

Über chemische Probleme in der Lebensmitteltechnologie *

Von H. NEUKOM

Agrikulturchemisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Einleitung

Unsere Ernährungsweise und Lebensmittelversorgung hat sich im Zeichen der zunehmenden Industrialisierung, der Verstädterung und der Hebung des Lebensstandards grundlegend geändert. Die Distanz zwischen dem Produzenten landwirtschaftlicher Produkte, dem Bauern und dem Konsumenten hat sich dabei ständig vergrößert, so daß heute ein großer Anteil unserer Nahrung in bereits verarbeiteter, haltbarer und möglichst gebrauchsfertiger Form gekauft wird. Noch nie war das Angebot an Lebensmittelprodukten aller Arten dermaßen mannigfaltig wie heute, und ständig erscheinen neue Produkte. Diese Entwicklung ist einerseits bedingt durch eine gesteigerte Nachfrage und erhöhte Absatzmöglichkeiten dieser Produkte und andererseits durch eine sich mächtig entwickelnde Lebensmittelindustrie, die unter großem Einsatz neue Verfahren zur Verarbeitung landwirtschaftlicher Rohstoffe in alte und neue Lebensmittelprodukte entwickelt. Ein immer größer werdender Anteil der häuslichen Küchenarbeit wird dadurch in die Betriebe der Nahrungsmittelindustrie verlegt.

Diese Entwicklung schafft auch eine steigende Nachfrage nach Fachkräften, welche imstande sind, die vielseitigen Probleme der Lebensmittelindustrie zu bearbeiten und neue Prozesse und Produkte zu entwickeln. Früher waren es Chemiker, Mikrobiologen, Agronomen, Ingenieure usw., welche sich durch langjährige, praktische Beschäftigung mit den speziellen Problemen dieser Industrie die nötigen Kenntnisse und Erfahrungen aneignen mußten. Heute erfolgt eine gewisse Spezialisierung vielfach bereits an der Hochschule durch Ausbildung von Lebensmitteltechnologern und -chemikern oder allgemein gesagt von Nahrungsmittelwissenschaftlern (*food scientists*). An der ETH ist bekanntlich dieser Entwick-

lung bereits seit geraumer Zeit durch Schaffung der Spezialrichtung Argotechnologie innerhalb der Abteilung für Landwirtschaft Rechnung getragen worden.

Die Probleme, denen sich der im Betrieb oder in der Forschung und Entwicklung tätige Lebensmitteltechnologe gegenüber sieht, sind enorm vielseitig. Im folgenden soll versucht werden, lediglich einige der grundlegenden chemischen Probleme zu skizzieren.

Bekannte und unbekannte Stoffe in Nahrungsmitteln

Der Lebensmitteltechnologe muß sich zunächst mit seinen Rohstoffen, den pflanzlichen und tierischen Produkten, befassen, welche ihm die landwirtschaftliche Produktion liefert. Das wichtigste chemische Problem auf dem Gebiet der Rohstoffe ist zunächst sicher die Ermittlung möglichst sämtlicher Inhaltsstoffe sowie deren Lokalisation und Wechselwirkungen im tierischen und pflanzlichen Gewebe. Diese Stoffe müssen dann in Beziehung gebracht werden zu den für den Lebensmitteltechnologen wichtigen Eigenschaften, wie Geruch und Geschmack, Konsistenz, Farbe sowie Nährwert und Bekömmlichkeit des Rohstoffes und des daraus hergestellten Produktes.

Von den meisten Rohstoffen kennen wir die nach Standardvorschriften leicht zu ermittelnden Analysen, wie Protein-, Fett- und Kohlenhydratgehalt, Aschebestandteile und Gehalt an Vitaminen. Auch die Bestimmung der Zusammensetzung der Protein-, Fett- und Kohlenhydratanteile bereitet heute keine Schwierigkeiten mehr. Wir müssen uns aber stets im klaren sein, daß neben diesen sozusagen traditionellen Hauptkomponenten meist in geringen Mengen noch eine große Anzahl weiterer, vielfach unbekannter Stoffe vorkommen, denn Nahrungsmittel sind als pflanzliche und tierische Produkte äußerst kompliziert aufgebaut und zusammengesetzt. Es sind besonders diese weniger bekannten Stoffe, denen vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt wer-

* Antrittsvorlesung vom 12. Januar 1963 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

den muß. Für eine genaue Kenntnis des Verhaltens der Rohstoffe bei der Verarbeitung sollten möglichst sämtliche Inhaltsstoffe genau bekannt sein, ein Ziel, das noch bei keinem einzigen unserer Rohstoffe oder Nahrungsmittel erreicht worden ist. Diese Informationen sind natürlich von allgemein wissenschaftlicher Bedeutung, zu deren Erarbeitung die Mitwirkung der Chemiker und Biologen unentbehrlich ist.

Es ist immer wieder erstaunlich und faszinierend, was für Stoffe in gebräuchlichen Nahrungsmitteln in den letzten Jahren gefunden worden sind. Diese Substanzen sind speziell dann interessant und wichtig, wenn sie physiologisch aktiv sind oder wenn sie bei der Verarbeitung irgendwelche auffallenden Veränderungen, wie Bildung von Aromastoffen oder Verfärbungen, verursachen.

Es ist besonders reizvoll, etwas bei den bekannten und unbekanntem physiologisch wirksamen Verbindungen zu verweilen, welche in Nahrungsmitteln vorkommen können und die in steigender Zahl gefunden werden. Bleiben wir vorläufig bei den unverarbeiteten Rohstoffen.

Vielen Nahrungsmitteln werden ja, meist gefühlsmäßig, günstige oder schädliche Wirkungen auf unsere Gesundheit zugeschrieben. Eine Anzahl der günstigen Effekte lassen sich heute als Wirkungen von Vitaminen oder Spurenelementen erklären. Daneben gibt es aber sicher eine Reihe weiterer, zum Teil noch unbekannter Faktoren, auf deren Vorkommen in der Nahrung oft lediglich auf Grund einer bestimmten physiologischen Wirkung geschlossen wird. Die oft behaupteten gesundheitsfördernden Wirkungen, z. B. des Honigs oder von Getreidekeimlingen, lassen sich gerade infolge Fehlens exakter Daten über möglichst sämtliche Inhaltsstoffe und deren Wirkungsweise schwer beurteilen. Solchen und ähnlichen Nahrungsmitteln begegnen viele Leute rein gefühlsmäßig und oft noch von Kinheit her mit besonderem Respekt.

Anderen Nahrungsmitteln werden ganz spezifische Wirkungen zugeschrieben, die bestimmten physiologisch wirksamen Inhaltsstoffen zugeordnet werden können. So enthalten etwa Petersilie, Wacholderbeeren, Fruchtsäfte usw. diuretisch wirksame Stoffe, während Zwiebeln, Knoblauch, Senf antibiotisch wirkende Substanzen enthalten, deren Natur weitgehend bekannt ist¹. Erdnüsse sollen einen noch unbekanntem hämostatisch wirkenden², Fleischextrakt einen sekretionsfördernden Faktor enthalten³. Bestimmte Nahrungsmittel, wie Kohl oder Joghurt, zeigen in Tierversuchen eine deutliche Schutzwirkung gegen γ -Strahlen⁴ usw. Die Liste der Nahrungsmittel, denen irgendwelche therapeutische Werte zugeschrieben werden, ließe sich beliebig verlängern. Auch diese Beispiele mögen zeigen, daß in der

vollständigen Erfassung der Inhaltsstoffe von Nahrungsmitteln noch große Lücken zu schließen sind.

Den erwähnten günstigen Wirkungen verschiedener Nahrungsmittel sind aber auch eine Reihe von Rohstoffen mit nachteiligem Einfluß auf unsere Gesundheit gegenüberzustellen. Von der riesigen Anzahl von Pflanzen, die wir kennen, eignen sich nur wenige für die Ernährung von Mensch und Tier. Für diese Selektion ist auch die Anwesenheit von toxischen Substanzen in vielen Pflanzen ausschlaggebend. Es sind jedoch vielfach auch in geläufigen Nahrungsmitteln toxisch wirkende Substanzen anwesend, die aber infolge ihrer geringen Konzentration (außer in Extremfällen) nicht zu befürchten sind. Es sei etwa an die giftigen Solanine erinnert, das sind Steroidalkaloide, die in sämtlichen Teilen der Kartoffelpflanze (also auch in der Knolle) in unterschiedlichen Mengen vorkommen; oder an die giftige Oxalsäure, die wir vor allem im Spinat und Rhabarber in relativ großer Menge vorfinden (beim Spinat etwa 10 % der T.S.) und welche vor allem die Resorption des Calciums aus der Nahrung erschwert⁵. Einige Pflanzen, welche zur Ernährung von Mensch und Tier verwendet werden, enthalten auch sogenannte cyanogene Glykoside, die bei der Hydrolyse Blausäure abspalten und in seltenen Fällen zu Vergiftungserscheinungen führen können⁶. Zu erwähnen ist das gut bekannte Amygdalin der bitteren Mandeln, das auch in den Samen vieler Früchte vorkommt und bei der Spaltung neben Blausäure Benzaldehyd bildet. Das Linamarin oder Phaseolunatin findet sich in der Mond- oder Limabohne, in der Tapiokawurzel und in den Leinsamen, es bildet bei der Spaltung HCN und Aceton. Baumwollsamensamen, welche in steigendem Maße als Proteinquelle benützt werden, enthalten das toxische Gossypol, einen komplizierten Phenolkörper⁷. Auch unter den Proteinen gibt es eine Reihe von Vertretern mit ausgesprochen schädlicher Wirkung, deren Inaktivierung ebenfalls eine Reihe von Problemen aufwirft. Es gibt Proteine, welche die Eigenschaft haben, bestimmte Enzyme zu inaktivieren. Die wichtigsten dieser Inhibitoren sind die Trypsininhibitoren, welche besonders in der Soyabohne und anderen Bohnen⁸, in geringerer Menge im Weizenmehl⁹ und im Ei vorkommen. Diese Faktoren werden zum Teil für die schlechte Bekömmlichkeit dieser Produkte im rohen Zustand verantwortlich gemacht. Als Proteine werden sie durch Erhitzen inaktiviert. Das Ei enthält noch eine Reihe weiterer interessanter Proteine, wobei in diesem Zusammenhang lediglich zwei erwähnt werden sollen. Das Avidin,

¹ A. I. VIRTANEN, *Angew. Chem.* 74 (1962) 374.

² H. B. BOUDREAU und V. L. FRAMPTON, *Nature* 185 (1960) 469.

³ T. WOOD, E. P. ADAMS und A. E. BENDER, *Nature* 195 (1962) 1207.

⁴ z. B. R. HILF, R. ADACHI und G. ECKFELDT, *Radiation Res.* 15 (1961) 86.

⁵ J. F. EHEART und P. H. MASSEY jr., *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 325.

⁶ z. B. R. V. WERZ, *Münchener med. Wschr.* 103 (1961) Nr. 37.

⁷ *Proceedings of the Conference on the Chemical Structure and Reactions of Gossypol and Nongossypol Pigments of Cottonseed*, Southern Regional Research Laboratory, New Orleans (USA) 1959.

⁸ I. E. LIENER, *Amer. J. Clin. Nutr.* 11 (1962) 281.

⁹ E. M. LEARMONTH und J. C. WOOD, *Chem. & Ind.* 51 (1960) 569. G. SHYAMALA, B. H. KENNEDY und R. L. LYMAN, *Nature* 192 (1961) 360.

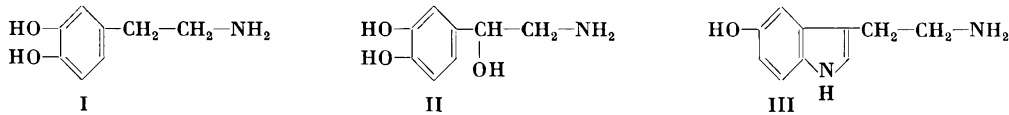


Abb. 1. Catecholamine und Serotonin in pflanzlichen Nahrungsmitteln

das sich im Eiklar findet, vermag das Biotin, ein Vitamin der B-Gruppe, so stark zu binden, daß es seine Funktion als Coferment nicht mehr ausüben kann. Die Bindung erfolgt dabei an die Tryptophanreste des Avidins¹⁰. Das Avidin des rohen Eiklars kann daher Biotinmangelsymptome hervorrufen. Ein anderes Protein des Eiklars, das Conalbumin, bildet mit Fe rot gefärbte Komplexe ähnlich wie das Transferrin des Serums¹¹. Diese Fe-Komplexe spielen bei gewissen Verfärbungen der Eier bei der Kühlung eine Rolle¹².

Ein kristallines, antibiotisch wirkendes Polypeptid wurde vor einiger Zeit aus Weizenmehl isoliert und als Purothinoin bezeichnet¹³. Es besitzt einen außergewöhnlich hohen Gehalt an Cystin, Arginin und Tyrosin und ist besonders gegen Hefepilze wirksam. Diese interessante Substanz ist leider in der Zwischenzeit nicht weiter untersucht worden.

Ausgesprochen toxisch wirkende Proteine, sogenannte Hämagglutinine oder Toxalbumine, finden sich in einer Reihe von Bohnen und anderen Hülsenfrüchten^{8, 14}. Die besonders in Sardinien und Süditalien bekannte Bohnenkrankheit, der sogenannte Fabismus, wird durch den Genuß von *Vicia faba* bewirkt und hat eine hohe Sterbeziffer¹⁵. Ganz andere Krankheitserscheinungen bei Mensch und Tier werden durch verschiedene Arten der Platterbse (*Lathyrus*) verursacht und als Lathyrismus bezeichnet¹⁶. Nach neueren Untersuchungen sind hierfür toxische Aminosäuren und Aminosäurederivate (besonders β -Aminopropionitril und α, γ -Diaminobuttersäure) verantwortlich¹⁷.

In den letzten Jahren sind aus einer Reihe von Nahrungsmitteln weitere recht interessante Verbindungen isoliert worden, von denen im folgenden wenigstens einige erwähnt werden sollen. Recht unerwartet war das Auffinden von Serotonin sowie nahen Verwandten des Adrenalins in einer Reihe von Früchten und Gemüsen. Serotonin (Abb. 1, III), ein biogenes Amin des Warmblüterorganismus mit vielfältigen physiologischen und pharmakologischen Wirkungen, wurde in Bananen, Ananas, Tomaten

und Pflaumen¹⁸ und in besonders großer Menge in der Walnuß¹⁹ gefunden. Dopamin (Abb. 1, I) und Noradrenalin (Abb. 1, II) finden sich in der Banane und in der Kartoffel^{18, 20, 21}. Das Dopamin ist verantwortlich für das Dunkelwerden des Fleisches und der Schalen der Bananen²¹. Es steht noch nicht fest, ob diesen Aminen irgendeine ernährungsphysiologische Bedeutung zuzumessen ist, ihr Vorkommen in der Nahrung ist vorderhand für den klinischen Chemiker wichtig, der die Bestimmung von Serotoninabbauprodukten im Urin zur Diagnose bestimmter Tumoren verwendet. Es sei beiläufig auch erwähnt, daß Serotonin eine hervorragende Wirkung gegen γ -Strahlen in zahlreichen Strahlenschutzversuchen mit Mäusen und Ratten zeigte²². Es müßte untersucht werden, ob auch das Serotonin in den erwähnten Nahrungsmitteln eine gewisse Schutzwirkung gewähren würde.

Auch bei Aminosäuren wurde eine ganze Reihe neuer Vertreter isoliert. Man kennt heute neben den rund 20 Aminosäuren, die am Aufbau der Proteine beteiligt sind, gegen die 100 weitere Aminosäuren, die in meist freier Form vorkommen und deren Anzahl ständig ansteigt. Die Pflanzen haben sich dabei als besonders lohnenden Jagdgrund nach neuen Aminosäuren erwiesen. Einzelne dieser Aminosäuren sind infolge ihres ungewöhnlichen Aufbaus oder ihrer physiologischen Aktivität besonders interessant. In Abb. 2 sind drei Aminosäuren angegeben, die den sonst seltenen Cyclopropanring enthalten. Neben dem in Birnen und Äpfeln vorkommenden 1-Carboxy-1-aminocyclopropan (Abb. 2, I)²³ sind besonders das Hypoglycin A (Abb. 2, III)²⁴ und das α -(Methylcyclopropyl)-glykokoll (Abb. 2, II)²⁵ erwähnenswert. Hypoglycin A kommt in einer auf Jamaika und in Westafrika gegessenen tropischen Frucht (*Bhigia sapida*) vor, besonders im unreifen Zustand, und dürfte die Ursache einer lokal bekannten Erkrankung sein, die offenbar auf den Genuß von unreifen Exemplaren dieser Früchte zurückgeführt werden muß²⁶. Die physiologischen Wirkungen von Hypoglycin und auch des niederen Homologen sind höchst interessant, denn sie bewirken eine

¹⁰ N. M. GREEN, *Biochim. Biophys. Acta* 59 (1962) 244.

¹¹ P. R. AZARI und R. E. FEENEY, *Arch. Biochem. Biophys.* 92 (1961) 44.

¹² V. L. FRAMPTON, F. L. CARTER, B. PICCOLO und B. W. HEYWANG, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 46.

¹³ A. K. BALLS, W. S. HALE und T. H. HARRIS, *Cereal Chem.* 19 (1942) 279.

¹⁴ W. G. JAFFÉ, *Experientia* 18 (1962) 76.

¹⁵ A. FRANCESCHETTI, *Triangle* (Sandoz) 5 (1962) 271.

¹⁶ H. SELYE, *Rev. Can. Biol.* 16 (1957) 3. W. NEUGEBAUER, *Arch. Toxikol.* 19 (1961) 223.

¹⁷ z. B. E. A. BELL, *Nature* 193 (1962) 1078. D. J. SMITH und R. C. SHUSTER, *Arch. Biochem. Biophys.* 98 (1962) 498.

¹⁸ S. UDENFRIEND, W. LOVENBERG und A. SJOERDSMA, *Arch. Biochem. Biophys.* 85 (1959) 487.

¹⁹ E. KIRBERGER und L. BRAUN, *Biochim. Biophys. Acta* 49 (1961) 391.

²⁰ S. BYGDEMANN, *Ark. Kemi* 16 (1960) 247.

²¹ L. A. GRIFFITHS, *Nature* 184 (1958) 58, 192 (1961) 84.

²² H. J. MELCHING, *Dtsch. med. Wschr.* 85 (1960) 2284.

²³ L. F. BURROUGHS, *Nature* 179 (1957) 360.

²⁴ Vgl. z. B. P. EDMAN, *Ann. Rev. Biochem.* 28 (1959) 69.

²⁵ D. O. GRAY und L. FOWDEN, *Biochem. J.* 82 (1962) 385.

²⁶ C. H. HASSALL und K. REYLE, *Biochem. J.* 60 (1955) 334.

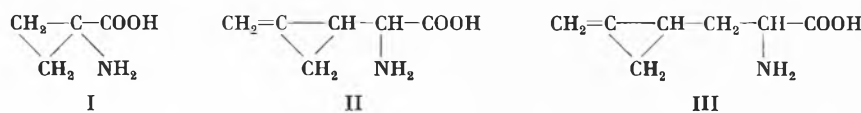
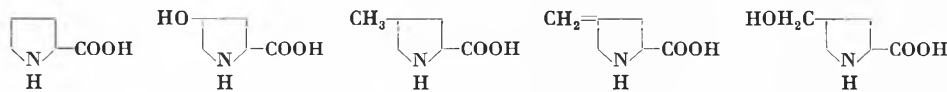


Abb. 2. Aminosäuren, die den Cyclopropanring enthalten

Abb. 3. C₁-substituierte Prolinderivate

drastische Reduktion des Blutzuckerspiegels und des Leberglykogens, haben also eine insulinähnliche Wirkung²⁵. Abb. 3 zeigt das kürzlich in *Eriobotrya japonica* gefundene 4-Methylenprolin, das ebenfalls eine Methylen-Gruppe enthält und offenbar zu einer Reihe von 4-substituierten Prolinen gehört²⁷, von denen das 4-Methylprolin und 4-Hydroxymethylprolin in Äpfeln und Birnen gefunden wurden²⁷. Ähnliche Zusammenhänge findet man übrigens auch bei den γ -substituierten Glutaminsäuren²⁸, welche mit den Prolinderivaten biogenetisch verknüpft sind.

Auch die Anzahl der schwefelhaltigen Aminosäuren hat in den letzten Jahren beträchtlich zugenommen. Diese Verbindungen sowie ihre flüchtigen Abbauprodukte (H₂S, Mercaptane, Sulfide) sind wichtige Geruchs-komponenten und sind daher für den Lebensmitteltechnologen von besonderer Bedeutung. Einige dieser Aminosäuren sind in Abb. 4 dargestellt. S-Methyl-L-cystein-sulfoxyd (Abb. 4, I) aus Kohl und Methylsulfonium-L-Methionin (Abb. 4, II)²⁹ aus Spargeln zerfallen beim Kochen zum Teil in flüchtige Schwefelverbindungen (besonders Dimethyldisulfid), welche für den typischen Geruch von gekochtem Kohl verantwortlich sind. Alliin (Abb. 4, III) und S-Propenyl-L-cystein-sulfoxyd (Abb. 4, V)¹ finden sich im Knoblauch bzw. in der Zwiebel und sind die Vorstufen, aus denen sich durch enzymatische Vorgänge die charakteristischen Geruchs- und Geschmacksstoffe bilden. Die Propenylsulfensäure (Abb. 4, VI) soll nach VIRTANEN und SPARE³⁰ das tränenreizende Prinzip der Zwiebeln darstellen, während die instabile Allylsulfensäure des Knoblauchs das Allicin (Abb. 4, IV) bildet¹.

Eine Gruppe von Verbindungen, die neuerdings auch in einigen gebräuchlichen Nahrungsmitteln nachgewiesen wurde und die interessante Eigenschaften zeigen, sind die Furocumarine, von denen die drei wichtigsten in Abb. 5 angegeben sind³¹. Diese Verbindungen wurden

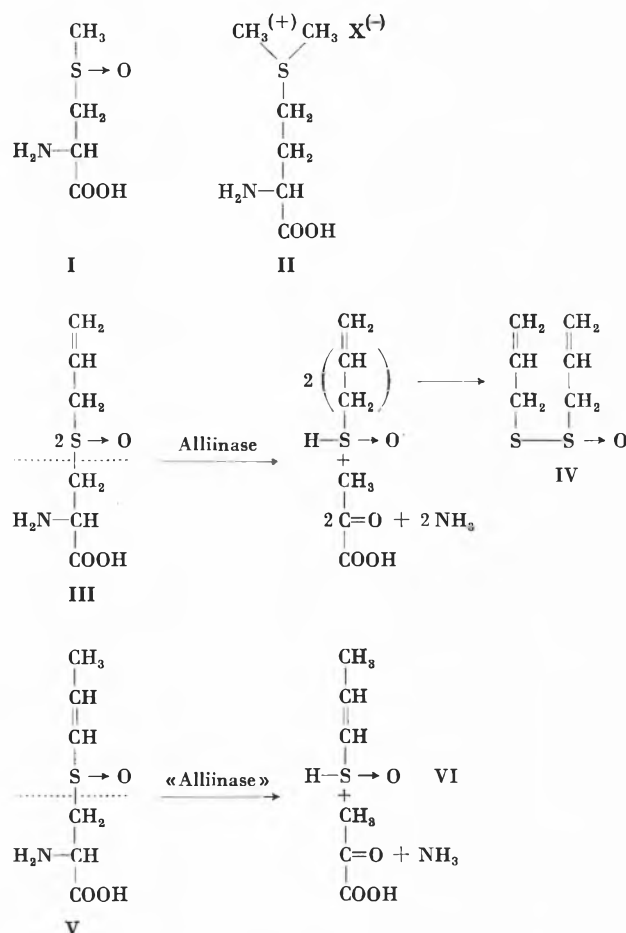


Abb. 4. Einige S-haltige Aminosäuren in pflanzlichen Nahrungsmitteln

u. a. in Sellerie, Petersilie und Feigen gefunden³¹. Sie sind photodynamisch wirksam und erzeugen, wenn sie äußerlich auf die Haut oder intern appliziert werden, eine sogenannte Photodermatitis, d. h. wenn die Haut dem Licht ausgesetzt wird, entsteht an der belichteten Stelle eine Dermatitis. Diese Erscheinung erklärt das schon wiederholt beschriebene Auftreten von Ekzemen bei Landarbeitern während der Sellerie-Ernte³¹. Die am

²⁷ D. O. GRAY und L. FOWDEN, *Nature* 193 (1962) 1285.

²⁸ A. I. VIRTANEN, *Festschrift A. Stoll*, Basel 1957, S. 565.

²⁹ Vgl. z. B. bei F. CHALLENGER, *Aspects of the Organic Chemistry of Sulfur*, London 1959.

³⁰ A. I. VIRTANEN und C. G. SPARE, *Suomen Kemistilehti B* 35 (1962) 28.

³¹ L. MUSAJO und G. RODIGHIERO, *Experientia* 18 (1962) 153.

besten bekannten photodynamisch wirksamen Stoffe sind das Hypericin des Johanniskrautes und das Fagopyrin der Buchweizenblätter. Diese Stoffe können besonders bei Tieren mit hellem Fell schwere Hautentzündungen verursachen³².

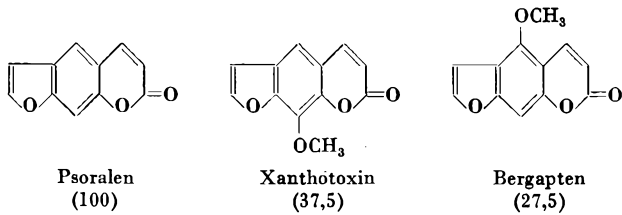


Abb. 5. Furocoumarine in Nahrungsmitteln (relative photodynamische Aktivität)

Auch bei den Fettsäuren sind neue und interessante Vertreter gefunden worden. Lediglich zwei sollen erwähnt werden. Im Butterfett wurden vor kurzem neben verzweigten Fettsäuren geringe Mengen von geradkettigen δ -Oxyfettsäuren gefunden, die beim Erhitzen abgespalten werden und in die entsprechenden δ -Laktone übergehen, welche ein typisch kokosnußähnliches Aroma besitzen sollen³³. Diese Substanzen sind wahrscheinlich beteiligt bei gewünschten oder unerwünschten Aromabildungen einer Reihe von Milchprodukten (z. B. für das Aroma der braunen Butter). – Eine lang bekannte nachteilige Erscheinung bei der Kühlung gewisser Eier konnte ebenfalls wenigstens zum Teil ungewöhnlichen Fettsäuren aus gewissen Futtermitteln zugeschrieben werden. Eier von Hühnern, welche mit Baumwollsamemehl gefüttert werden, eignen sich nicht für die Kühlung, denn das Eiklar färbt sich nach einiger Zeit rosarot und der Eidotter rot-bräunlich. Für dieses vielbearbeitete Phänomen scheinen einerseits das in Baumwollsamemehl vorhandene toxische Gossypol⁷ und andererseits gewisse Fettsäuren verantwortlich zu sein, welche den ungewöhnlichen Cyclopropenring enthalten. Stercul- und Malvasäure wurden in verschiedenen Ölen von Malvaceen gefunden und auch im Baumwollsamemehl nachgewiesen³⁴, sie bewirken offenbar eine Schwächung der Vitellinmembran, wodurch Eisenionen aus dem Eidotter in das Eiklar diffundieren können. Die Verfärbungen werden durch Gossypol-Eisenkomplexe sowie durch den bereits erwähnten Eisen-Conalbumin-Komplex gebildet¹².

Eine andere Gruppe von pflanzlichen Verbindungen, welche in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt hat und noch sehr viele offene Probleme bietet, sind die phenolischen Verbindungen³⁵. Dazu gehören

etwa die sehr verbreiteten Hydroxyderivate der Zimtsäure, wie die Kaffeesäure, die Ferulasäure, die Cumarinsäuren und ihre Derivate, oder die außergewöhnlich vielseitige Gruppe der Flavonoide³⁶. Es sind insbesondere drei Eigenschaften dieser Verbindungen, welche für den Lebensmitteltechnologien von Bedeutung sind und eine Reihe von Problemen aufwerfen:

1. *Die Farbe.* Unter den Flavonoiden sind insbesondere die Anthocyane intensiv gefärbte Verbindungen, die nicht nur für die Farbe vieler Blumen verantwortlich sind, sondern vor allem auch die Farbstoffe der meisten Beeren (Erdbeeren, Trauben usw.) darstellen. Unerwünschte Farbänderungen – wie Farbverlust – bei diesen Produkten treten daher in erster Linie durch Reaktionen der Anthocyane ein. Phenolische Verbindungen sind aber auch verantwortlich für das meist unerwünschte enzymatische Braunwerden von Früchten und Gemüse, etwa bei angeschnittenem Obst oder Kartoffeln. Farbänderungen können schließlich auch durch Komplexbildung der Polyphenole mit Metallen eintreten, wie wir sie gelegentlich bei *gekochten* Kartoffeln³⁷ oder bei konservierten Spargelspitzen³⁸ beobachten. Auch die blaue Farbe der Kornblume wird neuerdings übrigens einem Eisenkomplex des Cyanins zugeschrieben und nicht der Eigenfarbe dieses Anthocyan selbst³⁹.

2. *Der Geschmack.* Unter den Polyphenolen haben die *kondensierten Gerbstoffe*, welche sich durch Kondensation gewisser Flavanole (besonders der Catechine und Leukoanthocyane) bilden, je nach Kondensationsgrad einen ausgesprochen adstringierenden Geschmack, was sich etwa bei unreifen Früchten unangenehm bemerkbar macht. Andererseits ist gerade die Bildung von kondensierten Gerbstoffen bei der Fermentation von Tee und Kakao für die Bildung des charakteristischen Geschmacks dieser Produkte von ausschlaggebender Bedeutung. Die Reaktion dieser Gerbstoffe mit Proteinen, welche ja verantwortlich ist für den adstringierenden Geschmack, ist noch weitgehend ungeklärt und ist von vielseitiger Bedeutung etwa bei der Bildung von Kälte-trübungen im Bier oder für die Inaktivierung vieler Enzymsysteme. Einzelne Flavonoide, wie das Naringin der Grapefruit, schmecken übrigens ausgesprochen bitter.

3. *Komplexbildung mit Metallen.* Diese kann wie bereits erwähnt zu Verfärbungen führen, es können sich aber auch unlösliche Metallkomplexe bilden, welche etwa in Dosen unerwünschte Sedimente bilden.

Die fettlöslichen Polyphenole können auch als Antioxydanzmittel wirken. Die seit langem bekannten antioxydativen Eigenschaften des Hafermehls z. B. werden neuerdings bisher unbekanntem Derivaten der Kaffeesäure zugeschrieben, die sich in den Haferlipoiden fin-

³² H. BROCKMANN, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 14 (1957) 141.

³³ L. R. MATTICK, S. PATTON und P. G. KEENEY, *J. Dairy Sci.* 42 (1959) 791. J. BOLDINGH und R. J. TAYLOR, *Nature* 194 (1962) 909.

³⁴ F. S. SHENSTONE und J. R. VICKERY, *Poultry Sci.* 38 (1959) 1055.

³⁵ J. B. PRIDHAM, *Phenolics in Plants in Health and Disease*, London 1960. W. D. OLLIS, *Chemistry of Natural Phenolic Compounds*, London 1961.

³⁶ T. A. GEISSMANN, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, London 1962.

³⁷ J. C. HUGHES und T. SWAIN, *J. Sci. Food Agric.* 13 (1962) 229, 358.

³⁸ C. O. CHICHESTER, *Food Preserv. Quart.* 22 (1962) 25.

³⁹ E. BAYER, *Chimia* 16 (1962) 333.

den⁴⁰. Daß gewissen Flavonoiden auch eine physiologische Wirkung zukommt, ist schon seit langem bekannt⁴¹. Rutin extrahiert aus Buchweizenblättern oder Hesperidin aus Orangenschalen werden als Vitamin-P-Komplex vor allem zur Steigerung der Resistenz der feinen Blutkapillaren verwendet. Die Vitaminnatur dieser Verbindungen ist aber umstritten. Eine kleine Gruppe von Flavonoiden schließlich, die Isoflavone, die vor allem in verschiedenen Kleearten vorkommen, besitzen eine deutliche östrogene Wirkung und können bei Tieren Störungen bei der Reproduktion verursachen^{35, 42}.

Als weitere interessante Stoffgruppe, die in den letzten Jahren stark bearbeitet worden ist, sollen die Senfölglykoside noch kurz erwähnt werden⁴³. Ihr Vorkommen ist vor allem auf die Cruciferen (Kreuzblütler) beschränkt, von denen einzelne ebenfalls für die Ernährung von Mensch und Tier wichtig sind. Neben den eigentlichen Senfpflanzen, deren Samen für die Senfherstellung verwendet werden, sind es besonders die verschiedenen Kohllarten, die Wasserkresse, Meerrettiche und der Raps, welche diese S- und N-haltigen Glykoside enthalten. Die Senfölglykoside werden enzymatisch in die Senföle gespalten, das sind Isothiocyanate, chemisch sehr reaktionsfähige Substanzen mit ausgesprochen scharfem Geschmack. Es sollen lediglich zwei Senfölglykoside erwähnt werden, die ernährungsphysiologisch interessant sind, weil deren Zersetzungsprodukte kropfbildende Eigenschaften haben, also die Schilddrüsenfunktion beeinflussen können: das eine ist das kürzlich in verschiedenen Kohllarten gefundene Glucobrassicin (Abb. 6, I)⁴⁴, ein Indolderivat, das bei der

enzymatischen Spaltung ein instabiles Senföl bildet, welches sich in eine Reihe von Verbindungen zersetzt, u. a. Ascorbigen, eine interessante Vitamin-C-haltige Verbindung, und Thiocyanat-Ionen. Diese letzteren verhindern die Anreicherung des Jods in der Schilddrüse und führen bei knapper Jodversorgung zur Kropfbildung⁴⁵. Bei übermäßigem Kohlgenuß steigt deshalb der Thiocyanat Spiegel des Blutes und der Jodbedarf. Das zweite erwähnenswerte Senfölglykosid ist das Progoitrin (Abb. 6, II), das besonders in den Rapssamen vorkommt und bei der enzymatischen Hydrolyse, ebenfalls über ein instabiles Senföl, L-5-Vinyl-2-thiooxazolidon (Goitrin) gibt⁴³ (Abb. 6, III). Diese Substanz verhindert die Hormonsynthese der Schilddrüse, die durch Jodzugabe nicht ausgeglichen wird und daher ebenfalls zur Kropfbildung führen kann. Die Befürchtungen, daß das Goitrin bei rapffressenden Kühen in die Milch gelangt und diese dadurch kropfbildende Eigenschaften erhält, haben sich zum Glück nicht bewahrheitet⁴⁵.

Die hier in fragmentarischer Weise genannten Stoffe und Stoffgruppen stellen nur eine kleine Auswahl von Substanzen dar, die in den letzten Jahren in landwirtschaftlichen Produkten gefunden worden sind und welche für den Lebensmitteltechnologien wichtig sind. Sie sollen einmal mehr zeigen, daß wir mit unserer Nahrung nicht nur Proteine, Fette, Kohlenhydrate, Vitamine und Mineralstoffe einnehmen, sondern eine ganze Reihe anderer, vielfach noch unbekannter Stoffe, über deren Wirkung auf unseren Organismus wir noch weitgehend im unklaren sind⁴⁶. Diese Stoffe haben zudem meist auch mannigfaltige Bedeutung bei der Verarbeitung vieler Produkte.

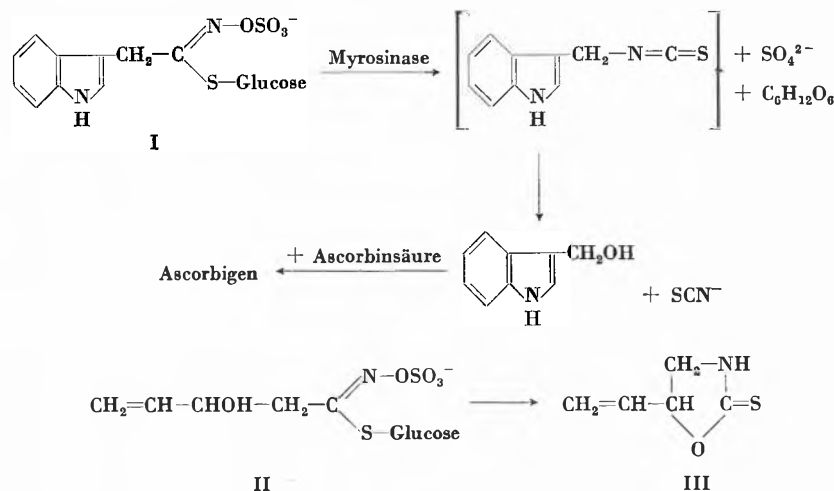


Abb. 6. Anormale Spaltprodukte von Senfölglykosiden

⁴⁰ D. G. H. DANIELS und H. F. MARTIN, *Nature* 191 (1961) 1302.

⁴¹ K. BÖHM, *Arzneimittel-Forsch.* 10 (1960) 547.

⁴² E. M. BICKHOFF, A. L. LIVINGSTON, A. P. HENDRICKSON und A. N. BOOTH, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 410.

⁴³ A. KJÆR, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 18 (1960) 122.

⁴⁴ R. GMELIN und A. I. VIRTANEN, *Ann. Acad. Sci. Fennicae A II* (1961) No. 107.

⁴⁵ A. I. VIRTANEN, *Experientia* 17 (1961) 241.

⁴⁶ F. DEEDS, *J. Amer. Dietetic Assoc.* 35 (1959) 19.

Veränderungen während der Verarbeitung der Rohstoffe

Die bisher diskutierte Ermittlung möglichst sämtlicher Inhaltsstoffe der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe sowie das Studium ihrer verschiedenen Eigenschaften sind aber nur eine Seite der chemischen Probleme, deren Lösung dem Lebensmitteltechnologien helfen soll, qualitativ hochwertige Produkte zu erzeugen.

Das Wesentliche ist ja nun die Verarbeitung dieser Rohstoffe durch geeignete Prozesse in gebrauchsfertige, schmackhafte und bekömmliche Produkte, denn nur ein kleiner Teil der Rohstoffe wird direkt konsumiert. Die Verarbeitung der Rohstoffe bezweckt demnach die Erzielung gewünschter Qualitätseigenschaften.

Die Hauptprobleme gruppieren sich hier also um die vier bereits früher erwähnten wichtigsten Qualitätsbegriffe der Nahrungsmittel: a) Geschmack und Geruch, b) Farbe, c) Konsistenz und d) Nährwert und Bekömmlichkeit.

Die Standardisierung und Erhaltung dieser Eigenschaften, die Qualitätskontrolle, sowie deren Verbesserung ist eine der Hauptaufgaben des Lebensmitteltechnologien und werfen für jedes Produkt mannigfaltige Probleme auf, von denen einige lediglich gestreift werden können.

Daß es außerordentlich schwierig ist, für die einzelnen Nahrungsmittel Qualitätsnormen aufzustellen, sei nur am Beispiel der Konsistenz von Fleisch erwähnt. Nach unserem Begriff soll Fleisch möglichst weich sein, viele Afrikaner taxieren solches Fleisch hingegen als minderwertig. Für sie ist möglichst zähes Fleisch qualitativ hochwertig, denn diese Leute finden Vergnügen daran und haben auch Zeit, zähes Fleisch ausgiebig zu kauen. Die Qualitätsbegriffe sind daher außerordentlich variabel, und der Amerikaner sagt daher mit Recht ganz einfach: «Quality is what the consumer wants.»

Die erwähnten Qualitätseigenschaften werden nun zum Teil durch die in den Rohstoffen enthaltenen Inhaltsstoffe bedingt, wie bereits früher diskutiert; sie werden aber auch – und das ist nun wichtig – vor allem durch chemische und physikalische Veränderungen während der Verarbeitung gebildet. Die Rohprodukte werden gekocht, gebraten, grilliert, gebacken usw., um die gewünschten Veränderungen im Aroma, in der Farbe, Konsistenz oder Bekömmlichkeit zu erzielen. Die sich dabei abspielenden äußerst komplexen Reaktionen sind schwer zu überblicken und noch weitgehend unabgeklärt. Manchmal genügt auch schon bloßes Zerreiben von Pflanzengewebe, um die gewünschten Reaktionen, in diesem Falle enzymatische, in Gang zu setzen. Maßgebenden Einfluß auf die Qualität haben aber auch die komplizierten, meist noch nicht abgeklärten chemischen Vorgänge, die sich bei der Lagerung vieler Rohstoffe abspielen. Etwa bei den Reifeprozessen in Früchten⁴⁷, die

bei einigen auch *nach* dem Pflücken weiterlaufen und für die Aroma- und Farbbildung und das Weichwerden verantwortlich sind; oder beim Fleisch, die nach dem Tode des Tieres auftretenden chemischen Reaktionen, die für die Qualität des Fleisches von größter Wichtigkeit sind. Hier ist es vor allem das Glykogen und Adenosin-triphosphat (ATP) in den Muskeln, welches während der Totenstarre abgebaut wird⁴⁸. Man nimmt heute an, daß gerade die Abbauprodukte des ATPs, insbesondere das Inosinmonophosphat, für den Fleischgeschmack wesentlich sind⁴⁹. Gleichzeitig erfolgt bei der Fleischlagerung auch eine geringe Proteolyse der Muskeleiweiße, wobei das Fleisch weicher wird. Dieser Vorgang kann beschleunigt werden durch Injektion von proteolytischen Fermenten in das Tier, kurz bevor es geschlachtet wird.

Die folgenden kurzen Bemerkungen zu den einzelnen Qualitätseigenschaften mögen genügen, um auch hier einige der wichtigsten Probleme anzudeuten. Die Erforschung der *Aromastoffe* hat durch die Einführung der Gas-Chromatographie einen mächtigen Auftrieb erhalten, wobei sich besonders zwei Schwierigkeiten ergeben: 1. kommen die aromaaktiven Substanzen nur in winzigen Mengen, dafür meist in großer Anzahl vor, und 2. handelt es sich öfters um instabile, leicht zersetzliche Substanzen⁵⁰. Es gilt hier vor allem, die einzelnen Stoffe, die für Geruch und Geschmack verantwortlich sind, zu identifizieren und ihre Bildungsweise aufzuklären. Praktisch von Bedeutung ist natürlich die Erhaltung und Stabilisierung der gewünschten Aromastoffe sowie die Verhinderung der Bildung unerwünschter Geruchs- und Geschmacksstoffe, wie sie etwa besonders leicht durch Zersetzung der Fette auftreten. Erwünschte und unerwünschte Veränderungen während der Verarbeitung treten auch in der *Farbe* auf. Hier sind es vor allem zwei Reaktionstypen, die wichtig sind: 1. die Reaktionen zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren oder Proteinen, die zum sogenannten nichtenzymatischen Braunwerden führen (Maillard-Reaktion), und 2. das enzymatische Braunwerden, verursacht durch enzymatische Oxydation von Polyphenolen. Beide Reaktionen sind insbesondere in ihren Endstufen noch nicht abgeklärt und bedürfen weiterer Untersuchungen. Bei Problemen, welche die *Konsistenz* von Nahrungsmitteln betreffen, müssen in erster Linie die hochmolekulare und die Kolloid-Chemie zu Hilfe gezogen werden, denn es sind vor allem Polysaccharide und Proteine, welche für die Konsistenz und deren Beeinflussung wichtig sind⁵¹.

Auch der *Nährwert und die Bekömmlichkeit* von Nahrungsmitteln können durch die Verarbeitung entscheidend beeinflusst werden. Neben erwünschten physikalischen Veränderungen, wie etwa der Verkleisterung von

⁴⁷ J. B. BIALE und R. E. YOUNG, *Endeavour* 21 (1962) 164. J. B. BIALE, *Advances Food Res.* 10 (1960) 293.

⁴⁸ R. A. LAWRIE in J. HAWTHORN und J. M. LEITCH, *Recent Advances in Food Science* (2 Bände), London 1962, Band I, S. 68.

⁴⁹ N. R. JONES und J. MURRAY, *J. Sci. Food Agric.* 13 (1962) 475.

⁵⁰ *Proceedings Flavour Chemistry Symposium*, Campell Soup Co., Camden (N. J., USA) 1961.

⁵¹ Soc. Chem. Ind. Monograph No. 7, *Texture in Foods*, London 1960.

Stärke beim Kochen und Backen, der Koagulation von Eiweiß, des Weichkochens von Gemüse usw., können während der Verarbeitung und Zubereitung der Nahrung auch Verluste im Nährwert oder gar Bildung von toxischen Produkten eintreten. Die Vitaminverluste durch Erhitzen, Auslaugen, Einwirkung von Licht oder Metallen, oder bei der Vermahlung von Getreide sind zu gut bekannt, um weiter diskutiert werden zu müssen. Weniger bekannt dürfte sein, daß es auch Prozesse gibt, durch welche eine Erhöhung des Vitamingehaltes erzielt wird. Beim Rösten von Kaffee wird eine etwa 20fache Steigerung des Niacingehaltes erzielt, der Antipellagrafaktor entsteht dabei durch thermische Zersetzung des Trigonellins der grünen Kaffeebohnen⁵². Eine Zunahme des Niacingehaltes wird auch durch alkalische Behandlung von Mais und anderen Cerealien erzielt, wobei das Niacin aus einer noch unbekannt gebundenen Form freigesetzt wird⁵³. Dünne, rohe Kartoffelscheiben zeigen nach einem bis zwei Tagen Lagerung einen um etwa das Dreifache erhöhten Gehalt an Vitamin C, wahrscheinlich bewirkt durch Vorgänge im Zusammenhang mit der Wundheilung⁵⁴. Vitaminreiche Getreidemehle können dadurch gewonnen werden, daß das Getreidekorn vor der Vermahlung befeuchtet und erhitzt wird, wodurch sich die Vitamine durch Diffusion über das ganze Korn verteilen⁵⁵.

Nährstoffverluste können auch eintreten durch Zerstörung essentieller Aminosäuren durch zu starke Erhitzung. Bekannt sind Verluste an Lysin bei unsachgemäßer Trocknung von Milch⁵⁶, Methioninverluste bei zu starker Erhitzung von Soyaeiweiß⁵⁷ usw.

Wenn zur Bearbeitung von Rohstoffen Chemikalien verwendet werden, ist stets daran zu denken, daß diese

unerwünschte und unerwartete Reaktionen mit einzelnen Inhaltsstoffen eingehen können. In der Vergangenheit mußten auf diesem Gebiete viele bittere Erfahrungen gemacht werden, weil in gewissen Fällen durch diese Reaktionen direkt toxische Produkte gebildet wurden. Lediglich die folgenden zwei Beispiele sollen erwähnt werden: Lange Zeit wurde in vielen Ländern (besonders in den USA und in England) das Weizenmehl mit gasförmigem Stickstofftrichlorid (NCl_3) gebleicht, um ein völlig weißes Mehl zu erhalten. Es zeigte sich dann, daß das NCl_3 nicht nur die Mehlpigmente zerstörte, sondern auch mit den Kleberproteinen reagierte und daß so behandelte Proteine bei Versuchstieren schwere psychische Störungen verursachten. Die sehr intensiven Untersuchungen in England ergaben schließlich, daß das NCl_3 mit den Methioninresten der Proteine (Abb. 7, II) reagierte⁵⁸. Bei der Verdauung der Proteine wurde dann nicht Methionin, sondern das toxische Methioninsulfoximin (Abb. 7, III) freigesetzt⁵⁹, welches wahrscheinlich als Antagonist des Glutamins wirkt⁶⁰. Die Mehlebleichung mit NCl_3 wurde sofort aufgegeben. Eine ähnliche Situation haben wir bei der Extraktion von Soya-Bohnen mit Trichloräthylen, einem bekannten Fettextraktionsmittel. Das zurückbleibende Soyaprotein, ein wichtiges Futtermittel, war für Kühe und Pferde toxisch, so daß das Trichloräthylen schon lange durch das harmlose Hexan ersetzt wurde. Erst in den letzten Jahren hat man gefunden, daß das Trichloräthylen offenbar mit dem Cystein des Soyaproteins reagiert (Abb. 7, V), bei der Hydrolyse bildet sich wiederum eine toxische Substanz, das Dichlorvinylcystein⁶¹ (Abb. 7, VI).

Diese Beispiele zeigen, wie leicht insbesondere Proteine mit reaktionsfähigen Chemikalien reagieren können und

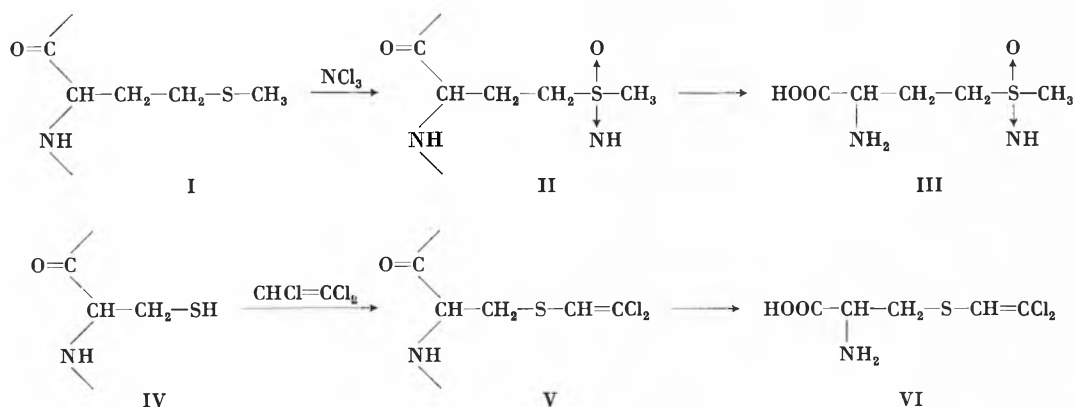


Abb. 7. Bildung von toxischen Produkten (III und VI) durch Reaktionen von Proteinen (I und IV) mit NCl_3 und Trichloräthylen

⁵² R. BRESSANI, D. FIESTER, D. A. NAVARRETE und N. S. SCRIMSHAW, *Food Technol.* 15 (1961) 306.

⁵³ R. BRESSANI, R. GOMEZ-BRENES und N. S. SCRIMSHAW, *Food Technol.* 15 (1961) 450.

⁵⁴ W. FRANKE, *Z. Lebensm. Forsch.* 112 (1960) 11.

⁵⁵ W. ROHRLICH und V. HOPP, *Z. Lebensm. Forsch.* 114 (1961) 269.

⁵⁶ J. MAURON, E. BUJARD und R. H. EGLI, *Arch. Biochem. Biophys.* 59 (1955) 433.

⁵⁷ R. J. EVANS, S. L. BANDEMER und D. H. BAUER, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 416.

⁵⁸ H. R. BENTLEY, E. E. McDERMOTT, J. PACE, J. K. WHITEHEAD und T. MORAN, *Nature* 165 (1950) 50.

⁵⁹ H. R. BENTLEY, E. E. McDERMOTT und J. K. WHITEHEAD, *Nature* 165 (1950) 735.

⁶⁰ J. PACE und E. E. McDERMOTT, *Nature* 169 (1952) 415.

⁶¹ L. L. MCKINNEY, F. B. WEAKLEY, A. C. ELDRIDGE, R. E. CAMPBELL, J. C. COWAN, J. C. PICKEN jr. und H. E. BIESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3932. M. O. SCHULTZE, P. KLUBES, V. PERMAN, N. S. BATES und J. H. SAUTER, *Blood* 14 (1959) 1015.

welch große Vorsicht bei der Verwendung von Chemikalien am Platze ist, selbst dann, wenn diese im behandelten Produkt nicht mehr nachgewiesen werden können.

Die diskutierten Probleme sollen zeigen, daß die genaue Erforschung der Zusammensetzung sowohl der Rohstoffe als auch der verarbeiteten Nahrungsmittel, die Zusammenhänge zwischen dem Chemismus der Inhaltsstoffe und den Qualitätseigenschaften und die man-

nigfaltigen Veränderungen während der Verarbeitung noch eine Unzahl offener Probleme bietet. Um diese zu lösen, ist die lebensmitteltechnologische Forschung aber entscheidend auf die Fortschritte der chemischen, biochemischen und biologischen Disziplinen angewiesen, diese richtig zu interpretieren und anzuwenden, ist wohl die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche Forschung.