

Welzl
Biochemie der Ernährung

Ermin Welzl

Biochemie der Ernährung



Walter de Gruyter
Berlin · New York 1985

Autor

Dr. mag. pharm. Ermin Welzl
Direktor der Medizinisch-Technischen Schulen
des Bundeslandes Tirol
Anichstraße 35
A-6020 Innsbruck

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Welzl, Ermin:
Biochemie der Ernährung / Ermin Welzl. - Berlin
; New York : de Gruyter, 1985.
ISBN 3-11-009605

Copyright © 1985 by Walter de Gruyter & Co., Berlin 30. Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Printed in Germany.

Satz und Druck: Appl, Wemding
Bindearbeiten: D. Mikolai, Berlin
Einbandentwurf: Hansbernd Lindemann, Berlin.

Vorwort

Die stürmische Entwicklung der Naturwissenschaften in den vergangenen Jahrzehnten hatte eine weitgehende Spezialisierung der einzelnen Fachdisziplinen zur Folge, ja sogar innerhalb der einzelnen Fachrichtungen können wir eine Aufspaltung beobachten.

Dieses Buch „Biochemie der Ernährung“ soll auf keinen Fall den Weg in eine neue Fachrichtung beschreiten, sondern im Gegenteil das umfangreiche Gebiet der Ernährung des Menschen in seinen Zusammenhängen darstellen.

Dem Menschen als Endverbraucher einer vielfältigen Nahrungskette werden mit der Nahrung Nährstoffe pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie unbedingt notwendige Mineralstoffe (Spurenelemente) angeboten. Entsprechend dieser Grundvorstellung bietet sich als logisches Konzept folgender Aufbau des Buches an. Zuerst werden die biochemischen Vorgänge beim Aufbau der Nahrungsmittel bei Pflanze und Tier sowie die chemische Zusammensetzung der Inhaltsstoffe erläutert. Anschließend wird auf Möglichkeiten, die Nahrungsmittel durch Verfahren und Zusätze zu verbessern und zu konservieren, eingegangen. Den letzten Abschnitt bildet daher die Verwertung der Nahrungsmittel durch den Menschen, also die biochemischen Prozesse im Rahmen der Verdauung. Da der Mensch durch seine Nahrung nicht nur Nährstoffe, sondern auch Schadstoffe aufnimmt, wäre das Buch ohne die Berücksichtigung dieser aktuellen Problematik unvollständig. Das – „Wie werden wir mit den Umweltbelastungen auf dem Lebensmittelsektor fertig, wie entgiften wir in unserem Körper solche Schadstoffe“ – ist ein integrierter Bestandteil der Verdauung und des Stoffwechsels.

Dieses Buch ist für Ernährungsmediziner und Diätassistenten gedacht. Studierenden der Sozialmedizin, Bodenkultur, Veterinärmedizin, Pharmazie, Lebensmittelchemie und Biologie soll es jene Zusammenhänge vermitteln, die in der einschlägigen Literatur meistens nicht mehr berücksichtigt werden.

Die gelegentlich notwendigen botanischen und mikrobiologischen Kenntnisse werden dem Leser im Hauptteil des Buches, jeweils bei den entsprechenden Kapiteln, nahegebracht.

Dem Verlag Walter de Gruyter danke ich in mehrfacher Weise, insbesondere Herrn Dr. Rudolf Weber für Anregungen und Herrn Lutz-Henning Stehr für die angenehme Zusammenarbeit und für die sorgfältige Drucklegung.

Innsbruck, im Sommer 1985

Ermin Welzl

Maßeinheiten

(Système International d'Unités)

Größe	Einheit	Zeichen
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Stromstärke	Ampere	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol

Größe	Einheit	Zeichen	Umrechnung in ältere Einheit
Kraft	Newton	N	1 kp = 9,81 N
Druck	Pascal	Pa	1 Pa = 9,869 · 10 ⁻⁶ atm = 0,0075 Torr
	Bar	bar	1 atm = 1,013 bar
			1 mmHg = 1,332 mbar
Energie Wärmemenge Arbeit	Joule	J	1 cal = 4,187 J

Konzentrationsmaße

Konzentrationsangabe	Erklärung
Molarität (M)	Anzahl der Mole Gelöstes pro Liter Lösung [mol · l ⁻¹]
Normalität (N)	Anzahl der Äquivalente Gelöstes pro Liter Lösung [val · l ⁻¹]
Volumenprozent (Vol-%, v/v*)	Anzahl der Milliliter Gas oder Flüssigkeit, die in 100 ml Lösung enthalten sind
Massenprozent (% w/w*)	Anzahl der Gramm Gelöstes, die in 100 g Lösung enthalten sind
Milligramm-Prozent (mg-%)	Anzahl der Milligramm Gelöstes in 100 g Lösung
parts per million (ppm)	Anzahl der Teilchen A auf 10 ⁶ Teilchen A + B + C + ... 1 ppm = 10 ⁻⁴ %
parts per billion (ppb)	Anzahl der Teilchen A auf 10 ⁹ Teilchen A + B + C + ... 1 ppb = 10 ⁻⁷ %

Teile und Vielfache

10 ⁻¹²	Pico	p	10 ⁻⁶	Mikro	μ	10 ³	Kilo	k
10 ⁻⁹	Nano	n	10 ⁻³	Milli	m	10 ⁶	Mega	M

Inhaltsverzeichnis

1	Ernährung – Allgemeines	1
2	Pflanzliche Nahrungsmittel	5
2.1	Kohlenhydrate: Assimilation – Assimilationsprodukte	6
2.1.1	Photosynthese	6
2.1.2	Kohlenhydrate	13
2.1.2.1	Monosaccharide	14
	Chemisches Verhalten der Monosaccharide	16
	a) Reduzierende Wirkung	16
	b) Epimerisation	16
	c) Halbacetalbildung	16
	d) Glykosidische Bindung	18
	e) Oxidation von Monosacchariden	20
	Monosaccharide – Zusammenstellung	21
	Monosaccharide als Nahrungsmittel	24
	a) Stärkehydrolysate	24
	b) Invertzucker	25
	c) Bienenhonig	25
	Von Monosacchariden abgeleitete, mehrwertige Alkohole	27
	a) Hexite	27
	b) Pentite	28
	c) Cyclite	29
2.1.2.2	Di- und Oligosaccharide	31
	Disaccharide	31
	Oligosaccharide	35
2.1.2.3	Polysaccharide	37
	Speicherstoffe der Pflanzen als Nahrungsmittel	38
	a) Stärke	38
	b) Dextrine	42
	c) Dextrane	42
	d) Glykogen	42
	d) Inulin	42
	Gerüstsubstanzen der Pflanzen – Ballaststoffe der Nahrungsmittel	43
	a) Cellulose	43
	b) Hemicellulose	45
	Füllstoffe der Pflanzen – Gelierende Nahrungsmittel	46
	a) Pektine	46

VIII

	b) Schleimstoffe von Meeresalgen	48
	Pflanzengummi	50
2.1.3	Chemosynthese	52
2.2	Proteine: Assimilation – Assimilationsprodukte	53
2.2.1	Aufnahme und Transport der Nährsalze	53
2.2.2	Bildung stickstoffhaltiger Pflanzennährsalze	57
2.2.2.1	Bildung von Stickstoffoxiden aus Luftstickstoff durch elektrische Entladung	57
2.2.2.2	Bindung des Luftstickstoffs durch Bakterien und Pilze	58
2.2.2.3	Verarbeitung von Nitraten über den Pflanzenstoffwechsel	60
	Reduktive Aminierung	61
	Transaminierung	61
	Andere Stickstoff übertragende und speichernde Systeme	63
	a) Das Glutamin, eine NH ₂ -Gruppen übertragende Verbindung	63
	b) Bildung von Alkaloiden als Stickstoffspeicher	63
	c) Bildung von Harnstoff als Stickstoffspeicher	66
	d) Pyrimidinsynthese	67
2.2.3	Proteine – Eiweiße	69
2.2.3.1	Aufbau von Proteinen aus Aminosäuren	69
2.2.3.2	Proteine – Übersicht	73
2.2.3.3	Pflanzliches Eiweiß als Nahrungsmittel	74
2.2.4	Proteide	75
2.2.4.1	Nucleoproteide	76
2.2.4.2	Aufbau von Nucleinsäuren	76
2.2.4.3	Reduplikation und Informationsübertragung	78
2.3	Fette: Assimilation – Assimilationsprodukte	84
2.3.1	Assimilation von Fetten aus Kohlenhydraten	84
2.3.2	Fette und Öle	89
2.3.2.1	Zusammensetzung der Fette	90
2.3.2.2	Fettgewinnung	91
2.3.2.3	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Fette	91
	a) Physikalische Eigenschaften	91
	b) Chemische Eigenschaften	92
2.3.2.4	Fette und Öle – Überblick	93
2.3.2.5	Fetthärtung	96
2.3.3	Lipide	96
2.4	Dissimilation	98
2.4.1	Aerobe Atmung	98
2.4.1.1	Kohlenhydratabbau	100
	Glykolyse	101
	Pentosephosphat-Weg	103

2.4.1.2	Fettabbau	104
2.4.1.3	Eiweißabbau	104
2.4.1.4	Nucleinsäureabbau	106
2.4.1.5	Citronensäurecyclus, Tricarbonsäurecyclus (TCC)	109
2.4.1.6	Atmungskette	112
2.4.2	Gärung	114
2.4.2.1	Alkoholische Gärung	115
2.4.2.2	Milchsäuregärung	116
2.4.2.3	Buttersäuregärung	118
2.5	Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe	120
2.5.1	C ₂ -Baustein – Aktivierte Essigsäure	121
2.5.2	C ₅ -Baustein – Aktives Isopren	122
2.5.3	C ₉ -Baustein – Phenylpropan	126
2.5.4	Pflanzeninhaltsstoffe mit gemischtem Bauprinzip	129
3	Böden, Dünger, Pflanzenhormone, Biocide	131
3.1	Böden	131
3.1.1	Bildung der Böden	131
3.1.2	Zusammensetzung der Böden	132
3.1.2.1	Mineralische Bodenbestandteile	132
	Magmatische Gesteine	132
	Absatz- bzw. Sedimentgesteine	135
	a) Mechanische Sedimente	135
	b) Chemische Sedimente	135
	c) Organische Sedimente	136
	Umwandlungsgesteine	137
3.1.2.2	Nichtmineralische Bodenbestandteile	137
3.1.2.3	Humus	140
3.2	Düngung	141
3.2.1	Nährstoffbedarf der Pflanzen	141
3.2.2	Dünger	142
3.3	Pflanzenhormone	147
3.3.1	Funktion	147
	a) Die Zellstreckung	147
	b) Die Zellteilung	148
	c) Die Zelldifferenzierung	148
3.3.2	Pflanzenwuchsstoffe	149
3.3.3	Wachstumshemmstoffe	150
3.3.4	Anwendung von Phytohormonen	151
3.3.5	Übersicht über Wuchs- und Hemmstoffe	154

3.4	Biocide – Schädlingsbekämpfungsmittel	158
	Allgemeines	158
3.4.1	Einteilung und Beschreibung der Biocide	160
3.4.2	Insekticide	161
3.4.2.1	Natürliche Insekticide	161
3.4.2.2	Synthetische Insekticide	163
	Chlorkohlenwasserstoff-Insekticide	163
	Phosphorsäureester-Insekticide	164
	Carbamat-Insekticide	165
3.4.3	Zusammenstellung der handelsüblichen Biocide	166
3.4.3.1	Insekticide	166
3.4.3.2	Rodenticide	170
3.4.3.3	Acaricide und Ovicide	170
3.4.3.4	Acaricide und Fungicide	171
3.4.3.5	Fungicide	172
3.4.3.6	Nematicide	172
3.4.3.7	Molluscicide	173
3.4.3.8	Herbicide	173
4	Pilze	175
4.1	Vermehrung der Pilze	176
4.2	Pilze als Nahrungs- und Futtermittel	177
4.3	Pilzgifte – Mykotoxine	179
4.3.1	Gifte höherer Pilze	179
4.3.2	Gifte niederer Pilze	182
5	Tierische Nahrungsmittel	187
5.1	Tierhaltung zum Zwecke der Ernährung	187
5.1.1	Ernährung und Verdauung bei Tieren	188
5.1.1.1	Verdauung beim Rind	189
5.1.1.2	Verdauung beim Huhn	192
5.1.2	Tierfütterung	193
5.1.2.1	Energieträger	193
5.1.2.2	Vitamine und Mineralstoffe	194
5.1.2.3	Andere Futtermittelzusätze	196
5.2	Nahrungsmittel tierischer Herkunft	199
5.2.1	Fleisch	199
	Muskelgewebe	200
5.2.2	Binde- und Stützgewebe	202

5.2.3	Knochen und Knochengewebe	204
5.2.4	Fett und Fettgewebe	206
5.2.5	Milch und Milchprodukte	207
5.2.5.1	Bestandteile der Milch	207
5.2.5.2	Gerinnung der Milch	208
5.2.5.3	Milchprodukte	209
	Käse	209
	Butter	212
5.2.6	Eier	214
5.2.6.1	Eiklar	214
5.2.6.2	Eidotter	214
5.2.6.3	Eihäutchen und Eierschale	215
5.3	Nährwert der Nahrungsmittel und biologische Wertigkeit	215
6	Essentielle Nahrungsbestandteile	217
6.1	Vitamine	217
6.1.1	Fettlösliche Vitamine	218
6.1.1.1	Carotin (Provitamin A) und Vitamin A	218
6.1.1.2	Vitamin D	219
6.1.1.3	Vitamin E	221
6.1.1.4	Vitamin K	224
6.1.2	Wasserlösliche Vitamine	225
6.1.2.1	Vitamin B ₁ (Thiamin, Aneurin)	225
6.1.2.2	Vitamin B ₂	226
6.1.2.3	Nicotinsäureamid (Nicotinamid)	227
6.1.2.4	Folsäure (Pteroylglutaminsäure)	229
6.1.2.5	Pantothensäure	230
6.1.2.6	Vitamin B ₆ (Pyridoxin, Adermin)	231
6.1.2.7	Vitamin-B ₁₂ -Gruppe (Cobalamine, Corrine)	232
6.1.2.8	Vitamin C (L-Ascorbinsäure)	234
6.1.2.9	Biotin	236
6.2	Essentielle Aminosäuren	238
6.3	Essentielle Fettsäuren – Prostaglandine	239
6.4	Spurenelemente	240
7	Getränke	245
7.1	Alkoholische Getränke	245
7.1.1	Weine	245
7.1.2	Bier	246

XII

7.2	Alkoholfreie Getränke	249
7.2.1	Tafelwässer, Mineralwässer	249
7.2.2	Obstsüßmoste, Fruchtsäfte, Fruchtnektar	250
7.2.3	Fruchtsaftgetränke, Limonaden, Kunstbrausen	252
7.2.4	Tee	252
7.2.5	Kaffee	254
7.2.6	Kakao	256
8	Gewürze	259
8.1	Allgemeines	259
8.2	Gewürze pflanzlicher Herkunft	259
8.3	Mineralische Gewürze – Fleischextrakte	279
8.4	Süßstoffe	281
9	Lebensmittelfarben und -farbstoffe	285
9.1	Allgemeines	285
9.1.1	Definition von Farbe und Farbstoff	285
9.1.2	Chemische Konstitution und Farbigkeit	286
9.2	Natürliche Farben und Farbstoffe in Lebensmitteln	288
9.2.1	Carotinoide	289
9.2.2	Anthocyane – Anthocyanidine	291
9.2.3	Porphinfarbstoffe	293
9.2.3.1	Häm – Myoglobin – Hämoglobin	293
9.2.3.2	Chlorophyll	294
9.2.3.3	Benzochinonfarbstoffe	295
9.3	Künstliche Farben und Farbstoffe in Lebensmitteln	296
9.3.1	Azofarbstoffe	297
9.3.2	Triphenylmethanfarbstoffe	299
9.3.3	Anthrachinonfarbstoffe	300
10	Konservierung der Nahrungsmittel	303
10.1	Konservierung gegen Bakterien und Pilzbefall	303
10.1.1	Physikalische Konservierungsmethoden	305
10.1.1.1	Sterilisation (Vollentkeimung)	305
	a) Sterilisation durch feuchte Hitze = strömenden Wasserdampf	305
	b) Sterilisation durch trockene Hitze	306
	c) Sterilisation durch Ultrafiltration	306
	d) Sterilisation durch Gammastrahlen, Kathodenstrahlen, UV-Strahlen	306

10.1.1.2	Teilentkeimung	306
	a) Pasteurisieren	306
	b) Konservieren durch Trocknung	307
	c) Konservierung durch Kälte, Tiefkühlen, Schockfrost	307
10.1.2	Chemische Konservierungsmethoden	308
10.1.2.1	Konservierung durch Salzen und Zuckern	308
10.1.2.2	Konservierung durch Säuren	309
10.1.2.3	Konservierung durch Räuchern	309
10.1.2.4	Konservierung durch Benzoesäure und Derivate	310
10.1.2.5	Konservierung durch andere Konservierungsmittel	311
10.2	Konservierung gegen physikalische und chemische Veränderungen der Lebensmittel	312
10.3	Gesetzliche Regelungen	313
11	Verwertung der Nahrungsmittel durch den menschlichen Organismus	317
11.1	Verdauung	317
11.1.1	Allgemeines	317
11.1.2	Verdauungsvorgänge in den einzelnen Abschnitten des Verdauungs- traktes	317
11.1.2.1	Mund – Speichel	317
11.1.2.2	Magen – Magensaft	319
	a) Bildung des Magensaftes	319
	b) Funktionsweise des Magensaftes	320
	c) Bestandteile des Magensaftes	321
11.1.2.3	Dünndarm	324
	a) Gallensaft	324
	b) Pankreassaft	327
11.1.2.4	Dickdarm	332
11.2	Resorption der Nahrungsspaltprodukte	335
11.2.1	Passiver Transport	335
11.2.2	Aktiver Transport	335
11.3	Transport der Nährstoffe im Blut	337
11.4	Stoffwechsel	337
11.4.1	Intermediärstoffwechsel	337
11.4.2	Mineralstoffwechsel	337
11.4.2.1	Wasserhaushalt	338
11.4.2.2	Aufgabe und Bedeutung der Elektrolyte, Ionenverteilung	339
11.4.3	Nierenfunktion – Harn	342

XIV

12	Lebensmittelgifte – Schadstoffe – Entgiftungsmechanismen	345
12.1	Allgemeines	345
12.2	Gruppen von Schadstoffen	346
12.3	Die Nahrungskette	346
12.4	Entgiftungsmechanismen	349
12.4.1	Hydrolytische Spaltung – Hydrolyse	351
12.4.2	Oxidation und Hydroxylierung	351
12.4.3	Reduktion	353
12.4.4	Alkylierung – Methylierung	353
12.4.5	Acetylierung	354
12.4.6	Konjugatbildung	354
12.4.7	Amidsynthese	355
12.4.8	Mercaptursäurebildung	355
12.4.9	Komplexe Bindung von Schwermetallen	356
13	Katalysatoren	359
13.1	Allgemeines	359
13.2	Biochemische Katalysatoren – Enzyme bzw. Fermente	360
13.3	Einteilung der Enzyme	361
13.4	Die wichtigsten Coenzyme und ihre Wirkung	362
13.4.1	Oxidoreduktasen	362
13.4.2	Energiereiche Coenzyme	363
13.4.3	Gruppenübertragende Coenzyme	365
14	Sachregister	367

1 Ernährung – Allgemeines

Die Ernährungsweise des Menschen hat sich im Laufe der Geschichte mannigfaltig verändert. Der technische und zivilisatorische Fortschritt des letzten Jahrhunderts beeinflusste unsere Lebensgewohnheiten und mit ihnen unsere Ernährung stärker als dies je zuvor der Fall war. Der Geschmack verfeinerte sich, die Ansprüche an die verschiedenen Lebensmittel wurden immer größer. Gemüse und Obst aus fernen Ländern werden importiert, tiefgefrorenes Fleisch aus Übersee findet sich immer häufiger in unserem Nahrungsangebot. Außerdem werden viele Lebensmittel durch zusätzliches Färben und Bleichen sowie durch Geschmackskorrigentien unseren Vorstellungen entsprechend „geschönt“.

Möchten wir über das ganze Jahr mit der gewohnten Fülle von Lebensmitteln in einwandfreiem Zustande versorgt werden, müssen wir ferner Düngemittel, Insekticide, Fungicide, Masthilfen und Konservierungsmittel in Kauf nehmen.

Wir sehen, ehe die Nahrungsmittel, welche die Natur uns bereitstellt, den Konsumenten erreichen, sind diese bereits mit Zusatzstoffen, Pesticidrückständen und anderen Schadstoffen reichlich belastet.

Nahrungsmittel. Unter Nahrungsmitteln werden ganz allgemein Produkte pflanzlicher oder tierischer Herkunft unterschiedlicher Art verstanden, die vom Menschen zum Zwecke der Ernährung verzehrt werden. Nahrungsmittel enthalten im wesentlichen Kohlenhydrate, Eiweiß und Fette, sowie Farb-, Geruch- und Aromastoffe. Mit der Nahrung müssen außerdem noch andere lebensnotwendige Substanzen wie die biokatalytisch wirkenden Vitamine, essentielle Aminosäuren und Fettsäuren, sowie Mineralsalze und Spurenelemente aufgenommen werden.

Grundlage des Aufbaues aller Nährstoffe ist die Fähigkeit der Pflanzen, unter Einwirkung von Sonnenlicht aus dem Kohlendioxid der Luft und Wasser Kohlenhydrate zu bilden. Für den Aufbau von Eiweiß durch die Pflanze ist außer der Assimilation von Kohlenhydraten noch die Aufnahme stickstoff-, schwefel- und phosphorhaltiger Salze aus dem Boden erforderlich. Unter Einwirkung entsprechender Enzyme kann die Pflanze aus Produkten des Kohlenhydratabbaues auch Fett synthetisieren. Pflanzen sind somit imstande, aus energiearmen, anorganischen Materialien energiereiche organische Verbindungen aufzubauen. Diese können im Rahmen von Dissimilationsvorgängen zerlegt bzw. veratmet werden. Die dadurch frei werdende Energie wird als Wärme, mechanische Energie (Bewegung, Wachstum), chemische Energie (Stoffwechselreaktionen), osmotische Energie usw. benötigt.

Pflanzen werden von Menschen und Tieren als Nahrung verzehrt. Im Rahmen der Verdauung wird die Nahrung zerkleinert und letztlich wieder in ihre Bestandteile (Monosaccharide, Aminosäuren und Fettsäuren) zerlegt. Diese werden resor-

biert und den entsprechenden Körperzellen zugeführt, in denen aus niedermolekularen Bausteinen hochmolekulare Zellbestandteile aufgebaut werden.

Energiebilanz. Die vom Menschen aufgenommene Nahrung wird zum Aufbau körpereigener Substanzen und zur Energiegewinnung für die verschiedenen Lebensvorgänge benötigt. Bei jeder Energieformung wird jedoch ein gewisser Energieanteil in Wärme umgesetzt, die letztlich an die Umgebung verloren geht, d. h. die von unserem Körper aufgebauten Substanzen enthalten weniger Energie als ursprünglich in unserer Nahrung enthalten war. Bei einer Nahrungskette, wie sie uns Menschen als Endverbraucher meist vorangeht, nimmt die in der Nahrungskette weitergegebene Energiemenge ab. Für den Energiefluß gilt als Faustregel, daß von Stufe zu Stufe der Energiebetrag jeweils auf $\frac{1}{10}$ des vorherigen Betrages sinkt. Direkte pflanzliche Ernährung ist somit energetisch günstiger, während eine lange Nahrungskette mit größeren Energieverlusten verbunden ist. Vom Standpunkt der Energiegewinnung ist die Fleischnahrung besonders aufwendig. Eine ausreichende Versorgung der Bevölkerung mit Fleisch erfordert daher eine Vervielfachung der landwirtschaftlichen Nutzfläche oder einen durch Düngung gesteigerten Ernteertrag.

Aus diesen Überlegungen verstehen wir, warum Völker der Dritten Welt sich vorwiegend pflanzlich ernähren. Nutztiere würden den größten Teil der pflanzlichen Biomasse selbst verbrauchen. Allerdings besteht bei ausschließlich pflanzlicher Ernährung das Problem der Eiweißunterversorgung und hierin ein schwerwiegendes Problem der Welternährung.

Kreislauf der Elemente. Die Elemente, aus denen die Nährstoffe aufgebaut sind, durchlaufen über die Nahrungskette ein Kreissystem, in dem sie über Ausscheidung und Mineralisierung in den abiotischen Bereich gelangen und von dort erneut vielfach über den Stoffwechsel von Mikroorganismen, von höheren Lebewesen, meist Pflanzen, wieder aufgenommen werden. Als Beispiel wollen wir den Kreislauf des Elementes Kohlenstoff verfolgen (Abb. 1–1). Greift der Mensch in solche Ökosysteme ein, so wird, wie die mitteleuropäische Kulturlandschaft durch nahezu 2000 Jahre zeigt, bei einer sinnvollen Nutzung die Umwelt kaum geschädigt. Die moderne Zivilisation mit ihrer maschinell betriebenen Landwirtschaft, der intensiven Erschließung kohlenstoffhaltiger Energie- und Rohstoffquellen scheint einen verhängnisvollen Weg zu beschreiten, der viele naturnahe Ökosysteme zerstören wird. Solche ökologischen Probleme sind jedoch mit unserer Ernährung eng verknüpft. Der Mensch von heute ist sich aber häufig nicht mehr bewußt, daß er hinsichtlich seiner Ernährung mitten in der Natur steht und zwar sowohl was die Herkunft der Nahrungsmittel als auch deren Verwertung betrifft.

Chemische Begleitsubstanzen in der Nahrung. Mit pflanzlichen und tierischen Nahrungsmitteln nimmt der Mensch nicht nur die für die Ernährung notwendigen Substanzen auf, es gelangen auch Rückstände aus der chemischen Schädlingsbekämpfung, von Düngemitteln und Masthilfen in unsere Nahrung. Der Ruf nach Rückkehr zur naturbelassenen Ernährung wird laut. Für eine solche Kehrtwendung ist jedoch mittlerweile die Erdbevölkerung zu hoch. Rechnet man für jeden

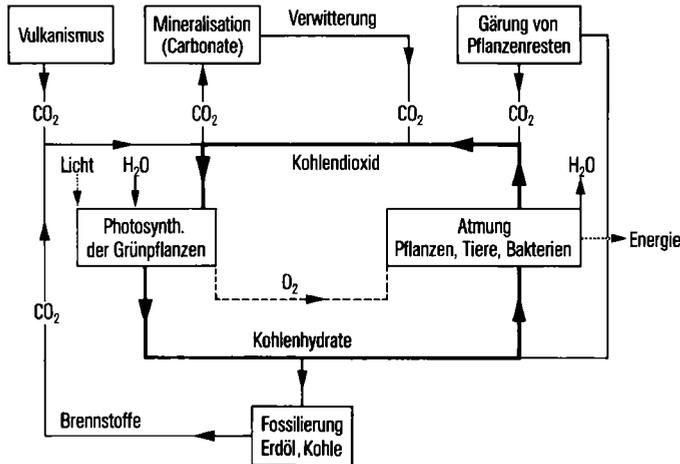


Abb. 1-1: Kohlenstoffkreislauf in der Natur.

Menschen bei bescheidenen Ansprüchen an seine Ernährung eine notwendige Agrarfläche von 0,5 Hektar, so wird im Jahre 2000 bei schätzungsweise 7 Milliarden Menschen eine viel zu geringe, wirtschaftlich nutzbare Fläche zur Verfügung stehen. Man erkennt, daß man ohne chemische Hilfsmittel, sei es bei der Düngung oder der Mästung, nicht mehr auskommt.

Ausgesprochen problematisch sind in den Nahrungsmitteln toxische Restchemikalien aus Industrieabwässern, die über die Nahrungskette Pflanze – Tier – Mensch aufgenommen werden. So wurden z. B. aus quecksilberhaltigen Industrieabwässern an der japanischen Küste Quecksilberverbindungen von den Algen aufgenommen und in deren Zellen zu fettlöslichen, organischen Quecksilberverbindungen umgebaut. Diese Algen werden von algenfressenden Kleinkrebsen verzehrt, die Krebschen in der Folge von kleinen Fischen gefressen, jene wiederum von größeren und großen gefressen bis letztere schließlich vom Menschen zum Zwecke der Ernährung gefangen werden. Da jedes dieser Tiere ein Vielfaches des eigenen Körpergewichtes an Nahrung aufnimmt, kommt es zur Kumulierung dieser Gifte.

Biotransformation im menschlichen Körper. Nach der Resorption der vielfältigen Nahrungsspaltprodukte durch den Verdauungstrakt werden die Substanzen über den Blutweg im Körper verteilt. Diese Verteilung erfolgt hauptsächlich auf osmotischem Wege. Viele von ihnen werden an das Serumeiweiß gebunden und transportiert, andere durchdringen Zellmembranen, wieder andere bilden Ionen und Dipole aus, so daß auch elektrische Ladungen und damit verbunden Adsorptionen beim Transport eine Rolle spielen.

Relativ rasch nach dem Auftreten der Stoffwechselprodukte im Blut werden toxische oder nicht verwertbare Verbindungen über die Nieren (renal) ausgeschieden. Das Maximum der Ausscheidung wird bereits etwa 2 Stunden nach der Nahrungsaufnahme erreicht. Vielfach erfahren jedoch solche Substanzen im Stoff-

wechselgeschehen eine chemische Umwandlung, eine sog. **Biotransformation**, ehe sie über den Harnweg ausgeschieden werden. In diesen Fällen kann sich die Ausscheidung über Stunden und sogar Tage erstrecken. Bei der Biotransformation der unerwünschten Nahrungssubstanzen ist unser Körper bestrebt, durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge oder durch Hydrolyse, Acetylierung oder Konjugatbildung aus schwer wasserlöslichen Rest- und Giftstoffen leicht wasserlösliche Ausscheidungsprodukte zu schaffen. Bei manchen Substanzen, wie z. B. bei chlorierten Kohlenwasserstoffen, gelingen derartige Transformationen nicht oder nur teilweise. In solchen Fällen werden die lipophilen Restsubstanzen im Depotfett unseres Körpers abgelagert. Hierin liegt die Gefahr von vielen Insektizidrückständen, daß sie nämlich im tierischen Fett gespeichert und kumuliert werden. Auch die Rückstände von toxischen Schwermetallen in unserer Nahrung können durch einen Speichermechanismus, d. h. durch komplexe Bindungen an gewisse Eiweißfraktionen in unserem Körper, der gewünschten renalen Ausscheidung entzogen werden.

2 Pflanzliche Nahrungsmittel

Die Analyse von Pflanzenmaterial ergibt hauptsächlich Wasser und die in der Folge angeführten Elemente.

Für die Elementaranalyse wird das getrocknete Pflanzengut verbrannt, die Elemente C, H, O entweichen als CO_2 und H_2O , Stickstoff bildet gasförmiges NH_3 , Schwefel SO_2 -Gas. Zurück bleiben im Aschenmaterial die Mineralstoffe in Form von Oxiden, Phosphaten, etc. (Näheres über Elementaranalyse siehe einschlägige Literatur der Chemie).

1. *C, H, O, N, S, P*: Sie sind Bestandteile organischer Pflanzenstoffe wie Kohlenhydrate, Fette, Eiweiß, Nucleoproteide, Phosphatide, Terpene, Pflanzenfarben, Vitamine, Alkaloide, Alkohole, Aldehyde, organische Säuren.

2. *K, Mg, Ca, Fe, P, S, N, C, O, H*: Diese Elemente liegen als Kationen und Anionen in wäßriger Lösung verteilt vor. Diese Ionen sind verantwortlich für den osmotischen Druck in den Gefäßsystemen der Pflanze. Außerdem sind sie zur Stabilisierung des pH-Wertes der Pflanzensäfte als Puffersysteme von Bedeutung. N, S, P-haltige Salze werden zum Aufbau organischer Verbindungen wie z.B. den Proteinen verwendet. Fe und Mg sind zur Bildung des Chlorophyllfarbstoffes unentbehrlich.

3. Außer diesen Elementen finden sich noch in geringen Mengen die Elemente *B, Al, Mn, Mo, Zn, Cu*; sie werden Spurenelemente genannt. Ihnen kommt eine katalytische Bedeutung im Stoffwechselgeschehen der Pflanze zu.

Das Fehlen der oben angeführten Elemente führt zu Störungen im Pflanzenstoffwechsel mit ausgeprägten Krankheitserscheinungen. So führt z. B. Eisenmangel zur Chlorose, Manganmangel zur sog. Dörrfleckenkrankheit des Hafers, Bor-mangel zur Herz- und Trockenfäule bei Zuckerrüben, Kupfermangel zur sog. Heidemoorkrankheit.

4. Die Elemente Na, Cl, Si kommen zwar in allen Pflanzen mehr oder weniger vor, sind für diese aber nicht lebensnotwendig, d. h. sie können in größeren Mengen gespeichert werden, aber auch ohne Schaden gänzlich fehlen. Nur für Meerespflanzen, die sog. Halophyten, sind Na^+ und Cl^- -Ionen unentbehrlich, während für Landpflanzen zu große Mengen von Na^+ und Cl^- sogar schädlich sein können.

Assimilation – Dissimilation

Die Physiologie des Pflanzenstoffwechsels und damit verbunden die Bildung von Speicherstoffen wie Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße, welche zur Ernährung des Menschen von großer Bedeutung sind, ist durch die **Assimilation** (Aufbau energie-

reicher Verbindungen) und die **Dissimilation** (Abbau der genannten Stoffe zum Energiegewinn in Form von Wärme oder zum Aufbau anderer energiereicher Verbindungen) geprägt.

Assimilation

- Assimilation von Kohlenhydraten aus Kohlendioxid, Wasser und Energie.
 - a) Photosynthese mit Lichtenergie.
 - b) Chemosynthese mit Oxidationsenergie.
- Assimilation der Eiweiße aus Kohlenhydraten und anorganischen N-, S-, P-Verbindungen.
- Assimilation von Fetten aus Kohlenhydraten.

Dissimilation

- Atmung, d. h. oxidativer Abbau zu Kohlendioxid, Wasser und Energie.
 - a) Aerober Abbau der Kohlenhydrate, gewöhnliche Atmung.
 - b) Aerober Abbau von Fett.
 - c) Aerober Abbau von Eiweiß (nur bei Hungerzuständen), außergewöhnliche Atmung.
 - d) Aerober Abbau von Nucleinsäuren.
- Gärung, auch intramolekulare Atmung, ein *anaerober* Abbau mit relativ geringem Energiegewinn.

In der Folge werden die einzelnen Vorgänge des Pflanzenstoffwechsels besprochen und jeweils anschließend die daraus abgeleiteten Substanzen, welche für die Ernährung des Menschen von Bedeutung sind, zusammengestellt.

2.1 Kohlenhydrate: Assimilation – Assimilationsprodukte

2.1.1 Photosynthese

Die Pflanzenzellen bestehen aus Zellkern, Plasma und darin eingelagerten Plastiden. In jungen Zellen sind die Plastiden farblos, sog. *Leukoplasten*, erst später werden daraus *Chromatophoren*. Von diesen Chromatophoren kennen wir *Chloroplasten* und *Chromoplasten*. In den Chloroplasten erfolgt die Photosynthese.

Ein *Chloroplast* (Abb. 2-1) besteht aus einer Doppelmembran. Die innere Membran bildet Thylakoide aus, diese werden zu Grana gestapelt. Solche Thylakoidstapel enthalten die Farbstoffe und Enzyme der Lichtreaktion, während die Matrix des Chloroplasten, sog. Stroma, die Enzyme der Dunkelreaktion enthält. Der Längsdurchmesser eines Chloroplasten mißt etwa 5–6 μm . Eine Pflanzenzelle enthält mehrere hundert Chloroplasten eingelagert.

Chloroplasten enthalten die Farbstoffe Chlorophyll a und b, sowie Carotin und Xanthophyll (Abb. 2-2).

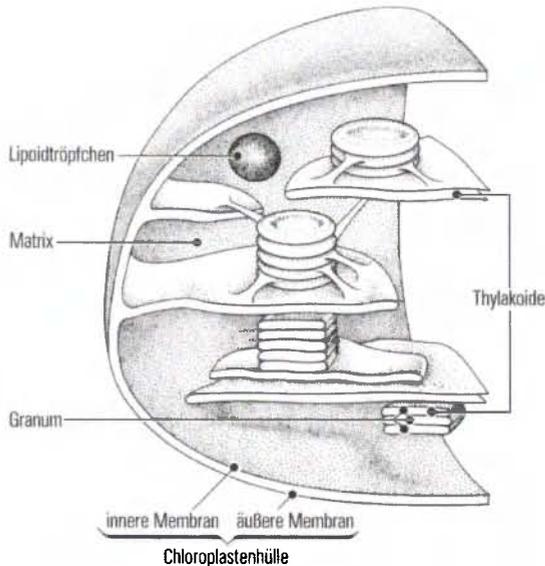


Abb. 2-1: Schema des Chloroplastenaufbaues (nach Berkaloff). In die Membranen der Thylakoide sind Chlorophyll und Enzyme eingelagert. Nach Gestalt der Thylakoide unterscheidet man vesikuläre, d. h. bläschenartige, tubuläre und lamelläre Formen.

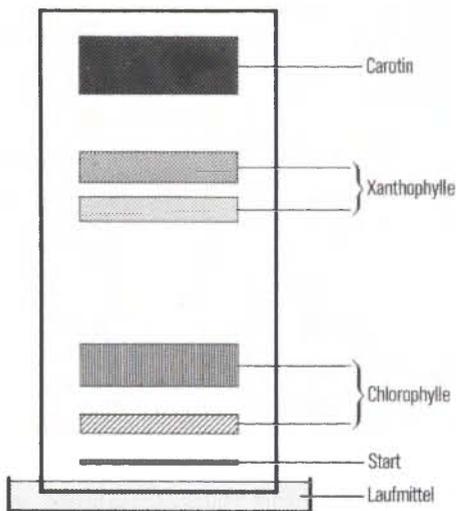


Abb. 2-2: Chromatogramm eines Blattfarbstoffes, (stark schematisiert). Laufmittel: Benzol, Laufzeit: 2 Stunden, Papier: Schleicher & Schüll 2043 b

Die *Chromoplasten* besitzen zum Unterschied von den Chloroplasten nur gelbe und rote Carotinfarbstoffe, nämlich die isomeren α -, β - und γ -Carotine. Beide, Chloroplasten und Chromoplasten, finden sich in Blättern und Früchten, wobei Leukoplasten in grüne Chloroplasten (Ergrünen von jungen Trieben) und weiter in gelbe und rote Chromoplasten (Reifung des Obstes) übergehen.

8 2 Pflanzliche Nahrungsmittel

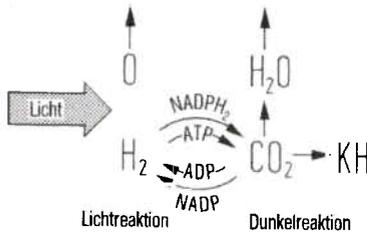
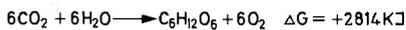


Abb. 2–3: Vereinfachtes Schema der Photosynthese. Die Lichtreaktion der Photosynthese liefert den Wasserstoff und die Energie für die Dunkelreaktion. Das Wasserstoff übertragende System ist NADP/NADPH₂, der Energielieferant das System ATP/ADP. Bei der Dunkelreaktion werden aus CO₂, Wasserstoff u. Energie Kohlenhydrate aufgebaut.

Chlorophyll a und b absorbieren den roten Lichtanteil, dessen Energie in der Folge zur Reduktion des Kohlendioxids benötigt wird, während Carotin und Xanthophyll den blaugrünen Anteil absorbieren und diese Energie zum Aufbau des Enzymsystems der Photosynthese bereitstellen. In den Chloroplasten erfolgt nun, wie erwähnt, die Photosynthese, bei der aus Kohlendioxid, Wasser und Sonnenlicht Kohlenhydrate und Sauerstoff gebildet werden. Der Vorgang kann summarisch folgendermaßen wiedergegeben werden:



Zweckmäßig unterteilt man die Photosynthese in zwei Reaktionsabschnitte (Abb. 2–3), und zwar:

a) Die Lichtreaktion

1. Umformung der Lichtenergie in chemische Energie, die von ATP¹, einem phosphorsäurehaltigen Coenzym, gespeichert wird. Wir sprechen von **Photophosphorylierung**.
2. Bildung des Coenzym NADPH₂² mit hoher reduzierender Wirkung durch Spaltung von Wasser mittels chemischer Energie, sogenannte **Photolyse**.

b) Sekundär- oder Dunkelreaktion

Fixierung des Kohlendioxids und seine anschließende Reduktion zu Kohlenhydraten.

Die Lichtreaktion

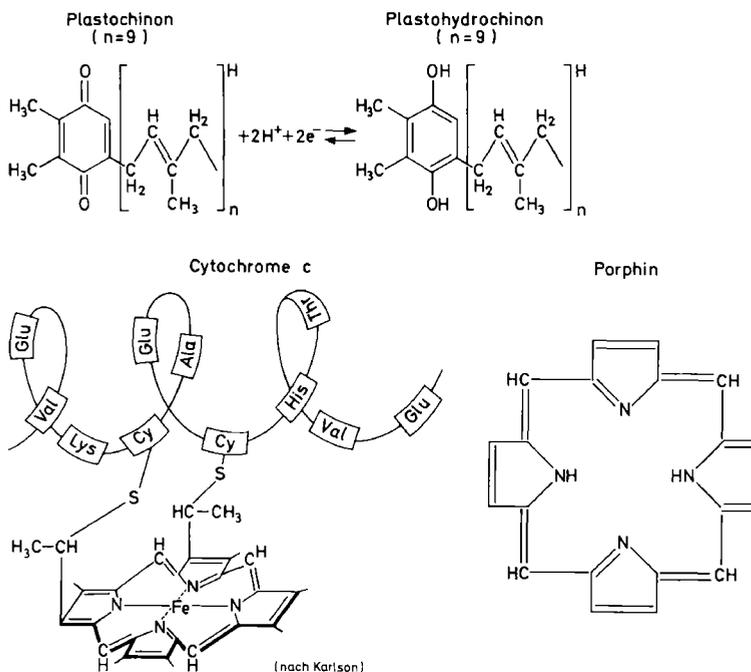
In den Chloroplasten gibt es zwei einander ähnliche Pigmentsysteme, welche das einfallende Licht in chemische Energie umwandeln, sie werden System I und System II genannt. Jedes dieser Systeme enthält die Chlorophyllkomponenten a und b, der Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt im unterschiedlichen Reduktionsvermögen. Die Absorption der Lichtquanten löst einen bestimmten Elektronentransportmechanismus aus, der über Ferredoxin (ein Eisenproteinkomplex) und Plastochinon (ein Chinonredoxsystem) und weiter über Cytochrome, spez.

¹ ATP = Adenosintriphosphat

² NADPH₂ = Reduzierte Form von Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat

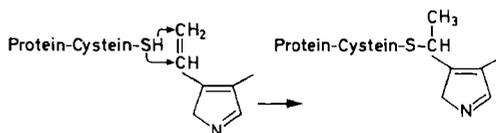
Cytochrom f, läuft, bis die Energie durch ein ADP-ATP System gespeichert wird. Bei diesen als Photophosphorylierung bezeichneten Vorgängen sind noch andere Redoxsysteme beteiligt, eine vollständige Aufklärung des komplizierten Chemismus steht noch aus.

Als Beispiel seien das Plastochinonsystem und das Cytochrom c formelmäßig wiedergegeben.



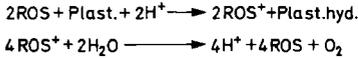
Cytochrom f ist dem Cytochrom c weitgehend ähnlich. Der Eiweißteil des Cytochrom f ist chemisch noch nicht genau definiert.

Cytochrome sind Porphinderivate, die im Stande sind, durch Wertigkeitswechsel des zentral gebundenen Eisenions Elektronen aufzunehmen und abzugeben. Cytochrome finden sich in fast allen Zellen des Tier- und Pflanzenreiches. Sie sind die wichtigsten Enzyme der Zellatmung. Auf Grund verschiedener Lichtabsorption wurden die Cytochromvarianten a, b, c mit ihren Untergruppen a₁, b₁ und c₁ etc. entdeckt. Cytochrome unterscheiden sich durch ihre verschiedenen Eiweißkomponenten, dementsprechend schwankt die relative Molekularmasse zwischen 12000 (Cytochrom c) und 37000 (Cytochrom c₁). Der allen Cytochromen gemeinsame Porphinring enthält beim Cytochrom c zwei Vinylgruppen, an welche über die HS-Gruppen der Cysteinbestandteile der Eiweißteil gebunden ist:



10 2 Pflanzliche Nahrungsmittel

Das angeregte Chlorophyll des Systems II entzieht nun einem im Detail noch nicht erforschten Redoxsystem, hier kurz ROS genannt, Elektronen, die das Plastochinon zu Plastohydrochinon reduzieren. Das so oxidierte ROS^+ oxidiert seinerseits $2H_2O$ zu $4H^+$ und O_2 . ROS^+ wird selbst wieder zu ROS reduziert.



Die photochemische Bindung des Wasserstoffes an das Coenzym $NADP^+$ zu $NADPH_2$ erfolgt im System I. Elektronendonator ist Cytochrom f. Die eigentliche Reduktion erfolgt über Ferredoxin.

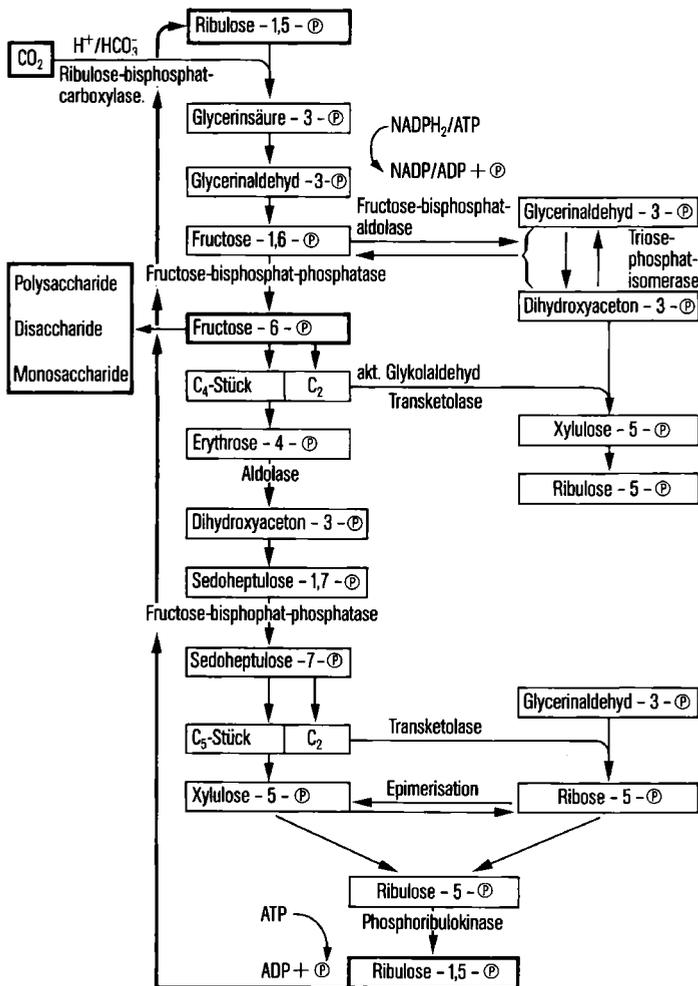
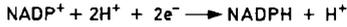


Abb. 2-4: Sekundär- oder Dunkelreaktion der Photosynthese (Calvin-Cyclus). Die Reaktion von CO_2 mit Ribulose-1,5-bisphosphat führt über Glycerinsäure und Fructose-6-P zum Aufbau von Mono-, Di- und Polysacchariden. Ribulose-1,5-P wird regeneriert und steht zur neuerlichen Reaktion mit CO_2 zur Verfügung. Die einzelnen Schritte sind im Text ausführlich erläutert. P = Phosphorsäurerest.



Vereinfachte Schreibweise: NADP statt NADP^+
 NADPH₂ statt $\text{NADPH} + \text{H}^+$
 (analog für NAD, NADH₂)

Die Dunkelreaktion

Das in der Luft enthaltene CO₂ reagiert nicht direkt mit Chlorophyll, sondern bildet zuerst mit verschiedenen, sog. biogenen Aminen reversibel die betreffenden α-Aminosäuren, in der Hauptsache Glutaminsäure, Alanin und Asparaginsäure. Das so gebundene CO₂ wird in der Folge auf Chlorophyll übertragen. Diese primäre Fixierung ist für die Pflanze von enormer Bedeutung, denn nur so ist es möglich, die in der Luft vorhandenen geringen CO₂-Mengen (~ 0,03 Vol. %) bereits im Dunkeln zu speichern und auch nur kurze Belichtungszeiten voll auszunützen.

Für die Bildung der Kohlenhydrate durch Reduktion des Kohlendioxids ist auf Grund verschiedener, faßbarer Zwischenprodukte nachstehender Reaktionsablauf wahrscheinlich (Abb. 2-4, 2-5):

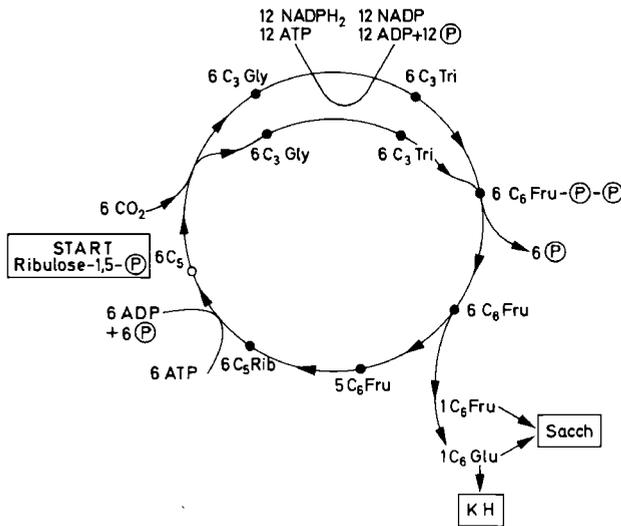
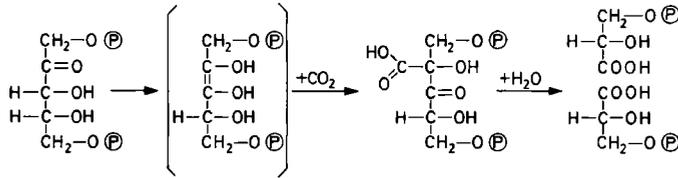


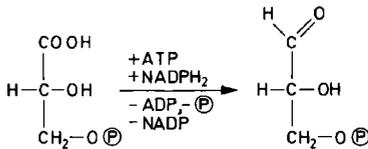
Abb. 2-5: Mengenverhältnisse bei der Dunkelreaktion der Photosynthese. Wiedergabe des Calvin-Cyclus in vereinfachter Form.

- Abkürzungen:
- | | |
|---------|-------------------------------------|
| Gly | Glycerinsäure-3-P |
| Tri | Triose-3-P bzw. Glycerinaldehyd-3-P |
| Fru-P-P | Fructose-1,6-P |
| Fru | Fructose-6-P |
| Glu | Glucose-6-P |
| Sacch | Saccharose |
| KH | Kohlenhydrate |
| Rib | Ribulose-5-P |
| Rib-P-P | Ribulose-1,5-P |

1. **Carboxylierung:** Das aufgenommene CO_2 reagiert mit Ribulose-1,5- P bei Anwesenheit von Ribulosebiphosphat*-Carboxylase zu zwei Molekülen Glycerinsäure-3- P .

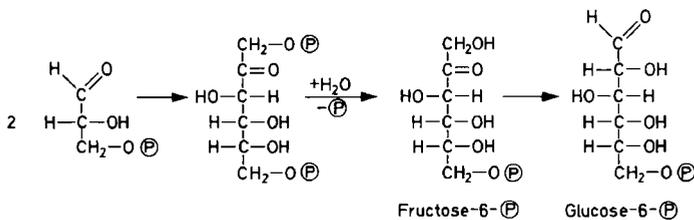


2. **Reduktion:** Anschließend erfolgt die Reduktion des Glycerinsäure-3- P durch NADPH_2 und ATP (Energieförderer) zum Triosephosphat, d. h. Glycerinaldehyd-3- P .



Zwei Moleküle Glycerinaldehyd-3- P reagieren zu Fructose-1,6- P . Der Glycerinaldehyd steht über Triosephosphat-Isomerase mit Dihydroxyaceton-3- P im Gleichgewicht. Die beiden Triosephosphate befinden sich ihrerseits über Fructosebiphosphat-Aldolase mit Fructose-1,6- P im Gleichgewicht.

Unter Abspaltung von einem Molekül Phosphorsäure durch Fructosebiphosphatase entsteht Fructose-6- P und in der Folge Glucose-6- P , aus der die entsprechenden Di- und Polysaccharide aufgebaut werden.



3. **Regeneration des CO_2 fixierenden Ribulose-1,5- P Moleküls.**

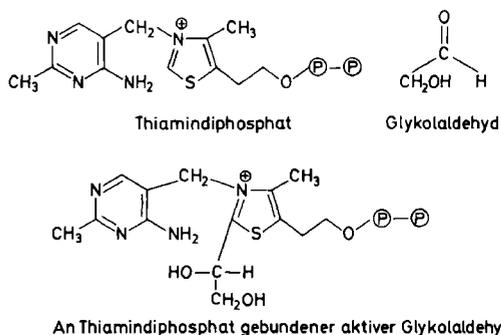
Zur erneuten Fixierung des Kohlendioxids und Rückbildung des Ribulose-1,5- P werden 5 Fructosephosphatmoleküle benötigt, so daß nur jedes sechste Fructosemolekül für den Aufbau von Kohlenhydraten bestimmt ist.

Der Chemismus der Regeneration des Ribulose-1,5- P beginnt mit einer Transketolasereaktion. Dieses Enzym überträgt von Fructose-6- P ein C_2 -Stück, näm-

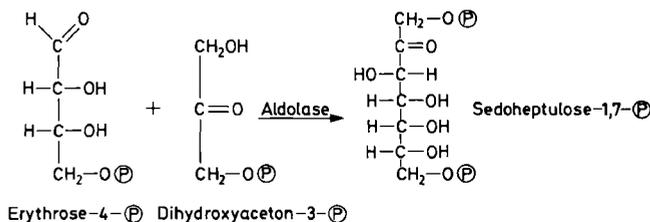
* Zur Nomenklatur der Phosphorsäurebindungen: Sind zwei Phosphorsäuremoleküle an zwei verschiedene C-Atome gebunden, so wird diese Bindung als Bisphosphat bezeichnet. Sind sie über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft, so sprechen wir von Diphosphat.

lich den aktiven Glykolaldehyd, auf das Triosephosphat Dihydroxyaceton-3- P . Es entsteht einerseits Xylulose-5- P , andererseits bleibt Erythrose-4- P zurück (Abb. 2–4).

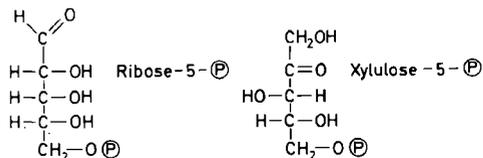
Unter aktivem Glykolaldehyd verstehen wir Glykolaldehyd, welcher an Thiamindiphosphat gebunden ist.



Erythrose-4- P wird mit Dihydroxyaceton-3- P durch eine Aldolasereaktion zu Sedoheptulose-1,7- P aufgebaut.



Nach einer Dephosphorylierung zu Sedoheptulose-7- P wird eine Glykolyl-Gruppe auf Glycerinaldehyd-3- P übertragen, es entstehen Ribose-5- P und Xylulose-5- P .



Beide Substanzen stehen mit Ribulose-5- P im enzymatischen Gleichgewicht. Schließlich wird das Ribulose-5- P zu Ribulose-1,5- P phosphoryliert, der Regenerationskreis ist somit geschlossen.

2.1.2 Kohlenhydrate

Verbindungen, welche mehrwertige Aldehyd- oder Ketonalkohole als Basis besitzen, werden unter der Sammelbezeichnung Kohlenhydrate zusammengefaßt.

Die Reihe der Kohlenhydrate reicht von niedermolekularen Verbindungen, wie z. B. den einfachen Monosacchariden, bis zu hochmolekularen, polymeren Verbindungen, den sogenannten Polysacchariden (Stärke, Cellulose, Hemicellulose, Pektine, etc.).

Der alte Name „Kohlenhydrate“ leitet sich von der Summenformel $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ab und zwar in der damaligen irrigen Annahme, es handle sich um Kohlenstoff-Wasser-Verbindungen, bei denen Wassermoleküle hydratartig an Kohlenstoff gebunden seien. Die Bezeichnung Kohlenhydrate wurde letztlich in Analogie zu den Kohlenwasserstoffen gewählt und bis heute beibehalten.

Die Kohlenhydrate werden eingeteilt in:

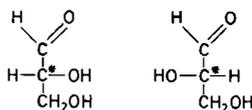
- Monosaccharide
- Di- und Oligosaccharide
- Polysaccharide.

2.1.2.1 Monosaccharide

Monosaccharide sind einfache, nicht hydrolisierbare, d.h. unter Wasseraufnahme nicht zerlegbare Zucker mit einer Aldehyd- oder Ketogruppe, ein oder mehreren sekundären Alkoholgruppen und einer oder zwei primären Alkoholgruppen.

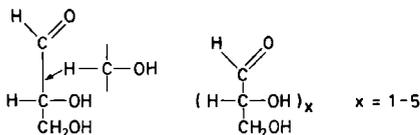
Monosaccharide mit einer Aldehydgruppe werden **Aldosen** genannt, solche mit einer Ketogruppe **Ketosen**. Eine weitere Einteilung erfolgt nach der Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül in Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, etc.

Das einfachste Monosaccharid, der Glycerinaldehyd, eine Aldotriose, zeigt bereits die für Zucker charakteristische optische Isomerie. Wir unterscheiden einen rechtsdrehenden D-Glycerinaldehyd (D von lat. dexter = rechts) und einen linksdrehenden L-Glycerinaldehyd (L von lat. laevus = links).



D-Glycerinaldehyd L-Glycerinaldehyd

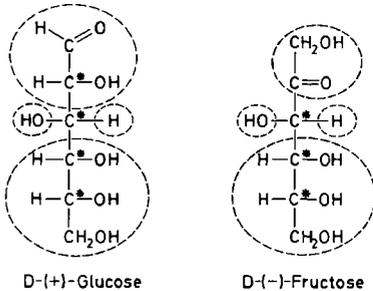
Die übrigen Monosaccharide leiten sich vom Glycerinaldehyd ab, indem das Molekül durch eine oder mehrere HCOH-Gruppen vergrößert wird.



Glycerinaldehyd allgemeine Formel für Aldosen

Alle Monosaccharide, die sich so vom D-Glycerinaldehyd ableiten, werden **ungeachtet ihres tatsächlichen Drehsinnes** als D-Zucker bezeichnet, die vom L-Glyce-

rinaldehyd als L-Zucker. Maßgebend ist hierbei die Stellung der vorletzten Alkoholgruppe zur letzten im Molekül. **Die jeweilige D- und L-Form einer Verbindung sind im Molekülbau zueinander spiegelbildlich!** Der eigentliche Drehsinn der verschiedenen Monosaccharide wird jedoch **empirisch** bestimmt und mit „+“ für rechtsdrehend und „-“ für linksdrehend angegeben.

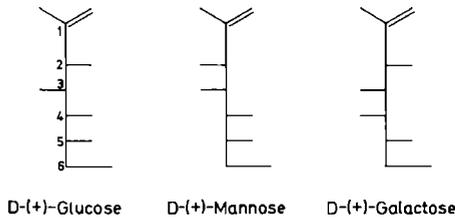


*C = C-Atome mit 4 verschiedenen Liganden (Atome bzw. Atomgruppen) drehen das polarisierte Licht, sie sind optisch aktiv.

Der empirisch gemessene Drehsinn zeigt, daß die natürliche Glucose nach rechts dreht, während die natürliche Fructose nach links dreht; daher für Glucose „+“ und für Fructose „-“. Die Glucose enthält 4 asymmetrische C-Atome, die Fructose deren 3. Die asymmetrischen C-Atome sind durch einen Stern gekennzeichnet, die vier verschiedenen Liganden sind zum besseren Verständnis am dritten C gestrichelt begrenzt.

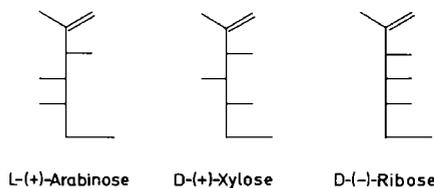
Die einzelnen Monosaccharide unterscheiden sich außerdem durch den räumlichen Bau ihres Moleküls oder genauer durch die Anordnung der sekundären Alkoholgruppen.

Als Vergleich drei verschiedene **Aldohexosen**:



Die Zahlen beziehen sich auf die Numerierung der C-Atome.

Ferner zum Vergleich drei verschiedene **Aldopentosen**:



Chemisches Verhalten der Monosaccharide

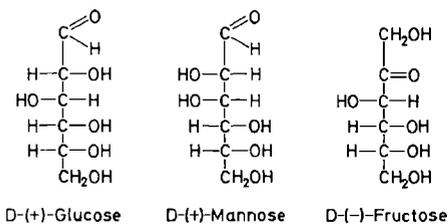
a) Reduzierende Wirkung

Wegen ihrer Aldehydgruppe besitzen Aldosen reduzierende Eigenschaften, vorausgesetzt, die Reaktion erfolgt im basischen Milieu. In saurer Lösung überwiegt die Halbacetalform (vgl. Abschnitt c). Hier ist keine Aldehydgruppe vorhanden, die reduzierende Wirkung bleibt daher aus. Auf der reduzierenden Eigenschaft der Aldosen beruht der bekannte analytische Nachweis von Monosacchariden nach Fehling.

b) Epimerisation

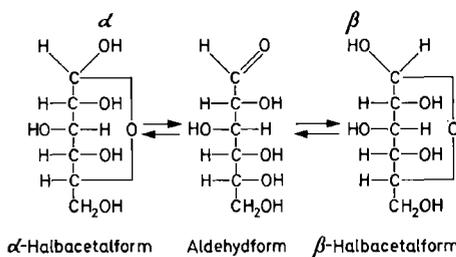
Erhitzen wir Monosaccharide mit verdünnten Alkalien oder heterocyclischen Basen, wie z. B. Pyridin, so erfolgt eine Umlagerung der Wasserstoffatome am C₁- und C₂-Atom.

Die Aldohexosen Glucose und Mannose können dann in Fructose (Ketohehexose) und umgekehrt übergeführt werden. Diese Besonderheit nennen wir Epimerisation, die betreffenden Monosaccharide sind epimer.

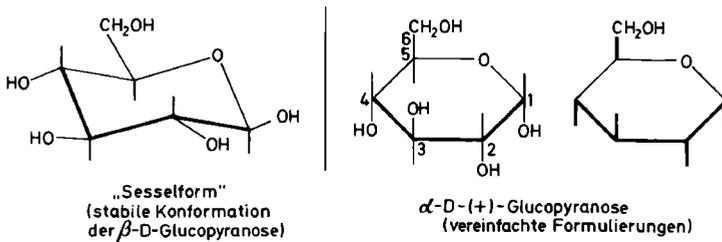
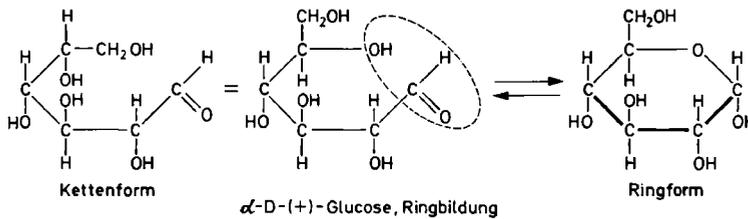


c) Halbacetalbildung

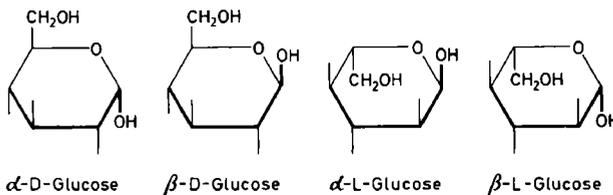
Monosaccharide besitzen eine Aldehyd- oder Ketogruppe und mehrere Alkoholgruppen im gleichen Molekül. Eine intramolekulare Reaktion dieser funktionellen Gruppen ist naheliegend und auch tatsächlich gegeben. Es entstehen ringförmige **Halbacetale**. Wegen der Valenzwinkel der Kohlenstoffatome im Zuckermolekül bilden sich die Halbacetalformen als Ringe mit 5 bzw. 6 C-Atomen aus. Diese Ringe stehen mit der Aldehyd- bzw. Ketoform im Gleichgewicht. Die mit der Einstellung des Gleichgewichtes verbundene Änderung der optischen Aktivität bezeichnen wir als Mutarotation.



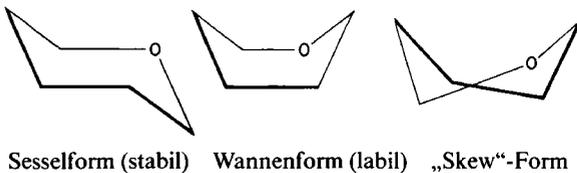
Pyranosen, Furanosen. Die Formulierung des Halbacetalringes nach E. Fischer in der rechteckigen Form ist nicht befriedigend, handelt es sich doch um Ringe, deren Bau etwa dem des Cyclohexans entspricht. Zum Unterschied von Cyclohexan enthalten die Halbacetalringe der Monosaccharide im Ring ein Sauerstoffatom, so daß ein Vergleich mit den heterocyclischen Ringen Pyran und Furan gerechtfertigt scheint. In Analogie zu diesen Heterocyclen werden Monosaccharide, die 6-gliedrige Ringe bilden, als Pyranosen, solche, die 5-gliedrige Ringe bilden, als Furanosen bezeichnet. In jedem Fall wird jedoch der Ring der Einfachheit halber als Tafelfläche gezeichnet (Formel nach W.N.Haworth), und die alkoholischen Gruppen, welche bei der kettenförmigen Aldehyd- und Ketoform links und rechts geschrieben wurden, finden sich jetzt oberhalb und unterhalb der Tafelfläche.



Wie bereits erwähnt, stehen Aldosen wie Ketosen mit jeweils zwei Halbacetalformen im Gleichgewicht. Wir unterscheiden eine α -Cyclohalbacetalform und eine β -Cyclohalbacetalform.



* Konformationsformeln geben die möglichen Strukturen eines Moleküls wieder. Für Pyranosen existieren auf Grund der freien Drehbarkeit der C-C- und C-O-Bindungen folgende Strukturen:



Hierbei wird die stärker nach rechts drehende Halbacetalform bei D-Zuckern mit α bezeichnet, die andere Halbacetalform mit β .

Bei L-Zuckern, welche sich ja **spiegelbildlich** zu den D-Zuckern verhalten, ist die Benennung umgekehrt, nämlich der stärker nach links drehende Zucker wird hier mit α , und die andere schwächer drehende Halbacetalform mit β bezeichnet.

α - und β -Formen sind keine optischen Antipoden, es handelt sich hier um schwierig zu bestimmende Konfigurationsunterschiede der OH-Gruppe am C₁-Atom bei Aldosen und am C₂-Atom bei Ketosen.

Nach allgemein gültiger Übereinkunft wird bei α -D-Halbacetalzuckern die OH-Gruppe am C₁-Atom bei Aldosen bzw. C₂-Atom bei Ketosen rechts von der Kohlenstoffkette und bei β -Zuckern links davon geschrieben (Formel nach E. Fischer). Bei L-Zuckern erfolgt die Bezeichnung umgekehrt, d.h. α -OH links und β -OH rechts. Übertragen auf die Formulierung nach W. N. Haworth (Ringstruktur) steht bei D-Zuckern die α -OH-Gruppe unter der Ringfläche, während die β -OH-Gruppe oberhalb derselben geschrieben wird. Bei L-Zuckern ist die Schreibweise umgekehrt.

d) Glykosidische Bindung

Pflanzen enthalten Zucker, vor allem Monosaccharide, meist an Farb-, Geruch- und Aromastoffe, oder an Stoffwechselprodukte zum Zwecke der Entgiftung, in glykosidischer Form gebunden. **Chemisch gesehen handelt es sich um Bindungen von Alkoholen, Phenolen, Aminen und Carbonsäuren an die alkoholische Gruppe des C₁-Atoms der Halbacetalform von Monosacchariden, Oligo- und Polysacchariden.**

Alkohole und Phenole werden als Vollacetale, Carbonsäuren esterartig an die freie alkoholische Gruppe gebunden. Gemeinsam ist all diesen Reaktionen, daß sie unter Wasserabspaltung erfolgen und die Verbindungen durch Säure- oder Enzymhydrolyse wieder in ihre Komponenten zerlegt werden können.

Bei den Glykosiden unterscheiden wir einen Zuckeranteil (meist Monosaccharidanteil) und einen Nichtzuckeranteil, sog. Aglykon oder Genin. Die Bedeutung der Glykoside für die Pflanze liegt allgemein im Vermögen, Zucker zu speichern, weiterhin in der Stabilisierung von empfindlichen Pflanzenfarben und in der Entgiftung schädlicher Stoffwechselprodukte im Pflanzenorganismus. Glykosidische Pflanzendrogen sind pharmazeutisch von großem Interesse.

Der *Name des Glykosids* setzt sich aus dem Aglykon und dem entsprechenden Zucker mit der Endung -id zusammen. Dementsprechend gibt es Monoside wie Glucoside, Mannoside, Galactoside, Fructoside etc. und, abgeleitet von den Di-, Tri- und Tetrasacchariden, Bioside, Trioside und Tetroside.

Als Zuckerkomponenten kommen am häufigsten Glucose, aber auch Rhamnose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose und Ribose in Frage. Die Bindung ist bei Aldosen der D-Reihe meist β -glykosidisch, während L-Zucker wie z. B. L-Rhamnose, α -glykosidisch auftreten.

Eine *Einteilung der Glykoside* nach ihren Aglykonen kann nur grob erfolgen, da

Tabelle 2-1: Einteilung der Glykoside

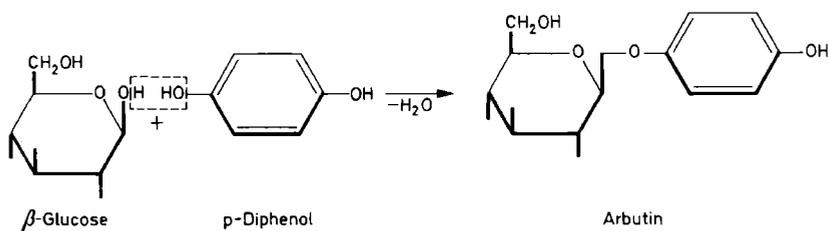
O-Glykoside	Zucker -	OH H	O - R
S-Glykoside	Zucker -	OH H	S - R
N-Glykoside	Zucker -	OH H	N $\begin{cases} \text{R} \\ \text{R} \end{cases}$
C-Glykoside	Zucker -	OH H	C $\begin{cases} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{cases}$

die aglykonischen Pflanzeninhaltsstoffe chemisch sehr heterogen zusammengesetzt sind. Folgende Einteilung ist möglich (Tab. 2-1).

Weiter können die Glykoside je nach Art der Aglykone in chemische Gruppen zusammengefaßt werden wie folgt:

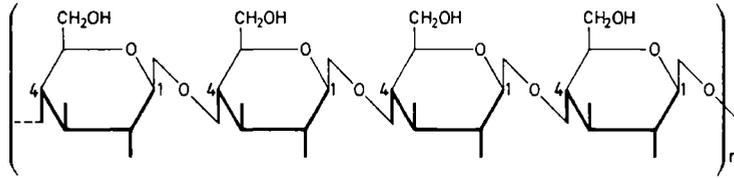
- Einfache Alkohol- und Phenolglykoside.
- Lignan- d. h. Phenylpropanglykoside.
- Anthra- und Dianthronglykoside.
- Steroidglykoside.
- Cyanogene Glykoside.
- Antibioticglykoside.

Als einfaches Beispiel sei die Bildung von Arbutin, einem typischen Phenolglykosid, behandelt.



Arbutin wurde in *folia uvae ursi*, den Blättern der Bärentraube, entdeckt. Interessant ist die Verfärbung der Blätter von arbutinhaltigen Pflanzen im Herbst. Durch die Einwirkung von Glucosidasen wird das Arbutin in Hydrochinon und Glucose gespalten. Hydrochinon wird durch den Luftsauerstoff sehr leicht zu Chinon, das braun bis schwarzbraun ist, oxidiert. Methylarbutin reagiert wegen der Methylgruppe langsamer, um Tage verzögert. So verfärben sich Birnenblätter, welche in unterschiedlichen Mengen Arbutin und Methylarbutin enthalten, goldgelb bis rötlich. Schließlich nehmen manche Blätter (manche rascher, andere wiederum langsamer) eine dunkle bis schwarzbraune Färbung an.

Von Bedeutung ist die glykosidische Bindung von Monosacchariden mit Monosacchariden zu Di-, Oligo- und Polysacchariden. So ist z. B. die Cellulose ein polymeres $\beta\text{-D (+)-Glucosid}$. Natürlich können wir in diesem Falle die glykosidischen Di-, Oligo- und Polysaccharidverbindungen nicht in Aglykon und Zucker spalten bzw. gliedern!



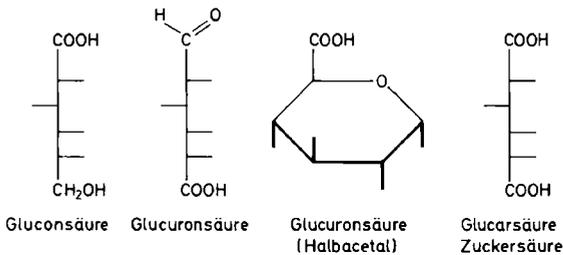
Cellulose (Molekülausschnitt) besteht aus β -D-Glucosido (1-4)- β -D-Glucose in polymerer Bindung

e) Oxidation von Monosacchariden

Die Oxidation von Monosacchariden kann an einem oder an beiden Enden des Moleküls erfolgen, z. B. bei Aldohehexosen am C_1 - oder C_6 -Atom bzw. am C_1 - und C_6 -Atom. Erfolgte die Oxidation am C_1 des Moleküls, erhalten wir **Aldonsäuren**, bei der Oxidation am C_6 **Uronsäuren**, die Oxidation am C_1 und C_6 liefert **Zuckersäuren (Aldarsäuren)**.

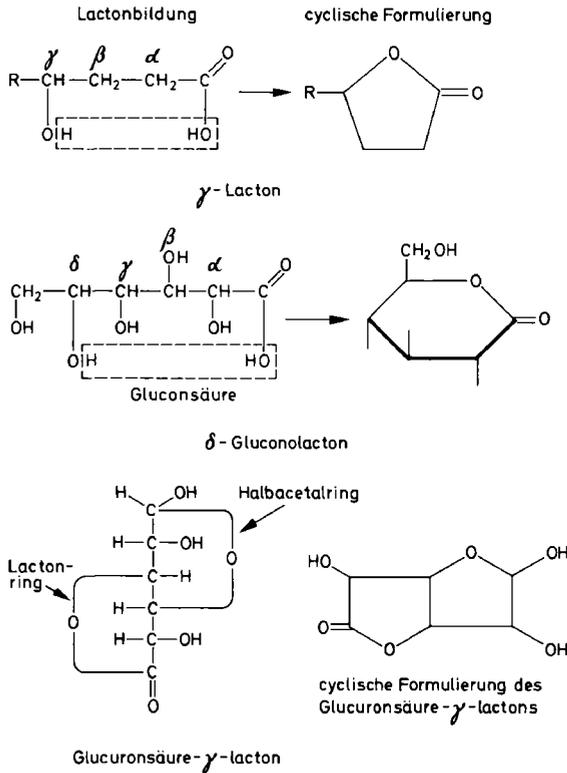
Aldehyd-uronsäuren, kurz Alduronsäuren, besitzen am C_1 -Atom noch eine freie Aldehydgruppe, sie sind daher zur Halbacetalbildung befähigt.

Als Beispiele die Säuren der Glucose:



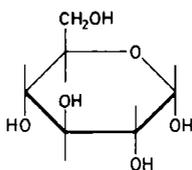
Glykosidische Bindungen von Glucuronsäuren werden als **Glucuronide** bezeichnet. Glucuronide sind in der Natur weit verbreitet; so liegt z. B. der Gallenfarbstoff Bilirubin teilweise als Glucuronid vor.

Sowohl Glucon- als auch Glucuronsäuren können entsprechend dem Verhalten von γ - und δ -Hydroxysäuren unter Wasserabspaltung Lactonringe bilden. Bei Glucuroniden führt dies zu Doppelringen, nämlich einem Halbacetalring und einem γ -Lactonring. Das Glucuronsäure- γ -lacton findet sich häufig in Pflanzenschleimen sowie in tierischen Faser- und Bindegeweben.

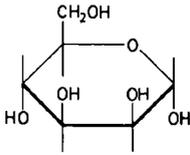


Monosaccharide – Zusammenstellung

α -D(+)-Glucose: Dextrose, Traubenzucker, Aldohexose; weiß, krist., süß, leicht löslich in Wasser, vergärb. Festpunkt F. 146 °C; kommt vor in allen Früchten zusammen mit Fructose und Saccharose, im tierischen Organismus als Blutzucker. Gebunden in Disacchariden wie Maltose, Lactose, Saccharose, Cellobiose, Gentibiose sowie in den Polysacchariden Amylose, Cellulose, Dextrin und Hemicellulose.

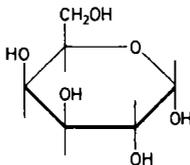


α -D(+)-Mannose: Aldohexose; weiß, krist., süß, leicht löslich in Wasser, vergärb. F. 133 °C; kommt vor in Orangenschalen, gebunden in Polysacchariden, z. B. in Mannan, eine Hemicellulose; α -D(+)-Mannose ist auch enthalten in Hefe, Steinnußschalen, Datteln, Kaffeebohnen, Johanniskorn, etc.

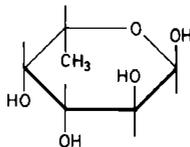


α -D(+)-Galactose: Aldohexose; weiß, krist., leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ether, nur langsam vergärbar, F. 120 °C. Als Zucker selten frei, gebunden in den Disacchariden Lactose, Melibiose, im Trisaccharid Raffinose, im Tetrasaccharid Stachyose und in Polysacchariden wie Pektin, Gummi arabicum sowie an Glykoproteiden. Enthalten ist die Galactose auch in Cerebrosiden und Galactanen.

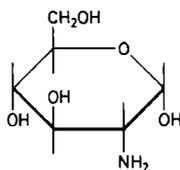
L-Galactose findet sich in Agar-Agar.



α -L(+)-Fucose: L-6-Desoxygalactose, auch L-Galactomethylose, Aldohexose; weiß, krist., löslich in Wasser und Alkohol, F. 145 °C; gebunden im Polysaccharid Fucoidin, enthalten im Meerestang (Fucus-Arten), ferner in den Glykoproteiden der Blutgruppensubstanzen.

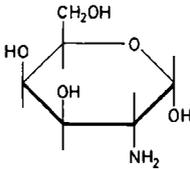


α -D(+)-Glucosamin: 2-Amino-2-desoxyglucose, Aldohexose; leicht löslich in Wasser, ausgeprägt basische Reaktion; frei unbeständig, meist als Salz vorliegend oder als am Stickstoff substituiertes Produkt, z. B. Acetylglucosamin, gebunden im Polysaccharid Chitin der Insekten und Crustaceen, bei Säugetieren enthalten als Polysaccharid im mesenchymalen Gewebe (Knorpel, Knochen, Haut) und in Mucinen (Schleimstoffen).

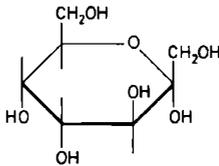


α -D(+)-Galactosamin: 2-Amino-2-desoxygalactose, Chondrosamin; Chondrosamin mit acetylierter Aminogruppe und Chondroitinsulfat A, B, C gemeinsam mit

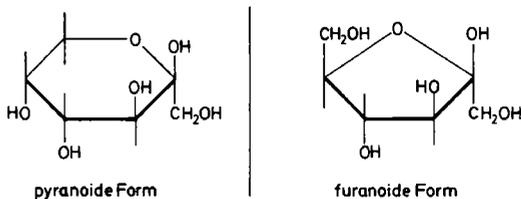
Alduronsäure sind in den Mucopolysacchariden des mesenchymalen Gewebes (Knorpel, Bindegewebe) enthalten.



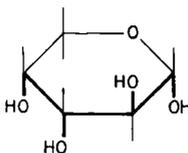
α -D(+)-Sedoheptulose: Sedoheptose, Ketoheptose; Sirup, nicht vergärbar, F. 102 °C, in vielen Pflanzen in kleinen Mengen vorhanden, entdeckt in Sedumarten (daher der Name). Bedeutung bei der Assimilation!



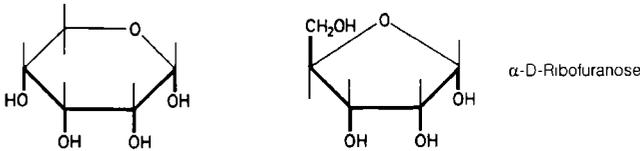
β -D(-)-Fructose: Fruchtzucker, Lävulose, Ketohexose; frei als Pyranose, gebunden als Furanose; weiß, krist., süß, leicht löslich in Wasser und Alkohol, vergärbar, F. 95 °C. Wichtigstes Monosaccharid des animalischen Stoffwechsels. Kommt allein vor in Tomaten, sonst zusammen mit Glucose und Saccharose in Früchten aller Art. Ist Bestandteil des Invertzuckers und des Honigs. Fructose ist auch enthalten in Oligosacchariden wie Raffinose, Gentianose, Melecitose, Stachyose, im Polysaccharid Inulin der Korbblütler sowie in Artischocken und Zichorienwurzeln.



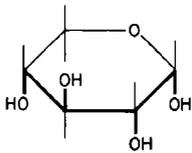
α -D(+)-Arabinose: Aldopentose; weiß, krist., süß, nicht vergärbar, F. 158 °C, leicht löslich in Wasser, schwer- bis unlöslich in Alkohol und Ether; kommt vor in Rüben und Alogewächsen. Die L(+)-Arabinose findet sich im Gummi arabicum und im Kirschgummi.



α -D(-)-Ribose: Aldopentose, weiß, krist., in Wasser löslich, nicht vergärbar, F. 95 °C, in der Natur nicht frei. Als Furanoid gebunden in den Nucleinsäuren.



α -D(+)-Xylose: Holzzucker; weiß, krist., sehr süß, F. 144 °C. Enthalten im Polysaccharid Hemicellulose. Kommt vor in Holz (Name!), Stroh, Kleie, Jute und den Schalen von Aprikosen.



Monosaccharide als Nahrungsmittel

a) Stärkehydrolysate

Stärkesirup:

Wird Stärke, ein Polysaccharid bestehend aus Glucoseeinheiten, mit verdünnten Mineralsäuren, meist Salz- oder Schwefelsäure, über längere Zeit erhitzt, so erfolgt eine Spaltung der Stärke in:

- Glucose zu ca. 40%,
- Dextrin bis ca. 50%,
- Wasser ca. 10–15%.

Die überschüssige Säure wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und der Sirup im Vakuum bis auf einen Wassergehalt von 10% eingedickt. Der Dextrinbestandteil verhindert das Auskristallisieren der Glucose. Dextrine sind nicht genau definierte Spaltprodukte der Stärkehydrolyse, sie bestehen aus ca. 5–8 Glucoseeinheiten. Stärkesirup findet Anwendung bei der Herstellung von Bonbons, Pralinen und anderen Süßwaren. Er wird zur Lebkuchenherstellung als Kunsthonigzusatz sowie auch für Marmeladen, Fruchtgallerten und zur Likörfabrikation verwendet.

Stärkezucker:

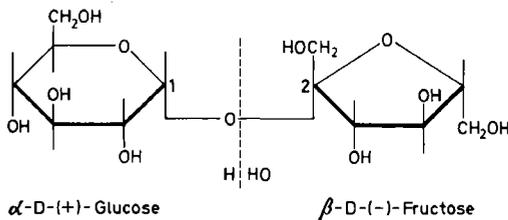
Ähnlich wie der Stärkesirup, wird der Stärkezucker durch Säurehydrolyse von Stärke hergestellt. Durch sorgfältiges Erhitzen im Druckkessel kann der Dextrin Gehalt auf ca. 10% gedrückt werden. Er verhindert dann eine Kristallisation der Glucose nicht mehr. Die so gewonnene Glucose enthält:

Reine Glucose ca. 70%,
 Dextrin bis zu 12%,
 Wasser bis zu 18%.

Das Produkt Glucosemonohydrat $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ wird als Dextropur im Handel vertrieben.

b) Invertzucker

Wird eine Lösung von Saccharose (Rohrzucker) mit etwas verdünnter Säure erhitzt, so erfolgt eine Spaltung der Saccharose unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten Glucose und Fructose.



Saccharose, ein rechtsdrehendes Disaccharid, zeigt nach der Spaltung linksdrehende Eigenschaften, weil nun die stark linksdrehende Fructose voll zur Geltung kommt. Diese Änderung des Drehsinnes wird allgemein Inversion genannt, das resultierende Monosaccharidgemisch Invertzucker. Die Inversionsgeschwindigkeit ist von der Protonenkonzentration (pH-Wert) und der Temperatur abhängig. Mineralsäuren spalten daher rascher als die wesentlich schwächeren organischen Säuren, doch kann die langsamere Spaltung mit organischen Säuren durch eine Temperaturerhöhung wettgemacht werden. So werden z. B. zur Herstellung von Kunsthonig, einem Invertzuckerkonzentrat, schwache organische Säuren bei höherer Temperatur über längere Zeit zur Spaltung benutzt. Auf diese Weise erübrigt sich nach der Spaltung eine Neutralisation der überschüssigen Säure.

Kunsthonig wird auch unter der moderneren Bezeichnung Invertzuckercreme in den Handel gebracht.

c) Bienenhonig

Bienenhonig wird von den Arbeiterinnen der Honigbiene (*Apis mellifica*) als Nahrungsvorrat in Waben gespeichert. Die Herkunft des Honigs kann sehr unterschiedlich sein. Die Biene sammelt den zuckerhaltigen Saft der Blüten (Nektar) oder andere Säfte lebender Pflanzenteile und verarbeitet diese in ihrem Kropfmagen unter Einwirkung von Invertase, einer Saccharase, in Invertzucker. Das durch die Nektarien der Blüten ausgeschiedene Zuckerkonzentrat liegt bereits in der Blüte zum Teil in Glucose und Fructose gespalten vor, d. h. die Biene nimmt ein Gemisch aus Glucose, Fructose und Saccharose auf und setzt die Spaltung der Saccharose fort.

Tabelle 2-2: Zusammensetzung von Blütenhonig und Honigtauhonig

Blütenhonig	Honigtauhonig	
-20%	Wasser	-20%
40-45%	D(-)-Fructose	20-40%
30-32%	D(+)-Glucose	20-45%
1-10%	Saccharose	30-50%
10%	Dextrin	10-35%
3% Eiweiß (Albumin und Aminosäuren)	Hexite wie Dulcitol und Mannitol sowie größere Mengen Melecitose (vgl. Oligosaccharide)	
0,1-0,2% organische Säuren wie Ameisen-, Apfel-, Citronensäure	Die Zusammensetzung des Honigtauhonigs unterliegt starken Schwankungen.	
Farbstoffe, etherische Öle, Pollenkörner, Vit. B ₆ , Spuren von Acetylcholin, Enzyme wie Amylase, Invertase und Salze.		

Je nach *Herkunft des Honigs* unterscheiden wir *Blütenhonig* und *Blatthonig* oder *Honigtauhonig*; letzterer besteht aus Ausschwitzungen durch die Spaltöffnungen der Blätter, die immer dann auftreten, wenn die Transpiration der Blätter durch starke Belichtung ansteigt. Solchen Honigtau finden wir auf Blättern von Linden, Eichen, Ulmen, Ahorn, Kirschen-, Zwetschgen- und Pflaumenbäumen und verschiedenen Koniferen; auch Absonderungen von Blattläusen werden von den Bienen aufgenommen. Blütenhonig ist in der Regel dickflüssig, durchscheinend und kann braun oder gelb bis blaßgelb sein. Honigtauhonig ist braun bis dunkelgrün und hat einen würzigen Geschmack. Von beiden Sorten gibt es solche, die leicht, und solche, die schwer erstarren (Tab. 2-2 u. 2-3).

Sommerhonige sind meist Mischungen von Blütenhonig mit Honigtauhonig. Handelt es sich um reinen Blütenhonig, so fehlen Hexite und vor allem die Melecitose. Melecitose ist ein Trisaccharid mit der Zusammensetzung Glucose - Fructose - Glucose. Honigtau der Lindenblätter enthält bis zu 35% Melecitose.

Bei längerer Lagerung von Honig kommt es zur Kristallisation der Glucose, während die schwer kristallisierbare Fructose zurückbleibt.

Nach der *Art der Verarbeitung* des Honigs unterscheidet man noch Schleuderhonig (Schleudern der Waben) und Preß- oder Tropfhonig. Hier läßt man bei schwachem Erwärmen (< 40 °C) den Honig abfließen.

Arzneibücher schreiben einen gereinigten Honig, sog. mel depuratum, d.h. gereinigt von Schmutz, Wachs, Pollen und Eiweißstoffen, vor. Zur Herstellung des mel depuratum wird der Honig in Wasser gelöst, die Lösung gefiltert und anschließend im Vakuum (< 40 °C) bis auf eine Dichte von 1,34 kg/l eingedickt.