintritt, der sich innerhalb weniger Temperaturgrade zur völligen Vernichtung steigert (Bild 3). Das

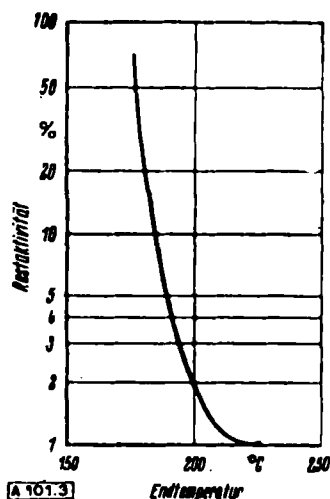


Bild 3
Einfluß der Temperatur auf die Inaktivierung von Peroxydase bei gequetschtem Hafer (Wassergehalt 13%)

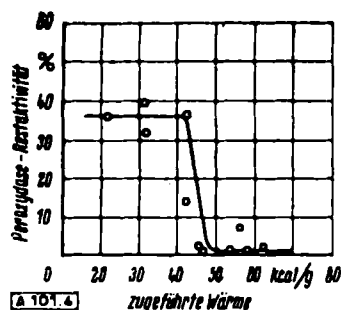


Bild 4
Einfluß der aufgewendeten Wärmemenge auf die Inaktivierung der Peroxydase bei gequetschtem Hafer¹⁴⁾

¹⁰⁾ Chem. Ber. 80, 101–108 [1947].

¹¹⁾ Th. Bersin: Hdbch. d. Enzymologie, Leipzig 1940, 154–186.

¹²⁾ Prospekte der Firma Merck in USA.

¹³⁾ E. A. Sym, Biochem. Z. 230, 19 [1930].

¹⁴⁾ Die für den Endzustand verantwortliche zugeführte Wärmemenge wurde aus dem Flächen-Integral der Temperatur-Kurve über der Erhitzungszeit mal spezifischer Wärme berechnet. Gleichung der logistischen Kurve:

$$y = \frac{e^x - 45 + 38}{e^x - 45 + 1} \quad \text{Versuchstemperaturen } 110^\circ\text{--}210^\circ, \text{ Erhitzungszeiten } 1\text{--}6 \text{ min.}$$

kann auch dadurch ausgedrückt werden, daß bis zu einer bestimmten zugeführten Wärmemenge kaum eine nennenswerte Vernichtung des Fermentes eintritt. Erst wenn ein bestimmter Grenzwert und eine bestimmte Temperatur überschritten werden, erfolgt eine völlige Inaktivierung des Fermentes (Bild 4). Die Inaktivierung eines Fermentes geht also in Stufen vor sich, bei der Hitzeinaktivierung der Peroxydase in wäßrigen Lösungen und von Kartoffelgeweben glauben wir vier Bereiche festgestellt zu haben¹⁵⁾. Die in Bild 3 wiedergegebene Kurve hat mit der in Bild 4, auf Grund der Versuchspunkte berechneten Kurve große innere Verwandtschaft. Oft liegt bei der trockenen Erhitzung die völlige Inaktivierung bereits im Bereich unerwünschter Veränderungen. In der Industrie wird daher meist versucht, eine Inaktivierung der Fermente durch besonders langes Erhitzen bei Temperaturen um 100° zu erzwingen. Nachprüfungen der auf solche Weise behandelten Nahrungsmittel haben in jedem Falle ergeben, daß dies zwecklos ist, ja daß im Gegenteil die vorhandenen Fette dabei entweder bereits ranzig werden oder daß sie einer Autoxydation leichter zugänglich geworden sind. Eigene Modellversuche, vgl. Zahlentafel 1, bestätigen dies. Nur unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. bei der Erhitzung im schmelzenden Zucker bei der Krokantherstellung, kann eine Schädigung einer Reihe von Fermenten herbeigeführt werden. Doch haben gerade hier eingehende Versuche gezeigt, daß die für das Ranzigwerden verantwortlichen Fermente, vermutlich Lipoxydase, in den Sonnenblumenkernen zum Teil erhalten blieben, was genügt, daß diese Produkte gegenüber solchen mit völlig inaktivierten Fermenten schlechter haltbar waren.

	Behandlung	Peroxydase in F. Z.
Haferkorn	8 h b. 40° u. 8 h b. 100° gedarrt	20,8
	unbehandelt	10,0
Sonnenblumenkerne (ohne Schale)	24 h b. 105° getrocknet	37,8
	unbehandelt	75,8
Sonnenblumensamen (mit Schale)	24 h b. 105° getrocknet	53,6
	unbehandelt	61,5

Tabelle 1
Einfluß der trockenen Erhitzung auf die Inaktivierung von Fermenten

Unter speziellen Bedingungen ist es sogar möglich, daß bei trockener, längerer Erhitzung von Cerealien nach der Behandlung höhere Fermentaktivität vorhanden ist als vorher, was vermutlich durch¹⁶⁾ die Umwandlung von Desmoenzymen in Lyoenzyme zu erklären ist, vgl. Zahlentafel 1 bei Hafer. Die in dieser Weise gewonnenen Nahrungsmittel unterliegen einer besonders raschen, unangenehmen Veränderung. Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Erkenntnis ist die Inaktivierung durch trockene Erhitzung der Fermente ein unsicheres Verfahren, bei dem eine Reihe von Begleitstoffen, besonders Fette und andere oxydationsempfindliche Stoffe, ungünstig beeinflusst werden, so daß zur Zeit davon Abstand genommen werden muß. Sicherlich dürften sich in Zukunft für einzelne Nahrungsmittel bzw. Lebensmittel spezielle Erhitzungsbedingungen finden lassen. Dies erfordert jedoch, daß die vorstehend angeführten und nur als Orientierung gedachten Untersuchungen auf viel breiterer und grundlegenderer Basis wiederholt und weiter verfolgt werden.

3. Inaktivierung der Fermente durch feuchte Erwärmung

Allein die feuchte Erhitzung verbürgt zur Zeit eine sichere Inaktivierung der Fermente, eine Arbeitsweise, die beim Blanchierprozeß für die Vorbehandlung des Gemüses vor dem Trocknen, Gefrieren oder Eindosen in den betreffenden Industriezweigen üblich ist¹⁷⁾. Hierbei ist auch die Erhitzungsgeschwindigkeit von Bedeutung. Es ist bekannt, daß Gemüse bei gleichem Wassergehalt ein minderwertiges Produkt ergibt, wenn man es in Dosen unblanchiert erhitzt, selbst wenn die Sterilisationstemperatur höher liegt, als die Blanchiertemperatur. Aus diesem Grunde kann man die meisten Gemüse auch nicht ohne Blanchieren trocknen, auch wenn die Anfangstemperaturen beim Trocknen den Blanchiertemperaturen entsprechen¹⁸⁾. Während bei dieser Erhitzungsart – abgesehen von der noch nicht allgemein eingeführten Dampfbehandlung – mit relativ großen Wassermengen gearbeitet wird, möchte man bei der Herstellung der

¹⁵⁾ Vgl. z. B. J. R. Wagner, F. M. Stern u. C. A. Elvehym, Ind. Engng. Chem. 39, 990 [1947].

¹⁶⁾ A. Heilmann-Gelerhaas, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 43, 126–131 [1947].

¹⁷⁾ R. Heiß, diese Ztschr. B: 20, 68 [1948].

Nährmittel mit möglichst wenig Wasser auskommen, weil dieses ja später wieder verdampft werden muß und weil sich dadurch, vor allem bei stärkehaltigen Produkten, tiefgreifende Veränderungen in den Quellungserscheinungen ergeben. Es besteht also stets die Aufgabe, für das in Frage kommende Material und die Erhitzungsapparatur den jeweils richtigen Wasserzusatz bzw. Dampfmenge und die geeignete Temperatur herauszufinden. Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erschwert, daß diese vier Grundvarianten unter technischen Bedingungen zahlreiche weitere Untervarianten zulassen. Es ist daher verständlich, daß laboratoriumsmäßige Versuche an Fermentpräparaten und einfachen Modellsubstraten zwar unumgänglich notwendig sind, um die Eigenart des Fermentes und des betreffenden Substrates kennenzulernen, daß sie aber nur dazu dienen können, um die technischen Varianten auf ein erträgliches Maß zu beschneiden. Bei gequetschtem Hafer fanden wir beim Inaktivieren der Peroxydase die in Bild 5 wiedergegebenen Verhältnisse, wonach der

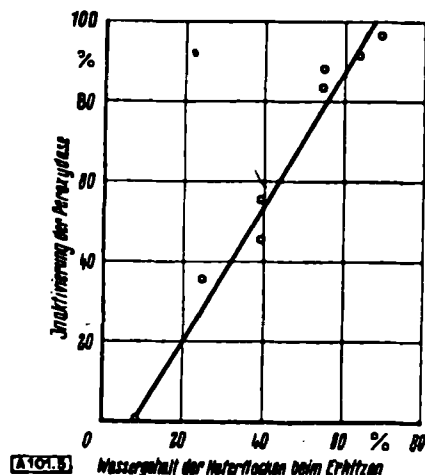


Bild 5

Einfluß des Wasserzusatzes zu gequetschtem Hafer auf die Inaktivierung der Peroxydase

Wassergehalt des Materials mindestens 70% betragen mußte, um auf dem Wasserbad bei 100° eine vollständige Inaktivierung des Fermentes herbeizuführen. Durch geringe Säurezusätze können unter Umständen die Erhitzungsbedingungen milder gehalten werden.

Auf Grund der Erfahrung, daß eine bestimmte Wärmemenge einwirken und gleichzeitig eine Temperatur erreicht werden muß, die über der Koagulationstemperatur des betreffenden Fermenteiweißes liegen soll oder die eine Trennung von aktiver Gruppe und Trägerprotein herbeiführt, ist es verständlich, daß Erhitzungstemperatur und Erhitzungsdauer von entscheidendem Einfluß auf die Inaktivierung der Fermente sein müssen. Im allgemeinen

genügen verhältnismäßig kurze Erhitzungszeiten, bei Gemüse z. B. 30 bis 60 Sekunden (Bild 6).

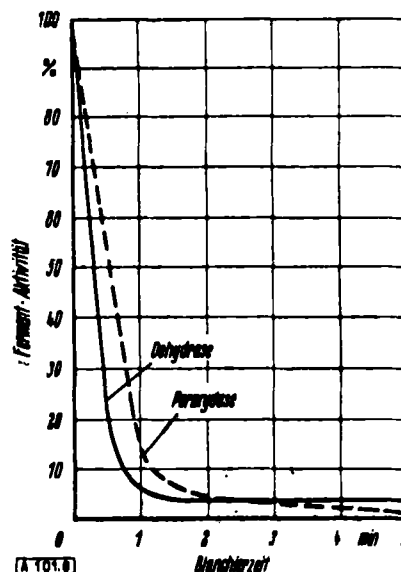


Bild 6

Einfluß der Erhitzungszeit auf die Peroxydase und Dehydrase von Weißkohl (Inaktivierung im kochenden Wasser)

Auch bei Nährmitteln, die mit genügend Wasser versetzt worden sind, erzielt man schon mit kurzen Erhitzungszeiten eine schnelle Abtötung der Fermente, so daß unter Umständen schon Abtrocknung durch den Walzentrockner genügt. Bei der wesentlich kürzeren Trocknungs- und demgemäß Erhitzungsperiode im Sprühtrockner bleiben die Fermente weitgehend erhalten. Sind die Zeiten der Erhitzung zu kurz, so ist zu befürchten, daß eine Regeneration der Fermente auch bei Nährmitteln eintreten könnte, wie sie fast bei allen Gemüsearten beobachtet worden ist^{8,10,11}) und schon vorher bei der Pasteurisierung von Milch bekannt war. Unsere daraufhin angestellten Versuche mit Sonnenblumenkernen und Haferflocken fielen jedoch negativ aus.

Zusammenfassung

Die Weiterentwicklung der Lebensmittelindustrie verlangt die Aufnahme der Erfahrung und Gesichtspunkte der technischen Biochemie. Am Beispiel der Beeinflussung der Haltbarkeit von Nährmitteln wird gezeigt, daß dadurch einerseits eine bessere und sicherere Fabrikation ermöglicht wird und daß andererseits eine biochemische Überprüfung mancher Fabrikationszweige Lücken in der Erkenntnis der Biochemie offenbart, die den Ausgangspunkt neuartiger Untersuchungen auf dem Fermentgebiet bilden müssen.

Eingeg. am 8. März 1948.

[A 101].

Grundreaktionen der Phenolharz-Bildung

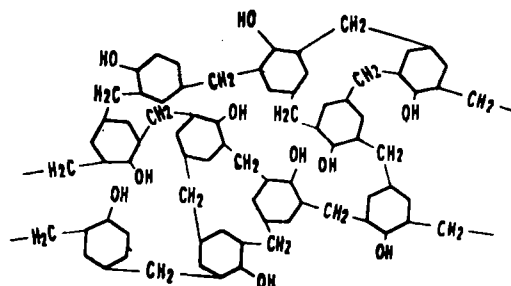
Von Dr. K. HULTZSCH, Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich^o).

Bildung und Aufbau technischer Phenolharze

Die technischen Phenolharze werden bekanntlich durch Kondensation von Phenol-Verbindungen mit Aldehyden hergestellt, wobei hauptsächlich Phenol selbst oder technische Kresol-Gemische, sowie der einfachste und reaktionsfähigste Aldehyd, der Formaldehyd, Verwendung finden. Technologisch unterscheidet man zwischen Harzen, die mit Hilfe von Säuren als Kondensationsmittel hergestellt sind, und solchen, bei denen als Katalysatoren basisch wirkende Stoffe herangezogen werden. In der Regel sind die sauer kondensierten Harze nicht härtend, d. h. sie erleiden beim Erhitzen auf Temperaturen bis zu etwa 200° keine nennenswerten Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften, vor allem der Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Dagegen können die unter Alkali-Zusatz hergestellten Harze wegen ihres Gehaltes an besonders reaktionsfähigen Gruppen unter bestimmten Bedingungen weiterkondensieren; sie sind also härthar oder — wenn die Herstellungsweise nicht vorsichtig genug war — u. U. auch schon mehr oder weniger gehärtet. Ganz streng gilt diese Regel allerdings nicht, da auch noch die Menge des ein-kondensierten Formaldehyds und andere Faktoren eine Rolle spielen.

Man hat sich bislang die Phenolharz-Bildung ganz einfach so vorgestellt, daß die einzelnen Phenolkerne mit Hilfe des Formal-

dehyds unter Wasserabspaltung durch Methylen-Brücken verknüpft werden¹⁾, eine Annahme, der eine Strukturformel der nachstehenden Art (1) ihre Entstehung verdankt²⁾.



Diese Vorstellungsweise trifft aber nach neueren Untersuchungen³⁾ nur für Harze zu, die bei Verwendung genügender

^o) Vorgetragen am 12. Dezember 1947 im organisch-chemischen Colloquium der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz. Zugleich XII. Mittlg. der „Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze“. XI. Mittlg. K. Hultsch, Kunststoffe 37, 205 [1947].

¹⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 613 [1928]; dieselben: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 75; dieselben: Hochpolymere Chemie, Bd. II: Die hochpolymeren Verbindungen, Leipzig 1940, S. 199.

²⁾ K. Raschig, Kunststoffe 28, 2 [1938]; E. Dreher, Zur Chemie der Kunststoffe, 2. Aufl. München-Berlin 1941.

³⁾ K. Hultsch, Kunststoffe 37, 205 [1947].