

Weitere Untersuchungen zur Verdaulichkeit des mit Säuren aufgeschlossenen Holzmehles.

Von
Geheimrat **Max Rubner.**

I.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, Holz mit Säuren aufzuschließen, mag noch ein Verfahren, bei welchem das Material mit dem 1½fachen einer 1/10 n-Salzsäure 30 Stunden bei 100° behandelt wird (Pauly), auf seinen Erfolg geprüft werden. Da meine früheren Versuche¹ mit Birkenholzschliff ausgeführt worden sind, so habe ich dasselbe Material wieder verwendet, um einen möglichst guten Vergleich zu gewinnen. Das Holz färbt sich bei der Behandlung etwas gelb und behielt die Farbe auch nach dem Trocknen. Nach der Behandlung ist nur ein kurzes Zermahlen nötig, um ein ganz feines Pulver zu erhalten. Die ClH war der Vorschrift gemäß nicht ausgewaschen worden, sondern einfach durch Trocknen bei 50 bis 60° größtenteils entfernt. Beim Trocknen entstand ein ziemlich scharfer Geruch, darunter sicher Essigsäure.

Ein Vergleich mit dem ursprünglichen Birkenholz zeigt folgendes Resultat:

In 100 Teilen Trockensubstanz sind:

	Birkenholz	Birkenholz mit verd. ClH behandelt
Asche	0·64	2·73
Organisches	99·36	97·26
Pentosan	28·21	25·74
Zellmembran	91·07	68·17
Darin Zellulose	41·26	40·12
,, Pentosan	24·15	10·86
,, Rest	25·66	17·19
Lösliche Stoffe	7·59	27·72
Verbrennungswärme	458·20	443·60

¹ Dies Archiv. 1916. Physiol. Abtlg. S. 49.

Der Versuch zeigt, daß man mit Unrecht von einer Aufschließung der Zellulose spricht, wenigstens ist die Menge der Zellulose unverändert geblieben. Verändert wurde aber die Masse der Zellmembran, was nur dadurch möglich war, daß Bestandteile, die nicht Zellulose sind, in lösliche Verbindungen übergegangen sind. Dadurch ist auch die Zusammensetzung der Zellmembran im ursprünglichen Birkenholz und in dem mit ClH behandelten Präparat eine andere geworden.

In 100 Teilen Zellmembran sind:

	In reinem Birkenholz	In dem mit verd. ClH behandelten Präparat
Zellulose	45·4	58·8
Pentosan	26·5	15·9
Rest	28·1	25·2

Die Zellmembran wird relativ reicher an Zellulose. Eine Veränderung des Holzes unter Einwirkung der verdünnten ClH findet also statt. Welchen biologischen Wert diese Änderung hat, kann nur direkt durch den Versuch entschieden werden. Von dem getrockneten Präparat wurden dem Hund täglich 70 g lufttrocken unter 1000 g Pferdefleisch gereicht. Die Übersicht über Aufnahme und Ausscheidungen enthält folgende Tabelle.

	In 100 Teilen Trockensubstanz	In 68·8 g pro Tag
Asche	2·74	1·90
Organisches	97·26	66·90
N	0·22 mit 1·37g Protein	0·15 mit 0·93g Protein
Pentosan	25·74	17·71
Zellmembran	68·17	46·90
Zellulose der Zellm.	40·12	27·60
Pentosan „ „	10·86	7·47
Rest „ „	17·19	11·83
Verbrennungswärme	443·6	305·2

Lösliches rund 27·72 Prozent.

	In 100 g Kot	In 75·2 g pro Tag
Asche	16·72	1·26
Organisches	83·28	62·6
N	2·56	1·82
Pentosan	9·43	6·39
Zellmembran	51·64	42·51

	In 100 g Kot	In 75·2 g pro Tag
Zellulose der Zellm.	30·95	23·27
Pentosan „ „	7·81	5·87
Rest „ „	12·88	13·37
Verbrennungswärme	407·6	306·5

Als äußerlich sichtbarer Erfolg der Aufschließung wurde erreicht, daß der Kot nicht zu harten Massen verfilzt, sondern mehr bröckelig blieb. Die weiche Beschaffenheit der Birkenholzfaser verlor sich also infolge der Herauslösung bestimmter Stoffe, die den Pentosanen und Ligninen zugehören müssen, wenn nicht die Zellulose nebenbei, obschon chemisch für die Reagenzien zur quantitativen Darstellung unverändert, doch eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften angenommen hat.

Die allgemeinen Ergebnisse der Verdaulichkeit mögen kurz angeführt sein.

Die Ausnützung der Kalorien ist folgende:

Verlust im Kot	306·5 Kal.
ab für Fleischkot	67·7 ..
also trifft auf das CIH-Präparat allein . . .	238·8 Kal.

Die Zufuhr war 305·2 Kalorien = 78·2 Prozent Verlust im ganzen. Pentosen waren auch im Harn vorhanden:

am 1. Tag = 0·90 g Pentosan
„ 2. „ = 1·05 .. „
„ 3. „ = 1·08 .. „

Sie waren noch nicht völlig ausgeschieden, denn an dem auf die Fütterung folgenden Tag kamen noch 0·14 g, somit treffen pro Tag 1·05 g Pentosan als Verlust im Harn. Es ist wahrscheinlich, daß auch noch andere Stoffe des Holzmehles, wenigstens in kleinen Mengen, neben Pentosen im Harn austraten. Der Verlust im Harn erhöht den Kalorienverlust um $(1·05 \times 3·9)$ 4·09 Kalorien täglich, wodurch der Gesamtverlust auf 79·6 Prozent der Kalorien sich steigert. Im Gesamtverlust ist auch eine etwaige Steigerung der Stoffwechselprodukte mit inbegriffen. Um letztere besonders festzustellen, kann man folgende Rechnung zugrunde legen:

Entleerte Kalorien	306·5 Kal.
Zellmembranen des Kotes $(42·51 \times 4·25)^1$.	180·8
für gelöstes Pentosan $(0·5 \times 3·9)$	1·9 182·7 ..
bleiben	123·8 Kal.

¹ Direkte Bestimmung der Verbrennungswärme.

Es hat also eine Mehrung der Stoffwechselprodukte stattgefunden, da sonst bei Fleisch allein nur 67·7 Kalorien entleert wurden, also mehr um 56·1 Kalorien pro Tag. Damit steht im Einklang die N-Ausscheidung von 1·82 g pro Tag, während bei Fleisch allein nur rund 1·03 g N entleert wird.

Da rund 20·4 Prozent vom CIH-Präparat resorbiert wurden, = 90·6 Kalorien, so entsteht die Frage, aus welchem Anteil der Zellmembran oder den löslich gewordenen Produkten dieser Gewinn stammt.

Für die Verluste aus der Zellmembran und ihren Bestandteilen ergibt sich:

	für 100 Teile
Zellmembran	90·6
Zellulose der Zellmembran . .	84·4
Pentosan „ „ . . .	78·6
Rest „ „ . . .	(113·0)

Die Restsubstanz war in der Zellmembran im Kote etwas reichlicher vorhanden als in der Zufuhr; diese läßt sich nur so erklären, daß die Zellmembran durch die Verdauung eine Veränderung erfahren hat. Diese könnte sich auf eine Umwandlung eines Teiles der Zellulose beziehen, der dann für die Reagenzien zur Zellulosebestimmung löslich geworden ist. Von der Zellmembran werden im ganzen nur 4·4 Kalorien pro Tag resorbiert; die Aufnahmefähigkeit ist eine sehr geringe. Der Hauptanteil des Resorbierten muß daher aus der Aufnahme freier Pentosen aus den löslichen Produkten des Präparates überhaupt stammen.

Von den Kalorien für 100 Teile Zufuhr des Präparates = 443·6 Kalorien kann man die Kalorien der vorhandenen Zellmembranen $(62·2 \times 4·251)$ = 289·8 abziehen, dann bleiben 153·8 Kalorien für den gesamten übrigen organischen Rest = 29·1 Teile (darunter 1·37 Protein), Verbrennungswärme pro 1 g = 5·284 Kalorien, d. h. höher als die der Zellmembran.

Auf den Tag treffen 105·7 Kalorien von diesem Substanzgemisch $(20·0 \times 5·284)$ als Zufuhr.

Im Kot sind nach Abzug von 67·7 Kalorien für Fleischkot ausgeführt 238·8 Kalorien, davon gehen weiter ab 42·51 g Zellmembran mit 180·8 Kalorien u. 1·9 Kalorien pro Pentosan, also Rest 56·1 Kalorien, welche sich auf die Steigerung der Stoffwechselprodukte über das Maß des normalen Fleischkotes hinaus beziehen, von diesen kann nur die Menge der Kalorien für freie Pentosane $(0·5 \times 3·9) = 1·9$, auf die 105·7 Kalorien, Zufuhr in Form von löslichen Produkten allenfalls bezogen werden = 1·8 Prozent Verlust.

Die löslichen Produkte sind also leicht resorbierbar und bedingen eine anscheinend bessere Gesamtresorption. Je weiter eine Aufschließung in diesem Sinne sich vollzieht, desto resorbierbarer wird auch das Präparat im ganzen werden.

Naheliegend ist die Frage, ob denn durch die Aufschließung die eigentliche Zellmembran des ursprünglichen Birkenholzes selbst eine Erhöhung der Verdaulichkeit erfahren hat. Es findet sich als Verlust:

	Bei der Birke	Bei dem Präparat Pauly
Zellmembran	55·84	90·6
Zellulose	60·78	84·4
Pentosan	46·31	78·6
Rest	98·5	(113·0)

Die sogenannte Aufschließung hat sonach zwar durch Bildung löslicher Produkte ein Material geschaffen, das leicht resorbierbar ist, die eigentliche Zellmembran ist aber beim ursprünglichen Birkenholz viel leichter resorbierbar als bei dem aufgeschlossenen Präparat. Auch wenn man nur den Kalorienverlust bei Birkenholz und dem mit ClH aufgeschlossenen Präparat vergleicht, sieht man, daß das unveränderte Holz leichter verdaulich ist als das letztere:

Bei Birke werden verloren an Kalorien 63·4 Prozent, bei Präparat Pauly 79·6 Prozent.

Die Aufschließung der Zellmembran ist also im gegebenen Falle völlig zwecklos, da sie keinen Erfolg erzielt und die Zellmembran schwerer verdaulich macht.

Die in Wasser löslichen Produkte halten in alkalischer Lösung fast kein Kupferoxydhydrat in Lösung. Es bildet sich beim Kochen auch wenig Kupferoxydul, mit Phloroglucin-ClH in der Kälte färbt sich die Lösung und wird nach dem Abblässen in der Wärme nochmals rot.

Nach diesen allgemeinen Erfahrungen über die neue Modifikation der sogenannten Aufschließung von Holz hätte es keine Berechtigung, weiter auf die Prüfung des Präparates zur Ernährung des Menschen einzugehen. Doch habe ich Anlaß genommen, persönlich im Mai 1917 mehrere Tage das Kriegsbrot in meiner Kost durch solches Brot mit aufgeschlossenem Holzmehl zu ersetzen, obschon solche Experimente nicht immer spurlos an meinem Magen vorübergegangen sind. Das Brot, durch Mischung von Mehl mit 60 Prozent Ausmahlung unter Zusatz von 20 Prozent aufgeschlossenem Holzmehl hergestellt, war viel dunkler wie solches aus Mehl gleicher Ausmahlung ohne Holzmehlzusatz; es war kleinblasig, aber nicht feucht oder speckig. An manchen Stellen waren kleine Holz-

fäserchen mit bloßem Auge zu sehen. Auffallend schneller trocknete es aus, wobei es so hart wurde, daß das Messer schwer hindurchdrang. Beim gründlichen Kauen schmeckte weder Kruste noch Rinde wirklich gut, wie es bei Mehl von 60 Prozent Ausmahlung sein müßte. Beim Essen und nach demselben hat man ein kratziges Gefühl im Halse. Es bläht nicht weniger als das schlechte Kriegsbrot und gibt einen äußerst trockenen festen Kot.

Von einer besonderen Sättigung ist keine Rede, wenn man nicht etwa den Begriff Sättigung damit verwechselt, daß man wegen der Härte und Zähigkeit des Brotes keine Neigung haben wird, viel davon zu essen. Auch beim Eintauchen des Brotes in Flüssigkeiten (Kaffee, Tee, Fleischbrühe) fehlt der würzige Geschmack und Geruch. Ähnliche Beobachtungen habe ich auch bei anderen Zusätzen zu Brot gemacht, von denen man hätte annehmen sollen, daß sie sich wenigstens nur indifferent verhalten.

II.

Unter Bezugnahme auf die Untersuchungen, die in diesem Archiv, Jahrgang 1916, S. 40, bereits die Einwirkung der Salzsäure auf das Holz zum Gegenstand gehabt haben, ist es jetzt möglich, sich eine nähere Vorstellung von der Wirksamkeit derartiger Aufschlußverfahren, insoweit sie Salzsäure in wässriger Anwendung oder in Dampfform benutzen, zu machen. Bei der Behandlung mit Salzsäuredampf in der Kälte hatte ich festgestellt, daß dabei eine allmähliche Verfärbung des Birkenholzmehles eintritt, erst wird es gelblich, dann werden verschiedene braune Töne bis zu schwarzer Färbung, ähnlich wie Tierkohle, erhalten.

Die Farbe gibt einen annähernden Anhaltspunkt für den Grad der Einwirkung, zwei Prozesse hat man zu unterscheiden.

Läßt man die Salzsäure nur bis zu schwacher Einwirkung gehen, so bleibt die Zellulose selbst unberührt, von einer Aufschließung der Zellulose kann dabei nicht die Rede sein. Daneben entstehen aber in Wasser und Alkohol lösliche Produkte mit brauner Färbung, welche, von Säure befreit und eingedickt, eine schwarze Masse darstellen, vielleicht also nichts anderes sind, als jene schwarzen Produkte, welche bei langer Einwirkung der Salzsäure die ganze Holzmasse in Kohle zu verwandeln scheinen. Zieht man das Holz vorher mit Ammoniak in der Wärme aus, so verfärbt es sich nachträglich mit ClH-Dampf nicht mehr. Da die Lignine dabei in Lösung gehen, so könnten letztere das zuerst angegriffene Material darstellen, doch werden auch Pentosane durch NH_3 in Lösung gebracht. Als Produkt einer solchen schwachen Einwirkung von

Wasserdampf und Salzsäuredampf ist das Schwalbesche Holzmehl zu betrachten. Das unveränderte Material hierzu kam nicht in meine Hände. Die Zusammensetzung des aufgeschlossenen Materials entspricht aber ganz den oben gegebenen Schilderungen.

In diesem Präparat treten auch in erheblicher Menge in Wasser und Alkohol lösliche Produkte auf, die in dem ursprünglichen Holz wenigstens nicht in gleichem Umfang vorhanden gewesen sein können. Sie betragen 25·4 bis 25·1 Prozent, also nicht weniger als ein Viertel der ganzen Masse. Damit wird der Verdaulichkeitscharakter des Produktes wesentlich verändert. Sie erklären auch hier, wie schon oben S. 24 näher zahlenmäßig dargelegt ist, die Resorbierbarkeit, während die Zellmembran selbst geradezu recht ungünstig verwertet wird. Der Verlust war 67·3 Prozent für die Gesamtkalorien, zum Teil bedingt durch Mehrung der Stoffwechselprodukte, welche die sonst begünstigste Resorption durch die in Wasser löslichen Produkte wieder etwas ausgleichen. Der Verlust der Zellmembran selbst war 67·7 Prozent, während z. B. unverändertes Birkenholz nur 55·8 Prozent Verlust gibt.

Wie die Spaltung des Holzes im einzelnen verläuft, läßt sich genau bei dem Präparat Pauly verfolgen, bei welchem ich das Ausgangsmaterial und die Endprodukte nach denselben Methoden untersucht habe.

	Birkenmehl In 100 Teilen	In 100 Teilen organisch	Im Präparat Birkenmehl nach Pauly	Differenz
Asche	0·64	—	—	—
Organisches	99·34	100	100	—
N	0·11	0·12	0·27	+ 0·52(Prot.)
Pentosan	28·21	28·44	26·45	- 1·99
Zellmembran	91·07	91·64	70·07	-21·61
Zellulose	41·26	41·54	41·23	- 0·31
Pentosan	24·15	24·31	11·16	-13·15
Rest	25·66	25·83	17·68	- 8·15
Verbrennungswärme	458·2	461·2	455·9	- 5·3
Löslich	—	7·58	28·56	+20·98

Die Zahlen sind auf organische Substanz umgerechnet, weil kleine Differenzen im Aschegehalt vorlagen. Faßt man das Gesamtergebnis der Veränderungen zusammen, wie es in der Verbrennungswärme sich ausdrückt, so sind diese äußerst gering, denn

1 g Birkenholz liefert 4·612 kg-cal.
1 g aufgeschlossenes Holz liefert 4·559 kg-cal.

Verloren ging etwas Pentosan, letzteres wird durch Säuren leicht verändert und über Furfurol weiter gespalten; einer solchen Spaltung entspricht auch ungefähr der hier gefundene Verlust an Verbrennungswärme. Im übrigen treten kaum Stoffe aus. Von der Zellmembran wird erheblich viel löslich und liefert die in Wasser und Alkohol aufnehmbaren Produkte. Die Zellulose wird aber nicht aufgeschlossen, wenigstens nicht im Sinne einer Veränderung ihrer wesentlichen Eigenschaften, die Pentosane wurden zu mehr als zur Hälfte aus der Zellmembran herausgenommen, dazu noch Substanzen, die vielleicht Hexosane und Lignin-substanzen sind, denn sie entstammen dem „Rest“, d. h. hauptsächlich in Ammoniak löslichen Gruppen. Dies Verhalten zeigt, daß Pentosane und Restsubstanzen zum erheblichen Teile so in der Zellmembran verteilt sein müssen, daß sie für die benetzende verdünnte Säure leicht zugänglich sind.

Über die Zusammensetzung der löslichen Substanzen besagt der Versuch mit verdünnter ClH folgendes: Ursprünglich waren im Birkenholz 7·58 Teile Lösliches mit 4·13 g Pentosan, d. h. mit 54·5 Prozent von letzterem. Durch Salzsäure wurden gelöst 28·56 Teile, wozu noch 1·99 Teile Pentosan kommen, welche zerstört wurden = 30·55 Teile. In diesen waren gelöst inklusive des zerstörten Pentosan 17·28 g, ab 7·58 g ursprünglich Gelöstes und 4·13 g Pentosan, bleiben 22·97 g gelöst durch Säurewirkung mit 13·15 g Pentosan = 57·1 Prozent Pentosan.

Die aufgelöste Substanzmischung ist also ganz ähnlich der schon vorher in Wasser und Alkohol löslichen Substanz und besteht aus etwa mehr als der Hälfte Pentosan. Dies Gemisch ist, wie oben gezeigt wurde, leicht resorbierbar.

Wahrscheinlich entfalten diese Spaltungsprodukte aber nebenbei teils einen nachteiligen Reiz auf den Darm, teils auch eine desinfizierende Wirkung, denn die starke Verminderung der Zelluloseverdaulichkeit und der Zellmembranverdaulichkeit überhaupt weist auf eine Schädigung der Bakterienflora hin. Da stets Pentosane durch Säuren angegriffen werden, so ist die Bildung von Furfurol möglich, dieses aber bekanntlich eine Substanz, die schon in kleinen Mengen reizend auf die Schleimhaut wirkt.

Läßt man Salzsäuredampf sehr lange einwirken, so kommt es zu einer weitgehenden Zerstörung der Zellulose und Pentosane. Die Substanz sieht jetzt aus wie Ruß. Ein Vergleich des Ausgangsmaterials und der Endprodukte ergibt für 100 Teile:

	Birkenholz	Mit ClH-Dampf behandelt	
Asche	2·6 ¹	2·62	—
Organisches	97·4	97·38	—
Pentosan	31·9	9·61	-22·3
Zellmembran	94·4	70·66	-23·7
Zellulose der Zellm.	35·2	24·35	-10·9
Pentosan „ „	25·0	3·43	-21·6
Rest „ „	34·2	42·88	+ 8·7
Verbrennungswärme .	400·9	398·5	—
Lösliches ²	2·8	26·72	+23·9

Die Zerstörung betraf Pentosane, aber auch die Zellmembran, und daraus entstanden Produkte, welche die Restsubstanz der Zellmembran und vor allem die löslichen Produkte vermehren, die aber nur etwa 23 Prozent Pentosan enthalten.

Ein Vergleich der Zusammensetzung der Zellmembran ergibt für 100 Teile:

	Im Holz	Im ClH-Präparat
Zellulose	37·29	34·46
Pentosan	26·48	4·86
Rest	36·23	60·68

Die Produkte, welche die Restsubstanzen ausmachen, haben bei dem ClH-Präparat eine weit höhere Verbrennungswärme als Zellulose und Pentosane und sind verdaulicher wie jene nach schwacher Einwirkung der ClH (1 g Organisches = 4·763 Kalorien).

Verluste.

	Bei Birke	Bei Aufschluß in ClH-Dampf
An Zellmembran . . .	55·8	67·7
„ Zellulose	60·8	100·0
„ Pentosan	46·3	86·6
„ Restsubstanz . . .	98·5	40·4

Hier kann man zwar bis zu einem gewissen Grad von einer Aufschließung der Zellmembran sprechen, wobei sicher Zellulose auch verdauliche Spaltprodukte geliefert hat, aber die Zellulose selbst ist noch

¹ Auf gleichen Aschegehalt gerechnet; einzelne Proben des anscheinend gleichen Materials hatten schwankenden Aschegehalt.

² Organisches abzüglich Zellmembran.

unverdaulicher wie bei reinem Birkenholz oder bei wenig mit Säure aufgeschlossenem Holz (nach Pauly). Der Gesamteffekt der Aufschließung ist, obsehon reichlich wasserlösliche Produkte entstanden sind, geringer als im ursprünglichen Holz (73·0 Prozent Kalorienverlust gegenüber 63·4).

Die Versuche, Holz durch Säurebehandlung zu einem verwertbaren Nährstoff zu machen, sind demnach ohne Erfolg gewesen. Die auftretenden Spaltprodukte rühren bei den gebräuchlichen Verfahren nicht aus der Zellulose, sondern von ihren Begleitsubstanzen her und benachteiligen die Resorption in mäßigem Grade durch Vermehrung der Stoffwechselprodukte und behindern die Auflösung der Zellulose im Darm wahrscheinlich durch Störung der bakteriellen Prozesse. Daß die Präparate nicht noch ungünstiger verwertet werden, verdanken sie dem in Wasser und Alkohol löslichen Anteil, der ihnen durch Spaltung der Begleitsubstanzen der Zellulose, bei starker Säureeinwirkung allerdings auch aus den Produkten der Zellulosezerstörung, zufließt. Man könnte bei diesem Verfahren der Aufschließung mit voller Berechtigung nur die löslichen Produkte als das Entscheidende ins Auge fassen, denn sie sind offenbar wichtiger als ungelöste Anteile der Zellmembran. Dies würde dann weiter zu dem Gedanken der Isolierung dieser Produkte führen, ein Verfahren, das wegen der Umständlichkeit und den geringen Erträgen, auch wohl der äußeren Beschaffenheit der Produkte wegen nicht wohl als aussichtsreich angesehen werden kann.