

glucin, Resorcin und Catechin wirken nicht auf die Kochflüssigkeit ein. Bei Gegenwart von Holz läuft die Reaktion des Dihydroquercetins z. T. nur bis zur Stufe des Thiosulfats, das durch Bestandteile des Holzes oder deren Reaktionsprodukte abgefangen wird. Es wurden Versuche mit Douglas-Tanne und mit Fichte, die mit Dihydroquercetin imprägniert war, angestellt. Dihydroquercetin setzte dabei die Aufschlußgeschwindigkeit herab (Inhibitor). Ebenso verhält sich Quercetin. Die Schwierigkeit, Douglas-Tanne mit Sulfat aufzuschließen, scheint also darin begründet, daß die Lignin-Entfernung zu langsam vor sich geht und die normale Zersetzungsreaktion des Bisulfits größere Mengen Schwefelsäure entstehen läßt, ehe die Entlignifizierung zu Ende ist. Die

Schwefelsäure fällt die Base als Calciumsulfat; die Basenentfernung bringt die bekannten Gefahren mit sich.

W. F. SCHRÖDER und J. R. SEFERIAN, Ashtabua Ohio: Ein neues Verfahren zur Bleiche von Kraftzellstoff mit Natriumperoxyd.

Der vorgebleichte Kraftzellstoff wird mit Hypochlorit weiter gebleicht, mit Mineralsäure bei niedriger Stoffdichte auf  $p_H$  5 gebracht und nach einer kurzen Behandlungszeit gewaschen. Daran schließt sich als Endstufe eine Natriumperoxyd-Bleiche. Nach diesem Verfahren ergeben sich Zellstoffe guter Weiße und hoher Festigkeit. — H. L. [VB 579]

## Getreidechemiker-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung

in Detmold vom 19.-21. Mai 1954

Der Präsident der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung, Direktor Busch, konnte 150 Teilnehmer aus 7 Nationen auf der diesjährigen Getreidechemiker-Tagung begrüßen. Er wies auf die bedeutende Rolle hin, die die Getreidechemie als Helferin der Praxis spielt und bemerkte, daß in Amerika in 680 Laboratorien etwa 1000 Getreidechemiker tätig sind. Auf der Tagung wurden 17 Referate gehalten.

J. van der LEE, Wageningen (Holland): *Betrachtungen über die Entwicklung der Getreidechemie in den letzten Jahren, insbes. in Westeuropa.*

Im Zusammenhang mit Arbeiten von R. Katz über die Frischhaltung von Brot wies Vortr. auf eigene Forschungsergebnisse hin, die sich auf die Wirkung von Emulgatoren bei der Brotherstellung erstrecken. 4proz. Lecithin-, Fett- oder Monoglycerinstearat-Zusätze sowie die eines neuen amerikanischen Emulgators TEM, in dem das Monoglycerinstearat mit Diacetylweinsäure verestert ist, verbessern die Frischhaltung. Mikroskopisch und röntgenographisch zeigte sich, daß durch die Emulgatoren die Verkleisterung der Stärke gehemmt wird.

K. RITTER, Köln: *Zur Frage der Bromat-Wirkung<sup>1)</sup>.*

Die Bromatwirkung tritt nur in gärenden Teigen deutlich erkennbar hervor. Reduktionsmittel wie  $SO_2$ ,  $H_2S$  oder Thio-glykolsäure spalten den Proteinkomplex unter Bildung freier SH-Gruppen auf und erweichen so den Kleber. In normalen Teigen wirkt Glutathion, in Hefeteigen wirken die Gärungsfermente reduzierend. Die Klebverbesserung mit Bromat wird durch die Ausbildung von Disulfid-Bindungen aus den noch freien SH-Gruppen erklärt. Starke mechanische Bearbeitung des Teiges ist für die Bromat-Wirkung notwendig.

H. HADORN, Basel: *Nachweis und Bestimmung des Eigehaltes in Backwaren.*

Die Bestimmungen des Eigehaltes von Backwaren über die Lecithin- und Phosphatid-Phosphorsäuren sind unzuverlässig, weil wechselnde Mengen von Phosphatiden in unkontrollierbarer Weise von der Backware zurückgehalten werden. Die Cholin-Bestimmung ist ebenfalls unbrauchbar, weil die Extraktion der cholinhaltigen Phosphatide nicht quantitativ gelingt. Mit Hilfe der Sterin-Bestimmung im Gesamtfett nach einer gravimetrischen oder kolorimetrischen Methode gelingt es, den Eigehalt von Backwaren einigermaßen genau und zuverlässig zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methodik wurde an Analysen von Modellgebäcken mit genau bekannter Zusammensetzung und einigen Analysen von Zwiebacken des Handels belegt.

E. DREWS, Detmold: *Papierchromatographische Untersuchungen an Backwaren und Brot<sup>2)</sup>.*

Benutzt wurde die Ringchromatographie nach der Tropf-methode. Als Papier diente die Sorte Schleicher & Schüll Nr. 2043 b. Vortr. untersuchte den Nachweis der Konservierung von Backwaren. Bei verschiedenen Roggenbrotsorten werden gelegentlich 0,1 % Natriumbenzoat zur Konservierung verwendet. Zum Nachweis säuert man 10 g Brot mit 5 Tropfen 25proz. Schwefelsäure und chromatographiert einen Ätherextrakt. Bei geringeren Zusätzen muß vor der Chromatographie der Ätherextrakt vom Brotfett befreit werden. Dies ist auch beim Nachweis der Mehlebleichung mit Benzoylperoxyd notwendig. Wird mit Benzoylperoxyd gebleichtes Mehl bei der Brotbereitung verarbeitet, so ist Benzoesäure im Gebäck papierchromatographisch nachweisbar. Als Flüssigkeitsgemisch dient wassergesättigtes Butanol

in einer Ammoniak-Atmosphäre. Besprüht wird das Chromatogramm nacheinander mit einer 0,3proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung und einer 2proz. Eisen(III)-chlorid-Lösung. Nach Trocknung bei 105 °C erscheint die Benzoesäure als braunvioletter Fleck. Man kann ferner Calciumsalze der Propionsäure bzw. der Essigsäure, die als Schimmel- bzw. Fadenzichen-Verhütungsmittel Verwendung finden, papierchromatographisch erfassen. Wesentlich ist hier in besonderem Maße die Wahl des Sprühmittels. Als besonders zweckmäßig hat sich eine Lösung von 0,5 % Bromkresolgrün in gleichen Teilen Alkohol und Butanol erwiesen. Die organischen Säuren erscheinen als blaue Flecke auf gelbem Grund. Nichtflüchtige Säuren sind vielfach Bestandteile von Teig-säuerungsmitteln und Backpulvern. Der papierchromatographische Nachweis dieser Säuren gelingt aus alkoholischen Gebäckextrakten. Zusätze von 0,05 % Weinsäure, 0,1 % Citronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure waren papierchromatographisch noch zu erfassen. Gesättigte Ammoniumvanadat-Lösung gibt als Sprühmittel mit Weinsäure auf dem Chromatogramm eine Orangefärbung. Citronensäure wird mit einer Mischung von Pyridin und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 7:3 nach Trocknung des besprühten Chromatogrammes bei 105 °C im UV-Licht als intensiv gelb-grün fluoreszierender Fleck erkennbar. Die erwähnten nichtflüchtigen Säuren können auch aus Backpulvern nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Alkohol extrahiert und in den Extrakten papierchromatographisch nachgewiesen werden. Ebenso gelingt papierchromatographisch der Nachweis organischer Triebssäuren in Rührkuchen. Vor Bereitung des Alkoholextraktes wird die Substanz mit Petroläther entfettet. Als Flüssigkeitsgemisch bei der Chromatographie nichtflüchtiger Säuren hat sich eine Mischung von Äthanol: Ammoniak: Wasser wie 80:4:16 als zweckmäßig erwiesen.

A. MENGER, Detmold: *Erfahrungen mit der Verwendung der Ascorbinsäure als Backhilfsmittel und ihre chemische Bestimmung.*

Die Backfähigkeit von Weizenmehlen kann durch geringe Mengen l-Ascorbinsäure (Vitamin C) in ähnlichem Maße wie bei der Mehlebehandlung mit Kaliumbromat verbessert werden. Ascorbinsäure ist bei Raumtemperatur sowohl in unbehandelten als auch in behandeltem Weizenmehl gut haltbar. Die Verbesserung der Backfähigkeit tritt bei Zusatz von Ascorbinsäure zu frischen Mehlen am stärksten hervor. Zusätze zwischen 2,5–5 g/100 kg Mehl wirken am günstigsten. Eine Kombination von 0,0025 % Ascorbinsäure mit 0,3 % Malzmehl ist besonders vorteilhaft und entspricht in der Wirkung etwa 0,005 % Ascorbinsäure. In Verbindung mit der Gasbehandlung von Weizenmehlen mit Stickstofftrichlorid und Stickstoffoxyden bringt Ascorbinsäure eine weitere, wenn auch geringe Verbesserung der Backfähigkeit mit sich. Bei erhöhter Lagerungstemperatur und gleichzeitig hoher Mehleuchtigkeit neigt Ascorbinsäure zur Melanoidin-Bildung mit dem Mehleweiß, wie an braunen Stippen im Mehl erkennbar ist. Der Wirkungswert wird dadurch verringert. Ein Ascorbinsäure-zusatz zum Mehl kann auf dem Pekarbrett mit der Dipyridyl- oder mit der Molybdat-Reaktion zuverlässig nachgewiesen werden; die maßanalytische Bestimmung in Mehl und Backhilfsmitteln mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol bereitet keine bes. Schwierigkeiten.

A. ROTSCH, Detmold: *Über ein neues Teiglockerungsverfahren.*

Es wurde die Teiglockerung mit Sauerstoff, der aus Wasserstoffperoxyd mit Hilfe eines Enzyms abgespalten wird, behandelt. Dieses von Selman und Mitarbeitern entwickelte Verfahren unterscheidet sich von der Sauerstoff-Lockerung mit Carbamidperoxyd dadurch, daß nach der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds keine fremdartigen Rückstände im Gebäck verbleiben. Als Katalaseträger erwies sich Bäckerhefe von allen sonst in der Bäckerei

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 570 [1953].

<sup>2)</sup> Vgl. ebenda 65, 142 [1953].

üblichen Rohstoffen als am wirksamsten. Es genügen Mengen, die noch keine ausreichende Gärwirkung hervorbringen können. Die Teigausbeute bei der Sauerstoff-Lockerung ist beträchtlich höher als bei der Hefeführung. Die Unterschiede in der Mehqualität, die sich bei der Hefeführung deutlich auswirken, treten bei der Sauerstoff-Teiglockerung kaum hervor. Die Gebäckkrume ist fein, zart-wollig, fast kuchenartig und deutlich aufgehellert. Der Geschmack ist nüchtern, fade, da die Geschmackstoffe fehlen, die sich bei der Hefegärung bilden. Mitunter ist ein leicht kratzend-brennender Nachgeschmack wahrnehmbar. Besonders bei Keksen und Teegebäck. Bei Gebäcken mit Zusätzen von Magermilchpulvern bleibt der Volumenrückgang, der bei der Hefelockerung beobachtet wird, aus. Das Verfahren ist besonders zur Erforschung des Backvorganges von wissenschaftlichem Interesse.

C. W. BRABENDER, Wayzata (Minn./USA): *Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der chemischen und physikalischen Mehbehandlung.*

Zu den bekannten elektrischen Mehbleich- und Behandlungsverfahren, dem Brabender-Dollinger-Verfahren und dem Elektaminverfahren mit Stickstoffoxyden oder Stickstofftrichlorid als wirksamer Substanz ist nach dem Kriege als Kombination beider Verfahren das „Tandem-Verfahren“ hinzugekommen. Statt Luft werden Stickstoffoxyde in den Elektrolyseur geblasen, wobei eine Mischung von Stickstoffoxyden und Stickstofftrichlorid gebildet wird. Die Wirkung der Gasmischung ist stärker als bei getrennter Anwendung der Gase. Außerdem sind der Bleicheffekt und die backfähigkeitsverbessernde Wirkung getrennt regulierbar. An die Stelle von Stickstofftrichlorid, dessen Anwendung in einigen Ländern verboten wurde, ist neuerdings vielfach Chlordioxyd getreten, das aber nur voll zur Wirkung kommt, wenn es kein freies Chlor enthält, was technisch erreichbar ist.

Ein weiteres neues Mehbehandlungsverfahren für Mühlen ist der „Thermoprozeß“. In einem pneumatischen Heißluftkreislauf wird das Mehl gefördert und in Bruchteilen von Sekunden mit in den Förderstrang injiziertem Dampf aufgeheizt. Anschließend wird das Mehl durch ein Gebläse, das in eine Zyklonbatterie bläst, rasch gekühlt und gleichzeitig aufgelockert. Die Anordnung findet zur Regulierung der Backfähigkeit einzelner Passagenmehle Verwendung. Bei dem sog. „Teigreifeverfahren“, das in der Bäckerei benutzt wird, werden dünnflüssige Teige mit hoher Geschwindigkeit in einem Knetter geschlagen und anschließend mit dem restlichen Mehl zu einem normalen Teig angekneten. Der Teig zeigt dann dieselben Verbesserungen hinsichtlich der Bleichung als auch der Backeigenschaften wie Teige aus gebleichten oder mit Chemikalien behandelten Mehlen.

G. HAMPEL, Detmold: *Über den Einfluß der feinsten Siebfractionen auf die Backfähigkeit.*

Durch Bronzegewebe von 50  $\mu$  anfallendes feinstes Siebtgut wurde in verschiedenen Grade gepreßt und diese gepreßten Mehanteile in verschiedenen Mengen mit den Übergängen desselben Siebes gemischt. So erhielt man Mehle mit verschiedenen mechanisch aufgeschlossenen Mehlarkeanteilen; der Grad des Aufschlusses wurde durch die Amylose-Zahl gekennzeichnet. Die feinen Siebfractionen enthalten nahezu dieselben Mengen an sog. präexistierender Maltose, beeinflussen jedoch abhängig von der Amylose-Zahl in verschiedenem Ausmaß das Zuckerbildungsvermögen der Mehle. Die Erhöhung der Amylose-Zahlen ruft einen verhältnismäßig stärkeren Anstieg der Maltose-Bildung hervor, als wenn man die Diastase-Aktivität des Mehles auf das Vielfache steigert. Einen minimalen Amylose-Gehalt vorausgesetzt, ist es also zweckmäßiger, die Mehlarke bis zu einem gewissen Grade mechanisch aufzuschließen, als den Fermentgehalt des Mehles zu erhöhen, um höhere Zuckerproduktionen im Teig zu erreichen. Die Triebkraft der Mehle ist der Amylose-Zahl weitgehend proportional. Der mechanische Stärkeaufschluß erhöht die Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle und damit die Teigausbeute u. U. um 10–20%. Zwar nimmt die Elastizität der Teige mit zunehmender Amylose-Zahl mehr oder minder ab, jedoch kommt dies im Backergebnis nicht immer im negativen Sinne zum Ausdruck. Bei einigen Mehlen sind die Backversuche sogar besser ausgefallen als bei dem Vergleichsmehl. Es wurde beobachtet, daß die Mehle mit höheren Amylose-Zahlen eine mindestens so gute, wenn nicht noch bessere Gärtoleranz zeigten als unbehandelte Mehle. Die hohen Teig- und Brotausbeuten verlängern die Frischhaltung des Gebäckes; sogar Brötchen, die sonst nach 24 h eine strohig schmeckende Krume aufweisen, befanden sich nach einem Tage noch in einem annehmbaren Frischezustand. Beim Backen von Waffeln erzielt man ausgeglichene, bessere Blätter durch die Pressung der feinen Mehanteile, in manchen Fällen sogar höhere Blattzahlen. Mechanisch aufgeschlossene Mehle sind bei der Zwieback- und Keksherstellung jedoch unerwünscht.

ADOLF SCHULZ, Detmold: *Versuche über die Reduktion des Keimgehaltes von Mehl durch UV-Bestrahlung.*

Die durchschnittlichen Keimzahlen von Mehl liegen bei 30000/1g. Beim Weizenkorn schwanken sie zwischen 3–20000. Der Mikrobenbefall bedingt Verluste bei der Kornlagerung und beeinträchtigt Backfähigkeit, Haltbarkeit und Lagerfestigkeit des Mehles. Die Keimzahlen des Kornes können durch Wäsche und Schälung um 40% reduziert werden. Bei der UV-Bestrahlung ruhenden Mehles tritt erst nach 10 min eine ausreichende bakterizide Wirkung ein. Die Keimzahl ist dann um etwa 70%, die Sporenzahl um 30% erniedrigt. Bei Verwendung Ozon-bildender UV-Strahler wird die Sporenzahl um etwa 5% stärker reduziert. Beim Fall durch den Bestrahlungsraum wurden die Mehlparkelchen nur etwa 1 sec der UV-Strahlung ausgesetzt. Bei Durchlaufmengen von 20–30 g Mehl/min verminderte sich die Sporenzahl um 75%. Bei stärkerem Mehlstrom nimmt der bakterizide Effekt rasch ab. Eine Mehlobestrahlung ist daher unzweckmäßig, wenn man die praktischen Belange der Mührentechnik berücksichtigt. Belichtungszeiten von über 10 min beeinträchtigen die Backfähigkeit des Mehles und den Geschmack des Gebäckes zudem ungünstig. Dagegen wird, um Sekundärinfektionen des Mehles abzuschwächen, eine Raumdesinfektion und eine Bestrahlung des gewaschenen und geschälten Kornes vor dem I. Schrotstuhl in Erwägung gezogen.

O. R. KLIMMER, Bonn: *Zur Toxikologie von Unkrautsamen.*

Die Mehrzahl der Unkrautsamen ist neutral, harmlos und ungiftig. Zu den giftigen Unkrautsamen zählt die Kornrade, die bis zu 6% Saponin enthält. Mehl, das mehr als 0,1% Kornrade enthält, ist nicht unbedenklich. Die Giftwirkung des Taumelolchs verursacht ein Pilz, dessen Mycel zwischen Perisperm und Aleuronschicht gelagert ist. Der Giftstoff ist ein Alkaloid. Auch Stechapfelsamen enthalten 0,3–0,5% Alkaloide. Glykoside sind in Wachtelweizen und Klappertopf vorhanden und verursachen im sauren Brot das Auftreten blauer Krumenverfärbungen. Weitere giftige Unkrautsamen enthalten als toxisch wirkende Bestandteile Saponine, Alkaloide, glykosidische Emodinkörper, Glykoalkaloide oder Senfölglykoside. Die Gefahr einer Mutterkornvergiftung ist am größten bei frisch geerntetem Getreide. 0,1% Mutterkornbestandteile im Mehl sind ungefährlich, 1% wirken bereits toxisch und ein Mutterkorngehalt von 9–10% lebensgefährdend.

WERNER SCHÄFER, Detmold: *Spezifische Wärme bei Weizen.*

Die spezifische Wärme wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt ermittelt. Es gelang, folgende allgemeine empirische Gleichung für die spezifische Wärme von Weizen zwischen  $t^{\circ}\text{C}$  und  $20^{\circ}\text{C}$  sowie bei dem Feuchtigkeitsgehalt  $F\%$  aufzustellen:

$$c_{20}^t = 0,18 + 0,002 t + 0,011 F \text{ kcal/kg } ^{\circ}\text{C}$$

Die Messungen wiesen auf eine gewisse Sortenabhängigkeit der spezifischen Wärme hin. Erstmals wurden auch Mahlprodukte auf ihre spezifische Wärme hin untersucht. Die Durchschnittszahlen für Mehl und Ganzkorn liegen dicht beieinander. Demgegenüber erreicht die spezifische Wärme von Kleie Werte von über 0,56 kcal/kg  $^{\circ}\text{C}$  und durchläuft ein bei  $55^{\circ}\text{C}$  liegendes Maximum, dessen physikalische Deutung möglicherweise in einer Änderung der Art der Wasserbindung bestehen kann. Sortenunterschiede wirken sich auch hier auf die Zahlenwerte aus.

M. ROTHE, Potsdam-Rehbrücke: *Über die Bedeutung eines Fermentes von Lipoxydase-Charakter für die Bildung von Bitterstoffen in Cerealien<sup>3)</sup>.*

Die Bitterstoffbildung tritt bei Hafer besonders rasch ein, weshalb Haferprodukte als Modellsubstanzen verwendet wurden. Untersucht wurde eine Gruppe von Bitterstoffen, deren Bildung bei  $38^{\circ}\text{C}$  und maximaler Luftfeuchtigkeit optimal beschleunigt wird. Dabei wird der Fettanteil verändert. Parallel läuft, analytisch nachweisbar, eine teilweise Polymerisation der Fettkomponente. Neben dem Fett sind zur Bitterstoffbildung noch zwei Substanzen erforderlich, von denen eine petrolätherlöslich ist, während die andere sich durch Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln auszeichnet und in vieler Hinsicht sich wie ein Ferment verhält. Dieser Fermentfaktor ist durch Erhitzung zerstörbar, mit Wasser extrahierbar und kann durch Adsorption an Aluminiumoxyd aus dem Extrakt entfernt werden. Die Untersuchungen über die Art des bei der Bitterstoffbildung wirksamen Fermentes zeigten, daß es sich dabei nicht um eine Peroxydase, sondern vielmehr um ein lipoxydatisches Ferment, das an der

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 141, 378 [1953].

primären Fettoxydation beteiligt ist, handelt. Versuche zur Bestimmung des Lipoxydase-Gehaltes in Haferprodukten führten wegen der stark antioxygenen Wirkung wäßriger Haferextrakte nicht zum Ziel. Bei Identität des Fermentfaktors mit einem lipoxydatischen Ferment mußte eine Bitterstoffbildung bei Ausschaltung des Fermentfaktors möglich sein, sofern als Fettkomponente ein bereits anoxydiertes Fett Verwendung fand. Diese Hypothese konnte durch entspr. Versuche bestätigt werden. Es konnte ferner gezeigt werden, daß der Fermentfaktor auch durch ein definiertes Prooxygen ersetzbar war. Als solches dienten Kobaltsalze, die die Fettoxydation positiv katalysieren.

W. MOHR, München: *Über Haferpräparierung und Haferbitterstoffe*<sup>\*)</sup>.

Es wurde eine Präpariertechnik entwickelt, die den bitteren und kratzigen Geschmack des Rohhafers eliminiert, wobei als analytische Kontrollmethode der Präparierung der Peroxydase-Test nach *Purr* herangezogen wurde. Insbes. wurden die Zusammenhänge zwischen dem Wassergehalt und der erforderlichen Präpariertemperatur aufgeklärt, so daß es möglich ist, den Präparierungsprozeß verfahrenstechnisch zu steuern. Für die Quali-

täts-erhaltung von Hafermehlen ist der Ausgangswassergehalt bei der Einlagerung von besonderer Bedeutung. Bei präparierten Hafermehlen steht das Bitterwerden bei der Lagerung in Wechselbeziehung mit einer Zunahme des Gehaltes an freien Fettsäuren. Bei niedrigem Ausgangswassergehalt ist die Bildung freier Fettsäuren gering, während sie bei hoher Feuchtigkeit stark ansteigt. Die beobachtete Zunahme an freien Fettsäuren im Falle niedriger Ausgangsfeuchtigkeit wird als Folge einer autokatalytischen Lipolyse angesehen. Das bittere Prinzip im Hafer setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Ein fettlöslicher Anteil wurde als Autoxydationsprodukt ungesättigter Fettsäuren, insbes. der Linol- und Linolensäure erkannt. Strukturanalytische Befunde zeigen, daß es sich bei den monomeren, bitteren Autoxydationsprodukten um Derivate cyclischer Äther handelt. Der wasserlösliche Anteil des Bitterstoffes ist als eine Steroid-Substanz Saponin-ähnlicher Struktur anzusehen, der von einem nichtbitteren Saponin begleitet ist. Die Aglykone dieser Substanzen konnten kristallisiert erhalten werden. Möglicherweise besteht hier ein genetischer Zusammenhang wie bei Saponin und Prosapogenin, die sich beide lediglich in der Zahl der Bausteine der zugehörigen Glykosid-Kette unterscheiden. —D. [VB 572]

## Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V.

vom 26.—28. April in Detmold<sup>\*)</sup>

180 Teilnehmer aus 14 Nationen, davon 65 ausländische Gäste, hatten sich zu dieser Aussprache zusammengefunden. Anlässlich der 100. Wiederkehr des Geburtstages von Prof. Dr. Oskar Saare, der durch zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten einen entscheidenden Beitrag zu der Modernisierung und Rationalisierung der Stärkefabrikation in Deutschland geliefert hat, stiftete die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung eine Saare-Medaille für ungewöhnliche Verdienste auf dem Gebiete der Stärkeforschung und Stärketechnologie. Prof. Dr. Max Samec, Direktor des Chemischen Institutes „Boris Kidric“ der Slowenischen Akademie der Wissenschaften und Künste in Ljubljana (Jugoslawien), wurde in Anerkennung seiner großen Verdienste auf dem Gebiete der Stärkeforschung diese Saare-Medaille erstmalig verliehen.

M. SAMEC, Ljubljana (Jugoslawien): *Die Retrogradation der Stärke im Ultrarotspektrum.*

Als Untersuchungsmaterial dienten hochgereinigte Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke, deren UR-Spektren einmal unverkleistert und nicht gealtert und zum anderen nach verschiedenen langer Alterungszeit der Kleister bei 6 °C aufgenommen wurden. Verkleistert wurde im Autoklaven bei 120 °C. Die Stärke wurde durch Eingießen des Kleisters in das 20fache Volumen von 96proz. Äthylalkohol isoliert. Man benutzte ein Perkin-Elmer-Gerät mit automatischer Registrierung für einen Wellenlängenmeßbereich von 2 bis 15  $\mu$ . Als Einbettungsflüssigkeit diente Paraffinöl.

Bei nicht verkleisterten, gemahlten Stärkekörnern treten folgende charakteristische Absorptionsbanden auf:

- 11,7  $\mu$  (Deformationsschwingungen der C—H-Gruppe in  $\alpha$ -Anomeren)
- 10,8  $\mu$  (Schwingende Veränderungen eines Tetrahydropyran-Ringes)
- 9,5—10,5  $\mu$  (In Betracht kommen C—O—C-Bindungen mit antisymmetrischen Schwingungen und Deformationsschwingungen der Atomgruppe C—O—H)
- 5,95  $\mu$  (C=O-Gruppierungen)
- 2,75 und 3,3  $\mu$  (Valenzschwingungen der Hydroxyl-Gruppen)

Wenn sich auch die Spektren der untersuchten Stärkearten sehr ähneln, so sind doch kleine, sicher reproduzierbare Unterschiede vorhanden. Weizen- und Maisstärke stehen einander sehr nahe, während Kartoffelstärke stärkere Abweichungen zeigt, beispielsweise nur geringe Absorptionen bei 11,7 und 10,8  $\mu$  besitzt. Auch der Verlauf der Absorptionskurve zwischen 9,5 und 10,5  $\mu$  ist sehr unterschiedlich. Die Hydroxyl-Gruppen der Gramineenstärken scheinen in Bezug auf die Ultrarot-Absorption aktiver zu sein.

Verkleisterung ändert den Charakter des Gesamtspektrums wenig. Besonders charakteristisch sind Veränderungen im Absorptionsgebiet der C—O—C- und C—O—H-Gruppen. Die Absorptionskurve der Kartoffelstärke, mit einem ausgesprochenen Minimum bei 10,3  $\mu$  vertieft sich beim Verkleistern so, daß die Absorption gegen die Wellenlängen 9,5  $\mu$  ansteigt. Dies entspricht einer Aktivierung von O—H-Gruppen. Ein solcher Einfluß ist auch bei den Gramineenstärken sichtbar.

Beim Altern sind die Veränderungen im Absorptionsgebiet der C—O—C- und OH-Gruppen besonders deutlich. Ausnahmslos

<sup>\*)</sup> Auszugsweiser Bericht. Sämtliche Vorträge erscheinen ungekürzt in der Zeitschrift „Die Stärke“.

tritt eine Verstärkung der Absorption zwischen 9,5 und 10  $\mu$  ein, was auf eine besondere Umordnung in den Sauerstoff-führenden Gruppen schließen läßt. Es handelt sich hierbei nicht um eine Rückkehr zu den Zuständen des nativen Stärkekornes, sondern dürfte eher Ausdruck einer fortgesetzten Wasserwirkung sein. Bei gealterter Weizen- und Maisstärke fällt ferner ein ausgesprochenes Transmissionsminimum bei 3  $\mu$  auf, das bei Kartoffelstärke selbst nach 21 Tagen nur angedeutet ist. Möglicherweise sind diese Erscheinungen auf Wasserstoff-Brückenbindungen zurückzuführen.

E. LINDEMANN, Detmold: *Neuere Untersuchungen über die Substratspezifität von  $\alpha$ -,  $\beta$ -, Macerans-Amylase und Phosphorylase* (zusammen mit E. Husemann).

Die bei allen fermentativen Abbauversuchen von Stärke störende Retrogradation läßt sich durch Verwendung von 10proz. wäßrigem Formamid als Lösungsmittel verhindern. In einem solchen Medium sind sämtliche Stärke-abbauenden Enzyme noch aktiv. Die hemmende Wirkung von Formamid ist allerdings sehr unterschiedlich. Während  $\alpha$ - und Macerans-Amylase relativ unempfindlich sind und noch in Formamidkonzentrationen von 50—80 % abbauen, werden  $\beta$ -Amylase und Phosphorylase durch 30—40 % Formamid vollständig inaktiviert.

Zwischen der Formamid-Empfindlichkeit und der Substratspezifität der vier Stärke-abbauenden Enzyme besteht deutliche Parallelität. Stärkederivate mit Substitutionsgraden um 1 werden von  $\alpha$ - und Macerans-Amylase noch etwas abgebaut, während  $\beta$ -Amylase und Phosphorylase vollständig blockiert werden. Geringere Substitutionsgrade von 0,2—0,3 haben auf  $\alpha$ - und Macerans-Amylase keinerlei hemmende Wirkung; der Abbau durch  $\beta$ -Amylase und Phosphorylase verläuft dagegen wesentlich langsamer als bei den unsubstituierten Präparaten.

Auch eine sterische Veränderung des Substrates beeinflusst die Angreifbarkeit durch Enzyme. Salepmannan, das sich durch die Stellung einer OH-Gruppe von Amylose unterscheidet, wird von  $\alpha$ - und Macerans-Amylase abgebaut. Für  $\beta$ -Amylase und Phosphorylase ist Mannan dagegen nicht angreifbar.

Abbauversuche an gestreckten und kontrahierten Amylosen ergaben, daß selbst die Gestaltsänderung bei einigen Enzymen auf die Abbaugeschwindigkeit wirkt. Während der Abbau durch  $\alpha$ -Amylase und Phosphorylase bei den gestreckten und kontrahierten Amylose-Präparaten gleich schnell verläuft, baut  $\beta$ -Amylase die kontrahierte, Macerans-Amylase dagegen die gestreckte Form mit größerer Geschwindigkeit ab.

Die photometrische Verfolgung der Jodfarbe von Amylose während der Einwirkung von  $\alpha$ - und Macerans-Amylase ergab eine kontinuierliche Verschiebung des Absorptionsmaximums von etwa 630 m $\mu$  nach 530 m $\mu$  während bei  $\beta$ -Amylase und Phosphorylase nur eine Aufhellung der Blaufärbung bei gleicher Wellenlänge beobachtet wurde.

Die Formamid-Empfindlichkeit der Enzyme, ihre Substratspezifität und die Veränderung der Jodfarbe beim Abbau werden so gedeutet, daß die Stärke-abbauenden Fermente in zwei Klassen einzuteilen sind. Auf der einen Seite stehen die relativ unspezifischen Enzyme  $\alpha$ - und Macerans-Amylase, auf der anderen die wesentlich spezifischeren und auch höher molekularen  $\beta$ -Amylase und Phosphorylase. Bei der ersten Klasse wird eine den Abbau