

Über Nicht-Protein-Aminosäuren in frischem und gepökeltem Fleisch.

von

R. Grau und A. Böhm

Chemisch-physikalisches Institut der Bundesforschungsanstalt für  
Fleischwirtschaft, Kulmbach.

Über die Aminosäurezusammensetzung des frischen Fleisches verschiedener schlachtbarer Tiere und der nach unterschiedlichen Verfahren daraus hergestellten Fleischwaren sind bereits eingehende Angaben veröffentlicht worden<sup>17)</sup>. Als ein wesentliches Ergebnis wurde gefunden, daß sich Würste, Konserven und Pökelfleischwaren hinsichtlich der Aminosäurezusammensetzung ihres Eiweißes praktisch gleich verhalten wie frische und gekochte Proben der entsprechenden Fleischarten<sup>18)</sup>. Verluste durch extreme Bedingungen bei der Hitzesterilisierung scheinen nur bei Cystin<sup>1)</sup>, Arginin und Lysin<sup>10)</sup> aufzutreten.

Die Untersuchung der freien Aminosäuren tierischer und pflanzlicher Gewebe erfolgte in erster Linie, um physiologische Fragen über die Rolle der Aminosäuren im Stoffwechsel als Bausteine für die Proteinsynthese, bzw. als Abbauprodukte der Proteine zu klären. Man ist heute der Ansicht, daß die "freien Aminosäuren" verschiedenen physiologischen Aktivitätsbereichen der Zelle angehören<sup>13)</sup>.

In unserer Ernährung spielen die Aminosäuren und gewisse Dipeptide, wie aus verschiedenen physiologischen Arbeiten bekannt ist, eine Rolle bei der Förderung der Magensaftsekretion und beim Zustandekommen eines charakteristischen, würzigen Geschmacks<sup>3)4)15)</sup>.

Über die freien, nicht-proteingebundenen Aminosäuren in Fleisch und Fleischwaren sind jedoch nur verhältnismäßig wenige Arbeiten bekannt.

BLANCHI zeigte in einer papierchromatographischen Analyse von Rinder- und Pferdemuskel, daß Serin, Lysin, Ornithin und Threonin im Rinder- nicht aber im Pferdemuskel frei vorkommen<sup>2)</sup>. In wäßrigen Extrakten von Lamm- und Kalbsmuskeln wurde der Leucin-, Valin- und Isoleucin-gehalt von SCHWEIGERT und Mitarb. untersucht<sup>19)</sup>, GINGER und Mitarb.<sup>8)</sup>

studierten den Aminosäuregehalt im frischen und 2 Wochen abgehängten rohen und im gekochten Rindfleisch in den mit Phosphatpuffer gewonnenen, mit Trichloressigsäure enteiweißten Extrakten dieser Proben. Es zeigte sich, daß das Abhängen im Stück den Gehalt an Amino-Stickstoff im rohen Fleisch erhöhte. Kochen verursachte eine ausgeprägte Abnahme in der Menge des löslichen Protein-N, ergab aber eine Freisetzung von Amino-Stickstoff.

Im Rahmen von Arbeiten über die Chemie des Pökels erschien es angezeigt, einen Einblick in die Verteilung freier, nicht-proteingebundener Aminosäuren bei Pökelfleisch (Schweineschinken) in den verschiedenen Abschnitten des Pökelprozesses zu gewinnen, wobei die in Frischfleisch vorhandenen freien Aminosäuren zum Vergleich herangezogen werden sollten.

Zur Extraktion der freien Aminosäuren wurden 10 g Fleisch mit der 10fachen Menge von 75%igem Äthylalkohol behandelt, wodurch auf einfache Weise eine Enteiweißung und Entsalzung des Fleisches erzielt wurde<sup>13)12)</sup>. Die alkoholischen Extrakte der Fleischproben wurden unter vermindertem Druck eingeengt, mit 3 ml 80%igem Alkohol aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und zur Chromatographie verwendet. Die hierbei angewendeten Mengen enthielten 40 - 70 µg Stickstoff; Störungen durch Proteine und Salze wurden nicht beobachtet. In den Fleischproben wurden der Wasser-, Asche-, Fett- und Gesamtstickstoffgehalt, ferner der Stickstoff-Gehalt der alkoholischen Extrakte nach Kjeldahl und der α-Aminostickstoff durch Titration der Kupferkomplexe nach der modifizierten Methode von POPE und STEVENS bestimmt<sup>16)</sup>.

Die Untersuchung der freien Aminosäuren in den alkoholischen Extrakten erfolgte durch absteigende eindimensionale Papierchromatographie. Als Lösungsmittel wurden vorwiegend n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) mit einem Zusatz von 0,6% eines von WIGGINS<sup>23)</sup> angegebenen Ameisensäure-n-Butanol-Wasser-Gemisches verwendet. Zur Trennung von Asparaginsäure, Glycin, Serin, Glutaminsäure, Threonin und Alanin benutzten wir gepuffertes Phenol, pH 12, nach McFARREN<sup>7)</sup> (Papier: Schleicher & Schüll 2043a und 2043b).

Die Identifizierung der Aminosäuren erfolgte mit 0,2%iger Ninhydrinlösung in essigsauerm n-Butanol. Spezialnachweise wurden angewendet für Arginin (Sakaguchi-Reagens<sup>22</sup>), Prolin (0,2% Isatin in n-Butanol mit 4% Eisessig), Tryptophan (Ehrlichs Reagens<sup>9</sup>), Histidin und Tyrosin (Paulys Diazoreagens<sup>9</sup>) und für Kreatin und Kreatinin (Jaffé-Reagens<sup>14)11</sup>).

Durch Ausschneiden von Fünfecken auf der Startlinie des Chromatogramms wurde eine bessere Trennung der Aminosäuren erzielt; die Lösung wurde dabei auf 1,5 cm breiten Stegen aufgetragen<sup>20</sup>). Vorteilhaft war das 3malige Laufen desselben Chromatogramms mit Zwischentrocknungen. Mit diesen Methoden wurde eine gute Trennung von 18 Aminosäuren erzielt.

Als Vergleichslösung wurde stets eine Mischung von 19 Aminosäuren (0,1% jeder Komponente) mitchromatographiert.

#### A. Voruntersuchungen an Frischfleisch.

In orientierenden Versuchen mit fett- und sehnenfreiem Schweine-, Kalb- und Rindfleisch aus verschiedenen Muskeln von jeweils 3 Tieren stellten wir fest, daß sich Frischfleisch von Tieren der gleichen Art hinsichtlich der freien Aminosäuren, die mit 75%igem Alkohol extrahierbar waren, gleich verhielt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse an Schweine-, Kalb- und Rindfleisch

Tabelle 1

Freie Aminosäuren in rohem Schweine-, Kalb- und Rindfleisch

Aminosäure	Schweinefleisch	Kalbfleisch	Rindfleisch
Cystin	(-)	(-)	(-)
Histidinpeptide	++++	++++	++++
Lysin	+	+	+
Histidin	(-)	(-)	(-)
Arginin	++	++	+
Asparaginsäure	+	(+)	(+)
Serin	++	+	++
Glycin	+++	++++	++
Glutaminsäure	+++	+++	++
Threonin	++	++	+++
Alanin	++++	+++	++++
Prolin	+	++	(-)
Tyrosin	(+)	(+)	(+)
Tryptophan	(-)	(-)	(-)
Valin	(+)	+	(-)
Methionin	+	+	+
Phenylalanin	(-)	(+)	(+)
Isoleucin	(+)	+	(+)
Leucin	+	++	+

Zeichenerklärung: sehr stark +++++, stark +++, mittel ++, in geringer Menge +, an der Grenze der Nachweisbarkeit (+), nicht nachweisbar (-).

Bei allen drei Fleischarten mußte die große Menge von Histidinpeptiden auffallen, während freies Histidin unter den Versuchsbedingungen nicht festgestellt wurde. Der Frage der Verteilung des Histidins wurde in den folgenden Versuchen (B, C, D) weiter nachgegangen.

Mit der chromatographischen Methode wurden in größeren Mengen Glycin, Glutaminsäure und Alanin nachgewiesen, wobei Kalbfleisch den stärksten Gehalt an freiem Glycin zeigte, Rindfleisch den schwächsten. In etwas geringerer Menge als die vorher genannten Aminosäuren wurde Threonin gefunden, bei Rindfleisch jedoch mehr als bei Kalb- und

Schweinefleisch. Arginin trat in Kalb- und Schweinefleisch stärker auf als in Rindfleisch. In allen drei Fleischarten wurde Lysin als freie Aminosäure in geringer Konzentration nachgewiesen. Prolin wurde im alkoholischen Extrakt des Rindfleisches nicht gefunden, wohl aber in Schweinefleisch, in Kalbfleisch sogar in etwas größerer Menge. Iso-leucin und Leucin fanden wir als freie Aminosäuren in geringen Mengen vor, bei Kalbfleisch erschien die Leucinkonzentration etwas höher als bei den übrigen Fleischarten. Asparaginsäure wurde frei nur in geringer Menge, im Schweinefleisch etwas stärker nachgewiesen. Tyrosin, Tryptophan, Valin und Phenylalanin ließen sich bei allen drei Fleischarten nur in Spuren nachweisen oder konnten nicht nachgewiesen werden. Methionin wurde in allen Fällen in geringen Mengen gefunden. Auf Grund der Befunde waren die Unterschiede jedoch mehr quantitativer als qualitativer Art.

Gemeinsam war den alkoholischen Extrakten der drei Fleischarten die starke Konzentration von Histidinpeptiden, dann geringe, aber ungefähr gleiche Mengen von Lysin. Die freien Aminosäuren Histidin und Tryptophan lagen an der Grenze der Nachweisbarkeit. Kalbfleisch besaß den höchsten, Rindfleisch den geringsten Glycingehalt. Im Kalbfleischextrakt war Prolin etwas stärker vorhanden als in Schweinefleisch, in Rindfleisch konnte es nicht nachgewiesen werden. Die Konzentration von Leucin und Valin erschien im Kalbfleischextrakt höher als in dem von Schweine- und Rindfleisch.

Bei späteren Versuchen mit frischem Schweinefleisch konnten Tyrosin, Tryptophan, Valin und Phenylalanin als schwache Flecken im Chromatogramm nachgewiesen werden. Die Konzentrationen dieser Aminosäuren lagen aber auch in den später hergestellten Extrakten in der Regel sehr niedrig.

#### B. Untersuchungen über den Einfluß der Lakepökellung.

Zur Untersuchung des Einflusses der Lakepökellung auf die Verteilung der Nicht-Protein-Aminosäuren wurden 200 g-Proben von 5 Tage abgehängtem rohen Schweinefleisch (m. long. dorsi) wie folgt behandelt:

- I Rohfleisch
- II 8 Stunden in dest. Wasser eingelegt
- III 8 Stunden in 10%ige Kochsalz-Lösung eingelegt
- IV 8 Stunden in 10%ige Handels-Nitritpökelsalzlösung
- V 8 Stunden in 10%iger Nitritpökelsalzlösung mit 1,5% Dextrose, berechnet auf Salz.

Die aus den Lösungen entnommenen Fleischproben wurden mit 75%igem Alkohol in der beschriebenen Weise extrahiert, die eingeeengten Extrakte wurden papierchromatographisch auf freie Aminosäuren untersucht.

Diese Extrakte wurden nach der Hydrolyse mit der 10fachen Menge 6n HCl (17 Stunden bei 105°C im zugeschmolzenen Reagenrohr) nochmals chromatographiert.

Die im Exsikkator über CaCl<sub>2</sub> getrockneten Fleischrückstände wurden ebenfalls hydrolysiert und chromatographisch untersucht.

Die Lösungen II - V wurden nach Entnahme der Fleischproben eingedampft, ihre Rückstände mit 75%igem Alkohol extrahiert und chromatographiert.

Beim Eindampfen dieser Lösungen fiel auf, daß Lösung I (dest. H<sub>2</sub>O) dunkler braun wurde als die übrigen und ihr Rückstand einen ausgesprochenen Bratengeruch aufwies, der bei den salzhaltigen Rückständen fehlte. Diese Beobachtung wird in anderem Zusammenhang weiter untersucht.

In allen Fleischproben wurden Wasser, Asche, Fett und Stickstoff bestimmt, Stickstoffbestimmungen wurden auch in den alkoholischen Extrakten der Fleischproben und in den Lösungen II - V vor und nach der Extraktion durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Verteilung des Stickstoffs bei der Lakepökellung von Schweinefleisch

Bezeichnung	% Gesamt - N	alkohollösl. N in % des Gesamt-N
Fleischproben		
I	3,61	-
II	3,47	7,46
III	3,39	8,17
IV	3,38	6,77
V	3,39	7,23
Lösungen		
II	0,103	13,59
III	0,121	8,26
IV	0,117	19,66
V	0,120	14,17

Nach diesen Versuchen ist der Anteil an alkohollöslichem N in den Lösungen durchschnittlich fast doppelt so hoch wie in den eingelegten Fleischproben. Auf Grund dieser Befunde enthielten die für die Chromatographie verwendeten Mengen der alkohol. Fleischextrakte 38 - 46 % N; von den eingeengten alkohol. Extrakten der Lösungen wurden Mengen mit 100 - 200 % N chromatographiert. Die Farbintensitäten der entwickelten Aminosäureflecken der untersuchten Fleisch- und Lösungsextrakte waren daher nicht vergleichbar.

Die Chromatogramme der alkoholischen Extrakte der fünf Fleischproben (s. Tab. 3) zeigten in qualitativer und quantitativer Hinsicht, soweit quantitative Aussagen möglich waren, die gleichen Ergebnisse wie sie unter A für rohes Schweinefleisch beschrieben worden waren. Zunächst war erwartet worden, daß das Chromatogramm des rohen Fleisches eine größere Zahl und eine größere Menge freier Aminosäuren enthalten würde, als die für mehrere Stunden in Wasser bzw. Lake gelegenen Fleischproben. Das Fehlen grundsätzlicher Unterschiede kann auf zwei Arten gedeutet werden. 1. Das Einlegen in verschiedene Lösungen hätte eine Extraktion freier Aminosäuren nicht bewirkt - dagegen sprachen die Befunde der chromatographischen Untersuchung der Laken; 2. die durch die Laken herausgelösten Aminosäuren würden laufend aus dem Fleisch ergänzt, so daß sich auch in den eingelegten Fleischproben, unabhängig von der Art der Lösung (II - V), die dem Rohfleisch entsprechenden Aminosäuren frei vorfinden. Die späteren Untersuchungen sprechen für diese zweite Annahme.

Auf Grund der chromatographischen Analyse wurden folgende Aminosäuren in den unhydrolysierten alkoholischen Extrakten (Tabelle 3,b) gefunden: In sämtlichen Extrakten große Mengen von Histidinpeptiden, freies Histidin konnte unter den Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Ferner größere Mengen Asparaginsäure + Taurin, Alanin, Glycin und Glutaminsäure; Arginin, Serin, Threonin und Leucin folgten in etwas geringeren Mengen; Prolin, Tyrosin, Tryptophan, Methionin, Valin, Phenylalanin und Isoleucin nur in geringen Mengen, z.T. an der Grenze der Nachweisbarkeit.

Nach der Hydrolyse der alkoholischen Extrakte (Tabelle 3,d) traten in allen Hydrolysaten größere Mengen freies Histidin auf, während

Tabelle 3

## Freie Aminosäuren in rohem und gepökeltem Schweinefleisch.

Aminosäure	Nachweis mit	a				b		c			d									
		L ö s u n g e n				F l e i s c h		e x t r a k t			h y d r o l y s . F l e i s c h r ü c k s t a n d					h y d r o l y s . F l e i s c h e x t r a k t				
		II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
Cystin	Ninhydrin	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	+	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Histidinpeptid	Diazo-Reagens	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lysin	Ninhydrin	++	++	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	++++	++++	++++	++++	++++	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Histidin	Diazo-Reagens	+	+	+	+	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
Arginin	Sakaguchi-R.	+	+	+	+	++	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++
Asparaginsäure, Paurin	Ninhydrin	+	+	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Serin	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++
Glycin	"	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++
Glutaminsäure	"	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Threonin	"	++	++	++	++	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+
Alanin	"	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Prolin	Isatin	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Tyrosin	Diazo-Reagens	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Tryptophan	Ehrlichs-R.	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Methionin	Ninhydrin	++	++	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Valin	"	++	++	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Phenylalanin	"	++	++	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Isoleucin	"	++	++	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Leucin	"	+++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+

I = Rohfleisch, Schw.; II = Fleisch 12 Std. in H<sub>2</sub>O;

III = Fleisch 12 Std. in 10 % NaCl; IV = Fleisch 12 Std. in 10 % Nitritpökelsalz;

V = Fleisch 12 Std. in 10 % Nitritpökelsalz + 1,5 % Dextrose

die Histidinpeptide verschwanden. Im allgemeinen fanden wir keine Verstärkung einzelner Aminosäuren, so daß in den alkoholischen Extrakten bis auf die Peptide des Histidins (Carnosin, Anserin) im wesentlichen nur freie Aminosäuren erfaßt wurden.

Die Hydrolysate der Rückstände der Alkoholextraktion (Tabelle 3,c), also die alkoholunlöslichen Proteine, zeigten untereinander keine Unterschiede. Der Vergleich mit den alkohollöslichen Aminosäuren ergab jedoch folgendes Bild:

In den hydrolysierten Fleischrückständen waren Lysin, Arginin, Glycin, Glutaminsäure und Alanin am stärksten vertreten, dann folgten Threonin und Leucin; Cystin, Methionin, Valin, Phenylalanin, Isoleucin, Serin und Tyrosin wurden in geringerer Konzentration als die vorigen gefunden, aber deutlich stärker als in den alkoholischen Extrakten. Asparaginsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Histidinpeptide waren in keinem der Rückstände feststellbar, freies Histidin nur in geringer Menge.

In qualitativer Hinsicht unterschieden sich die alkoholischen Fleischextrakte von den extrahierten Fleischrückständen hauptsächlich durch die Anwesenheit großer Mengen von Histidinpeptiden, die in den Rückständen ganz fehlten. Da auch freies Histidin nur in geringer Menge in den Rückständen gefunden wurde, wird geschlossen, daß Histidin zum größten Teil als Dipeptid nicht-proteingebunden vorliegt, und zwar ohne Rücksicht, ob es sich um frisches oder verschieden behandeltes Fleisch handelt.

Die von GINGER und Mitarb.<sup>8)</sup> an Rindfleisch gemachten Beobachtungen über die Bindung und Verteilung des Histidins sind hiernach ebenfalls für Schweinemuskel gültig.

Mit alkalischer Pikratlösung wurde die Anwesenheit Jaffé-positiver Substanzen (Kreatin und Kreatinin) nach MAW<sup>12)</sup> in den alkoholischen Extrakten, nicht aber in den hydrolysierten Rückständen festgestellt.

Durch chromatographische Untersuchung der Lösungen, in denen das Fleisch eingelegt war (Tabelle 3,a), wurde die Anwesenheit freier Aminosäuren auch in diesen nachgewiesen, und zwar in der Verteilung, wie sie die alkoholischen Extrakte der Fleischproben (Tabelle 3,b) zeigten.

Der Versuch brachte folgende Ergebnisse:

Durch das Einlegen von Schweinefleisch in dest. Wasser und in Kochsalzlösungen mit verschiedenen Zusätzen trat keine Änderung in der Zusammensetzung des "Pools" der freien Aminosäuren, verglichen mit rohem, abgehängtem Schweinefleisch, auf. In quantitativer Hinsicht konnten zwischen den einzelnen Proben ebenfalls keine Unterschiede festgestellt werden. Auch die hydrolysierten Rückstände der alkoholischen Extrakte wiesen untereinander weder qualitative noch quantitative Unterschiede auf. Der papierchromatographischen Untersuchung der Lösungen zufolge wurden, eigentlich gegen die Erwartung, keine Unterschiede zwischen den mit dest. Wasser und den mit verschiedenen Laken extrahierten Aminosäuren gefunden.

Hinsichtlich der einzelnen identifizierten Verbindungen zeigte sich, daß Histidin in der Hauptsache als Peptid (Carnosin, Anserin), freies Histidin jedoch nur in geringer Menge (kaum nachweisbar) in den alkoholischen Extrakten des Fleisches vorhanden war. Auch in den Hydrolysaten der Rückstände wurde nur wenig Histidin gefunden.

Die Jaffé-positiven Verbindungen Kreatin und Kreatinin finden sich ebenfalls in der Hauptsache in den alkoholischen Extrakten, nicht aber in den hydrolysierten Rückständen der Extraktion.

In Laken, einschließlich dest. Wasser, wurden sowohl Histidinpeptide als auch Jaffé-positive Verbindungen kräftig nachgewiesen. Asparaginsäure + Taurin wurde in diesem Versuch in den alkoholischen Extrakten in größerer Menge gefunden, etwas weniger in den Laken und dest. Wasser, nicht aber in den Rückständen der alkoholischen Extraktion. Lysin wurde nur in Spuren unter den alkoholextrahierbaren Aminosäuren des Fleisches (Tabelle 3, b) gefunden, dagegen in den hydrolysierten Rückständen der Extraktion (Tabelle 3, c) in größeren Mengen.

Nach DVORAK<sup>6)</sup> liegen über die Verteilung der Asparaginsäure bei verschiedenen Tieren unterschiedliche Befunde vor. In der Regel wird hiernach in nicht gereiftem Gewebe nur wenig Asparaginsäure gefunden. Untersuchungen, die von Dvorak vorgenommen wurden, zeigten, daß das Freiwerden der Asparaginsäure bei Rindfleisch ein Zeichen fortgeschrittener Autolyse ist<sup>6)</sup>. Entsprechende Untersuchungen über die Reifung von Schweinefleisch sind bisher nicht bekannt geworden. Wie aus Tabelle 3 zu erkennen ist, wurde in unseren Versuchen, für die abgehängtes Schweinefleisch verwendet wurde, Asparaginsäure in verhältnismäßig großen Mengen nachgewiesen.

C. Verhalten der freien Aminosäuren bei der Herstellung von Dosenschinken.

Zur Untersuchung der freien Aminosäuren in den verschiedenen Abschnitten der Herstellung von Dosenschinken vom Rohfleisch bis zum Fertigprodukt wurden von einem 5 Tage abgehängten, 8 kg schweren Schinken folgende Proben für die chemisch-analytische und papierchromatographische Untersuchung gewählt:

1) Rohes Fleisch, 2) der adergespritzte, 3 Tage in der Lake gelegene Schinken vor dem Durchbrennen, 3) Schinken nach dem Durchbrennen (11 Tage nach dem Spritzen), 4) der 1 Stunde bei ca. 20° geräucherte Schinken, 5) der 4 Stunden in der Form gekochte Schinken. Für die Proben wurde jeweils von der Oberschale weiterschneidend eine 1 cm dicke Schicht abgeschnitten und verworfen und die darunterliegende Schicht (ungefähr 200 g) für die Analyse verwendet.

Die Werte für Gesamtstickstoff, alkohollöslichen N und Amino-N in den alkoholischen Extrakten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Verteilung des Stickstoffs und Kochsalzes bei der Herstellung von Dosenschinken

Nr.	pH	% Gesamt-N	alkohol-lösl. N in % Gesamt-N	NH <sub>2</sub> -N in % Gesamt-N	% NaCl im Fleisch
1	5,57	3,48	9,23	2,07	-
2	5,69	3,25	9,11	2,06	8,37
3	5,65	3,02	10,86	2,32	3,58
4	5,56	2,97	10,91	2,56	2,90
5	6,09	3,38	10,73	2,54	3,83

In den Proben 3 - 5 ist der alkohollösliche N und der Amino-N, ausgedrückt in % des Gesamt-N, erhöht gegenüber den Werten für Frischfleisch und Fleisch nach der Spritzung und Pökellung (vor dem Durchbrennen). Bei der Besprechung der Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung wird näher darauf eingegangen.

Die Probe 2 zeigte den höchsten Salzgehalt; dies ist ein Hinweis auf die Bedeutung des Durchbrennens für die gleichmäßige Verteilung des Salzes.

Bei der nach der beschriebenen Methodik durchgeführten papierchromatographischen Untersuchung der alkoholischen Extrakte der Fleisch-

proben, die nach ihrer Gewinnung eingefroren und schließlich gemeinsam analysiert wurden, konnten qualitativ und halbquantitativ gewisse Unterschiede hinsichtlich der freien Aminosäuren in den Fleischproben der 5 verschiedenen Herstellungschargen festgestellt werden. Der Fertigungsprozeß hatte 12 Tage gedauert.

Die Verteilung der freien Aminosäuren ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Verteilung der freien Aminosäuren bei der Herstellung von Dosenschinken

Aminosäure	roh 1	gespritzt u. gepökelt 2	nach 11 Tg. Durchbrennen 3	n. 1 Std. Kaltrauch 4	n. 4 Std. Kochen 5
Cystin	+	(-)	+	+	-
Histidinpeptide	++++	++++	++++	++++	++++
Lysin	+	+	++	++	++
Histidin	(+)	(+)	+	+	(+)
Arginin	+	+	++	++	++
Asparaginsäure + Taurin	++	+	+++	+++	(+)
Serin	++	+	+++	+++	++
Glycin	+	+	++	++	++
nicht id.	-	-	++	++	+
Glutaminsäure	++	+	+++	+++	++
Threonin	(+)	(+)	+	+	+
Alanin	+++	+++	++++	++++	+++
Prolin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Tyrosin	(+)	(+)	+	+	+
Tryptophan	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Methionin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Valin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Phenylalanin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Isoleucin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Leucin	+	+	++	+	+

Allgemein kann gesagt werden, daß die geringste Konzentration an freien Aminosäuren nach dem Spritzen und Pökeln vor dem Durchbrennen (Probe 2) gefunden wurde; dies stimmt mit den in Tabelle 4 gezeigten Werten für den alkohollöslichen Stickstoff und den Amino-Stickstoff überein. Mit etwas größeren Mengen freier Aminosäuren folgten das

rohe Fleisch und die fertige gekochte Ware; die stärksten Aminosäurekonzentrationen traten nach dem Durchbrennen und nach dem Räuchern auf (Tabelle 5. Probe 3 und 4): Im einzelnen ließen sich folgende Unterschiede feststellen:

In allen 5 Fleischproben wurden Histidinpeptide in hoher Konzentration (intensive Reaktion mit dem Diazoreagens) festgestellt, dann folgte Alanin, in Probe 3 und 4 sehr stark, in 1, 2 und 5 etwas schwächer. Asparaginsäure + Taurin, Serin und Glutaminsäure waren in Probe 3 und 4 stark, in 1 und 5 etwas schwächer und in Probe 2 am schwächsten vorhanden. Lysin, Arginin und Glycin waren in 3, 4 und 5 gut nachweisbar (etwas schwächer als die vorigen), in 1 und 2 aber nur in geringer Menge; Threonin wurde in 3, 4 und 5 in geringer Menge, in 1 und 2 in Spuren nachgewiesen; freies Histidin war in 3 und 4 in geringer Menge, in 1, 2 und 5 in Spuren nachweisbar; Cystin war in 1, 3 und 4 in geringer Menge vorhanden, in 2 und 5 konnte es nicht nachgewiesen werden. Prolin, Tryptophan, Valin, Methionin, Phenylalanin und Isoleucin wurden in allen untersuchten Fleischproben nur in Spuren gefunden, diese Aminosäuren liegen jedoch an und für sich in geringer Konzentration im Muskel vor. Tyrosin wurde in 1 und 2 in Spuren, in 3, 4 und 5 in geringer Menge gefunden. Leucin war in 1, 2, 4 und 5 in geringer Menge, in 3 etwas stärker vorhanden. Kreatin und Kreatinin waren in allen Proben kräftig nachweisbar, wobei der Kreatiningehalt, bedingt durch die angewandte Extraktionsmethode, höher lag als der durch Untersuchung eines wäßrigen Extrakts von frischem Muskelgewebe ermittelte. Die Tatsache der Teilumwandlung von Kreatin in Kreatinin durch die Extraktionsbedingungen haben auch TALLAN, MOORE und STEIN<sup>21)</sup> mitgeteilt.

Durch die Hydrolyse der Extrakte wurden die Histidinpeptide analog der vorigen Versuchsreihe abgebaut.

Zur Feststellung etwaiger Veränderungen des nicht mit Alkohol extrahierbaren Anteils des Fleisches wurden die Rückstände der Extraktion hydrolysiert und ihre Aminosäurezusammensetzung papierchromatographisch untersucht. Die Hydrolysate der Rückstände der 5 Fleischproben wiesen untereinander weder qualitative noch quantitative Unterschiede auf. Wenn in gewissen Abschnitten der Pökelfleischerzeugung die Menge freier Aminosäuren durch proteolytische Prozesse zunimmt, dann wird sich das nicht in einer Verringerung der Inten-

sität der Farbflecken der durch Hydrolyse der Rückstände gelieferten Aminosäuren äußern können, da die Konzentration der proteingebundenen Aminosäuren im Verhältnis zu den freien sehr groß ist.

Ohne Rücksicht auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Fleischproben kann gesagt werden, daß auch in Schweinefleisch Histidin in seiner Hauptmenge als Peptid (Carnosin, Anserin) extrahierbar ist, und daß Asparaginsäure und Lysin in der Hauptsache gebunden vorliegen und nur zu einem geringen Teil als freie Aminosäuren extrahierbar sind; das gleiche gilt für Valin, Methionin, Phenylalanin, die Leucine und Threonin.

In den hydrolysierten Rückständen konnten Jaffé-positive Substanzen nicht nachgewiesen werden; das Kreatin bzw. Kreatinin des Schweinefleisches und der während der Pökellung entnommenen Proben war also vollständig mit 75%igem Alkohol extrahierbar.

#### D. Freie Aminosäuren in Pökelfleischproben des Handels.

Bei der Untersuchung der freien Aminosäuren eines Schinkens während der Pökellung wurde ein Anstieg der Konzentration der Nicht-Protein-Aminosäuren beim Durchbrennen und Räuchern festgestellt, der in dem gekochten Schinken etwas zurückging. Es sollte nun untersucht werden, ob diese Unterschiede auch bei beliebigen Fleischproben des Handels festgestellt werden konnten.

Es wurden Proben von rohem Schweinefleisch (Schinken) (Probe 1, 2), ferner von fertig gepökelt (Probe 3, 4), geräuchertem und gekochtem Schinken (Probe 7, 8), die von verschiedenen Tieren stammten und deren einzelne Herstellungsphasen nicht miteinander in Verbindung standen, auf freie, mit Alkohol extrahierbare, Aminosäuren untersucht. Bei Probe 3 handelt es sich um einen Schinken, der 5 Tage bei 37°C bebrütet worden war. Der Zeitpunkt der Fertigstellung der Proben 7 und 8 war unbekannt.

Die Bestimmung der Stickstoffgehalte der Fleischproben und der alkoholischen Extrakte, in denen außerdem der Amino-N-Gehalt ermittelt wurde (s. Tabelle 6) lassen erkennen, daß die Werte größenordnungsmäßig den in Tabelle 4 angegebenen gleich sind. In der gepökelt und nach dem Durchbrennen geräucherten Probe (5) wurde der höchste

Amino-N-Gehalt gefunden.

Tabelle 6

Verteilung des Stickstoffs in Pökelfleischproben des Handels

Bezeichnung	% Gesamt-N	alkohol- lösl. N in % Gesamt-N	NH <sub>2</sub> -N in % Gesamt-N
1	3,22	13,63	2,24
2	3,56	11,80	-
3	3,04	12,80	1,84
4	2,87	8,47	-
5	3,16	13,18	2,63
6	3,06	7,42	-
7	3,28	7,89	1,07
8	3,83	6,24	-

Die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Verteilung der Aminosäuren in Pökelfleischproben des Handels

Aminosäure	1	2	3	4	5	6	7	8
Cystin	+	(-)	+	++	++	+	(+)	+
Histidinpeptide	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Lysin	+	(+)	+	+	++	+	++	++
Histidin	+	(-)	+	(-)	+	(+)	(+)	(+)
Arginin	+	++	+	++	++	++	+	+++
Asparaginsäure + Taurin	++	+++	++	+	++	+	+	++
Serin	++	++	++	++	+++	++	++	++
Glycin	++	++	+++	++	++++	++	+++	+++
Glutaminsäure	+++	++	+++	+++	++++	+++	++	++++
Threonin	++	+	+	++	++	++	+	+++
Alanin	+++	++++	+++	++++	+++	+++	+++	++++
Prolin	(+)	(+)	(+)	+	(+)	+	(+)	+
Tyrosin	(+)	(+)	(+)	+	+	+	(+)	++
Tryptophan	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	+
Valin	(+)	(+)	(+)	+	(+)	++	(+)	++
Methionin	(+)	(+)	(+)	++	(+)	++	(+)	+++
Phenylalanin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	(+)	++
Isoleucin	(+)	(+)	(+)	++	(+)	+	(+)	++
Leucin	+	+	+	++	++	++	+	+++

Zeichenerklärung: siehe Tabelle 1:

1, 2 Schinken, roh; 3, 4 Schinken, gepökelt; 5, 6 Schinken, gepökelt und geräuchert; 7 Schinken des Handels, geräuchert und gekocht; 8 Handelsschinken, bebrütet (37°, 5 Tage).

Auch in diesen willkürlich gezogenen Proben des Handels zeigte der gepökelte und geräucherte Schinken (Nr. 5, 6, Tab. 7) die größten Mengen freier Aminosäuren. Nach der Tabelle 7 nimmt die Konzentration freier Aminosäuren vom rohem Fleisch bis zum geräucherten Produkt stetig zu und fällt für den gekochten Schinken (Nr. 7) wieder ab. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den nach der Kupferkomplex-Methode bestimmten Werten für den Aminostickstoff, wobei berücksichtigt werden muß, daß nach dieser Methode Leucin, Methionin, Phenylalanin und Tryptophan nur teilweise erfaßt werden, Cystin gar nicht.

Die Feststellung über die Änderung der Menge der freien Aminosäuren während der Herstellung von Dosenschinken steht in guter Übereinstimmung mit unseren an einem Schinken während der Pökellung gemachten Befunden. Nach Tabelle 6 zeigt das Fertigprodukt (Nr.7) einen geringeren Anteil an Aminostickstoff als die Zwischenprodukte. Für die Erhöhung der Konzentration der Nichtprotein-Aminosäuren in Probe 8 gegenüber 7 und den übrigen Proben war offenbar die Debrütung bei 37° verantwortlich; daß hier tieferegehende proteolytische Vorgänge stattgefunden haben als bei der üblichen Aufbewahrung, zeigt die auffallende Zunahme von Tyrosin, Valin, Methionin, Phenylalanin, Isoleucin und Leucin an; diese Aminosäuren treten in der Regel nur in geringer Menge bzw. in Spuren frei auf. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß diese Beobachtung von physiologischem Interesse sein kann.

In allen Proben traten Histidinpeptide in sehr starker Konzentration auf; auch Alanin wurde in 2, 4 und 8 sehr stark nachgewiesen, bei den übrigen stark. Glycin wurde sehr stark in 5, stark in 3, 7 und 8, bei den übrigen Proben etwas schwächer nachgewiesen.

Glutaminsäure trat sehr stark in 5 und 8, stark in 1, 3, 4 und 6 und etwas schwächer in 2 und 7 auf. Serin war stark in 5, etwas schwächer in den übrigen Proben feststellbar. Asparaginsäure + Taurin (eine scharfe Trennung war hier nicht gegeben) wurde stark in 2, etwas schwächer in 1, 3, 5 und 8, und in geringer Menge in 4, 6 und 7 nachgewiesen. Arginin wurde stark in 8, etwas schwächer in 2, 4, 5, 6 und in geringer Menge in 1, 3 und 7 gefunden. Threonin war stark in 8, etwas schwächer in 1, 4, 5, 6 und in geringer Menge in 2, 3 und 7. In Probe 8 wurden Methionin und Leucin stark nachgewiesen; diese Aminosäuren traten in den anderen Proben etwas schwächer bis nur in geringer Menge auf. Die übrigen Aminosäuren wurden nur in geringerer Konzentration nachgewiesen bzw. waren nicht nachweisbar.

Ebenso wie in der Versuchsreihe C konnten zwischen den Hydrolysaten der Fleischrückstände keine Unterschiede festgestellt werden.

Besprechung der Ergebnisse und Zusammenfassung.

Im Rahmen von Arbeiten über die Chemie des Pökelvorganges wurde die Verteilung des Stickstoffs und der mit 75%igem Alkohol extrahierbaren Nicht-Proteinaminosäuren in rohem und in Pökelfleisch untersucht.

Die Analyse der Aminosäuren wurde mit Hilfe der eindimensionalen Papierchromatographie durchgeführt, wobei dem Lösungsmittel Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) mit Vorteil 0,6% einer Mischung von Butanol-Ameisensäure-Wasser (1 Std. am Rückfluß gekocht) zugesetzt worden war.

Untersucht wurde der Einfluß der Lakepökellung bei kleinen Stücken (Versuch B). Die freien Aminosäuren des verschieden gepökelteten Fleisches wurden mit denen des rohen und des in dest. Wasser gelegenen Fleisches verglichen. Hinsichtlich des "Pools" der freien Aminosäuren wurden keine Unterschiede zwischen Rohfleisch und den verschieden behandelten Fleischproben festgestellt. Es wird dies so gedeutet, daß die durch die Laken herausgelösten Aminosäuren laufend aus dem Fleisch durch kontinuierlich vor sich gehende Abbauprozesse ergänzt werden. Die Untersuchung der Laken hatte gezeigt, daß freie Aminosäuren tatsächlich herausgelöst worden waren.

Zur Untersuchung der freien Aminosäuren in verschiedenen Abschnitten der Pökellung (Versuch C) wurden von einem Stück das rohe Fleisch, das adergespritzte und 3 Tage in Lake gelegene Fleisch, ferner das Fleisch nach dem sog. Durchbrennen (11 Tage nach dem Spritzen) und schließlich das bei 20°C geräucherte und das 4 Stunden in der Form gekochte Fleisch (Schinken, m. semimembranosus) herangezogen. Die geringste Konzentration an freien Aminosäuren wurde in der vor dem Durchbrennen, also vor der Verteilung des Salzes gezogenen Probe gefunden. Dann folgten mit etwas größeren Mengen freier Aminosäuren das rohe Fleisch und die fertige, gekochte Ware; die stärksten Aminosäurekonzentrationen zeigten die nach dem Durchbrennen und die nach dem Räuchern untersuchten Proben. Die Werte für den Amino-Stickstoff, ermittelt durch Bestimmung der löslichen Kupferkomplexe der Aminosäuren stimmen mit den Befunden der chromatographischen Analyse qualitativ überein.

Im Versuch D wurden Fleischproben des Handels, die von verschiedenen Schinken in verschiedenen Abschnitten der Pökellung entnommen wurden, papierchromatographisch auf freie Aminosäuren untersucht. Trotz der

Verschiedenheit der Herkunft der Proben konnten die in Versuch C an einem Stück festgestellten Unterschiede in der Menge der Nichtprotein-Aminosäuren bestätigt werden. Die durchgepökelten und die gepökelten und geräucherten Proben zeigten gegenüber Frischfleisch eine deutlich erhöhte Aminosäurekonzentration; die Aminosäurekonzentration der Kochschinkenprobe war etwas stärker als bei Rohfleisch, aber etwas geringer als bei den anderen Fleischproben. Die Werte für den Aminostickstoff waren in Übereinstimmung mit den chromatographischen Untersuchungen. Bebrütung des Fertigproduktes bei 37° für die Dauer von 5 Tagen ergab eine deutliche Erhöhung der Konzentration der freien Aminosäuren, insbesondere der essentiellen Aminosäuren.

Tabelle 8 stellt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchungen über die Verteilung der freien Aminosäuren des rohen und gepökelten Schweinefleisches während des Herstellungsprozesses dar (Durchschnittsangaben aus den Versuchen A-D).

Hieraus wird ersichtlich, daß die oben besprochene Erhöhung der Konzentration freier Aminosäuren bei den nach dem Durchbrennen und nach dem Räuchern untersuchten Proben im besonderen auf einer Erhöhung der extrahierten Mengen von Glutaminsäure, Serin, Asparaginsäure, Arginin, Leucin, Histidin, Methionin und Tyrosin zurückzuführen war, während hinsichtlich der extrahierten Mengen von Threonin, Valin, Prolin, Isoleucin, Phenylalanin, Cystin und Tryptophan keine größeren Unterschiede zu den übrigen Proben festgestellt werden konnte. Von diesem Vergleich ist der bei 37°C bebrütete Schinken ausgenommen.

Tabelle 8

Verteilung freier Aminosäuren in rohem und gepökeltm Schweinefleisch (Durchschnittsangaben aus Versuchen A - D).

Aminosäure	Schweinefleisch roh	Schinken, gepökelt, vor d. Durchbrennen	Schinken, gepökelt, nach d. Durchbr.	Schinken, gepökelt u. geräuchert	Schinken, gekocht	Schinken gekocht 15 Tage bei 37° bebrütet
Histidinpeptide	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Alanin	++++	+++(+)	++++	+++	+++	++++
Glutaminsäure	++(+)	++(+)	+++	+++	++	++++
Serin	++	+(+)	+++	+++	++	++
Glycin	++	++	++	++(+)	++(+)	+++
Asparaginsäure	++	++	+++	++	+	++
Arginin	+(+)	+(+)	++	++	+(+)	+++
Leucin	+	+	++	+(+)	+	+++
Lysin	+	+	++	+(+)	++	++
Threonin	+(+)	+	+	+(+)	+	+++
Valin	(+)	+	+	+(+)	(+)	++
Histidin	+ bis(-)	+ bis(-)	+	+	(+)	(+)
Methionin	(+)	(+)	+	+	(+)	++
Tyrosin	(+)	(+)	+	+	(+)	++
Prolin	(+)	(+)	(+)	+ bis(+)	(+)	+
Isoleucin	(+)	+ bis(+)	(+)	+ bis(+)	(+)	++
Phenylalanin	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	++
Cystin	+ bis(-)	+ bis(-)	+(+)	+	(+)bis(-)	+
Tryptophan	(+)bis(-)	(+)	(+)	(+)	(+)bis(-)	+

Zeichenerklärung: siehe Tabelle 1; +(+) in geringer Menge bis mittel; ++(+), mittel bis stark; +++(+), stark bis sehr stark.

Die papierchromatographische Untersuchung der hydrolysierten und unhydrolysierten Nicht-Proteinfraktion des Schweinefleisches und der Hydrolysate der Fleischrückstände ergab ferner, daß Histidin in seiner Hauptmenge als Peptid (Carnosin, Anserin) extrahiert wird; ähnlich verhält es sich bei Kreatin und Kreatinin, wobei durch die verwendete Extraktionsmethode weitgehende Umwandlung von Kreatin zu Kreatinin stattfand.

Entgegengesetzt lagen die Verhältnisse bei Lysin, Asparaginsäure, Valin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Leucin und Isoleucin. Die Hauptmenge dieser Aminosäuren fand sich in den Rückständen der Ex-

traktion, als freie Aminosäuren wurden sie nur in geringen Mengen in den Extrakten des Fleisches gefunden.

Bei der Auswertung der Chromatogramme zeigte sich, daß sich abgesehen von den an den Fleischstücken der verschiedenen Herstellungsphasen beobachteten Unterschieden der Zusammensetzung des Depots freier Aminosäuren (s. Tabelle 8), auch allgemeine Aussagen über die Extrahierbarkeit der Aminosäuren aus Schweinefleisch machen lassen.

Folgende Aminosäuren wurden von uns als nicht proteingebunden in rohem und gepökeltem Schweinefleisch festgestellt und in der Reihenfolge ihrer durchschnittlich beobachteten Menge mit ihren in Schweinefleisch ermittelten Konzentrationen<sup>17)</sup> verglichen (Tabelle 9).

Tabelle 9

## Freie und gebundene Aminosäuren in Schweinefleisch

Intensität der chromatographisch sichtbar gemachten Aminosäureflecken	Freie Aminosäuren	% Aminosäure im Protein des Schweinefleisches
sehr stark ++++	Histidinpeptide	*)
	Alanin	6,30
stark +++	Glutaminsäure	14,51
	Serin	3,97
	Glycin	6,10
mittel ++	Asparaginsäure	8,92
	Arginin	6,35
	Leucin	7,53
	Lysin	7,77
in geringer Menge + bis (+)	Valin	4,97
	Methionin	2,50
	Tyrosin	3,02
	Isoleucin	4,89
	Prolin	4,60
	Phenylalanin	4,14
An der Grenze der Nachweisbarkeit (+) bis (—)	Histidin	3,23
	Tryptophan	1,35
	Cystin	1,31
*) keine Angaben		

Wie Tabelle 9 zeigt, steht die Extrahierbarkeit der Aminosäuren keineswegs in direkter Beziehung zu ihrer im Muskel vorhandenen Konzentration. Alanin, die am stärksten extrahierte Aminosäure, liegt im Muskel hinsichtlich ihrer Konzentration an sechster Stelle, während Glutaminsäure, die im Protein des Schweinefleisches am stärksten vertreten ist, stets in geringerer Konzentration als Alanin frei vorgefunden wurde. Auch Lysin, Leucin und Arginin sind im Protein in größerer Konzentration vorhanden als Alanin, werden aber als freie Aminosäuren nur in mittlerer Konzentration gefunden. Serin, das in verhältnismäßig geringer Menge im Schweinefleischprotein vorkommt, wurde frei in starker Konzentration gefunden. Bei den übrigen Aminosäuren, besonders bei Cystin und Tryptophan entspricht die im Protein vorkommende Konzentration den in freier Form gefundenen geringen Mengen dieser Aminosäuren. Tryptophan, Cystin und Tyrosin zeigen auch nur eine geringe Löslichkeit (1,136, 0,49 und 0,35 g/100 g Wasser, 25° 5'). Bei den übrigen frei auftretenden Aminosäuren bietet die Löslichkeit keinen Anhaltspunkt für die gefundenen Mengen.

Die chromatographisch festgestellten Unterschiede der Konzentration der einzelnen Aminosäuren werden deshalb als Hinweis für die mehr oder weniger leichte Abspaltbarkeit der Aminosäuren aus dem Protein angesehen.

Literatur

- 1) Benk, J.F., F.W. Chormock, E.E. Rice: J.biol.Chemistry 175/1, 291 (1948)
- 2) Bianchi, E.: Ateneo Parmense 26, 146 (1955); C 1957, 768
- 3) Bickel, J.: Biochem. Z. 190, 188 (1927)
- 4) Bickel, J.: Biochem. Z. 199, 434 (1928)
- 5) Dunn, M.S., L.B. Rockland: Adv.Protein chem. III, 357 (1947)
- 6) Dvorak, Z.: Ceskosl. Biologie 5, 236 (1956)
- 7) Farren Mc., E.F.: Anal. Chem. 23, 168 (1951)
- 8) Ginger, I.D., J.D. Wachter, D.M. Doty, B.S. Schweigert et al.: Food Res. 19, 410 (1954)
- 9) Gramer, F.: Papierchromatographie, 2.Aufl. Verl.Chemie 1953
- 10) Grshiwo, W. u. N. Schornikowa: Fleisch-Ind. UdSSR 24, 59-61 (1953); C 1956, 13572
- 11) Jipp, M. u. F. Menne: Biochem. Z. 320, 316 (1950)

- 12) Maw, G.A.: Nature S. 261 (1947)
- 13) Pfennig, N.: Arch. Mikrobiol. 24, 8 (1956)
- 14) Röttger, R.: Nahrungsmittelchemie, Leipzig 1926
- 15) Schiller, K.: Suppen, Soßen, Würzen, Stuttgart 1950
- 16) Schroeder, W.A., L.M. Kay u. R.S. Mills: Anal.Chemie 22, 760 (1950)
- 17) Schweigert, B.S. u. B.J. Payne: Bull. Nr. 30 (1956), American Meat  
Institute Foundation
- 18) Schweigert, B.S., B.A. Bennet, B.H. McBride, B.T. Guthneck: J. Amer.  
Dietet Assoc. 28, 23-26 (1952)
- 19) Schweigert, B.S. et al.: Arch. Biochem. 6, 177 (1945)
- 20) Schwerdtfeger, E.: Naturwiss. 41, 18 (1945)
- 21) Tallan, H.H., St. Moore u. W.H. Stein: J. Biol. Chem. 211, 927 (1954)
- 22) Turba, F.: Chromatographische Methoden in der Proteinchemie,  
Berlin 1954
- 23) Wiggins, L.F.: Nature 170, 279 (1952)