

Chemie Mikrobiologie Technologie der Lebensmittel

**FOOD CHEMISTRY MICROBIOLOGY TECHNOLOGY
CHIMIE MICROBIOLOGIE TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE**

Wissenschaftlicher Beirat:

W. Baltes, Hamburg H.-D. Belitz, München H.-J. Bielig, Berlin J. F. Diehl, Karlsruhe W. Heimann, Karlsruhe
R. Heiss, München K. Heyns, Hamburg W. G. Jennings, Davis/USA F. Korte, Bonn L. Kotter, München
F. Krusen, Bonn J. M. de Man, Guelph/Canada H. J. Rehm, Münster H. Schildknecht, Heidelberg
W. Schmidt-Lorenz, Zürich Th. Severin, München H. Suomalainen, Helsinki/Finnland H. Thaler, Braunschweig

Schriftleitung: F. Drawert W. Postel R. Tressl

SONDERDRUCK
REPRINT
TIRÉ A PART

VERLAG HANS CARL D-8500 NÜRNBERG 1

Zur Prüfung, ob die benzpyrenoxydierende Wirkung der Ascorbinsäure auch im Teig bzw. Brot wirksam wird, wurden Backversuche ohne und mit Zusatz von Ascorbinsäure durchgeführt. Als Zusätze wurden außerdem verwendet: Ascorbinsäure mit Oxydasezusatz (der Oxydasezusatz erhöht die Bildung wirksamer Dehydroascorbinsäure), Bromat und Jodat (zum Vergleich ihrer benzpyrenoxydierenden Wirksamkeit, wenn auch als Zusatzmittel nicht mehr zugelassen). Für alle in *Tabelle 3* aufgeführten Backversuche wurde als Ausgangsmaterial das gleiche Mehl verwendet.

Dem Teig wurden außer 3 % Hefe, 1,2 % Salz und den jeweils angegebenen Oxydationsmitteln keine weiteren Stoffe zugesetzt. Gebacken wurde 25 Minuten bei 250 °C.

Tab. 3 Benzpyren-Abnahme beim Backen mit oxydierend wirkenden Zusätzen

Mehlmenge g	BP-Gehalt µg i. Tr.	Zusatz		BP-Gehalt im Gesamtbrod µg i. Tr.	BP-Abnahme %
		Art	Menge (bez. auf Mehl) ‰		
300	4,71	ohne	—	3,90	17,2
300	4,71	ohne	—	3,59	24,0
300	4,71	Ascorbin- säure	0,003	3,70	21,5
300	4,71	Ascorbin- säure + Oxydase	0,003	2,36	50,0
500	7,85	Ascorbin- säure + Oxydase	0,003	4,15	47,1
300	4,71	Ascorbin- säure + Oxydase	0,010	1,46	69,0
300	4,71	K Br O ₃	0,005	2,64	44,0
300	4,71	K J O ₃	0,0005	2,80	40,6

Der Benzpyrenabbau in den Vergleichsbrotten ohne oxydierende Zusätze lag bei etwa 20 %. Die Zugabe von Ascorbinsäure allein ergab keine gesteigerte Abnahme an Benzpyren. Der mehligene Oxydasegehalt ist — abhängig von Art und Sorte des vermahlene Getreides — unterschiedlich hoch und bei schwach ausgemahlene Mehlen geringer als bei stark ausgemahlene. Er war bei dem hier verwendeten Mehl offenbar nicht hoch genug, um genügend zugesetzte Ascorbinsäure in die wirksame Dehydroascorbinsäure umzuwandeln.

Durch Zusatz oxydasehaltiger Ascorbinsäure dagegen wurde die Abnahme gegenüber dem zusatzfreien Brot — abhängig von der zugesetzten Menge — auf das Doppelte bis über das Dreifache erhöht. Die Oxydase wirkt hier fördernd auf die Bildung der Dehydroascorbinsäure. Die Zugabe von K Br O₃ oder K J O₃ steigerte den Abbau des Benzpyrens im Brot ebenfalls. Da oxydaseversetzte Ascorbinsäure aufgrund ihrer

backverbessernden Eigenschaften heute schon häufig dem Teig zugesetzt wird, wird damit gleichzeitig eine gewisse Dekontaminierung des Brotes erreicht. Zwar ist die Bildung nichtkanzerogener Chinone, wie sie in allen oben beschriebenen Oxydationsprozessen erhalten wurden, im Brot selbst nicht erwiesen, doch ist es wahrscheinlich, daß auch hier die gleichen Oxydationsprodukte entstehen wie dort, da diese Chinone bevorzugte Endprodukte der Oxydation sind.

Literatur

- [1] Rohrlich, M., und Suckow, P., Untersuchungen über 3,4-Benzpyren in Getreide und Getreidemahlprodukten. II. Mitt. Der Einfluß von Trocknung, Lagerung und Verarbeitung auf die 3,4-Benzpyrenmenge in Getreide und Getreidemahlprodukten. *Getreide und Mehl* 20, 90 (1970).
- [2] Rohrlich, M., und Suckow, P., Untersuchungen über 3,4-Benzpyren in Getreide und Versuche zur Verminderung durch die Verarbeitung. *Brot und Gebäck* 25, 145 (1971).
- [3] Masuda Y., und Kuratsune, M., Photochemical oxidation of Benzo(a)pyrene. *Air and Wat. Pollut. Int.* J. 10, 805 (1966).
- [4] Milazzo, G., Casinovi, C. G., und Ciasca, M. A., Sul benzo(a)pirene irradiato. III. Irradiazione in presenza di ossigeno. *Rend. Ist. sup. Sanità* 23, 1065 (1960).
- [5] Neish, W. J. P., Oxidation of polycyclic hydrocarbons in unsaturated systems undergoing photoiodination. *Acta Un. int. Cancr.* 7, 137 (1950).
- [6] Woenckhaus J. W., Woenckhaus Ch. W., und Koch, R., Untersuchungen über den Einfluß von UV- und Röntgenstrahlen auf 3,4-Benzpyren. *Z. Naturforsch.* 17b, 295 (1962).
- [7] Reichert, J. K., Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden. XXIII. Die Entfernung polycyclischer Aromaten bei der Trinkwasseraufbereitung durch ClO₂. *Arch. Hyg.* 152, 265 (1968).
- [8] Moriconi, E. J., Rakoczy, B., und O'Connor, W. F., Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. VIII. Benzo(a)pyrene. *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4618 (1961).
- [9] Fieser, L. F., und Fieser, M., *Organische Chemie* 1965, 1410.
- [10] Butenandt, A., und Dannenberg, H., *Die Biochemie der Geschwülste. Handb. d. allgem. Pathol.*, Bd. VI/3, Berlin 1956, S. 114.
- [11] Moriconi, B. J., Rakoczy, B., und O'Connor, W. F., Oxidation-Reduction Potentials and Absorption Spectra of Polycyclic Aromatic Chinones. *J. org. Chem.* 27, 2772 (1962).
- [12] Hertel, W., Suckow, P., und Rohrlich, M., Untersuchungen über 3,4-Benzpyren in Getreide und Getreidemahlprodukten. I. Mitt.: Bestimmung von 3,4-Benzpyren in Getreide und Getreideprodukten. *Getreide und Mehl* 20, 65 (1970).
- [13] Warren, F. L., Aerobic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Ascorbic Acid. The reaction with Anthracene and 3,4-Benzpyrene. *Biochem J.* 37, 338 (1943).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. M. Rohrlich und Dipl.-Chem. P. Suckow, Technische Universität Berlin, Fachbereich Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie, Lehrstuhl für Getreidetechnologie D-1000 Berlin 65, Seestraße 11

Wertgebende Inhaltsstoffe verschiedener Kartoffelsorten im Hinblick auf ihre Verarbeitung zu Edelerzeugnissen

III. Mitteilung

Der Einfluß von Sorte und Lagertemperatur auf die an der „Maillard-Reaktion“ beteiligten Inhaltsstoffe

K. SCHALLER und A. AMBERGER

Institut für Pflanzenernährung an der Technischen Universität München-Weihenstephan

[Eingegangen: 11. 10. 1972]

Zusammenfassung: In einem Lagerungsversuch mit verschiedenen Kartoffelsorten und unterschiedlichen Temperaturen wurde das Verhalten der zur „Maillard-Reaktion“ befähigten Inhaltsstoffe untersucht. Durch Temperaturen von 10–2 °C wurden fast alle Inhaltsstoffe mit Ausnahme von Saccharase, Glutaminsäure, Serin, Glycin und Alanin stark verändert, teilweise erhöht, teilweise erniedrigt. Die Varianz von Trockensubstanz, Threonin, Valin, Isoleucin, Phenylalanin, γ -Aminobuttersäure und Histidin hängt mehr von der Sorte als von der Temperatur ab.

Compounds of worth in different potato varieties with regard to manufacturing quality

III. The effect of varietal difference and storage temperature on the compounds responsible for "Maillard Reaction"

Summary: The tuber components were determined in a storage trial with different potato varieties at various temperatures to find out the effect of these variables on the compounds responsible for "Maillard Reaction". Within the range of 10–2 °C, almostly all the compounds, with the exception of glutamic acid, serine glycine, alanine as well as invertase activity showed sharp fluctuations. The variances of dry matter, threonine, valine, isoleucine, phenylalanine, γ -aminobutyric acid and histidine were attributed to varietal differences more than to temperature. The trials and investigations were supported by the "Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten" to whom the autors are greatly indebted.

Composants décisifs de diverses variétés de pommes de terre en vue de leur transformation en produits sélectionnés

III. Influence de la variété et de la température du stockage sur les composants participants dans la „Réaction Maillard“

Résumé: Dans un expériment de stockage avec diverses variétés de pommes de terre et à des températures différentes, on a examiné le comportement des composants participants dans la „Réaction-Maillard“. Par des températures de 10–2 °C presque tous les composants ont pu être fortement changés, en partie augmentés, en partie diminués, à l'exception de saccharase, acide glutamique, sérine, glycine et alanine. Les déviations de la substance sèche et de thréonine, valine, isoleucine, phénylalanine, acide γ -amino butyrique et histidine dépendent plus de la variété que de la température.

0 Einleitung

In der Kartoffelknolle kommt es nicht wie in den Samen der Gramineen zu einer „Samenruhe“, denn die Knolle kann als vegetatives Speicherorgan niemals einen echten Ruhezustand erreichen. Durch die Atmungsvorgänge ist ein ständiger Anteil löslicher Kohlenhydrate vorhanden; Nebenprodukte der Respiration reichern sich an, d. h. es findet ein ständiger Abbau und Umbau der Inhaltsstoffe statt. Auch unter annähernd konstanten Bedingungen wird nur ein sogenanntes „Fließgleichgewicht“ erreicht.

Die Zucker waren schon sehr früh Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Müller-Thurgau [10] beschäftigte sich als erster mit der Zuckeranreicherung in Kartoffel-

felknollen, die tiefen Temperaturen ausgesetzt waren. Mit der verstärkten technologischen Verarbeitung der Kartoffel ist die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit dem Kohlenhydrathaushalt der Knolle beschäftigen, stark angewachsen. Da hohe Zuckergehalte zu einer Geschmacksbeeinträchtigung und verstärkter Bräunung beim Chipprozess führen, wurden zuckerbildende Vorgänge während der Knollenlagerung besonders eingehend untersucht, mit dem Ziel, durch geeignete Lagertemperaturen die Zuckeranhäufung in den Knollen gering zu halten [1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 15]. In unseren Untersuchungen wurden einige Sorten unter verschiedenen Lagerbedingungen geprüft auf Veränderungen im Kohlenhydrathaushalt, der Trockensubstanz und des pH-Wertes im Knollenpreßsaft.

Die Versuche und Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten in großzügiger Weise gefördert, wofür an dieser Stelle besonders gedankt sei.

1 Material und Methoden

Die zur Anwendung gekommenen Untersuchungsmethoden wurden bereits in der II. Mitteilung beschrieben.

Die Kartoffeln wurden in den Klimakammern des „Pfanni-Werkes“ München bei konstanter Temperatur (Abweichung $\pm 0,5^\circ\text{C}$) und konstanter Luftfeuchtigkeit (80–85 %) gelagert.

Sorten des Standortes Freising wurden 20 Wochen bei 2°C , 6°C und 10°C gelagert; die bei 2°C und 6°C gelagerten Kartoffeln wurden anschließend 3 Wochen bei 20°C rekonditioniert. Die von den Standorten Edelshausen und Klardorf geernteten Sorten wurden nur bei 6°C und 10°C gelagert, nach 10 Wochen wurde eine Zwischenuntersuchung durchgeführt.

2 Ergebnisse

Glucose, Fructose und Saccharose nehmen in den verschiedenen Kartoffelsorten unter dem Einfluß sinken-

der Lagertemperaturen ständig zu (Tab. 1); allerdings reagieren die einzelnen Sorten auf die Lagertemperaturen sehr unterschiedlich. Besonders wichtig erscheint uns, daß auch Knollen, die bei $+10^\circ\text{C}$ lagerten, verstärkt Zucker anreichern (Tab. 2). Bei einer Zwischenuntersuchung nach 10wöchiger Lagerung bei $+10^\circ\text{C}$ konnte ein Maximum der Zuckerakkumulation erkannt werden. Barker [2], der den gleichen Sachverhalt festgestellt hat, bezeichnet dies als einen „Alterungsvorgang“ der Knolle.

Eine Rekonditionierungsphase von 3 Wochen bei $+20^\circ\text{C}$ im Anschluß an eine 20wöchige Lagerung bei $+6$ bzw. $+2^\circ\text{C}$ brachte in unseren Untersuchungen nicht den gewünschten Effekt einer stärkeren Veratmung der Zucker bzw. Resynthese von Stärke. Ähnliche Feststellungen machte Barker [2]. Während in Untersuchungen nach der Ernte Glucose und Fructose in annähernd gleichen Konzentrationen vorliegen, nimmt im Lager der Gehalt an Fructose stark zu.

Wie die varianzanalytische Auswertung der Untersuchungsdaten zeigt (Abb. 1), ist die Anreicherung der

Tabelle 1 Zucker verschiedener Kartoffelsorten ($\mu\text{Mol/g TS}$)

Sorte	Nach der Ernte			Nach 20wöchiger Lagerung bei								
	Gl	Fr	Sa	Gl	10 °C Fr	Sa	Gl	6 °C Fr	Sa	Gl	2 °C Fr	Sa
Bintje	4,99	5,55	29,50	12,21	12,21	21,91	17,78	12,21	24,24	42,18	87,69	29,79
Clivia	11,65	13,87	29,21	26,08	40,51	45,28	25,53	29,41	57,84	58,28	113,23	48,49
Grata	4,44	6,10	26,87	5,55	10,54	21,61	8,32	12,21	22,78	34,41	52,17	40,31
Lori	3,88	4,44	28,62	3,88	6,66	43,23	5,55	8,32	40,60	51,62	82,70	78,87
Maritta	1,66	1,66	20,74	4,44	7,21	30,09	5,55	7,21	26,87	26,64	45,51	42,06

Gl = Glucose, Fr = Fructose, Sa = Saccharose.

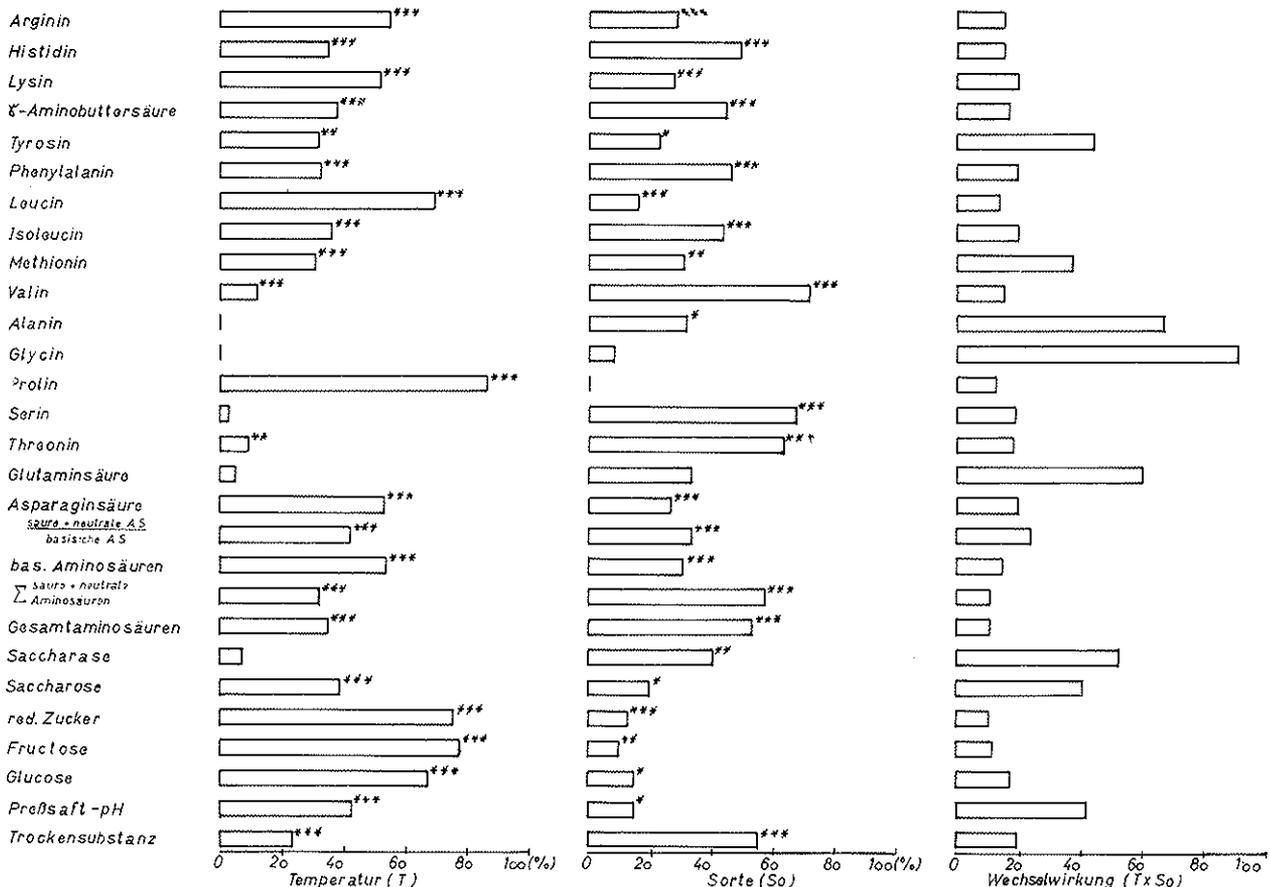


Abb. 1 Varianzanteil der zur „Maillard-Reaktion“ befähigten Inhaltsstoffe an der Gesamtvarianz (%). (* = 95 %, ** = 99 %, *** = 99,9 % — statistische Sicherung).

Zucker in erster Linie auf die im Lager herrschende Temperatur zurückzuführen und erst in zweiter Linie auf die Sorte.

Die Varianzanteile für Glucose, Fructose und Saccharose betragen für den Faktor Temperatur 68 %, 78 % bzw. 39 %, dabei ist die statistische Sicherung für Glucose und Fructose sehr hoch, für Saccharose hoch. Die Anteile der Sorte sind gegenüber denen der Temperatur zwar gering, aber doch hoch bzw. gut gesichert. Die sortentypische Reaktion kann also bei der Zuckerakkumulation in der Knolle unter dem Einfluß verschiedener Lagerbedingungen nicht außer acht gelassen werden.

Tabelle 2 Direkt reduzierende Zucker einzelner Sorten bei unterschiedlichen Lagerzeiten ($\mu\text{Mol/g TS}$)

Sorte	Nach der Ernte	Lagerzeit in Wochen bei 10 °C	
		10	20
Bintje	13,87	19,42	24,97
Cosima	48,28	188,16	84,36
Maritta	8,88	16,65	13,87

Tabelle 3 Saccharaseaktivität verschiedener Kartoffelsorten ($\text{ml n/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ mg TS}$)

Sorte	Nach der Ernte	Nach 20wöchiger Lagerung bei		
		10 °C	6 °C	2 °C
Bintje	1,77	2,25	0,53	0,83
Clivia	4,26	4,28	2,40	1,32
Grata	0,71	2,19	1,86	1,14
Maritta	0,00	0,98	1,28	0,68
Lori	0,41	0,79	0,41	0,37

Die Saccharaseaktivität, die unter den gegebenen Lagerbedingungen ziemliche Schwankungen aufweist, konnte mit Hilfe der Varianzanalyse als eine sortentypische Größe ermittelt werden (Abb. 1); der Varianzanteil der Sorte ist hoch gesichert. Nach diesem Befund müßte der von Pressey [11] isolierte Inhibitor der Saccharase bei Einwirkung tieferer Temperaturen je nach Sorte unterschiedlich rasch abgebaut werden. Unter dem Einfluß der Lagertemperatur nehmen die Trockensubstanzgehalte (Tab. 4) relativ zu, d. h. die Kartoffelknollen geben einen Teil ihrer Feuchtigkeit ab.

Der Varianzanteil der Sorte (Abb. 1) ist mit 56 % sehr hoch gesichert, d. h. die relativen Zunahmen an Trockensubstanz während dieser Lagerperiode sind bedingt durch unterschiedliche Wasser- und CO_2 -Abgabe durch die Schalenstruktur.

Auch der Anteil der Temperatur an der Gesamtstreuung ist sehr hoch signifikant (Abb. 1).

Tabelle 4 Trockensubstanz (%)

Sorte	Nach der Ernte	Nach 20wöchiger Lagerung bei		
		10 °C	6 °C	2 °C
Bintje	23,61	24,65	24,67	21,70
Clivia	21,60	24,17	24,02	22,56
Grata	23,38	23,04	25,51	24,26
Maritta	24,31	26,56	26,51	25,78
Lori	23,95	26,74	27,39	24,70

Während im pH des Knollenpreßsaftes (Tab. 5) nach der Ernte kein Einfluß von Sorte und Standort zu erkennen ist, besteht ein deutlicher Zusammenhang zur Lagertemperatur.

Tabelle 5 pH-Wert des Knollenpreßsaftes

Sorte	Nach der Ernte	Nach 20wöchiger Lagerung bei		
		10 °C	6 °C	2 °C
Bintje	6,36	6,16	6,19	6,26
Clivia	6,30	6,19	6,16	6,46
Grata	6,19	6,05	6,20	6,26
Maritta	6,44	5,96	6,09	6,10
Lori	6,17	6,23	6,29	6,43

Von einigen Ausnahmen abgesehen, nimmt der pH-Wert des Knollenpreßsaftes mit sinkender Temperatur zu. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich abhängig von der Temperatur verschiedene Produkte des Intermediärstoffwechsels, wie Citronensäure usw. vermindern und damit die Acidität des Knollenpreßsaftes geringer ist.

Nach der Varianzanalyse (Abb. 1) besteht eine eindeutige Beziehung zur Temperatur ($S = 99,9\%$), wogegen der Sortenanteil nur einfach gesichert werden kann.

Untersuchungen über die freien Aminosäuren der Kartoffel unter verschiedenen Lagerbedingungen sind nur von wenigen Arbeitsgruppen durchgeführt worden. So fand Szalai [13] mit dem Einsetzen des Keimens eine Zunahme an Valin, Tryptophan und γ -Aminobuttersäure. Talley et al. [14] stellten während einer zwölfmonatigen Lagerperiode an der Sorte Kathadin eine leichte Zunahme der freien Aminosäuren fest. Augenfällig war in diesen Versuchen eine starke Anreicherung von Arginin und Alanin. Letzteres nahm nach Durchlaufen eines Maximums nach zwei Monaten rapide ab. Heilinger [7] erkannte, daß die Aminosäure Prolin während des Lagers ständig zunimmt, und zwar – seinen Angaben zufolge – umgekehrt proportional zur herrschenden Temperatur im Lager.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß die Summe der löslichen Aminosäuren während der Lagerung in der Regel größer ist als zum Erntezeitpunkt. Eine Ausnahme machen lediglich die zusätzlich untersuchten Sorten Maritta (Standort Klardorf) und Tasso (Standort Freising), deren Gehalte an freien Aminosäuren unter dem Einfluß der Lagerung von 20 Wochen bei 6 °C geringfügig abgenommen hatten.

Die von Heilinger [7] nur für Prolin gemachte Feststellung, kann demnach auf die Summe der freien Aminosäuren ausgedehnt werden. Daneben besteht aber offenbar auch noch ein sortenspezifischer Einfluß, wie Tab. 6 zeigt.

Tabelle 6 Summe der freien Aminosäuren verschiedener Sorten ($\mu\text{Mol/g TS}$)

Sorte	Nach der Ernte	Nach 20wöchiger Lagerung bei		
		10 °C	6 °C	2 °C
Bintje	218,46	227,82	269,83	295,58
Clivia	261,55	235,38	277,50	320,72
Cosima	158,62	152,22	165,96	186,78
Irmgard	232,25	251,50	244,13	373,83
Lori	184,96	193,38	195,57	287,10
Maritta	148,02	174,58	159,98	214,36
Tasso	142,62	149,76	130,26	216,38

Unter gleichen Lagerbedingungen können Schwankungen auftreten, wie die Sorten Tasso ($150 \mu\text{Mol/g TS}$) und Irmgard ($252 \mu\text{Mol/g TS}$) zeigen, die während der gesamten Lagerungsperiode erhalten bleiben.

Wie die Varianzanalyse bestätigt (Abb. 1), ist die Summe der freien Aminosäuren in Abhängigkeit von der Temperatur sehr hoch signifikant (Varianzanteil 35 %); der Einfluß der Sorte kann mit $S = 99,9\%$ gesichert werden, der Varianzanteil von 54 % liegt aber um rund 20 % höher als der der Temperatur. Hinsichtlich des Gehaltes an Aminosäuren kommt also der Sorte eine große Bedeutung zu. Der gleiche Sachverhalt trifft auch für die Summe der sauren und neutralen Aminosäuren zu (Abb. 1). Völlig gegensätzliches Verhalten zeigen die basischen Aminosäuren, deren Gehalt vornehmlich durch die Lagertemperatur bestimmt wird (Varianzanteil = 53 %, $S = 99,9\%$); dagegen ist der Einfluß der Sorte mit 31 % geringer, aber ebenfalls sehr hoch gesichert.

Die Werte für die einzelnen Aminosäuren können der Dissertation K. Schaller, TU München 1971 entnommen werden.

Aus der sehr großen Anzahl von Einzeldaten lassen sich definitive Aussagen erst mit Hilfe moderner Rechenmethoden machen: Mit Ausnahme des Glycins werden alle anderen Aminosäuren in bestimmter Weise durch Temperatur und Sorte beeinflusst (Abb. 1). Die Anreicherung von Serin und Alanin ist sortentypisch bedingt, und zwar mit einem Varianzanteil von 78 % ($S = 99,9\%$) bzw. 32 % ($S = 95\%$). Der Prolingehalt wird hingegen nahezu ausschließlich durch die Temperatur bestimmt (Varianzanteil 87 %, $S = 99,9\%$).

Alle anderen Aminosäuren sind sowohl von der Sorte als auch von der Temperatur abhängig, die Varianzanteile sind zwar unterschiedlich, in der Regel aber sehr hoch gesichert, mit Ausnahme des Tyrosins.

Man könnte demnach in zwei Gruppen differenzieren, und zwar eine solche, in der der Temperatureinfluß und eine andere in der der Sorteneinfluß überwiegt (Abb. 1).

Zur ersteren können folgende Aminosäuren gerechnet werden:

Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, Lysin und Arginin.

Zur zweiten Gruppe zählen:

Threonin, Valin, Isoleucin, Phenylalanin, γ -Aminobuttersäure und Histidin.

Die von Talley et al. [14] gemachten Untersuchungen stimmen mit unseren darin überein, daß das Arginin bei verschiedenen Lagertemperaturen deutlich zunimmt, jedoch der Grad der Anreicherung sortentypisch bedingt ist. Die von Szalai [13] gefundenen Zunahmen von Valin und γ -Aminobuttersäure müssen aufgrund unserer Ergebnisse in erster Linie als sortentypisches Verhalten interpretiert werden.

3 Diskussion

In einer früheren Mitteilung (1a) konnte gezeigt werden, daß die Kartoffel hinsichtlich des Gehaltes an bestimmten Inhaltsstoffen z. T. stark auf Umwelteinflüsse (Standort) reagiert.

In den vorliegenden Untersuchungsreihen wurden die Kartoffelknollen in eine „künstliche Umwelt“ gebracht, nämlich in eine Klimakammer mit konstanter Luft-

feuchtigkeit und unterschiedlicher Lagertemperatur ($+2^{\circ}\text{C} - +10^{\circ}\text{C}$).

Auch hierbei zeigte sich, daß die Knolle mit starken Veränderungen der Inhaltsstoffe reagiert. Durch Anwendung der zweifaktoriellen Varianzanalyse mit anschließender Varianzkomponentenschätzung konnte ermittelt werden, ob die Veränderungen der untersuchten Inhaltsstoffe durch die Sorte bedingt sind, also genetische Ursachen haben, oder durch die veränderte Lagertemperatur. Wie die Ergebnisse zeigen, wirkt sich die Lagertemperatur sehr deutlich auf den Gehalt an wertgebenden Inhaltsstoffen der Knolle aus; dieser Einfluß ist auf fast alle untersuchten Merkmale mit Ausnahme von Saccharase, Glutaminsäure, Serin, Glycin und Alanin hoch bzw. sehr hoch signifikant. Trockensubstanz, Threonin, Valin, Isoleucin, Phenylalanin, γ -Aminobuttersäure und Histidin werden dagegen von der Sorte her stärker beeinflusst.

Hieraus ergibt sich, daß die bisher vornehmlich oder ausschließlich den reduzierenden Zuckern zugesprochene Bedeutung in der Kartoffelverarbeitung, speziell der Chipsherstellung, z. T. neu überdacht werden muß. Da wir außerdem [16] feststellen konnten, daß z. B. Tyrosin und Prolin zusammen mit Fructose die Bräunung von Kartoffelchips erheblich beeinflussen, erscheint die Forderung berechtigt, den freien Aminosäuren künftig besonderes Augenmerk zu schenken.

4 Literatur

- [1] Arreguin-Lozano, B., und Bonner, J., *Plant Physiol.* 24, 720–738 (1949).
- [1a] Amberger, A., und Schaller, K., *Z. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 2, 107–111 (1973).
- [2] Barker, J., *Rep. Fd. Invest. Bd. for 1937*, 175–177 (1938).
- [3] Burton, W. G., *The Potato, Veenman und Zonen N. V., Wageningen* 1966.
- [4] Fuchs, G., *Diss. TU München* 1971.
- [5] Habib, A. T., und Brown, H. D., *Food Technology* 11, 85–89 (1957).
- [6] Heesen, J., *IBVL, Jaarboek* 88 (1963).
- [7] Heiling, F., und Breyhan, Th., *Landb. Forsch.-Völknerode* 9, 17–18 (1959).
- [8] Hyde, R. B., und Morrison, J. W., *Amer. Potato J.* 41, 163–168 (1964).
- [9] Kiermeier, F., und Krumbholz, G., *Vorratspflege* 5, 1–20 (1942).
- [10] Müller-Thurgau, H., *Landw. Jb.* 11, 751–828 (1882).
- [11] Pressey, R., und Shaw, R., *Plant Physiol.* 41, 1657–1661 (1966).
- [12] Schwimmer, S. et al., *Amer. Potato J.* 34, 119–132 (1957).
- [13] Szalai, I., *Acta biol. Szeged* 3, 41–49 (1957).
- [14] Talley, E. A., Fitzpatrick, T. J., und Potter, W. L., *Amer. Potato J.* 41, 57–366 (1964).
- [15] Timm, H., Yamaguchi, M., Clegg, M., und Bishop, J. S., *Amer. Potato J.* 45, 59–365 (1968).
- [16] Wünsch, A., und Schaller, K., *Potato Res.* 15, 12–23 (1972).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. A. Amberger

Inst. f. Pflanzenernährung an der Techn. Universität
D-8050 Freising-Weihenstephan

Dr. K. Schaller

Inst. f. Bodenkunde u. Pflanzenernährung d. Hess. Forschungsanstalt f. Wein- Obst- und Gartenbau
D-6222 Geisenheim

α -Amylase aus dem Hühnerei

I. Gewinnung eines angereicherten Enzympräparates

H.-J. STAN und J. HASENJAEGER*
Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 7. 2. 1973)

Herrn Professor Dr. J. Schormüller zum 70. Geburtstag gewidmet

Zusammenfassung: α -Amylase (EC 3.2.1.1, α -1,4-Glucan-4-Glucanohydrolase) wurde aus dem Dotter des Hühner-
eies auf das 100 000fache angereichert. Das gereinigte Enzympräparat enthält aber weiterhin einen großen
Anteil an Fremdprotein. Die Reinigung erfolgte nach der Gewinnung des Livetins durch Adsorption an unlös-
liche Stärke, Gelfiltration an Sephadex G-75 und Chromatographie an DEAE-Cellulose.

Die Molekulargewichtsabschätzung durch Disk-Elektrophorese in unterschiedlich vernetzten Acrylamidgelen
und durch Dichtegradientenzentrifugation ergab 47 000–49 000.

α -Amylase aus Hühnerei wurde durch einwertige Anionen (Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , Acetat) aktiviert. Die höchste
Aktivierung wird mit Chlorid erzielt. Einwertige Kationen (K^+ , Na^+ , NH_4^+) hatten keinen Einfluß, zweiwer-
tische Kationn aktivierten gering. Die maximale Enzymaktivität wurde in Gegenwart von 10 mM Chlorid und
1 mM Calcium gefunden.

α -Amylase from hen's-eggs

I. Production of an enriched enzyme preparation

Summary: α -Amylase (EC 3.2.1.1, α -1,4 glucane-4-glucanohydrolase) was enriched 100 000-fold from yolk of hen's-
eggs. But the purified enzyme preparation still contained a large percentage of foreign protein. The purifica-
tion occurred after the isolation of livetin by adsorption on insoluble starch, gel-filtration on sephadex G-75
and chromatography on DEAE-cellulose. The estimation of molecular-weights by disc-electrophoresis in diffe-
rently cross-linked acrylamid gels and by density gradient centrifugation resulted in molecular weights of
47 000–49 000.

α -Amylase from hen's-eggs was activated by univalent anions (Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , acetate). The highest
activation is obtained by chloride. Univalent cations (K^+ , Na^+ , NH_4^+) had no influence; bivalent cations acti-
vated slightly. The maximum enzyme activity was found in the presence of 10 mM chloride and 1 mM calcium.

α -Amylase du Jaune d'Oeuf de Poule

I. Obtention d'une préparation enzymatique enrichie

Résumé: α -amylase (EC 3.2.1.1, α -1,4-glucane-4-glucanohydrolase) fut enrichi du jaune d'oeuf de poule de 100 000
fois. Mais la préparation purifiée contenait encore une grande partie d'autres protéines. La purification a eu
lieu après avoir obtenu livetine par adsorption sur amidon non soluble, filtration en gel sur Sephadex 75 et
chromatographie en DEAE-cellulose.

L'évaluation du poids moléculaire par la disque-électrophorèse en gels d'acrylamide réticulés différamment et
par centrifugation en gradient de densité donnait 47 000–49 000.

α -Amylase du jaune d'oeuf fut activé par des anions monovalents Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , acétate). L'activité maxi-
male est obtenu avec chlorure. Des cations monovalents (K^+ , Na^+ , NH_4^+) n'avaient pas d'influence, des cations
bivalents activaient légèrement. L'activité enzymatique maximale fut trouvée en présence de 10 mM de chlo-
rure et 1 mM de calcium.

1 Einleitung

Im Jahre 1899 wurde von Müller und Masuyama [1] im Hühnerei eine diastatische Aktivität entdeckt. Sie fanden dabei die Hauptmenge im Eidotter. Koga [2] bestätigte diese Befunde und konnte zeigen, daß das Enzym eine α -Amylase ist, deren Aktivität im Eidotter 30 mal größer als im Eiklar ist. Lineweaver und Mitarb. [3] fanden das Enzym in besonders hoher Konzentration in der Livetinfraction des Eidotters. Weitere Reinigungsversuche wurden nicht unternommen, die Eigenschaften nicht näher untersucht.

Die Aktivität der α -Amylase im Hühnerei hat in den letzten Jahrzehnten eine große Bedeutung als Indika-

tor für eine ausreichende Pasteurisierung von Frischei und daraus hergestellten Eiprodukten erlangt. Die Pasteurisierung dient dabei insbesondere der Abtötung von Salmonellen. Deshalb haben sich eine Reihe von Autoren mit der Frage der thermischen Inaktivierung von α -Amylase in verschiedenen Eiprodukten und der Aussagekraft dieser Inaktivierung bezüglich der Salmonellenabtötung [4, 5, 6, 7] beschäftigt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel begonnen, das Enzym α -Amylase aus dem Hühnerei zu isolieren und seine Eigenschaften zu studieren.

*Auszug aus der Dissertation von J. Hasenjaeger [15]. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.