

(Aus dem Institut für Lebensmittelchemie und der Reichsforschungsanstalt für Lebensmittel-frischhaltung an der Technischen Hochschule Karlsruhe)

Zum oxydativen Verderb des Lebertrans mit besonderer Berücksichtigung des Vitamins A

Von Dozent Dr.-Ing. habil. W. Heimann

Mit 2 Textabbildungen

Unter den natürlichen Fettprodukten nimmt der Lebertran nicht nur als wichtiger Kalorienträger, sondern darüber hinaus als hochwirksamer Vitamin- und Wirkstoffspender schon seit langem eine besondere Stellung ein, die in der Gegenwart wieder ständig an Bedeutung zunimmt.

Für den wissenschaftlich arbeitenden Lebensmittelchemiker und Technologen erwächst hieraus die Aufgabe, solchen Produkten, die zum Teil als Lebensmittel und Arzneimittel eine gleich hervorragende Bedeutung haben und die auf dem Weg ihrer Herstellung, Bearbeitung und Aufbewahrung dem Einfluß wertmindernder Faktoren ausgesetzt sind, ihre besondere Beachtung zu schenken.

Die Umsetzungen, die zum Verderben des Lebertrans führen, sind rein chemischer Natur — das Verderben auf biochemischer Grundlage tritt hier völlig zurück — und nehmen mit der Autoxydation der im Lebertran vorliegenden zahlreichen ungesättigten Fettbestandteile und Fettbegleitstoffe ihren Anfang. Inwieweit auf den Anfang und Fortgang der Autoxydation noch andere Faktoren Einfluß nehmen, soll im Laufe der Untersuchungen gezeigt werden.

Zum Studium des autoxydativen Verderbs des Lebertrans ist man gezwungen, den Lebertran als Gesamtkomplex in die Untersuchung einzubeziehen, obwohl man versucht sein könnte, an reinen Glyceriden, reinen Fettsäuren u. dergl. (Modellsubstanzen) die Autoxydation und deren Auswirkungen zu studieren, um die daraus erhaltenen Ergebnisse auf das Lebens- oder Arzneimittel sinngemäß zu übertragen. Diese Art der Betrachtung eines Stoffes wäre jedoch bei einem so vielteiligen Gemisch, wie es der Lebertran von Natur aus darstellt, nicht ausreichend.

Gewiß werden sich eine oder mehrere Hauptstoffgruppen für den autoxydativen Verderb verantwortlich machen lassen, und man wird von vornherein die Möglichkeiten, die sich für das Verderben eines Fettes eröffnen können, aus der Art und den Eigenschaften der Bausteine, sowie deren Verknüpfung, annähernd abschätzen können. Jedoch lassen sich keine Vorhersagen machen, wie sich die dem Verderb unterliegenden Stoffgruppen im gegenseitigen Wechselspiel dem Angriff der Autoxydation gegenüber verhalten.

Bei der Untersuchung einzelner aus dem Verband eines Lebensmittels herausgelöster Bestandteile werden völlig neue Verhältnisse geschaffen,

die weder in qualitativer noch in quantitativer Weise die natürlichen Gesamtverhältnisse im Verhalten eines Lebensmittels wiedergeben. Es können dabei einmal chemisch und physiologisch wichtige Substanzen, die im Gesamtkomplex enthalten sind, analytisch überhaupt nicht, ein anderes Mal nicht quantitativ erfaßt werden. Es können spezifische Effekte bewirkende Bindungen (z. B. Säureamidbindungen) im natürlichen Produkt vorliegen, die bei der Aufarbeitung sich umlagern oder gelöst werden. Ebenso könnten bei Isolierung der Einzelstoffe Isomerisierungen eintreten. Bei derartigen durchgeführten Versuchen, wie sie auch in der Vergangenheit oft kritiklos durchgeführt wurden, fehlen vor allem die im Lebensmittel vorhandenen nativen Begleitstoffe, die, der Autoxydation leicht oder schwer zugänglich, die weitere Fettverderbnis auf oxydativer Grundlage positiv oder negativ zu katalysieren vermögen. Die Steuerung der Oxydations- und Reduktionsverhältnisse muß darum bei den mit isolierten Verbindungen arbeitenden Untersuchungen eine völlig andere sein, als bei einem Fett oder fetthaltigen Lebensmittel selbst und wird demzufolge — wie schon eingangs erwähnt — ein völlig anderes Bild über die Autoxydations- bzw. Verderbensbereitschaft eines solchen Stoffes liefern.

Es ist daher bei der Autoxydation der natürlichen Fette diejenige Untersuchungsrichtung anzustreben, die in der genauen Beobachtung der Umsetzungen der einzelnen Stoffe im Gesamtverband einen Einblick und umfassenden Überblick gewährt.

I.

Aus den allgemeinen Erkenntnissen auf dem Gebiet der Fette und Öle ist bekannt, daß neben anderen Faktoren gewisse Metalle, auch in Spuren, die Autoxydation positiv katalysieren. Darum wird von uns die praktische Herstellung und Aufbewahrung des Lebertrans unter diesem Gesichtspunkt kritisch beleuchtet. Die wissenschaftliche Überprüfung dieses Problems soll auch Anregung geben zur Verbesserung und Umgestaltung des technologischen Arbeitsganges bei der Herstellung des Lebertrans, indem durch Metallberührung stets die Grundlage zur beginnenden Autoxydation gegeben ist.

Es wurden von uns folgende Metalle und Metallverbindungen mit und ohne Zusätze in ihrem Einfluß auf die Autoxydation überprüft:

- Cobalt
- Mangan
- Eisen
- Kupfer
- Nickel
- Aluminium
- Zink
- Zinn
- Cobaltoleat
- Kupferoleat
- Eisenoleat
- FeSO₄ · 7 H₂O
- Ferrichlorid
- Hämin (0,01 %!)
- raffiniertes Tran + 2 Tr. anoxydierter Tran + Kupferoleat
- raffiniertes Tran + 2 Tr. anoxydierter Tran + Eisenoleat.

Bei allen Versuchen wurden gleiche Ölmengen (10 ccm rohen Tranes) mit den genannten Zusätzen (0,1 Prozent) in gleichen Zeiten und bei gleichen Temperaturen mit gleichen Mengen trockener staubfreier Luft durchströmt. Die feine und gleichmäßige Verteilung der Luft wurde durch eine Glasfritterplatte (Porengröße G 3) erreicht.

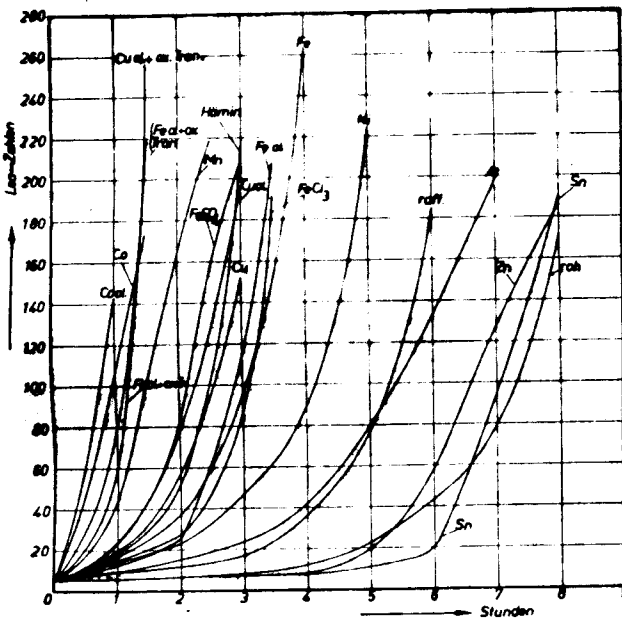


Abbildung 1
Einfluß der Metalle auf die Autoxydation des Lebertrans.

Unsere Versuche bestätigen für den Lebertran das allgemein positiv katalysierende Verhalten der Metalle bei der Autoxydation der Fette und Öle. Dem Verlauf der Kurven in Abbildung 1 ist zu entnehmen, daß von den reinen Metallen das Cobalt den stärksten positiven Einfluß auf die Autoxydation hat. Ihm schließen sich in fallender Reihenfolge an: Mangan, Kupfer, Eisen, Nickel, Aluminium, Zink, Zinn. Von den Metallverbindungen bzw. Salzen hat die stärkste katalytische Wirkung das Cobaltoleat, ihm folgen das FeSO₄ · 7H₂O, das Kupferoleat, das Hämin, das Eisenoleat und das Ferrichlorid.

Überprüft wurde weiterhin das Verhalten von Kupferoleat und Eisenoleat auf die Autoxydation, wenn gleichzeitig geringe Mengen von anoxydiertem Tran zugesetzt wurden. Das Ergebnis ist insofern von großer praktischer Bedeutung, als es klar erkennen läßt, daß die Autoxydation des

Lebertrans bei Anwesenheit geringer Mengen oxydierten Tranes erheblich schneller verläuft als bei Abwesenheit desselben. Es dürfen also in keinem Fall sowohl bei der Herstellung als auch bei der Aufbewahrung geringe Reste, auch nicht in Spuren, von älterem autoxydiertem Tran mit frischem in Berührung kommen. Diese Forderung gilt uneingeschränkt für die gesamte Öl- und Fettindustrie.

Die Kurven in Abbildung 1 zeigen, daß die Autoxydation des reinen Tranes einer gewissen Induktionszeit unterliegt, d. h. die O₂-Aufnahme erfolgt anfangs ziemlich langsam, dann durch von Intermediär-Produkten hervorgerufene Autokatalyse rascher. Dasselbe gilt auch von dem Zerfall bzw. der weiteren Umsetzung der Peroxyde.

Von den hier genannten und experimentell überprüften Metallen und Metallverbindungen mit positiv katalytischer Wirkung kommen für die Praxis insbesondere bei der Fabrikation und Lagerung des Tranes vor allem Eisen und Kupfer in Betracht.

In bezug auf ihre gegenseitige Stellung in der aufgeführten Reihe der Autoxydationsbeschleuniger sei bemerkt, daß Eisen bei den hier untersuchten Reaktionen nur dann vor Kupfer steht, wenn es in zweiwertiger Form als Salz (z. B. Eisensulfat), nicht aber als metallisch reines Eisen oder als Ferrioleat oder Ferri-Chlorid, die langsamere induzieren, vorliegt.

Kupfer wird in der Tranindustrie (Fabrikation und Lagerung) in geringerem Umfang als Eisen verwendet. Da Fettsäuren aber, wie auch fettsäurehaltige Trane metallisches Kupfer sehr schnell unter Bildung von Kupferseifen angreifen, und zwar besonders schnell in Gegenwart von Feuchtigkeit, Luft und CO₂, ist bei Verwendung von Kupfertellen in der Trankocherei die Gefahr der Animpfung mit Autoxydationsbeschleunigern gegeben, die sich auf die Weiterverarbeitung und Aufbewahrung von Lebertran mit großem Nachteil auswirken.

Die gleiche verderbliche Rolle wie das Kupfer — nur noch in erhöhtem Maße — spielt das Eisen, sei es, daß durch Verwendung von eisernen Apparaturen und Lagergefäßen Metallspuren in den Tran gelangen, oder daß durch unsachgemäße Aufarbeitung und Herstellung des Tranes Eisen in Form des Blutfarbstoffs (vergl. Hämin-Kurve) in mehr oder minder großen Mengen die Oxydationszähigkeit herbeiführt und beschleunigt. Für medizinische Zwecke sind derartige Trane wegen ihrer erhöhten Oxydationsbereitschaft und der damit verbundenen Zerstörung des Vitamins A (Wachstums- und Epithelschutzvitamin) und der Bildung von reizenden Zersetzungsprodukten (Salbenherstellung) nicht geeignet.

Die Gefahr einer positiv katalytischen Beeinflussung der Autoxydation der Trane durch Eisen ist aber noch in verstärktem Maße vorhanden, wenn durch Tranzersetzung organische Basen (aus Eiweiß) oder die bei der Ketonranzigkeit als Zwischenprodukte auftretenden β-Ketonsäuren zugegen sind.* Dieser Hinweis soll das Bild über die Wirkung des Eisens als stark positiver Katalysator beim Fettverderben ergänzen.

II.

Da heute der Dorschlebertran oder andere Fischleberöle einzig die natürlichen Ausgangsprodukte für die Gewinnung des Wachstum-Vitamins A darstellen, muß auch die weitgehende Erhaltung dieses

* Nach eigenen, noch unveröffentlichten Arbeiten.

Vitamins wie auch anderer in Lebertran vorkommender Wirkstoffe (Linol-, Linolen-Säure, Vitamin D und E, usw.) bewußt angestrebt werden. Ob und in welchem Ausmaß das Absinken des Vitamin-A-Gehaltes mit der Autoxydation des Lebertranks, die ihrerseits wieder in Abhängigkeit von anwesenden Metallspuren steht, vonstatten geht, soll im folgenden experimentell überprüft werden:

Als Ausgangspunkt wurde ein eigens für diese Versuche hergestellter, frischer Dorschlebertran verwendet, der bei völligem Ausschluß von Metallen bereitet, in dunklen Gefäßen unter Stickstoff aufbewahrt, zum Versand an uns kam. Der Vitamin-A-Gehalt dieses Ausgangsproduktes, an Hand der Carr-Price-Reaktion ermittelt, betrug 1220 Internationale Einheiten pro cem Tran. Wie bei den Durchströmungsversuchen im ersten Teil der Arbeit wurde auch hier so vorgegangen, daß 10 cem Tran ohne und mit den verschiedenen Zusätzen bei einer Temperatur von 25 Grad (Höppner-Thermostat) mit staubreier und trockener Luft (gleiche Menge und Zeiten) durchströmt wurde.

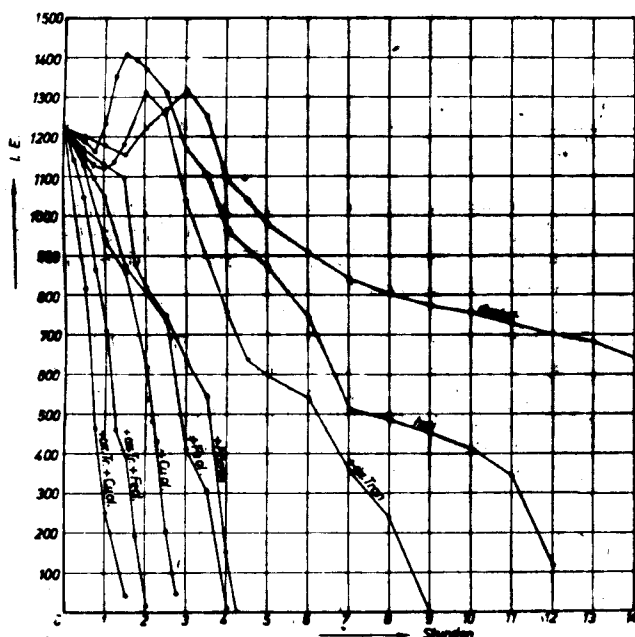


Abbildung 2

Einfluß der Metalle auf die Beständigkeit des Vitamins A im Lebertran

Der Abfall des Vitamins A wurde kurvenmäßig verfolgt, bei Untersuchungen an folgenden Systemen: (Zusätze je 0,1 %, bei Hämín 0,01 %).

1. Durchströmung von Tran ohne Zusatz, dunkel.
2. Durchströmung von Tran ohne Zusatz, bei Tageslicht, hell.
3. Durchströmung von Tran + 2 Tr. oxydierter Tran, Tageslicht.
4. Durchströmung von Tran + Hämín 0,01 %, Tageslicht.
5. Durchströmung von Tran + Eisenoleat, Tageslicht.
6. Durchströmung von Tran + Kupferoleat, Tageslicht.
7. Durchströmung von Tran + 2 Tr. oxydierter Tran, + Eisenoleat, Tageslicht.
8. Durchströmung von Tran + 2 Tr. oxydierter Tran, + Kupferoleat, Tageslicht.

Aus den ersten beiden Kurven (Tran ohne Zusatz) ist nach anfänglichem, sehr geringem Vita-

min-A-Schwund innerhalb einer Zeit von $\frac{3}{4}$ bzw. rund $1\frac{1}{4}$ Stunden ein Ansteigen der Kurve zu verzeichnen. Es werden mit Hilfe der Carr-Price-Reaktion Vitamin-A-Werte ermittelt, die erheblich über den Anfangswert von 1220 I.E. hinausgehen. Auf welche Weise dieser plötzliche Anstieg zustande kommt, ist vorerst noch ungeklärt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß ein anfängliches Oxydationsprodukt des Vitamins A diese Erhöhung anzeigt, das mit Antimontrichlorid in Chloroform ebenfalls eine positive Carr-Price-Reaktion gibt. Es ist bemerkenswert, daß diese besondere Form die gleiche Absorption bei 328 m anzeigt, wie das reine Vitamin A selbst. Es konnte beobachtet werden, daß sich der erhöhte Vitamin-Wert stets wieder dem Normalwert (Ausgangspunkt) nähert, wenn man den leicht oxydierten Tran ins Dunkle bringt. Diese ganze Erscheinung kann im Augenblick nur so gedeutet werden, daß vielleicht eine Isomerisierung stattgefunden hat, die im Dunkeln reversibel ist. Bei den beiden Durchströmungsversuchen von Tran ohne Zusatz ist trotz der aggressiven Versuchsbedingungen (erhöhte Temperatur, ständige intensive Belüftung) eine relativ gute Beständigkeit (= langsamer Abfall) des Vitamins A zu erkennen.

Im Gegensatz dazu geht bei allen Durchströmungsversuchen von Tran mit den verschiedenen Zusätzen ein schneller, zum Teil rasender Vitamin-A-Abfall vonstatten.

Umstehende Tabelle zeigt den deutlichen Zusammenhang zwischen Autoxydation und Verhalten des Vitamins A. Mit steigender Autoxydation (ausgedrückt in Los-Zahlen $\frac{g}{1000 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ist ein dauernder Abfall des Vitamins A festzustellen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Beeinflussung von Metallen und Verbindungen in ihrer Wirkung als Oxydationsbeschleuniger auf das System Lebertran untersucht mit dem Ergebnis, daß Cobalt und Cobaltverbindungen am stärksten als Autoxydationsbeschleuniger wirken, denen sich an Metallen: Mangan, Eisen, Nickel, Aluminium, Zink und Zinn, an Metallverbindungen: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Kupferoleat, Hämín, Eisenoleat und FeCl_3 anschließen.
2. Bei schon anfänglicher Anwesenheit geringer Mengen (2 Tropfen) anoxydierter Tranks verläuft die Autoxydation erheblich schneller. Es wird dadurch die Induktionszeit der Autoxydation verkürzt.
3. Eine besondere Bedeutung für die Praxis ist den Metallen Kupfer und Eisen sowie den Häminen als Autoxydationsbeschleuniger beizumessen, da die Anwesenheit dieser Stoffe bei der Tranbereitung eine der Hauptursachen des schnellen autoxydativen Verderbs des Lebertranks ist.
4. Entgegen früheren Anschauungen wurde festgestellt, daß zweiwertiges Eisen die natürliche Induktionszeit des Tranks stärker abkürzt als die dreiwertige Stufe und metallisches Eisen selbst.
5. Oben angeführte Metalle wurden in ihrer Wirkung als Autoxydationsbeschleuniger auf das Vitamin A während der Autoxydation des Lebertranks untersucht. Aus den Versuchen geht eindeutig hervor, daß der oxydative Verderb des Lebertranks und der Vitamin-A-Verlust in direkter Abhängigkeit stehen.

Tabelle I

Tran ohne Zusatz dunkel			Tran ohne Zusatz hell			Tran + Hämin 0,01 %			Tran + Fe-oleat + ox Oel (2 Tr.)		
Std.	I. E.	LEA-Z. *)	Std.	I. E.	Lea-Z.	Std.	I. E.	Lea-Z.	Std.	I. E.	Lea-Z.
0	1220	0,08	0	1220	0,08	0	1220	0,09	0	1220	0,09
0,5	1203	1,05	0,5	1186	1,07	0,5	1170	9,20	0,5	1046	19,10
1	1176	1,30	1	1232	1,65	1	1130	17,40	1	710	72,20
1,5	1154	1,41	1,5			1,5	1095	23,00	1,5	395	143,50
2	1222	1,80	2	1370	3,62	2	820	28,10	2	15	316,00
3	1319	2,52	3	1167	6,20	3	635	58,00			
4	1092	4,15	4	965	11,30	4	151	111,20			
5	977	7,70	5	871	15,50	4,5	0	182,00			
6	908	11,20	6	742	20,00						
7	842	12,20	7	512	26,50						
8	802	15,10	8	485	33,10						
9	774	18,00	9	454	42,60						
10	756	20,60	10	412	44,90						
11	728	22,90	11	342	80,20						
12	702	24,60	12	115	97,20						
13	683	30,10	13								
14	641	35,40	14								
15	605	53,20	15								

*) = Verbrauch ccm n/500 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Bindung des von 1 g autoxydierten Fettes oder Oles freigemachten Jodes aus-
KJ bzw. HJ.

- Bei Tran ohne Zusatz war am Anfang der Autoxydation ein ziemlich plötzlicher Anstieg des Vitamin-A-Gehaltes über den normalen Ausgangswert zu beobachten, eine Tatsache, die vorerst noch nicht ausreichend gedeutet werden kann.
- Der Vitamin-A-Verlust geht in reinem Lebertran ohne Anwesenheit von Oxydationsbeschleunigern trotz der sonst aggressiven Versuchsbedingungen (erhöhte Temperatur, intensive Sauerstoffeinwirkung) nur langsam vor sich.
- In Anwesenheit verschiedener Metalle und Metallverbindungen geht der Vitamin-A-Verlust beim autoxydativen Verderb des Lebertrans sehr schnell vonstatten.
- Es wird gezeigt, daß bei Anwesenheit von Kupfer- und Eisenverbindungen sowie Häminen, die auch heute noch größtenteils bei unsachgemäßer Bereitung des Trans in diesem enthalten sind, der Vitamin-A-Verlust in kurzer Zeit vollständig ist.