

Gesundheitliche und lebensmittelrechtliche Beurteilung von modifizierten Stärken^{*)}

Von G. GRAEFE, Hamburg

Nicht nur für technische Zwecke, sondern auch für Lebensmittelzwecke gewinnen modifizierte Stärken ständig an Bedeutung. Die Stärkechemiker sind bemüht, die Eigenschaften der Stärken den verschiedenen Verwendungszwecken anzupassen und entsprechend zu variieren. In dieser Richtung liegen auch erfolgreiche Züchtungsversuche zur Entwicklung von Getreidearten, deren Stärke ganz oder überwiegend aus Amylopektin oder Amylose besteht.

A. Der Begriff „verdauliches Kohlenhydrat“ und seine Anwendung auf modifizierte Stärken

Modifizierte Stärken für Lebensmittelzwecke müssen frei von gesundheitsschädlichen Stoffen sein, wie dies § 3 des deutschen Lebensmittelgesetzes (LMG) fordert. Gemäß § 4a Abs. 2 LMG müssen sie weiterhin einen Gehalt an verdaulichen Kohlenhydraten aufweisen, der dafür maßgebend ist, daß sie als Lebensmittel verwendet werden. Dabei ist der Begriff „maßgebend“ im Sinne von „ernährungsphysiologisch maßgebend“ bzw. „hinsichtlich des Nährstoffwertes maßgebend“ auszulegen (1).

Zu der Frage, was unter „verdaulichen Kohlenhydraten“ zu verstehen ist, hat sich der Wissenschaftliche Beirat des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde in folgendem Sinne geäußert (2):

Verdaulich sind Kohlenhydrate, wenn sie oder ihre während des Durchgangs durch den Verdauungstrakt entstehenden Umwandlungsprodukte ganz oder teilweise resorbiert werden. Hierzu gehören Aldehyd- oder Keto-Polyhydroxylverbindungen sowie die zugehörigen Polyalkohole, Aldon- und Uronsäuren. Von vornherein weisen z. B. Saccharose und verquollene Stärken einen Gehalt an verdaulichen Kohlenhydraten auf. Auch wenn das verdauliche Kohlenhydrat erst während des Durchgangs durch den Magen-Darm-Kanal gebildet wird, wie z. B. bei Calciumsaccharat, liegt ein verdauliches Kohlenhydrat vor.

Einen ähnlichen Standpunkt vertritt auch W. ZIPFEL (3). Danach braucht ein Stoff mit einem „Gehalt“ an verdaulichen Kohlenhydraten nicht begriffsnotwendig mit einem verdaulichen Kohlenhydrat im engeren Sinne identisch zu sein. Der Gehalt an verdaulichen Kohlenhydraten geht vielmehr über den Begriff des letzteren hinaus. Auch ein erst im Verdauungstrakt freigesetzter Bestandteil unterliegt dem Begriff „Gehalt“ im Sinne des § 4a Abs. 2 LMG. Die Resorbierbarkeit des abgespaltenen Kohlenhydrats muß aber eindeutig nachweisbar sein.

Die Verdaulichkeit braucht auch nicht schon von Natur aus gegeben zu sein. Es genügt vielmehr, wenn sie erst durch die Zubereitung eines Lebensmittels entsteht. Rohe Kartoffelstärke ist bekanntlich so gut wie unverdaulich, erst durch die Verkleisterung bzw. Verquellung bei der Zubereitung oder durch Behandlung mit einer Kugelmühle wird sie verdaulich. Getreidestärken sind dagegen im rohen und gekochten

Zustand gleich gut verdaulich (4). Auch im gekochten Zustand sind hinsichtlich der Verdaulichkeit der verschiedenen nativen Stärken aber geringfügige Unterschiede vorhanden, was damit zusammenhängen dürfte, daß ihr molekularer Aufbau nicht gleich ist. Bei enzymatischen Spaltungsversuchen an tischfertig zubereiteten Stärken wurde eine Abnahme der Verdaulichkeit in der Reihenfolge: Reis-, Weizen-, Tapioka-, Mais- und Kartoffelstärke beobachtet (5).

Für die Beantwortung der Frage, wieweit auch modifizierte Stärken, in denen funktionelle Gruppen eingebaut sind, als Lebensmittel und nicht als fremde Stoffe gelten, ist im übrigen ein noch nicht rechtskräftiges Urteil des Verwaltungsgerichts Hamburg von grundsätzlicher Bedeutung, über das eine Veröffentlichung von H. WEISS vorliegt.

Eine Firma, die ein Kutterhilfsmittel für Brühwurst vertreibt, das zu 60% aus Mono-Diglycerid mit angeesterter Zitronensäure und zu 40% aus Trinatriumzitatrat besteht, hatte die Freie und Hansestadt Hamburg, vertreten durch die Gesundheitsbehörde, verklagt. Die Beklagte hatte der Klägerin angekündigt, sie werde gegen sie wegen des Verstoßes gegen das Lebensmittelgesetz Strafanzeige erstatten, obwohl die Klägerin ihren Sitz in Schleswig-Holstein hat, wo das Kutterhilfsmittel ebenso wie in anderen Ländern nicht als fremder Stoff angesehen wird.

Das Gericht kam zu der eindeutigen Feststellung, daß das Kutterhilfsmittel der Klägerin kein fremder Stoff im Sinne von § 4a Abs. 2 LMG ist. Damit folgte es der Auffassung der Beklagten nicht, daß Monodifettsäureglyceride mit angelagerter Zitronensäure fremde Stoffe sind, weil sie angeblich keinen Gehalt an verdaulichen Fetten haben. Entscheidend für das Urteil war die auch von der Beklagten nicht bestrittene Tatsache, daß das Glycerid kein fremder Stoff sein kann, weil es im Verdauungstrakt restlos aufgenommen und nicht etwa unverändert ausgeschieden wird. Es besitzt deshalb einen Gehalt an verdaulichen Fetten. Dabei ist es gleichgültig, daß das Mittel nicht von vornherein einen Gehalt an verdaulichem Fett enthält. Maßgebend ist, daß dieses bei der Zerlegung im Verdauungstrakt vorhanden ist.

Was für Glyceride mit angeesterter Zitronensäure gilt, muß sinngemäß auch für modifizierte Stärken, in die funktionelle Gruppen eingeführt sind, richtig sein. Sofern durch die Modifizierung der Stärke die Verdaulichkeit im Vergleich zu nativer Stärke nicht beeinträchtigt wird, handelt es sich um ein Lebensmittel und keinen fremden Stoff im Sinne von § 4a Abs. 2 LMG. Voraussetzung ist dabei selbstverständlich, daß beim Durchgang durch den Magen-Darm-Kanal keine gesundheitsschädlichen Stoffe im Sinne von § 3 LMG abgespalten werden. Wenn dabei aber nur Stoffe gebildet werden, die nicht gesundheitsschädlich sind oder deren Zulassung durch die Allgemeine Fremdstoff-VO zu allen Lebensmitteln erfolgt ist, so ist eine modifizierte Stärke Lebensmittel, und sie kann wie native Stärke für Lebensmittelzwecke verwendet werden.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Stärketagung 1964 in Detmold.

B. Einteilung der modifizierten Stärken

Unter dem Begriff „modifizierte Stärken“ werden alle Stärken zusammengefaßt, deren Eigenschaften durch physikalische oder chemische Methoden verändert worden sind, sei es durch Änderung der Zustandsform, durch Abbauvorgänge, durch Einführung funktioneller Gruppen in das Stärkemolekül oder durch Kombination verschiedener dieser Maßnahmen. Die Einteilung der modifizierten Stärken ergibt folgendes Bild (Abb. 1):

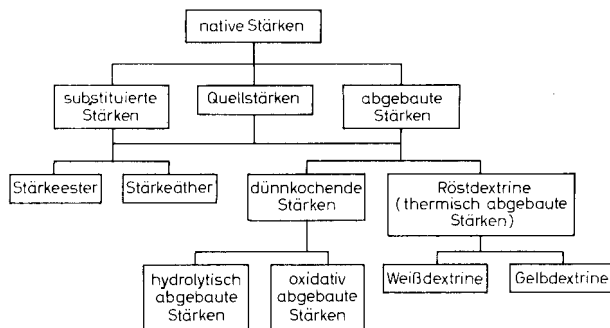


Abb. 1. Einteilung der modifizierten Stärken.

C. Die wichtigsten modifizierten Stärken und ihre Beurteilung als Lebensmittel

1. Quellstärken

Quellstärken sind durch Erhitzen über den Verkleisterungspunkt in wäßriger Suspension verquollene bzw. gelatinierte und getrocknete Stärken, die in der Regel nur im physikalischen Sinne eine Modifizierung erfahren haben. Die Struktur der Stärkekörner ist weitgehend zerstört. Durch die Behandlung wird die Stärke in kaltem Wasser quellbar bzw. löslich. Da die Verdaulichkeit durch die Überführung in Quellstärke, insbesondere bei Kartoffelstärke, eher verbessert als verschlechtert wird, bestehen gegen die Verwendung von Quellstärken als Lebensmittel keinerlei Bedenken. Die Forderung „verdauliches Kohlenhydrat“ wird voll erfüllt. Voraussetzung ist selbstverständlich, daß vor, während oder nach der Herstellung keine gesundheitsschädlichen Stoffe, wie beispielsweise Borax, zugesetzt werden, was für technische Zwecke häufig der Fall ist.

Quellstärken finden auf dem Lebensmittelsektor u. a. als Backmittel zur Verbesserung der Brotqualität und als Grundlage für Instant-Puddingpulver, -Soßenpulver und -Cremepulver Verwendung.

2. Dünnkochende Stärken

Unter dieser Bezeichnung werden modifizierte Stärken zusammengefaßt, die man früher „lösliche“ Stärken nannte. Dünnkochende Stärken entstehen durch relativ geringfügigen Abbau der nativen Stärken, wobei nur wenige der makromolekularen Bindungen gespalten werden, was einen Viskositätsabfall zur Folge hat. Für Lebensmittelzwecke werden hydrolytisch mit Säure abgebaute und oxidativ abgebaute Stärken verwendet. Auch die durch gelinden Abbau von Kartoffelstärke erhaltene Kartoffelspeisestärke ist eine dünnkochende Stärke.

Die folgende Abbildung gibt einen Eindruck von der im Vergleich zu den nativen Stärken verminderten Viskosität der dünnkochenden Stärken. Auf der Ordina-

nate sind die Teile Wasser je Teil Stärke bzw. modifizierte Stärke aufgetragen, die zur Erzielung der gleichen Heißviskosität erforderlich sind. Gleichzeitig sind auch die im Vergleich zu den dünnkochenden Stärken noch geringeren relativen Viskositäten der weiter abgebauten Weiß- und Gelbdextrine aufgetragen (Abb. 2).

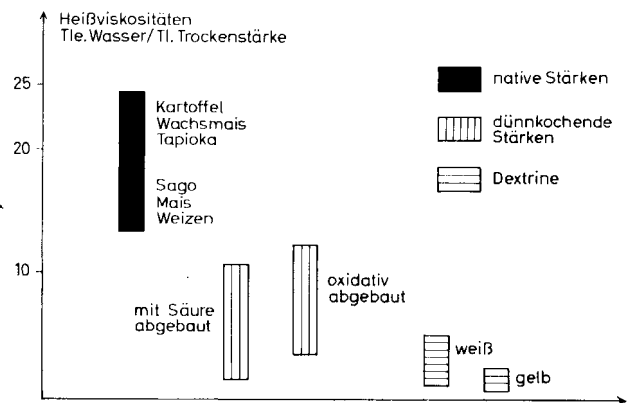


Abb. 2. Relative Viskosität von nativen und modifizierten Stärken (7).

a) Hydrolytisch mit Säuren abgebaute Stärken

Die Herstellung dieser Gruppe von dünnkochenden Stärken erfolgt üblicherweise durch Behandlung von nativen Stärken in wäßriger Suspension unterhalb des Verkleisterungspunktes mit geringen Mengen Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure. Nach der Behandlung wird mit Natronlauge oder Soda neutralisiert, mit Wasser salzfrei ausgewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Erzeugnisse sind nicht kaltwasserlöslich bzw. -quellbar wie die Quellstärken, die Struktur der Stärkekörner ist weitgehend erhalten geblieben. Beim Aufkochen mit wäßrigen Flüssigkeiten werden Lösungen erhalten, die eine geringere Viskosität als gleichkonzentrierte Lösungen nativer Stärken besitzen.

Gegen die Verwendung der hydrolytisch abgebauten Stärken für Lebensmittelzwecke bestehen ebenso wenig Bedenken wie gegen die Verwendung von Quellstärken. Sie stellen lediglich schwach anhydrolysierte Stärken dar, aus denen bei fortschreitender Hydrolyse Glukosesirup und Dextrose erhalten werden.

Hydrolytisch mit Säuren abgebaute Stärken finden in der Lebensmittelindustrie vielseitig Verwendung als Dickungs- und Bindemittel.

b) Oxidativ abgebaute Stärken

Native Stärken lassen sich nicht nur hydrolytisch mit Säuren, sondern auch durch Oxidationsmittel in dünnkochende Stärken überführen. Die in toxikologischer Hinsicht bedenklichen Oxidationsmittel Perjodsäure und Hydrogenperoxid scheiden für Lebensmittelzwecke aus.

Die Behandlung von Stärken mit Perjodsäure oder Perjodaten führt zu den sog. „Dialdehydstärken“ (DAS), in denen die Glykol-Konfiguration der Glucoseeinheiten des Stärkemoleküls zwischen den benachbarten C-Atomen 2 und 3 unter Bildung zweier endständiger Aldehydgruppen aufgespalten ist. Weitere Oxidation mit Bromwasser führt zu Dicarboxylstärken (DCS) mit zwei endständigen Carboxylgruppen (Abb. 3). Nach Untersuchungen von R. H. WIL-

son (8) sind Dialdehydstärken mit einem Oxidationsgrad von 40 bis 100% toxisch; was sich im Tierversuch u. a. durch Wachstumshemmung und erhöhte Mortalität gezeigt hat. Oxidationsgrade zwischen 0,5 und 20% sind dagegen ohne toxische Wirkung. Eine Dicarboxyl-Maisstärke mit einem Oxidationsgrad von 50% erwies sich zwar nicht als toxisch; bei den Versuchstieren wurde aber eine erhöhte Futteraufnahme festgestellt. Durch Untersuchung der Fäces und in-vitro-Versuche ließ sich erkennen, daß die erhöhte Futteraufnahme auf eine schlechtere Verdaulichkeit der DCS gegenüber nativer Stärke zurückzuführen ist.

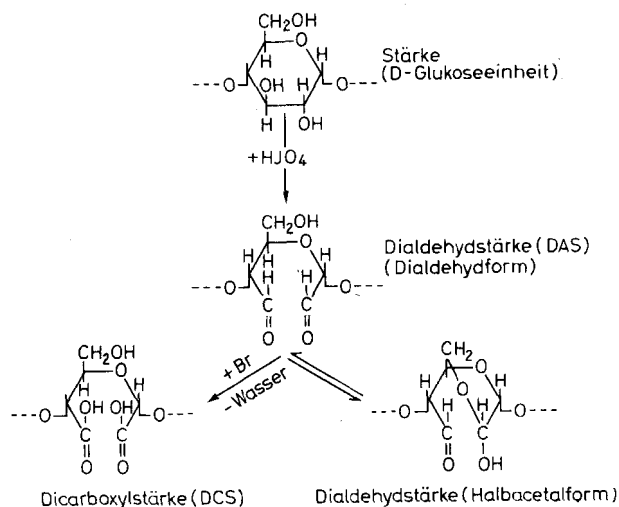


Abb. 3. Oxidation von Stärke zu Dialdehyd- und Dicarboxylstärke.

Die Oxidation von Stärke mit Hydrogenperoxid führt zwar nicht zur Aufspaltung der Glykolkonfiguration unter Bildung von Dialdehydstärken, sie nimmt aber einen unkontrollierbaren Verlauf. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hält die Behandlung von Lebensmitteln mit Hydrogenperoxid grundsätzlich für gesundheitlich bedenklich und daher nicht duldbar (9), so daß hier auf derartige oxidierte Stärken nicht näher eingegangen werden soll.

Mit Distickstofftetroxid, N_2O_4 , oder Salpetersäure lassen sich die freien primären Alkoholgruppen $-\text{CH}_2\text{OH}$ am Kohlenstoffatom 6 der D-Glucose-Einheiten weitgehend zu Carboxylgruppen $-\text{COOH}$ oxidieren, wodurch Carboxylstärke mit Glucuronsäure-Einheiten anstelle der Glucose-Einheiten entsteht. Durch Säurehydrolyse kann Carboxylstärke zu Glucuronsäure gespalten werden (10).

Bei der Einwirkung von Chlorlauge bzw. Natriumhypochlorit in wäßriger Suspension auf native Stärke unterhalb der Verkleisterungstemperatur erfolgt im Gegensatz zu den bereits erwähnten Oxidationsmitteln in erster Linie ein hydrolytischer Abbau der Stärke. Nur in geringem Umfange werden endständige $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen oder freigelegte Aldehydgruppen der D-Glucose-Einheiten zu Carboxylgruppen oxidiert. Je nach Reaktionsbedingungen entsteht 1 Carboxylgruppe je 25 bis 50 Glucose-Einheiten unter Ausbildung der im Zwischenstoffwechsel normalerweise auftretenden Gluconat- und Glucuronat-Baugruppen (Abb. 4).

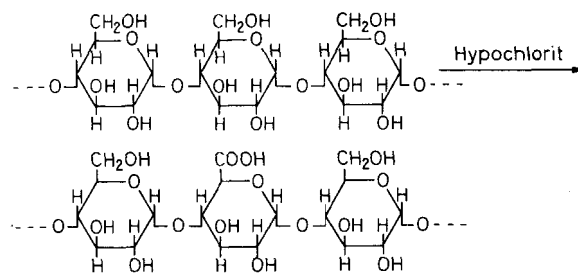


Abb. 4. Oxidativer Abbau von Stärke mit Natriumhypochlorit.

Nach der Einwirkung der Chlorlauge wird mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisiert, die anorganischen Salze, insbesondere Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat, werden durch mehrfaches Auswaschen mit Wasser entfernt, und anschließend wird die Stärke getrocknet.

Bei Verdaulichkeitsuntersuchungen, die in den USA auf Veranlassung der Corn Industries Research Foundation vom Shuman Chemical Laboratory durchgeführt worden sind, hat sich gezeigt, daß sich die oxidativ mit Chlorlauge abgebauten dünnkochenden Stärken hinsichtlich der Verdaulichkeit praktisch wie die nativen Stärken verhalten. Lediglich bei extrem hohen Oxidationsgraden stellte man eine kaum ins Gewicht fallende etwas langsamere und weniger vollständige Verdaulichkeit fest. Derartige hochoxidierte Stärken sind aber für Lebensmittelzwecke uninteressant und finden nur für technische Zwecke Verwendung.

Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse hat die Food and Drug Administration im Januar 1961 mit Chlorlauge oxidativ abgebaute Stärken in den USA für Lebensmittelzwecke zugelassen, sofern bei der Herstellung nicht mehr als 0,055 Gew.-% Chlor in Form von Natriumhypochlorit je Gew.-% Trockenstärke verwendet werden. In Deutschland wird eine ähnliche Regelung angestrebt, wobei an die Festlegung eines max. Carboxylgruppengehalts im Fertigprodukt von 1 Carboxylgruppe je 25 Glucose-Einheiten gedacht ist. Gegen Erzeugnisse mit einem derartig begrenzten Carboxylgruppengehalt bestehen weder in ernährungsphysiologischer noch in lebensmittelrechtlicher Hinsicht Bedenken.

Die mit Chlorlauge erhaltenen dünnkochenden Stärken bilden beim Aufkochen mit wäßrigen Flüssigkeiten Pasten, die im Vergleich zu den durch Säureabbau erhaltenen dünnkochenden Stärken keine oder nur eine sehr geringe Retrogradation zeigen, keinen Pudding mehr bilden und eine bessere Transparenz aufweisen. Sie werden für Lebensmittelzwecke vielseitig als Dikungs- und Bindemittel verwendet und beispielsweise auch als Indikator für Margarine.

3. Röstdextrine (thermisch abgebaute Stärken)

Diese modifizierten Stärken werden üblicherweise durch Rösten der nativen angesäuerten und getrockneten Stärken bei Temperaturen über dem Verkleisterungspunkt erhalten. Durch den Röstprozeß werden die Stärken im wesentlichen hydrolytisch abgebaut, der Abbau geht aber weiter als bei den durch Säureabbau erhaltenen dünnkochenden Stärken.

Je nach Röstbedingungen und Abbaugrad werden Weißdextrine oder Gelbdextrine erhalten. In der Regel läßt sich wie bei den dünnkochenden Stärken auch bei den Röstdextringen das Stärkekorn der Ausgangsstärke noch mikroskopisch erkennen. Weißdextrine bestehen zur Hauptsache aus nur wenig verzweigten, verkürzten Molekülketten, die Kaltwasserlöslichkeit beträgt etwa 30 bis 90%, der Gehalt an reduzierenden Zuckern (berechnet als D-Glucose) bis zu 10%. Unter extremen Röstbedingungen, wie sie bei den Gelbdextrinen angewendet werden, treten in geringem Umfange unter intra- und intermolekularer Wasserabspaltung auch 1,6-Kondensationen zwischen D-Glucose-Einheiten ein, womit eine Abnahme an reduzierenden Zuckern verbunden ist. Gelbdextrine sind bis zu 100% kaltwasserlöslich, ihr Gehalt an reduzierenden Zuckern (berechnet als D-Glucose) beträgt etwa 2 bis 5% (11). Bei der Herstellung von Gelbdextrinen spielen sich chemisch ähnliche Vorgänge ab, wie sie parallel zur MAILLARD-Reaktion auch beim Backen von Brot in der Brotkruste ablaufen (Abb. 5).

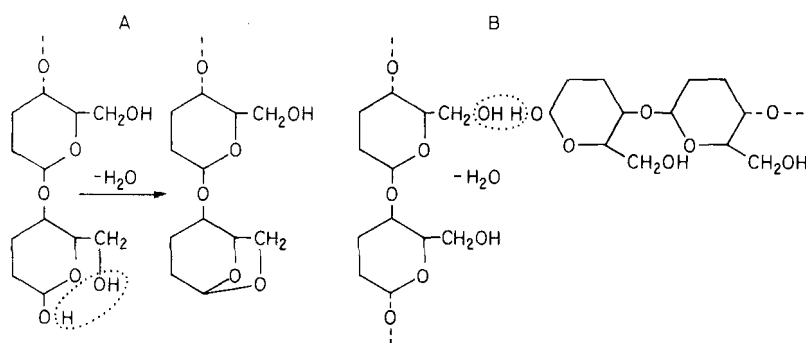


Abb. 5. Thermischer Stärkeabbau zu Röstdextringen.

Gegen die Verwendung von Röstdextringen als Lebensmittel können in ernährungsphysiologischer Hinsicht ebensowenig Bedenken wie gegen die bisher behandelten modifizierten Stärken bestehen. Selbstverständlich ist dabei Voraussetzung, daß die für die Ansäuerung verwendeten Säuren oder sauer reagierenden Stoffe nicht gesundheitsschädlich sind. Salpetersäuredextrine scheiden für Lebensmittelzwecke deshalb aus. Röstdextringe haben im übrigen Aufnahme in das DAB 6 gefunden, und die Übernahme in das DAB 7 ist vorgesehen. Auch in anderen Ländern, wie der Schweiz und Österreich, haben Röstdextringe in die Arzneibücher Aufnahme gefunden.

Auf dem Lebensmittelsektor finden Weißdextrine u.a. Verwendung, um der Brotkruste einen guten Glanz zu verleihen. Zu diesem Zweck wird eine wäßrige Dextrinlösung auf die backofenheißen Brote aufgetragen.

4. Stärkeester

In den letzten Jahrzehnten sind zahlreiche Stärkeester mit anorganischen und organischen Säuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, höheren Fettsäuren und Benzoesäure, dargestellt worden (12, 13). Ein Teil dieser Stärkeester hat nur rein akademisches Interesse, andere haben in beschränktem Umfange Eingang in die Technik gefunden, so die Stärkenitrate als Sprengstoffe und die Stärkeacetate, insbesondere die Amyloseacetate, für Folien und Filme. Die Löslich-

keit der Stärkeester ist abhängig vom Veresterungsgrad, vom Polymerisationsgrad der veresterten Stärke und von der Art des Säuresubstituenten. In der Regel sind Stärkeester, in denen die 3 freien OH-Gruppen der Glucose-Einheiten vollständig oder nahezu vollständig substituiert sind, in Wasser unlöslich.

Wie sich seit einigen Jahren gezeigt hat, sind für Lebensmittelzwecke modifizierte Stärken von besonderem Interesse, bei denen eine Veresterung mit weit weniger als einem Säurerest je Glucose-Einheit erfolgt ist. Nach Untersuchungen von R. L. WHISTLER und W. W. SPENCER (14) erfolgt die Veresterung zur Hauptsache in den äußeren Schichten der Stärkekörner. Die niedrigveresterten Stärken lösen sich ebenso wie die nativen und dünnkochenden Stärken in kochendem Wasser. Als gegenwärtig wichtigste Gruppe derartiger niedrigveresterten Erzeugnisse sind die sog. Distärkephosphate anzusehen, die richtiger als Distärkephosphorsäureester bezeichnet werden sollten. Sie enthalten etwa 0,03 bis 0,04% gebundenes Orthophosphat, berechnet als Phosphor. Die Orthophosphatreste bilden mit den Ketten und Verzweigungen des Stärkemoleküls ein lockeres Netz.

Distärkephosphate können beispielsweise durch Behandlung von Stärke in wäßriger Suspension mit geringen Mengen Trinatriummetaphosphat bei Temperaturen unterhalb des Verkleisterungspunktes der Stärke erhalten werden (15). Dabei bildet sich als Nebenprodukt Dinatriumdiphosphat. Das überschüssige Metaphosphat und das gebildete Dinatriumdiphosphat werden mit Wasser ausgewaschen, das erhaltene Distärkephosphat wird getrocknet (Abb. 6).

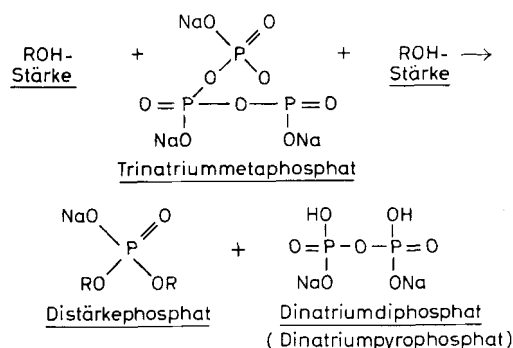


Abb. 6. Bildung von Distärkephosphat.

Auf Veranlassung der amerikanischen Stärkeindustrie sind von den ROSNER-HIXSON-Laboratories, Chicago, Verdaulichkeitsuntersuchungen mit Distärkephosphaten durchgeführt worden, die zu dem Ergebnis geführt haben, daß gegenüber nativen Stärken kein Unterschied besteht. Die Food and Drug Administration hat daraufhin im Januar 1961 die Distärkephosphate für Lebensmittelzwecke zugelassen, sofern die mit Trinatriummetaphosphat erhaltenen Erzeugnisse nicht mehr als 0,04% Phosphat, berechnet als Phosphor, enthalten. In Deutschland ist eine ähnliche Regelung vorgesehen, und auch in anderen Ländern können keine ernsthaften Bedenken gegen die Verwendung für

Lebensmittelzwecke bestehen, wenn man daran erinnert, daß Kartoffelstärke bereits im nativen Zustand Phosphorsäureestergruppen in Höhe von 0,05 bis 0,10%, berechnet als Phosphor, enthält.

Die Distärkephosphate sind für die moderne Lebensmittelindustrie fast unentbehrliche Dickungsmittel für Fertiggerichte, Puddingspeisen, Suppen und Soßen. Die Pasten der Distärkephosphate, insbesondere wachsender Stärken, sind auch bei längerem Erhitzen sehr viskositätsstabil. Außerdem neigen sie weit weniger als die nativen Stärken und die übrigen modifizierten Stärken zur Retrogradation (Entquellung unter Abscheidung von wäßriger Flüssigkeit) beim Abkühlen und Lagern. Distärkephosphate sind u. a. geeignete Bindemittel für in luftdichtverschlossenen Behältern sterilisierte und für tiefgekühlte Erzeugnisse.

Ähnliche Eigenschaften besitzen auch nach dem Erfinder als NEUKOM-Stärken bezeichnete Stärkephosphate. Hierbei handelt es sich um kaltquellende phosphatmodifizierte Stärken, die durch Behandlung von Stärke mit wäßrigen Lösungen von Alkaliorthophosphaten, Entfernung der flüssigen Phase und längeres Erhitzen auf 130 bis 170°C hergestellt werden. Die so erhaltenen Stärkephosphate enthalten mindestens 10% Phosphat, berechnet als Phosphor (16).

Auch gegen die Verwendung dieser Stärkephosphat-Quellstärken können weder in ernährungsphysiologischer noch in lebensmittelrechtlicher Hinsicht Bedenken bestehen, zumal die Natrium- und Kaliumorthophosphate als unbedenkliche Zusätze zu Lebensmitteln durch die Allgemeine Fremdstoff-VO zugelassen sind.

5. Stärkeäther

Stärkeäther werden bisher nicht für Lebensmittelzwecke, sondern nur für technische Zwecke verwendet. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß in Zukunft bestimmte niedrigverätherte Stärken für Lebensmittel interessant werden. Zunächst bestehen in gesundheitlicher Hinsicht aber noch erhebliche Bedenken gegen ihre Verwendung. So haben R. L. WHISTLER und A. M. BELFORT (3) bei der Verfütterung von Oxiäthylstärke an Ratten eine leicht abführende Wirkung festgestellt. Möglicherweise hängt dieser Befund damit zusammen, daß als Nebenprodukte bei der Verätherung von Stärke mit Äthylenoxid geringe Mengen Äthylen glykol und Diäthylenglykol entstehen, die sich nur schwer entfernen lassen.

D. Gesundheitliche Beurteilung der modifizierten Stärken durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft

In der letzten Zeit hat sich auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit der Frage beschäftigt, ob gegen die Verwendung der modifizierten Stärken für Lebensmittelzwecke Bedenken bestehen. Anlässlich einer Sitzung der Arbeitsgruppe „Emulgatorenfragen“ der Fremdstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft im November vergangenen Jahres hatte ich Gelegenheit, über die hier behandelten modifizierten Stärken zu berichten. Es wurde beschlossen, der Fremdstoffkommission vorzuschlagen, die folgenden modifizierten Stärken in die Liste 1 der ernährungsphysiologisch unbedenklichen Emulgatoren und Stabilisatoren aufzunehmen:

1. Quellstärken,
2. Dünnkochende Stärken,
 - a) hydrolytisch mit Säuren bei Temperaturen bis zu 60°C abgebaute Stärken,
 - b) oxidativ mit Natriumhypochlorit bei Temperaturen bis zu 60°C abgebaute Stärken,
3. Röstextrine (geröstete Stärken)
4. Distärkephosphorsäureester (Distärkephosphate)

Die Fremdstoffkommission hat diesem Vorschlag zugestimmt. Ebenso wie für native Stärken werden für die angeführten modifizierten Stärken noch besondere Reinheitsanforderungen aufgestellt, die demnächst von der Deutschen Forschungsgemeinschaft veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Modifizierte Stärken für Lebensmittelzwecke müssen im Sinne von §3 LMG nicht nur frei von gesundheitsschädlichen Stoffen sein, sondern sie müssen gemäß §4a Abs. 2 LMG auch einen Gehalt an verdaulichen Kohlenhydraten aufweisen, um nicht als fremde Stoffe zu gelten. Sofern durch die Modifizierung der Stärken die Verdaulichkeit im Vergleich zu nativen Stärken nicht beeinträchtigt wird und beim Durchgang durch den Magen-Darm-Kanal keine gesundheitsschädlichen Stoffe abgespalten werden, ist eine modifizierte Stärke als Lebensmittel anzusehen.

Unter Berücksichtigung dieser Forderungen sind 1. Quellstärken, 2. dünnkochende, hydrolytisch mit Säure und oxidativ mit Natriumhypochlorit abgebaute Stärken, 3. Röstextrine und 4. Distärkephosphate gesundheitlich unbedenkliche Lebensmittel, und sie können wie native Stärken für Lebensmittelzwecke verwendet werden.

Die Arbeitsgruppe „Emulgatorenfragen“ hat der Fremdstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft vorgeschlagen, die genannten modifizierten Stärken in die Liste 1 der ernährungsphysiologisch unbedenklichen Emulgatoren und Stabilisatoren aufzunehmen, die demnächst veröffentlicht wird. Gleichzeitig werden noch besondere Reinheitsanforderungen festgelegt.

Summary

Modified starches for food purposes must not only be free from substances dangerous to health in the sense of §3 Food Law, but according to §4a paragraph 2 Food Law they must also contain digestible carbohydrates, in order not to be regarded as foreign substances. Insofar as through modification of the starch the digestibility compared to native starch is not affected and no substances injurious to health are split off on passing through the intestines, a modified starch is regarded as a foodstuff.

Taking into consideration these requirements 1) pregelatinized starches, 2) thin boiling starches modified hydrolytically with acid and oxidatively with sodium hypochlorite, 3) roast dextrins and 4) diphosphates of starch are foodstuffs harmless with regard to health and they can be used like native starch for food purposes.

The working team „Emulsifier Problems“ suggested to the Foreign Substance Commission of the German Research Community to include the above mentioned modified starches in list 1 of the emulsifiers and stabilizers as being harmless with regard to health, which will be published in the near future. At the same time special purity requirements are established.

Résumé

Pour ne pas être considéré comme corps étrangers et pour suffire aux prescriptions du § 3 LMG, les amidons modifiés doivent, en vue de leur utilisation dans l'industrie alimentaire, être dépourvus de substances nuisibles à la santé et contenir, conformément au § 4 a alinéa 2 LMG, également des hydrates de carbone faciles à digérer. Si par suite de la modification des amidons il n'est pas porté préjudice à la digestion par rapport à des amidons naturels et si lors du passage des produits nocifs ne peuvent se produire par décomposition, l'amidon modifié doit être considéré comme produit alimentaire.

En considération de ces exigences 1) les amidons de trempe, 2) les amidons obtenus par ébullition et traitement à l'acide par la voie hydrolytique ou au hypochlorite de sodium par oxydation, 3) les dextrines torréfiées, 4) les disphosphates d'amidon, sont des aliments qui peuvent être consommés sans hésitation et ils peuvent être utilisés dans l'industrie alimentaire au même titre que les amidons naturels.

Le groupe de travail „Emulgatorenfragen“ a proposé à la commission „Fremdstoff-Kommission“ de la communauté allemande de recherches d'adopter les amidons modifiés dans la liste n° 1 des produits d'émulsion et des stabilisateurs inoffensifs pour la santé du point de vue physiologique et alimentaire qui sera publiée prochainement. En même temps seront fixés des critères particuliers en ce qui concerne la pureté.

Literaturnachweis

- (1) Ausschuß für Lebensmittelrechtliche Fragen der GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“: Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Lebens-

mittelchemie und gerichtliche Chemie Nr. 12 (1963), 275 bis 276.

- (2) —: Bemerkungen des korrespondierenden wissenschaftlichen Beirats des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. zu einigen in § 4a Abs. 2 des Lebensmittelgesetzes aufgeführten wissenschaftlichen Begriffen. Schriftenreihe des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde, Heft 32, B. Behr's Verlag GmbH, 91—95 (1960).
- (3) ZIPFEL, W.: Ernährungswirtschaft **9** (1962), 331—333.
- (4) WHISTLER, R. L., und A. M. BELFORD: Science [Washington] **133** (1961), 1599—1600.
- (5) TREMOLEIRE, J., J. J. BERNIER und R. LOWY: Nutrit. et Dieta [Basel] **1** (1959), 100—120.
- (6) WEISS, H.: Gordian **63**, 1503 (1963), 12—14.
- (7) DAVIDSON, R. L., und M. SITTING: Water Soluble Resins, New York 1962, S. 37.
- (8) WILSON, R. H.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **102** (1959), 735—737.
- (9) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Kommission zur Untersuchung des Bleichens von Lebensmitteln, Mitteilung 3 vom 18. 1. 1961.
- (10) GRAEFE, G.: Stärke **5** (1953), 205—209.
- (11) GRAEFE, G.: Stärke **3** (1951), 3—9.
- (12) GRAEFE, G.: Stärke **3** (1951), 99—105.
- (13) RADLEY, J. A.: Starch and its Derivates, 3. Auflage, Bd. I und II, Chapman & Hall, London 1953.
- (14) WHISTLER, R. L., und W. W. SPENCER: Arch. Biochem. Biophysics **87** (1960), 137—139.
- (15) Corn Products Company, New York (Erf. R. W. KERR und Fr. C. CLEVELAND): US-Patent 2801242, angem. 6. 8. 1954, ert. 30. 7. 1957.
- (16) International Minerals & Chemical Corporation, New York (Erf. H. NEUKOM): US-Patent 2 884412, angem. 4. 9. 1953, ert. 28. 4. 1959.

Anschrift des Vortragenden: Dipl.-Chem. Dr. G. Graefe, 2 Hamburg 1, Oesterleystr. 11.

Reinigung und Entfärbung von Stärkeverzuckerungsprodukten durch technische Anwendung von Ionenaustauschern

VON A. HERSICZKY und JUDITH M. SIMONYI, Budapest (Ungarn)

Situation und technisches Niveau der ungarischen Stärkeverzuckerungsindustrie

Die ungarische Stärkeindustrie erzeugt drei Arten von Stärkeverzuckerungsprodukten, und zwar Stärkesirup, Stärkezucker und Dextrose. Der Stärkesirup wird in zwei Qualitäten hergestellt, nämlich der in geringerem Maße abgebaute Bonbonsirup mit 40% und der stärker abgebaute Glucosesirup mit 50% als Glucose berechnetem Gehalt an reduzierenden Stoffen. Als Rohstoffe für die Stärkeverzuckerungsprodukte dienen in Ungarn die Kartoffelstärke und die Maisstärke. Die Kartoffelstärke ist zu der Herstellung von allen drei Verzuckerungsprodukten geeignet, die Maisstärke wird nur zur Herstellung von Stärkesirup verwendet, da ihr Proteingehalt den der Kartoffelstärke um ein mehrfaches übersteigt.

Die beiden ungarischen Fabriken zur Herstellung von Stärkeverzuckerungsprodukten verwenden verschiedene Rohstoffe, arbeiten jedoch nach der gleichen Technologie. Die Produktion geschieht diskontinuierlich und beginnt mit einem Aufschluß unter Druck, dessen Dauer sich nach dem gewünschten Abbaugrad des Produktes richtet. Bei höherem oder vollständigem

Abbau wird die Dichte der Ausgangsstärkemilch vermindert. Zur Katalysierung des Abbaues wird Schwefelsäure verwendet. Nach dem Aufschluß wird das Hydrolysat mittels Calciumcarbonat neutralisiert und gleichzeitig zur Entfärbung Aktivkohle zugegeben. Der bei der Neutralisation entstandene Calciumsulfatniederschlag und die Aktivkohle werden durch Filtration beseitigt. Man gewinnt so einen durchscheinenden, dünnflüssigen Sirup, der in zwei Stufen eingedampft wird. Das Calciumsulfat, das sich in der ersten Verdampfungsstufe abscheidet, wird abfiltriert und die Lösung dann in der zweiten Stufe bis zur Endkonzentration, die oberhalb 80% Trockensubstanz liegt, weiter eingedampft. Das fertige Siruperzeugnis enthält außer Glucose noch Aminosäuren, Farbstoffe, anorganische Salze — Calcium- und Natriumsulfat —, die insbesondere die Weiterverarbeitung zur Kristall-dextrose behindern.

Im Vergleich zu unseren heimischen technologischen Verfahren sind in der Fachliteratur wesentlich modernere Verfahren beschrieben worden. Das Problem der kontinuierlichen Hydrolyse wird heute in der Praxis als gelöst betrachtet (1). Zur Klärung des Sirup-Dünnsaftes werden Ionenaustauscher auf Kunst-