

Fingerhirse bietet zudem eine gute Protein- und Fettqualität und bedeutende Gehalte an Kalzium und Eisen.

6. Technik und Technologie

6.1. Klaus Münzing, Detmold

Thermoanalytische Methoden zur Interpretation von Getreidenährmittel-Erzeugnissen

Unter Getreidenährmittel werden sehr unterschiedliche Erzeugnisse zusammengefasst. Sie reichen von unzerkleinertem Speisegetreide und den daraus hergestellten Erzeugnissen, über extrahierte Produkte wie Speisekeime, -kleie und -flocken mit und ohne Zutaten, Speisegetreide gequetscht, Getreideextrudate, bis hin zu speziellen Getreideerzeugnissen mit verändertem Nährwert. Selbst das klassische Haushaltsmehl (Type 405) fällt in dieses Warenssegment. Da auch alle Getreidearten (Weizen, Roggen, Dinkel, Gerste, Hafer, Mais, Reis und Hirse und auch Pseudocerealien) in dieser Warengruppe eine Rolle spielen, ergeben sich bereits durch die Rohstoffvielfalt beachtliche Unterschiede in der Zusammensetzung, im Nähr- und Genusswert. Etliche Produkte müssen bromatologische Anforderungen erfüllen (z.B. Reis und Teigwaren, aber auch klassische Getreideerzeugnisse für die küchentechnische Verwendung) und andere werden als verzehrfertige Produkte konsumiert. Durch vielseitige Prozesstechnik der Stoffumwandlung zu Nahrungsmitteln verändern sich vom Korn zum Getreidenährmittel-Erzeugnis die präexistierenden Eigenschaften einerseits, andererseits entstehen auch völlig neue Eigenschaften mit gesteigertem Eignungs- und Nährwert.

Eine vereinheitlichte Methodensammlung für die Qualitätsbewertung der Rohstoffe, der Zwischen- und Endprodukte, wie es für Brotgetreide und die Backwarenherstellung existiert, ist bei Getreidenahrungsmitteln kaum ausreichend entwickelt worden. Daher kann die Interpretation der Qualität von Getreidenahrungsmitteln auch je nach Prüfmethode und Prüfintensität sehr unterschiedlich ausfallen. Ein wesentlicher Untersuchungsaspekt bei Getreidenahrungsmitteln ist neben der stofflichen Zusammensetzung insbesondere die Darstellung von Strukturen, die für die Funktionalität der Inhaltsstoffe und für die sensorische Charakteristik der Produkte verantwortlich sind. In diesem Zusammenhang wird für die rohstoff- und prozessinduzierte Charakterisierung, Modifizierung und Funktionalisierung der Inhaltsstoffe die bislang nur im Forschungsbereich verbreitete thermoanalytische Methodik an Hand von praxisnahen Applikationsbeispielen vorgestellt.

Thermoanalyse ist der Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalisch - chemische Eigenschaften eines Stoffes als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm (unter dynamisch oder statisch kontrollierten Bedingungen) unterworfen ist. Neben der Rheometrie sind dies die Thermogravimetrie (TG) und die Differential Scanning Calorimetry (DDK / DSC). Die messbaren Stoff-Eigenschaften werden durch ihre spezifischen technofunktionalen Reaktionen charakterisiert, z.B. das Auftreten oder Ausbleiben von thermischen Effekten, Reaktions- und Umwandlungstemperaturen und -wärmern.

In den letzten Jahrzehnten hat in zunehmendem Maße insbesondere die DSC zur Prozessoptimierung und zur Beschreibung der Stärkefunktionseigenschaften Eingang gefunden. Die DSC ist besonders zur Untersuchung von Phasenübergängen geeignet, wie sie auch bei der Verkleisterung und der Retrogradation von Stärke vorliegen. Hierbei wird eine zu charakterisierende Substanz in einem abgeschlossenen System einer definierten Temperaturänderung unterworfen. Die dabei freigesetzte bzw.

verbrauchte Energie [J] oder Wärme (ΔQ) einer exothermen oder endothermen Reaktion wird gemessen.

Die Wärmeänderung beruht auf der im Stoff stattfindenden Phasenumwandlung von dem einen in den anderen Aggregatzustand, wodurch sich aufgrund der Irreversibilität die neue erwünschte Strukturform für das Produkt ergibt. Die Differenz der Thermospannung zwischen einer Probensubstanz zu einer Referenzsubstanz (z.B. Al_2O_3), von der bekannt ist, dass sie im durchlaufenden Temperaturintervall keinerlei Phasenumwandlungen durchmacht, also von der zugeführten Energie in Form von Wärme nichts verbraucht oder nichts zusätzlich freigesetzt wird, wird ermittelt. Für die Desintegration oder Phasenumwandlung eines Stoffes wird eine spezifische Wärmemenge benötigt, die als endotherme Umwandlungswärme aufgenommen wird. Außerdem liegt der Beginn dieser Umwandlung bei einer stoffcharakteristischen Temperatur, der Peak-onset-Temperatur. Somit werden u.a. zwei entscheidende Parameter mittels DSC messbar: die Umwandlungswärme ΔQ [J/g] als quantitative und die Peak-Temperaturen [$^{\circ}\text{C}$] als qualitative Größen.

Es werden praktische Beispiele aus Forschungsarbeiten vorgestellt, in denen reale Getreiderohstoffe, deren Zwischenprodukte und Nahrungsmittel-Enderzeugnisse zu Grunde lagen. Zur besseren Übersicht ist bei prozessrelevanten Wasser- und Wärmeverfügbarkeiten für die charakteristische Veränderung der Getreidestärken zwischen den zwei von einander abweichenden Einsatzfeldern zu unterscheiden:

- 1) Thermische Ereignisse unterhalb der Verkleisterungstemperatur führen zur Perfektionierung der Stärkestruktur (Härten oder Annealing),
- 2) Thermische Ereignisse oberhalb der Verkleisterungstemperatur führen zu hydrothermischen Desintegration und ggf. zur Gelatinatbildung (stärkehaltiges, granulares Instant-Produkt).

Die Annealingeffekte beruhen darauf, dass zwischen der niedrigeren Glasübergangstemperatur und der höheren Verkleisterungstemperatur der Stärke bei gleichzeitig gegebener Wasserverfügbarkeit einzelne Molekülketten assoziieren, indem entweder amorphe Bereiche der Stärke allmählich in einen thermodynamisch stabileren Zustand übergehen oder, indem durch eine weitere Aggregation die verdichteten Sequenzen der Stärkekristallite perfektioniert werden. Annealing bewirkt eine deutliche Modifizierung von Stärkefunktionseigenschaften. Länger anhaltende moderate hydrothermische Bedingungen als Voraussetzung für Annealing sind im Getreide während der Abreife auf dem Feld, bei der Nachreife im Lager und bei der Verarbeitung z.B. während der Feuchteconditionierung und während des Darrprozesses gegeben.

Für Reaktionen der Stärke oberhalb der Verkleisterungstemperatur ist die Wasserverfügbarkeit das entscheidende Kriterium. Da unterhalb von 25% Wassergehalt das Wasser weitgehend immobilisiert vorliegt, kommt es entweder erst bei einer Zufuhr an Wasser zur Desintegration der Stärkekristallite oder ohne Beteiligung des Wassers erst oberhalb von 150°C . Allerdings findet bei diesen Temperaturen bereits ein partieller thermischer Abbau der Stärke zu Weiß- und Gelbdextrinen statt. Diese Stoffe unterscheiden sich von der Technofunktionalität der verkleisterten Stärke erheblich.

Die ermittelten DSC-Kurven und Messdaten sind eine Art „Fingerabdruck“ der gemessenen Probe. Sie zeigen charakteristisch die Funktionalität der Kohlenhydrate in ihrer Wirkungsbeziehung zum verfügbaren Wasser. Der Konkurrenzdruck um das Wasser hat eine eindeutige Wirkung auf die Stärkeeigenschaften. In der Verarbeitung von Getreide ist diese Konkurrenzsituation zu steuern und zu regeln um charakteristische Qualitäten in einer hohen Gleichmäßigkeit zu erzielen. Dass dabei auch falsche Vorstellungen das Ziel verfehlen, zeigen einige Beispiele. So führt eine

erhöhte Zerkleinerungsintensität von 750 µm auf 120 µm zu einer ausgeprägten mechanischen Desintegration von mehr als 50 %, bei einer Wasseraufnahme, die um mehr als das Doppelte steigt.

Mittels DSC wurde thermoanalytisch die durch Prallwirkung mechanisch induzierte Stärkewirkung in Mehl charakterisiert. Als Maß diente die beim Aufheizen abgerufene endotherme Desintegrationswärme (ΔQ), die in enger Relation zur Auflösung der in den Stärkekörnern existierenden geordneten Strukturen der Stärkekristallite steht. Da die Untersuchungen vor und nach dem Prallvorgang durchgeführt wurden, ließ sich die Wirkung der mechanischen Modifizierung auf die Stärke darstellen.

Auch die Veränderung anderer Getreideinhaltsstoffe durch mechanische Modifizierung kann mittels Thermoanalyse quantitativ und qualitativ nachgewiesen werden. Mikronisierung und Fluidisierung von Mehl (0,60% TS Mineralstoffgehalt) führt zu einer positiven Veränderung der Kleberfunktionalität, erkennbar an der hydrothermischen Denaturierung des Weizenklebers, bei der die mittels DSC gemessene vierfach höhere Denaturierungsenergie eine höhere Kleber-Vernetzung andeutet. Ein Vorteil derartig verkleinerter Partikel ist u.a. die vergrößerte Oberfläche, die für viele Wechselbeziehungen mit der Umgebung (z.B. mit Luftsauerstoff) eine wichtige Größe darstellt.

Oxidationsreaktionen bei Nahrungsmitteln lassen sich mit Hilfe der DSC-Messtechnik bei gezielter Sauerstoffgabe und Einstellung der Reaktionstemperatur über den OIT-Test einfach und umfassend darstellen, indem die exothermen Reaktionen erfasst werden. Die oxidative Veränderung der Getreidelipide durch Sauerstoffeinwirkung (Oxidation) bei der Lagerung der Getreide-Nahrungsmittel ist ein in Forschungsfeldern erprobtes Einsatzfeld für die Thermoanalyse im Bereich der Produktentwicklung und -sicherung. Die vielseitigen praxisnahen Anwendungsmöglichkeiten der Thermoanalyse verdeutlichen insgesamt, dass hiervon die Produktentwicklung und -sicherung im Nahrungsmittelbereich beträchtlich profitieren kann.



Klaus Münzing, Bäckermeister, Dipl. Ing. Lebensmitteltechnologie, tätig als Wissenschaftlicher Direktor im Max-Rubner-Institut, Institut für Sicherheit und Qualität bei Getreide, mit den Zuständigkeiten / Schwerpunkten im Fachgebiet Getreidetechnologie:

Getreideprobennahme, -Lagerung, -Gesunderhaltung, -Aufbereitung, Verarbeitung und Herstellung von Mahl- und Getreideerzeugnissen aus den Getreidearten, sensorische Bewertung des Getreides und seiner Erzeugnisse, Qualitätssicherungs-, Hygiene- und Haltbarkeitsfragen,

darüber hinaus vielfach als Dozent tätig