

Stärke-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. Detmold

vom 21. - 28. April 1953

M. SAMEC, Ljubljana (Jugoslawien): *Über Wasserstoffbrücken-Bindungen in der Stärke.*

Neben den glukosidischen Hauptvalenzbindungen existiert ein weiterer fester Zusammenhalt, der sogar Spaltprozesse an den Hauptvalenzen überdauert. Ferner spielt beim Aufbau der Teilchen Wasser eine Rolle, und zwar nicht nur als hygroskopische Feuchtigkeit. Die Aggregate der unverzweigten Glukose-Ketten werden im allgemeinen die Struktur eines Gebäckes haben, in dessen Innerem Platz ist für Wassermolekeln. Amylopektin liefert ein verzweigtes, schwammartiges Micellargewebe. An den Kittstellen wird das Wasser durch den Einfluß der Micellmolekeln festgehalten. Weiteres Wasser ist an der Oberfläche adsorbiert. Ein Teil des Wassers im Stärkekorn nimmt am Aufbau des Kristallgitters teil. Beim Austreiben geht das einer kristallinen Substanz entsprechende Röntgenspektrum in ein Spektrum einer amorphen Substanz über. Als bevorzugten Sitz der Wasserstoffbrücken-Bindung wird die prim. Alkohol-Gruppe an C-Atom 6 angesehen. Das zweite Wasserstoffatom des Wassers ist hierbei auch zur Brückenbildung befähigt, und zwar entweder mit einem sek. alkoholischen Hydroxyl derselben Molekel oder mit einem Hydroxyl einer Nachbarmolekel. Zum Nachweis von Wasserstoffbrücken-Bindungen erscheint nach Untersuchungen des Vortr. das Infrarotspektrum verkleisteter und in die Form eines dünnen Films gebrachter eingetrockneter Kartoffelstärke besonders geeignet. Im Gebiet 3300 cm^{-1} fällt eine starke Absorption auf. Bei der untersuchten Form der Stärke fehlt die Absorption bei 3500 cm^{-1} völlig, woraus geschlossen wird, daß freie Hydroxyl-Gruppen überhaupt nicht vorhanden sind. Auch bei vollständig ausgetrockneten Filmen (120 °C) sowie Röstextrinen wurde in diesen Bereichen ein gleiches Spektrum beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken besteht am glukosidischen Sauerstoff. Damit würde die Hydratation gesteigert. In beiden Fällen würde das Wasser den Zusammenhalt der Makromolekeln bedingen. Auch die Quellung läßt sich mit Hilfe der Theorie der Wasserstoffbrücken-Bindung verstehen.

Aussprache:

K. Ritter, Köln: Sind die Untersuchungen auf die Verwendung von Formamid ausgedehnt? H. Rüggeberg, Düsseldorf: Kann die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen verhindert oder verzögert werden? Vortr.: Untersuchungen in Formamid stehen noch aus. Sie dürften die bisherigen Ergebnisse bestätigen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen läßt sich durch Hitze oder lyotrophe Salze verzögern. Die Messungen an Dextrinen und löslichen Stärken sind noch nicht abgeschlossen. Bei verschiedenen Dextrinen konnten Unterschiede festgestellt werden.

E. HUSEMANN, Freiburg: *Neue Ergebnisse der Stärke-forschung¹⁾.*

E. LINDEMANN, Detmold (zusammen mit E. HUSEMANN, Freiburg/Br.): *Der Einfluß der Gestalt der Amylose auf ihren fermentativen Abbau.*

Husemann und Mitarbeiter¹⁾ konnten wahrscheinlich machen, daß die Amylose im nativen Stärkekorn eine weitgehend gestreckte Gestalt besitzt, während in wäßrigen Lösungen die Amylose sich zu niederviscosen Produkten kontrahiert. Da neben zeigt Amylose in Lösungen außerdem Retrogradation. Man versteht darunter die Assoziation zu größeren submikroskopischen Aggregaten, die enzymresistent sind. Will man den Einfluß der Gestalt der Amylose auf ihre fermentative Angreifbarkeit studieren, so muß die Retrogradation ausgeschaltet werden. Hierfür eignet sich der Zusatz von Formamid, das ein gutes Lösungsmittel für Stärke darstellt. Viscositätsmessungen und Abbauprobe zeigten, daß bereits bei einer Konzentration von 10 % Formamid in Wasser keine Retrogradation mehr eintritt. α -Amylasen bauen selbst bei Konzentrationen von 80 % Formamid Stärke noch ab, bei β -Amylasen liegt die Grenze der Formamid-Verträglichkeit bei etwas über 30 %. 0,10 bis 0,25proz. Amylose-Lösungen gestreckter und kontrahierter Gestalt wurden in 10 % Formamid-Wassergemischen mit Malz-, Bakterien- und Pilz- α -Amylase unter Verfolgung der Viscosität, der Jodfärbung und des Reduktionsvermögens abgebaut. Dabei zeigte sich in allen Fällen, daß kein Unterschied in der Abbaugeschwindigkeit bei gestreckten und kontrahierten Amylosen festzustellen war. Der β -amylatische Abbau wurde durch Messung der Jodfärbung und der Maltose-Bildung studiert. Hier ergab sich, daß die kontrahierte Amylose schneller abgebaut wird.

Aussprache:

E. Husemann, Freiburg: Die Versuche zeigen, daß die im Innern der Molekel angreifende α -Amylase wesentlich unspezifischer ist als die vom Ende her abbauende β -Amylase. Gestreckte Amylosen,

die durch Acetylierung und Verseifung aus kontrahierten Präparaten gewonnen wurden, zeigten gegenüber β -Amylase eine wesentlich langsamere Angreifbarkeit und baldige Blockierung, während α -Amylase diese Präparate ohne Unterschied abbaut. Es ergab sich, daß bei der Verseifung der Acetate mit methylalkoholischer Kalilauge geringe Mengen an Methoxy-Gruppen eingeführt worden waren, die bereits hemmend auf β -Amylase wirkten. — H. Rüggeberg, Düsseldorf: Bei welchem Mindestgehalt an Formamid ist noch eine starke Verzögerung der Retrogradation zu erzielen? Ist die Jodfarbe von gestreckter und kontrahierter Amylose gleich? E. Husemann, Freiburg: Bis 10 % Formamid ist eine absolute Hemmung festzustellen, bei 5 % macht sich noch eine merkliche Verzögerung bemerkbar. Vortr.: Die Jodfarbe der kontrahierten Amylose ist bei 660 $\text{m}\mu$ tiefer. Möglicherweise decken sich die Absorptionsspektren von gestreckter und kontrahierter Amylose nicht vollständig. — R. W. Kerr teilte zur technischen Gewinnung von Amylose mit, daß durch Walzentrocknung des ausgefallenen Butanol-Amylose-Niederschlags bei 160 °C wahrscheinlich eine Streckung der Amylose-Molekeln eintritt. Unsere Nachprüfung konnte dies nicht bestätigen.

W. DIERCHEN, Detmold: *Bakterieller Stärkeabbau in Abhängigkeit von natürlichen Stickstoff-Quellen und proteolytischen Enzymen.*

Bei der Verfolgung des Stärkeabbaues durch Angehörige der Serratia-Gruppe (*Bact. prodigiosum*) wurden neben der normalen S-Form spontan auftretende R- und D-Mutanten beobachtet. Ihr Auftreten wurde ausgelöst durch eine starke Verschleimung der Originalkultur, aus der die einzelnen Mutanten durch hohe Verdünnungen isoliert werden konnten.

Im enzymatischen Verhalten unterschied sich nur die D-Form, die wahrscheinlich identisch mit den *Kaplanschen* Zwergformen ist. Sie zeichnet sich durch erhöhte Aktivität des Stärkeabbaues aus.

Neben dem charakteristischen Verhalten der Mikroorganismen gegenüber Bouillongaben, die sich auf das Stärkeabbauvermögen fördernd auswirkten, konnten wohldefinierte N-Quellen der Aminosäuren festgestellt werden, die in Zusammenhang mit der amylolytischen Kraft gebracht wurden, wobei sich das Cystin als besonders wirksam erwies.

Bei einer vollwirksamen proteolytischen Aktivität konnte erhöhter Stärkeabbau erzielt werden; Relationen zur Phosphorylase-Wirkung werden vermutet.

Die Bakterienamylase unterliegt der adsorptiven Wirkung von hochmolekularen Eiweißverbindungen, was im biologischen Gesamtgeschehen bei einer technischen Auswertung berücksichtigt werden muß.

H. RÜGGEBERG, Düsseldorf: *Einfluß von Ionen auf die Kleistereiigenschaften der Stärke.*

Bei der Einwirkung von Ionen auf die Viscosität von Stärkekleistern sind zu unterscheiden einmal der Einfluß von Ionen, die als freie Elektrolyte in der Kleisterflüssigkeit vorhanden sind, zum anderen die Wirkung von Kationen, die in der Stärke in „stöchiometrischem“ Verhältnis fest gebunden vorliegen. Der zweite Fall ist nur bei Kartoffelstärke möglich, die auf Grund esterartig gebundener Phosphat-Gruppen den Charakter eines Polyelektrolyten besitzt. Da die Kationen der Amylopektinphosphate austauschbar sind, kommt der Kartoffelstärke eine gewisse, wenn auch geringe, Ionenaustauschwirkung zu. In der nativen Kartoffel liegen weitgehend die Kaliumphosphate des Amylopektins vor. Während der Kartoffelstärkegewinnung tritt durch die Elektrolyte des Betriebswassers ein weitgehender Austausch der ursprünglich vorliegenden Kalium-Ionen insbes. durch Calcium ein. Da zweiwertige Kationen die Heißviscosität wesentlich erniedrigen, bedingt dieser Austausch durch Calcium oder andere zweiwertige Ionen eine starke Abnahme der Viscosität. Auch überschüssige Salze üben einen viscositätserniedrigenden Einfluß aus; er ist um so stärker, je höherwertig das Kation ist. Zur Deutung der Wirkung von Elektrolyten auf die Verkleisterung von Kartoffelstärke wird das Modell eines Amylopektinphosphates entwickelt, das bei der Dissoziation negative Ladungen bildet, die eine Spreizung der Molekel und damit erhöhte Hydratation und Viscosität bewirken. Getreidestärken besitzen zwar auch einen gewissen Phosphor-Gehalt, jedoch ist hier die Phosphorsäure nicht chemisch mit einer Stärkefraktion verbunden. Geringe Elektrolytmengen haben daher auf die Kleistereiigenschaften von Getreidestärken keinen merklichen Einfluß.

Aussprache:

Stärke, Wädenswil (Schweiz): Ein 2proz. Kartoffelstärkekleister, der unter gleichen Bedingungen, aber jeweils mit verschiedenem destilliertem Wasser hergestellt worden war, ergab mit einem Kapillarviscosimeter folgende Auslaufzeiten:

In Cu-Gefäßen dest. Wasser	35—38 sec
In Cu-verzinnnten Gefäßen dest. Wasser	44—47 sec
In Glasgefäßen dest. Wasser	52—58 sec
mit Ionenaustausch I } hergest. dest.	
mit Ionenaustausch II } Wasser	68—75 sec

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 486 [1952].

Lindemann, Detmold: Es wäre einmal zu prüfen, ob noch Unterschiede in der Viskosität von Kartoffelstärken vorhanden sind, wenn sämtliche Metallionen durch Wasserstoff ersetzt worden sind, also die reinen Wasserstoffstärken vorliegen. Vielleicht messen wir bei der Viskositätsbestimmung nur Elektrolyteinflüsse und gar keine Schädigung oder einen Abbau der Stärke.

H. WEGNER, Berlin: Neuere Erfahrungen mit dem Leukometer.

Die Beurteilung des Weißgehaltes ist bei der Untersuchung und Bewertung von Kartoffelstärke wesentlich, da die Farbe das beste Kriterium für ihre Reinheit ist. Die subjektive Bewertung ist sehr schwierig und ungenau. Nach Untersuchungen des Vortr. ist mit Hilfe des Lange-Leukometers eine sehr genaue und schnelle Bestimmung des Weißgehaltes möglich. Für die drei Qualitätsstufen Hochfein, Superior und Prima wurden obere und untere Weißgehaltsgrenzen angegeben. Bei ein und derselben Kartoffelstärke liegt das Maximum des Weißgehaltes bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 20 %; mit zunehmendem und sinkendem Wassergehalt nimmt auch der Weißgehalt ab. Großkörnige Stärke besitzt einen höheren Weißgehalt als feinkörnige. Stippen haben im allgemeinen keinen Einfluß. Der Eisengehalt einer Stärke wirkt sich nur dann auf die Farbe aus, wenn zum Beispiel durch Verwendung sehr eisenhaltigen Betriebswassers die einzelnen Stärkekörner mit einem leicht grauen Überzug versehen sind; eisenhaltige Stippen dagegen verringern den Weißgehalt nicht merklich. Durch Verwendung von Filtern läßt sich auch der „Farbstich“ ermitteln.

Aussprache:

H. Rüggeberg, Düsseldorf: Ist die Abnahme des Weißgehaltes bei der Trocknung von Kartoffelstärke evtl. auf eine geringfügige Dextrinierung zurückzuführen? Vortr.: Wahrscheinlich wird der Unterschied im Weißgehalt zwischen getrockneter und luftgetrockneter Getreidestärke nicht so groß wie bei Kartoffelstärke sein. Die Stärken wurden bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Eine Dextrinierung ist bei diesen Temperaturen praktisch nicht möglich.

L. DOSTAL, Detmold: Zusammensetzung des Maisquellwassers und die rheologischen Eigenschaften der Stärke in Abhängigkeit von den Quellbedingungen.

Es wurde die Quellung von Mais bei wechselnder Temperatur und verschiedenen SO_2 -Konzentrationen geprüft und dabei gefunden, daß bei niedrigen Temperaturen und Abwesenheit von SO_2 eine relativ große Milchsäurebildung eintritt, die bei höherer Temperatur stark unterdrückt wird. In Quellwässern ohne SO_2 -Zusatz liegt der Proteingehalt niedriger als bei SO_2 -haltigen. Eine Schädigung der Viskosität der aus dem Mais nach Quellung und Aufbereitung gewonnenen Stärke trat bei den gewählten Versuchsbedingungen erst bei 55 °C und 0,20 % SO_2 auf. Ein negativer Einfluß auf die Gelfestigkeit machte sich erst von 60 °C ab bemerkbar.

Aussprache:

M. Mautner, Zagreb (Jugoslawien): Der Temperatureinfluß der Quellung macht sich besonders bei den Blotstoffen bemerkbar, die ihrerseits eine entscheidende Wirkung auf den Verlauf der Gärung bei der Penicillin-Bildung haben. So treten Unterschiede bis zu 400 Penicillin-Einheiten pro cm^3 auf, wenn die Temperaturen um 10–15 °C differieren. **R. Kreuzfeld, Höchst:** Der Penicillinbetrieb der Farbwerke Höchst stellt folgende Anforderungen an das Maisquellwasser:

Gesamtkohlenhydrate ... 10 % i.Tr.
Gesamtstickstoff 7 % i.Tr.
heller Farbton

Ausschlaggebend für die Brauchbarkeit ist das Ergebnis der Versuchsfärmentation. **K. Ritter, Köln:** Die Bräunung von Maisquellwasser durch Eindampfen bei zu hoher Temperatur dürfte eine Entwertung für die Verwendbarkeit in der Penicillin-Produktion darstellen infolge Ausschaltung wichtiger Aminosäuren durch die Maillard-Reaktion. **H. Weiss, Hamburg:** Das Eiweiß im Quellwasser muß zum größten Teil aus dem Keim stammen, da der rohe Keim etwa 30 % Fett (i.Tr.), der aber im Fabrikationsprozeß später gewonnene Keimlinge über 50 % Fett enthält. Dieser Unterschied läßt sich nur so erklären, daß größere Proteinmengen herausgelöst worden sind.

M. MAUTNER, Zagreb (Jugoslawien): Probleme der Naßsiebung.

Die Naßsiebung bleibt trotz der Kleberfeintrennverfahren noch immer eine sehr wichtige und entwicklungsfähige Arbeitsoperation. Bei der Naßsiebung handelt es sich weniger um ein Trennen auf Grund verschiedener Teilchengröße, sondern mehr um ein hydraulisches Absetz- oder Flutenverfahren. Die Flüssigkeitsverteilung zwischen Siebrest und Siebdurchgang hängt von der Größe der Siebmaschine ab. Bei Versuchen zeigte sich, daß mit den Siebstufen die Maschenweite stets wachsen soll. Die Siebstation kann als sehr elastische Regelungsstelle für die Vormüllerei gehandhabt werden. Ferner sind von hier am leichtesten Temperatur, SO_2 -Gehalt und Stärkereinheitsgrad zu regeln. Die Naßsiebstation kann in engster Weise mit einer beliebig funktionierenden Kleberfeintrennmethode kombiniert werden.

Aussprache:

de Lange, Koog (Holland): Das Siebmaterial spielt eine große Rolle; so erhält man z. B. bei Verwendung von Schweizer Seidengaze andere Ergebnisse als mit Nylon. **Krecke, Bad Salzungen:** Wie hoch ist der Eiweißgehalt des nach dem vorgetragenen Verfahren gewonnenen Klebers? Vortr.: Etwa 40 %. Der Kleber geht ins Futter.

v. d. DORPEL, Amsterdam (Holland): Neuere Entwicklungen in der konstruktiven Ausbildung von Hydrozyklonen für die Stärkegewinnung.

Der Inhalt des Vortrages deckte sich weitgehend mit dem Aufsatz von C. Kriggsman, Chem.-Ing.-Technik 22, 540 [1951].

A. de LANGE, Koog (Holland): Qualitätsverbesserung von Stärkesirup durch Verwendung von Maisstärke, die mit Hydrozyklonen für die Hydrolyse vorbereitet ist.

Hydrozyklone sind in der Maisstärkefabrikation an zwei Stellen verwendbar, einmal als Ersatz für die Fluten, zum anderen an Stelle der rotierenden Saugfilter. In dieser zweiten Stufe zeigt sich eine deutliche Überlegenheit der Hydrozyklone. Ohne große Schwierigkeiten und besonderen Kostenaufwand läßt sich der Gehalt an löslichen Proteinen in der Stärke auf einen sehr niedrigen und konstanten Wert einstellen, der für die Herstellung von Stärkesirupen wesentlich ist. Die Qualitätsverbesserung zeigt eine Gegenüberstellung von Ergebnissen der Bonbonprobe eines Bonbonsirups, der mit Fluten und Saugfilter, und eines solchen, der unter Verwendung von Hydrozyklonen hergestellt worden war. Die mit Hydrozyklonen gewonnene Stärke lieferte einen viel gleichmäßigeren und durchweg qualitativ besseren Sirup. Da es mit Hilfe von Hydrozyklonen möglich ist, den Eiweißgehalt und weitgehend auch den Aschegehalt der Stärke zu variieren, ist es möglich, auch Spezialsirupe herzustellen.

J. L. de JONG, Foxhol (Holland): Praktische Betriebsergebnisse bei der Fabrikation von Kartoffelstärke mit Hydrozyklonen.

Sand, Rost und Stärkekonglomerate scheiden sich bei den bisherigen Trennprozessen auf Fluten oder Separatoren auf Grund ihrer größeren Absetzgeschwindigkeit immer mit der Stärke ab. Wegen ihres geringen Partikeldurchmessers ist auch eine Absiebung selbst auf feinsten Nylonsieben nicht möglich. Als Sediment oder Stippen verringern diese Fremdkörper die Qualität der Stärke. Mit Hydrozyklonen, die zweckmäßig in drei Stufen hintereinander geschaltet werden und im Diagramm der Kartoffelstärkefabrik den Rotosieben folgen, gelingt eine restlose Abscheidung dieser Teile. Eine schnelle Abtrennung des Fruchtwassers wird außerdem durch Hydrozyklone begünstigt. Gegen Dichteschwankungen des Zulaufes sind Hydrozyklone weitgehend unabhängig. Soweit noch Fluten in Verwendung sind, gelingt die Zurückgewinnung der Stärke aus dem Flutenüberlauf mit Hydrozyklonen auf vorteilhafte und vollkommene Weise.

Wirtschaftlich haben Hydrozyklone Vorteile im Kraftverbrauch, Raumbedarf und in der Reinheit. Jede Verschmutzung ist ausgeschlossen, da die Zykline ein völlig abgeschlossenes System bilden. Die Scheidungsapparatur enthält keine bewegenden Teile. Hilfspumpen sind nicht erforderlich. Unterhaltung und Bedienung sind einfach.

Aussprache zu den Vorträgen über Hydrozyklone.

Arend, Bad Salzungen: In welchem Umfang können Hydrozyklone bei der Kartoffelstärkegewinnung die Feinstfasern abtrennen? Werden zukünftig hinter Hydrozyklonen keine Purifikatoren mehr nötig sein? **de Jong, Foxhol (Holland):** Schon während der vergangenen Kampagne erwies sich der Purifikator hinter Hydrozyklonen als mehr oder weniger überflüssig. **Arend:** Eine restlose Abtrennung der Feinstfaser ohne Stärke war bisher unmöglich. Wie groß war der Anteil an Außengrubenstärke, der nach der Kampagne noch aufgearbeitet werden mußte? **de Jong:** In der letzten Kampagne wurden 160 000 Sack Superior hergestellt und nur 200 Sack Abfallstärke aus den Absatzgruben gewonnen; damit erwies sich die Vorsichtsmaßnahme, das Abwasser über die Gruben zu leiten, als unnötig. **Duintjer, Veendam (Holland):** Wir hatten bei 100 000 Sack Stärke nur 27 Sack Abfallstärke in der Außengrube. **M. Samet:** Hat man versucht den Trenneffekt im Hydrozyklon durch Zugabe von minimalen Stoffmengen zu beeinflussen? **de Lange:** Bei der Stärkegewinnung bislang nicht. In anderen Fällen, z. B. bei der Entwässerung von Getreide-Proteinen, ist ein günstiger Effekt durchaus möglich. **H. Runge, Hamburg:** Kann Maisstärke mit einem Eiweißgehalt unter 0,40 % auch hergestellt werden aus schlechtem Mais? **de Lange:** Es wurden oft Maisarten verwendet, die im Gegensatz zu der früheren Arbeitsweise mit Fluten keine Schwierigkeiten verursachten. Die Analysenzahlen für die gewonnene Stärke blieben innerhalb der gestellten Grenzen, der Eiweißgehalt unter 0,35 %. Die Stärke/Kleber-Trennung ist wesentlich schärfer als die Trennung durch Fluten und Separatoren; daher ist die Stärke-Ausbeute höher und der Stärkegehalt des Klebers ungenau niedriger. Die Trennung des Klebers von Feinstfaser und von Wasser ist mit Hydrozyklonen schwierig. Die Verarbeitung des Eiweißes sollte vorläufig den Zentrifugen überlassen bleiben. **Arend:** Wie steht es mit dem Kraftbedarf? **de Lange:** Eine normale Hydrozyklon-Anlage erfordert für die Trennung Stärke-Kleber und für die darauffolgende Säuberung der Stärke von schwebendem und wasserlöslichem Eiweiß pro 1000 kg verarbeiteten Mais und pro Stunde:

in den Primär-Zyklonen 7½ PS
in den Wasch-Zyklonen 6 PS
total 13½ PS

Bei mehr als 15 t Mais/h ist der Bedarf nur 12½ PS infolge des größeren Nutzeffektes der Pumpen. Bei kleineren Anlagen etwa 5 t Mais/h steigt der Bedarf auf 15 PS. *M. Stärkle*, Wädenswil (Schweiz): Liegen schon Erfahrungen vor mit Weizenstärke? *de Lange*: Es wurden Versuche zur Orientierung gemacht mit allen in Frage kommenden Stärkekarten. Über Weizenstärkeverarbeitung mit Hydrozyklonen ist Fabrikführung verfügbar; auch beim Weizen können große Vorteile erzielt werden. — Im allgem. kann Stärkemilch in einer Etappe von 4 Bë auf 18 Bë eingedickt werden, bei stärkefreiem Ablauf. — Die Reinigungsmöglichkeiten sind bei den Hydrozyklonen nie ein Problem gewesen; Verschmutzung durch Fett wurde nicht festgestellt.

E. LINDEMANN, Detmold: *Untersuchungen über die Veränderung des Fettgehaltes von Milo- und Maiskeimen während der Lagerung.*

Trockene handelsübliche Milokeime zeigen bei der Lagerung eine laufende Abnahme des mit Petroläther extrahierbaren Rohfettes. Die Abnahme kann nach 3 bis 4 Wochen mehr als die Hälfte des Petrolätherextraktes der frischen Keime ausmachen. Der Äthyläther-Extrakt nimmt bei Milokeimen hinsichtlich seiner Menge bei der Lagerung erheblich langsamer ab. Die äußere Beschaffenheit des Extraktes ändert sich aber deutlich von einem ölartigen Aussehen zu dunkel gefärbten, gummiartigen, schwerer löslichen Produkten. Parallel damit verläuft die Abnahme der Jodzahl. Bei Maiskeimen decken sich Petrol- und Äthyläther-Extrakt ziemlich. Eine Abnahme des extrahierbaren Rohfettes bei der Lagerung von Maiskeimen wurde nicht beobachtet. Die Abnahme bzw. Veränderung des Rohfettes von Milokeimen wird als eine Autoxydations- und Verharzungsreaktion angesehen. Da für die Praxis eine Aufbewahrung unter Stickstoff oder anderen Sauerstoff-freien Gasen nicht in Frage kommt, wurde nach anderen Möglichkeiten zur Verhinderung der Fettveränderung gesucht. Durch Senkung der Trocknungstemperatur gelingt eine deutliche Verlangsamung der Autoxydation und Verharzung. Während bei 130 °C getrockneten Milokeimen nach 14 Tagen nur noch der halbe Fettgehalt mit Petroläther ermittelt wurde, wies das gleiche bei 50 °C getrocknete Muster nur einen Rückgang um 5 % auf. Für die Milostärkefabriken ergibt sich daraus die Forderung, wenn erforderlich, bei 50–60 °C zu trocknen.

K. RICHTER, Braunschweig-Völkenrode: *Der Futterwert der Abfälle der Stärkefabrikation und ihre zweckmäßigste Verwertung sowie ihr Einsatz in der Mischfutterherstellung.*

Frisch eingesäuerte Kartoffelpüpe kann roh nur zur Fütterung an Wiederkäuer verwendet werden. Als Schweinefutter ist sie vorher zu kochen oder zu dämpfen. Getrocknet läßt sich Kartoffelpüpe zu Mischfutter für Pferde bis zu einem Anteil von 20 % benutzen. Die Nebenerzeugnisse der Getreidestärkefabrikation werden zweckmäßig in Püpe, Kleber und Kleberfutter unterteilt. Sie sind für sämtliche Tierarten geeignet und werden am besten zur Mischfutterherstellung verwendet.

Aussprache:

K. Ritter, Köln: Ist der Einfluß der Trocknungstemperatur auf die Verdaulichkeit des Proteins von Bedeutung? *Vortr.*: Soweit keine extrem hohen Trocknungstemperaturen gewählt werden, ist kein nachteiliger Einfluß festzustellen.

R. ILLIES, Köln, und *E. LINDEMANN*, Detmold: *Die Wasseraufnahme von Hartkaramellen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des verwendeten Stärkesirups und dem Polymerisationsgrad der Dextrine.*

Hartkaramellen, die unter Verwendung höher abgebauter Stärkesirupe hergestellt wurden, zogen unter gleichen Bedingungen stärker Wasser an als solche mit schwächer abgebauten Sirupen. Es wurden Modellsirupe hergestellt aus chemisch reiner Glukose, reiner Maltose und aus Dextrinen, die aus Stärkehydrolysaten hergestellt worden waren. Bei konstantem Dextrin-Gehalt wurden der Anteil an Glucose und Maltose variiert und aus diesen Modellsirupen mit Saccharose im Laborversuch Hartkaramellen hergestellt. Die Versuche ergaben, daß die wasserziehende Kraft von Bonbonmassen vorwiegend auf deren Gehalt an Glucose zurückzuführen ist. Es erscheint daher empfehlenswert, Bonbonsirupe nicht nach ihrem Reduktionsvermögen zu beurteilen, sondern nach ihrem Glucose-Gehalt.

Die wasseranziehende Kraft von Dextrinen als Bestandteil von Stärkesirupen in Bonbonmassen ist an sich geringfügig und wird, wie aus Versuchen mit Modellsirupen hervorging, durch den mehr oder minder hohen Abbaugrad derselben nicht wesentlich beein-

flußt. Auffällig war, daß die hergestellten Dextrine trotz ihres verschiedenen Polymerisationsgrades und unterschiedlicher Viskosität nahezu den gleichen spezifischen Drehungswinkel von 181° aufwiesen.

E. LINDEMANN, Detmold: *Der Einfluß von Salzen im Stärkesirup auf die Inversion der Saccharose beim Bonbonkochen und die Verfärbung der Bonbonmassen.*

Durch die Reinigung der Stärkehydrolysate weist der fertige Stärkesirup weniger organische Nicht-Kohlenhydratsubstanzen auf als die Ausgangsstärke. Durch den eventuellen Salzgehalt des Betriebswassers und durch das sich bei der Neutralisation der Salzsäure bildende Kochsalz ist dagegen, wenn keine Ionenaustauscher verwendet werden, der Gehalt an Mineralstoffen im Sirup höher als in der verwendeten Stärke. Um zu prüfen, ob Salze im Stärkesirup nachteilige Wirkungen bei der Verarbeitung zu Hartkaramellen besitzen, wurden Bonbons aus 2 Teilen asche-freien Sirups und 1 Teil Zucker hergestellt. Nacheinander wurden vor der Erhitzung der Bonbonmassen verschiedene Salze in steigender Konzentration zugesetzt und ihr Einfluß auf die Inversion der Saccharose und auf die Verfärbung der Bonbonmassen studiert. Beide Erscheinungen sind sehr unerwünscht, da Invertzucker die Hygroskopizität der Bonbons erhöht und Verfärbungen die Herstellung wasserklarer Hartkaramellen verbieten. Es zeigte sich, daß Na- und K-Salze selbst bei Konzentrationen bis zu 0,50 % im Stärkesirup relativ harmlos sind; Inversion und Verfärbung werden nur wenig verstärkt. Calcium-, Magnesium-, Kupfer- und Eisenchlorid haben dagegen einen sehr großen Einfluß. Die Wirkung der Salze beruht wahrscheinlich teilweise auf katalytischer Steigerung der Karamelisierung. Falls keine Ionenaustauscher zur Verfügung stehen, sind also 1) für die Stärkesirupherstellung keine Stärken mit höherem Ca- oder Mg-Gehalt zu verwenden, 2) Kondens- oder zumindest enthärtetes Betriebswasser für die Hydrolyse zu benutzen und 3) durch Auswahl des Materials und Wartung der Apparaturen und Rohrleitungen zu verhindern, daß Cu- und Fe-Ionen in Lösung gehen können.

Aussprache:

H. Wegner, Berlin: Bei der Prüfung des p_H -Wertes der Bonbonprobe handelt es sich um eine Schmelze. Läßt die Verfärbung beim Zusatz von Kupfersalzen darauf schließen, daß es sich um die Ausscheidung von kolloidalem Cu handelt? *Vortr.*: Die p_H -Werte der Bonbonmasse vor und nach dem Kochen waren in 50proz. wäßriger Lösung gleich. Wir sind nicht sicher, ob man daraus entnehmen darf, daß auch in der Schmelze keine p_H -Veränderung eintritt. Uns stand kein Gerät zur Verfügung, um bei 150 °C den p_H -Wert zu messen. Nach unseren Beobachtungen bewirken Cu-Salze einmal eine stärkere Karamelisierung, zum anderen lassen die manchmal ganz dunkel gefärbten Bonbonmassen durchaus auch die Möglichkeit offen, daß die Verfärbung auf die Ausfällung kolloidalen Kupfers zurückzuführen ist. *Mautner*, Zagreb (Jugoslawien): Es sind uns vor Jahren Sirupe in die Hände gekommen, die mit Zucker tintenschwarze Bonbons ergaben. Auch hier war eine Reduktion der Kupfersalze zu kolloidalem Kupfer eingetreten. Diese Reduktion ist sehr vom p_H -Wert abhängig. *Vortr.*: Beim Stehen feuchter Kessel tritt sicher teilweise Oxydation des Kupfers ein, so daß der Gehalt an Cu-Ionen bei dem ersten Kochversuch höher ist als bei den folgenden. *de Lange*: Wir können diese Beobachtung bestätigen. Bei Laboratoriumsversuchen kochen wir aus diesem Grunde die Kupfergefäße immer erst mit Citronensäure aus.

A. WEISS, Hamburg: *Neue Untersuchungen über die kristallisationshemmenden Eigenschaften von Stärkesirupen.*

Zum Studium der kristallisationshemmenden Wirkung von Stärkesirupen wurde eine Apparatur gewählt und beschrieben, in der die zu untersuchenden Medien einem starken Temperaturgefälle ausgesetzt werden können und in dem sich gleichzeitig der Temperaturgang verfolgen läßt. Nach diesem Verfahren wurden von dest. Wasser, verschiedenen Zuckerlösungen und Stärkesirupen Temperaturkurven aufgenommen. Versuche an Mischungen von Lactose-Lösungen und Stärkesirupen zeigten stets einen steileren Temperaturabfall, als dem theoretischen Mischungsdurchschnitt entspricht. Maltosesirup besaß die geringste kristallisationshemmende Wirkung, dann folgte Kapillärsirup und schließlich Bonbonsirup.

Aussprache:

M. Mautner, Zagreb (Jugoslawien): Der Unterschied im Temperaturabfall bei Sirup kann auch auf die Zunahme der Viskosität und der Wärmeleitzahlen zurückzuführen sein. *de Lange*, Koog (Holland): Bei der angegebenen Analyse des Maltosesirups fällt der hohe Glukose-Gehalt auf. Holländische Maltose-Sirupe dürfen nur bis zu 5 % Glucose enthalten.

E. L. [VB 475]