

Aus der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold

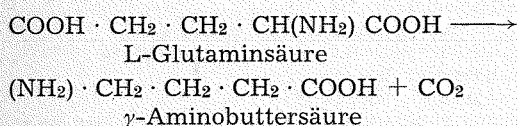
Untersuchungen über die Glutaminsäuredecarboxylase des Getreides

I. Mitteilung: Die Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase in Weizen aus deutschen Anbaugebieten*

Von Dr. Gottfried Spicher

Aussagen über die Veränderung der physikalischen und biochemischen Eigenschaften des Getreides im Zusammenhang mit Lagerversuchen und unter dem Einfluß der verschiedensten Faktoren lassen sich nicht nur aus Merkmalen ableiten, die für die Beurteilung der Qualität des Getreides von Bedeutung sind. Wertvolle Rückschlüsse auf den Stoffwechsel und den Gesundheitszustand vermittelt auch der Nachweis der Aktivität der Enzyme des Getreidekornes. Neben der Amylase, der Katalase und der Peroxydase ist hierzu insbesondere die Glutaminsäuredecarboxylase herangezogen worden.

Das Enzym Glutaminsäuredecarboxylase findet sich vornehmlich im Keimling des Getreides (*Rohrlich* und *Rasmus*, 1956). Unter seiner Einwirkung wird L-Glutaminsäure in γ -Aminobuttersäure und Kohlensäure nach der Gleichung



umgesetzt. Verschiedensten Berichten zufolge vermag die Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase ein gutes Bild der Lagerverhältnisse zu geben und vielfältige Hinweise auf deren Auswirkung auf die Qualität des Getreides zu vermitteln. Wie zunächst *Cheng* (1959) zeigte, vermindert sich die Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase des Getreides mit andauernder Lagerung. Dabei nehmen Umfang und Geschwindigkeit der Änderung mit höherem Feuchtigkeitsgehalt und ansteigender Lagerungstemperatur beträchtlich zu (*Linko*, 1962).

Nach *Linko* (1960, 1961) und *Linko* und *Sogn* (1960) besteht eine Beziehung zwischen der Keimfähigkeit von Weizen (%) und der bei manometrischer Messung nachzuweisenden Druckzunahme. Bei sehr hohem linearen Korrelationskoeffizienten ($r = + 0,841^{***}$) erwies sich der Korrelationskoeffizient der log Regression sogar noch signifikant höher ($r = + 0,928^{***}$). Im weiteren konnte eine gesicherte Korrelation zwischen der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität und der Keimfähigkeit von Mais (*Linko*, 1961, *Bautista* und *Linko*, 1962), Reis (*Bautista*, *Lugay*, *Cruz* und *Juliano*, 1964) und Hafer (*Grabe*, 1964) nachgewiesen werden.

Beziehen sich diese Beobachtungen und Erkenntnisse in erster Linie auf Getreide nordamerikanischer Provenienz, so zeichneten *Rohrlich* und Mitarbeiter bereits 1956/57 und 1964 ein erstes Bild von der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität verschiedener Getreidearten aus heimischen Anbaugebieten. Demnach treten zwischen den einzelnen Getreidearten recht extreme Unterschiede auf. Während bei Hafer ein Wert von 164 $\mu\text{l CO}_2/2$ Std./2 ml Schrotextrakt zu ermitteln war, belief

sich die Aktivität bei Gerste auf 427 $\mu\text{l CO}_2/2$ Std./2 ml Schrotextrakt. Zum anderen weichen auch die Aktivitäten der einzelnen Weizensorten sehr voneinander ab. (240 bis zu 347 $\mu\text{l CO}_2/2$ Std./2 ml Schrotextrakt). Jedoch bestätigen auch diese Autoren erst neuerdings wieder (*Rohrlich* und *Meuser*, 1967), daß die von *Linko* (1961) aufgezeigte Korrelation zwischen der GSD-Aktivität und der Keimfähigkeit insoweit besteht, als z. B. Roggenproben mit hoher Keimfähigkeit auch die höheren Enzymaktivitäten aufweisen.

Rohrlich und *Siebert* (1964) weisen aber auch darauf hin, daß die Vermutung von *Linko*, zwischen Keimfähigkeit und GSD-Aktivität bestünde eine Korrelation, für Gerste nicht zutrifft. Trotz hoher Keimfähigkeit der untersuchten Gerstensorten um 95 % unterschieden sich die ermittelten Werte der GSD-Aktivität beträchtlich. In diesem Zusammenhange ist die Beobachtung von *Rohrlich* (1957) und *Rohrlich* und *Siebert* (1964) interessant, nach der durch Zusatz von Pyridoxalphosphat zu Weizenschrotextrakten die GSD-Aktivität wieder gesteigert wird. Dies ist allerdings bei Gerste nicht der Fall, da sie offenbar eine nahezu optimale Menge an Coenzymen besitzt.

Darüber hinaus dürften Beziehungen gegeben sein zwischen der Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase und dem Anteil an keimgeschädigten oder „sick“-Weizen, wie auch zwischen der GSD-Aktivität und den sogenannten Hitzeschäden, die bei nicht sachgemäßer Trocknung von übermäßig feuchtem Getreide bei erhöhter Temperatur u. U. eintreten können. Nach Untersuchungen von *Linko* und *Sogn* (1960) an Weizen in verschiedenen Stadien des Verderbs, korreliert die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität mit den Keimschäden ($r = - 0,878^{***}$), der Keimfähigkeit ($r = + 0,921^{***}$), der Fettsäurezahl ($r = - 0,864^{***}$), dem TTC-Test ($r = + 0,912^{***}$) und der Fluoreszenz ($r = - 0,637^{***}$). Zum andern fanden *Kirdly* und *Farkas* (1956) bei Befall des Weizens mit Rost (*Puccinia graminis*) eine deutliche Abnahme der Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase. Ein nicht zu übersehender Faktor bei der Beurteilung der Qualität des Getreides ist die GSD-Aktivität nach *Linko* vor allem auch, da eine Abnahme der Aktivität dieses Enzymes Veränderungen in den Klebereigenschaften bedingt, die wiederum eine Verminderung der Backfähigkeit zur Folge haben. Dementsprechend konnte *Linko* (1963) eine Relation zwischen der GSD-Aktivität und dem Proteingehalt einerseits, wie andererseits zur Backfähigkeit und insbesondere zum Brotvolumen, nachweisen. Mit zunehmender Enzymaktivität tritt allgemein ein Trend zur Zunahme des Brotvolumens auf. Da das Brotvolumen sowohl von der Proteinmenge, wie auch von der Kleberqualität beeinflußt wird, korreliert das Brotvolumen jedoch besser mit dem Produkt aus Proteingehalt und log Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität ($r = + 0,864^{***}$) als mit dem Proteingehalt allein. Selbst zwi-

* Nr. 3624 der Veröffentl. der BfG

schen der Knetzeit und dem log der Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase konnte eine negative Korrelation aufgefunden werden, die um so größer wird, desto höher der Anteil (%) an geschädigtem Weizen ist.

Aufgrund der Befunde seiner vielfältigen Untersuchungen hält Linko (1962) die Ermittlung der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität für eine wertvolle Methode zur Bestimmung von Lagerschäden. Ebenso weisen Rohrlich und Meuser (1967) darauf hin, daß unter dem Gesichtspunkt der Qualitätskontrolle während der Lagerung, der häufig vorausgehenden Trocknung des Getreides und auch der Nachbehandlung durch Insektizide, der einfachen und genaueren Bestimmung der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität steigende Bedeutung zukommt. Linko (1960) entwickelte sogar ein Nomogramm, unter dessen Heranziehung es möglich ist, bei gegebenen Temperaturen und Feuchtigkeitsbedingungen, entsprechend der ermittelten Aktivitätswerte, Voraussagen über die mögliche Dauer der Lagerhaltung von Weizenpartien zu treffen.

Die Vorbereitung von Lagerversuchen zum Studium der Auswirkungen des mikrobiellen Befalls auf die Qualität des Getreides machte es erforderlich, einige Nachweisverfahren zusammenzustellen, die es erlauben, möglichst kurzfristig die Auswahl der für die Einlagerung geeigneten Getreidepartien zu treffen und auch späterhin Aussagen vermitteln können, über die im Verlauf der Lagerung eingetretenen Änderungen. Als einfache und dabei genaue Bestimmung bot sich der Nachweis der Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase an. Da aber über die GSD-Aktivität bei Weizen deutscher Provenienz nur vereinzelte Angaben vorliegen, mußte zuvor ein Überblick gewonnen werden über die Größenordnung der bei Weizen zu erwartenden Aktivitäten und ihre Abhängigkeit von der Sorte.

A) Methoden

Der Nachweis der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität erfolgte auf manometrischem Wege, unter Verwendung eines Warburg-Gerätes. Das methodische Vorgehen lehnt sich im wesentlichen an die von Schales, Mims und Schales (1946) und Schales und Schales (1946) erarbeiteten Grundzüge an. Hiervon gingen auch Rohrlich (1957 und Linko und Sogn (1960) bei den von ihnen unternommenen Untersuchungen aus.

Von dem zu untersuchenden Getreide sind zunächst jeweils 50 g mittels einer Kreuzschlagmühle (Kamas) zu zerkleinern. Nach Vermischen des Mahlproduktes werden davon 1 g in den Hauptraum eines Reaktionsgefäßes (Rauminhalt 15 bis 17 ml) eingewogen und anschließend mit 2 ml einer m/15 Phosphatpufferlösung (pH 5,6—5,8) versetzt. Durch vorsichtiges Verrühren ist für eine gute Suspendierung Sorge zu tragen. In den Seitenansatz wird 1 ml einer 0,1 n Glutaminsäurelösung eingefüllt. Nach Anschluß des Reaktionsgefäßes an das Warburg-Manometer, Einbringen in das Thermostatenbad (30° C) und Angleichen der Temperatur (10 Minuten) wurden die Reaktionsgefäße gekippt und die Glutaminsäurelösungen in den Hauptraum der Reaktionsgefäße überführt.

Als Maß der Aktivität der in der eingewogenen Getreideprobe vorhandenen Glutaminsäuredecarboxylase diente die innerhalb einer Stunde sich bildende CO₂-Menge, bzw. die in den Reaktionsgefäßen auftretende Druckänderung.

B) Untersuchungsergebnisse

Die Erhebung über die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität des Getreides wurde im Jahre 1966, im Anschluß an die Ernte eingeleitet. Hierzu wurden insgesamt 264 Weizenproben aus den verschiedensten An-

baugebieten der Bundesrepublik Deutschland herangezogen. Bei 64 dieser Proben handelt es sich um 6 verschiedene Sommerweizen (Tabelle 1), während sich die übrigen 200 Proben auf 19 Winterweizen-Sorten verteilen.

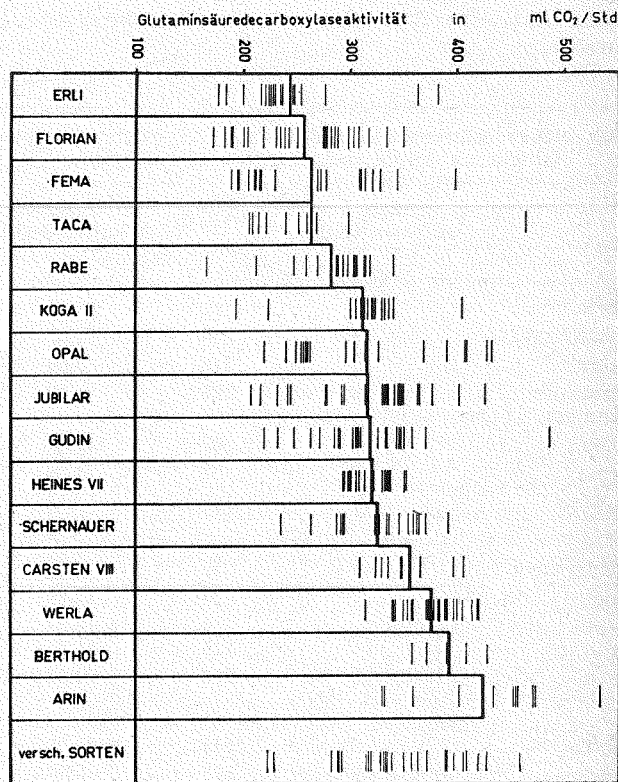


Abb. 1. Die Verteilung der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität bei den untersuchten Weizensorten.

Die ermittelten Meßwerte streuten über einen weiten Bereich von 165 bis zu 532 ml CO₂/Std. (Abb. 1). Es überlagerten sich dabei die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivitäten von Sommerweizen (176 bis zu 532 ml CO₂/Std.) und Winterweizen (165 bis zu 485 ml CO₂/Std.). Bezogen auf die einzelnen Sorten errechneten sich aus ihnen für die Sommerweizen eine Aktivität von 243 bis 423 ml CO₂/Std. (Tabelle 1), für die Winterweizen von 256 bis 411 ml CO₂/Std. (Tabelle 2). Wenn sich auch die verschiedenen Weizensorten durch eine recht unter-

Tabelle 1.

Die mittlere Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität verschiedener Sommerweizensorten. (ml CO₂/Std.)

Sommerweizen	Anzahl der Untersuchungen	Mittelwert	Mittl. Fehler des Mittelwertes
A I			
Probat	2	412	7,00
Erli	17	243	13,29
A II			
Arin	11	423	21,57
Opal	18	315	17,02
Koga II	15	311	12,48
C			
Peko	1	350	—

schiedliche Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität ausweisen, so war doch in keiner Weise eine Beziehung zu ihren Qualitätseigenschaften gegeben. Sowohl in den drei Qualitätsklassen (A, B und C) der Sommerweizen, wie auch in den entsprechenden Klassen der Winterweizen traten gleichwohl Sorten mit niedriger und hoher Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase in Vorschein.

Tabelle 2.

Die mittlere Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität verschiedener Winterweizensorten. (ml CO₂/Std.)

Winterweizen	Anzahl der Untersuchungen	Mittelwert	Mittl. Fehler d. Mittelwertes
A I			
Berthold	5	391	12,53
Carstens VIII	9	355	11,02
Gudin	23	318	3,60
Mauerner unbegr. / Tenor	3	297	
Rabe	16	282	11,04
Fema	19	263	14,20
Florian	25	256	3,17
B I			
Schernauer	17	325	9,78
Anda / Condor / Carst. VI / Felix / Hanno	7	324	12,89
Jubilar	24	316	11,75
Taca	10	263	24,16
B II			
Bayro	2	411	49,58
Werla	23	375	5,77
Heines VII	17	320	4,82

Für die zwischen den Sorten, wie auch bei den Proben der einzelnen Sorten aufgetretenen Schwankungen in der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität ist gleichfalls die Keimfähigkeit nicht verantwortlich zu machen. Als Beispiel ist hierzu bei einigen Weizensorten unterschiedlicher mittlerer Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität, Florian (256 ± 3,17 ml CO₂/Std.), Fema (263 ± 14,20 ml CO₂/Std.), Jubilar (316 ± 11,75 ml CO₂/Std.), Gudín (318 ± 3,60 ml CO₂/Std.), Werla (375 ± 5,77 ml CO₂/Std.) und Arin (423 ± 21,57 ml CO₂/Std.), die Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase in Beziehung zur Keimfähigkeit der Getreideproben aufgetragen worden (Abb. 2—7). Bei höchster Keim-

fähigkeit streut die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität gleichwohl wie die Keimfähigkeit bei hoher Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase.

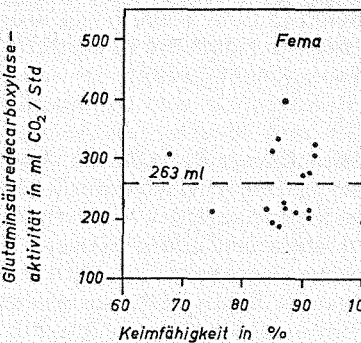


Abb. 3.

Die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sorte Fema in Abhängigkeit von der Keimfähigkeit der untersuchten Proben.

C) Besprechung der Ergebnisse

Den verschiedensten Berichten nach soll sich der Nachweis der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität als einfache und schnell durchzuführende Methode zur Festlegung eines Index für die Qualität des Getreides, wie auch zur Kontrolle der Lagerung bzw. als Kriterium der Auswirkungen der Lagerungsbedingungen auf die Qualität des Getreides eignen. Da die Glutaminsäuredecarboxylase sehr empfindlich gegenüber der Temperatur und der Feuchtigkeit ist, lassen sich an der Abnahme ihrer Aktivität kurzfristig ungünstige Lagerungsbedingungen erkennen.

Die vorliegenden Daten vermitteln erstmals einen Überblick über die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität eines größeren Sortiments von Weizen aus heimischem Anbau. Demnach treten zum Zeitpunkt der Ernte unter den verschiedenen Weizensorten merkliche Unterschiede in der Aktivität auf, die — unter Anwendung der beschriebenen Methode — Meßwerte von etwa 240 bis zu 420 ml CO₂/Std. bedingen. Die Höhe der Aktivität stand bei den untersuchten Proben weder zur Keimfähigkeit, noch zur Qualität des Getreides in Beziehung. Hinweise auf Unterschiede in der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität von Weizensorten finden sich bereits bei Rohrich (1957). Desgleichen berichtet Linko (1961), daß je nach Varietät und Herkunft der Weizen gewisse Unterschiede auftreten können. Den Darlegungen Linkos zufolge sind diese Unterschiede nur bei Weizen hoher Keimfähigkeit signifikant und offensichtlich

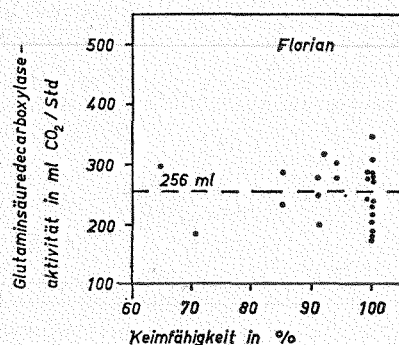


Abb. 2.

Die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sorte Florian in Abhängigkeit von der Keimfähigkeit der untersuchten Proben.

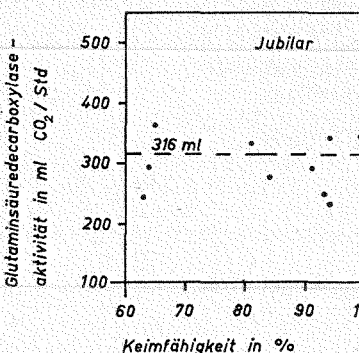


Abb. 4.

Die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sorte Jubilar in Abhängigkeit von der Keimfähigkeit der untersuchten Proben.

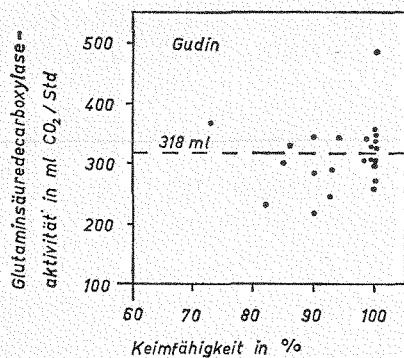


Abb. 5.

Die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sorte Gudin in Abhängigkeit von der Keimfähigkeit der untersuchten Proben.

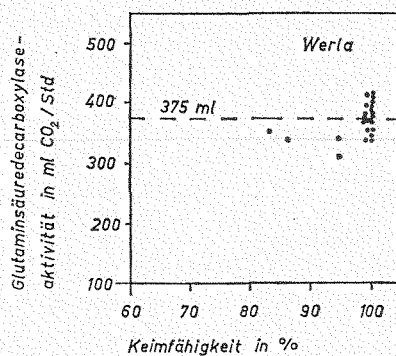


Abb. 6.

Die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sorte Werla in Abhängigkeit von der Keimfähigkeit der untersuchten Proben.

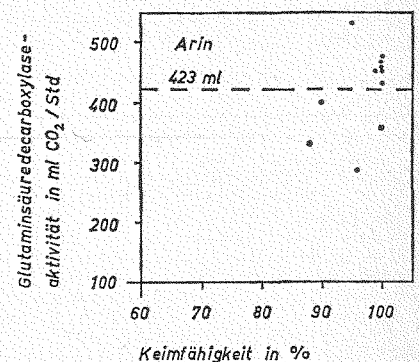


Abb. 7.

Die Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sorte Arin in Abhängigkeit von der Keimfähigkeit der untersuchten Proben.

durch Unterschiede im Gehalt an Pyridoxal-Phosphat bedingt. Es war zu beobachten, daß sich infolge der Abnahme des Pyridoxalphosphats während der Lagerung, die durch die Varietät bedingten Unterschiede in der Enzymaktivität aufheben. Wie im vorliegenden Zusammenhang feststellen, so weist auch Linko (1963) darauf hin, daß ungeachtet der hohen Korrelation zwischen dem log der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität und der Keimfähigkeit (%) in gewissen Fällen beträchtliche Unterschiede in der Enzymaktivität von Proben gleicher Keimfähigkeit auftreten. Diese Unterschiede dürften — zumindest teilweise — mit Unterschieden im Proteingehalt zu erklären sein. Der Korrelationskoeffizient zwischen dem Proteingehalt und dem log der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität liegt bei Weizen mit einer Keimfähigkeit oberhalb 75 % deutlich höher ($r = + 0,765^{***}$) als bei den insgesamt untersuchten Weizen ($r = + 0,659^{***}$) (Linko, 1963).

Wenn somit die Befunde wiederum zeigen, daß der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität wenig Aussagen zur Beurteilung der Qualität von frischem Getreide zu entnehmen sind, so dürfte dessen ungeachtet dieser Meßwert allein oder in Zusammenhang mit den Aussagen anderer Nachweise jedoch ein Bild von den Lagerungseigenschaften und dem Verhalten des Getreides während der Lagerung und Trocknung vermitteln können.

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Erhebung über die Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase von ertefrischem Weizen deutscher Provenienz angestellt. Die insgesamt untersuchten 264 Weizenproben verteilten sich auf 6 verschiedene Sommerweizen- und 19 Winterweizen-Sorten.

2. Die ermittelten Einzelwerte streuten über den Bereich von 165 bis 532 ml CO₂/Std; die für die einzelnen Sorten errechnete mittlere Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase bewegte sich zwischen 243 und 423 ml CO₂/Std.

3. Zwischen der mittleren Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität der Sommerweizen-Sorten (243 bis 423 ml CO₂/Std.) und der Winterweizen-Sorten (256 bis 411 ml CO₂/Std.) waren keine Unterschiede auszumachen.

4. Eine Beziehung zwischen der Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase und der Qualität des Getreides entsprechend der Sorteneinstufung trat nicht in Erscheinung.

5. Die bei den Weizenproben gleicher Sorte aufgetretenen Schwankungen in der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität waren nicht durch Unterschiede in der Keimfähigkeit bedingt.

Summary

1. An inquiry was made into the activities of glutamic acid decarboxylases from freshly harvested German-grown wheats. A total of 264 wheat samples were examined, originating from 6 spring wheat and 19 winter wheat species.

2. The individual values found were spread over a range of from 165 to 532 ml of CO₂ per hour; the average glutamic acid decarboxylase activities computed for the different species were between 243 and 423 ml of CO₂ per hour.

3. No differences could be found between the average activities of glutamic acid decarboxylases from spring wheat species (243 to 423 ml of CO₂ per hour) and from winter wheat species (256 to 411 ml of CO₂ per hour).

4. A relationship between the glutamic acid decarboxylase activity and the quality of the wheat according to species classification was not apparent.

5. The variations in the activities of glutamic acid decarboxylases from wheat samples of the same species were not due to differences in their germinative faculties.

Résumé

1. Un relevé sur l'activité de la décarboxylase d'acide glutamique de froment frais moissonné d'origine allemande a été établi. Les 264 prises de froment analysées au total, se sont partagées entre 6 différentes sortes de froment d'été et 19 différentes sortes de froment d'hiver.

2. Les valeurs individuelles recherchées se sont dispersées sur le domaine entre 165 et 532 ml CO₂/h. L'activité moyenne de la décarboxylase d'acide glutamique calculée pour les sortes individuelles a fluctué entre 243 et 423 ml CO₂/h.

3. Aucune différences n'ont pu être trouvées entre l'activité moyenne de la décarboxylase d'acide glutamique des sortes de froment d'été (243 et 423 ml CO₂/h) et celle des sortes de froment d'hiver (256 et 411 ml CO₂/h).

4. Une relation entre l'activité de la décarboxylase d'acide glutamique et la qualité du froment conformément au classement des sortes ne s'est pas montrée.

5. Les fluctuations d'activité de la décarboxylase d'acide glutamique qui se sont montrées auprès des prises de froment de même sorte, n'ont pas été causées par des différences du pouvoir germinatif.

LITERATUR

Bautista, G. M., und P. Linko: Glutamic acid decarboxylase activity as a measure of damage in artificially dried and stored corn. *Cereal Chem.* **39**, 455—459, 1962

Bautista, G. M., J. C. Lugay, L. J. Cruz and B. O. Juliano: Glutamic acid decarboxylase activity as a viability index of artificially dried and stored rice. *Cereal Chem.* **41** 188—191, 1964

Brückner, G.: Mahlversuche mit getrocknetem Weizen. *Mühle* **102**, 796—798, 1965

Cheng, Y. Y.: The kinetics and occurrence of wheat glutamic acid decarboxylase M. S. Thesis, Kansas State University, Manhattan, Kansas, USA, 1959

- Grabe, D.: Glutamic acid decarboxylase activity as a measure of seedling vigor. Proc. Assoc. Offic. Seed Analysts **54**, 100—109, 1964
- Királyz, Z., und G. L. Farkas: Infektionsbedingte Änderung der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität beim rostbefallenen Weizen. Naturwissenschaften **44**, 353, 1956
- Linko, P.: Current research on the biochemistry of grain storage. Cereal Science Today **5**, 302—306, 1960
- Linko, P.: Quality of stored wheat. A simple and rapid manometric method to determine glutamic acid decarboxylase activity as quality index of wheat. Jour. agric. Food Chem. **9**, 310—313, 1961
- Linko, P.: On glutamic acid decarboxylase activity of stored wheat and corn. Milling **136**, 518—519, 1961
- Linko, P.: Studien über die Aminosäurezusammensetzung und Veränderungen im Weizen hinsichtlich Qualität und Lagerschäden. Getreide und Mehl **12**, 25—29, 1962
- Linko, P.: The significance of glutamic acid decarboxylase activity of wheat in evaluation of storage deterioration and quality Suomen Kemistilehti **36**, 93—97, 1963
- Linko, P.: Beobachtungen über Hitzeschäden bei Getreide. Getreide u. Mehl **16**, 86—90, 1966
- Linko, P. and L. Sogn: Relation of viability and storage deterioration to glutamic acid decarboxylase activity in wheat. Cereal Chem. **37**, 489—499, 1960
- Rohrlich, M.: Untersuchungen über die Glutaminsäuredecarboxylase. II. Mitt.: Manometrische Messung der Glutaminsäuredecarboxylase-Aktivität. Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. **105**, 189—194, 1957
- Rohrlich, M., und F. Meuser: Untersuchungen an mit Phosphorwasserstoff begastem Getreide. I. Mitt.: Über die Aktivität der Glutaminsäuredecarboxylase nach der Begasung. Getreide u. Mehl **17**, 121—125, 1967
- Rohrlich, M., und R. Rasmus: Untersuchungen über die Glutaminsäuredecarboxylase im Getreide. 1. Mitt.: Papierchromatographischer Nachweis zur Bildung von γ -Aminobuttersäure. Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. **104**, 313—316, 1956
- Rohrlich, M., und K. Siebert: Glutaminsäuredecarboxylase im keimenden, reifenden und lagerndem Getreide. DLR **60**, 369—373, 1964
- Schales, O., V. Mims and S. S. Schales: Glutamic acid decarboxylase of higher plants. I. Distribution; Preparation of clear solutions; nature of prosthetic group. Arch. Biochem. Biophysics **10**, 455—465, 1946
- Schales, O., and S. S. Schales: Glutamic acid decarboxylase of higher plants. II. pH-Activity curve; reaction kinetics; inhibition by hydroxylamine. Arch. Biochem. Biophysics **11**, 155—166, 1946

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Zum Nachweis von hydrierten Seetierölen in Nahrungsfetten

Von W. Wachs und A. May

Verzweigtes Fettsterin

Für die Qualitätsbeurteilung von Fetterzeugnissen, die für Nahrungszwecke verwendet werden, wie handelsübliche Margarinesorten, Backfette und Fette für Trockenprodukte, besitzt der Nachweis und die Bestimmung gehärteter Wal- und Fischöle neben anderen zum Teil auch gehärteten Fetten eine praktische Bedeutung. Verschiedene analytische Verfahren sind für den Nachweis von Seetierölen bzw. deren Hydrierungsprodukten entwickelt worden, die jedoch alle nicht ausreichend spezifisch sind.

Hydrierte Seetieröle können auf dünn-schicht- oder gaschromatographischem Wege durch Nachweis der höheren Fettsäuren über C_{20} bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Erdnuß-, Soja- und vor allem Rüböl bzw. deren Hydrierungsprodukten versagt jedoch die Methode, da diese Pflanzenöle ebenfalls Fettsäuren über C_{20} enthalten¹⁾.

Häufig wird die Farbreaktion nach Tortelli und Jaffe²⁾ herangezogen. Danach sollen Seetieröle oder deren Hydrierungsprodukte mit Brom eine deutliche Smaragdgrün-Färbung ergeben. Die Untersuchungen von Franzke³⁾ zeigen jedoch, daß die Reaktion nach Tortelli-Jaffe nicht spezifisch für den Nachweis von Seetierölen und deren Hydrierungsprodukten ist, da einerseits einige tierische und pflanzliche Fette ähnliche Färbungen ergeben, andererseits nicht alle Seetieröle unter Grünfärbung reagieren. Schon vorher kamen Ono und Toyama⁴⁾ zu ähnlichen Ergebnissen. Früher nahm man an⁵⁾, daß der positive Ausfall dieser Reaktion beim Lebertran auf der Anwesenheit von unverändertem oder bereits umgewandeltem Ergosterin beruht. Nach Kaufmann⁶⁾ reagiert Ergosterin mit dem Tortelli-Jaffe-Reagenz unter Grünfärbung. Er stellte jedoch fest, daß diese Reaktion nicht spezifisch ist. Nach neueren Ergebnissen wird der positive Ausfall der Farbreaktion bei Seetierölen nicht durch unverseifbare Bestandteile, sondern durch die Seetierölfettsäuren bzw. deren Umsetzungsprodukte hervorgerufen. So trennte Franzke³⁾ Seetieröle in „Unverseifbares“ und „Fettsäuren“. Nur die Fettsäuren gaben eine positive Tortelli-Jaffe-Reaktion, nicht aber das Unverseifbare.

Ein weiterer Nachweis von tierischen neben pflanzlichen Fetten beruht auf dem Unterschied ihrer Sterin-Zusammensetzung. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle tierischen Fette

Cholesterin enthalten, pflanzliche dagegen im allgemeinen nicht. Die Trennung der Sterine kann auf papierchromatographischem Wege erfolgen⁷⁾. Die Phytosterine der Pflanzenöle haben kleinere Rf-Werte als das Cholesterin. Dieses Verfahren zum Nachweis tierischer Fette versagt jedoch, wenn in einem unbekanntem Fettgemisch Rapsöl vorliegt. Rapsöl enthält Brassicasterin, das den gleichen Rf-Wert wie Cholesterin besitzt. Beide Sterine bilden daher ein kritisches Paar.

Auf gaschromatographischem Wege lassen sich dagegen die Sterine einzeln nachweisen⁸⁾. Neueste Untersuchungen ergaben jedoch, daß Cholesterin nicht mehr als typisches Tierfett-Sterin anzusehen ist. Karleskind⁹⁾ fand Cholesterin in verschiedenen Pflanzenölen wie Palmöl, Palmkernöl, Erdnußöl und Leinöl. Es gelingt daher nicht, tierische Öle und Fette neben pflanzlichen Ölen und Fetten durch Nachweis von Cholesterin zu erkennen.

Man hat auch versucht durch Bestimmung der Palmitoleinsäure, die als charakteristischer Bestandteil von Seetierölen (10—20% der Gesamtfettsäuren) angesehen wird, den Nachweis von Seetierölen neben Rüböl durchzuführen. Da aber nach Bailey¹⁰⁾ der Gehalt von Rübölen an Palmitoleinsäure zwischen 0,2 und 2,9% variieren kann, ist auch diese Methode kein spezifischer Test, zumal er bei hydrierten Seetierölen sowieso versagt.

Schließlich wurde von Karleskind¹¹⁾ eine Methode beschrieben, die auf dem Nachweis aliphatischer Alkohole im Unverseifbaren der hydrierten Öle beruht. Die Gesamtmenge der aliphatischen Alkohole liegt bei Seetierölen um etwa eine Zehnerpotenz höher als bei Pflanzenölen. Die durch die Provenienz bedingten Unterschiede im Gehalt an aliphatischen Alkoholen sind jedoch zu groß, um einen sicheren Nachweis hydrierter Seetieröle neben hydrierten Pflanzenölen zu ermöglichen.

In neuester Zeit wurden von Peters und Wieske¹²⁾ Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit dem Nachweis gesättigter mehrfach methylverzweigter Fettsäuren (VFS) in Ölen und Fetten befassen. Auf gaschromatographischem Wege wurde der Gehalt an gesättigten methylverzweigten Fettsäuren als Methylester (VME) nach Abtrennung der geradkettigen Fettsäuren über ihre Harnstoffeinschlußverbindungen in verschie-