

α	°	Böschungswinkel des Körnerhaufwerks
α_S	°	Böschungswinkel bei Schüttdichte
α_R	°	Böschungswinkel bei Rütteldichte
ϵ	m^3/m^3	Hohlraumvolumen, das auf das Volumen der Gesamtschüttung bezogene Lückenvolumen (Luftvolumen)
ϵ_S	m^3/m^3	Hohlraumvolumen bei Schüttdichte
ϵ_R	m^3/m^3	Hohlraumvolumen bei Rütteldichte
ϑ_L	°C	Lufttemperatur
ρ	kg/m^3	Dichte des Haufwerks
ρ_S	kg/m^3	Schüttdichte des Haufwerks
ρ_R	kg/m^3	Rütteldichte des Haufwerks
ρ_K	kg/m^3	Korndichte
σ_Z	N/m^2	Normalbelastung
Index "0"		Werte der verschiedenen Größen für $X = 0$

Schrifttum

Bücher sind durch • gekennzeichnet

- [1] Segler, G.: Verfahrenstechnik in der Landwirtschaft. VDI-Zeitschrift Bd. 109 (1967) Nr. 9, S. 394/400.
- [2] Chung, D.S. u. H.H. Converse: Effect of moisture content on some physical properties of grains. Trans. ASAE Vol. 14 (1971) Nr. 4, S. 612/14; 620.
- [3] Gustafson, R.J. u. G.E. Hall: Density and porosity changes of shelled corn during drying. Trans. ASAE Vol. 15 (1972) Nr. 3, S. 523/25.
- [4] •Mühlbauer, W.: Untersuchungen über die Trocknung von Körnermais unter besonderer Berücksichtigung des Gleichstromtrocknungsverfahrens. Dissertation Universität Stuttgart 1974.
- [5] Browne, D.A.: Variation of the bulk density of cereals with moisture content. J. Agr. Engng. Res. Vol. 7 (1962) Nr. 4, S. 288/90.
- [6] •Lorenzen, R.T.: Effect of moisture content on mechanical properties of grain. M.S. thesis, University of California, Davis, 1957.
- [7] Hall, G.E.: Test weight changes of shelled corn during drying. Trans. ASAE Vol. 15 (1972) Nr. 2, S. 320/23.
- [8] Fowler, R.T. u. F.A. Wyatt: The effect of moisture content on the angle of repose of granular solids. Australian Journal for Chemical Engineers 1960. Zitiert nach •Mohsenin, N.N.: Physical properties of plant and animal materials. New York, London, Paris: Gordon and Breach Science Publishers, 1970.
- [9] •Matthies, H.J.: Der Strömungswiderstand beim Belüften landwirtschaftlicher Erntegüter. VDI-Forschungsheft 454, Düsseldorf: VDI-Verlag 1956.
- [10] Matthies, H.J. u. H. Petersen: Ausbau eines Verfahrens zur Berechnung des Strömungswiderstandes ruhender kornförmiger Schüttgüter. Grundl. Landtechnik Bd. 23 (1973) Nr. 2, S. 50/53.
- [11] Kohn, H. u. H.W. Gonell: Schüttungskenngrößen staubförmiger Stoffe und ihre Messung. Staub Bd. 22 (1950) S. 293/322 u. Bd. 23 (1951) S. 420/56.
- [12] •Schwedde, J.: Fließverhalten von Schüttgütern in Bunkern. Weinheim: Verlag Chemie 1968.
- [13] •Herrmann, R.: Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik. Bd. 5: Die Untersuchung von Saatgut. Neudamm u. Berlin: Verlag Neumann 1941.
- [14] •Segler, G.: Untersuchungen von Belüftungstrocknungsanlagen für Körnermais. Unveröffentlichter Bericht Hohenheim, 1973.

Farbmetrische Schnellmethode zum Erkennen einer Proteinschädigung bei der Trocknung von Maiskörnern mit hohen Lufttemperaturen

Von Werner Mühlbauer, Walter Huss und Heinz Kuppinger, Stuttgart-Hohenheim*)

Mitteilung aus dem Sonderforschungsbereich 140 – Landtechnik "Verfahrenstechnik der Körnerfruchtproduktion" der Universität Hohenheim

DK 664.8:664.8.047:641.12

Die Leistung von Körnermaistrocknungsanlagen kann in erster Linie durch die Anwendung hoher Trocknungslufttemperaturen gesteigert werden. Gleichzeitig läßt sich dadurch der Energiebedarf senken. Dabei besteht aber die Gefahr, daß infolge zu hoher Korntemperatur und zu langer Einwirkungsdauer dieser Temperatur die Qualität der Körner negativ beeinflusst wird. Eine Minimierung der Qualität der Nährstoffe kann durch analytische

Methoden in Verbindung mit Tierversuchen nachgewiesen werden. Da diese Methoden mit erheblichem Zeit- und Kostenaufwand verbunden sind, haben sie bislang in der Praxis bei der laufenden Qualitätsbeurteilung von Futtermais keinen Eingang gefunden.

Es wird über erste Versuche zur Entwicklung einer Schnellmethode zum Nachweis einer Qualitätsveränderung des Maisproteins infolge der Trocknung berichtet. In einer systematischen Untersuchung wurden Maiskörner bei unterschiedlichen Bedingungen getrocknet und der Lysingehalt sowie die farbliche Veränderung der Körner gemessen. Die Untersuchungen zeigten, daß zwischen der farblichen Veränderung der Körner infolge der Trocknung und der thermisch bedingten Lysinabnahme ein linearer Zusammenhang besteht, der unabhängig von den Trocknungsbedingungen ist.

*) Dr.-Ing. Werner Mühlbauer ist Oberingenieur am Institut für Agrartechnik und Prof. Walter Huss Leiter des Fachgebietes Futtermittelkunde an der Universität Hohenheim. Dipl.-Ing. Heinz Kuppinger ist wissenschaftlicher Mitarbeiter des genannten Sonderforschungsbereichs 140.

1. Einleitung

Körnermais wird in der Bundesrepublik Deutschland mit Feuchtegehalten zwischen 30 und 45 % geerntet und muß innerhalb weniger Stunden auf einen lagerfähigen Zustand von etwa 14 % getrocknet werden. Bedingt durch die großen Bergeleistungen der Erntemaschinen reicht die Leistung der vorhandenen Trocknungsanlagen oft nicht aus. Die Leistung von Trocknungsanlagen kann in erster Linie durch die Anwendung hoher Lufttemperaturen gesteigert werden, wodurch gleichzeitig der Energiebedarf sinkt [1,2]. Die Temperatur der Trocknungsluft kann allerdings nicht unbegrenzt erhöht werden, da mit zunehmender Temperatur die Gefahr von Qualitätsminderungen ansteigt. Die maximal zulässige Lufttemperatur hängt ab vom Verwendungszweck der Maiskörner und vom Trocknungsverfahren. *Strehler* [3] gibt für Futtermais bei Satzrocknern 95 °C, für Querstrom- und Dächerschichtrockner 125 °C als maximal zulässige Lufttemperatur an. In Gleichstromdurchlauftrocknern konnte Futtermais mit Lufttemperaturen bis 220 °C [1], in Trommeltrocknern mit Temperaturen bis 510 °C [4] ohne nachweisbare Beeinträchtigung der Nährstoffe getrocknet werden.

Da der in der Bundesrepublik Deutschland angebaute Körnermais weitgehend für die tierische Ernährung verwendet wird, muß bei der Trocknung eine Schädigung der Hauptnährstoffe Kohlenhydrate, Fette und Proteine vermieden werden. Während bei Kohlenhydraten die Gefahr einer thermischen Schädigung relativ gering ist, gehören die im Mais Korn enthaltenen Proteine zu den temperaturempfindlichsten Inhaltsstoffen. Eine thermische Schädigung der Proteine kann mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie nachgewiesen werden. Mit diesem Verfahren lassen sich die Gesamtgehalte der einzelnen Aminosäuren bestimmen [5]. Am empfindlichsten auf Temperatureinwirkung reagiert die essentielle Aminosäure Lysin [6 bis 9]. Die mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie bestimmten Aminosäuren brauchen allerdings vom Tier für die Proteinsynthese nicht vollständig verwertbar zu sein. Die Bestimmung des sogenannten "verfügbaren Lysins" nach *Carpenter* stößt bei kohlenhydratreichen Materialien auf erhebliche methodische Schwierigkeiten [7, 10].

Der vom Tier verwertbare Anteil des Proteins kann letztlich nur im Tierversuch ermittelt werden. Aminosäureanalysen und Tierversuche sind infolge des hohen Zeit- und Kostenaufwandes nicht für laufende Qualitätskontrollen in Trocknungsanlagen, bei Einfuhr- und Vorratsstellen und in Kraftfutterwerken geeignet. Für die Bestimmung der Aminosäuregehalte ist ein Zeitaufwand von 4 - 5 Tagen erforderlich, bei Tierversuchen muß mit einer Versuchsdauer von 2 - 4 Wochen gerechnet werden. Um trockenungsbedingte Schädigungen in der Praxis nachweisen zu können, wird daher an der Entwicklung von Schnellmethoden gearbeitet, deren Zeitaufwand im Bereich von Minuten liegt und die sich möglichst automatisieren lassen.

2. Bisherige Arbeiten

Über die Entwicklung von Schnellmethoden zum Nachweis von thermisch bedingten Veränderungen der Proteinqualität liegt eine Reihe von Arbeiten vor [1, 6, 7, 11 bis 16]. Die darin vorgeschlagenen Verfahren beruhen im wesentlichen auf folgenden Prinzipien:

1. Messung der Löslichkeit der Proteine in verschiedenen Lösungsmitteln [11, 12].
2. Messung der Farbstoffbindungskapazität der Proteine [13 bis 15].
3. Makroskopisch-mikroskopische Untersuchungen der Kornstruktur [16].
4. Beurteilung der Kornfarbe [1, 6].

Die auf chemischen, farbchemischen oder makroskopisch-mikroskopischen Prinzipien beruhenden Schnellmethoden befinden sich noch im Versuchsstadium, so daß über die Eignung dieser Verfahren bei der praktischen Trocknung von Körnermais derzeit noch

nichts ausgesagt werden kann. Die Beurteilung der farblichen Veränderung der Körner infolge der thermischen Behandlung erfolgte allerdings nur subjektiv durch visuelle Beobachtung. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen der Farbveränderung und der Veränderung des Lysingehaltes festgestellt werden. Es liegt daher nahe, diese Untersuchungen mit wissenschaftlichen Farbmeßmethoden weiterzuführen.

3. Aufgabenstellung

Naturfeuchte Maiskörner sollen bei verschiedenen Lufttemperaturen unterschiedlich lange getrocknet und die Korntemperatur sowie die Trocknungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Trocknungszeit gemessen werden. Die Veränderungen der Aminosäuregehalte soll mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie erfaßt werden. Zwischen dem Lysingehalt des Maisproteins und dessen Verwertung durch Versuchstiere wurde von verschiedenen Autoren [8, 9] eine enge Korrelation festgestellt. Deshalb sollen die Lysingehalte als Kriterium für thermisch bedingte Proteinveränderungen herangezogen werden. Dadurch können die zwar aussagekräftigeren, aber sehr aufwendigen Tierversuche auf Stichprobenuntersuchungen beschränkt werden. Die Messung der Kornfarbe soll mit einem Dreibereichsfarbmeßgerät (tristimulus colorimeter) erfolgen. Mit Hilfe von Regressionsanalysen soll untersucht werden, inwieweit zwischen der farblichen Veränderung der Maiskörner infolge der Trocknung und der thermisch bedingten Veränderung des Lysingehaltes eine Korrelation besteht. Weiter soll der Einfluß des Feuchtegehaltes der Körner und der Maissorten auf die Kornfarbe untersucht werden. Die braun- und rotfarbigen Ziermaissorten bleiben dabei unberücksichtigt, da ihnen keine wirtschaftliche Bedeutung zukommt.

4. Theoretische Grundlagen

Der Begriff "Farbe" ist vieldeutig und wird im Rahmen dieser Arbeit als Farbempfindung verstanden. Im Unterschied dazu steht der Farbstoff, der eine Farbe hervorruft. Die Farbe eines nicht selbstleuchtenden Körpers entsteht dadurch, daß das auf den Körper fallende Spektrum einer Lichtquelle verschieden stark absorbiert bzw. reflektiert wird. Die Messung der Farbe beruht auf der Messung der spektralen Remissionskurve eines beleuchteten Gegenstandes in dem vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 380$ nm und $\lambda = 780$ nm. Die Remissionskurven stellen physikalische Stoffeigenschaften dar und werden zur Standardisierung auf einen Primärweißstandard nach DIN 5033 [17] bezogen, dessen absoluter Remissionsgrad bekannt ist.

Die Grundlage der Farbmessung [17, 18] bilden die *Graßmann-Gesetze*, die unter anderem aussagen, daß sich jede Farbe durch eine additive Mischung aus drei in ihrer Intensität variablen Farbwerten X (Rot), Y (Grün) und Z (Blau) nachmischen läßt. Aufbauend auf dieser Tatsache wurde 1931 von der Commission Internationale d'Eclairage (CIE) das sogenannte CIE-System eingeführt, dem DIN 5033 entspricht. Die von der CIE für einen Normalbeobachter mit einem 20°-Gesichtswinkel festgelegten Normal-spektralwertfunktionen sind diejenigen Anteile der genormten roten, grünen und blauen Primärfarbe, die ein Normalbeobachter benötigt, um eine Spektralfarbe additiv nachzumischen.

Die Farbe eines beleuchteten Körpers hängt außer von den Körpereigenschaften auch von der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle ab, mit welcher er beleuchtet wird. Um Farben qualitativ erfassen zu können, wurden verschiedene Lichtarten genormt und die dazugehörige spektrale Energieverteilung tabellarisch erfaßt. Nach DIN 5033 entspricht die bei Farbmessungen am meisten verwendete Normlichtart C einem künstlichen Tageslicht ohne UV-Anteil.

Nach Messung der spektralen Remissionskurve $R(\lambda)$ eines farbigen Körpers können bei bekannter Energieverteilung $S(\lambda)$ der Licht-

quelle und den von der CIE festgelegten Normspektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ die Farbwerte X, Y, Z nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$X = \int_{\lambda=380}^{780} R(\lambda) \bar{x}(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$Y = \int_{\lambda=380}^{780} R(\lambda) \bar{y}(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$Z = \int_{\lambda=380}^{780} R(\lambda) \bar{z}(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

Y ist gleichzeitig ein Maß für die Helligkeit der Farbe. Die Farbwerte X, Y, Z sind so normiert, daß einem idealen Weiß (Absolutweiß) jeweils der Maximalwert 100, einem absoluten Schwarz der Wert Null entspricht. Jede Farbe kann demnach bei bekannter Normlichtart und bei festgelegten Normalspektralwertfunktionen durch ein Zahlentripel X, Y, Z festgelegt werden. Farben mit gleichen X, Y, Z-Werten sehen für den Normalbeobachter gleich aus.

Bei der Messung von Farben werden drei Farbmeßverfahren unterschieden. Beim Gleichheitsverfahren werden die Primärfarben Rot, Grün und Blau so lange additiv gemischt, bis vollkommene Gleichheit zwischen der Farbe der zu untersuchenden Probe und der Vergleichfarbe besteht. Beim Dreibereichsfarbmeßverfahren wird die spektrale Remissionskurve der zu untersuchenden Probe mit drei Photozellen gemessen, denen jeweils ein Farbmeßfilter vorgeschaltet ist. Dieses dem Sehvorgang analoge Meßverfahren liefert unmittelbar die zur Farbkennzeichnung notwendigen Farbwerte X, Y, Z. Beim Spektralverfahren, dem genauesten, aber aufwendigsten Farbmeßverfahren, wird über den gesamten sichtbaren Spektralbereich die Remissionskurve der Probe gemessen, aus der die Farbwerte berechnet werden.

Die Farbe des Maiskorns entsteht durch Einlagerung von Farbstoffen – in erster Linie Xanthophylle – in der Aleuronschicht, im Endosperm und im Keimling. Die Farbstoffeinlagerungen sind bei den verschiedenen Maissorten unterschiedlich stark. Da außerdem der Anteil der Kornbestandteile an der gesamten Kornmasse bei den verschiedenen Maissorten differiert, ist die Kornfarbe beim Mais Korn eine sortenspezifische Eigenschaft.

Bei Farbmessungen an ganzen Körnern wird lediglich die Farbe der Kornoberfläche berücksichtigt. Für den Nachweis von thermisch bedingten Veränderungen der Körner ist es jedoch notwendig, die farblichen Veränderungen der unter der Kornoberfläche liegenden Kornbestandteile zu erfassen, wozu die Maiskörner vor der Farbmessung zu mahlen sind.

5. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der für die Versuche benötigte Mais wurde mit dem Mährescher geerntet und in einer Saatgutreinigungsanlage von Spelzen, Spindel-, Lieschblatt- und Stengelteilen gereinigt. Anschließend wurden die Maiskörner in einer Trommel gemischt, um ein gleichmäßiges Versuchsmaterial zu erhalten. Da das gesamte Versuchsmaterial nicht gleichzeitig getrocknet werden konnte, wurden die Körner bis zur Trocknung in einem Kühlraum bei 5 °C gelagert. Die Lagerzeit betrug maximal 2 Tage. Durch die Kühlung konnten qualitative Veränderungen des Versuchsgutes vor Beginn der Trocknung verhindert werden.

Die Trocknung der Maiskörner erfolgte auf einer Einzelkornschichtentrocknungsanlage, bei der Lufttemperatur und Luftgeschwindigkeit konstant gehalten werden können¹⁾. Die Anlage ist an anderer Stelle [1] ausführlich beschrieben. Die Trocknungsver-

suche wurden in den Jahren 1973 bis 1975 durchgeführt. Als Versuchsgut diente Mais der Sorte Inrakorn und Limac. Der Anfangsfeuchtegehalt der Körner betrug bei der Sorte Inrakorn 35 %, bei Limac 41 %. Die Temperatur der Trocknungsluft wurde zwischen 80 und 220 °C variiert; die Trocknungszeit lag zwischen 1 und 1000 min. Die Luftgeschwindigkeit betrug 1,0 m/s. Nach Ablauf der vorgegebenen Trocknungszeit wurden die Körner auf Raumtemperatur abgekühlt, grob zerkleinert und in einem Gefrier Trockner auf lagerfähigen Zustand getrocknet. Die Vergleichsprobe wurde ohne thermische Vorbehandlung gefriergetrocknet.

Anschließend wurden die Körner in einer gekühlten Hammermühle analysenfein gemahlen ($d_{K50} = 0,24$ mm) und die Aminosäurenbestimmung mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie durchgeführt. Zur Absicherung der Analysenwerte wurden die Aminosäurenbestimmungen 4 bis 6 mal wiederholt. Die Farbmessungen an den gemahlene Körnern wurden mit einem Dreibereichsfarbmeßgerät der Firma Hunter²⁾ durchgeführt, dessen Funktionsprinzip in Bild 1 dargestellt ist. Das Dreibereichsfarbmeßgerät besteht aus einem optischen Meßkopf und einem elektronischen Meßteil. Im optischen Meßkopf befindet sich eine Lichtquelle, von der Normlicht C unter einem Winkel von 45° gleichmäßig auf ringförmig angeordnete Spiegelfacetten geworfen wird. Hier wird das Licht reflektiert und der Probenbehälter mit dem Versuchsgut unter einem Winkel von 45° gleichförmig ausgeleuchtet. Das von der Probe reflektierte Licht gelangt über einen diffusen Strahlteiler direkt in den optischen Meßkopf, in dem 3 Photozellen mit vorgeschalteten Farbmeßfiltern das von der Probe reflektierte Licht in elektrische Signale umwandeln. Im elektronischen Meßteil werden die vom optischen Meßkopf kommenden Signale in die drei Farbspezifikationen X, Y, Z umgewandelt und in digitaler Form über einen Drucker ausgegeben.

Vor Beginn der Farbmessungen wird die Lampenspannung der Lichtquelle überprüft und das Gerät mit einem BaSO₄-Weißstandard justiert. Die mit dem Hunterlab-Dreibereichsfarbmeßgerät gemessenen Farbwerte sind nach Firmenangaben mit einer Standardabweichung von 0,1 Skalenteilen (Vollausschlag 100 Skalenteile) wiederholbar und mit einer Standardabweichung von 0,2 Skalenteilen reproduzierbar.

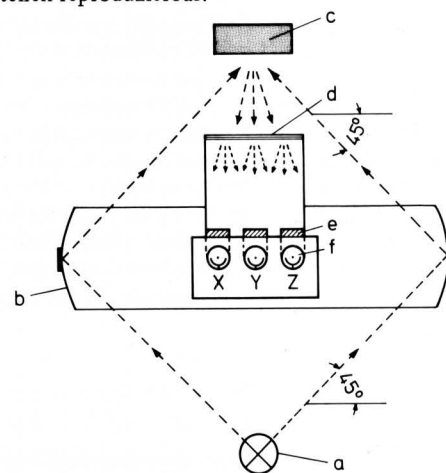


Bild 1. Schematische Darstellung der Farbmessung mittels Dreibereichsfarbmeßgerät.

- | | |
|-----------------------|-----------------|
| a Lichtquelle | d Diffusor |
| b Spiegelfacettenring | e Farbmeßfilter |
| c Probenbehälter | f Photozellen |

¹⁾ Die trockenungstechnischen Untersuchungen wurden am Institut für Agrartechnik, die Aminosäureanalysen am Institut für Tierernährung und die farbmetrischen Untersuchungen am Institut für Tierhaltung/Tierzucht der Universität Hohenheim durchgeführt.

²⁾ Das Hunterlab-Dreibereichsfarbmeßgerät Modell D25D3 M/L wurde für die Messungen freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Scholtyssek, Leiter des Fachgebietes Kleintierzucht an der Universität Hohenheim, zur Verfügung gestellt.

6. Versuchsergebnisse

Bild 2 und 3 zeigen den Verlauf des Feuchtegehaltes U der Körner und der Korntemperatur ϑ_K in Abhängigkeit von der Trocknungszeit am Beispiel der Trocknung von Maiskörnern der Sorte Limac (Ernte 1974) mit verschiedenen Lufttemperaturen ϑ_L . Die Lufttemperaturen entsprechen den Temperaturen, wie sie bei der Hochtemperaturtrocknung von Maiskörnern in der Praxis angewandt werden. Aus den Bildern ist der starke Einfluß der Temperatur der Trocknungsluft sowohl auf die Abnahme des Feuchtegehaltes, die ein Maß für die Trocknungsgeschwindigkeit darstellt, als auch auf die Korntemperatur ersichtlich. Beispielsweise sind für die Trocknung von Maiskörnern mit einem Anfangsfeuchtegehalt von $U_1 = 41\%$ auf lagerfähigen Zustand ($U_2 = 14\%$) bei einer Lufttemperatur von 120 °C 50 Minuten, bei 220 °C dagegen lediglich 8 Minuten erforderlich. Die Korntemperatur steigt zu Beginn der Trocknung sehr stark an und nähert sich mit fortschreitender Trocknungsdauer asymptotisch der Temperatur der Trocknungsluft.

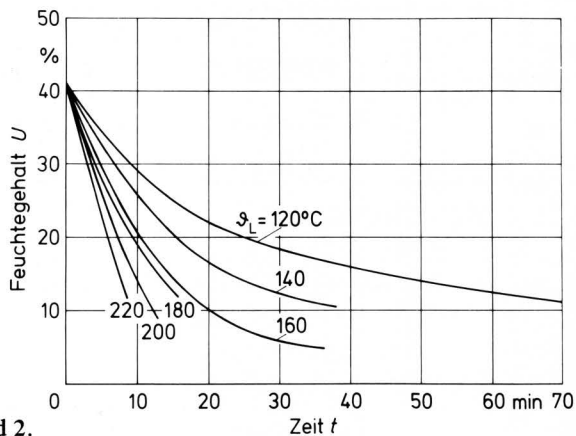


Bild 2.

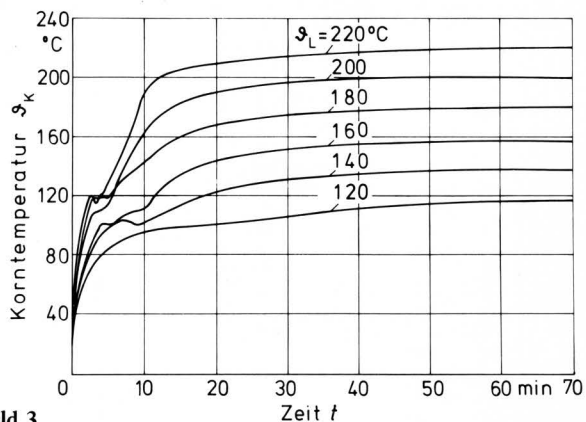


Bild 3.

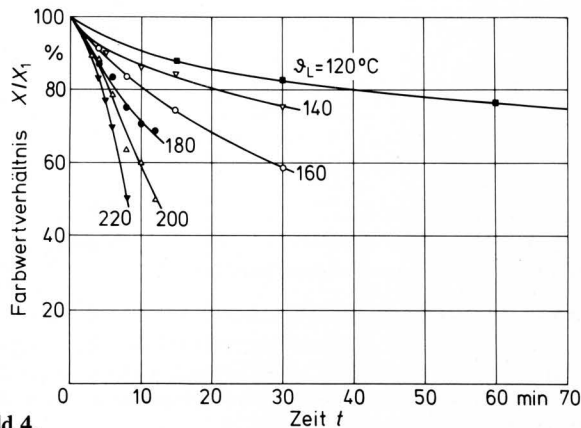


Bild 4.

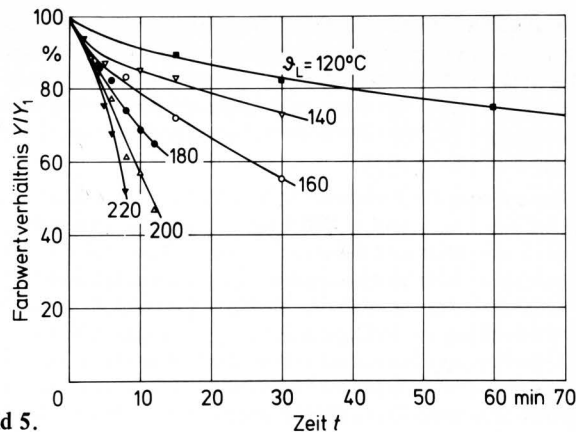


Bild 5.

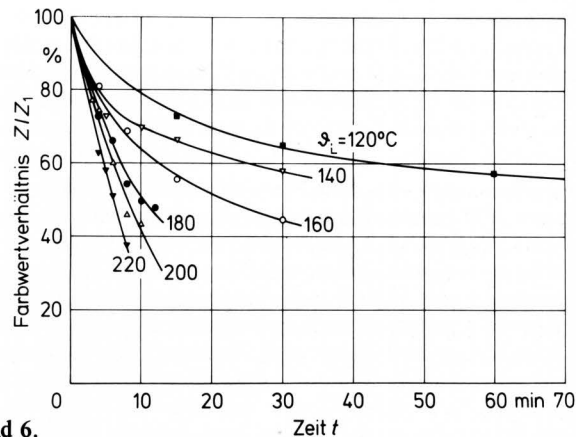


Bild 6.

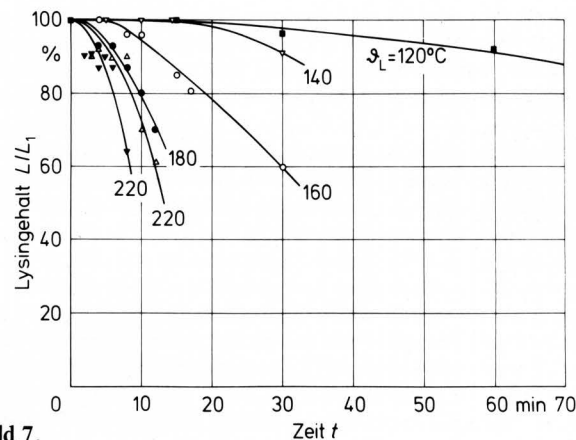


Bild 7.

Bild 2 bis 7. Zeitlicher Verlauf von Feuchtegehalt U , Korntemperatur ϑ_K , Farbwertverhältnis X/X_1 , Y/Y_1 , Z/Z_1 und relativem Lysingehalt L/L_1 bei der Trocknung von Maiskörnern mit unterschiedlichen Lufttemperaturen ϑ_L .

Anfangsfeuchtegehalt der Körner: $U_1 = 41\%$
 Farbwert der Vergleichsprobe: $X_1 = 60,6$ Skt
 $Y_1 = 62,7$ Skt
 $Z_1 = 42,5$ Skt
 Lysingehalt der Vergleichsprobe: $L_1 = 3,1$ g/16 g N
 Maissorte: Limac
 Ernte: 1974

Die Temperatur der Trocknungsluft und die Trocknungszeit haben einen starken Einfluß auf die Farbe der Körner. So konnte nach Anwendung von Lufttemperaturen über 100 °C bei makroskopisch-mikroskopischen Untersuchungen eine fortschreitende farbliche Veränderung der Körner festgestellt werden, die sich in einer leichten Bräunung von Aleuronschicht, hornigem Endosperm und

Keimling äußert. Mit zunehmender Trocknungsdauer und Erhöhung der Temperatur der Trocknungsluft wird die Bräunung verstärkt, um schließlich in eine Dunkelfärbung der Körner überzugehen. Diese subjektiven visuellen Beobachtungen konnten durch Farbmessungen mit dem Dreibereichsfarbmeßgerät an gemahlene Körnern bestätigt werden.

Die Veränderung der Farbwerte X, Y, Z und des Lysingehaltes infolge der Trocknung sind in Bild 4 bis 7 dargestellt. Die Farbwerte und der Lysingehalt sind dabei in Prozent, bezogen auf eine thermisch unbehandelte Vergleichsprobe, aufgetragen. Die Farbwerte der Vergleichsprobe betragen $X_1 = 60,6$; $Y_1 = 62,7$; $Z_1 = 42,5$ Skalenteile bei einem Lysingehalt von $L_1 = 3,1$ g/16 g N. Aus Bild 4 bis 7 ist ersichtlich, daß sowohl die Farbwerte als auch der Lysingehalt mit zunehmender Temperatur der Trocknungsluft und fortschreitender Trocknungsdauer abnehmen. Bei der Trocknung von Maiskörnern mit Lufttemperaturen unter 100 °C konnte keine über die analytische Varianz hinausgehende Veränderung des Lysingehaltes beobachtet werden, vorausgesetzt, daß die Trocknung bei einem Feuchtegehalt von 14 % beendet wurde. Ebenso konnte in diesem untersuchten Temperatur-Trocknungszeitbereich keine wesentliche Änderung der Farbwerte festgestellt werden, weshalb dieser Temperaturbereich in Bild 2 bis 7 nicht berücksichtigt wurde.

Entnimmt man Bild 4 bis 6 die Farbwertverhältnisse X/X_1 , Y/Y_1 bzw. Z/Z_1 und trägt sie über den zugehörigen Werten des relativen Lysingehaltes L/L_1 nach Bild 7 auf, so ergeben sich die in Bild 8 bis 10 dargestellten Zusammenhänge. Aus den Bildern ist ersichtlich, daß eine über die analytische Varianz hinausgehende Abnahme des Lysingehaltes erst dann eintritt, wenn das Farbwertverhältnis X/X_1 oder Y/Y_1 um etwa 10 % bzw. Z/Z_1 um etwa 30 % abgenommen hat. Im Bereich der Lysin-schädigung besteht zwischen den Farbwertverhältnissen und dem relativen Lysingehalt ein linearer Zusammenhang, der durch folgende mathematische Beziehungen ausgedrückt werden kann:

$$X/X_1 = 0,889 L/L_1 + 0,33 \quad (4)$$

$$Y/Y_1 = 0,968 L/L_1 - 8,27 \quad (5)$$

$$Z/Z_1 = 0,928 L/L_1 - 20,29 \quad (6)$$

Die Regressionskoeffizienten der Gleichungen (4) bis (6) wurden mittels Regressionsanalysen bestimmt, denen jeweils 28 experimentell ermittelte Wertepaare zugrunde lagen. Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen $r = 0,74$ und $0,82$. Der für die Trocknung festgestellte lineare Zusammenhang zwischen Farbwertverhältnis und relativem Lysingehalt ist vom statistischen Standpunkt aus signifikant. In die Regressionsanalysen gingen Lysingehalte und Farbmeßwerte von Maisproben ein, die unter den verschiedensten Bedingungen (Temperaturen zwischen 80 und 220 °C, Trocknungszeiten zwischen 1 und 1000 min) getrocknet wurden. Demnach ist der Zusammenhang zwischen den Veränderungen von Farbwerten und der Lysingehaltsveränderung unabhängig von den Trocknungsbedingungen, durch die sie verursacht wurden.

Für die Erklärung des Zusammenhangs zwischen der farblichen Veränderung der Körner und der Veränderung des Lysingehaltes infolge der thermischen Einwirkung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen besteht die Möglichkeit, daß die chemische Reaktion, welche die Veränderung des Lysingehaltes hervorruft, gleichzeitig die Ursache für die Bräunung der Körner ist. Eine derartige Reaktion ist die nichtenzymatische Bräunung, deren Initialstadium in Umsetzungen von Carbonylgruppen beispielsweise aus reduzierenden Zuckern mit den aus dem Proteinverband herausragenden ϵ -NH₂-Gruppen des Lysins besteht. Diese sogenannte Maillard-Reaktion kann in den Gewebeschichten vor sich gehen, in denen Kohlenhydrate, Fette und Proteine eng benachbart vorliegen, wie dies für die Aleuronschicht, das Endosperm und den Keimling zutrifft. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die Reaktion, welche die Lysinveränderung hervorruft, und die Bräunungsreaktion zwar gleichzeitig, aber unabhängig voneinander ablaufen. Die chemischen Ursachen der Bräunungsreaktionen beim

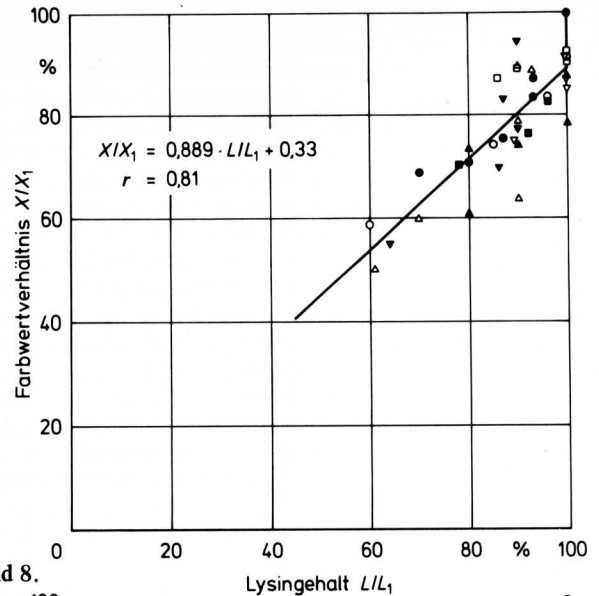


Bild 8.

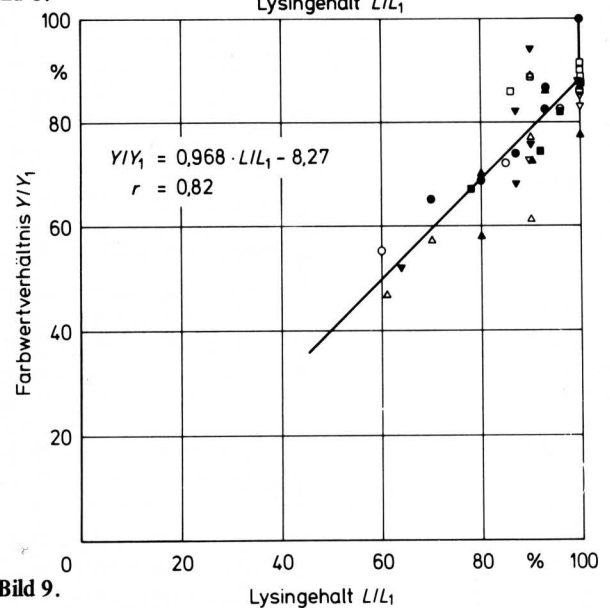


Bild 9.

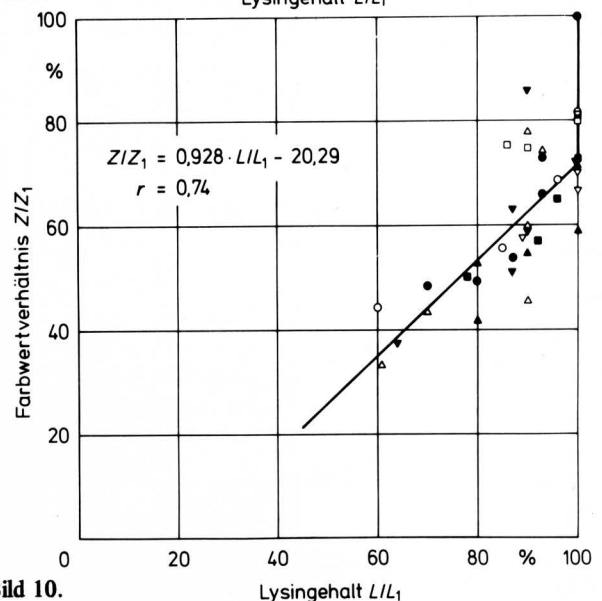


Bild 10.

Bild 8 bis 10. Korrelation zwischen den Farbwertverhältnissen X/X_1 , Y/Y_1 , Z/Z_1 und dem relativen Lysingehalt L/L_1 von Maiskörnern, die bei unterschiedlichen Bedingungen getrocknet wurden, siehe Bild 2 und 3. (Bedeutung der Meßpunkte wie in Bild 4 bis 7). Maissorte: Limac Ernte: 1974

Maiskörner sind weitgehend unbekannt. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, wobei insbesondere geklärt werden muß, inwieweit die Xantophylle, als die wichtigsten Farbstoffträger, an den Farbveränderungen beteiligt sind.

Weiterhin wurde der Einfluß des Feuchtegehaltes der Körner auf die Farbwerte untersucht. Dazu wurden Maiskörner mit einem Anfangsfeuchtegehalt von 36 % bei einer Lufttemperatur von 20 °C getrocknet und die Farbwerte in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt gemessen. Wie aus Bild 11 zu ersehen ist, nehmen die Farbwerte zwischen den Feuchtegehalten von 36 und 20 % geringfügig ab. Unterhalb von U = 20 % konnte dagegen kein Einfluß des Feuchtegehaltes auf die Farbwerte festgestellt werden. Farbmessungen an 14 in Deutschland angebauten Maissorten zeigten, daß die Farbwerte der untersuchten Sorten entgegen den Erwartungen nur geringe Unterschiede aufweisen, **Tafel 1**.

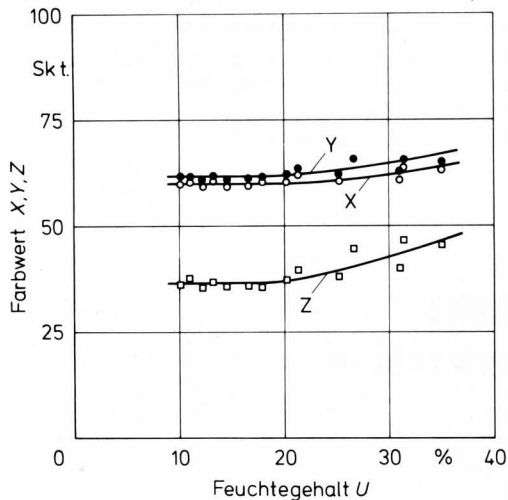


Bild 11. Änderung der Farbwerte X, Y, Z von natürlich getrockneten Maiskörnern in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt der Körner bei konstantem Lysingehalt. Maissorte: Inrakorn Ernte: 1973

Sorte	FAO-Zahl	Farbwerte		
		X	Y	Z
Edo	190	60,11	61,39	36,55
Velox	210	57,54	58,60	33,56
Forla	210	61,07	62,33	35,02
Primeur	210	60,55	61,87	38,26
Prior	230	59,60	61,14	38,49
Brillant	230	60,83	62,45	38,66
Anjou	240	57,44	58,84	36,27
Inrafrüh	240	59,93	61,28	35,82
HD 98	250	60,28	61,23	35,97
Limac	270	60,38	61,98	36,65
Inrakorn	280	59,81	60,89	36,39
Kacedrei	280	63,22	64,57	42,55
Kapio	280	64,55	66,30	44,96
lpho 9	290	63,39	64,95	43,04
Mittelwert		60,62	61,99	38,01
Standardabweichung		1,22	1,32	1,26

Tafel 1. Farbwerte X, Y, Z bei verschiedenen Maissorten.

Der Zeitaufwand für eine Farbmessung liegt bei etwa 6 Minuten. Auf das Mahlen von 50 g Probenmaterial entfallen 2 - 3 Minuten, auf das Sieben 1 - 2 Minuten und für die eigentliche Farbmessung werden 1 - 2 Minuten benötigt.

7. Zusammenfassung

Bei Trocknungsversuchen an Maiskörnern wurde festgestellt, daß sich bei der Anwendung von Lufttemperaturen über 100 °C sowohl der Lysingehalt, der als Maß für die Proteinqualität betrachtet werden kann, als auch die Farbe der Körner verändert. Zwischen den mit einem Dreibereichsfarbmessgerät ermittelten Farbwertverhältnissen der gemahlten Körner und ihrem relativen Lysingehalt besteht ein linearer Zusammenhang, der unabhängig von den im Versuch geprüften Trocknungsbedingungen ist. Ein Einfluß des Feuchtegehaltes der Körner auf die Farbwerte ist nur im Bereich größer als 20 % gegeben. Bei Feuchtegehalten zwischen 10 und 20 % sind dagegen die Farbwerte unabhängig vom Feuchtegehalt der Körner. Bei 14 überwiegend in Deutschland und Frankreich angebauten Maissorten konnte kein wesentlicher Einfluß der Sorte auf die Farbwerte festgestellt werden.

Der farbmetrische Nachweis von Proteinschädigungen infolge der thermischen Behandlung kann als echtes Schnellverfahren angesehen werden, da die Meßzeiten unter 6 Minuten liegen, das Meßverfahren automatisierbar ist und für die Bedienung des Farbmessgerätes kein hochqualifiziertes Personal benötigt wird. Bei einem Einsatz des Verfahrens in der Praxis genügt bei bekanntem Farbstandard der verschiedenen Sorten die Messung eines einzigen Farbwertes, da alle drei Farbparameter linear mit dem Lysingehalt korrelieren.

Über die Eignung des Verfahrens kann beim derzeitigen Stand der Untersuchungen noch nichts Endgültiges ausgesagt werden. Hierzu müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, wobei insbesondere der Einfluß der Umweltvarianzkomponenten auf die Farbwerte der verschiedenen Sorten untersucht werden soll. Ferner sollen bei den Untersuchungen auch die proteinreichen Sorten und die Weißmaissorte mitberücksichtigt werden. Weiter muß geklärt werden, inwieweit die Kornfarbe vom Reifestadium der Körner abhängt und welchen Einfluß Frosteinwirkungen während des Ausreifens der Körner oder mikrobielle Vorgänge bei der Zwischenlagerung vor der Trocknung auf die Kornfarbe haben.

Schrifttum

Bücher sind durch ● gekennzeichnet

- [1] *Mühlbauer, W.*: Untersuchungen über die Trocknung von Körnermais unter besonderer Berücksichtigung des Gleichstromverfahrens. Fortschr.-Ber. des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft; Selbstverl. d. Verf., Lehrstuhl für Landtechnik, Universität Hohenheim 1974.
- [2] *Isaacs, G. u. W. Mühlbauer*: Möglichkeiten und Grenzen der Energieeinsparung bei Körnermaistrocknungsanlagen. Landtechnik Bd. 30 (1975) Nr. 2, S. 397/401.
- [3] *Strehler, A.*: Die Trocknungslufttemperatur bei der Körnermaistrocknung und ihre Auswirkung auf Trocknungstechnik, Futterqualität und Kosten. Diss. Universität München 1974.
- [4] *Katić, Z.*: Trocknung von Maiskörnern mit großer Feuchtigkeit im Trommeltrockner. Mühle und Mischfuttermittel. Bd. 111 (1974) Nr. 43, S. 651/54.
- [5] *Spackman, D.H., W.H. Stein u. S. Moore*: An automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acids. Anal. Chem. Vol. 30 (1958) Nr. 7, S. 1190/1206.

- [6] Mühlbauer, W. u. W. Christ: Die zulässige Einwirkungszeit verschiedener Korntemperaturen bei der Trocknung von Mais für die tierische Ernährung. Grundl. Landtechnik Bd. 24 (1974) Nr. 5, S. 161/64.
- [7] Huss, W.: 2. Tätigkeitsbericht des Sonderforschungsbereichs 140 – Landtechnik (Verfahrenstechnik der Körnerfruchtproduktion) der Universität Hohenheim, Bd. 2 (1975) S. 1/36.
- [8] Zucker, H., H. Erbersdobler u. J. Gropp: Untersuchungen über lysinreichen Mais. Analytische Untersuchungen und Fütterungsversuche an Ratten und Wachteln. Tierphysiol., Tierernähr., Futtermittelkde. Bd. 23 (1968) S. 193/204.
- [9] Erbersdobler, H., J. Gropp u. H. Zucker: Beeinflussung der Proteinqualität bei Körnermais durch unterschiedliche Trocknungsbedingungen. Wiss. Z. Universität Rostock, Math. Naturwiss. Reihe Bd. 18 (1969) H. 1/2, S. 145/50.
- [10] Carpenter, K.J. u. V.H. Booth: Damage to lysine in food processing: its measurement and its significance. Nutrition Abstracts and Reviews Vol. 43 (1973) Nr. 6, S. 424/51.
- [11] Godon, B. u. L. Petit: Propriétés des protéines. In: Le maïs grain: préstockage, séchage et qualité. Annales de Zootechnie Vol. 20 (1971) Sh., S. 641/44.
- [12] Harrison, K.R., P.F. Doarks u. E.N. Greer: Detection of heat damage in dried wheat. Milling Vol. 151 (1969) Nr. 7, S. 37/38.
- [13] Weith, E.L.: Hitzgeschädigtes Getreide und Keimfähigkeit. Getreide und Mehl Bd. 9 (1959) Nr. 12, S. 130/32.
- [14] Schiller, K.: Der Frölich-Test als Qualitätskriterium zur Beurteilung von Sojaschroten. Landw. Forschung Bd. 17 (1969) Sh. 23/II, S. 63/67.
- [15] Hurrell, R.F. u. C.J. Carpenter: The use of three dyebinding procedures for the assessment of heat damage to food proteins. Brit. J. Nutr. Vol. 33 (1975) Nr. 1, S. 101/15.
- [16] Huss, W. u. R. Isermann: Veränderungen von mikroskopischer Struktur und Nährstoffqualität bei der Heißlufttrocknung von Körnermais. Landw. Forschung Sh. 31/II (1974) S. 100/111.
- [17] DIN 5033, Blatt 1 - 8: Farbmessung. Hrsg. Fachnormenausschuß Farbe und Lichttechnik im Dt. Normenausschuß. Aug. April 1954.
- [18] •Richter, M.: Optik. In: Hütte Bd. 1 – Theoretische Grundlagen. 28. Aufl. S. 417/23. Berlin: Verlag W. Ernst u. Sohn 1955.

Einfluß der Brenneremissionen auf die Gehalte an anorganischen Ablagerungen auf Körnerfrüchten bei direktbeheizten Trocknungsanlagen

Von Werner Hutt und Walter Oelschläger,
Stuttgart-Hohenheim*)

Mitteilung aus dem Sonderforschungsbereich 140 – Landtechnik "Verfahrenstechnik in der Körnerfruchtproduktion" der Universität Hohenheim

DK 664.8.047:633.004.12:641.17

Durch die direkte Beheizung bei Körnertrocknungsanlagen können die Investitionskosten und der Energiebedarf gesenkt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren kann eine mögliche Qualitätsminderung durch Schadstoffablagerungen auf dem Trocknungsgut sein. Die Art und Menge der Ablagerungen hängen vom Brennstoff, der Brennerbauart, dem Betriebszustand des Brenners, der Trocknerbauart und dem Trocknungsgut ab. Der Einfluß dieser Faktoren wird untersucht und die abgelagerten anorganischen Schadstoffmengen werden mit den derzeit geltenden Höchstmengenverordnungen und Erfahrungswerten aus dem Schrifttum verglichen.

1. Einleitung

Der starke Anstieg der Energiepreise in den letzten Jahren führte zu einer wesentlichen Verteuerung der landwirtschaftlichen Trocknung. Hiervon ist insbesondere die Körnermaistrocknung betroffen, da beispielsweise zur Trocknung von 1 t Mais mit einem Feuchtegehalt von 40 % auf lagerfähigen Zustand etwa 60 kg Heizöl erforderlich sind. Systematische Untersuchungen [1] der Energieeinsparmöglichkeiten zeigten, daß bei direktem Trocknen mit Rauchgas-Luft-Gemisch der Energiebedarf um 20 bis 30 % gesenkt werden kann. Durch den Verzicht auf den Wärmetauscher können gleichzeitig die Investitionskosten gesenkt werden. Die direkte Trocknung besitzt aber den Nachteil, daß unter Umständen eine Qualitätsminderung des Trocknungsgutes durch Schadstoffablagerungen, beispielsweise toxisch wirkende Nitrite, Nitrate und Schwermetalle sowie durch krebserregende organische Verbindungen, möglich ist. Die Art und Menge der Ablagerungen hängen vom Brennstoff, der Brennerbauart, dem Betriebszustand des Brenners, der Trocknerbauart und dem Trocknungsgut ab. Eine Übersicht zeigt Tafel 1.

*) Dipl.-Ing. W. Hutt ist wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Grundlagen der Landtechnik des Instituts für Agrartechnik der Universität Hohenheim (Lehrstuhlinhaber war Prof. Dr.-Ing. G. Segler). Dr. W. Oelschläger ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Tierernährung der Universität Hohenheim.

In den USA, Kanada, Frankreich und den Ostblockstaaten wird Getreide nahezu ausschließlich direkt getrocknet. Während in Frankreich und den Ostblockstaaten vorwiegend Heizöl verschiedener Qualität als Brennstoff eingesetzt wird, verwendet man in USA und Kanada bisher hauptsächlich Erdgas und Propangas.