

Über die technische Herstellung und die Anwendung von Natriumglutamat

Von Dr. H. NEUKOM

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Einleitung

Die Glutaminsäure gehört zu den Aminosäuren, die für den Aufbau und Stoffwechsel von Pflanzen und Tieren wichtig sind. Obwohl sie nicht zu den essentiellen Aminosäuren gehört, wird sie heute doch als einzige Aminosäure in Tausenden von Tonnen aus Naturprodukten hergestellt. Diese große praktische Bedeutung verdankt sie der spezifischen Eigenschaft ihres Mononatriumsalzes (allgemein als Natriumglutamat bezeichnet), den Geschmack bestimmter Speisen zu intensivieren. Die Glutaminsäure wird für diese Zwecke daher immer in Form ihres Na-Salzes verwendet und als solches in den Handel gebracht. Die freie Glutaminsäure spielt nur pharmazeutisch eine gewisse Rolle; die Produktion der freien Säure aber ist, verglichen mit derjenigen des Natriumsalzes, sehr klein. Das Natriumglutamat ist zudem wohl der wichtigste Bestandteil von Eiweißhydrolysaten, die als Würzen benützt werden; in diesem Fall wird die Glutaminsäure allerdings aus dem Aminosäuregemisch nicht abgetrennt.

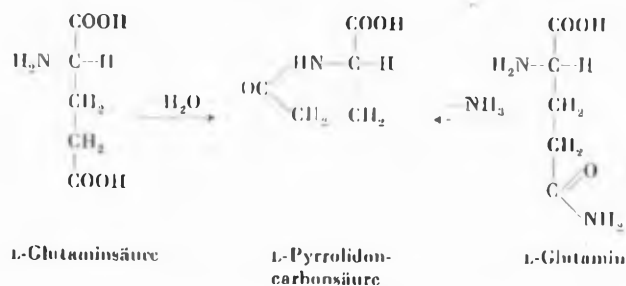
Auf die biochemische und physiologische Bedeutung der Glutaminsäure für den pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel kann hier nicht eingegangen werden. Die äußerst umfangreiche Literatur über Glutaminsäure ist kürzlich zusammengestellt worden^{1,2,3,4}. Die folgenden Ausführungen sollen eine Zusammenstellung der heute verwendeten Rohstoffe und Verfahren zur Herstellung von Natriumglutamat gehen. Die Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung des Natriumglutamates soll ebenfalls kurz besprochen werden.

2. Chemische Eigenschaften der Glutaminsäure

Die Glutaminsäure, α -Aminoglutarinsäure, ist eine Aminodicarbonsäure; ihre wässrigen Lösungen sind schwach sauer; ihr isoelektrischer Punkt (IEP) liegt bei pH 3,2. Sehr wichtig ist, daß die Wasserlöslichkeit beim IEP ein scharfes Minimum aufweist und sehr gering ist (etwa 0,8%). Mit Alkalimetallen bildet die Glutaminsäure in wässriger Lösung nur Monosalze; die Disalze

sind völlig in Monosalze und freie Base hydrolysiert. Das wichtigste Salz ist das bereits erwähnte Natriumglutamat, das sehr leicht löslich ist und mit 1 Mol H_2O kristallisiert. Als Ampholyt bildet die Glutaminsäure auch mit Säuren Salze, von denen das wichtigste das Glutaminsäurehydrochlorid ist, das ebenfalls leicht wasserlöslich ist. Von präparativer Bedeutung ist die Beobachtung, daß das Glutaminsäurehydrochlorid in konzentrierter Salzsäure sehr schlecht löslich ist. Glutaminsäurehydrochlorid löst sich in Wasser zu 38%, beim Sättigen mit HCl sinkt die Löslichkeit auf 1,4%⁵.

Glutaminsäure spaltet leicht intramolekular Wasser ab und geht dabei in das γ -Lactam, die Pyrrolidonecarbonsäure, über⁶. Beim Glutamin (Halbamid der Glutaminsäure) findet der Übergang in diese Säure unter noch milderen Bedingungen statt.



Schon beim Kochen von Lösungen der L-Glutaminsäure oder beim Erhitzen von trockener Glutaminsäure auf 150 bis 170° wird L-Pyrrolidonecarbonsäure gebildet; wenn man noch höher erhitzt, tritt Razemisierung ein, und es bildet sich D,L-Pyrrolidonecarbonsäure. Pyrrolidonecarbonsäure ist leicht wasserlöslich und ist auch in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Glutaminsäure. Beim Erhitzen von Pyrrolidonecarbonsäure mit Säure oder Lauge wird der Lactamring wieder aufgespalten und Glutaminsäure zurückgebildet.

3. Vorkommen der Glutaminsäure

Die L-Glutaminsäure ist in der Natur sehr verbreitet. Mengenmäßig ist sie einer der bedeutendsten Bestandteile pflanzlicher und tierischer Proteine. Sie wurde zuerst aus dem Hydrolysat von Weizenkleber von RITT-

¹ Proceedings of the Symposium on Flavor and Acceptability of Monosodium Glutamate, Chicago 1948.

² E. KERGL, K. KOENKE und H. HAURY, *Glutaminsäure*, Stuttgart 1954.

³ V. KLINGMÜLLER, *Biochemie, Physiologie und Klinik der Glutaminsäure*, Aulendorf (Württemberg) 1955.

⁴ K. SCHILLEN, *Die Stärke* 3 (1951) 120, *ib.* 5 (1953) 216, *ib.* 7 (1955) 237.

⁵ H. STOLTZENBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 45 (1912) 2248.

⁶ L. HAITINGER, *Mh. Chem.* 3 (1882) 228; E. ABDERHALDEN und K. KAUTZSCH, *Z. physiol. Chem.* 66 (1910) 447; F. W. FOREMAN, *Biochem. J.* 8 (1914) 481.

HAUSEN hergestellt⁷. In den Proteinen kommt neben Glutaminsäure auch Glutamin vor.

Glutamin kommt aber auch in freier Form vor und bildet sich z. B. in Pflanzensamen neben dem Asparagin während der Keimung. Besonders wichtig ist das Vorkommen des Glutamins in Zuckerrüben, aus denen es zuerst von SCHULZE und BOSSHARD⁸ isoliert wurde. SCHULZE hatte schon einige Jahre vorher⁹ eine Säure aus Rübensaft gewonnen, die er als Glutaminsäure erkannte. Er hatte richtig vermutet, daß die Glutaminsäure in der Rübe als Glutamin vorkommt. Als erster isolierte wohl SCHEIBLER¹⁰ aus entzuckerter Melasse eine Aminosäure, deren Bruttoformel derjenigen der Glutaminsäure entsprach.

Eiweißstoffe und pflanzliche Gewebesäfte sind die beiden wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Glutaminsäure. Für die praktische Herstellung kommen aber nur sehr wenige Ausgangsstoffe in Frage, die folgende Bedingungen erfüllen müssen:

1. Der Glutaminsäuregehalt des Rohmaterials muß genügend hoch sein, damit sich eine Verarbeitung auf Glutaminsäure überhaupt lohnt.
2. Das Rohmaterial muß billig und in großen Mengen leicht zugänglich sein, um eine kontinuierliche Fabrikation zu garantieren.

4. Technische Gewinnung von Natriumglutamat aus Proteinen

In größerer Menge verfügbare Eiweißstoffe sind Nebenprodukte bei der industriellen Verarbeitung einer Reihe von Naturprodukten: Weizenkleber wird z. B. bei der Herstellung von Weizenstärke aus Mehl gewonnen; Maiskleber fällt bei der Verarbeitung von Mais auf Maisstärke und Maisöl an; Soyaeiweiß wird bei der Herstellung von Sojaöl durch Extraktion von Soyabohnen erhalten. Von den tierischen Eiweißen kommen nur die Milcheiweiße Casein und Lactalbumin in Frage, die bei der technischen Verarbeitung von Milch anfallen. Alle diese Eiweißstoffe besitzen einen relativ hohen Glutaminsäuregehalt (Tab. 1).

Tab. 1. Glutaminsäuregehalt einiger industriell verfügbarer Proteine, bezogen auf Reinprotein

	Glutaminsäure
Weizenkleber	35,5 %
Maiskleber (Zein)	26 %
Soyaeiweiß	18,4 %
Casein	22 %
Lactalbumin	18,0 %

⁷ H. RITTHAUSEN, *J. prakt. Chem.* 99 (1866) 454, *ib.* 106 (1869) 445, *ib.* 107 (1869) 218.

⁸ E. SCHULZE und E. BOSSHARD, *Landw. Versuchsstat.* 29 (1883) 295.

⁹ E. SCHULZE und A. URICH, *ib.* 20 (1877) 193.

¹⁰ C. SCHEIBLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 2 (1869) 296.

Für die Herstellung von Glutamat spielt der Weizenkleber von den erwähnten Eiweißstoffen, dank seinem hohen Glutaminsäuregehalt, die größte Rolle. Maiskleber ist schon viel ungünstiger und wird z. B. in den USA nur von einer Firma, die den Maiskleber im eigenen Betrieb als Nebenprodukt gewinnt, zur Glutaminsäureherstellung verwendet. In diesem Falle müssen auch die nach der Entfernung von Glutaminsäure aus den Hydrolysaten verbleibenden Mutterlaugen (als Zusätze zu Futtermitteln) möglichst vollständig verwendet werden.

Die übrigen erwähnten Eiweißstoffe werden, mit Ausnahme von Soyaeiweiß in Japan, wohl kaum für die Herstellung von reinem Glutamat verwendet.

Die Gewinnung von Natriumglutamat aus Eiweißstoffen soll am Beispiel des Weizenklebers näher erörtert werden. Weizenkleber kommt, je nach Weizensorte, zu 10 bis 15% in Weizenmehl vor. Weizenkleber des Handels enthält zwischen 70 und 80% Proteine. Der Glutaminsäuregehalt des reinen Weizenklebers (100% Protein) beträgt durchschnittlich 35,5% und ist nicht sortenbedingt. Genaue Analysen von 17 Weizenklebern aus ganz verschiedenen Weizensorten ergaben praktisch die gleichen Glutaminsäuregehalte mit Abweichungen von nur $\pm 1\%$ ¹¹. Die restlichen 85 bis 90% des Weizenmehls bestehen vor allem aus Weizenstärke. In früheren Zeiten wurde der in den Weizenstärkefabriken anfallende Kleber als Nebenprodukt betrachtet. Mit dem Aufkommen des Natriumglutamates ist dann der Kleber immer wichtiger geworden, und der Absatz der in großen Mengen anfallenden Weizenstärke wurde dadurch zum weit größeren Problem. Die Verarbeitung von Mehl zu Kleber und von diesem zum Natriumglutamat ist nur dann interessant, wenn auch die Weizenstärke abgesetzt werden kann. Das Ansteigen der Kleberpreise in den letzten Jahren zeigt eindeutig die große Nachfrage nach diesem Produkt und ist für die intensivierte Suche nach anderen Rohstoffquellen für die Natriumglutamatherstellung verantwortlich.

Zur Herstellung der Glutaminsäure aus Kleber oder anderen Proteinen muß die Glutaminsäure durch Hydrolyse der Peptidbindungen zuerst freigelegt werden. Von den drei möglichen Hydrolysemethoden (mit Säuren, Alkalien oder Enzymen) kommt praktisch nur die Hydrolyse mit Säuren in Frage. Die alkalische Hydrolyse, obschon sie eher noch rascher verläuft als die saure, wird nicht verwendet, da die Aminosäuren unter diesen Bedingungen racemisiert werden. Die enzymatische Hydrolyse ist zu langsam und unvollständig.

Zur Hydrolyse verwendet man gewöhnlich Salzsäure. Die genauen Hydrolysebedingungen variieren in der Praxis natürlich stark. Vielfach hydrolysiert man durch Kochen am Rückfluß mit 2 bis 20 Teilen 20prozentiger Salzsäure während 16 bis 24 Stunden. Schneller erfolgt die Hydrolyse durch Erhitzen im Autoklaven. Bei einem typischen Verfahren wird der Kleber mit dem doppelten

¹¹ J. W. PENCE, D. K. MECHAM, A. H. ELDER, J. C. LEWIS, N. S. SCHNELL und H. S. OLCOTT, *Cereal Chem.* 27 (1950) 335.

Gewicht an 26prozentiger Salzsäure während $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden im Autoklaven auf 120° erhitzt¹². Bei höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Zersetzung und Rze-misierung der Aminosäuren zu. Besonders empfindlich ist das Tryptophan, das bei der sauren Hydrolyse völlig zerstört wird. Auch Cystein, Serin und Threonin beginnen sich bei den höheren Temperaturen zu zersetzen.

Eine weitere Nebenreaktion, die zu Aminosäureverlusten führt, ist die Bildung von schwarzen Huminstanzen, die durch Reaktion von im Pflanzenmaterial enthaltenen Kohlehydraten (z.B. Stärke) mit Aminosäuren zurückgeführt werden kann. Es ist deshalb darauf zu achten, daß die Eiweißstoffe möglichst frei von Kohlehydraten sind, um größere Aminosäureverluste zu vermeiden. Auch ein zu hoher Fettgehalt ist nachteilig, da die sich bei der Hydrolyse bildenden Fettsäuren eine Filtration des Hydrolysates erschweren können. Es hat sich auch gezeigt, daß der Ausschluß von Luft oder die Erhaltung von reduzierenden Bedingungen während der Hydrolyse die Huminbildung herabsetzt. Darauf mag zum Teil der günstige Einfluß des Stannochlorids¹³ beruhen.

Die dunkelgefärbten Eiweißhydrolysate können direkt, ohne Verarbeitung auf Glutamat, verwendet werden. Diese Hydrolysate bilden die Grundlage für Würzen, Bouillonpräparate usw. Infolge ihres hohen Glutaminsäuregehaltes haben solche Hydrolysate gute geschmacksverbessernde Eigenschaften.

Wenn nun reines Natriumglutamat aus diesen Hydrolysaten hergestellt werden soll, muß die Glutaminsäure von den restlichen Aminosäuren abgetrennt werden. Dafür gibt es eine ganze Reihe verschiedener Verfahren, die in Patentschriften niedergelegt sind. Es sollen im folgenden nur zwei der wichtigsten kurz beschrieben werden, die auch praktisch von Bedeutung sind.

Nach dem einen¹⁴ Prozeß (Abb.1, A) wird das beschriebene, saure Hydrolysat zuerst filtriert, um die Huminstoffe zu entfernen, und dann konzentriert. Aus der Lösung kristallisiert das in Salzsäure schwer lösliche Glutaminsäure-hydrochlorid, das abgetrennt wird. Das glutaminsäurearme Filtrat, das den größten Teil der restlichen Aminosäuren enthält, wird neutralisiert und als Würze verwendet. Das Glutaminsäure-hydrochlorid wird mit Wasser angerührt und mit NaOH auf pH 3,2 gebracht, wobei Glutaminsäure auskristallisiert. Zur Überführung in das Natriumglutamat wird die abfiltrierte und gewaschene Glutaminsäure in NaOH aufgelöst, das pH auf 6,8 bis 7,0 gebracht und die Lösung mit Aktivkohle entfärbt. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Eindampfen das Natriumglutamat. Diese Kristallisation ist etwas heikel, da das Natriumglutamat leicht übersättigte Lösungen bildet, die schwer kristallisieren. Die Kristallform des Natriumglutamates wird durch Spuren von anderen Aminosäuren stark beeinflußt. Auch die Kristallisation der Glutaminsäure erfolgt in der Re-

gel sehr langsam und erstreckt sich oft über mehrere Tage. Der beschriebene Prozeß gibt sehr reines Glutamat in guter Ausbeute, hat aber den Nachteil, daß er sehr hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der Apparaturen stellt; denn das System Glutaminsäure-Salzsäure ist äußerst korrosiv, und beim obigen Prozeß

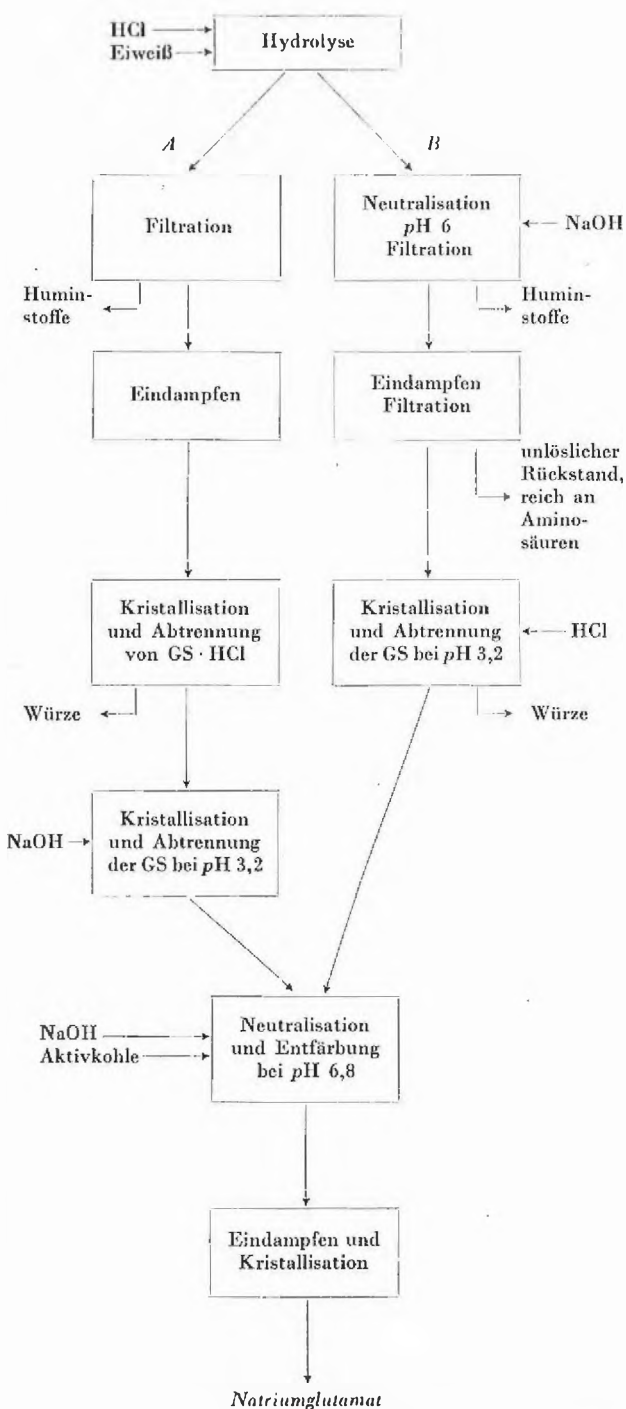


Abb. 1. Vereinfachtes Schema zweier Prozesse (A und B) zur Herstellung von Natriumglutamat aus Eiweißstoffen

¹² F. A. HOGAN, US Pat. 2 463 877 (1949).

¹³ E. KOFANYI, Z. physiol. Chem. 283 (1948) 14.

¹⁴ F. E. HORAN, Trans. Amer. Assoc. Cereal Chem. 12 (1954) 258.

GS = Glutaminsäure

GS · HCl = Glutaminsäure-hydrochlorid

werden verschiedene Operationen unter stark sauren Bedingungen ausgeführt. Nach HORAN¹⁴ werden nach diesem Prozeß aus 100 kg Weizenkleber 25 kg Natriumglutamat erhalten, wobei zudem etwa 67 kg Würze anfallen. Die abgetrennten Huminstoffe (50 bis 60 % Wassergehalt) betragen etwa einen Sechstel des Klebergewichtes.

Ein anderer wichtiger Prozeß¹², der Korrosionsschäden zu vermindern sucht, arbeitet nach folgendem Schema (Abb. 1, B): Das Hydrolysat wird direkt auf pH 6 eingestellt, und die unlöslichen Huminstoffe werden abfiltriert. Die oft schwierige Filtration der Huminstoffen kann nach dem gleichen Patent durch Zugabe von Tannin, vor oder nach der Hydrolyse, erleichtert werden. Darauf wird konzentriert, wobei ein Teil der Aminosäuren auskristallisiert, der nur wenig Glutaminsäure enthält und hauptsächlich aus Leucin, Isoleucin, Tyrosin und Phenylalanin besteht. Diese Aminosäuren werden abfiltriert. Das Filtrat wird dann auf pH 3,2 eingestellt, wobei die Glutaminsäure auskristallisiert und in üblicher Weise in das Natriumglutamat übergeführt wird. Bei diesem Prozeß wird also nicht unter so stark sauren Bedingungen gearbeitet, so daß die Korrosionsgefahr geringer ist. Zudem besteht die Möglichkeit, die bei pH 6 abgetrennten Aminosäuren aufzuarbeiten und zu verwerten.

5. Technische Gewinnung von Natriumglutamat aus Zuckerrübenschlempe

Im folgenden soll noch eine andere Rohstoffquelle für die Herstellung von Natriumglutamat besprochen werden, die in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat, nämlich die Zuckerrübenschlempe, d. h. entzuckerte Melasse. Es wurde schon erwähnt, daß die Zuckerrüben Glutamin (etwa 0,05 bis 0,12 %) neben einer Reihe anderer Aminosäuren, wie Asparagin, Leucin, Tyrosin, Alanin usw., enthalten. Als mengenmäßig bedeutendste Stickstoffverbindung kommt noch das Betain hinzu, von dem etwa doppelt soviel vorhanden ist als Glutamin. Diese Stickstoffverbindungen sind unter dem Sammelbegriff «schädlicher Stickstoff» bekannt, da sie die Kristallisation des Zuckers verhindern und dadurch zur Bildung der Melasse führen. Neben diesen löslichen, organischen Nichtzuckerverbindungen finden sich in der Rübe auch noch anorganische Salze, insbesondere Kaliumsalze. Alle diese Stoffe gehen zum größten Teil in die Melasse über.

Eigentliches Ausgangsmaterial für die Glutamatherstellung sind die Schlempen, die bei der Entzuckerung der Melasse zurückbleiben. Die Entzuckerung geschieht meist mit Erdalkalihydroxyden (Ca, Ba und Sr), die den Rohrzucker als unlösliche Saccharate ausfällen. Die bei der Filtration anfallenden Schlempen enthalten vor allem die stickstoffhaltigen Verbindungen und anorganischen Salze in einer Konzentration von etwa 2 bis 3 %. Wird für die Entzuckerung Kalk gebraucht (STEF-

FEN-Prozeß), wie es in den USA meist der Fall ist, so wird die anfallende Schlempe als STEFFEN-Filtrat bezeichnet. Diese Schlempen sind leicht verderblich. Wird das STEFFEN-Filtrat auf Natriumglutamat verarbeitet, so wird es auf etwa 60 bis 70 % Trockensubstanz eingedampft; in dieser Form ist es unbeschränkt haltbar. Diese konzentrierte Schlempe, die etwa 8 bis 10 % Glutaminsäure enthält, bildet das eigentliche Ausgangsmaterial für die Glutamatherstellung. Auch Melasse-schlempen, die bei der Spiritusfabrikation anfallen, werden verwendet.

Das Glutamin ist in der Schlempe nicht mehr als solches vorhanden, sondern als L-Pyrrolidoncarbonsäure, wie zuerst STANECK¹⁵ gefunden hat. Glutamin spaltet unter Ringbildung sehr leicht Ammoniak ab; dies tritt besonders leicht unter alkalischen Bedingungen, wie sie während der Scheidung des Zuckersaftes mit Kalk und bei der Entzuckerung der Melasse vorherrschen, ein.

Der erste Schritt in der Verarbeitung von konzentrierter Schlempe auf Natriumglutamat ist daher die Aufspaltung des Lactamringes unter Bildung von L-Glutaminsäure. Diese Hydrolyse kann mit Lauge oder Säure vollzogen werden. Meistens wird alkalisch hydrolysiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden müssen, daß keine Razemisierung eintritt^{1, 16}.

Die Hydrolyse erfolgt z. B. durch Erhitzen mit 50 % NaOH. Dann kühlt man die Lösung und stellt mit konzentriertem HCl auf pH 5–6 ein, filtriert von unlöslichen Huminstoffen ab und konzentriert im Vakuum. Beim Abkühlen kristallisiert ein großer Teil der Salze (vor allem KCl und NaCl) aus, der abzentrifugiert wird. Nun wird die Lösung auf pH 3,2 eingestellt, wobei die Glutaminsäure im Verlauf von 3 bis 5 Tagen auskristallisiert. Die Kristalle werden abzentrifugiert, gewaschen und, wie beim Weizenkleber beschrieben, in Natriumglutamat übergeführt. Auch hier entsteht bei der Abtrennung der Glutaminsäure eine schwarze Ablauge, die noch die restlichen Aminosäuren und vor allem das Betain enthält. Diese Ablauge wird als Futtermittelzusatz verkauft, ein unbedeutender Teil wird auf Betain verarbeitet.

Ein weiteres Verfahren, das in einer kürzlich in Betrieb genommenen Anlage der Great Western Sugar Co. in Colorado verwendet wird, geht von der Bariumschlempe aus (Entzuckerung mit Ba(OH)₂)^{17, 18}. In diesen stark alkalischen Filtraten wird die L-Pyrrolidoncarbonsäure beim Erhitzen ohne Zusätze hydrolysiert. Es wird darauf mit H₂SO₄ auf pH 3,2 eingestellt, wobei sich die rascher kristallisierenden Salze (vor allem K₂SO₄ und Na₂SO₄) zuerst ausscheiden. Die Kristallisation der Glutaminsäure vollzieht sich dann langsam in 3 bis 5 Tagen aus dem teilweise entmineralisierten Filtrat. Die Glutaminsäure wird abgetrennt und wie üblich auf Na-

¹⁵ V. STANECK, *Z. Zuckerind. Böhmen* 37 (1912) 1, ref. in *Chem. Abh.* 1912 II, 1769.

¹⁶ P. D. V. MANNING und M. J. BLISH, *Proc. Amer. Soc. Sugar Beet Techn.* 1950, 28.

¹⁷ Anon., *Chem. Eng.* 1955, No. 11, 126.

¹⁸ A. N. BENNETT, US Pat. 2535117 (1950).

triumglutamat verarbeitet. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisiert und als Viehfutter verkauft. – Andere neuere Verfahren arbeiten mit Ionenaustauschern, mit denen die Zuckersäfte gereinigt werden, um eine höhere Zuckerausbeute zu erzielen. Dabei wird die Glutaminsäure, zusammen mit anderen Säuren, am Anionenaustauscher adsorbiert und nach anschließender Elution und weiteren Reinigungsprozessen isoliert¹⁹.

Die kommerzielle Herstellung von Natriumglutamat aus konzentriertem STEFFEN-Filtrat wurde in den USA nach mühseligen, jahrelangen Vorarbeiten entwickelt¹. Erst in den dreißiger Jahren wurde die eigentliche Großproduktion aufgenommen, und heute produzieren zwei Firmen (International Minerals & Chemical Corp. und Great Western Sugar Co.) zusammen etwa 4000 bis 5000 t jährlich. Ansätze zur technischen Gewinnung von Glutaminsäure aus Schlempe gehen aber noch viel weiter zurück, und das erste Patent²⁰ datiert aus dem Jahre 1914. Halbtechnische Verfahren zur Herstellung von Glutaminsäure aus Schlempe sind etwa um dieselbe Zeit auch von ANDRIK²¹ beschrieben worden. Doch hatte man damals noch keine Verwendungszwecke für Glutaminsäure, so daß das Produkt offenbar keinem großen Interesse begegnete.

6. Synthese von Glutaminsäure

Obwohl es eine ganze Reihe von Glutaminsäuresynthesen gibt^{3,4}, wird synthetische Glutaminsäure noch nicht im großen hergestellt. Bei der Synthese wird immer die racemische Form erhalten; die Aufspaltung in die optischen Antipoden bietet technisch noch große Schwierigkeiten und bedeutet eine zusätzliche Verteuerung. Von den beschriebenen Verfahren scheint bis heute das von Acrylsäureestern ausgehende am aussichtsreichsten zu sein²². Dabei wird Acrylsäureester mit CO und H₂ zu β -Formylpropionsäureester umgesetzt, der mit Blausäure in das α -Oxynitril und weiter mit Ammoniak in das α -Aminonitril übergeführt wird. Durch Verseifung des Nitrils entsteht Glutaminsäure. Erfolgversprechend sind auch biochemische Synthesen, die direkt zur L-Glutaminsäure führen, z. B. Abbau von Glucose zu α -Ketoglutaronsäure²³ und fermentative reduktive Aminierung zu L-Glutaminsäure³. Ob eine konkurrenzfähige chemische oder biochemische Synthese von Glutaminsäure aus billigen Rohstoffen möglich ist, wird aber erst die Zukunft lehren.

7. Eigenschaften und Verwendung des Natriumglutamates

Im folgenden sollen noch einige Bemerkungen über die geschmacklichen Eigenschaften des Natriumglutamats^{1,3} gemacht werden, die die Grundlagen für seine

vielseitigen Anwendungen bilden. Diese Fähigkeit, den Geschmack von bestimmten Speisen zu verstärken, wird oft auch als Glutamateffekt bezeichnet. Reines Natriumglutamat ist praktisch geruchlos. Der charakteristische Bouillongeruch rührt nicht vom Glutamat her, sondern, wie erst kürzlich gezeigt wurde, von Spuren von α -Ketobuttersäure, die sich bei der Zersetzung von Threonin während der Hydrolyse bildet²⁴. Das Natriumglutamat dagegen wirkt auf die Geschmacksnerven. Man glaubt, daß der Glutamateffekt auf einer Stimulation der Geschmackszellrezeptoren beruht, so daß der Geschmack gewisser Speisen verstärkt empfunden wird oder länger anhält. Reines Natriumglutamat ist nicht geschmacklos, sondern hat in halbprozentigen Lösungen einen ausgesprochenen Geschmack, der aus allen vier Geschmacksempfindungen (süß, salzig, sauer und bitter) zusammengesetzt ist¹. Der Laie würde den Geschmack als salzig-süßlich bezeichnen. Reines Natriumglutamat schmeckt nicht fleischig, wie öfters behauptet wird. Es soll besonders betont werden, daß diese geschmackliche Eigenschaft sehr spezifisch ist und auf L-Natriumglutamat beschränkt ist. Schon der optische Antipode, D-Natriumglutamat, ist ganz unwirksam. Das Racemat ist daher nur halb so aktiv wie die L-Form. – Natriumglutamat kann nicht allen Speisen zugesetzt werden; Früchte, Milchprodukte und stark fettthaltige Speisen werden z. B. im Geschmack eher nachteilig beeinflusst. Der Glutamateffekt ist pH-abhängig²⁵; sein Optimum liegt bei pH 5,5. In sauren Speisen wirkt Natriumglutamat daher nicht. Am wirksamsten ist es bei Fleisch, Eiern, Gemüsen und Fischspeisen.

Der Glutamateffekt ist in Japan entdeckt worden. Ob schon das Natriumglutamat erstmalig von HABERMANN im Jahre 1875 beschrieben wurde²⁶, dauerte es noch rund dreißig Jahre, bis seine wertvollen Geschmackseigenschaften entdeckt wurden. Die erstmalige Beschreibung der Geschmackseigenschaften des Natriumglutamates findet sich in einem Patent von IKEDA²⁷, in dem die elektrolytische Herstellung von Natriumglutamat aus Eiweißhydrolysaten beschrieben wird.

Die weitaus größte Verwendung findet das Natriumglutamat in Suppenpräparaten, die entweder als trockene Suppenpulver oder als konzentrierte flüssige Konserven (besonders in den USA) im Handel sind. Weit aus die meisten dieser Präparate, seien es Gemüse- oder Fleischsuppen, enthalten Natriumglutamat, das wesentlich zu deren Wohlgeschmack beiträgt. Auch in tiefgefrorenen Speisen wird immer mehr Natriumglutamat verwendet. Es wird sogar behauptet, daß Natriumglutamat die Haltbarkeit von Lebensmitteln (z. B. von Fleisch) erhöhe, indem es als Antioxydans wirke. Dieser Effekt ist jedoch nicht bewiesen.

¹⁹ E. B. FITCH, US Pat. 2528 047 (1950).

²⁰ Melasse-Schlempe GmbH, DRP 280 824 (1914).

²¹ K. ANDRIK, Z. Zuckerind. Böhmen 39 (1915) 387, ref. in Chem. Cbl. 1915 II, 265.

²² W. F. GRESHAM und C. E. SCHWEITZER, US Pat. 2520 312 (1950), 2549 456 (1951); H. NIENBURG, DRP 839 801 (1952).

²³ L. B. LOCKWOOD und F. H. STODOLA, US Pat. 2443 919 (1948).

²⁴ D. M. P. PHILLIPS, Nature 173 (1954) 1092; H. BROCKMANN und B. FRANCK, Angew. Chem. 67 (1955) 303; TH. WIELAND und H. WIEGANT, ib. 67 (1955) 399.

²⁵ I. S. FAGERSON, J. Agr. Food Chem. 2 (1954) 474.

²⁶ J. HABERMANN, Liebigs Ann. Chem. 179 (1875) 248.

²⁷ K. IKEDA, Brit. Pat. 9440 (1909).

Die Dosierung des Natriumglutamates ist natürlich bei jedem Nahrungsmittel verschieden und hängt u. a. auch von der Konsistenz ab; verdickte Speisen benötigen mehr als ganz dünne. Im allgemeinen genügen bei fertigen Speisen 0,2 bis 0,5% Natriumglutamat, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

Neben dieser wichtigen Verwendung in der Suppen- und Konservenindustrie wird das Natriumglutamat auch in Gewürzkombinationen (meist in Streudosen) in den Handel gebracht. Auch das reine Natriumglutamat wird derart als Geschmacksverbesserer direkt im Detailhandel verkauft, etwa wie Salz und Pfeffer.

Trotz den vielpublizierten günstigen Effekten der Glutaminsäure auf die geistige Leistungs- und Aufnahmefähigkeit hat die medizinische Verwendung der Glutaminsäure bei weitem nicht diejenigen Ausmaße angenommen wie die Verwendung des Natriumglutamates in Lebensmitteln. Die äußerst umfangreiche Literatur über die physiologischen und therapeutischen Eigenschaften der Glutaminsäure ist kürzlich ausführlich besprochen und zusammengestellt worden^{2,3}. Freie Glutaminsäure und Glutamin finden sich vor allem im Gehirn, für dessen Stoffwechsel sie von besonderer Bedeutung sind. Hohe Glutaminsäuredosen sollen vor allem Leistungssteigerungen und erhöhte Lernfähigkeit von rückständigen Kindern bewirken. Auch bei allgemeiner Antriebsschwäche, sowohl im Pubertätsalter als auch beim Erwachsenen infolge geistiger Ermüdung, wurden mit Glutaminsäure Erfolge erzielt. Geringe Mengen von Kalium- und Ammoniumglutamat werden auch in Diätsalzen verwendet, die zur Würzung von koehsalzarmen Speisen bei Ödemgefahr gebraucht werden. Das Ammoniumsalz hat den Nachteil, daß es leicht Ammoniak abgibt.

8. Wirtschaftliche Bedeutung

Glutaminsäurehaltige Eiweißhydrolysate (vor allem Sojasauce) spielen schon seit langem eine wichtige Rolle zur Belebung der eintönigen Reisdiät orientalischer Völker. Das Natriumglutamat fand daher leichten Absatz in diesen Ländern. Die beiden wichtigsten Glutamatproduzenten sind Japan und die USA, wobei die japanische Produktion die amerikanische übertrifft. Die Herstellung in Japan erfolgt heute vorwiegend aus Weizen- und Maiskleber und Melasse⁴. Außerdem werden bei der Herstellung von Sojasauce große Mengen gewonnen, indem aus den Eiweißhydrolysaten ein Teil der Glutaminsäure entfernt wird, das Filtrat wird dann zu Sojasauce aufgearbeitet. Die gesamte japanische Produktion wird auf ungefähr 10000 t pro Jahr geschätzt, wovon der größte Teil exportiert wird. Der zweitwichtigste Fabrikant ist die USA, wo heute fünf Firmen zusammen etwa 8000 t produzieren. Auch in Europa ist in den letzten Jahren eine Reihe Glutamatfabriken in Betrieb genommen worden. Das noch vor ein paar Jahren schwer erhältliche Natriumglutamat scheint daher heute in genügenden Mengen vorhanden zu sein, was auch an dem starken Absinken des Preises bemerkbar war.

9. Zusammenfassung

Die wichtigsten Rohstoffe und Verfahren zur technischen Herstellung von Natriumglutamat werden besprochen. Die besonderen geschmacksverbessernden Eigenschaften des Natriumglutamates, welche für dessen vielseitige Verwendung in Lebensmitteln verantwortlich sind, werden diskutiert.