

# Sonderdruck

aus der Deutschen Lebensmittel-Rundschau, Heft 6, Dezember 1947, Seite 126

Verlag Dr. Roland Schmiedel, Stuttgart 1, Postfach 40

*Aus der Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe*

## Das Blanchieren von Obst und Gemüse und die Vorschläge zu dessen Vermeidung

Von Dr. rer. nat. A. Heimann-Gelberhaus,

Die Vorbehandlung von Obst und Gemüse vor dessen Verarbeitung zur Gefrier- oder Trockenkonserven weist auch heute noch offenstehende bzw. mangelhaft gelöste Fragen auf. Eine Vorbehandlung der Rohware ist deshalb notwendig, weil die Fermente, die zum größten Teil die Qualitätsverminderung bei der Lagerung der Früchte und Gemüse hervorrufen, in ihrer Wirkung ausgeschaltet werden müssen. Die Fermente als Eiweißkörper sind durch Hitze denaturierbar; diese Hitzeempfindlichkeit der Fermente hat man praktisch in dem Blanchierverfahren ausgenützt. Wissenschaft und Praxis haben sich während der vergangenen zwei Jahrzehnte in zahlreichen Arbeiten bemüht, die Blanchiermethoden zu entwickeln und zu verfeinern, und doch ist dieses Problem bis heute nicht befriedigend gelöst. Man sucht noch immer nach der idealen Vorbehandlung, die einerseits die unerwünschten Fermente inaktiviert, dabei aber keine oder wenigstens nur eine sehr geringe Beeinträchtigung des gesamten Naturproduktes hervorruft. Wohl ist man bei einigen Früchten und Gemüsen diesem Ziel durch eingehende empirische Untersuchungen nahegekommen. Es zeigte sich jedoch, daß die Erkenntnisse, die man bei einer Fruchtart gewonnen hat, sich nicht ohne weiteres auf eine andere übertragen lassen, vielmehr müßten für jede Art und auch oft für jede Sorte einer Gemüse- oder Obstart die besten Methoden experimentell ermittelt werden. Hierin liegt ein wichtiger Grund,

weshalb man auch heute noch bei der Bearbeitung vieler Naturprodukte teilweise unbefriedigende Ergebnisse erhält.

In der vorliegenden Zusammenstellung soll über neuere Erfahrungen und die letzten Fortschritte auf diesem Gebiet berichtet werden. Hierbei sind vor allem auch die Ergebnisse, die während und nach dem Kriege im Ausland, im besonderen in den USA, erhalten wurden, berücksichtigt.

### I. Blanchierversuche

Nach zahlreichen Untersuchungen, die das Blanchieren in Wasser und in Dampf vergleichen, wird das Dampfblanchieren bei vielen Produkten günstiger erachtet. Der Vorteil des Dampfblanchierens liegt in dem geringeren Verlust an wasserlöslichen und daher auslaugbaren Nährstoffen, Vitaminen und Mineralstoffen<sup>1-6)</sup>.

Wesentlich niedriger wird der Verlust an Vitaminen bei einem neuentwickelten Hochfrequenz-Erhitzungsverfahren von Moyer<sup>7)</sup>, das gegenwärtig in den USA aus dem Versuchsstadium in die industrielle Verwertung übergeführt wird. Bei Frequenzen von 150 Millionen Hertz (2 m Welle) und darüber findet kaum mehr eine Lichtbogenbildung, die eine Verbrennung des Produktes hervorruft, wie bei niedrigen Frequenzen statt, so daß also eine wirksame Inaktivierung der Fermente ohne weitere Nebenwirkungen möglich ist. In Tabelle 1 sind die Verluste an Vitamin C angegeben, die sich bei Vergleichsversuchen mit Kohl, der je 2½ Mi-

nuten nach den bisherigen Blanchiermethoden und dem neuen Hochfrequenzverfahren behandelt wurde, ergaben.

Tabelle 1

Vitamin C-Verlust bei verschiedenen Vorbehandlungsmethoden

	Verlust an Vitamin C
Blanchieren in Dampf	32 %
Blanchieren in heißem Wasser	40 %
Erhitzen mit Hochfrequenzströmen	3 %

Mit anderen pflanzlichen Produkten wurden ähnlich günstige Ergebnisse erzielt. Nach einer russischen Arbeit aus dem Jahre 1937<sup>8)</sup> ergibt sich ebenfalls keine nachteilige Wirkung der Ultrakurzwellen (6 m Wellen = 50 Millionen Hertz) auf Vitamin C bei der Konservierung von Früchten und Gemüse. Wenn die Bestrahlung im Vakuum durchgeführt wurde, blieb das Vitamin C vollständig erhalten.

Statt des gewöhnlichen Dampfblanchierens wurde bei Aprikosen und Pfirsichen auch eine Bestrahlung mit Ultraviolettlcht während zwei Stunden vorgeschlagen<sup>9)</sup>. Es liegen jedoch keine quantitativen Ergebnisse vor. Es ist bekannt, daß Fermente durch U.V.-Licht zerstört werden können<sup>10)</sup>, doch muß man diese Methode nach den Erfahrungen bei Milch und Fruchtsäften<sup>11)</sup> im Hinblick auf die Vitamin C-Erhaltung durchaus kritisch aufnehmen; auch können durch U.V.-Licht weitere oxydationsempfindliche Verbindungen in den Früchten angegriffen werden.

Trotz des bekannten Vorteils des geringeren Auslaugverlustes beim Blanchieren im Dampf wird auch heute noch vorwiegend in heißem Wasser blanchiert. Man erreicht hierbei leichter ein einheitliches Blanchiergut, als dies bei der Dampfbehandlung möglich ist<sup>1)</sup>. Zudem genügt beim Blanchieren in heißem Wasser meist eine kürzere Zeit als beim Dampfblanchieren, so daß die Hitzeauswirkungen bei den beiden Methoden im gesamten sich ziemlich gleichkommen.

In diesem Zusammenhang soll kurz die Frage gestreift werden, inwieweit sich ein Einfluß der Blanchierdauer und der Temperaturhöhe erkennen läßt. Es liegen Untersuchungsergebnisse aus den USA<sup>12)</sup> und von Gutschmidt<sup>13)</sup> vor, die die Wahl der Temperatur — z. B. für Erbsen zwischen 85 und 90° C — als ausschlaggebend und wichtiger für den Erfolg des Blanchierens fanden als eine bestimmte Zeitdauer. Selbstverständlich muß das Blanchieren innerhalb gewisser zeitlicher Grenzen liegen, da bei zu kurzem Abbrühen keine gute Haltbarkeit des Produktes erreicht wird<sup>14)</sup> und bei zu langem Blanchieren neben der bedeutenden Auslaugung an Nähr- und Wirkstoffen auch unerwünschte Verfärbungen und abfallende geschmackliche Veränderungen beobachtet wurden<sup>15, 16)</sup>.

Um die Auslaugverluste an Nährstoffen beim gewöhnlichen Blanchieren in heißem Wasser herabzusetzen, ist man nach britischen Vorschlägen teilweise zum sog. Serienblanchieren übergegangen<sup>1)</sup>. Das Serienblanchieren stellt eine Abwandlung des üblichen Heißwasserblanchierens dar, bei der das Blanchierwasser zum Abbrühen neuer Mengen der gleichen Gemüseart wieder verwendet wird<sup>17)</sup>. Die ausgelaugten Nährstoffe sammeln sich im Blanchierwasser an und nach Erreichung einer bestimmten Konzentration — nach amerikanischen Versuchen etwa von 4 % — wird diese durch Zugabe frischen Wassers während einiger Blanchierchargen konstant gehalten. Auf diese Weise wird durch das

Serienblanchierverfahren der Nachteil des Heißwasserblanchierens gemildert, weil hierbei geringere Mengen an wasserlöslichen Nährstoffen vom Blanchierwasser ausgelaugt werden. Das gleiche Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung liegt wohl einer Methode zugrunde, bei der zum reinen Blanchierwasser solche Stoffe zugesetzt werden, die aus dem Blanchiergut nicht herausgelöst werden sollen. So wurden z. B. als Brühlösungen für Kohl wässrige Extrakte aus den äußeren Blättern und dem Stiel verwendet<sup>18)</sup>, wobei eine gute Vitamin C-Erhaltung im Kohl beim Blanchieren festgestellt werden konnte. Diese Schutzwirkung auf das Vitamin C im Kohl könnte allerdings auch dadurch erklärt werden, daß das aus den Abfallblättern und aus dem Stiel extrahierte Vitamin C gewissermaßen als Antioxydant wirkt, indem es den in der Brühlösung vorhandenen Sauerstoff abfängt und so eine Oxydation des Vitamins C im Kohl verhindert. Man kann sich diese Schutzwirkung auf das Vitamin C weiterhin so vorstellen, daß Stoffe mit niedrigerem Oxydationspotential (S-H-Gruppen), die ebenfalls aus dem Gemüseabfall-Extrakt stammen, den luft- und wassergelösten Sauerstoff binden. Reder<sup>19)</sup> hat vor kurzem an mehreren Gemüseextrakten derartige Beobachtungen gemacht.

Einige Arbeiten der letzten Jahre beschäftigen sich damit, durch Zusätze von Salzen zum Blanchierwasser — wie NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>24)</sup>, KCl, MgCl<sub>2</sub><sup>20)</sup> — eine Verbesserung des Blanchierens zu erreichen. Als Ergebnis derartiger Versuche steht heute fest, daß das Blanchieren ohne diese Salzzusätze im allgemeinen günstiger ist<sup>21–23)</sup>. So wurde auch von Lee und Whitcombe<sup>25)</sup> beim Blanchieren von Erbsen und Bohnen in hartem Wasser mit einem pH = 8,6 ein großer Verlust an Vitamin C festgestellt, während sich kein Einfluß des harten Wassers auf Carotin und die B-Vitamine zeigte.

Da die Fermente und andere Verbindungen sowie Reaktionsabläufe in den Pflanzen durch die Wasserstoffionen-Konzentration stark beeinflussbar sind, kommt der Höhe des pH-Wertes beim Blanchieren eine besondere Bedeutung zu<sup>26)</sup>. Bei Gemüsesäften kann nach Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration durch Zugabe der säurehaltigen Tomaten- oder Zitronensäfte die thermische Behandlung abgekürzt und bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, wobei das Produkt auch in geschmacklicher Hinsicht verbessert wird<sup>27)</sup>. Im Gegensatz zu diesem Vorschlag zur Verbesserung des Blanchierens durch Zusatz saurer Natursäfte wird in einem britischen<sup>28)</sup> und amerikanischen<sup>29)</sup> Patent eine alkalische Behandlung empfohlen. Die Zusätze von Alkalihydroxyd, Ca(OH)<sub>2</sub> und Mg(OH)<sub>2</sub> sollen einen günstigen Einfluß auf die Textur des Gemüses, z. B. auf Erbsen, ausüben und das Brüchigwerden der Produkte verhindern. Solche Verfahren sind allerdings sehr kritisch aufzunehmen, da Aneurin (Vitamin B<sub>1</sub>) in alkalischem Milieu zerstört wird.

Ausgezeichnete Ergebnisse erzielte Joslyn<sup>6)</sup> durch Sirupblanchierung von Gefrieraprikosen. Er verwandte eine 15–25%ige Zuckerlösung und blanchierte drei Minuten lang bei 93° C. Es liegt ein weiterer Bericht aus der Berkely-Universität vor, in dem das Sirupblanchieren ebenfalls als erfolgversprechend erwähnt wird<sup>30)</sup>. Dieses Resultat entspricht unseren Kenntnissen über den günstigen Einfluß der Zuckerbehandlung bei Obstkonserven<sup>10)</sup>. Auf die Wirkungsweise des Zuckers wird in einem späteren Abschnitt eingegangen.

Bei der Kontrolle der Wirksamkeit von Blanchiereinrichtungen an Hand von Fermentbestimmungen

in den USA wird der Katalasetest als Maßstab für die Blanchierung heute nicht mehr als ausreichend betrachtet<sup>31 und 32</sup>). Vielfach wird der Effekt des Blanchierens nach dem Zerstörungsgrad der Peroxydase beurteilt, der die Blanchierwirkung besser kennzeichnen soll<sup>33, 34</sup>). Aber auch mit dem Peroxydasetest ist noch keine einwandfreie Feststellung des Blanchiergrades in allen Fällen erreicht<sup>35 und 36</sup>). Es wurde beobachtet, daß Trockenkartoffeln bei stark positiver Peroxydasereaktion die gleiche Haltbarkeit zeigten wie solche, die bis zur Peroxydasefreiheit blanchiert waren<sup>35</sup>). Zudem darf nach den Untersuchungen von Kiermeier<sup>34</sup>) und von Balls<sup>36</sup>) die Regeneration der Peroxydase, die schon einige Stunden nach dem Blanchieren beobachtet wurde, nicht übersehen werden.

Im folgenden soll nun die Behandlung von Obst und Gemüse mit Schwefeldioxyd, das in den letzten Jahren in den USA eine verbreitete Anwendung gefunden hat, näher besprochen werden, obwohl es nach dem deutschen Lebensmittelgesetz nur sehr beschränkt verwendet werden darf. Über die Erfahrungen mit dieser Methode liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor. Nach Ansicht führender amerikanischer Fachleute — wie Cruess und Tressler — steht in der SO<sub>2</sub>-Vorbehandlung der zu konservierenden Früchte und Gemüse ein Mittel zur Verfügung, das sehr viel bessere Produkte als das übliche Blanchieren ergibt<sup>37</sup>). Die Vorteile des Sulfitierens sollen nach Tressler die Nachteile bei weitem überwiegen<sup>40</sup>). Als besonders vorteilhaft erwies sich die SO<sub>2</sub>-Behandlung bei der Trockengemüse- und Trockenobstherstellung, die in den Kriegsjahren einen großen Umfang auch in den USA angenommen hat<sup>41</sup>). Die Verbesserungen, die mit der Anwendung von SO<sub>2</sub> bzw. Alkalisalzen der schwefligen Säure erreicht wurden, beziehen sich — vor allem bei solchen Gemüsen und Früchten, die sonst leicht bräunen, — auf die gute Farberhaltung<sup>32, 40, 42—46</sup>). Nur bei grünem Gemüse wurde z. T. eine unerwünschte Bleichung beobachtet<sup>47</sup>). Bei getrockneten Früchten wurde in den mit SO<sub>2</sub> behandelten Proben die Zellmembran bei der Wässerung durchlässiger gefunden als in SO<sub>2</sub>-freien Produkten<sup>48</sup>). Bei der Trockengemüse- und Trockenobstherstellung gibt die SO<sub>2</sub>-Vorbehandlung eine nicht zu unterschätzende Sicherheit gegen Überhitzungen bei dem Trocknungsprozeß<sup>49</sup>). Es kann bei Anwesenheit von SO<sub>2</sub> bei einer höheren Temperatur<sup>49</sup>) und bis zu niedrigerem Feuchtigkeitsgehalt — bei Kartoffeln bis zu dem erwünschten H<sub>2</sub>O-Gehalt von 6% — getrocknet werden, ohne daß eine Beeinträchtigung des Trockengutes durch die Hitze eintritt<sup>50</sup>). Einen besonders günstigen Einfluß hat das Sulfitverfahren auf die Vitamin C-Erhaltung<sup>16, 18, 40, 41, 51—55</sup>). Man kann sich vorstellen, daß hierbei eine Bindung des Sauerstoffs durch das SO<sub>2</sub> eintritt, so daß keine Oxydation des C-Vitamins erfolgt. Es ist aber weiterhin anzunehmen, daß das SO<sub>2</sub> eine zerstörende Wirkung auf die Fermente ausübt: Nach russischen Arbeiten ist der Stabilisierungseffekt von SO<sub>2</sub> nicht nur seiner starken reduzierenden Wirkung zuzuschreiben, sondern auch der Hemmung der Oxydationsfermente<sup>56</sup>). Auf Carotin wirkt sich das Sulfitieren ebenfalls günstig aus. Vitamin B<sub>2</sub> und Nikotinsäure bzw. deren Amid werden von SO<sub>2</sub> nicht beeinflusst. Dagegen ist Vitamin B<sub>1</sub> dem Sulfitblanchieren gegenüber sehr empfindlich und wird zum größten Teil zerstört<sup>16, 18, 41, 53</sup>).

Die praktische Durchführung des Sulfitierens ist nach mehreren Richtungen hin abgewandelt worden.

So wird die SO<sub>2</sub>-Behandlung während des kurzen Blanchierprozesses durchgeführt, wobei dem Blanchierwasser z. B. 0,5% Natriumsulfit zugefügt werden<sup>16, 51</sup>). Nach anderen Untersuchungen wird das Sulfitverfahren am besten zwischen 40 und 50° C angewandt<sup>57</sup>); bei dieser Temperatur, die allerdings bei den einzelnen Früchten etwas variieren kann, soll die beste Absorption von SO<sub>2</sub> erfolgen. Im allgemeinen wird das Sulfitieren bei Zimmertemperatur als kurzes Tauchen in SO<sub>2</sub>-haltigen Lösungen — 1—2% SO<sub>2</sub><sup>49</sup>) auch niedriger: 0,4% SO<sub>2</sub><sup>4</sup>) — vor oder nach dem Blanchieren durchgeführt, sofern das Blanchieren von SO<sub>2</sub>-behandelten Früchten überhaupt noch notwendig ist<sup>4</sup>). Da in zu trockenem Gemüse bei der anschließenden Blanchierung und Trocknung wieder SO<sub>2</sub> verloren geht, wurde von Cruess vorgeschlagen, die halbtrockenen Früchte nochmals zu sulfitieren. Auch bei dampfblanchierten Früchten ist es besser, wenn sie vor dem Sulfitieren leicht getrocknet werden<sup>58</sup>). Neuerdings wurde auch für Kirschen, die SO<sub>2</sub> nicht gut aufnehmen, ein befriedigendes Verfahren entwickelt, nach welchem die Früchte erhitzt und einem Vakuum unterworfen werden, das dann durch SO<sub>2</sub>-Gas aufgehothen wird<sup>59</sup>). Der SO<sub>2</sub>-Verlust beim Blanchieren<sup>49</sup>) und bei der Trocknung sowie bei der Lagerung wird häufig dadurch berücksichtigt, daß entsprechend mehr Sulfit verwendet wird. Nach den folgenden Operationen bleibt dann genügend SO<sub>2</sub> (0,5%<sup>4</sup> und <sup>44</sup>) und 0,06%<sup>30</sup>) in den Produkten zurück, um eine Schutzwirkung zu gewährleisten. Tiefe Lagertemperatur begünstigt begreiflicherweise die SO<sub>2</sub>-Erhaltung in den Früchten und Gemüsen<sup>59</sup>). Selbstverständlich ist die Absorption des SO<sub>2</sub> von der Fruchtart, dem Reife- und Festigkeitsgrad abhängig. In festen Früchten geht das Eindringen langsamer vor sich als in weichen Früchten, ebenso ist die SO<sub>2</sub>-Aufnahme in grünem Obst weniger gut als in reifem<sup>49</sup>). Wenn Zusätze zur Erhaltung der Textur (CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaO und CaCO<sub>3</sub>) verwendet werden, ist die Absorptionsgeschwindigkeit des SO<sub>2</sub> geringer<sup>59</sup>).

Zum Sulfitieren wurden außer der SO<sub>2</sub>-Lösung und SO<sub>2</sub>-Gas<sup>40, 43, 47</sup>) verschiedene Sulfitsalzlösungen verwendet: K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>16, 43, 60</sup>), NaHSO<sub>3</sub><sup>45</sup>), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch Na<sub>2</sub>S<sup>61</sup>). Der Vergleich dieser Salze ergab die Überlegenheit von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>44</sup> und <sup>61</sup>). Auch einige Mischungen der Salze, z. B. Natriumsulfit und Natriumbisulfit, wurden in Lösungen angewandt<sup>46</sup> und <sup>48</sup>). Hierbei macht sich der Einfluß des pH-Wertes der Produkte bemerkbar. Mit sauren Früchten läßt sich die SO<sub>2</sub>-Behandlung befriedigender durchführen als mit Früchten, die wenig Säure enthalten<sup>62</sup>). Bei sinkendem Säuregehalt wird wohl mehr SO<sub>2</sub> aufgenommen, aber der Geruch der getrockneten Ware wird unangenehmer. Durch Hinzufügen von Zitronensäure beim Kochen wird der Geruch der Früchte mit hohem pH-Wert verbessert<sup>63</sup>).

In den USA wurde versucht, durch weitere Zusätze, wie Natriumchlorid<sup>4</sup>), Na-citrat oder Natriumtartrat zur Sulfitlösung, einen erhöhten Vorbehandlungseffekt zu erreichen. Eine entschiedene Verbesserung konnte dabei aber nicht festgestellt werden<sup>4</sup>).

In Tabelle 2 sind die Versuchs-Ergebnisse über die Sulfitbehandlung von Obst und Gemüse zusammengestellt; sie enthält neben denjenigen Gemüse- und Obstarten, die sich mit gutem Erfolg mit SO<sub>2</sub> behandeln ließen, auch solche, die unbefriedigende Ergebnisse beim Sulfitieren zeigten.

Tabelle 2

Ergebnisse der Sulfithbehandlung bei kühlagelagerten, gefrorenen und getrockneten Früchten und Gemüse.

Positiv		Negativ
Pflaumen <sup>66)</sup>	Kohl <sup>16, 66)</sup>	Birnen <sup>66)</sup>
Apfelschnitten <sup>66, 67)</sup>	Meerrettich <sup>67)</sup>	Süße Kirschen <sup>67)</sup>
Aprikosen <sup>67)</sup>	Gurken <sup>67)</sup>	Blaubeeren <sup>67)</sup>
Pflirsche <sup>66)</sup>	Tomaten <sup>67)</sup>	Tomaten <sup>67)</sup>
Ananas <sup>66, 67)</sup>	Blumenkohl <sup>67)</sup>	Spinat <sup>66, 67)</sup>
Kürbis <sup>66)</sup>	Pfeffer <sup>67, 68)</sup>	Karotten <sup>66)</sup>
Kirschen <sup>66)</sup>	Zwiebel <sup>67)</sup>	Kohl <sup>67)</sup>
Erdbeeren <sup>66)</sup>	Karotten <sup>67)</sup>	
	Kartoffeln <sup>66, 67, 68)</sup>	

Es fällt auf, daß bei einigen Versuchsobjekten — z. B. bei Karotten — einander widersprechende Ergebnisse erhalten wurden; diese Unterschiede müssen auf die Verschiedenheiten in der Behandlung zurückgeführt werden.

### II. Versuche zur Vermeidung des Blanchierens

Mit Rücksicht auf die Nachteile, die das Blanchieren von Obst und Gemüse in der Handhabung mit sich bringt, und die teilweise unbefriedigenden Ergebnisse seiner Wirkung, z. B. bei Gefrierkonserven, wurden zahlreiche Versuche zur Umgehung des Blanchierens unternommen. Man strebte hierbei gleichzeitig an, den Frischwert der Rohware besser zu erhalten. Eine solche Behandlung muß den Effekt des Blanchierens erreichen, d. h. die Fermente, im besonderen die Oxydationsfermente, müssen zerstört, zum mindesten muß aber ihr verderbenverursachendes Wirken verhindert werden.

So wurde u. a. versucht, diese unerwünschte fermentative Wirkung dadurch zu vermeiden, daß man den Oxydationsfermenten künstlich genügend Substrat zur Verfügung stellt, d. h. Stoffe zugebt, auf die die Fermente vorzugsweise und leichter einwirken als auf die in den Früchten vorhandenen Substrate. Dieses Prinzip liegt einem amerikanischen Patent zugrunde, nach dem als Schutzstoffe beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin oder Resorcin-Aldehyd in Konzentration von 0,01 bis 0,6 % den Fruchtsäften und Fruchtextrakten zugefügt werden <sup>69</sup> und <sup>70)</sup>. Man könnte diese Stoffe als Sondergruppe der Antioxydantien auffassen, wie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Bindung des Sauerstoffs von den Fermenten gelenkt wird. Wenn als Zusätze die in der Fettchemie gebräuchlichen Antioxydantien verwendet werden, die keine Beziehung zu den Oxydations-Fermenten haben, ist keine Wirkung festzustellen <sup>71)</sup>.

Die meisten Methoden zur Umgehung des Blanchierens aber versuchen, die Fermente auszuschalten oder möglichst vollkommen zu hemmen. In diesem Sinne wirkt auch Zucker, der sowohl in fester Form als auch in Lösung den zu konservierenden Früchten zugegeben wird. Durch die Zuckerzugabe wird nicht nur die Konsistenz der Frucht verbessert und die Diffusion des Sauerstoffs erschwert <sup>71)</sup>, sondern es wird auch eine direkte Hemmwirkung auf die Fermente angenommen. Im Falle der Ascorbinsäureoxydase hat man eine einwandfreie Bestätigung dieser Annahme erhalten <sup>72</sup> und <sup>73)</sup>. Dieses Ferment wird durch Saccharose erheblich gehemmt, während Traubenzucker nur eine ganz geringe Hemmung hervorruft. In ähnlicher Weise kann man sich auch teilweise die

Schutzwirkung von Pektin vorstellen <sup>74</sup> und <sup>75)</sup>. In eigenen Versuchen konnten wir feststellen, daß eine Hemmung der Ascorbinsäureoxydase durch Pektin erfolgt. Der inhibierende Einfluß des SO<sub>2</sub> auf die Fermente wurde im vorigen Abschnitt schon erwähnt.

Ein von Schuphan entwickeltes Verfahren zur Ausschaltung des Blanchierprozesses von Gemüse und Obst vor dem Gefrieren wird in einem Patent näher beschrieben <sup>76)</sup>. Durch verhältnismäßig kurze Einwirkung von Alkoholen und Äthern auf die Rohware soll eine partielle Hemmung oder Lähmung der Enzymtätigkeit erreicht werden. Die Behandlung soll eine vollständige Erhaltung des natürlichen Aussehens (von Farbe und Textur des Frischerzeugnisses), des arttypischen Geruchs und Geschmacks bewirken. Auch die biologischen Wertstoffe, insbesondere Vitamin C, sollen weitgehend erhalten bleiben. Die Hemmstoffe, Alkohole und Äther, kommen in flüssigem oder gasförmigem Zustand zur Anwendung.

Bei der wissenschaftlichen Beleuchtung dieses Verfahrens muß man sich die grundsätzliche Frage stellen, welche Fermente überhaupt durch die vorgeschlagenen Zusätze, also Alkohole und Äther, eine Hemmung oder Lähmung erfahren können. Die in den Pflanzen vorliegenden Fermente, die für die Lagerungsveränderungen in Frage kommen, sind hauptsächlich Oxydationsfermente: Oxydasen und Dehydrasen, Peroxydasen und Katalasen. Bei den von Schuphan angegebenen Zusatzstoffen soll nur eine partielle Hemmung erfolgen; man muß — entsprechend dem heutigen Kenntnissen — annehmen, daß die Oxydasen, Peroxydasen und Katalasen hier nicht angegriffen werden, dagegen sind Dehydrasen durch Alkohole und Äther (Narkotika) hemmbar. Da vor allem die gute Vitamin C-Erhaltung von Schuphan hervorgehoben wird, ist es von wissenschaftlichem und praktischem Interesse, festzustellen, ob eine spezielle Hemmung der Ascorbinsäure-Oxydase (Ascorbinase), die in die Gruppe der Dehydrasen gehört, unter diesen Bedingungen erfolgt. Im Rahmen einer von uns aufgenommenen Arbeit über die Ascorbinsäureoxydase wurde diese Frage behandelt. Wenn sich die Vitamin C-Oxydase wie eine Dehydrase verhält, dann müßte sie durch diese Stoffe und vor allem durch Narkotika, die bekannterweise die Dehydrasen inhibieren, hemmbar sein. Man stellt sich vor, daß die Hemmung der Dehydrasen durch Narkotika dadurch zustande kommt, daß sich diese Stoffe an das Enzym-Molekül adsorptiv anlagern und die Oberfläche blockieren, so daß die Fähigkeit des Fermentes, mit dem Substrat zu reagieren, aufgehoben wird. In Tabelle 3 sind einige Ergebnisse unserer Versuche aufgeführt.

Tabelle 3

Hemmung der Ascorbinsäureoxydase in Kürbis durch Alkohole und Äther

Inhibitoren in H <sub>2</sub> O gelöst	% Hemmung bei pH 6
m/10 Äther ( ~ 0,7 % )	0
m/ 2 Äther ( ~ 3,5 % )	19,2
m/10 Alkohol ( ~ 0,4 % )	0
1 mol. Alkohol ( ~ 4 % )	7,0
10 % Alkohol + 3 % Äther	34,3
20 % Alkohol	28,0
20 % Alkohol + 1 % Glyzerin	35,0
50 % Alkohol	97,8

Die Tabelle läßt erkennen, daß bei niederen Konzentrationen der angewandten Zusätze keine Hemmung erfolgt. Dagegen zeigt sich bei höheren Konzentrationen ein merklicher Rückgang der Fermentwirksamkeit. Entsprechend der Tabelle ist der Rückgang bei den nach Schuphan vorgeschlagenen Alkohol- bzw. Ätherkonzentrationen im Höchstfall 35 % der Ascorbinasetätigkeit. Unsere weiteren Versuche mit Narkoticis ergaben in den meisten Fällen innerhalb der von uns angewandten und für die Praxis in Frage kommenden Konzentrationen keine Hemmung der Ascorbinsäureoxydase. Man kann daraus schließen, daß mit Verfahren, die auf adsorptiver Hemmung der Fermente beruhen, keine wesentliche Fermentausschaltung erreicht wird, da Katalasen, Peroxydasen und Oxydasen nicht angegriffen werden, und nach unseren Versuchen auch die wichtige Ascorbinsäureoxydase nur in kleinem Ausmaß gehemmt wird, so daß unter den Oxydationsfermenten nur Dehydrasen als Angriffsobjekte für die Zusätze übrig bleiben.

Damit ist aber eine wirkliche Umgehung des Blanchierprozesses nicht erreicht, da hierbei auch die anderen Oxydationsfermente, die die weitaus größere Rolle als die Dehydrasen beim Verderben der Naturprodukte spielen, ausgeschaltet werden müßten. Die einzige Möglichkeit hierzu wäre außer der Hitze-Denaturierung die Inaktivierung der Fermente durch Stoffe, die nicht nur adsorptiv auf das Ferment, sondern auf die eigentlichen Wirkgruppen einwirken. Da bei den Oxydationsfermenten Schwermetalle (Fe und Cu) die Wirkgruppe darstellen, muß die Fermentinaktivierung über die Bindung dieser Schwermetalle vor sich gehen. Bekannte Mittel zur Bildung solcher Schwermetallkomplexe sind die Cyanide und Azide; schon in geringsten Konzentrationen (unter n/1000 Lösungen) wird die Zerstörung der Fermente erreicht. Für die Praxis scheiden Inhibitoren mit toxischen Wirkungen jedoch aus. Stoffe, die ebenfalls unter Schwermetallkomplexbildung die Fermente inaktivieren, liegen in organischen Schwefelverbindungen vor, in denen der Schwefel vor allem in SH-Bindung auftritt<sup>77)</sup>. Schwefelharnstoff hat sich sowohl bei Ascorbinsäureoxydase als auch bei der Kartoffeloxydase als wirksames Inaktivierungsmittel gezeigt<sup>78)</sup>. Amerikanische Versuche mit Aprikosen, die vor dem Gefrieren in eine 0,1%ige Thio-Harnstofflösung getaucht wurden, zeigten befriedigende Ergebnisse<sup>79)</sup>. Da der ungiftige Thio-Harnstoff keine pharmakologischen Nebenwirkungen hat<sup>79)</sup> und <sup>80)</sup>, wäre gegen seine Anwendung nichts einzuwenden. Es müßte jedoch seine Wirksamkeit auch bei anderen Früchten und vor allem bei Gemüsen überprüft werden.

Aus dem Bericht über eine amerikanische Arbeit des letzten Jahres von Mc. Cugin<sup>81)</sup> ist zu entnehmen, daß es dem Verfasser gelang, durch Gebrauch geeigneter Reagenzien eine quantitative Inaktivierung der Fermente in Früchten zu erzielen. Die Zusatzstoffe sind jedoch nicht angegeben. Sowohl in praktischer wie in rein wissenschaftlicher Hinsicht wäre es von großem Interesse, zu erfahren, mit welchen Substanzen dieser Effekt erreicht wurde. Man muß annehmen, daß es sich hierbei um Stoffe handelt, die die Fermentinaktivierung nach dem Prinzip der Schwermetallkomplexbildung bewirken. Eine umfassende und kritische Stellungnahme zu dieser Mitteilung dürfte aufschlußreich sein, wobei auch die pharmakologischen Wirkungen der Zusatzstoffe zu beachten wären.

Die Umgehung des Blanchierprozesses ist also nach den bisherigen Versuchen in einigen Fällen teilweise möglich geworden. Eine allgemeine Lösung

dieses Problems ist jedoch bis heute noch nicht gefunden worden.

#### Literaturverzeichnis

- 1) E. H. WIEGAND, H. S. MADSEN und F. E. PRICE: Oregon Station Bulletin 417, Mai 1943.
- 2) W. B. ADAM und G. HORNER: Ann. Rept. 1941, 21
- 3) YU. V. ROSTOVSKAYA: Proc. Sci. Inst. Vit. Research, U. S. S. R. 3, 248 (1941).
- 4) E. N. TODHUNTER und R. C. ROBBINS: Wash. Agr. Expt. Sta. Bull. 408, 28 (1941).
- 5) D. MELNICK, M. HOCHBERG und B. L. OSER: Food Research 9, 148 (1944).
- 6) M. A. JOSLYN: Western Canner und Packer 34, 45 (1942).
- 7) J. C. MOYER: Food Packer 27, 35 (1946).
- 8) G. A. MAXIMOW: Konserven-, Obst- und Gemüseindustrie (russ.) 1937, Nr. 4, 8.
- 9) H. J. PHAFF: Canner 99, Nr. 23, 24, 29, 42 (1944).
- 10) W. DIEMAIR: Die Haltbarmachung von Lebensmitteln und ihre Grundlagen, Stuttgart 1946.
- 11) H. SCHROEDER: Münch. med. Wochr. 84, 1942 (1937).
- 12) C. H. MAHONEY, E. P. WALLS, H. A. HUNTER und L. E. SCOTT: Ind. Eng. Chem. 38, 684 (1946).
- 13) J. GUTSCHMIDT: noch unveröffentlichte Arbeit.
- 14) J. BARKER, R. GANE und L. W. MAPSON: Food Manuf. 21, 345 (1946).
- 15) R. ULRICH und F. SANDRET: Génie civil 121, 153 (1944).
- 16) M. F. MALETTE, C. R. DAWSON, W. L. NELSON und W. A. GORTNER: Ind. Eng. Chem. 38, 437 (1946).
- 17) R. ULRICH: Techn. mod. 36, 35 (1944).
- 18) R. J. L. ALLEN, J. BARKER und L. W. MAPSON: J. Soc. Chem. Ind. 62, 145 (1943).
- 19) R. REDER: Science 103, 201 (1946).
- 20) W. DEBACK: US. Pat. 2 299 080 (1943).
- 21) H. R. KANITZ: Z. U. L. 82, 430 (1941).
- 22) W. WEINMANN und A. STÜHRK: Vorratspflege und Lebensmittelforschung 4, 546 (1941)
- 23) Y. JTO: Hukuoka Acta Med. 33, 174 (1940).
- 24) P. D. HARGRAVE und N. J. HOGG: Sci. Agr. 26, 95 (1946).
- 25) F. A. LEE und J. WHITCOMBE: Food Research 10, 465 (1945).
- 26) T. E. WEIER: Am. J. Botany 31, 537 (1944).
- 27) W. E. GRAHAM: Canning Age 21, 522 (1940).
- 28) Brit. P. 537 535 (1941).
- 29) A. E. STEVENSON und K. T. SWARTZ: U. S. Pat. 2 305 643 (1943).
- 30) L. A. HOHL und J. SWANBURG: Food Packer 27, Nr. 4, 37, 68, 70, 72 (1946).
- 31) F. KIERMEIER: erscheint in Lebensmittelrundschau.
- 32) W. V. CRUESS, M. SMITH und E. G. BALOG: Fruit Products J. 23, 135, 155 (1944).
- 33) W. B. DAVIS: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 952 (1942).
- 34) Western Regien. Research Labr. Albany. Calif.: Western Frozen Foods 5, Nr. 4, 7 (1944).
- 35) W. V. CRUESS und M. SMITH: Fruit Products J. 24, 17, 27 (1944).
- 36) H. CAMPBELL, H. LINEWEAVER und H. J. MORRIS: Food Industries 17, 384, 478, 480, 482, 484, 486 (1945).
- 37) F. HERRLINGER und F. KIERMEIER: Biochem. Z. 317, 1 (1944). Ebenda angekündigte neue Arbeit.
- 38) A. K. BALLS: Proc. Inst. Food Tech. 1943, 165.
- 39) W. V. CRUESS: Ind. Eng. Chem. 35, 53 (1943).
- 40) C. J. TRESSLER, Jr.: Fruit Products J. 24, 104 (1944).
- 41) P. L. PAVCEK and THE COMMITTEE ON FOOD COMPOSITION: Ind. Eng. Chem. 38, 853 (1946).
- 42) H. FRIAR und P. V. HOLTON: Fruit Products J. 24, 70, 89 (1944).
- 43) C. W. CULPEPPER, J. S. CALDWELL, M. C. HUTCHINS, B. D. EZELL und M. S. WILCOX: Fruit Products J. 24, 170, 189, 202, 215 (1945).
- 44) M. MACARTHUR: Can. Food Packer 16, Nr. 8, 13 (1945).
- 45) J. L. PHILLIPPS: U. S. Pat. 2 336 291 (1943).
- 46) J. MILLER: Food Packer 26, Nr. 11, 66, 68, 75 (1945).

- 47) J. S. WOODROOF und S. R. CECIL: Food Packer 26, Nr. 10, 48, 50, 52, 54 (1945).
- 48) W. R. MARSHALL, Jr.: Heating, Piping, Air Conditioning 14, 527 (1942).
- 49) W. V. CRUESS, H. FRIAR und E. A. BALOG: Fruit Products J. 23, 113 (1943).
- 50) C. MACKINNEY: Fruit Products J. 24, 300 (1945).
- 51) J. B. RUSSEL, J. L. ALLEN und L. W. MAPSON: Brit. Pat. 550 076 (1942).
- 52) E. H. WIEGAND, E. M. LITWILLER und M. B. HATCH: Fruit Products J. 25, 9, 23 (1945).
- 53) C. J. TRESSLER, Jr.: Food Packers 25, Nr. 13, 33 (1944).
- 54) A. F. MORGAN, B. C. CARL, M. C. HUNNER, L. E. KIDDER, M. HUMMEL, J. M. PEAT: Fruit Products J. 23, 207, 219, 221 (1944).
- 55) H. D. BROWN, R. M. SHORT und E. K. ALBAN: Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 44, 193 (1944).
- 56) N. M. SISAQYAN und N. A. VASIL/EVA: Biokhimiya 10, 117 (1945).
- 57) C. D. FISCHER, E. M. MRAK und J. D. LONG: Fruit Prod. J. 21, 175 (1942).
- 58) W. V. CRUESS, H. FRIAR, E. G. BALOG und P. V. HOLTON: Fruit Prod. J. 24, 103, 121 (1944).
- 59) J. G. WOODROOF und S. R. CECIL: Fruit Prod. J. 22, 132, 155, 166, 187, 202, 219, 221, 237, 253 (1943).
- 60) W. C. SCOTT und D. J. PENTZER: Fruit Prod. J. 23, 206, 213, 217 (1944).
- 61) M. MACARTHUR: Can. Food Packer 16, Nr. 4, 17 (1945).
- 62) A. CRANG: Ann. Rept. Agr. Hort. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1941, 118.
- 63) E. C. ORTON: J. Council Sci. Ind. Research 19, 123 (1946).
- 64) E. M. MRACK, C. D. FISCHER und B. BORN-STEIN: Fruit Prod. J. 21, 297 (1942).
- 65) V. L. S. CHARLEY, D. P. HOPKINS, M. E. KIESER und V. E. SILLS: Ann. Rept. Agr. Hort. Research Sta., Long Ashton, Bristol 1941, 86.
- 66) H. D. BROWN, R. M. SHORT und E. K. ALBAN: Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 44, 193 (1944).
- 67) J. S. CALDWELL, B. D. EZELL, C. W. CULPEPPER, M. S. WILCOX und M. C. HUTCHINS: Canner 101 Nr. 9, 12, 22, Nr. 10, 22, 26, 32, Nr. 11, 20, 22 (1945).
- 68) W. R. JOHNSTON, W. E. STOKES, M. H. KENNEDY und C. N. FREY: U. S. Pat. 2 315 858 (1943).
- 69) Dieselben: Can. P. 412 132 (1943).
- 70) A. J. NOLTE, G. N. PULLEY und H. W. VON LOESECKE: Food Research 7, 236 (1942).
- 71) E. F. SHAMRAI: Voprosy Pitaniya 10, Nr. 3, 42 (1941) russ.
- 72) J. E. RICHARDSON, H. L. MAYFIELD: Montana Agr. Expt. Sta. Techn. Bull. 423, 17 (1944).
- 73) W. DIEMAIR und K. ZERBAN: Biochem. Z. 319, 335 (1944).
- 74) VITTE und COSTOU: Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 80, 114 (1942).
- 75) G. L. BAKER: Food Industries 13, Nr. 1, 56 (1941).
- 76) W. SCHUPHAN: D. R. P. 746 674.
- 77) NORD-WEIDENHAGEN: Handbuch der Enzymologie, Berlin 1940.
- 78) J. F. MCCARTHY, L. F. GREEN und C. G. KING: J. Biol. Chem. 128, 455 (1939).
- 79) J. M. FRANKAU, Nature (London) 153, 384 (1944).
- 80) H. GOCKEL: D. Lebensmittel-Rdsch. 1942, 9, 31/1.
- 81) F. W. MCGUGIN: Quick Frozen Foods 9, Nr. 2, 80 (1946).