

vor. Schweinenierenextrakte bilden jedoch kein  $\text{L}$ -Ascorbinat, sondern aus 3-Keto- $\text{L}$ -gulonat  $\text{L}$ -Xylulose +  $\text{CO}_2$ . Werden diese Extrakte schrittweise verdünnt, so nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit  $\text{L}$ -Gulonat  $\rightarrow$  3-Keto- $\text{L}$ -gulonat relativ zu, die Decarboxylierung 3-Keto- $\text{L}$ -gulonat  $\rightarrow$   $\text{L}$ -Xylulose +  $\text{CO}_2$  dagegen relativ ab. Nun erscheint  $\text{L}$ -Ascorbinat als Reaktionsprodukt. Die Schweineniere besitzt also die potentielle Fähigkeit zur Ascorbinsäure-Synthese, nur wird das Intermediärprodukt 3-Keto- $\text{L}$ -gulonat durch eine stark wirksame Decarboxylase abgefangen. In der Leber derjenigen Säugetiere, die  $\text{L}$ -Ascorbinsäure synthetisieren können, ist die Decarboxylase-Aktivität sehr viel geringer im Verhältnis zur Umwandlung 3-Keto- $\text{L}$ -gulonat  $\rightarrow$   $\text{L}$ -Ascorbinat. Mit Affenleberextrakten wurde nun das gleiche beobachtet wie mit Schweinenierenextrakten, d. h. auch hier sind die Enzymsysteme zur Ascorbinsäuresynthese potentiell vorhanden, 3-Keto- $\text{L}$ -gulonat wird jedoch bevorzugt zu Xylulose +  $\text{CO}_2$  decarboxyliert. Mit verdünnten Affenleberextrakten werden erhebliche Mengen  $\text{L}$ -Ascorbinat erhalten. Der genetische Defekt bei den Tieren, die  $\text{L}$ -Ascorbinat alimentär benötigen, scheint demnach nicht in einem absoluten Mangel an einem Enzym zu bestehen, sondern in der Relation der Aktivitäten zweier vorhandener Enzyme, die um das gleiche Substrat kompetitieren.

F. LYNNEN, München: *Phosphat-Kreislauf und Pasteur-Effekt*.

Den Pasteur-Effekt erklärt Lynden durch die Konkurrenz der anaerob und aerob sowohl qualitativ als auch quantitativ verschiedenen Reaktionen zur Synthese von energiereichem Phosphat (ATP). Aerob überwiegen die viel Atmungsenergie liefernden und somit viel  $\text{P}_0 + \text{ADP}$  verbrauchenden Reaktionen gegenüber der Gärungsenergie liefernden Reaktion, der dadurch  $\text{P}_0 + \text{ADP}$  entzogen wird. Dadurch wird sie gebremst = Rückkopplungseffekt durch  $\text{P}_0 + \text{ADP}$ -Mangel. Diesen Rückkopplungseffekt quantitativ direkt zu erfassen, ist z. Zt. methodisch unlösbar, da es noch nicht gelingt, die  $\text{P}_0$ -Konzentration an den Orten der Enzym-Wirkung innerhalb der Zelle zu bestimmen. Indirekte Aussagen sind bereits möglich. Außer ATP sind noch andere Phosphat-Energie-reserven vorhanden, z. B. Metaphosphat, das dem Kreatinphosphat der Muskelzelle vergleichbar ist. 2,4-Dinitrophenol schaltet den Pasteur-Effekt anaerob wie aerob aus, da es den Übergang  $\text{ADP} \rightarrow \text{ATP}$  unterbindet.

Die aerob verringerte Zuckerresorption ist wohl auf verlangsamte Diffusion von ATP aus den Mitochondrien („Raum A“) zu den Orten der Hexokinase („Raum B“) zurückzuführen.

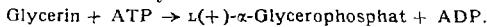
H. HOLZER, Hamburg: *Aerobe Gärung und Wachstum*.

Jodacetat hemmt an Ascites-Tumorzellen über 90 % der anaeroben und aeroben Glykolyse ohne die Atmung zu beeinflussen. Weitere SH-Reagentien, wie Phenyl-quecksilber(II)-acetat, Chlor-quecksilber(II)-benzoat, p-Benzochinon und p-Hydrochinon haben ähnliche Wirkung. Von den z. Zt. bekanntesten Cytostatika hemmen am besten Derivate von 2,5-Bis-äthylenimino-hydrochinon und 2,5-Bis-äthylenimino-benzochinon. Bei der Glykolyse-Hemmung durch diese Cytostatika staut sich Dioxyacetophosphat, da sie mit den SH-Gruppen der Glycerinaldehydphosphat-Dehydrogenase spezifisch reagieren, ferner sinkt der DPN-Gehalt der Ascitestumor-Zellen stark ab. Da Jodacetat nur Enzymhemmung ohne DPN-Sturz bewirkt, müssen die Cytostatika auch noch anderswo, wahrscheinlich am DPN-abbauenden Enzymsystem, angreifen. Steigende Konzentrationen von Nicotinsäureamid hemmen den DPN-Sturz unter Cytostatika-Wirkung.

Normalleberzellen haben  $\text{pH}$  7,4, Hepatomzellen  $\sim 7$ . Nach Glucose-Injektion fällt das  $\text{pH}$  der Hepatomzellen weiter ab, das der Normal-Leberzellen nicht. Cytostatika sind bei neutralem  $\text{pH}$  stärker wirksam als bei neutralem oder schwach alkalischem. Ehrlich-Ascitestumor-Zellen zeigten im Milieu von  $\text{pH}$  7,4 auf oben genannte Cytostatika eine Glykolyse-Hemmung von 11 %, bei  $\text{pH}$  6 von 81 %. Nach Zufuhr von Cytostatika über die Blutbahn werden bevorzugt Zellen gehemmt, in denen stärker saures  $\text{pH}$  herrscht.

O. WIELAND, München: *Wechselbeziehungen zwischen Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel und ihre Störungen*.

Glycerinkinase katalysiert die Reaktion:



$\text{L}(+)-\alpha\text{-Glycerophosphat} + \text{Acetyl-CoA} \rightarrow \text{Phosphatidsäuren} \rightarrow \text{Diglyceride} \rightarrow \text{Phosphatide, Triglyceride}$ . Kristallisierte Glycerinkinase hat eine Michaelis-Konstante von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  und eine Wechselzahl von 8000 (38 °C), besitzt also hohe Affinität zum Glycerin. Test: nach obiger Gleichung entstandenes  $\text{L}(+)-\alpha\text{-Glycerophosphat} + \text{DPN}^+$  durch  $\alpha\text{-Glycerophosphat-Dehydrogenase 3-Phosphoglycerinaldehyd} + \text{DPNH} + \text{H}^+$ .

[VB 928]

## Getreidechemiker-Tagung 1957

4. bis 6. Juni 1957 in Detmold

B. BELDEROK, Wageningen (Holland): *Viscosimetrische Methode zur Bestimmung des  $\alpha$ -Amylase-Gehaltes im einzelnen Getreidekorn und deren Anwendung bei Untersuchungen über den versteckten Auswuchs.*

Die Viscosität einer nach Small löslich gemachten Kartoffelstärkelösung nimmt in Anwesenheit von  $\beta$ -Amylase ab und erreicht bei einem Überschuss  $\beta$ -Amylase einen Endwert, da die gesamte Stärke zu Erythrodextrin abgebaut wird. Wenn man auf diese abgebauten Stärkelösung einen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase-haltigen Extrakt aus Getreide einwirken lässt, kann eine weitere Herabsetzung der Viscosität dieser Stärkelösung nur von der  $\alpha$ -Amylase herrühren. Zur Bestimmung der Viscosität wurde ein abgeändertes Zeitfuchs-Querarm-Viscosimeter verwendet. Die  $\alpha$ -Amylase-Aktivität wurde nach Landis und Redfern berechnet und in Hoskam-Einheiten ausgedrückt. Der Extrakt aus einzelnen Getreidekörnern wird hergestellt, indem das Korn in einer Pufferlösung zerrieben und 1 h im Rotationsthermostaten gehalten wird. Von der abgetrennten Lösung gibt man einen Teil zu einer mit  $\beta$ -Amylase abgebauten Stärkelösung. Nach der festgelegten Reaktionszeit wird die Viscosität bestimmt und die  $\alpha$ -Amylase-Aktivität berechnet. Die Methode ist zur Bestimmung des versteckten Auswuchses bei Getreide geeignet.

J. JANICKI, Posen: *Vitalfärbung der Aleuron-Zellen von Getreide mit Neutralrot*.

Beschädigungen der Aleuron-Zellen durch Erhitzen des Getreides können durch Vital-Färbung mit Neutralrot-Lösungen nachgewiesen werden. Der Beschädigungsgrad ist abhängig von der Temperatur, Dauer der Erhitzung und dem Feuchtigkeitsgehalt des Getreides. Die optimalen Bedingungen der Vitalfärbung wurden ermittelt. Außer der Hitzebeschädigung kommen noch andere Ursachen für eine Färbung der Aleuron-Zellen mit Neutralrot in Frage, wie z. B. eine Beschädigung der Samenschale. Eine Beschädigung der Fruchtschale beeinflusst die Färbung nicht. Die Anreicherung des Farbstoffes in den Lipoiden der Aleuron-Zellen kann nicht die Ursache der Vitalfärbung sein, da sich entfettete Aleuron-Zellen genau so anfärben lassen wie nicht entfettete.

M. ROHRLICH, Berlin: *Glutaminsäure-Decarboxylase im Getreide.*

Getreide enthält Glutaminsäure-Decarboxylase. Die aus der Glutaminsäure entstehende  $\gamma$ -Aminobuttersäure wurde papier-chromatographisch identifiziert. Die Aktivität der Glutaminsäure-Decarboxylase wurde auch manometrisch durch Messen der aus Glutaminsäure abgespaltenen Kohlensäure ermittelt. Durch Bestrahen mit UV-Licht oder durch mehrere Wochen langes Lagern von Weizenkeimmustern im Tageslicht konnte die Decarboxylase vorübergehend aktiviert werden. Ein Zusatz von Pyridoxalphosphat kann die ursprüngliche Enzymaktivität wieder herstellen. Zur Gewinnung der Glutaminsäure-Decarboxylase eignet sich besonders gut Gerstenschrotextrakt, da Gerste eine sehr hohe Enzym-Aktivität besitzt. Verschiedene Weizensorten besitzen unterschiedliche Aktivitäten an Glutaminsäure-Decarboxylase. Die geringste Aktivität wurde bei Hafer gefunden. Mit Hilfe des isolierten Enzympräparates sind quantitative Glutaminsäure-Bestimmungen möglich. Der Glutaminsäure-Gehalt von Weizenkleber beträgt, mit Hilfe dieser Methode ermittelt, durchschnittlich 36 %.

H. THALER, München: *Über die Proteasen des Mehles*.

Zur Bestimmung des fermentativen Eiweißabbaues erwies sich ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Reststickstoffs als besonders brauchbar, das schon 1912 von P. Thomas angegeben und 1935 von H. Borsok überarbeitet wurde. Es wird eine Färbung gemessen, die sich beim Versetzen von Ammoniak- oder Ammoniumsulfat-Lösungen mit Phenol und Natriumhypochlorit entwickelt. Man bestimmt den durch Trichloressigsäure „nicht fällbaren Stickstoff“. Aufschlammungen von Roggen- und Weizenmehlen wurden bei  $\text{pH}$  4,6 und 45 °C gehalten und nach gewissen Zeitabständen Proben für Stickstoff-Bestimmungen entnommen. Im großen und ganzen verhalten sich die Mehle ziemlich gleich, wenn auch im einzelnen deutliche Unterschiede vorhanden waren. Die Proteolyse setzt nicht sofort mit voller Kraft ein, es war eine zum Teil verhältnismäßig lange Anlaufzeit zu beobachten. Nach mehreren Stunden tritt ein Nachlassen der Enzymaktivität ein. Wie die Versuche zeigten, sind auch noch Proteasen im Brot selbst bei Backzeiten bis zu 12 h nachzuweisen.

Für die Bestimmung des Gesamt-Tocopherols hat sich das Verfahren von *Emmerie* und *Engel* in der Modifikation von *Nobile* und *Moor* als besonders brauchbar erwiesen. Parallel mit den Asche- und Fettwerten steigt auch entsprechend dem Ausmahlungsgrad der Gesamt-Tocopherol-Gehalt an. Die niedrigste Weizenmehltype 405 enthält noch rund 45 % des im ganzen Korn vorhandenen Vitamin E-Anteils. In der folgenden Tabelle ist der Ausmahlungsgrad und Tocopherol-Gehalt von Weizenmahlprodukten angegeben.

Weizen	Asche % i. Tr.	Fett % i. Tr.	Tocopherol mg in 100 g TM
Ganzes Korn .....	2,05	2,26	5,04
daraus			
Type 1600 .....	1,68	2,29	5,9
1050 .....	1,14	1,81	4,27
812 .....	0,836	1,68	3,48
550 .....	0,586	1,17	2,55
405 .....	0,47	0,90	2,35
405 (Grieß) ..	0,484	0,73	2,13
Keime .....	4,1	8,9	25,0

Bei Weizenmehlen und Schrotten, die 3–4 Monate bei Raumtemperatur lagerten, sank der Tocopherol-Gehalt allmählich. Roggenschrote verloren dagegen in 2–3 Monaten bereits 30 % ihres Tocopherol-Gehaltes. In der Krume von Großbrot wird beim Ausbacken der Tocopherol-Gehalt nicht nennenswert verändert. Dagegen wurde in der Kruste eine Abnahme um 45 % beobachtet. Die Verluste beim Rösten von Zwieback waren nur gering.

Die ofenfrische Krume des gesäuerten Roggenbrotes enthält nur geringe Mengen Furfurol. In der unmittelbar unter der Kruste liegenden Krumenenschicht ist eine etwas größere Menge festzustellen. Nach einiger Lagerung findet man im Innern der Krume recht beträchtliche Furfurol-Mengen, so daß man den Eindruck gewinnt, daß bei der Lagerung des Brotes Furfurol von der Kruste in das Krumeninnere wandert. In Roggenbrotkrume, die unmittelbar nach dem Backen von der Kruste befreit worden war, stieg der Furfurol-Gehalt während der Lagerung nicht. Dagegen enthielt die frische Brotkrume eines Brotes, das in einer Backkammer gebacken wurde, schon verhältnismäßig große Furfurol-Mengen. Ofenfrische Brotkrume wurde in einem Exsikkator sofort auf –20 °C tiefgekühlt. Beim Öffnen des Exsikkators wurde ein „kohlartiger“ Geruch wahrgenommen, der vom Methyl-mercaptan herrührte. Methyl-mercaptan wurde sowohl im Roggen- als auch im Weizenbrot festgestellt. In geringerem Maße trat es in sog. „Stärkebroten“ auf, die mit Hefe gelockert wurden. „Stärkebroten“, die mit Backpulver gelockert wurden, fehlte dieser Geruch. In weiteren Versuchen wurden die Brotkrumen bei Drucken von 0,5 und 0,05 mm Quecksilber bei Wasserbadtemperaturen bis zu 70 °C destilliert und die flüchtigen Stoffe in Kühlfallen bei etwa –80 °C (Kohlensäure-Aceton) aufgefangen. Ferner wurden die entweichenden Stoffe durch eine 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung geleitet und die isolierten Hydrazone der Carbonyl-Verbindungen papierchromatographisch getrennt. Mindestens sieben Carbonyl-Verbindungen sind am Roggenbrotaroma beteiligt. In ofenfrischer und 24 h alter Brotkrume wurden Formaldehyd, Acetaldehyd und Furfurol gefunden. Daneben wurden Schwefelwasserstoff, Äthylalkohol, höhere Alkohole und Essigsäure nachgewiesen. Sehr wahrscheinlich sind aber noch verschiedene Ester und mittlere Fettsäuren maßgeblich am Brotaroma beteiligt. [VB 935]

## Internationale Stärketagung Detmold

24.–26. April 1957

### Aus den Vorträgen:

M. SAMEC, Ljubljana (Jugoslawien): Stärkesubstanzen in der Papierfabrikation.

Es wurde der Einfluß von Kartoffelstärke, Maisstärke, Reisstärke, Süßkartoffelstärke, Weizenstärke sowie von Handelspräparaten auf die mechanischen Eigenschaften von Papier untersucht. In einer Gruppe der Versuche wurde die Cellulose mit Kleistern beziehungsweise Lösungen der betreffenden Stärkesubstanz gemahlen, während in einer anderen Gruppe nicht geleimtes Papier mit solchen Stärkewassersystemen getränkt wurde. Alle Stärkesubstanzen wirkten sich sehr günstig auf die mechanischen Eigenschaften der Papiere aus. In einzelnen Fällen konnten Verbesserungen der Festigkeit bis zu 900 % des Eigenwertes der Cellulose erreicht werden. Amylose-Lösungen wirkten im allgemeinen günstiger als Amylopektin-Lösungen.

W. J. WHELAN, London: Die Wirkungsweise von Stärkeumwandelnden Enzymen.

Es wurden Enzyme diskutiert, die für den Stärke-aufbau und -abbau in den Pflanzen verantwortlich sind. Der Amylose-Anteil der Stärke kann entweder durch Phosphorylase, die auf Glucosephosphat wirkt oder durch das auf die Maltodextrine wirkende disproportionierende sog. D-Enzym synthetisiert werden. Amylopektin entsteht durch die Wirkung des Verzweigungs-erzeugenden sog. Q-Enzyms auf lineare Polysaccharide vom Amylose-Typus. Der Abbau von Amylose und Amylopektin ist mit der reversibel wirkenden Phosphorylase oder dem sog. D-Enzym möglich. Das gilt für die Amylase. Keines dieser Enzyme greift jedoch die  $\alpha$ -1,6-Bindung (Verzweigung) an. Auch kann die aufbauende Wirkung des Q-Enzyms nicht in Richtung auf die Verzweigungsbindungen umgekehrt werden. Die Aufhebung der Verzweigungen wird durch die hydrolytische Wirkung des sog. R-Enzyms bewerkstelligt, das in Kartoffeln und Puffbohnen vorkommt. Jedes dieser Enzyme stellt spezifische Anforderungen an das Zucker-abgebende und Zucker-aufnehmende Substrat.

M. ULMANN, Potsdam-Rehbrücke: Zur Dokumentation auf dem Stärkegebiet.

Auch auf dem Stärkegebiet bedarf man dringend weitestgehender Erfassung der Publikationen, sowohl in Form von schnell erscheinenden Listen mit Titelnachweisen als auch durch Referate und Fortschrittsberichte über kürzere oder längere Zeiträume. Im Institut für Ernährungsforschung in Potsdam-Rehbrücke besteht eine besondere Stärkenachweiskartei.

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn und W. KEMPF, Detmold: Die Wasserbestimmung in Stärken, Stärke-Derivaten und Stärke-Nebenprodukten nach der „Karl-Fischer-Methode“.

Die Wasserbestimmung in Stärke, Stärke-Derivaten und Stärke-Nebenprodukten ist sowohl in festen als auch bei flüssigen Substanzen und ohne besondere Schwierigkeiten durch Titration mit Karl-Fischer-Lösung in verschiedenen Spielarten möglich. Die Bestimmung verläuft rasch, ist exakt und liefert gut reproduzierbare Werte. Diese liegen infolge des sehr hohen Wasserentzugsvermögens des zum Aufschäumen und Extrahieren verwandten Methanols und der Karl-Fischer-Lösung selbst um etwa 0,5 % über den durch Trocknung im Brabender-Halbautomaten bei 130 °C in 1 h erhaltenen Werten. Säfte und Sirupe sind unmittelbar titrierbar. Durch vergleichende Großzahluntersuchungen wurde gegenüber der Trocknung der zugunsten der Karl-Fischer-Titration liegende Unterschied in der Streuung und in der Abhängigkeit von sekundären Umständen belegt.

S. ZELENKA und B. KOPŘIVA, Prag: Einfluß verschiedener Klärmittel auf die polarimetrische Stärke-Bestimmung nach Ewers.

Es wurde bewiesen, daß bei der Stärkebestimmung die Phosphorwolframsäure in üblichen Mengen das spezifische Drehungsvermögen der Stärke bedeutend beeinflußt. Ähnliches gilt auch bei Anwendung von Na- und NH<sub>4</sub>-molybdat. Der Einfluß wurde in Abhängigkeit von der Konzentration des Klärmittels und der Stärke eingehend geprüft. Für die Kartoffelstärkelösungen in Konzentrationen von 1 g bis 3 g der Stärke in 100 ml der Lösung sowie für den Bereich von 2 ml bis etwa 15 ml 3 proz. Phosphorwolframsäure-Lösung gilt die empirische Gleichung

$$P = P_1 + 0,133 A - 0,25$$

fast genau, wobei P die theoretische Polarisation in °V, P<sub>1</sub> die abgelesene Polarisation in °V und A die verwendete Menge an 3 proz. Phosphorwolframsäure bedeuten. Bei der Klärung mit Hilfe von Zinksulfat und Kaliumseisen(II)-cyanid nach der Methode von Carrez wurden theoretische Werte erreicht.

E. F. W. DUX, Richmond (England): Praktische Erfahrungen mit der Elektrophorese bei Untersuchungen auf dem Stärkegebiet.

Es wurde über Erfahrungen mit einer Kammer berichtet, in der die Papiere vertikal aufgehängt sind. Gleichzeitig wurden Vergleiche zwischen Papier, Glaspapier, Nylon und Seide gezogen. Elektrophoretisch wurde u. a. bewiesen, daß auf alkalischem Wege getrocknete kaltwasserlösliche Stärken Glucuronsäure-Reste enthalten.