

Physiologische Untersuchungen über die Ernährung von *Penicillium glaucum* durch Fette

Von WILLI KÜSSNER, Königsberg (Pr.)

Mit 10 Figuren

Vor kurzer Zeit sind im Königsberger Botanischen Institut von H. ZIEGENSPECK und E. MATTHES (Mez, Archiv XV, 1926 und XVIII, 1927) Untersuchungen über die Umwandlung des Öles im keimenden Sonnenblumensamen gemacht worden.

Diese Arbeit hat mir Anregung gegeben, in ähnlicher Weise die Umwandlung von Fetten bei ihrem Abbau durch Schimmelpilze zu untersuchen.

Geschichtliches

Die Literatur weist trotz der großen Bedeutung des Öl-Zuckerproblems für die Physiologie eigentlich wenige Arbeiten darüber auf. Der größere Teil derselben ist an ölhaltigen, keimenden Samen gemacht worden. Diese Arbeiten haben nicht ein so unmittelbares Interesse für meine Untersuchungen, daß ihre Behandlung an dieser Stelle notwendig erscheint. Ich möchte nur erwähnen, daß sich eine eingehende Besprechung derselben in der Arbeit von E. MATTHES, „Physiologische Untersuchungen über Umwandlungen des Öles im keimenden Sonnenblumensamen“ (Mez, Archiv XVIII, 1927), findet.

Der andere der beiden Wege, die bisher beschritten worden sind, um den Übergang von Fetten in Zucker zu studieren, ist die Untersuchung von Fetten bei ihrem Abbau durch Mikroorganismen.

Eine der ältesten, hierfür in Betracht kommenden Abhandlungen ist die von R. H. SCHMIDT, „Über Aufnahme und Verarbeitung von fetten Ölen durch Pflanzen“ aus dem Jahre 1891 (3). Darin wird sehr eingehend die wichtige Frage behandelt: Ist die Verarbeitung des Öles ein rein intrazellulärer Vorgang oder findet schon außerhalb der Zelle eine Wandlung desselben statt? Obgleich diese Frage nicht der eigentliche Gegenstand meiner Untersuchungen ist, so hat sie doch eine grundlegende Bedeutung für dieselbe und soll daher die entsprechende Beachtung finden.

Die erste Bedingung für die intrazelluläre Verarbeitung des Fettes wäre die Durchlässigkeit der Zellmembran dafür. SCHMIDT

hat die Durchlässigkeit von Pflanzenmembranen für fette Öle dadurch nachzuweisen versucht, daß er *trockene* Moosblättchen eine Zeitlang in Öl tauchte und diese dann mikroskopisch auf Öl untersuchte. Dabei stellte er durch Plasmolyse und Rückgang derselben die Lebendigkeit der Zellen fest und fand, daß abgestorbene Zellen reichlich Öl führten. „In den Zellen, deren Plasmakörper lebend war, ließ sich ebenfalls Öl nachweisen, obwohl die in ihnen enthaltene Menge nur sehr gering war, meist nur aus wenigen Tröpfchen bestand. Dieselben befanden sich kurze Zeit, nachdem die Moose aus dem Fett in Wasser gebracht worden, fast nur zwischen Plasmakörper und Zellwand, wie dies bei Anwendung von Plasmolyse konstatiert werden konnte.“ „Moose, welche nicht vorher getrocknet, sondern nur durch sanftes Pressen zwischen Fließpapier von anhängender Feuchtigkeit befreit worden waren, wurden zwar auch von Öl und Ölsäure benetzt, jedoch war nach zwei Stunden noch kein Eindringen in die Blattzellen bemerkbar.“ „Es gelang auch nicht eine Aufnahme von Fetten in die Wurzelhaare von *Trianea bogotensis* und *Chara spec.* oder in die Blätter von *Valisneria spiralis* zu erzielen.“

Weiter führte SCHMIDT in demselben Sinne eine Reihe von Versuchen aus, indem er Einschnitte in Pflanzenstengel machte und mit Ölsäure getränktes Fließpapier in den Schnitt einführte, um die Wanderung der Ölsäure mikroskopisch zu verfolgen. Es muß ihm dabei aber der Einwand gemacht werden, absterbende oder zum mindesten in ihrer Vitalität stark geschwächte Objekte angewandt zu haben. „Die empfehlenswertesten Versuchsobjekte bilden im Dunkeln erzogene Erbsenkeimlinge, besonders zu der Zeit, wenn die Reservestoffe des Samens verbraucht sind.“

SCHMIDT fand, daß Ölsäure und ölsäurehaltige Neutralfette flüssiger Konsistenz in den Interzellularen und den angeschnittenen Gefäßen weiter wanderten und auch in die umliegenden Zellen eindringen, am reichlichsten in die Epidermis- und in die Hypodermiszellen, am wenigsten in das Markgewebe. Dabei schädigte das Fett die Zellen in der Nähe des Schnittes durch Abschluß der Wasserleitung und damit durch Entziehung von Wasser und Luft, welche ja in gelöstem Zustande aufgenommen werden müssen. „Es trocknete dann nur die vom Fett stark durchtränkte kleinere Hälfte des Stengels an der Einführungsstelle ein, während der übrige Teil frisch blieb.“ Mandelöl, dem mit Alkohol die freie Säure entzogen worden war, drang ganz bedeutend langsamer oder überhaupt nicht sicher nachweisbar in die Zellen ein. Versuche mit einem Fett

fester Konsistenz, mit Cacaobutter, ergaben, daß dieses bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes nicht aufgenommen werden konnte. Auch war eine Aufnahme von Paraffinöl in die Zellen nicht zu erzielen.

Aus diesen Versuchsergebnissen zieht R. H. SCHMIDT die Folgerung: „Durch die Zellulosehäute lebender Parenchymzellen dringen Fette mit Leichtigkeit in die Zellen ein.“ Diese Folgerung scheint allerdings nur dann richtig zu sein, wenn man die Verhältnisse an den etiolierten, durch den Einschnitt stark geschädigten Erbsenkeimlingen ohne weiteres mit den normalen vergleichen kann.

Die Membranen etiolierter Keimlinge sollen aber nach den Arbeiten von PRIESTLEY nicht aus richtiger Zellulose, sondern aus einem weniger dichten Körper „pectinartiger Natur“ bestehen.

Ferner könnten sich bei diesen geschädigten Objekten beim Absterben des Protoplasten die Plasmodesmen zurückziehen und dadurch Poren in den Zellwandungen entstehen, die das Öl passieren lassen. In diesem Falle würde natürlich ein Zusatz der stark oberflächenaktiven Ölsäure die Benetzbarkeit erhöhen und damit den Eintritt des Öles begünstigen.

Doch soll hier keine Entscheidung über die von SCHMIDT aufgestellte Behauptung getroffen werden. Die ganze Behandlung dieses Teiles seiner Arbeit ist nur erfolgt, um die Annahme zu verhüten, daß die Aufnahme des Fettes in intakte Pilzzellen sich ebenso vollzieht wie in Plasmodesmen führende Gewebezellen.

SCHMIDT stellt auf Grund seiner Untersuchungen fest, daß die Verhältnisse hier ganz anders liegen.

Wie schon erwähnt, konnte er durch feuchte, intakte Zellmembranen eine Fettaufnahme überhaupt nicht erzielen. Ferner wurden feste Fette und Paraffinöl von Parenchymzellen nicht aufgenommen, während die wasserimbibierten, intakten Zellen von Schimmelpilzen diese Objekte ohne weiteres aufnehmen und verarbeiten. Er sagt daher: „Im Gegensatz dazu findet bei Pilzen eine sehr bedeutende Spaltung von Neutralfetten außerhalb der Pilzzelle statt. Ebenso vermögen letztere auch feste Fette als Nahrung in die Zellen aufzunehmen.“

Mit dieser Feststellung ist auch das unmittelbare Interesse der Lipoidtheorie, der Ultrafiltrations- und der Haftdrucktheorie für die Fettaufnahme durch Schimmelpilze sehr in Frage gestellt.

SCHMIDT erwähnt nun folgende beiden Möglichkeiten der Fettaufnahme der Pilzzelle. 1. Eine Spaltung der Fette in leichter aufnehmbare Verbindungen außerhalb der Zelle. 2. Die „Bildung

löslicher, seifenartiger Verbindungen mit oder ohne gleichzeitige Emulsionsbildung“.

Doch gelang es ihm nicht, für eine dieser Möglichkeiten Beweise zu erbringen, weder Spaltungsprodukte nachzuweisen, noch Pilzentwicklung auf verschiedenen Ölsäureseifen zu erzielen. „Somit war es nicht möglich, aus den Pilzkulturen sichere Anhaltspunkte über die Aufnahme der Fettsäuren durch die Pilzzelle zu gewinnen.“ SCHMIDT läßt also die Frage, ob der Abbau der Fettsäuren durch Pilze ein rein intrazellulärer Vorgang ist, offen.

Diese Frage ist — wie schon gesagt — für Untersuchungen über die Umwandlung des Fettes durch Schimmelpilze von grundlegender Bedeutung, denn bei einer rein intrazellulären Verarbeitung würden die Vorgänge des Abbaues analytisch sehr schwer zu erfassen sein (schon infolge der Verschleierung durch andere organische Zellinhaltsstoffe). Trotzdem ist die Stellungnahme der Autoren, die sich bisher mit derartigen Untersuchungen befaßt haben, zu dieser Frage unentschieden geblieben.

RUBNER (4) stellt in seiner Arbeit aus dem Jahre 1900 „Über Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden und Nährflüssigkeiten“ exakt fest, daß bei Neutralfetten außer der Spaltung in Glycerin und Fettsäure auch noch eine Verarbeitung letzterer stattfindet. „Die Fettspaltung ist ein Prozeß, der offenbar der Fettzehrung vorausgeht und von ihr unabhängig ist.“

SCHREIBER (5) bemerkt dazu in seiner Arbeit „Fettzersetzung durch Mikroorganismen“ vom Jahre 1902: „Von völlig neuen Gesichtspunkten ist RUBNER ausgegangen. Dadurch, daß RUBNER bei der Fettzersetzung nicht nur die Fettsäuren, sondern auch den unveränderten Rest von Neutralfetten feststellte, gelang es ihm, nachzuweisen, daß bei der Fettzersetzung im Boden neben der Fettspaltung auch eine Fettzehrung stattfindet.“ In seinen eigenen Untersuchungen hat SCHREIBER im wesentlichen nur bestätigt, daß „eine Reihe von Schimmelpilzen Fett zu spalten und zu zerstören vermag“.

Etwas weiter ist RAHN in seinen Arbeiten „Die Zersetzung der Fette“ (8) und „Ein Paraffin verzehrender Schimmelpilz“ (9) gegangen. Seine Feststellungen sind kurz folgende: „Der Fettzehrung geht wahrscheinlich stets eine enzymatische Spaltung voraus, da die Fette sonst wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nicht sehr intensiv angegriffen werden können. Von dem gespaltenen Fett wird das Glycerin zuerst aufgezehrt. Daher zeigen die zersetzten Fette eine höhere Säurezahl.“ „Die Schimmelpilze

zeigen eine Vorliebe für niedere Fettsäuren.“ „Die Jodzahl ist in fast allen Fällen höher als die des Kontrollfettes; es werden sich also bei der Fettzehrung irgendwelche jodbindende Substanzen, vielleicht ungesättigte Verbindungen aus dem Glycerin gebildet haben.“

Dazu sei gleich bemerkt, daß diese Erklärung der erhöhten Jodzahl nicht richtig sein kann. Denn bei den Versuchen von SPIECKERMANN und anderen hat es sich gezeigt, daß auch bei reinen Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure, also bei völliger Abwesenheit von Glycerin, beim Verschimmeln eine Erhöhung der Jodzahl auftritt.

Ogbleich RAHN diese Erhöhung der Jodzahl gefunden hat, sagt er: „Bei der Oxydation der Fettsäuren sind niemals Nebenprodukte beobachtet worden“ und „viele Schimmelpilze vermögen Fettsäuren als einzige Kohlenstoffquelle zu benutzen. Die hierbei stattfindende chemische Umsetzung ist eine vollständige Oxydation ohne isolierbare Zwischenprodukte. Nur SCHREIBER beobachtet eine Zerspaltung des Ölsäuremoleküls in Buttersäure, sonst ist meines Wissens nie ein ähnlicher Fall oder eine unvollständige Oxydation in der Literatur erwähnt“.

Auf denselben Standpunkt stellt sich auch SPIECKERMANN (12) in seiner umfassenden Arbeit „Die Zersetzung von Fetten durch Pilze“ aus dem Jahre 1914. Es heißt darin zum Schluß: „Faßt man alle diese Erscheinungen zusammen, so gewinnt man den Eindruck, daß die Fettsäuren von *Penicillium* im wesentlichen glatt zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Intermediäre Spaltprodukte erscheinen außerhalb der Zelle jedenfalls nicht.“

Man könnte aber in Anbetracht einer ganzen Reihe seiner Untersuchungen Zweifel an der Richtigkeit dieser Zusammenfassung hegen. SPIECKERMANN findet z. B.: „Die gesättigten Säuren zeigen häufig nach dem Verschimmeln ein geringes Jodadditionsvermögen, das um so größer wird, je weiter die Säuren zersetzt sind.“ „Die Jodzahl der Ölsäure zeigt stets eine mehr oder minder erhebliche Abnahme, die aber wieder meist geringer ist als die in den Kontrollen.“ „Die Neutralisationszahl zeigt ganz allgemein eine Abnahme um einige Einheiten, die um so größer ist, je weiter die Zersetzung vorgeschritten war. Niemals ist eine Zunahme der Neutralisationszahl beobachtet worden.“

Über diese Erscheinungen läßt sich SPIECKERMANN folgendermaßen aus: „Es fragt sich nun, worauf die Erniedrigung der Neutralisationszahl und die Jodbindung der verschimmelten Säuren zurückgeführt werden kann. Am nächsten liegt die Ver-

mutung, daß bei der Extraktion der Fettsäuren auch Inhaltsstoffe des Pilzmycels mitgelöst werden.“ Diese Vermutung scheint aber nicht richtig zu sein, denn die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen stimmen mit denen SPIECKERMANNs überein, obgleich die Fette dabei auf einem Wege zurückgewonnen sind, der die Lösung von Pilzinhaltsstoffen ausschließt.

Die jodbindenden Körper müssen demnach als außerhalb der Zellen auftretende Zwischenprodukte des Fettsäureabbaues angesehen werden.

Bezüglich der Neutralisationszahl sagt SPIECKERMANN: „Aus dem Verhalten der Neutralisationszahl und dem Schmelzpunkt (der Schmelzpunkt der verschimmelten Säuren ist meist etwas, aber nicht erheblich niedriger als der der Säuren aus den Kontrollkolben) geht hervor, daß beim Schimmeln nicht flüchtige Spaltungsprodukte, wenn überhaupt, nur in geringer Menge gebildet werden und daß sie keine höhere Neutralisationszahl als die unzeretzten Säuren besitzen können.“ Dabei bedenkt SPIECKERMANN nicht, daß die Erhöhung der Neutralisationszahl durch niedrige Säuren dadurch verschleiert werden kann, daß andere Prozesse sie überlagern, z. B. eine starke Hydroxylierung, Bildung von Laktonen oder Laktiden, Anhydridbildung oder, was am wahrscheinlichsten ist, eine Bildung von unverseifbaren Körpern. (Bei den hochmolekularen Fettsäuren bilden sich bekanntlich sehr leicht Anhydride.)

SPIECKERMANN sagt, daß „Spaltungsprodukte, wenn überhaupt, nur in geringer Menge gebildet werden“. Wenn er daraus den Schluß zieht, dieselben vernachlässigen zu können und im großen und ganzen zu sagen, daß „intermediäre Spaltungsprodukte außerhalb der Zelle nicht erscheinen“, so muß das als eine irrtümliche Betrachtungsweise aufgefaßt werden, zu der der Chemiker allerdings — wie man es auch bei anderen Autoren feststellen kann — leicht neigt.

Der Pilz kann keinen einheitlichen, stufenweisen Abbau seiner Nahrung nach chemischer Reaktionsweise vornehmen, denn er setzt sich aus einer sehr großen Vielzahl von Teilen zusammen, bei denen alle Stadien der Entwicklung und des Stoffwechsels nebeneinander herlaufen. Es ist zwar nicht anzunehmen, daß dabei die Phasen des Stoffwechsels und des Fettabbaus in absolutem Gleichmaß vor sich gehen, sondern daß eine von ihnen die überwiegende ist, aber eine große Anreicherung intermediärer Spaltprodukte wird aus diesen Gründen niemals stattfinden können. Ferner muß man be-

denken: Je schwerer zugänglich eine Fettahrung ist, desto größer wird der Nahrungsbedarf sein und desto begieriger und schneller wird das leichter aufnehmbare Spaltungsprodukt aufgenommen werden. Eine kontinuierliche, dem Pilzwachstum proportionale Anreicherung wird man also nur bei endgültigen Abbauprodukten zu erwarten haben.

Obgleich sich SPIECKERMANN, wie vorher erwähnt, gegen die Annahme eines extrazellulären Fettabbaus ausspricht, so taucht dieser Gedanke im Grunde genommen doch bei seinen Versuchen über die Assimilierbarkeit der verschiedenen Fettsäuren auf. Er stellt dabei (wie DE KRUYST) fest, daß die Assimilierbarkeit mit dem Steigen des Molekulargewichtes sinkt, und daß die ungesättigten Fettsäuren vor den gesättigten mit gleicher Kohlenstoffatomzahl bevorzugt werden. „Fragt man nach den Ursachen der verschiedenen Assimilierbarkeit der Fettsäuren, so liegt bei den Vertretern der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ am nächsten, an eine verschiedene Löslichkeit der fettsauren Salze und Fettsäuren in der Nährflüssigkeit und an schnellere Aufnahme der leichter löslichen zu denken“.

SPIECKERMANN untersuchte daraufhin die Löslichkeit der verschiedenen Seifen, konnte seine Resultate aber nicht völlig in Einklang mit der Annahme bringen, daß die Assimilierbarkeit direkt mit der Löslichkeit der fettsauren Salze im Zusammenhang stünde. „Allerdings läßt sich auf diesem Wege eine überall befriedigende Erklärung nicht geben“. „Es scheint daher, daß auch noch andere Faktoren bei der Assimilierbarkeit mitwirken. Vielleicht spielt die Größe des Moleküls und die damit zusammenhängende schwerere Einfügarkeit in den Stoffumsatz eine Rolle“.

Betrachtungen über die verschiedene Wasserlöslichkeit der Fettsäuren hat SPIECKERMANN nicht angestellt, obgleich sie doch die logische Weiterentwicklung seiner Andeutungen gewesen wären. Je niedriger die Fettsäuren sind, um so wasserlöslicher sind sie, um so leichter könnten sie von einer wasserimbibierten Membran aufgenommen werden und um so leichter würden sie sich in den Stoffumsatz einfügen. Wenn man eine extrazelluläre Spaltung der hohen Fettsäuren annimmt, so würden kleinere Moleküle auch kleinere Bruchstücke, die leichter aufnehmbar wären, geben; und damit stünde SPIECKERMANN'S Feststellung über die verschiedene Assimilierbarkeit der Fettsäuren im Einklang.

SCHENKER stellt 1921 in seiner Arbeit „Zur Kenntnis der Lipase von *Aspergillus niger*“ fest, daß sein Schimmelpilz besonders gut auf Triacetin gedieh, was nur für die eben erwähnte Annahme

sprechen könnte. Bezüglich seiner Lipaseforschung kommt SCHENKER zu dem Ergebnis: „Die Fettspaltung wird durch eine in die Nährlösung abgeschiedene, echte Lipase, somit durch ein Ektoenzym bewirkt“.

FLIEG faßt in seiner Abhandlung vom Jahre 1922 „Fette und Fettsäuren als Material für Bau und Betriebsstoffwechsel von *Aspergillus niger*“ den Stand der Dinge zusammen, indem er sagt: „Überhaupt ist uns die Art und Weise der Fettaufnahme in die Zelle noch unbekannt. Wir wissen nur, daß durch die von der Pilz-Hyphe ausgeschiedene Lipase das Fett außerhalb der Zelle in Glycerin und Fettsäure aufgespalten wird. Ob die Fettsäure in Form einer Seife eindringt, die extrazellulär gebildet und intrazellulär wieder in Fett umgesetzt wird, oder aber als freie Säure oder Fett in feinster Tröpfchenform, ist nach wie vor eine Streitfrage.“ „Welchen Umwandlungen das Fettsäuremolekül im weiteren Verlauf des Stoffwechsels unterliegt, wissen wir nicht, da Zwischenprodukte in nachweisbarer Menge nicht angehäuft werden“.

Ebenso heißt es in dem „Lehrbuch der Pflanzenphysiologie“ von BENECKE-JOST (18) vom Jahre 1924: „Wenig Bescheid wissen wir über einen Vorgang, der durch mikroskopische Studien außer allen Zweifel gestellt, aber chemisch noch unklar ist: die Tatsache, daß Fette in Zucker übergeführt werden“. Wenn es gelingen würde, extrazelluläre Zwischenprodukte des Fettabbaus zu erfassen, so würde man dadurch sowohl die Aufnahme der Fette in die Pilzzellen als auch den Chemismus des Abbaus aufklären können. Weil diese Zwischenprodukte aber nicht in „beträchtlichen“ Mengen vorhanden waren, hat man die Theorien der Aufnahme durch Seifen und Emulsionsbildung aufgestellt, obgleich doch die bisherigen Forschungsergebnisse eher dagegen als dafür sprechen.

Wie wollte man sich z. B. die Aufnahme des Paraffins durch Schimmelpilze anders vorstellen als auf dem Wege eines vorangehenden, extrazellulären Abbaus? Es ist gerade verwunderlich, daß ein chemisch so schwer angreifbarer Körper wie das Paraffin der Einwirkung der Schimmelpilze nicht standzuhalten vermag. RAHN berichtet von einer *Penicillium*-Art: „Die Zersetzung des Paraffins ist so stark, daß ein Irrtum ganz ausgeschlossen ist“.

Ähnlich TAUSSON (15) in seiner Arbeit „Zur Frage über die Assimilation des Paraffins durch Mikroorganismen“ (1925) „Der Schimmelpilz, eine dem *Aspergillus flavus* ähnliche Art, nutzt Paraffin als Kohlenstoffquelle gut aus, indem er 75% des ins

Kulturglas eingeführten Paraffins zersetzt“. Die äußere Veränderung des Paraffins durch das Pilzwachstum beschreibt er folgendermaßen: „Das Paraffin färbt sich gelb, wird morsch und benetzbar“. „Diese Veränderungen machen es wahrscheinlich, daß im Verlauf der Oxydierung des Paraffins eine Ansammlung von Zwischenprodukten stattfindet“. Seine Untersuchungen des veränderten Paraffins sind aber zu wenig exakt, um ein einigermaßen klares Bild zu bekommen. „Die Zwischenprodukte bilden wahrscheinlich eine mannigfaltige Mischung verschiedener Ester (oder vielmehr Ester und höherer Alkohole)“.

Eigene Untersuchungen

Ich hatte es mir nun zur Aufgabe gemacht, an verschimmelten Fetten zu untersuchen, ob man nicht mit einem enger gespannten analytischen Netz extrazelluläre Abbauprodukte erfassen und daraus Rückschlüsse auf die Aufnahme des Fettes in die Pilzzellen und auf die Art seiner Veränderung beim Abbau durch Schimmelpilze ziehen könnte.

Abbau der Fette durch *Penicillium glaucum*

Von den mir zur Verfügung stehenden drei fettzehrenden Schimmelpilzen, *Phycomyces nitens*, *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* wählte ich mir letzteren, weil er ein relativ gleichmäßiges Wachstum und eine geringe Bildung von wasserlöslichen Säuren zeigte. Der Pilz, welcher einer Isolation aus dem Käsereibetriebe entstammte, wurde mir von Herrn Prof. Dr. GRIMMER freundlichst zur Verfügung gestellt.

Als Nährsubstanzen kamen

1. ein natürliches, vegetabilisches Öl (Sesamöl),
2. Tripalmitin als Glycerid einer gesättigten und
3. Triolein als Glycerid einer ungesättigten Fettsäure

in Anwendung.

Arbeitsmethoden

Es sollen nun zunächst kurz die diesbezüglichen Arbeitsweisen besprochen werden. Als Kulturgefäße dienten ERLÉNMEYER-Kolben zu 300 ccm aus Jenaer Geräteglas. Diese wurden mit je 100 ccm folgender Nährlösung beschickt:

Magnesiumsulfat	0,25	Ammoniumnitrat	0,5
Kaliumnitrat	0,25	Calciumnitrat	0,1
Monokaliumphosphat	0,25	Destilliertes Wasser auf	1000

Dann wurden gewogene Mengen (ungefähr je 5,0 g) des Fettes hinzugegeben und die Kolben im Autoklaven bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären sterilisiert.

Darauf wurden mit der Platinöse annähernd gleich große Mengen Pilzsporen steril eingepft. Zwei Kolben blieben ungepft, sie wurden etwa in der Mitte der Kultivierungszeit unter-

sucht und stellten das Ausgangsmaterial für die Bezugsgrößen dar. Die Kulturen wurden in einen Brutschrank von 35° gebracht und nach gewissen Zeitabständen zu je zwei entnommen und verarbeitet. Um die Schilderung der Trennung von Öl, Pilz und Nährlösung verständlicher zu machen, ist die Apparatursskizze (Fig. 1) beigelegt worden.

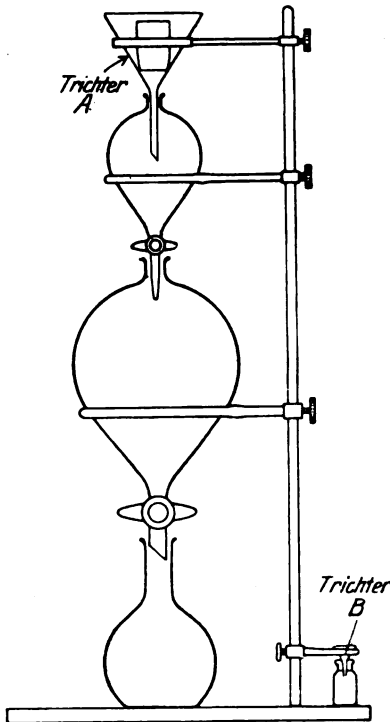


Fig. 1

Versuchsanordnung zum Trennen von
Pilz, Öl und Nährlösung

Der Inhalt der Kulturkolben wurde in einen geräumigen Gooch-Tiegel, der sich im Trichter A befindet, entleert, wobei die an den Kolbenwandungen haftenden Pilzhyphen mit einer Gummifahne herausgebracht werden mußten. Die Flüssigkeit lief in den oberen Scheidetrichter ab, im Tiegel blieb die öldrucktränkte Pilzdecke. Wie aus einem Schwamm ließ sich aus ihr durch gelinden Druck mit einem Glasstab der größere Teil des Öles ausdrücken. Dieses Öl floß auch in den oberen Scheidetrichter ab und

wurde bis zur Klärung darin stehen gelassen. Bezeichnenderweise ging dieselbe anfangs rasch vor sich, später langsamer, was wohl auf die Beimengung freier Ölsäure zurückzuführen war. Nachdem das Öl sich geklärt und die Pilzsporen sich größtenteils an die Grundfläche des Öles gesetzt hatten, ließ ich die Nährflüssigkeit und die ersten Anteile des Öles in den unteren Scheidetrichter ab. Die Nährlösung wurde später durch Ausschütten mit Petroläther vom Öl befreit, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und dann weiter verarbeitet.

Die Glasröhre des kleinen Scheidetrichters war recht dünn, so daß sie durch Überwindung der Schwerkraft durch die Adhäsions- und Kohäsionskräfte ganz vom Öl erfüllt war. Dadurch ließ sich die wässrige Nährlösung gut aus der Röhre verdrängen.

Das folgende Öl wurde nun durch ein kleines, getrocknetes Filter (Trichter B) in ein quantitativ gewogenes, braunes Gläschen filtriert. Auf dem Filter blieben die letzten Pilzsporen und Spuren Wasser. Das filtrierte Öl wurde gewogen und diente nur ganz allein zur Ermittlung der Ölkonstanten.

Die weiteren Manipulationen verfolgten lediglich den Zweck, die Gewichte des Ölverbrauches und des Pilzes festzustellen.

Der Gooch-Tiegel wurde aus dem Trichter A herausgenommen und an seine Stelle ein größeres Filter gesetzt. Dahinein kam die Pilzmasse aus dem Tiegel. Der Tiegel, Trichter B und die beiden Kulturkolben wurden mehrmals mit leicht siedendem Petroläther ausgespült und die Fettpetrolätherlösung durch Trichter A in den großen Scheidetrichter hineinfltriert. Nun wurde die wässrige Flüssigkeit abgetrennt und die Petrolätherfettlösung durch Trichter A in einen Extraktionskolben hineinfltriert, auch kam der Petroläther, mit dem alle Gerätschaften nochmals entfettet wurden, dazu. Da das Pilzmycel trotz der Bespülung mit Petroläther immer noch beträchtliche Mengen Öl zurückhielt und daneben noch mit Wasser imbibiert blieb, war es nötig, die Pilzdecke erst zu trocknen und dann mit Petroläther im SOXHLET-Apparat zu extrahieren. Ich setzte also den Trichter A samt Filter und Pilz auf den Extraktionskolben, welcher die Petrolätherfettlösung enthielt, verdampfte in einem mit Wasserdampf geheizten Vacuumtrockenschrank erst den Petroläther und trocknete dann bei 100° das Wasser aus.

Der wasserfreie Pilz wurde zusammen mit dem Filter in eine SOXHLET-Hülse gebracht, und das am Trichter und am Kolben haftende Öl wurde mit Petroläther in den SOXHLET-Apparat hineingespült. Die Extraction wurde 12 Stunden lang fortgesetzt, danach der Petroläther verjagt und das Gewicht des zurückbleibenden Öles in dem vorher gewogenen SOXHLET-Kolben festgestellt. Die SOXHLET-Hülse mit dem Pilz wurde bei 100° getrocknet und gewogen. Dann wurde der Pilz daraus entfernt, die Pilzsporen ausgeklopft und die Hülse nach dem Trocknen wieder gewogen. Die Gewichts-differenz ergab mit ziemlicher Genauigkeit das Gewicht der Pilz-trockensubstanz, die Summe der beiden Ölmengen das zurückge-wonnene Öl.

Es wäre einfacher gewesen, das Öl auf einmal mit Petroläther im SOXHLET-Apparat herauszulösen. Dabei hätte aber die Möglichkeit bestanden, daß das Fett durch die Extraction und die Wärme beim Trocknen Veränderungen erleidet, und daß körpereigene Pilzinhaltsstoffe mit extrahiert werden könnten. Diese Möglichkeiten sind durch Anwendung der beschriebenen Methode ausgeschaltet worden.

Die Verarbeitung des Tripalmitins erforderte seiner festen Konsistenz wegen einige Abänderungen. Es schmolz beim Sterilisieren im Dampf und lag beim Erkalten als feste Platte auf der Nährlösung, was eine viel zu große Verminderung seiner Oberfläche zur Folge hatte. Durch Schütteln während des Erkaltes war eine vollständig gleichmäßige und feine Verteilung nicht zu erreichen. Es wurden daher abgewogene Mengen (4—5 g) gepulverten Tripalmitins in kleinen, mit Watte verschlossenen Kölbchen unter eine Vacuumglocke gebracht, und dort an drei verschiedenen Tagen je einen Tag lang Schwefelätherdämpfen ausgesetzt. Durch wiederholtes Evacuieren und Verdünnen des Ätherdampfes durch filtrierte Luft wurde der Äther verjagt und zum Schlusse das Tripalmitin in die vorher sterilisierten Kolben mit der Nährlösung geschüttet. Wie es sich an den Kontrollkolben zeigte, war diese Sterilisierung ausreichend.

Bei der Verarbeitung wurde die Pilzdecke nach Abfiltrieren der Nährlösung bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen, dann auf 65° erwärmt und das Fett teilweise ausgedrückt. An diesem Fett wurden die Untersuchungen ausgeführt.

Die quantitative Feststellung des Fettverbrauches und der Pilzernte stießen auf große Schwierigkeiten. Nach 24 stündiger Extraction mit Petroläther im SOXHLET-Apparat ließen sich mikroskopisch noch beträchtliche Mengen Tripalmitin im Pilzmycel erkennen. Ich habe daher in diesem Falle meine Betrachtungen nur auf die absoluten Größen der analytischen Konstanten bezogen.

Analytische Untersuchungen

Die analytischen Untersuchungen der Schimmelpilzkulturen erstreckten sich bei der Nährlösung auf Feststellung der Trockensubstanz, des Säuregehaltes und des Permanganatverbrauches, beim Fett auf Feststellung der Jodzahl, der Hydroxylzahl, der Esterzahl, der Neutralisationszahl, der REICHERT - MEISSL - Zahl und der POLENSKE-Zahl.

Über diese Untersuchungen soll hier nur das Allerwesentlichste berichtet werden, eine genaue Beschreibung der Methoden ist in der Abhandlung von MATTHES und ZIEGENSPECK (1) „Theoretische Betrachtungen über die Ölkonstanten als Maßstab für die Veränderung von Ölen während des Keimens der Samen“ zu finden.

Die Jodzahl ist nach der Methode von WIJS bestimmt worden, die erfahrungsgemäß die größte Annäherung an die theoretischen Werte zeigt. Eine Jodzahl gibt an, wieviel Teile Jod von 100 Teilen eines Fettes gebunden werden. Aus der Höhe der Jodzahl ist ersichtlich, ob in dem Fette viele oder wenige Doppelbindungen vorhanden sind. Es könnten zwar theoretisch auch andere Verbindungen (wie Aldehyde oder manche Alkohole) für die Jodbindung in Frage kommen, doch liegen praktisch ihre Mitwirkungen hierbei zu ferne. Über die Genauigkeit der WIJSSchen Methode sind Untersuchungen gemacht worden. Es ergab sich daraus, daß der mittlere Fehler bei einer Jodzahl von $132 \pm 0,6$ Einheiten beträgt. Theoretisch würde der mittlere Fehler bei einer Titrationsgenauigkeit von 2 Tropfen N/10-Thiosulfatlösung auch ungefähr 0,6 Einheiten ausmachen.

Die Hydroxylzahl ist nach der Acetylierungsmethode mit Essigsäureanhydrid bestimmt worden. Sie gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die Essigsäure zu binden, die im Acetylprodukt enthalten ist, das aus einem Gramm Substanz hergestellt wurde. An der Höhe der Hydroxylzahl erkennt man die Menge der vorhandenen alkoholischen Hydroxylgruppen.

Theoretisch beträgt die Fehlergrenze dieser Methode, wenn man sie auf 2 Tropfen N/10-Lauge bei Verwendung von 0,4 g Öl berechnet, ca. 1,4 mg Kaliumhydroxyd oder 1,4 Einheiten der Hydroxylzahl. Die praktischen Untersuchungen haben aber ergeben, daß diese Methode nicht so genau ist. Danach beträgt der mittlere Fehler $\pm 9,39$ Einheiten.

Die Esterzahl ist nach dem Schnellverseifungsverfahren mit konzentrierter Lauge bestimmt worden. Sie gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die in einem Gramm Fett vorhandenen Ester zu verseifen, und ist somit ein Maßstab für das Vorhandensein von Estern, in diesem Fall Glyceriden.

Nach den praktischen Untersuchungen über die Genauigkeit dieser Methode beträgt der mittlere Fehler $\pm 0,62$ Einheiten bei einer Esterzahl von 180.

Die Neutralisationszahl ist acidimetrisch unter Verwendung von Mikrobüretten bestimmt worden. Sie gibt an, wieviel Milli-

gramm Kaliumhydroxyd notwendig sind, um die in einem Gramm Substanz vorhandene freie Säure zu neutralisieren. Die Fehleruntersuchungen ergaben, daß diese Methode sehr genau ist, der mittlere Fehler ist $\pm 0,012$ Einheiten groß, bei einem Wert von 0,65.

Für die Höhe der Neutralisationszahl ebenso wie für die der Esterzahl ist es gleichgültig, ob die Säuren bzw. Ester hohes oder niederes Molekulargewicht haben. Es sind also gemischte Größen. Deshalb kann die Verseifungszahl, die aus der Addition dieser Größen hervorgeht, auch nur ein Maßstab für das mittlere Molekulargewicht der veresterten und unveresterten Säuren sein. Je höher sie ist, um so kleiner müssen die verseiften Moleküle sein und umgekehrt.

Die REICHERT-MEISSL- und die POLENSKE-Zahl sind nach dem in den Handbüchern der Nahrungsmittelchemie beschriebenen Konventionalverfahren ermittelt worden. Bei ihrer Ausführung handelte es sich hier hauptsächlich darum, Vergleichswerte zu bekommen, was bei peinlichster Innehaltung der Untersuchungsbedingungen auch in befriedigendem Maße gelungen ist. (Zur Titration dieser Untersuchungen sind ebenfalls Mikrobüretten verwendet worden.)

Die REICHERT-MEISSL-Zahl gibt an, wieviel ccm N/10-Lauge erforderlich sind, um die bei der Destillation von 5 g Fett unter bestimmten Bedingungen flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren zu neutralisieren. Sie erfaßt die ganz niedrigen Fettsäuren. Die Fehleruntersuchungen ergaben mittlere Grenzen von $\pm 0,0275$ bei einer Zahl von 2,4 Einheiten.

Die POLENSKE-Zahl gibt an, wieviel ccm N/10-Lauge erforderlich sind, um die bei den gleichen, festgelegten Destillationsbedingungen flüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren von 5 g Fett zu neutralisieren. Aus ihrer Höhe ist der Gehalt des Fettes an mittelhohen Fettsäuren ersichtlich. Die mittlere Fehlergrenze dieser Methode liegt bei $\pm 0,161$ Einheiten, bei einer POLENSKE-Zahl von 1,5. REICHERT-MEISSL- und POLENSKE-Zahl sind allerdings komplexe Größen, die nur als Vergleichswerte Bedeutung haben können.

Die gesamten analytischen Untersuchungen sind unter peinlichster Innehaltung der gleichen Versuchsanordnungen und unter Verwendung der besten Hilfsmaterialien hergestellt worden. Die Chemikalien dafür sind in reinstem Zustande von den Firmen MERK und KAHLBAUM bezogen worden. Ebenso stammte das Ausgangsmaterial für die Untersuchungsobjekte, Triolein purissimum und Tripalmitin purissimum, von MERK; das Sesamöl wurde als allerfeinste Apothekenhandelsware bezogen.

Auswertung der Untersuchungen

Bei der Auswertung der Untersuchungen muß man sich zunächst von den möglichen Betrachtungsweisen die am meisten geeignete auswählen. Unbedingt zulässig ist die Feststellung der positiven bzw. negativen Abweichungen der analytischen Konstanten von denen des Ausgangsmaterials. Das wäre ein linearer Vergleich, der eine Zusammenfassung sämtlicher Ergebnisse auf graphischem Wege noch nicht ermöglichen würde. Daher kommt man — vom biologischen Standpunkt aus gesehen — leicht in die Versuchung, die Zeitdauer des Pilzes als zweite Bezugsgröße zu verwenden und ein Diagramm aufzustellen.

Diese Systeme würden uns wohl ein Bild von der Entwicklung des Pilzes geben, würden uns aber über den Chemismus des Fettabbaus nicht viel aussagen können. Denn der Pilz ist — wie schon erwähnt — nicht ein einheitliches Lebewesen, sondern eine Vielzahl von Teilen, die in zeitlicher Aufeinanderfolge die verschiedenen Phasen der Entwicklung und des Stoffwechsels durchlaufen. Der Pilz bildet Sporen, diese keimen wieder zu neuen Exemplaren aus, welche auf anderen Stufen der Entwicklung und des Stoffwechsels stehen, und dieser Vorgang wiederholt sich dauernd.

Die Stadien der Verarbeitung des Nahrungsmittels laufen daher bei der ganzen Pilzkultur, also der Summe der Einzelpilze, nicht zeitlich hintereinander, sondern neben- und durcheinander, so daß man mit den zeitlich aufeinanderfolgenden Untersuchungen nur einen zufällig vorhandenen Stand der Fettzehrung erfaßt, nicht die Stufen eines sukzessiven Abbaues.

Ferner bestehen infolge der Sporenbildung Stoffwechseländerungen bedeutenden Umfanges, welche es verbieten, die Entwicklung des Pilzes als einen kontinuierlichen Vorgang aufzufassen. Ein fructifizierender Pilz verbraucht die vorher abgelagerten Reservestoffe und nimmt dadurch erheblich an Substanz ab, außerdem geht die vegetative Vermehrung während dieser Zeit zurück.

Für chemisch-physiologische Betrachtungen wäre es noch am ehesten geeignet, den Grad der Spaltung des Glycerids als zweite Bezugsgröße einzuführen, denn dieses Verschwinden des Glycerides ist nicht als ein intermediärer Zustand, sondern als endgültiger, proportional mit der Vergrößerung des Pilzmycels fortschreitender Abbauvorgang aufzufassen.

Absolut untereinander vergleichbar sind allerdings nur die Konstanten des einzelnen Stadiums. Durch Zusammenfassen des konformen oder des antagonistischen Verlaufs von chemischen

Veränderungen kann man wohl den Beweis für gewisse Umsetzungen erhärten, man darf sich daraus aber nicht ein Bild von der zeitlichen Aufeinanderfolge der Reaktionen des Fettabbaus machen.

Untersuchungen an Triolein

An erster Stelle möchte ich die Untersuchungen an Triolein behandeln. Durch das Vorhandensein der Doppelbindung bei der Ölsäure und auch wegen des flüssigen Aggregatzustandes hat sich das Triolein für chemisch-physiologische Betrachtungen am günstigsten gezeigt.

Das Wachstum des Pilzes auf dem Triolein bot ungefähr das gleiche Bild wie auf vegetabilischen Ölen. Das Mycel griff vom Rande des Öltropfens zentripetal weiter und durchsetzte ihn schließlich ganz und gar. Am 8. bis 10. Tage zeigte sich Sporenentwicklung. Im weiteren Verlaufe der Vegetation bildete sich eine derbe Pilzdecke, welche auf der Nährlösung schwamm. Bei Kulturen, die älter als ungefähr 50 Tage waren, bekam die Pilzdecke ein schmieriges Aussehen und sank allmählich in die Nährlösung hinein. Bei den Kulturen auf Sesamöl bot sich dasselbe Bild.

Beim Triolein sind sechs Unterbrechungsstadien angewandt worden, die der Wachstumsdauer von 10, 20, 29, 39, 52 und 76 Tagen entsprechen. Die gesamten Untersuchungsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden.

Untersuchungsergebnisse der Trioleinkulturen

0	10	20	29	39	52	76	Wachstumsdauer des Pilzes in Tagen
8,825	28,56	97,23	58,025	53,15	190,44	137,34	Permanganatverbrauch der Nährlösung einer Kultur in ccm $\frac{\text{KMnO}_4}{10}$
4,30	3,72	3,725	4,30	4,30	4,812	4,815	Neutralisationszahl d. Nähr- lösung einer Kultur in ccm $\frac{\text{KOH}}{10}$
10,55	10,06	9,42	10,07	10,385	10,08	10,65	Angewandtes Öl in g
10,53	9,10	8,32	8,1075	9,7479	7,37	8,72	Zurückgewonnenes Öl in g
0,02	0,96	1,10	1,9625	0,6371	2,71	1,93	Ölverbrauch in g
—	0,616	0,6528	0,7620	0,4314	0,93	0,664	Trockensubst. d. Pilzes in g
186,7	183,85	167,81	142,64	127,1	117,0	75,58	Esterzahl des zurückgewonnenen Oles
0,282	10,96	26,07	43,75	61,23	75,035	114,6	Neutralisationszahl des zurückgewonnenen Oles

85,73	78,73	78,156	85,06	85,5	78,81	86,33	Jodzahl des zurückgewonnenen Öles
14,13	41,75	44,75	54,57	43,97	106,65	35,97	Hydroxylzahl des zurückgewonnenen Öles
0,5	1,27	2,874	1,41	—	1,105	0,801	Polenske-Zahl des zurückgewonnenen Öles
2,26	2,095	1,58	1,18	1,10	2,309	0,835	Reichert-Meißl-Zahl des zurückgewonnenen Öles

Von den chemischen Konstanten ist der besseren Übersicht wegen auch noch eine graphische Darstellung beigegeben (Fig. 2).

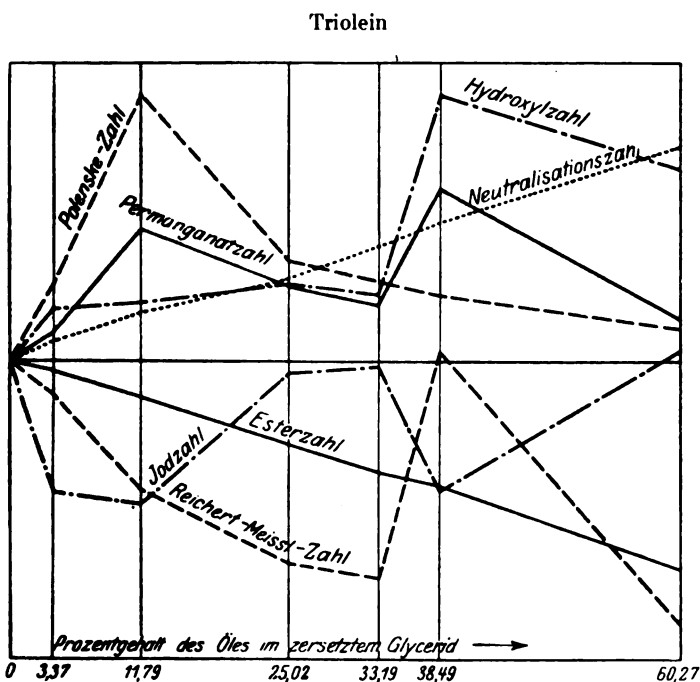


Fig. 2

Vergleich der Konstanten bezüglich der Menge des zersetzten Glycerides

Hierbei hat der Grad der Zersetzung des Glycerides als zweite Bezugsgröße gedient. Diese Nebeneinanderstellung fällt mit der zusammen, zu der man kommen würde, wenn man nach der Wachstumsdauer des Pilzes ordnete, denn die Esterzahl fällt mit der Zeit durchweg ab. Das entspricht ja auch dem Wesen der Glyceridspaltung; sie ist ein nicht umkehrbarer Vorgang, der proportional mit der Vergrößerung des Pilzes fortschreitet.

Die Neutralisationszahl

Die Neutralisationszahl steigt beinahe spiegelbildlich gleich zur Esterzahl an. Man könnte daraus folgern, daß es sich hierbei lediglich um eine fermentative Spaltung des Glycerides handle, bei der das Glycerin allein vom Pilz als Nahrung benutzt würde. Diese Annahme ist bereits 1900 von RUBNER widerlegt worden. Sie für diesen speziellen Fall auszuschalten, bedarf es nur einer Gegenüberstellung von dem absoluten Glyceringehalt des angewandten Glycerids und von der Menge des verbrauchten Glycerids. Man ersieht daraus, daß in den älteren Stadien viel mehr Substanz verbraucht worden ist, als dem Glyceringehalt des Öles entspricht.

I	II	III	IV	V	VI: Stadium
1,05	0,98	1,05	1,08	1,05	1,12: Glyceringehalt des Trioleins
0,96	1,10	1,96	0,63	2,71	1,93: Verbrauch an Triolein

Deshalb muß die Fettsäure einen hervorragenden Anteil an der Ernährung des Pilzes nehmen.

Wenn man mit den anderen Autoren annimmt, daß sich der Abbau der Fettsäuren rein intrazellulär vollziehe, so dürfte in diesem Falle außerhalb der Pilzzellen nur ein Gemisch von Triolein, Ölsäure und Glycerin auftreten. Bei einem teilweise extrazellulären Abbau müßten sich also Abweichungen der analytischen Daten von denen zeigen, die man für dieses erwähnte Gemisch erwarten könnte.

An erster Stelle soll die Neutralisationszahl daraufhin betrachtet werden.

Die Schwierigkeit der Berechnung dieser Abweichungen liegt in der unbestimmbaren Mitwirkung des Glycerins in diesem System. Reines Glycerin wird an der Mitwirkung nicht beteiligt sein, es würde sich in freiem Zustande im Öl gar nicht halten können. Es ist bei öfteren qualitativen Untersuchungen der Nährlösung auf Glycerin auch darin nie festzustellen gewesen, Kupferhydroxyd wurde in alkalischer Lösung von ihr nicht gelöst und die Akroleinprobe blieb negativ. Es ist daher anzunehmen, daß das Glycerin sofort vom Pilz aufgenommen wird.

Wie bekannt ist und durch eigene Versuche noch bestätigt wurde, stellt Glycerin eine sehr gute Nahrung für *Penicillium glaucum* dar. RAHN schreibt in seiner schon erwähnten Arbeit dazu: „Der Fettzehrung geht wahrscheinlich stets eine enzymatische Spaltung voraus.“ „Von dem gespaltenen Fett wird das Glycerin fast durchweg, und zwar schneller als die Fettsäuren verzehrt.“ Trotzdem ist die Mitwirkung des Glycerins in teilweiser Veresterung als Di- oder Monoglycerid durchaus möglich. CZAPECK (17) schreibt

in seinem Werk „Biochemie der Pflanzen“ über die enzymatische Glyceridspaltung: „Wenn sich auch die Intermediärprodukte nicht immer leicht nachweisen lassen, so sprechen doch theoretische Erwägungen dafür, daß der Abbau stufenweise erfolgt, so daß bei der Verseifung ungesättigte Glyceride entstehen, welche sukzessive vollständig zerfallen.“ Es bleibt also nur übrig, die Grenzen der beiden möglichen Werte zu bestimmen, einmal bei Mitwirkung des gesamten Glycerins, andererseits bei völligem Ausschluß desselben.

Im ersten Falle ist es nur nötig, die gefundene Esterzahl von der Verseifungszahl des Ausgangsmaterials abzuziehen, um zu der gesuchten Neutralisationszahl zu kommen. Denn falls keine der drei Komponenten aus dem System ausscheidet, müßte das mittlere Molekulargewicht und damit die Verseifungszahl immer konstant bleiben. Die so errechnete Neutralisationszahl liegt bedeutend niedriger als die tatsächlich gefundene.

	I	II	III	IV	V	VI
1. Gefundene Neutralisationszahl:	10,96	26,07	43,75	61,23	75,94	114,6
2. Errechnete Neutralisationszahl:	2,85	18,89	44,06	59,6	69,7	110,12
Differenz 1—2:	8,11	7,18	0,31	1,63	5,34	4,48

Es ist hiernach im allgemeinen ein Säureüberschuß vorhanden. Das Glycerin wird sicher nicht an der Bildung desselben beteiligt sein, denn das wäre ein einfaches Verhältnis, welches nicht derartige Schwankungen der Neutralisationszahl-Differenz, wie sie hier vorliegen, zulassen würde. Außerdem müßten dann die ausgeschiedenen Säuren solche von größerer Wasserlöslichkeit sein, so daß sich eine gewisse Übereinstimmung mit der Acidität der Nährlösung zeigen müßte. Doch ergibt ein Vergleich dieser Zahlen gar keinen Zusammenhang.

	I	II	III	IV	V	VI
Neutralisationszahldifferenz:	8,11	7,18	0,31	1,63	5,34	4,48
Acidität der Nährlösungen:	3,72	3,72	4,30	4,30	4,81	4,81

Bei der Annahme, daß nur die Ölsäure vom Pilz aus dem System Ester, Fettsäure und Glycerin entnommen werden würde, müßte die gefundene Neutralisationszahl unter der bezüglich der Esterzahl erwarteten liegen. Diese Annahme wird also durch die eben aufgedeckte Tatsache widerlegt.

An eine Aufnahme des Esters durch den Pilz unter Zurücklassung von gespaltenem Glycerid ist aus naheliegenden Gründen überhaupt nicht zu denken.

Die vorher festgestellte Neutralisationszahl war für die Mitwirkung des gesamten Glycerins des Ausgangsmaterials berechnet

worden. Sie stellt also eine theoretische Höchstgrenze dar. Der Erfahrung anderer, in der Literaturbesprechung erwähnter Autoren nach, und auch aus Wahrscheinlichkeitserwägungen muß man aber annehmen, daß daher die praktische Mitwirkung des Glycerins ganz bedeutend zu hoch veranschlagt worden ist. Sie wird sich in Wirklichkeit eher der Mindestgrenze zuneigen, denn wir sehen bei einer Spaltung des Glycerids von ca. 10% ungefähr die gleichen Verhältnisse auftreten wie bei einer Spaltung von ca. 60%.

Zur Ermittlung der Mindestgrenze nimmt man den völligen Ausschluß des ganz oder teilweise freien Glycerins des gespaltenen Esters an und berechnet die Neutralisationszahl für ein Gemisch von Triolein und Ölsäure.

Durch Multiplizieren der gefundenen Esterzahl mit dem Faktor $f = \frac{1 \text{ Triolein}}{3 \text{ KOH}}$ errechnet man den Gehalt des Öles an unzersetztem Glycerid, an Triolein. Richtiger wäre zu sagen: den Gehalt an den Gruppen $-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{33}$ und $=\text{CH}-\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{33}$. (Der Fehler, der dadurch entsteht, daß nicht unbedingt auf 2 Gruppen mit $=\text{CH}_2$ eine mit $=\text{CH}$ kommt, ist im Vergleich zum Radikalgewicht so klein, daß er unbeschadet vernachlässigt werden kann). Dem so errechneten Gehalt des Öles an Estern steht der Gehalt an Nichtestern als reziproker Wert gegenüber, es ist der nach Abzug des ungespaltenen Esters verbleibende Rest des Öles. Derselbe soll, wie angenommen, aus reiner Ölsäure bestehen. Die Neutralisationszahl müßte also = Nichtester $\cdot \frac{\text{Ölsäure}}{\text{KOH}}$ sein.

	I	II	III	IV	V	VI
1. Gefundene Neutralisationszahl:	10.96	26.07	43.75	61.23	75.04	114.6
2. Errechnete	6.70	23.43	49.73	65.97	76.51	119.8
Differenz 1—2:	4.26	2.64	—5.98	—4.74	—1.47	—5.3

Aus der Differenz beider Größen ist ersichtlich, daß in den ersten beiden Stadien mehr Säure vorhanden ist, als aus der Spaltung des Glycerides gebildet werden könnte.

Aus einem Vergleich der beiden errechneten Neutralisationszahlen mit der gefundenen geht hervor, daß letztere Schwankungen über die für eine intrazelluläre Fettverarbeitung möglicherweise zu erwartende Neutralisationszahl zeigt.

Die Jodzahl

Auf die gleiche Weise wie die Neutralisationszahl soll jetzt die Jodzahl in ihrem Verlaufe betrachtet werden. Der Gehalt des Öles an Estern und an Nichtestern ist bereits berechnet worden.

Auch hier soll wieder einerseits angenommen werden, daß der Ester aus Triolein und der Nichtester aus reiner Ölsäure besteht und andererseits, daß das gesamte Glycerin des gespaltenen Glycerids noch teilweise gebunden mitwirkt. Im ersten Falle müßten folgende beiden Erscheinungen auftreten: 1. Das Jodbindungsvermögen des Öles müßte entsprechend der Vermehrung des Nichtesters (also der angenommenen Ölsäure) darin zunehmen und zwar im Verhältnis 1 Triolein : 3 Ölsäure = $\frac{884,8}{846,8}$. 2. Die Jodzahl des Nichtesters müßte an sich konstant bleiben.

Um dieses festzustellen, rechne ich mir aus, wieviel Jod der jeweils vorhandene Ester bindet nach dem Ansatz : $x = \frac{1 \text{ KOH}}{2 \text{ J}}$.

Diese Größe ziehe ich von der diesbezüglichen gefundenen Jodzahl ab und habe damit das Jodbindungsvermögen des Nichtesters, der in einem Gramm des Öles enthalten ist. Aus der Menge des Nichtesters, der im Öle vorhanden ist, und seinem Jodbindungsvermögen kann man sich seine Jodzahl berechnen. (Die Jodzahl gibt an, wieviel Teile Jod von 100 Teilen eines Fettes gebunden werden.)

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden.

	I	II	III	IV	V	VI
Gehalt des Öles an Estern:	96,63	88,21	74,98	66,81	61,51	39,73
Gehalt des Öles an Nichtestern:	3,37	11,79	25,02	33,19	38,49	60,72
1. Gefundene Jodzahl:	78,73	78,16	85,06	85,5	78,81	86,33
2. Jodverbindungsvermögen der in 1 g Öl enthaltenen Ester:	83,17	75,92	64,53	57,50	52,94	34,19
Differenz 1—2 = Jodverbindungsvermögen der in 1 g Öl enthaltenen Nichtester:	—4,44	2,24	20,53	28,0	26,07	52,14
Jodzahl des Nichtesters:	—131,7	19,0	82,05	84,36	67,21	86,51

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der Nichtester nicht aus reiner Ölsäure bestehen kann, denn die für ihn gefundenen Jodzahlen zeigen keine kontinuierliche Zunahme in dem vorher angeführten Verhältnis.

Eine Oxydation der Ölsäure auf nicht biologischer Grundlage kann auch nicht die Ursache ihrer Veränderung sein. Es müßte in diesem Falle ein ausgeprägter Abfall der Jodzahl stattfinden und keine Steigerungen wie hier. Ferner zeigt die Jodzahl des Nichtesters durchaus keine Konstanz, sondern beträchtliche Schwankungen.

Auffallend ist das Auftreten der scheinbar negativen Jodzahl im ersten Stadium. Es ist das so zu erklären, daß bereits das ungespaltene Glycerid eine chemische Veränderung durchgemacht hat, welche zum teilweisen Verlust seines Jodbindungsvermögens führte. In dem vorher erwähnten zweiten Falle der Mitwirkung des Glycerins müßte die Jodzahl für die Annahme einer rein intrazellulären Verarbeitung des Trioleins konstant bleiben, das ist aber durchaus nicht der Fall.

Beziehungen zwischen Neutralisations- und Jodzahl

Es ist nun gezeigt worden, daß sowohl die Neutralisationszahl wie auch die Jodzahl Abweichungen von dem Verlauf zeigt, wie er erwartet werden könnte, wenn die Spaltung des Glycerides außerhalb der Pilzzellen nicht weiter als bis zum Glycerin und zur Ölsäure ginge. Besteht nun ein Zusammenhang zwischen den Abweichungen beider Zahlen?

Zur Beantwortung dieser interessanten Frage müssen jene Größen auf eine vergleichbare Basis gebracht werden. Als solche soll wieder die Annahme herbeigezogen werden, daß außerhalb der Pilzzellen kein Abbau der Fettsäure stattfände, und daß demzufolge sowohl die Neutralisationszahl wie auch die Jodzahl nur durch veresterte oder unveresterte Ölsäure bedingt wären.

Die Abweichungen, welche die gefundene Neutralisationszahl von der für diese Annahme erwarteten zeigt, sind vorher bereits berechnet worden. Es blieb also nur noch übrig, die Differenzen zwischen der gefundenen und der errechneten Jodzahl zu bestimmen.

Wenn das untersuchte Öl ein Gemisch von Ölsäure und Triolein und evtl. teilweise gebundenem Glycerin ist, so wird man aus der Neutralisationszahl die Menge der in einem Gramm Öl vorhandenen Ölsäure berechnen können und daraus wieder die Jodbindung dieser bestimmten Menge Ölsäure. (Das evtl. Vorhandensein von Di- oder Monoglycerid stört bei dieser Berechnung gar nicht.)

Andererseits wird man sich auf ähnliche Weise aus der Esterzahl die Jodbindung des in einem Gramm Öl vorhandenen Trioleins berechnen können.

Die Summe beider Größen würde die berechnete Jodzahl darstellen. Im ersten Falle geht die Rechnung nach dem Ansatz $x = \text{Neutralisationszahl} \cdot \frac{2 J}{\text{KOH}}$, im zweiten nach dem Ansatz $x = \text{Esterzahl} \cdot \frac{2 J}{\text{KOH}}$.

Diese Berechnung der Jodzahl ist allerdings nur unter der Annahme richtig, daß keine Substitution am Glycerinkörper stattfindet. Eine Jodbindung durch Oxydation von Glycerin in nennbaren Mengen ist unter den Bedingungen des Ansatzes der hierbei angewandten Methode, d. h. in stark essigsaurer Lösung, aber ganz unwahrscheinlich. Dieser Vorgang würde ja z. B. eine Bestimmung der Aldehyde in Zuckerlösungen mit Jod, wie sie doch in der Praxis nach dem Verfahren von WILLSTÄTTER und SCHUDEL ausgeübt werden, auf analoge Weise unmöglich machen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammengestellt worden.

	I	II	III	IV	V	VI
Jodbindung des in 1 g Öl vorhandenen Trioleins:	83,17	75,92	64,53	57,50	52,94	34,19
Jodbindung der in 1 g Öl vorhandenen Ölsäure:	4,96	11,80	19,79	27,70	33,95	51,87
1. Summe beider:	88,13	87,72	84,32	85,20	86,89	86,06
2. Gefundene Jodzahl:	78,73	78,16	85,06	85,50	78,81	86,33
Differenz 2—1:	—9,4	—9,56	0,74	0,3	—8,08	+0,27

Bei dem Vergleich der Differenzen von Jod- und Neutralisationszahl, welche graphisch dargestellt worden sind (Fig. 3), ist deutlich ein antagonistischer Verlauf beider zu sehen.

Wie schon erwähnt, besteht für die Richtigkeit der tieferliegenden Neutralisationszahldifferenz die größte Wahrscheinlichkeit, doch ist auch innerhalb der beiden theoretisch möglichen Neutralisationszahldifferenzen ein Antagonismus deutlich zu erkennen.

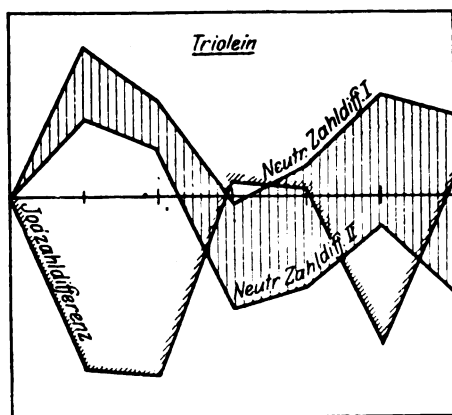


Fig. 3
Kurven von Jodzahl- und Neutralisationszahldifferenzen

	I	II	III	IV	V	VI
Jodzahldifferenz:	—9,4	—9,56	0,74	0,3	—8,08	0,27
Erste Neutralisationszahldifferenz:	4,26	2,64	—5,98	—4,74	—1,47	—5,3
Zweite Neutralisationszahldifferenz:	8,11	7,18	—0,31	1,63	5,34	4,18

Dort, wo die gefundene Jodzahl hinter der erwarteten zurückbleibt, tritt uns ein Überschuß von Säuren entgegen, bei einer Ver-

minderung der Säuren sehen wir ein gesteigertes Jodbindungsvermögen. Die quantitativen Ausmaße der Differenzen sind verhältnismäßig gering, doch liegen sie bei weitem außerhalb der Fehlergrenzen der diesbezüglichen analytischen Methoden. Wie schon früher erklärt, kann sich bei den Pilzkulturen höchstens das zeitweise Überwiegen einer Phase des Fettabbaus zeigen, niemals das quantitative Verhältnis von Reaktionen. Die Verminderung der Jodzahl bei Vermehrung der Säurezahl läßt sich wohl ganz eindeutig dahin erklären, daß die Sprengung von Doppelbindungen mit dem Auftreten niederer Säuren verbunden ist. Eine Gegenüberstellung der gefundenen Jodzahl mit der gefundenen Verseifungszahl ist durchaus als eine Bestätigung dieser Annahme aufzufassen:

	0	I	II	III	IV	V	VI
Gefundene Verseifungszahl:	187	194,8	193,9	186,4	188,3	182,0	190,2
Gefundene Jodzahl:	85,7	78,7	78,15	85,06	85,5	78,8	80,3

Beim Sinken der Jodzahl steigt die Verseifungszahl, und damit sinkt das mittlere Molekulargewicht, d. h. es treten niedrigere Säuren auf.

Bei der Oxydation von Aldehyden würde zwar ein ähnliches Bild entstehen. Doch erscheint die Annahme der Bildung von Aldehyden zu wenig begründet, um näher darauf einzugehen.

Auch blieb eine Prüfung der Nährlösung auf Aldehyde nach der Vorschrift des Reichsschatzamtes (Hydroxylaminprobe) stets negativ, ebenso die Osazonprobe. Der entgegengesetzte Fall, die Steigerung der Jodzahl bei Verminderung der Säuren ist bedeutend schwieriger zu erklären. Es ist anzunehmen, daß die niedrigeren Säuren der Verarbeitung durch den Pilz besser zugänglich sind als die Ölsäure an und für sich, daß sie also schnell verbraucht werden und sich dadurch in Stadien, wo ihre Bildung nicht so rege ist, das Jodbindungsvermögen des Restes relativ erhöht. Dafür spricht die Tatsache, daß die für Ölsäure erwartete Jodzahl nur in geringem Maße überschritten wird. Dieser Vorgang mag ja im großen und ganzen bestimmend für den Verlauf der diesbezüglichen analytischen Konstanten sein, doch dürften die feineren Abweichungen wohl mit dem Abbau der mittelhohen Säuren verknüpft sein. Die Produkte ihres Abbaus werden noch weniger hervortreten, weil sie vom Plasma des Pilzes wahrscheinlich direkt resorbiert werden können.

Das Absinken der Neutralisationszahl unter den für reine Ölsäure erwarteten Wert kann man eigentlich nur dadurch erklären, daß Körper entstanden sind, welche ihre sauren Eigenschaften voll-

ständig verloren haben, welche unverseifbar geworden sind. Eine Bestätigung dieser Erklärung wäre sehr leicht durch die analytische Ermittlung des unverseifbaren Anteils im Öle zu erbringen. Leider habe ich diese Untersuchungen versäumt und bin — durch Aufdeckung der erwähnten Beziehungen — auf den Wert derselben erst nach Beendigung meiner praktischen Arbeiten hingewiesen worden.

SIECKERMANN findet bei seinen Arbeiten über die Zersetzung der Fette durch Pilze ebenfalls, daß bei freien Säuren die Neutralisationszahl und bei Glyceriden die Verseifungszahl mit dem Grade des Verschimmeln abnahm. Leider hat SPIECKERMANN nur gemischte Glyceride, vegetabilische Öle angewandt. Als Beleg dafür seien einige seiner Daten angeführt.

1. Ölsäure mit 28 Tagen Wachstum	Verlust an Ölsäure	Jodzahl		Neutralisationszahl	
		vorher	nachher	vorher	nachher
Versuch . . .	52,6 %	89,4	81,9	195,5	188,1
Versuch . . .	62,1 %	89,4	84,2	195,5	188,1
Kontrolle . . .		89,4	76,1	195,5	192,1
Kontrolle . . .		89,4	77,3	195,5	192,1

2. Rüböl	Fettverlust	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl
Kontrolle	—	19	172,4	99,9
Versuch Nr. 1	18,9 %	126,6	172,6	87,6
Versuch Nr. 2	29,8 %	126,1	168,3	101,4
Versuch Nr. 3	38,0 %	135,3	163,5	103,6

Eine weitere Kritik an der Annahme des Auftretens niederer Säuren ist durch eine Gegenüberstellung der Neutralisationszahl-differenz mit der POLENSKE- und der REICHERT-MEISSEL-Zahl gegeben.

	I	II	III	IV	V	VI
Neutralisationszahldifferenz:	4,55	3,64	—3,85	—1,91	1,82	0
Polenske-Zahl:	1,27	2,8	1,4	—	1,1	0,8
Reichert-Meissl-Zahl:	2,09	1,58	1,18	1,1	2,308	0,84

Ogleich man hierbei von vornherein in Betracht ziehen muß, daß die REICHERT-MEISSEL-Zahl und die POLENSKE-Zahl komplexe analytische Daten sind, die hauptsächlich konventionelle Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie haben, wird man aus dem Schwanken derselben doch gewisse Schlüsse ziehen können.

Die POLENSKE-Zahl hängt im allgemeinen von mittelhohen, die REICHERT-MEISSL-Zahl von niederen Fettsäuren ab. Das Diagramm (Fig. 4) drückt den Verlauf dieser Größen gegenüber der Neutralisationszahldifferenz aus.

Es wäre eigentlich zu erwarten gewesen, daß die POLENSKE-Zahl mit der Neutralisationszahldifferenz konform ginge, sie zeigt aber keinen klaren Zusammenhang mit ihr. Dagegen fällt und steigt die REICHERT-MEISSL-Zahl mit der Neutralisationszahldifferenz. Man könnte daraus folgern, daß vor allem die niederen Säuren an der Bildung der Neutralisationszahldifferenz beteiligt wären. Das scheint aber ein nicht ganz richtiger Schluß zu sein, denn die Neutralisationszahl wird von der REICHERT-MEISSL-Zahl und der POLENSKE-

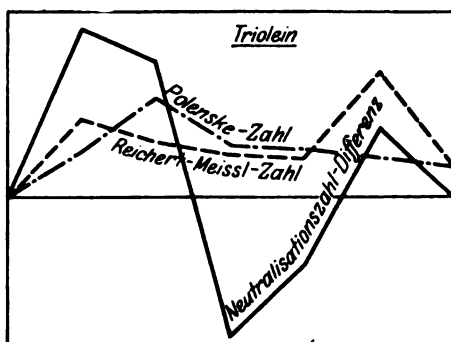


Fig. 4

Vergleich von POLENSKE- und REICHERT-MEISSL-Zahl mit Neutralisationszahl-Differenz

Zahl gemeinsam, also sowohl von den niederen, als auch von den mittelhohen Fettsäuren bedingt. Wie aus der Anschauung des Diagramms (Fig. 4) hervorgeht, ergibt die Summierung beider Größen auch eine zufriedenstellende Konformität.

Aus diesen Ergebnissen ist zwar ersichtlich, daß niedere Säuren als Zersetzungsprodukte der Ölsäure außerhalb der Pilzzellen auftreten.

Die angewandten Untersuchungsmethoden sind aber zu grob, um daraus einen genauen Schluß auf die chemische Natur derselben zu ziehen. In dieser Hinsicht dürfte wohl nur ein präparatives Vorgehen zum Ziele führen.

Zur REICHERT-MEISSL-Zahl ist noch interessant zu bemerken, daß sie mit der Permanganatzahl der Nährlösung konform läuft. Auch hier ist zwar zu bemerken, daß das Reduktionsvermögen für Permanganat eine recht unbestimmte Größe ist, die uns über die chemische Zusammensetzung des reduzierenden Körpers im unklaren läßt; doch ist sie als Vergleichsgröße anstandslos zu verwenden. Aus ihrer überraschenden Einstimmigkeit mit den Schwankungen der REICHERT-MEISSL-Zahl geht hervor, daß die Permanganatzahl zum größten Teil durch ein wasserlösliches, intermediäres Spaltprodukt des Fettsäureabbaus verursacht sein muß. Es liegt sehr nahe, dabei an eine niedere Oxsäure zu denken.

Wenn die reduzierende Substanz aus Stoffwechselabfällen des Pilzes bestände, müßte ein mit der Zeit kontinuierliches Ansteigen der Permanganatzahl stattfinden.

Aus folgendem Diagramm (Fig. 5) ist aber ganz deutlich ein mit der REICHERT-MEISSL - Zahl konformes Schwanken ersichtlich.

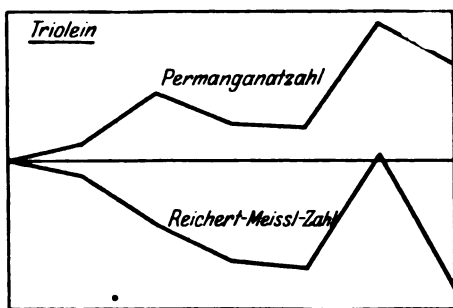


Fig. 5
Vergleich von Permanganat- und REICHERT-MEISSL-Zahl

Die Hydroxylzahl

Wenn man nach diesen Auseinandersetzungen bei *Penicillium glaucum* die extrazelluläre Aufspaltung der höheren Fettsäuren in niedere annehmen kann, so taucht die Frage nach der Art und Weise dieser Spaltung auf. Das Schwanken der Jodzahl auch über den für reine Ölsäure erwarteten Wert läßt eine Entstehung von Doppelbindung zum Zwecke weiterer Spaltung möglich erscheinen. Doch bleibt das immer eine Annahme stark hypothetischen Charakters.

Zu positiveren Ergebnissen führt die Auswertung der Hydroxylzahl. Die Höhe der Hydroxylzahl hängt von der Menge der vorhandenen alkoholischen OH-Gruppe ab. Freies Glycerin würde als dreiwertiger Alkohol also eine recht hohe Hydroxylzahl haben, doch ist seine Mitwirkung in dem untersuchten Öle ausgeschlossen, weil es sich in reinem Zustande darin gar nicht halten könnte. (Es sei hier nochmals bemerkt, daß die Glycerinprobe auch in der wässrigen Nährlösung stets negativ ausgefallen ist.) Doch ist eine Beeinflussung der Hydroxylzahl durch Glycerinverbindungen, in diesem Fall durch nur teilweise verestertes Glycerin, Di- und Monoolein, möglich. Die größte Wirkung würde dabei beim Vorliegen von Monoglycerid stattfinden, in einem Molekül Monoglycerid würden 2 alkoholische OH-Gruppen reagieren können.

Wenn man daher annimmt, daß der gesamte Gehalt des Öles an Ölsäure unter Zurücklassung von Monoglycerid entstanden wäre, und wenn man die daraus berechnete Hydroxylzahl dieses Monoglycerides von der gefundenen Hydroxylzahl abzieht, so muß die Hydroxylzahldifferenz unbedingt auf die Fettsäuren entfallen.

Zur Auswertung dieser Gedankengänge ist zunächst die größtmögliche durch Monoglycerid bedingte Hydroxylzahl berechnet worden. Auf 3 Moleküle Ölsäure kämen 2 OH-Gruppen. $x =$ Prozentgehalt an Nichtester $\cdot \frac{3}{2}$ KOH. Folgende Tabelle gibt die Zusammenstellung der gefundenen und der für das Monoglycerid errechneten Hydroxylzahl.

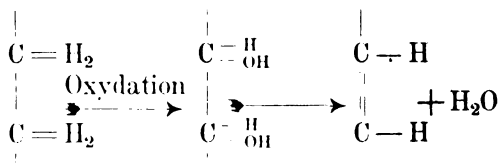
	I	II	III	IV	V	VI
1. Gefundene Hydroxylzahl:	41,75	44,75	54,57	43,97	106,65	35,97
2. Hydroxylzahl des Monoglycerids:	2,84	9,92	21,1	27,9	32,4	50,7
Differenz 1—2:	38,91	34,83	33,47	16,07	74,25	—14,73

Wahrscheinlich wird die auf die Fettsäuren entfallende Hydroxylzahl noch höher sein als die Differenzgröße angibt, da besonders in den späteren Stadien das Glycerin wohl ganz aufgezehrt werden wird, doch hat man bei dieser Betrachtungsweise den Vorteil, die Hydroxylzahldifferenzen mit Bestimmtheit für die Fettsäuren buchen zu können.

In welchem Verhältnis sich die OH-Gruppen auf die veresterte und auf die unveresterte Säure verteilen, geht aus der Hydroxylzahlbestimmung am Gesamtöle leider nicht hervor. Es ist aber sicher, daß auch die veresterte Säure OH-Gruppen aufzuweisen hat. Das ungespaltene Ausgangsmaterial zeigte, wahrscheinlich unter dem Einfluß der gespannten Sterilisierdämpfe oxydiert, schon eine positive Hydroxylzahl.

Dieses Entstehen der Hydroxylzahl auf nicht biologischer Grundlage darf man aber nicht als den einzigen Faktor für die diesbezüglichen Analysenresultate auffassen. Wenn das der Fall wäre, dürfte sich nicht — wie hier — ein Schwanken ihres Verlaufes bemerkbar machen. Daraus ist zu entnehmen, daß die Hydroxylierung eine Rolle im Abbau der Fettsäuren spielt.

Wie weit dieselbe auf Zwischenstufen der Sprengung von Doppelbindungen (in diesem Falle Dioxystearinsäure) oder auf Hydroxylierung zum Zwecke der Bildung von Doppelbindungen beruht, ist schwer zu sagen. Es wäre denkbar, daß die Bildung von Doppelbindungen, d. h. von Sprengungsmöglichkeiten der Kohlenstoffatomkette auf folgendem Wege vor sich ginge:



In den beiden erwähnten Fällen müßten sich dann Jodbindung und Hydroxylzahl gegenüberstehen, also antagonistischen Verlauf zeigen.

	I	II	III	IV	V	VI
Jodzahl Differenz:	-9,4	-9,56	0,74	0,3	8,08	0,27
Hydroxylzahl Differenz:	38,91	34,83	33,47	16,07	74,25	-14,73

Die Kurve (Fig. 6) stellt den Verlauf beider Größen noch anschaulicher dar.

Wie man aus den Kurven sieht, zeigt sich ein Antagonismus beider Größen und damit eine Bestätigung der erwähnten Annahmen.

Leider geht daraus noch nicht die eindeutige Zuteilung der Rolle, welche die Hydroxylzahl im Fettabbau spielt, hervor, daß sie aber überhaupt dabei mitwirkt, ist aus diesen Untersuchungen klar ersichtlich.

Als nächstes Untersuchungsobjekt wäre das

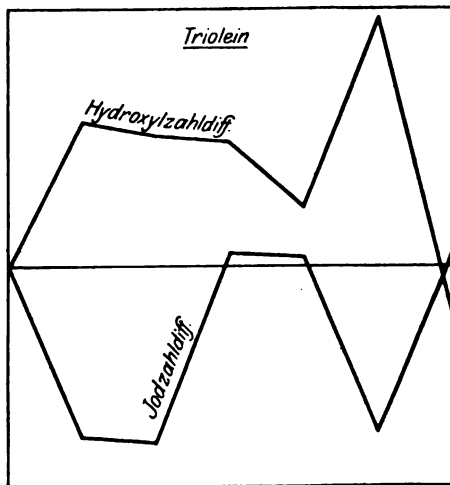


Fig. 6
Vergleich von Hydroxyl- und Jodzahl-Differenz

Tripalmitin

zu behandeln. Das Wachstum des Pilzes war in diesen Kulturen nicht genau zu verfolgen, weil der Pilzkörper ganz in dem weißen, undurchsichtigen Tripalmitinpulver verschwand. Nur die Sporenträger ragten als grau-grüner Belag darüber hinaus; die Sporenentwicklung setzte etwas später ein als beim Triolein. Bei der Verarbeitung der Kulturen lag das Tripalmitin als vollständig von Pilzhypen um- und durchwachsender Kuchen vor.

Das Tripalmitin war daraus durch 24stündige Soxhlet-Extraktion mit Petroläther nicht restlos zu entfernen, so daß die gefundenen Daten des Fettverbrauches unzuverlässig sind. Von einem Zerreiben des Pilzkuchens mit Sand wurde Abstand genommen, weil diese Methode den Fehler einschließt, daß Zellinhaltsstoffe des Pilzes mitgelöst werden können, und weil die Ermittlung des Ölverbrauches kein so großes Interesse für unsere Betrachtungen hat.

Beim Tripalmitin wurden fünf Unterbrechungsstadien angewandt in der Zeitdauer von 10, 24, 30, 40, 54 Tagen. Die gefundenen

analytischen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden. Dabei ist die Reihenfolge der Zusammenstellung von dem Grad der Zersetzung abhängig gemacht worden. Diese Reihenfolge entspricht nicht der nach der Wachstumsdauer gefundenen. Das mag an der nicht völlig gleichmäßigen Verteilung des Tripalmitinpulvers auf der Nährlösung und an der Verteilung der Pilzsporen beim Impfen liegen.

Untersuchungsergebnisse der Tripalmitinkulturen

0	24	10	30	40	54	Wachstumsdauer des Pilzes in Tagen
3,98	38,0	35,23	31,37	20,35	39,32	Permanganatverbrauch der Nährlösung einer Kultur in cem $\frac{\text{KMnO}_4}{10}$
4,30	3,45	3,72	—	2,0	4,60	Neutralisationszahl der Nährlösung einer Kultur in cem $\frac{\text{KOH}}{10}$
8,0	8,0	8,0	10,0	10,0	8,0	Angewandtes Öl in g
8,0	—	—	9,40	9,30	6,60	Zurückgewonnenes Öl in g
0	—	—	0,6	0,7	1,4	Ölverbrauch in g
—	—	1,582	0,33	0,44	1,51	Trockensubst. des Pilzes in g
207,2	201,9	199,1	195,5	185,9	165,5	Esterzahl des zurückgewonnenen Öles
0,7	3,75	3,55	9,92	11,34	35,22	Neutralisationszahl des zurückgewonnenen Öles
0,33	1,03	2,89	2,42	2,21	2,15	Jodzahl des zurückgewonnenen Öles
18,79	36,70	35,94	35,27	28,30	53,95	Hydroxylzahl des zurückgewonnenen Öles
0,28	2,0	1,50	2,16	2,03	2,07	Polenske-Zahl des zurückgewonnenen Öles
1,096	1,40	0,76	1,06	0,81	0,97	Reichert-Meißl-Zahl des zurückgewonnenen Öles

Der besseren Anschaulichkeit wegen ist noch eine graphische Darstellung des Verlaufs der chemischen Konstanten beigegeben worden (Fig. 7).

Aus der Betrachtung der Neutralisationszahl und der Esterzahl ergibt sich, daß die Spaltung des Glycerids in diesem Falle lange nicht so weit gegangen ist wie beim Triolein, obgleich das Pilzwachstum dem Anschein nach ein beinahe ebenso üppiges war wie dort.

Es soll nun die Neutralisationszahl und die Esterzahl nach demselben Schema verglichen werden wie vorher beim Triolein, d. h. man geht von der Annahme aus, daß die Spaltung des Tripalmitins außerhalb der Pilzzelle nur bis zum Glycerin und zur Palmitinsäure ginge. Dann kann man sich für den Fall, daß das Glycerin des gespaltenen Esters nicht mitwirkt, die zu erwartende Neutralisationszahl dadurch errechnen, daß man aus der gefundenen Esterzahl die Menge an unzersetztem Glycerid berechnet und aus der übrigbleibenden Menge des zersetzten Glycerids die KOH-Bindung

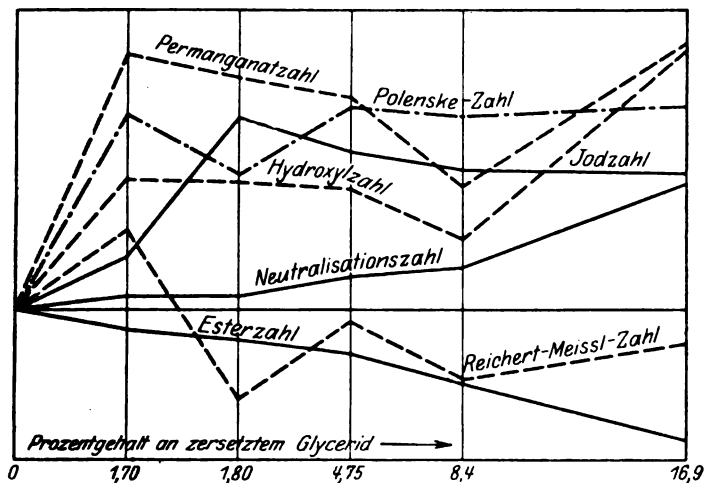


Fig. 7
Verlauf der chemischen Konstanten des Tripalmitins

in bezug auf Palmitinsäure. Man findet in diesem Falle dabei, daß die gefundene Neutralisationszahl unter der erwarteten liegt, d. h. eine Subtraktion der errechneten Neutralisationszahl von der gefundenen gibt stets negative Werte.

	I	II	III	IV	V
Errechnete Neutralisationszahl:	6,72	9,55	13,12	23,0	43,12
Gefundene Neutralisationszahl:	3,75	3,55	9,92	11,34	35,22
Differenz:	-2,97	-6,0	-3,20	-11,66	-7,9

Auch für die Annahme, daß das gesamte Glycerin des ursprünglichen Esters in teilweiser Bindung noch im Öle vorhanden wäre, läßt sich nur eine durchweg negative Neutralisationszahldifferenz berechnen. Hierbei hat man — wie schon früher besprochen — nur die jeweilige Esterzahl von der Verseifungszahl des Ausgangsmaterials abziehen.

	I	II	III	IV	V
1. Errechnete Neutralisationszahl:	6,10	8,90	12,50	22,10	43,50
2. Gefundene Neutralisationszahl:	3,75	3,55	9,92	11,34	35,22
Differenz 2—1:	—2,35	—5,34	—2,58	—10,76	—8,28

Das Sinken der Neutralisationszahl unter den erwarteten Wert kann man sich eigentlich wieder nur so erklären, daß in diesem Falle unverseifbare Körper in derartig großen Mengen entstanden sind, daß die gebildeten niederen Säuren bei weitem nicht ausreichen, um die dadurch scheinbar heruntergedrückte Neutralisationszahl auf das erwartete Maß zu erhöhen.

In Übereinstimmung mit diesen Resultaten stellt SPIECKERMANN bei seinen Versuchen mit Palmitinsäure ein Sinken der Verseifungszahl fest. Folgende Zahlen sind seiner Arbeit „Die Zersetzung der Fette durch Pilze“ entnommen:

Palmitinsäure	Verlust	Neutralisationszahl	Verseifungszahl
Versuch	26,2 %	196,2	210,1
Kontrolle	—	213,7	216,8
Versuch	16,5 %	206,6	219,8
Kontrolle	—	219,8	224,0

Diese Zahlen, wie auch die übrigen, zeigen einen anderen Verlauf als die des Trioleins, wenngleich sich diese Änderungen auch nicht so sehr auf die Richtung des Verlaufs der analytischen Daten beziehen, als auf seine Ausmaße. Dieser Unterschied muß durch die Grundeigenschaften der beiden Untersuchungsobjekte bedingt sein, denn die Pilzkulturen sind in beiden Fällen unter genau den gleichen Bedingungen angesetzt worden, mit gleicher Nährlösung und demselben Pilz.

Der augenscheinlichste Unterschied der beiden Substanzen ist der Aggregatzustand. Triolein ebenso wie Ölsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, Tripalmitin schmilzt erst bei 63°, Palmitinsäure bei 62,6°. Der starre Körper wird dem Pilz natürlich schwerer zugänglich sein als der flüssige, schon aus physikalischen Gründen. Eine weitere Erschwerung des Angriffs gegenüber dem Triolein liegt beim Tripalmitin im Fehlen der Doppelbindung vor. In diesem chemischen Unterschied wird vor allem der Grund für die Abweichungen der chemischen Untersuchungsergebnisse von denen des Trioleins zu suchen sein.

Beim Triolein war die Bruchstelle des Fettsäuremoleküls vorausbestimmt durch die mittelständige Doppelbindung. Hier ist keine

besondere Angriffsstelle im Molekül vorgezeichnet und damit besteht die Möglichkeit, daß zu gleicher Zeit eine Anzahl von verschiedenen Bruchstücken auftreten, welche wiederum die mannigfaltigsten Kombinationen ergeben können. Vergleichsweise kann man sagen, daß bei der Ölsäure durch die feststehende Doppelbindung ein Knick in dem Verlauf ihrer Aufspaltung entstanden ist, während bei der gesättigten Fettsäure dieser Verlauf stetiger ist, entsprechend der einheitlicheren Struktur ihres Moleküls.

Außer dem verhältnismäßig gleichmäßigen Verlauf der Analysenzahlen des Tripalmitins fällt noch ihre, gegenüber dem Triolein, geringe Größe auf. Dieses geringere Auftreten von intermediären Spaltprodukten wird wohl auf die schwerere Angreifbarkeit des Tripalmitins zurückzuführen sein.

Dieselbe wird ein gesteigertes Nahrungsbedürfnis des Pilzes zur Folge haben, und deshalb werden leichter zugängliche Zwischenprodukte um so schneller aufgezehrt werden. Aus diesen Gründen ist das Tripalmitin zum Studium der Physiologie des Fettabbaus nicht so geeignet wie das Triolein, es zeigt aber doch auch die vorher festgestellten, prinzipiell wichtigen Phasen: das Erscheinen der Jodzahl, der Hydroxylzahl und das mit der Verseifungszahl schwankende Auftreten niederer Säuren.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SPIECKERMANN zeigt das an und für sich gegen Jod indifferente Tripalmitin nach dem Verschimmeln ein Jodadditionsvermögen. Bei SPIECKERMANN heißt es: „Die gesättigten Säuren zeigen nach dem Verschimmeln häufig ein geringes Jodadditionsvermögen, das um so größer wird, je weiter die Säuren zersetzt sind.“

Die Feststellung, daß das Jodbindungsvermögen proportional der Zersetzung zunimmt, konnte bei meinen Untersuchungen nicht gemacht werden, sie ist von SPIECKERMANN auch sehr wenig durch Analysendaten belegt worden.

Folgende Daten sind seiner Arbeit entnommen:

	Verlust	Jodzahl	
		Versuch	Kontrolle
Laurinsäure	88,7	16,6	0,7
Laurinsäure	66,3	2,3	0,7
Myristeinsäure	58,5	3,4	0,2
Myristeinsäure	77,5	2,8	0,2
Palmitinsäure	30,2	1,3	0,3
Palmitinsäure	16,9	1,3	0,3

Die vorher in der Literaturbesprechung erwähnte Annahme SPIECKERMANNs, daß die Jodzahl durch mitgelöste Pilzinhaltsstoffe bedingt sei, kann nicht richtig sein, denn das pilzbewachsene Tripalmitin ist in diesem Falle auf einem Wege zurückgewonnen worden, der die Mitwirkung von jodbindenden Zellinhaltsstoffen ausschließt. Daher kann man aus der Jodzahl des verschimmelten Tripalmitins folgern, daß sie durch Zwischenprodukte des Palmitinsäureabbaus bedingt sei.

Das ist eine wichtige Feststellung und wertvolle Bestätigung der Auslegungen der Untersuchungen am Triolein, eine Stütze für die Annahme der Bildung von Doppelbindungen zum Zwecke der Molekülsplaltung. Eine Gegenüberstellung des Verlaufs der Jodzahl mit dem anderer Daten ist aber als Beweis nicht zuverlässig genug, weil ihre Schwankungen nur sehr gering sind, und oft innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Die Hydroxylzahl zeigt sich hier wieder in ganz beträchtlichem Maße. Es soll bei ihrer Betrachtung dieselbe Überlegung angestellt werden wie vorher beim Triolein.

Wenn die Spaltung des Tripalmitins, des Triglycerides, nur bis zum Monoglycerid gehen würde, würde dadurch eine Hydroxylzahl auftreten, die man nicht der Fettsäure zuschreiben dürfte (die eben durch die beiden freien OH-Gruppen des Monoglycerids bedingt wäre). Diese größtmögliche, durch Glycerin bedingte Hydroxylzahl ist aus dem Grad der Zersetzung des Tripalmitins berechnet worden. Auf 3 Moleküle Palmitinsäure würden 2 OH-Gruppen kommen. $x = \text{Prozentgehalt an Nichtester} \cdot \frac{3}{2} \text{ KOH}$. Die durch Subtraktion der so errechneten Hydroxylzahl von der gefundenen auftretende Differenzzahl entfällt unbedingt auf die Fettsäure.

	I	II	III	IV	V
Gefundene Hydroxylzahl:	36,7	35,94	35,27	28,3	53,95
Errechnete Hydroxylzahl:	1,43	1,51	4,00	8,94	14,2
Differenz:	35,27	34,43	31,27	19,36	39,75

Die Differenzzahl zeigt im allgemeinen einen geringen Abfall. Diese Tatsache steht im Einklang mit der beim Triolein gefundenen und man könnte den beim Triolein angedeuteten Antagonismus von Jodzahl und Hydroxylzahl, beim Vergleich des geringen Anstiegs der Jodzahl mit dem geringen Abfall der Hydroxylzahl, für bekräftigt halten, doch sind die analytischen Verhältnisse hier nicht deutlich genug, um ein klares Bild zu entwerfen. Bezüglich des

Auftretens niederer Säuren ist die **POLENSKE-** und die **REICHERT-MEISSEL-Zahl** zu betrachten. Beide Zahlen zeigen nur geringe Schwankungen, die aber doch recht auffällig mit denen der Verseifungszahl zusammenfallen.

	I	II	III	IV	V
Verseifungszahl:	205,65	202,15	205,4	197,2	200,72
1. Polenske-Zahl:	2,0	1,50	2,16	2,08	2,07
2. Reichert-Meissl-Zahl:	1,40	0,76	1,06	0,81	0,97
Summe von 1 und 2:	3,40	2,26	3,22	2,84	3,04

Beim Vorhandensein größerer Mengen niederer Säuren liegt auch die Verseifungszahl verhältnismäßig hoch, d. h. das mittlere Molekulargewicht erniedrigt sich. In den Stadien, in welchen weniger niedere Säuren vorhanden ist, ist das mittlere Molekulargewicht vermindert, d. h. wenn die niedrigen Säuren verbraucht worden sind, bleiben die hohen übrig.

Ebenso wie bei den Untersuchungen am Triolein, zeigt auch hier die **REICHERT-MEISSEL-Zahl** einen konformen Verlauf mit der Permanganatzahl der Nährlösung. Damit sind die Untersuchungsergebnisse des Trioleins durch die Untersuchungen am Tripalmitin im wesentlichen bestätigt worden.

Sesam-Öl

Am Schluß dieser experimentellen Betrachtungen sollen noch die über die Ernährung von *Penicillium glaucum* mit einem natürlichen vegetabilischen Öle stehen. Als solches wurde Sesamöl gewählt. Über seine Eigenschaften berichtet **HAGER (19)** im „Handbuch der Pharmazeutischen Praxis“: „Es ist gelb, geruchlos und ist nicht trocknend, angenehm schmeckend, wird schwer ranzig.“ „Konstanten des Öles: Verseifungszahl 187—192. Jodzahl 102,7—111,7, **REICHERTSche Zahl** 0,35. Bestandteile: Triglyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Leinölsäure.“

Beim Sesamöl sind 8 Unterbrechungsstadien angewandt worden, die der Wachstumsdauer von 8, 10, 16, 24, 33, 40, 47 und 58 Tagen entsprechen. Die Untersuchungsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt worden, in diesem Falle nach der Wachstumsdauer geordnet.

Von den chemischen Konstanten ist eine graphische Darstellung ihres Verlaufes beigegeben (Fig. 8).

Bei diesem Untersuchungsobjekt werden sich natürlich nicht dieselben rechnerischen exakten Betrachtungen anstellen lassen,

wie beim Triolein und beim Tripalmitin, weil es ein Gemisch von chemisch verschiedenen Glyceriden ist. Man kann hier nur nach der Bestätigung der vorher gefundenen Beziehungen durch den absoluten Verlauf der Analysendaten suchen, oder sich ein Bild von der verschiedenen Angreifbarkeit der einzelnen Bestandteile des Öles machen.

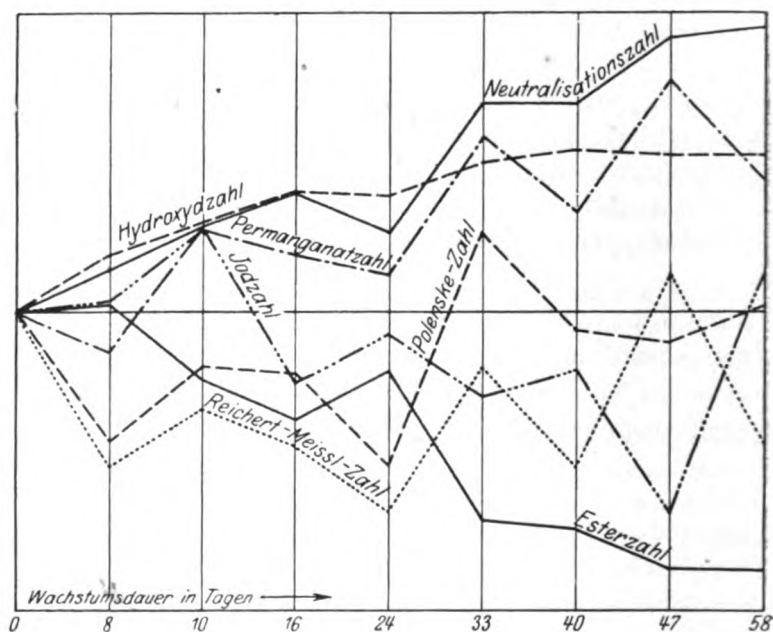


Fig. 8

Verlauf der chemischen Konstanten beim Sesamöl

Die Verseifungszahl erhöht sich fast immer, ein Zeichen dafür, daß das mittlere Molekulargewicht im allgemeinen erniedrigt wird, daß also niedrigere Säuren auftreten.

Stadien:	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Verseifungszahl:	168,8	199,0	189,8	189,1	191,1	187,9	186,2	190,7	193,3
Differenz:		12,2	3,0	2,3	4,3	1,1	-0,6	3,9	6,5

Die Differenz zwischen der Verseifungszahl des Ausgangsmaterials und der gefundenen Verseifungszahl gibt den Säureüberschuß an; die für die Annahme der enzymatischen Glyceridspaltung theoretisch mögliche Säuremenge wird im allgemeinen immer überschritten.

Untersuchungsergebnisse der Sesamölkulturen

0	8	10	16	24	33	40	47	58	Wachstumsdauer des Pilzes in Tagen
16	20,87	60,3	46,63	35,48	110,83	69,63	141,05	85,7	Permanganatverbrauch der Nährlösung einer Kultur in cem $\frac{\text{KMnO}_4}{10}$
4,3	4,3	4,01	4,3	3,92	3,72	—	3,72	5,012	Neutralisationszahl der Nährlösung einer Kultur in cem $\frac{\text{KOH}}{10}$
15,55	10,18	8,83	10,1	10,41	10,09	12,46	10,14	12,17	Angewandtes Öl in g
15,59	9,6	7,77	8,79	9,38	6,94	9,45	7,03	10,68	Zurückgewonnenes Öl in g
—	0,58	1,06	1,30	1,03	3,15	3,01	3,11	1,49	Ölverbrauch in g
—	0,38	0,77	0,94	0,58	1,51	1,08	0,89	0,68	Trockensubstanz des Pilzes in g
186,2	186,9	166,7	156,8	169,7	129,9	128,5	117,3	117,0	Esterzahl des zurückgewonnenen Öles
0,58	12,08	23,06	32,08	21,37	58,0	57,69	73,38	76,27	Neutralisationszahl des zurückgewonnen. Öles
111,3	109,3	115,76	107,5	110,1	106,6	108,0	100,7	113,3	Jodzahl des zurückgewonnenen Öles
—30,8	0	18,1	33,9	31,8	50,1	56,6	54,3	54,2	Hydroxylzahl d. zurückgewonnenen Öles
1,51	0,79	1,21	1,18	0,68	1,93	1,42	1,34	1,51	Polenske-Zahl des zurückgewonnen. Öles
3,18	1,12	1,85	1,42	0,49	2,41	1,09	3,69	1,38	Reichert-Meissl-Zahl d. zurückgewonnen. Öles

Durch den Verlauf der REICHERT-MEISSEL- und der POLENKE-Zahl konnte die Produktion niedriger Säuren in diesem Falle aber nicht klar bestätigt werden. Aus dem pulsierenden Verlauf beider Größen kann man wohl ersehen, daß niedere und mittelhohe Säuren erzeugt und verbraucht werden, doch zeigt sich kein naher Zusammenhang mit der Verseifungszahl. Wahrscheinlich ist das Sesamöl doch ein zu komplexer Körper, um diese Produkte eindeutig hervortreten zu lassen.

Die Jodzahl zeigt Hebungen und Senkungen gegenüber der Ausgangsgröße. Es gibt danach im Verlauf des Ölabbaues Zeitpunkte, in denen ein Teil der leichter angreifbaren, mit Doppelbindungen versehenen Säuren gänzlich abgebaut worden ist, so daß infolgedessen die Jodzahl des Öles verhältnismäßig niedrig steht; andererseits gibt es Zeitpunkte, in welchen der Abbau der Fettsäuren noch nicht so vollständig ist, in welchen die jodbindenden

Zwischenprodukte überwiegen, so daß ein relatives Steigen der Jodzahl stattfindet.

Bei einer Gegenüberstellung von Jod- und Hydroxylzahl kommt wieder der erwartete Antagonismus beider Zahlen zum Ausdruck.

Jodzahl:	109,3	115,7	107,5	110,1	106,6	108,0	100,7	113,3
Hydroxylzahl:	0	18,1	33,9	31,8	50,1	56,6	54,3	54,2

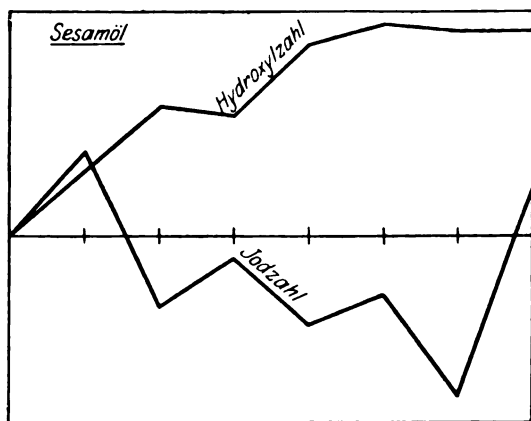


Fig. 9
Jod- und Hydroxylzahl

Im allgemeinen steht einem Anstieg der Hydroxylzahl ein Abfall der Jodzahl gegenüber (Fig. 9).

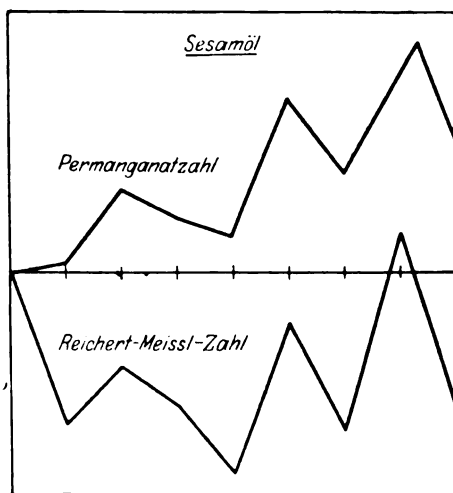


Fig. 10
Vergleich von Permanganatzahl und REICHERT-MEISSEL-Zahl

Daraus könnte man wieder schließen, daß die Hydroxylierung an der Bildung jodbindender Körper beteiligt sei, und zwar würden OH-Gruppen wahrscheinlich durch Doppelbindungen abgelöst werden und umgekehrt.

Die Permanganatzahl der Nährlösung zeigte auch hier einen sehr deutlich konformen Verlauf mit der REICHERT-MEISSL-Zahl, womit die Annahme der Produktion von niederen, wasserlöslichen Körpern im Abbau der Fettsäuren eine weitere Bestätigung gefunden hat. Das Diagramm Fig. 10 veranschaulicht diese Tatsache.

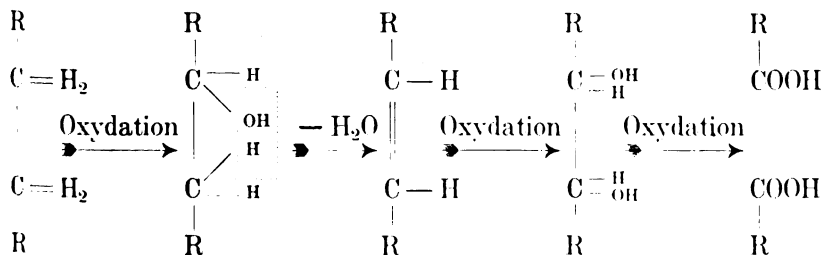
Schlußbetrachtung

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gestatten folgende Schlüsse zu ziehen: Bei der Ernährung von *Penicillium glaucum* durch Fette zeigt es sich, daß bereits außerhalb der Zellen ein weitgehender Fettabbau stattfindet.

Als Zwischenprodukte der Fettzehrung lassen sich jodbindende Körper, niedrigere Säuren, Hydroxylverbindungen, wasserlösliche, reduzierende Körper und unverseifbare Anteile außerhalb der Zellen erkennen.

Es ist danach falsch, den Fettabbau durch Schimmelpilze als einen rein intrazellulären Vorgang aufzufassen. Es ist sogar anzunehmen, daß ein Abbau der höheren Glyceride zu bedeutend niederen Produkten außerhalb des Pilzkörpers stattfinden muß, um überhaupt eine Nahrungsaufnahme möglich zu machen.

Der Einblick, den man durch diese Untersuchungen in den Chemismus des Fettabbaus durch *Penicillium glaucum* gewinnt, ließe sich in folgender Hypothese zusammenfassen, deren exakter Beweis allerdings wohl nur auf chemisch-präparativem Wege möglich sein wird. Die gesättigte Fettsäure wird zur Hydroxylverbindung oxydiert, die Hydroxylgruppe reagiert mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms unter Wasserausscheidung und Entstehung einer Doppelbindung, durch weitere Oxydation entsteht über die Dioxydverbindung ein Bruch der Kohlenstoffkette unter Säurebildung:



Ob die Oxydation durch den Luftsauerstoff bewerkstelligt wird, oder durch Dehydrierung nach der Theorie von WIELAND, kann hierbei natürlich nicht entschieden werden.

Abstract

The results of the investigations permit to draw the following conclusions: In the nutrition of *Penicillium glaucum* with fats, it is shown, that a vast decomposition of fats takes place already outside the cells.

Iodine binding bodies, lower acids, hydroxyl-compounds, watersoluble reducing bodies, and parts which are not saponifiable, are discernible as between-products outside the cells.

It is wrong, therefore, to interpret the loss of fat by mold-fungi as a merely intercellulare process.

It may even be assumed that a change of higher glycerides to considerably lower products must have happened outside the body of the fungus, to make an absorption of food possible at all.

The insight gained by these investigations into the chemismus of the fat decomposition, may be summed up in the following hypothesis, the accurate proof of which will be possible indeed only in a chemical preparatory way: The saturated fatty acid becomes oxydised to a hydroxylcompound, the hydroxyl group reacts with a hydrogen-atom of the adjacent carbon-atom, eliminating water and forming a double union; by further oxydation a breach of the carbon chain arises past the dioxy-compound and acid is being developed.

Whether the oxydation is caused by the oxygen of the air, or by dehydration, according to the theory of WIELAND, is here not possible to decide.

Literaturquellen

1. MATTHES und ZIEGENSPECK, Theoretische Betrachtungen über die Ölkonstanten als Maßstab für die Veränderung von Ölen während des Keimens der Samen. Mez, Archiv XVIII (1927), S. 269—281. — 2. E. MATTHES, Physiologische Untersuchungen über Umwandlungen des Öles im keimenden Sonnenblumensamen. Mez, Archiv 1927, S. 79—135. — 3. R. H. SCHMIDT, Über Aufnahme und Verarbeitung von fetten Ölen durch Pflanzen. Flora 1891, 74, S. 300. — 4. M. RUBNER, Über Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden. Archiv f. Hygiene 1900, S. 38—67. — 5. K. SCHREIBER, Fettzersetzung durch Mikroorganismen. Archiv f. Hygiene 1902, 41, S. 328. — 6. O. LAXA, Spaltung des Butterfettes durch Mikroorganismen. Archiv f. Hygiene 1902, 41, S. 119. — 7. JENSEN, Ranzigwerden der Butter. Centralblatt f. Bak-

- teriologie. 2. Abt., Bd. VIII, S. 11. — 8. RAHN, Zersetzung von Fetten. Centralblatt f. Bakteriologie 1906, 15, S. 53 u. 422. — 9. RAHN, Ein paraffinzersetzender Schimmelpilz. Centralblatt f. Bakteriologie 1906, 16, S. 16 u. 382. — 10. OKTA, Über die fettzehrende Wirkung der Schimmelpilze. Biochem. Zeitschr. 1911, 31, S. 177. — 11. HANNS und STOCKY, Über die chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf Butter. Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel, Bd. III, S. 606. — 12. SPIECKERMANN, Zersetzung von Fetten durch Pilze. Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungsmittel 1912, 23, S. 308, und 1914, I, S. 83. — 13. HERRMANN, Abbau der Fettsäuren. Biochem. Zeitschrift 1914, 59, S. 333. — 14. BLAGOWETSCHESKI, Samenreifung. Biochem. Zeitschrift 1925, 157, S. 201—220. — 15. W. O. TAUSON, Zur Frage über die Assimilation des Paraffins durch Mikroorganismen. Biochem. Zeitschrift 1925, 155, S. 356—368. — 16. E. SOMMARUGA, Über Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen. Zeitschrift f. Hygiene 1894, Bd. 18, S. 441. — 17. CZAPECK, Biochemie der Pflanzen, Bd. I (1913) und Bd. III (1921). — 18. BENECKE-JOST, Lehrbuch der Pflanzenphysiologie (1924). — 19. HAGERs Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. — 20. RÖTTGER, Nahrungsmittelchemie, 1907.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Botanisches Archiv. Zeitschrift für die gesamte Botanik](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [23](#)

Autor(en)/Author(s): Küssner Willi

Artikel/Article: [Physiologische Untersuchungen über die Ernährung von *Penicillium glaucum* durch Fette 197-237](#)