

A. MENGER, Detmold: *Untersuchungen über die Beständigkeit von Vitamin E in Getreideerzeugnissen und Backwaren.*

Für die Bestimmung des Gesamt-Tocopherols hat sich das Verfahren von Emmerie und Engel in der Modifikation von Nobile und Moor als besonders brauchbar erwiesen. Parallel mit den Asche- und Fettwerten steigt auch entsprechend dem Ausmahlungsgrad der Gesamt-Tocopherol-Gehalt an. Die niedrigste Weizenmehltype 405 enthält noch rund 45% des im ganzen Korn vorhandenen Vitamin E-Anteils. In der folgenden Tabelle ist der Ausmahlungsgrad und Tocopherol-Gehalt von Weizenmahlprodukten angegeben.

Weizen	Asche % i. Tr.	Fett % i. Tr.	Tocopherol mg in 100 g TM
Ganzes Korn . . . . .	2,05	2,26	5,04
daraus			
Type 1600 . . . . .	1,68	2,29	5,9
1050 . . . . .	1,14	1,81	4,27
812 . . . . .	0,836	1,68	3,48
550 . . . . .	0,586	1,17	2,55
405 . . . . .	0,47	0,90	2,35
405 (Grieß) . . . . .	0,484	0,73	2,13
Keime . . . . .	4,1	8,9	25,0

Bei Weizenmehlen und Schrotten, die 3–4 Monate bei Raumtemperatur lagerten, sank der Tocopherol-Gehalt allmählich. Roggenschrote verloren dagegen in 2–3 Monaten bereits 30% ihres Tocopherol-Gehaltes. In der Krume von Großbrot wird beim Ausbacken der Tocopherol-Gehalt nicht nennenswert verändert. Dagegen wurde in der Kruste eine Abnahme um 45% beobachtet. Die Verluste beim Rosten von Zwieback waren nur gering.

A. ROTSCH und H. DÖRNER, Detmold: *Neue experimentelle Erkenntnisse über das Brotaroma.*

Die ofenfrische Krume des gesäuerten Roggenbrotes enthält nur geringe Mengen Furfurol. In der unmittelbar unter der Kruste liegenden Krumenschicht ist eine etwas größere Menge festzustellen. Nach eintägiger Lagerung findet man im Innern der Krume recht beträchtliche Furfurol-Mengen, so daß man den Eindruck gewinnt, daß bei der Lagerung des Brotes Furfurol von der Kruste in das Krumeninnere wandert. In Roggenbrotkrume, die unmittelbar nach dem Backen von der Kruste befreit worden war, stieg der Furfurol-Gehalt während der Lagerung nicht. Dagegen enthielt die frische Brotkrume eines Brotes, das in einer Backkammer gebacken wurde, schon verhältnismäßig große Furfurol-Mengen. Ofenfrische Brotkrume wurde in einem Exsikkator sofort auf  $-20^{\circ}\text{C}$  tiefgekühlt. Beim Öffnen des Exsikkators wurde ein „kohlariger“ Geruch wahrgenommen, der vom Methyl-mercaptan herrührt. Methyl-mercaptan wurde sowohl im Roggen- als auch im Weizenbrot festgestellt. In geringerem Maße trat es in sog. „Stärkebrot“ auf, die mit Hefe gelockert wurden. „Stärkebrot“, die mit Backpulver gelockert wurden, fehlte dieser Geruch. In weiteren Versuchen wurden die Brotkrumen bei Drucken von 0,5 und 0,05 mm Quecksilber bei Wasserbadtemperaturen bis zu  $70^{\circ}\text{C}$  destilliert und die flüchtigen Stoffe in Kühlfallen bei etwa  $-80^{\circ}\text{C}$  (Kohlensäure-Aetion) aufgefangen. Ferner wurden die entweichenden Stoffe durch eine 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung geleitet und die isolierten Hydrazone der Carbonyl-Verbindungen papierchromatographisch getrennt. Mindestens sieben Carbonyl-Verbindungen sind am Roggenbrotaroma beteiligt. In ofenfrischer und 24 h alter Brotkrume wurden Formaldehyd, Acetaldehyd und Furfurol gefunden. Daneben wurden Schwefelwasserstoff, Äthylalkohol, höhere Alkohole und Essigsäure nachgewiesen. Sehr wahrscheinlich sind aber noch verschiedene Ester und mittlere Fettsäuren maßgeblich am Brotaroma beteiligt. [VB 935]

## Internationale Stärketagung Detmold

24.–26. April 1957

Aus den Vorträgen:

M. SAMEC, Ljubljana (Jugoslawien): *Stärkesubstanzen in der Papierfabrikation.*

Es wurde der Einfluß von Kartoffelstärke, Maisstärke, Reisstärke, Süßkartoffelstärke, Weizenstärke sowie von Handelspräparaten auf die mechanischen Eigenschaften von Papier untersucht. In einer Gruppe der Versuche wurde die Cellulose mit Kleistern beziehungsweise Lösungen der betreffenden Stärkesubstanz gemahlen, während in einer anderen Gruppe nicht geleimtes Papier mit solchen Stärkewassersystemen getränkt wurde. Alle Stärkesubstanzen wirkten sich sehr günstig auf die mechanischen Eigenschaften der Papiere aus. In einzelnen Fällen konnten Verbesserungen der Festigkeit bis zu 900% des Eigenwertes der Cellulose erreicht werden. Amylose-Lösungen wirkten im allgem. günstiger als Amylopektin-Lösungen.

W. J. WHELAN, London: *Die Wirkungsweise von Stärkeumwandelnden Enzymen.*

Es wurden Enzyme diskutiert, die für den Stärkeaufbau und -abbau in den Pflanzen verantwortlich sind. Der Amylose-Anteil der Stärke kann entweder durch Phosphorylase, die auf Glucosephosphat wirkt oder durch das auf die Maltodextrine wirkende disproportionierende sog. D-Enzym synthetisiert werden. Amylopektin entsteht durch die Wirkung des Verzweigung erzeugenden sog. Q-Enzyms auf lineare Polysaccharide vom Amylose-Typus. Der Abbau von Amylose und Amylopektin ist mit der reversibel wirkenden Phosphorylase oder dem sog. D-Enzym möglich. Das gilt für die Amylase. Keines dieser Enzyme greift jedoch die  $\alpha$ -1,6-Bindung (Verzweigung) an. Auch kann die aufbauende Wirkung des Q-Enzyms nicht in Richtung auf die Verzweigungsbindungen umgekehrt werden. Die Aufhebung der Verzweigungen wird durch die hydrolytische Wirkung des sog. R-Enzyms bewerkstelligt, das in Kartoffeln und Puffbohnen vorkommt. Jedes dieser Enzyme stellt spezifische Anforderungen an das Zucker-abgebende und Zucker-aufnehmende Substrat.

M. ULMANN, Potsdam-Rehbrücke: *Zur Dokumentation auf dem Stärkegebiet.*

Auch auf dem Stärkegebiet bedarf man dringend weitestgehender Erfassung der Publikationen, sowohl in Form von schnell erscheinenden Listen mit Titelnachweisen als auch durch Referate und Fortschrittsberichte über kürzere oder längere Zeiträume. Im Institut für Ernährungsforschung in Potsdam-Rehbrücke besteht eine besondere Stärkenachweiskartei.

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn und W. KEMPF, Detmold: *Die Wasserbestimmung in Stärken, Stärke-Derivaten und Stärke-Nebenprodukten nach der „Karl-Fischer-Methode“.*

Die Wasserbestimmung in Stärke, Stärke-Derivaten und Stärke-Nebenprodukten ist sowohl in festen als auch bei flüssigen Substanzen und ohne besondere Schwierigkeiten durch Titration mit Karl-Fischer-Lösung in verschiedenen Spielarten möglich. Die Bestimmung verläuft rasch, ist exakt und liefert gut reproduzierbare Werte. Diese liegen infolge des sehr hohen Wasserentzugsvermögens des zum Aufschlännen und Extrahieren verwandten Methanols und der Karl-Fischer-Lösung selbst um etwa 0,5% über den durch Trocknung im Brabender-Halautomaten bei  $130^{\circ}\text{C}$  in 1 h erhaltenen Werten. Säfte und Sirupe sind unmittelbar titrierbar. Durch vergleichende Großzahluntersuchungen wurde gegenüber der Trocknung der zugunsten der Karl-Fischer-Titration liegende Unterschied in der Streuung und in der Abhängigkeit von sekundären Umständen belegt.

S. ZELENKA und B. KOPRIVA, Prag: *Einfluß verschiedener Klärmittel auf die polarimetrische Stärke-Bestimmung nach Ewers.*

Es wurde bewiesen, daß bei der Stärkebestimmung die Phosphorwolframsäure in üblichen Mengen das spezifische Drehungsvermögen der Stärke bedeutend beeinflußt. Ähnliches gilt auch bei Anwendung von Na- und  $\text{NH}_4$ -molybdat. Der Einfluß wurde in Abhängigkeit von der Konzentration des Klärmittels und der Stärke eingehend geprüft. Für die Kartoffelstärkelösungen in Konzentrationen von 1 g bis 3 g der Stärke in 100 ml der Lösung sowie für den Bereich von 2 ml bis etwa 15 ml 3proz. Phosphorwolframsäure-Lösung gilt die empirische Gleichung

$$P = P_1 + 0,133 A - 0,25$$

fast genau, wobei P die theoretische Polarisation in  $^{\circ}\text{V}$ ,  $P_1$  die abgelesene Polarisation in  $^{\circ}\text{V}$  und A die verwendete Menge an 3proz. Phosphorwolframsäure bedeuten. Bei der Klärung mit Hilfe von Zinksulfat und Kaliumeis(II)-cyanid nach der Methode von Carrez wurden theoretische Werte erreicht.

E. F. W. DUX, Richmond (England): *Praktische Erfahrungen mit der Elektrophorese bei Untersuchungen auf dem Stärkegebiet.*

Es wurde über Erfahrungen mit einer Kammer berichtet, in der die Papiere vertikal aufgehängt sind. Gleichzeitig wurden Vergleiche zwischen Papier, Glaspapier, Nylon und Seide gezogen. Elektrophoretisch wurde u. a. bewiesen, daß auf alkalischem Wege getrocknete kaltwasserlösliche Stärken Glucuronsäure-Reste enthalten.

H. WEGNER, Berlin: Die ionenaustauschenden Eigenschaften der Kartoffelstärken.

Es interessierte besonders, wie weit die bekannten Ionenaustauscher-Eigenschaften der Kartoffelstärke von dem unterschiedlichen Calcium- und Magnesium-Gehalt des Betriebswassers beeinflusst werden. Voraussetzung für die systematische Untersuchung war eine Methode zur schnellen Bestimmung des in der Stärke enthaltenen Calciums und Magnesiums ohne vorhergehende Veraschung. Dies war in einfacher Weise möglich durch Aufschlammung von 10 g Stärke in 100 ml 1proz. Kaliumchlorid-Lösung und komplexometrische Titration des in Freiheit gesetzten Calciums und Magnesiums mit einer Normallösung von Äthylen-diamin-tetraessigsäurem Natrium („Titriplex“-Lösung bzw. „Komplexon“-Lösung). Der erhaltene Zahlenwert mg Calciumoxyd + Magnesiumoxyd bezogen auf 100 g Stärketrockensubstanz wird in Anlehnung an den Härtebegriff des Wassers als Härtewert „HW“ der Stärke bezeichnet. Der Härtewert der aus verschiedenen Betrieben stammenden Kartoffelstärke ist direkt von der Härte des Betriebswassers abhängig. Eine besondere Rolle spielte dabei der Gehalt des Betriebswassers an Bicarbonaten, da Carbonate den Austausch der Härtebildner begünstigen. Reine carbonat-freie Calcium- und Magnesium-Modellwasser ergaben unter gleichen Versuchsbedingungen geringere Härtewerte. Da die Phosphorsäure der Stärke beim Ionenaustausch als funktionelle Gruppe wirkt, ergaben sich die höchsten Härtewerte bei hartem Betriebswasser und phosphorsäure-reichen Stärken. Die betriebsübliche Schwefelung des Wassers und die dadurch bewirkte Verschiebung des  $pH$ -Wertes verringerte den Härtewert der Stärke beträchtlich im Vergleich zu ungeschwefeltem Wasser. Ein hoher Härtewert der Stärke setzte die Viskosität und Ergiebigkeit stark herab. Bei Stärken mit hohem Härtewert konnte der Aschegehalt soweit erhöht werden, daß er die nach den geltenden Gütevorschriften festgesetzten Grenzen überschritt, ohne daß dieser höhere Aschegehalt als Verunreinigung angesehen werden kann. Auch die Transparenz von Stärkekleistern wurde durch einen hohen Härtewert der verwendeten Stärke meßbar beeinträchtigt.

G. SPICHER, Detmold: Die Mikroflora der Weizenstärke in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen.

Weizenstärken mit einem mittleren Wassergehalt von 12,0 % und einem mittleren Keimgehalt von 6850 Schimmelpilzen, 13000 mesophilen und 938 thermophilen Bakterien sowie 109 mesophilen und 30 thermophilen Sporenbildnern je g wurden bei 20, 25 und 30 °C sowie relativen Luftfeuchtigkeiten von 65, 70, 80, 90 und 100 % bis zu 50 Tage gelagert. Die Zahl der mesophilen Bakterien änderte sich nur dann, wenn die Temperatur 25 °C betrug und die relative Luftfeuchtigkeit mindestens 90 % ausmachte. Bezüglich der thermophilen Bakterien konnten weder bei 20, 25 und 30 °C noch bei relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 65 und 100 % irgendwelche merklichen Verschiebungen in der Keimzahl ermittelt werden. Sowohl die mesophilen als auch die thermophilen Sporenbildner glichen in ihrem Verhalten bei den verschiedenen Versuchsbedingungen, weitgehend den sporenlosen Formen. Für die Schimmelpilzflora ergaben sich Entwicklungsmöglichkeiten über den gesamten Temperaturbereich zwischen 20 und 30 °C, und zwar nicht nur bei extrem hohen Luftfeuchtigkeiten, sondern selbst zwischen 70 und 80 %. Bei der Lagerung von Stärke wird daher in erster Linie auf die Schimmelpilzflora zu achten sein. Weitere Versuche zeigten, daß bei Zusatz von Wasser im Verhältnis 1:0,6, 1:0,8 und

1:1 in weiten Temperaturgrenzen (20–55 °C) für die mesophile und thermophile Bakterienflora der Stärke äußerst günstige Entwicklungsmöglichkeiten gegeben sind.

S. WINKLER, Berlin: Strukturviscositätsmessungen von Stärke und ihren Abbauprodukten mit der Viskowaaage.

Die Strukturviscosität konnte nur bei einer sehr schonenden Herstellungsmethode für die Kleisterbildung (modifizierte Wolfsehe Methode) und Einhaltung einer ganz bestimmten Meßtechnik, der Pendelmessung, an der Viskowaaage exakt und reproduzierbar gemessen werden. Die Viskosität von Stärkekleistern wird durch vorhandene Kationen und Anionen, bes. Calcium und  $CO_2$ , sehr stark beeinflusst, während die Strukturviscosität sich gegen chemische Reagenzien als wesentlich beständiger erwies. An Fließkurven hoch- und niedrigviscoser Stärken wurde ein klares Bild des Gesamtverlaufes der Strukturviscosität gezeigt, die sich weitgehend als Hyperbel darstellen ließ. An schwach-, mittel- und dickkochenden Dextrinen wurde mit Hilfe von Kurvenbildern die Nachdickung (wachsende Viskosität und wachsende Strukturviscosität) in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt, besonders war der Übergang vom strukturviscositätslosen Zugang bis zur beginnenden Strukturviscosität genau verfolgbar. Der Verlauf des Kurvenbildes entsprach bei Dextrinen weitgehend demjenigen der Kartoffelstärken. Ferner wurden Viskosität und die Strukturviscosität von Stärken und Stärkederivaten wie Ultraamylopektin, Amylose und Amylopektin in einem nicht wässrigen und neutralen Lösungsmittel (Dimethylsulfoxid) im Vergleich zu denen der wässrigen Lösungen gezeigt. Sirupe zeigten an der Viskowaaage keine Strukturviscosität. Die Ionenaustauscherfunktion der Stärke konnte mit Hilfe von Viscositätsmessungen quantitativ sehr genau verfolgt und durch Ionenaustausch hochviscose Stärken hergestellt und untersucht werden, deren Ergiebigkeit Höchstwerte von 900 % bis 950 % erreichten. Als praktisches Ergebnis der Messungen wurde das Auffinden der „zellreinen Kartoffelstärke“ genannt, deren Eigenschaften durch genaue Viscositätsmessungen gefunden wurden. Zum Unterschied von nativen Stärken sind sie nur unter besonderen Bedingungen, wie Ausschuß des Kontaktes der Stärke mit dem Zellsaft durch Reiben der Kartoffel unter Wasser gewinnbar. Ihre Viskosität wurde bereits durch den Zellsaft der Kartoffel beziehungsweise des Kartoffelreibsels sehr wesentlich verändert, so daß die Viskosität bzw. die Ergiebigkeit von Kartoffelstärken nicht nur durch das Betriebswasser der Stärkefabriken, sondern bereits durch den Kontakt der Stärke mit dem Reibsel, also bereits am Anfang des technischen Herstellungsprozesses bestimmt wird. Mit der Änderung der Viskosität der zellreinen Stärke war jedoch keine Änderung der Strukturviscosität verbunden.

O. J. BORUD, Lillehammer (Norwegen): Der Einfluß der Kohlenhydrat-Konzentration auf den Eiweißabbau bei der sauren Stärkehydrolyse.

Untersucht wurden Hydrolysate aus Maistrockenstärke, Kartoffeltrockenstärke und Trockenstärke aus Süßkartoffeln. Die Versuche ergaben: 1. Die im Saft gelösten Mengen von  $\alpha$ -Amino-Stickstoff sind bei Hydrolyse von dünnen Stärkesuspensionen erheblich höher als bei Hydrolyse von konzentrierten Stärkesuspensionen. — 2. Der verbleibende Eiweißgehalt ändert sich wenig mit der Konzentration der Stärkesuspension, ist aber höher bei niedrigeren Konzentrationen. — 3. Der  $\alpha$ -Amino-Stickstoff läßt sich durch Aktivkohle schwerer entfernen als der Gesamtstickstoff. [VB 938]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Südwestdeutschland, Weinheim, 26.–27. April 1957

F. LAMPRECHT, Ingelheim: Über die Entstehung von Farb-  
flecken im Brot.

Infolge der besseren Bearbeitung des Getreides ist heute der Gehalt an Unkrautsamen im Getreide und damit im Mehl wesentlich geringer als früher. Auch führt ein Besatz von Unkrautsamen wie etwa Wachtelweizen, Kornrade, Klappertopf u. a. meist erst bei erheblichem Besatz zu deutlichen Färbungen. Der Nachweis der Färbung durch Unkrautsamen, und zwar vorwiegend durch Schalenteile ist erst erbracht, wenn auch zugleich der mikroskopische Nachweis geführt ist; dies gilt vor allem für Wachtelweizen. Auffallend leuchtende, violette, blaue oder grüne Flecken können meist auf kleinste Teilchen von Kopierstift zurückgeführt werden. Besonders gefährlich sind mit Methylviolett gefärbte Kopierstifte, aber auch mit dem unschädlichen Methyleneblau gefärbte Kopierstifte sollten aus hygienischen Gründen im Lebensmittelbetrieb nicht verwendet werden.

Aussprache:

W. Diemar, Frankfurt: Die Alkohol-Salzsäure-Reaktion ist für Anthocyane ziemlich typisch; welche Farbstoffe sind im Wachtel-

weizen? — Stahl, Mainz: Es handelt sich um Aucubin — früher Rhinantin, vgl. P. Karrer und H. Schmid 1946 — ein  $\beta$ -Oxyfuran-glucosid, das mit Salzsäure-Alkohol die Blaufärbung gibt. Mit p-Dimethylamino-benzaldehyd läßt sich nach eigenen Versuchen<sup>1)</sup> ein empfindlicher Nachweis führen. Aucubin ist leicht zersetzlich und ist daher in älterem Samen oft nicht mehr nachweisbar.

H. SPERLICH, Stuttgart: Zum toxikologischen Nachweis von Pflanzenschutzmitteln.

Die Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen ist brauchbar. Zum Nachweis von insektiziden Thiophosphorsäureestern wird das Papier (Schleicher und Schüll 2043 b) mit einem fetten Öl in 10 Vol-proz. Lösung imprägniert. Als Fließmittel dient 70 Vol-proz. bei Systox und Meta-Systox 10 Vol-proz. Methanol. Nitrophenol-Verbindungen werden mit der etwas abgeänderten Averell-Norris-Reaktion sichtbar gemacht. Besprühen mit Titantrichlorid, Trocknen, Aufhängen in Salzsäure-Atmosphäre; anschließend Diazotieren in Anlehnung an S. I. Burmisrow (1939) in der Gasphase mit Äthylnitrit und Besprühen mit Naphthyl-

<sup>1)</sup> E. Stahl, Dtsch. Apotheker-Ztg. 93, 197 [1954].