

Stärke – eine alltägliche Substanz, die eine umfangreiche Geschichte zu erzählen hat

Dr. Stefan Schmölzer und Dr. Gabriele Kaiser



Kohlenhydrate – einer der wichtigsten Energielieferanten unseres Körpers

Neben Proteinen und Eiweiß sind Kohlenhydrate einer der drei Makronährstoffe der menschlichen Ernährung. Zu ihnen gehören Mono-, Di- und Oligosaccharide wie Zucker sowie Polysaccharide wie Zellulose oder Stärke.

Stärke ist pflanzlichen Ursprungs und kommt unter anderem in Kartoffeln, Reis, Getreide und Cassava (Maniok) vor. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist der Lebensmittel- und Getränkesektor. In der Lebensmittelindustrie wird Stärke vor allem als Verdickungs-, Gelier-, Emulgier- oder Stabilisierungsmittel eingesetzt. Häufig wird sie nur in geringen Konzentrationen zugesetzt, dennoch kann sie die Textur und die organoleptischen Eigenschaften (Farbe, Geruch, Aussehen, Geschmack usw.) von Lebensmitteln erheblich beeinflussen.

Im Jahr 2022 belief sich die weltweite Stärkeproduktion auf geschätzt etwa 134 Millionen Tonnen, wobei China den größten Markt darstellt, gefolgt von den USA [1]. Die weltweit am häufigsten gehandelte Stärkesorte ist Maniok- (oder Tapioka-) Stärke, gefolgt von Maisstärke [2].

Wird Stärke in ihrer nativen Form verwendet, erscheint sie auf der Zutatenliste als „Stärke“. Wird die Substanz jedoch chemisch verändert, so wird sie zu einem Zusatzstoff mit einer E-Nummer (z.B. E1404 für oxidierte Stärke

oder E1420 für acetylierte Stärke) und erscheint in der Zutatenliste als „modifizierte Stärke“. Im Vergleich zu nativer Stärke ist modifizierte Stärke stabiler gegenüber Hitze, Kälte oder einem sauren Milieu [3].

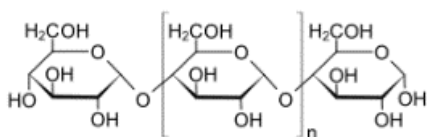
Woraus besteht Stärke?

Stärke ist ein langkettiges Polymer, das in unterschiedlichen Anteilen je nach Stärketyp und -quelle aus Amylose und Amylopektin besteht. Im Allgemeinen liegt der Amylosegehalt zwischen 15 und 30 % und der Amylopektinanteil zwischen 70 und 85 Gew.-% [4]. Reine Stärke ist ein weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, das in kaltem Wasser oder Alkohol unlöslich ist [5].

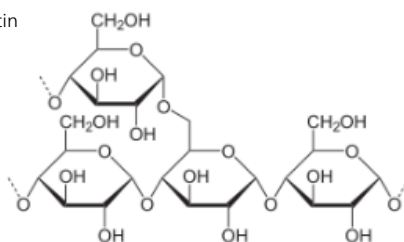
Was geschieht in Gegenwart von Wasser?

Wird Stärke in Kontakt mit einer ausreichenden Menge an Wasser erhitzt (zum Beispiel beim Kochen oder Backen), kommt es zur Gelierung. Beim Aufheizen dringt Wasser in die Körner ein, und die Moleküle innerhalb der Körner beginnen sich neu auszurichten. Dies führt zur Quellung, bis die äußere Schicht des Korns aufbricht. Die Körnchen beginnen zu zerfallen. Amylose und Amylopektin diffundieren teilweise in die Umgebung und verteilen sich in der Lösung. [10]. Das Ergebnis ist eine dicke und zähflüssige Stärkepaste oder ein Gel, das dazu beiträgt, die verschiedenen Komponenten, z. B. eines Gebäcks, zusammenzuhalten.

Amylose



Amylopektin



1 Chemische Struktur von Amylose und Amylopektin [4].

Der Gelierungsprozess kann mittels DSC verfolgt werden und erzeugt einen endothermen Effekt. Allerdings spielt hier die Wassermenge eine wichtige Rolle. Bei geringem Wassergehalt ist nur eine begrenzte Quellung oder unvollständige Gelierung der Stärkekörner zu beobachten, und selbst bei höheren Wassergehalten (Wasser: Stärke = 1,5 : 1 oder höher) spiegelt der endotherme DSC-Effekt nicht immer den gesamten Prozess wider [7].

Während der Abkühlung geht die Stärke von einem ungeordneten in einen geordneten Zustand über. Die gelierte Stärke kristallisiert wieder, Wasser wird freigesetzt und die Substanz wird fester. Dieser Vorgang wird als Retrogradation bezeichnet. Dies ist der Grund, warum Brot nach einiger Zeit altbacken wird, insbesondere wenn es bei niedrigen Temperaturen gelagert wird (kühle Temperaturen begünstigen diesen Prozess).

Wir verhält sich Stärke beim Aufheizen und Abkühlen?

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurden verschiedene handelsübliche native Stärken (siehe Tabelle 1) zusammen mit Wasser (50 Gew.-% Stärke und

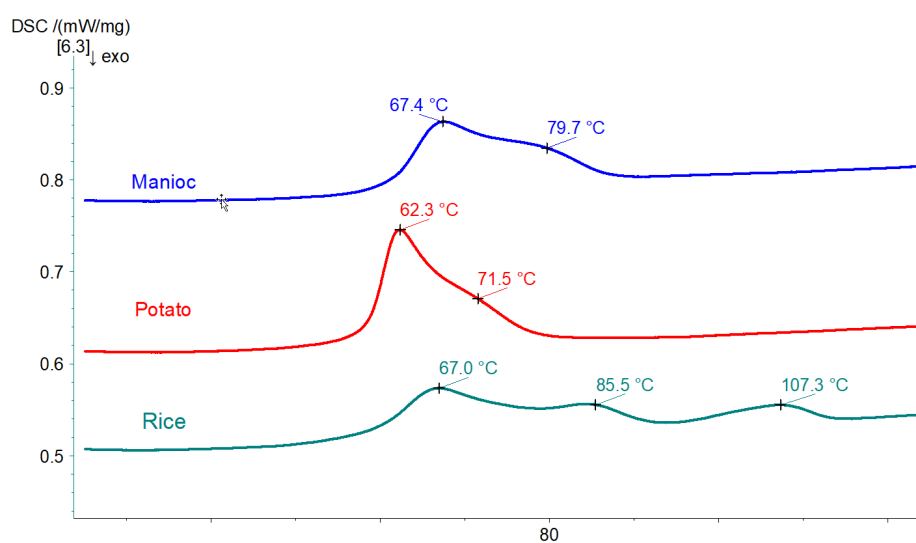
50 Gew.-% Wasser) in einer DSC in geschlossenen Aluminiumtiegel (Concavus®) mit einer Aufheizrate von 5 K/min in Stickstoffatmosphäre bis auf 140 °C aufgeheizt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Während der ersten Aufheizung der verschiedenen Stärkesorten sind mehrere endotherme DSC-Effekte sichtbar (siehe Abbildung 2). Zum einen tritt bei Maniok- und Kartoffelstärke ein erster Hauptpeak mit einer zusätzlichen (mehr oder weniger ausgeprägten) Schulter auf, wobei der Effekt bei Kartoffelstärke zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Andererseits zeigt das DSC-Profil der Reisstärke drei Peaks, von denen einer bei einer deutlich höheren Temperatur liegt (Peaktemperatur bei 107°C) als die anderen.

Die Effekte im Temperaturbereich um 60 °C bis 70 °C spiegeln den Gelierungsprozess wider. Der endotherme Effekt um 107 °C (der Reisstärke) entspricht vermutlich einem Amylase-Lipid-Komplex, der auch in anderen Untersuchungen an Reis oberhalb von 100 °C beobachtet wurde [8, 9].

Tabelle 1 Probeneinwaagen (nur Stärke) für die unterschiedlichen Stärkearten

Stärkesorte	Stärkemassen (mg)	Temperatur des 1. Peak (° C)
Maniok	12,76	67,4
Kartoffel	12,62	62,3
Reis	12,93	67,0

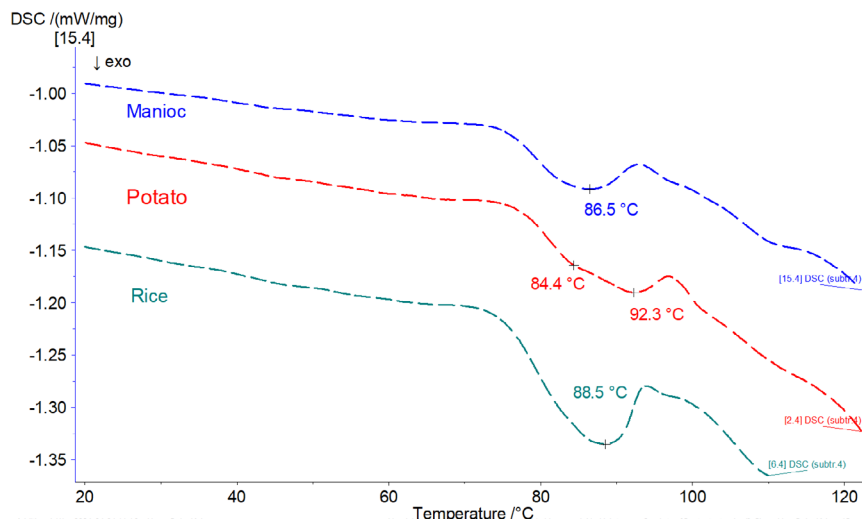


2 Vergleich der 1. Aufheizungen der verwendeten Stärken

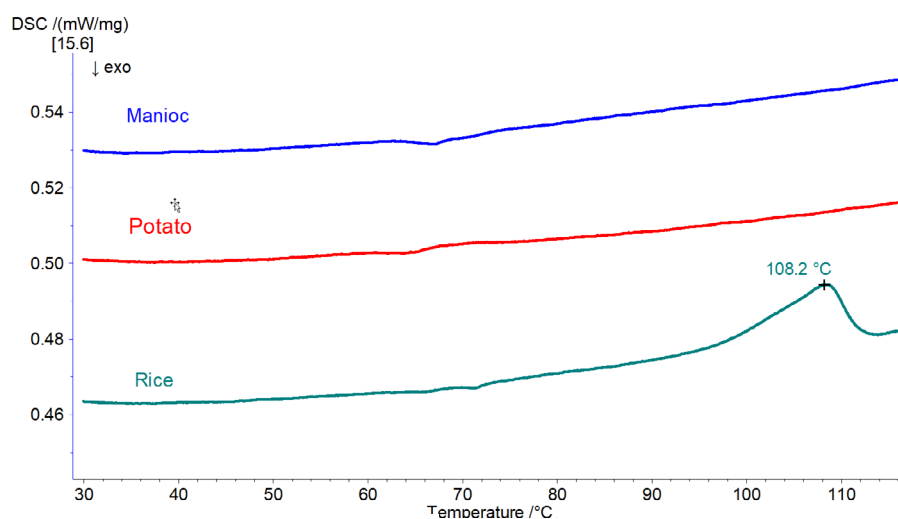
In der Literatur (z.B. zusammengefasst in [6]) wird darauf hingewiesen, dass beim Aufheizen nicht nur eine Gelierung, sondern auch ein Schmelzen auftritt. Gemäß dieser Theorie entspricht das Schmelzen während des Aufheizens einem endothermen Effekt bei höheren Temperaturen und ist typisch für niedrige Wasserkonzentrationen, während die Gelierung bei überschüssigem Wasser (mehr als 70 % bei den meisten Stärken) auftritt und einem endothermen Effekt bei niedrigeren Temperaturen in der DSC-Kurve entspricht. Bei mittleren Feuchtegehalten können beide Prozesse beobachtet werden, was gut mit dem vorliegenden Fall übereinstimmt (Abbildung 2) und zu Peaktemperaturen von 67 °C und 80 °C für z.B. Maniokstärke führt.

Während der geregelten Abkühlung (mit 10 K/min) nach der 1. Aufheizung sind exotherme Vorgänge im Temperaturbereich zwischen ca. 75 und 95 °C zu beobachten (Abbildung 3).

Die meisten dieser Effekte scheinen irreversibel zu sein, denn in den entsprechenden zweiten Aufheizungen (Abbildung 4, mit einer Aufheizrate von 5 K/min) zeigt nur die Reisstärke erneut einen endothermen Effekt bei etwa 108 °C (Peaktemperatur), der mit dem endothermen Effekt in Abbildung 2 vergleichbar ist. Im Temperaturbereich zwischen ca. 60 °C und 80 °C sind einige sehr kleine, zusätzliche exotherme Effekte sichtbar. Dies deutet darauf hin, dass die strukturelle Umlagerung, die während der Abkühlung stattgefunden hat, vor Beginn der zweiten Aufheizung noch nicht abgeschlossen war.



3 Vergleich der DSC-Profil der verwendeten Stärken in der anschließenden Abkühlphase



4 Vergleich der 2. Aufheizstufen der verwendeten Stärken

In der Literatur [10] wird beschrieben, dass beim Abkühlen von gelierter Stärke die freigesetzten Amylose- und Amylopektinmoleküle (chemische Strukturen in Abbildung 1) zu retrogradieren und die dispergierten Amylosemoleküle zu reassoziieren beginnen, was zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks führt. Es kann als "ein zusammengesetztes Gel aus ungelösten Körnerresten, eingebettet in eine kontinuierliche Matrix aus verflochtenen Amylosepolymerketten und getrennten, stark verzweigten Amylopektinmolekülen", beschrieben werden.

Fazit

Obwohl Stärke häufig im Haushalt verwendet wird, erweist sie sich als ein Material mit einem recht komplexen Verhalten. Nicht nur das angewandte Temperaturregime, sondern auch der Wasseranteil in der Mischung beeinflusst die Gelierung. Die thermische Analyse, und hier insbesondere die DSC, ist jedoch in der Lage, mit wenigen Messungen viele wertvolle Informationen über diesen Vorgang zu liefern.

Die drei verwendeten Stärkesorten (Maniok-, Kartoffel- und Reisstärke) weisen in der 1. Aufheizphase deutliche Unterschiede auf (Abbildung 2). Die DSC-Kurven unterscheiden sich signifikant und nur die Reisstärke zeigt oberhalb von 100°C einen zusätzlichen endothermen Effekt.

Literatur

- [1] Euromonitor, May 2023 (Table 1 in Global Market for Starch and Starch Products, June 20, 2023, edited by Manitoba Starch)
- [2] Global Trade Tracker – May 2023 (Table 3 in Global Market for Starch and Starch Products, June 20, 2023, edited by Manitoba Starch)
- [3] https://www.chemie.de/lexikon/Modifizierte_Stärke.html
- [4] P. Sheldrake, Chapter 16 – Starches; in Food stabilisers, Thickeners and Gelling agents, edited by A. Imeson, Wiley-Blackwell, Oxford, 2009; pp 293 - 324.
- [5] Wikipedia
- [6] A. Rangelov et al., Gelatinization of industrial starches studied by DSC and TG, Bulgarian Chemical Communications, Vol. 49, No. 2, 2017; pp. 422 - 429.
- [7] S. Wang et al., Retrogradation enthalpy does not always reflect the retrogradation behavior of gelatinized starch, Sci Rep. 2016; 6: 20965. Published online 2016 Feb 10.
- [8] Q. Liu, Chapter 7 – Understanding starches and their role in foods; in Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications, edited by S. W. Cui, CRC press, 2005, pp 309 - 355.
- [9] T. Takahashi et al., Modification of gelatinization properties of rice flour by heat-treatment, Journal of the Society of Rheology, Japan, 2005, 33, pp 81- 85.
- [10] PhD thesis of Natalie Ruß, Rheology and Thermodynamics of starch-based hydrogel mixtures, Johann Gutenberg University, Mainz, 2016, pp 59 - 60