

Das Stärkekorn, seine Chemie und Struktur.

Von Hochschulprofessor Dr. Engelbert Bancher,
Wien.

Institut für Botanik, technische Mikroskopie und
organische Rohstofflehre an der Technischen Hochschule
in Wien.

Vortrag, gehalten am 6. November 1963.

Die wichtigsten Energiequellen in der menschlichen Nahrung sind die Kohlehydrate, was wohl im wesentlichen auf wirtschaftlichen Gründen beruht, sind sie doch die im Verhältnis billigsten Nahrungsmittel. Kohlehydrate sind organische Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; hierher gehören vor allem Zucker und Stärke. Die sehr energiereiche Stärke war schon den Griechen bekannt, die sie „amylon“ (= das Ungemahlene) nannten, weil sie aus den in Wasser gequollenen und gequetschten Weizenkörnern gewonnen wurde.

Stärke oder Stärkemehl tritt uns im täglichen Leben in mannigfacher und vielfach gar nicht beachteter Form entgegen. So vor allem in der Lebensmittelindustrie, von der Bäckerei, über die Teigwaren- und

Marmeladeerzeugung, bis zum fleischverarbeitenden Gewerbe. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet findet sich in der Textilindustrie zum Appretieren und Schlichten, in der Papierindustrie als Füllstoff und Veredelungsmasse und ebenso braucht die pharmazeutische Industrie die Stärke als Trägersubstanz für medizinische Präparate, wie auch die chemische Industrie sie zur Herstellung der verschiedensten Artikel wie Klebstoffe, Farben u. a. m. benötigt. Von der Verwendung in der Wäscherei zum Stärken der Wäschestücke stammt überdies ihr Name.

Stärke entsteht jahraus, jahrein im Pflanzenreich in ungeheuren Mengen, stellt sie doch die wichtigste Kohlehydratreserve und damit die wichtigste Energiequelle der höheren Pflanzen dar.

Der Urquell all der Energie, dank derer Leben aufrechterhalten und bewahrt wird, ist das Licht der Sonne. Es sind aber nur einige Bakterien und die grünen Pflanzen in der Lage die Sonnenenergie direkt zu nutzen und dieser Prozeß der Energiegewinnung wird als Photosynthese bezeichnet. Diese so gewonnene Energie muß nun logischerweise in irgendeiner Form gespeichert werden, um auf Abruf allen Lebewesen sofort dienstbar sein zu können; dies geschieht in Form von chemischer Energie. Vom energetischen Standpunkt aus können wir die Photosynthese als einen Prozeß betrachten, bei dem die von der Pflanze aufgenommene Lichtenergie transformiert und gespeichert wird in Form energiereicher Kohlen-

stoff-Verbindungen. Als „Transformator“, der Sonnenenergie in chemische Energie umwandelt, dient das Blattgrün (Chlorophyll). Bei der Photosynthese, dieser für das Leben auf unserer Erde wohl wichtigsten photochemischen Reaktion, die im Reagenzglas durchzuführen der Wissenschaft bis heute noch nicht gelungen ist, werden von der grünen Pflanze einfache anorganische Grundstoffe — das Kohlendioxyd der Luft und das Wasser des Bodens — in einzigartiger Weise mit Hilfe eines komplizierten noch nicht völlig aufgeklärten Reaktionsmechanismus unter Ausnutzung der Sonnenenergie in energiereiche Kohlehydrate übergeführt und diese bilden dann die stoffliche und energetische Grundlage ihres eigenen und damit auch des tierischen und menschlichen Lebens. Es sind also die Pflanzen, welche die zur Erhaltung des Lebens auf unserer Erde wichtigste Aufgabe zu erfüllen haben — Nahrung für alles Lebende zu beschaffen.

Chemisch betrachtet besteht die Photosynthese in einer Abspaltung von Wasserstoff aus dem Wasser unter Freisetzung von Sauerstoff (Abb. 1). Der Wasserstoff wird zur Reduktion des Kohlendioxyds auf dieses übertragen und teilweise in Form einer metastabilen Kohlenstoffverbindung festgelegt, teilweise wieder mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt. Der primäre Vorgang bei der Photosynthese ist also die Spaltung (Photolyse) des Wassers, während das Kohlendioxyd lediglich als Empfänger (Akzeptor) für den Wasserstoff fungiert. Die Trennung des Wasser-

stoffes vom Sauerstoff ist eine endergone (energieverbrauchende) Reaktion, bei der genausoviel Energie zugeführt werden muß, wie bei der Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgasreaktion) frei wird. Als Gesamtbilanz der Photosynthese ergibt sich somit die folgende Gleichung:

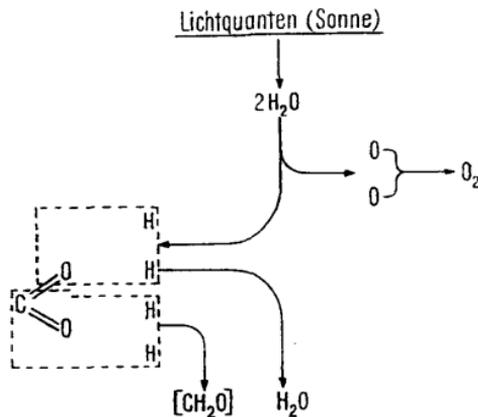
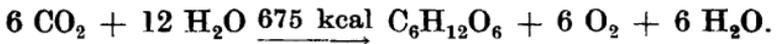


Abb. 1. Schema der Grundvorgänge bei der photo-lytischen Spaltung des Wassers.

Einzelheiten des photochemischen Primärprozesses sind noch nicht ganz geklärt, doch dürften die ersten faßbaren Primärprodukte einfache Kohlehydrate in Form löslicher Zucker sein. Man fand weiter, daß die Pflanzenzelle sich bei der Photosynthese eines Kreisprozesses bedient, an dem eine ganze Reihe von Enzymen beteiligt ist und in zwölf Reaktionen ver-

schiedene Zucker umgesetzt werden; von diesem Photosynthesesyklus führen Wege zu allen übrigen Zellbestandteilen.

Als vorläufiges Endprodukt der Photosynthese haben wir einen Zucker vom Hexosetypus (d-Glucose = $C_6H_{12}O_6$) vorliegen. Da die Zuckerproduktion bei voller Leistung des Photosyntheseapparates sowohl den Verbrauch des Zuckers an Ort und Stelle als auch die Möglichkeiten des Abtransportes übersteigt, könnte die wachsende Zuckerkonzentration die osmotischen Verhältnisse in der Zelle u. U. ungünstig beeinflussen. Dies wird durch die Polykondensation der Glucosemoleküle zu Stärke vermieden, einen Prozeß, an dem als Enzyme die Transglucosidasen beteiligt sind; die Stärke wird dann in Form mikroskopisch kleiner Körnchen in den Chloroplasten (plasmatische Gebilde der Zelle, in denen das Chlorophyll lokalisiert ist) abgelagert: Es ist also die Stärke das erste sichtbare Produkt der photosynthesischen Assimilation der Kohlensäure (wir bezeichnen daher auch die Stärkekörner im Chloroplasten als Assimilationsstärke = primäre Stärke).

Chlorophyll ist wie erwähnt unerlässlich für den Photosyntheseprozess und deshalb können auch nichtgrüne Pflanzen oder Pflanzenteile im allgemeinen keinen Zucker bilden. Es müssen daher die in erster Linie als Speicherorte dienenden nichtgrünen Organe (z. B. Samen, Früchte, Rindengewebe der Wurzel, Sproß- und Wurzelknollen) den fertigen Trauben-

zucker beziehen, um daraus Stärke kondensieren zu können. Auch in den Speicherorganen ist die Bildung der Stärke an bestimmte plasmatische Gebilde der Zellen dieser Gewebe gebunden, an die sogenannten Amyloplasten; es sind dies den grünen Chloroplasten analoge farblose Plastiden (= Leukoplasten), die sich auf die Synthese von Stärke spezialisiert haben. Die so gebildete Stärke wird als Reservestärke (= sekundäre Stärke) bezeichnet.

Der Grund warum die Stärke in den Speicherorganen neu synthetisiert werden muß, ist darin zu suchen, daß das Stärkemolekül zu groß ist, um von seinen ursprünglichen Bildungsorten zu den Stellen des Verbrauches bzw. den Speicherorten wandern zu können; deshalb wird es auch wieder zu den kleinen und wanderungsfähigen Glucosemolekülen abgebaut. Sowohl Auf- wie auch Abbau jeder Stärke ist ein komplizierter von verschiedenen Enzymen gesteuerter Prozeß, worüber wir hinsichtlich der Reservestärke noch einiges sagen werden.

Das einzelne Stärkekorn ist so klein (3—180 Mikron), daß seine Form und sein Feinbau nur mit Hilfe des Mikroskops erkannt und erforscht werden kann. Die Form und Größe der Stärkekörner ist bei den einzelnen Pflanzenarten mehr oder weniger verschieden, also gewissermaßen für diese artcharakteristisch. Wir müssen auch zwischen einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern unterscheiden; die einfachen Körner zeigen meist eine rundliche oder irgendwie

elliptische Gestalt, während die Teilkörner des zusammengesetzten Stärkekorns gewöhnlich vieleckig sind durch die gegenseitige Behinderung bei der Entwicklung.

Betrachten wir z. B. ein Stärkekorn der Kartoffelknolle, so fällt neben einem Bildungszentrum auch noch eine deutliche „Schichtung“ auf, da hellere und dunklere, schmalere und breitere Zonen miteinander abwechseln und konzentrisch um das Bildungszentrum angeordnet sind. Das Stärkekorn ist aber dreidimensional zu denken, deshalb stellen diese Schichten in Wirklichkeit Schalen oder Hüllen dar. Die optische Erkennbarkeit dieser Schichtenstruktur kommt dadurch zustande, daß Bereiche geringerer und höherer Dichte bzw. unterschiedlichen Wassergehalts einander abwechseln. Die dunkleren Zonen enthalten mehr, die helleren weniger Wasser, wobei letztere auch dichter gebaut und daher stärker lichtbrechend sind; sie erscheinen uns daher auch optisch heller. Nicht bei allen Stärkesorten ist diese Schichtung so deutlich zu erkennen wie bei der Kartoffel. Sie ist gut sichtbar vor allem bei den großkörnigen Formen aller unterirdischen Speicherorgane, während sie den feinkörnigen Arten fast aller Getreidefrüchte fehlt. Behandelt man die Stärkekörner mit schwach quellenden Mitteln wie Chloralhydrat oder wenig konzentrierte Salzsäure (Lintnerisation), so ist die Schichtung in allen Fällen deutlich erkennbar.

Die Tatsache, daß die Schichtung auf eine Variation

des Wassergehaltes zurückzuführen ist, läßt sich leicht demonstrieren: Wird lufttrockene Handelsstärke (ohne erkennbare Schichtung) in ein Gemisch von Wasser und Glycerin (1 : 2) eingelegt, so ist unter dem Mikroskop deutlich zu beobachten, daß mit dem konzentrischen Eindringen des Wassers von außen gegen das Innere des Stärkekornes im gleichen Maße eine Schichtung erscheint; eine scharfe Phasengrenze zwischen wassergesättigtem (mit Schichtung) und lufttrockenem (ohne Schichtung) Teil des Stärkekorns tritt auf.

Die Stärkekörner besitzen auch optische Eigenschaften wie sie nur von Kristallen her bekannt sind, sie zeigen nämlich Doppelbrechung und liefern Röntgendiagramme. Sämtliche Stärkekörner leuchten zwischen gekreuzten Polarisatoren mehr oder weniger stark auf und erweisen sich somit als optisch anisotrop, wobei das in der Richtung der Polarisationsene befindliche Auslöschungskreuz und die bei der Kompensation steigenden Polarisationsfarben auf einen sphäritischen Aufbau des Stärkekornes hindeuten. Vorsichtiges Erhitzen oder quellende Agentien (z. B. Chloralhydrat) verursachen ein allmähliches Verquellen der Stärkekörner und dabei gehen diese Polarisationserscheinungen verloren, denn das innere kristalline Gefüge der Körner wurde eben durch diese Behandlung aufgehoben.

Die bekannteste Nachweisreaktion für Stärke ist ihre Blauviolett färbung durch Jodverbindungen. An

Monosaccharid, die rechtsdrehende d-Glucose, deren geläufige Strukturformel (Abb. 2) einen Sechsering mit 5 C-Atomen und einem O-Atom zeigt; die OH-Gruppe am (1) C-Atom kann aber nach rechts oder auch nach links zu stehen kommen, wobei man im ersten Fall von α -d-Glucose und in letzteren Fall von β -d-Glucose spricht. Die α -d-Glucose baut nun das Stärkemolekül auf, während die β -d-Glucose den Grundbaustein des Zellulosemoleküls darstellt, das die bekannte Gerüstsubstanz der pflanzlichen Zellwand ist.

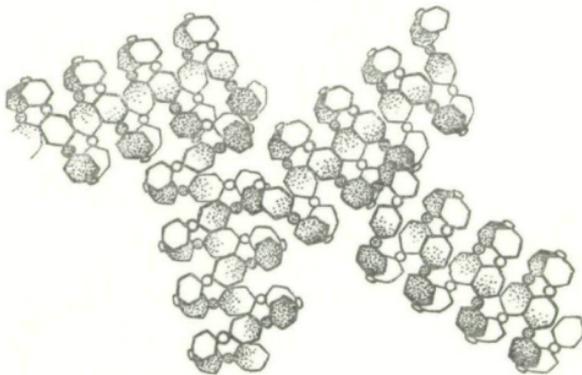
Wie entstehen nun aus den α -Glucose-Molekülen die beiden Komponenten der Stärke? Zunächst können sich zwei Glucose-Moleküle so miteinander verbinden, daß die OH-Gruppe am (1) C-Atom des einen Moleküls mit der OH-Gruppe des (4) C-Atoms am anderen Molekül unter Wasseraustritt (H_2O) eine -O-Brücke bildet; es entsteht dabei ein Molekül Maltose (Disaccharid). Diese Art der Bindung wird als 1,4- α -glucosidisch bezeichnet. Die Amylose besteht nun aus einer großen Anzahl solcher durch 1,4- α -glucosidisch vereinigten Moleküle (Polysaccharid); es handelt sich hierbei um ein gerades unverzweigtes Kettenmolekül, das aus durchschnittlich 300 Glucoseeinheiten (höchstens 1000) besteht. Beim Amylopektin tritt neben der 1,4- α -glucosidischen noch eine andere Bindungsart auf, indem sich die -OH-Gruppe des (1) C-Atoms eines Glucose-Moleküls mit dem (6) C-Atom in der Alkoholgruppe (- CH_2OH) eines anderen Glucose-

Moleküls verbindet; es resultiert aus dieser 1,6- α -glucosidischen Bindung ein verzweigtes Kettenmolekül. Das Amylopektin-Molekül besteht aus durchschnittlich 1000 (höchstens 2000) Glucoseeinheiten, wobei nach Staudinger & Husemann ungefähr 50–80 Verzweigungsstellen pro Molekül auftreten und die Seitenketten durchschnittlich 20–25 Glucoseeinheiten aufweisen; an diesen Seitenketten können aber auch wieder Verzweigungen auftreten.

Bei den einzelnen Stärkesorten kann nun der Mengenanteil beider Komponenten im Stärkekorn



Amylose



Amylopektin

Abb. 3. Schraubenform von Amylose und Amylopektin (je 6 Glucosemoleküle bilden eine Windung).

sehr verschieden sein. Die meisten normalen nativen Stärkekörner enthalten rund 20–30% Amylose, während in den sogenannten Wachs- oder Klebestärken ihr Anteil nur wenige Prozent ausmacht oder sogar gänzlich fehlt (z. B. Wachsmais: 98% Amylopektin und 2% Amylose). Es gibt aber auch Stärken bei denen die Amylose vorherrscht, so z. B. in der Stärke der runzeligen Gartenerbse mit 66–68%.

Die Amylose ist aber kein langgestrecktes Kettenmolekül, sondern dieses ist gleichmäßig schraubig gewunden (Abb. 3), wobei jede Windung sechs Glucoseeinheiten umfaßt; diese Form der Amylosekette ist nicht unwichtig für ihre chemische und biochemische Reaktivität. Die regelmäßige Spiralform stellt sich besonders bei Einwirkung von Komplexbildnern ein, wobei diese sich dann als stabartige Füllung im Innern des schraubenförmigen Stärkemoleküls ablagern. Der bekannteste und wichtigste Komplexbildner ist das Jod, das dann in Form dieser „Einschlußverbindung“ ein verändertes physikalisches Verhalten zeigt; es führt zu einer starken Absorption der langwelligen sichtbaren Strahlung d. h. zu einer blau-violetten Färbung. Die besten Bedingungen für eine intensive Blaufärbung sind im Inneren einer Amyloseschraube von einem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von 60–70 Glucoseeinheiten erfüllt. An kürzeren Ketten ändert sich die Farbe allmählich in Richtung nach Violett, so daß die Jodfärbung bei den sicherlich auch schraubig gewundenen Amylo-

pektinketten (Abb. 3), deren Verzweigungsketten durchschnittlich 25 Glukoseeinheiten aufweisen, eben nur violett bis rotviolett ist.

Infolge ihres eigenartigen Molekülbaues ist die Stärke z. U. von Zellulose als Gerüstsubstanz ungeeignet. Sie gibt jedoch dem pflanzlichen Organismus die Möglichkeit, die als Energievorrat so wichtige Glucose ohne größere Veränderungen am Molekül in eine unlösliche und damit osmotisch unwirksame Form überzuführen, aus der sie sich jederzeit wieder mobilisieren läßt: Die Stärke ist deshalb der verbreitetste Reservestoff der Pflanzen.

Stärkekörner sind biologische Objekte und als solche eng verbunden mit dem Genotypus der sie produzierenden Pflanzen. Die beiden Komponenten der Stärke sind nicht nur sehr heterogen in ihrer Form, sondern es besteht auch eine große Variabilität in ihrem Verhältnis bzw. ihrer Dichte hinsichtlich des Zusammenbaues im Stärkekorn. Diese Variabilität der Eigenschaften ist überraschend, ist doch der Grundchemismus bei allen Stärken der gleiche und besitzen doch alle Plastiden die fundamentale Fähigkeit Stärke in ihrer Grundsubstanz zu erzeugen. Es ist daher anzunehmen, daß ein Komplex von beeinflussenden Faktoren die Bildung von Stärke in der Pflanze zu einem äußerst vielschichtigen Prozeß werden läßt.

Der Auf- und Abbau der Stärke sind Vorgänge, die, wie schon erwähnt, durch eine Kette von Enzymen

geregelt und als biochemische Reaktionen auch noch mit energetischen Prozessen verbunden sind. Die in der Zelle ständig ablaufenden exergonen (energiefreisetzende) und endergonen (energieverbrauchende) Prozesse erfordern Energieüberträger, die bestimmte Energiebeträge in Form sogenannter energiereicher Bindungen reversibel festzulegen vermögen. Tatsächlich konnten bereits mehrere solcher energiereicher Verbindungen aus Organismen isoliert werden. Am häufigsten fungiert als Energieüberträger wohl Adenosintriphosphat (ATP), das zwei energiereiche Bindungen durch Verknüpfung mit Phosphorsäureresten besitzt; bei der Hydrolyse, d. h. bei der Abspaltung des betreffenden Restes, wird dieser Energiebetrag frei und es entsteht meist Adenosindiphosphat (ADP). Infolge des Besitzes energiereicher Bindungen ist das ATP in der Lage bestimmte Gruppen auf andere organische Verbindungen zu übertragen, vor allem dient es als Lieferant (Donator) für den Phosphatrest; dieser Vorgang wird als Phosphorylierung bezeichnet. Im Zusammenhang mit der Stärkesynthese interessiert uns die Phosphorylierung der Glucose, d. h. die Übertragung des Orthophosphatrestes vom ATP auf die Glucose, wobei ein Glucose-Phosphor-Ester, das Glucose-6-phosphat (G-6-P), und ADP entstehen (Abb. 4). An dieser Reaktion ist außerdem noch das Enzym Hexokinase beteiligt und durch die Übertragung des Phosphatrestes wird die Glucose aktiviert. Dieses G-6-P unterscheidet sich auch darin

von reiner Glucose, daß es nur schwer durch die Zellmembranen diffundiert. Das Glucose-6-phosphat hat den Phosphorsäurerest am (6) C-Atom und durch ein weiteres Enzym (Phosphoglucumutase) wird die Phosphatgruppe auf das (1) C-Atom überführt und so entsteht Glucose-1-phosphat, ein Glykosid der Phosphorsäure; es ist dies eine leicht reversible Reaktion.

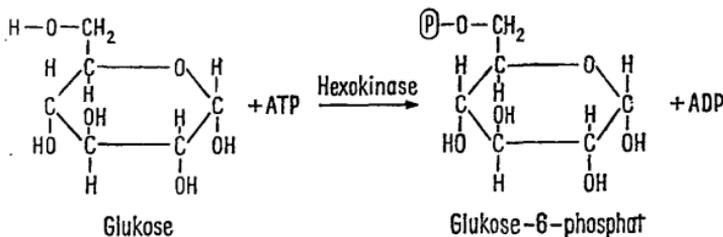


Abb. 4. Phosphorylierung der Glucose durch ATP unter Beteiligung des Enzyms Hexokinase.

Dieses Glucose-1-phosphat hat α -Konfiguration und stellt den eigentlichen Baustein der Stärke dar. C. S. Hanes (1942) hat nachgewiesen, daß G-1-P unter dem Einfluß eines Enzyms vom Typ der Phosphorylase unter Abspaltung des Phosphatrestes fähig ist zu kondensieren; gleichzeitig mit der Abgabe des Phosphates wird eine neue glucosidische Bindung mit der -OH-Gruppe am (4) C-Atom eines weiteren Glucoserestes ausgebildet. Wir sehen also, daß die Glucose niemals in freier Form vorliegt, da die enzymatisch gesteuerte Polymerisation der Stärke nur dann

vorteilhaft für die Zelle erscheint, wenn die Bindung des Zuckers an ein energiereiches Phosphat möglich ist.

Sowohl die Bedingungen innerhalb der Zelle als auch Außenfaktoren spielen eine wichtige Rolle, ob Stärkesynthese oder Stärkeabbau in einer lebenden Pflanzenzelle überwiegt. Ein niederer Säuregrad (pH 5) und ein geringes anorganisches Phosphatniveau führen zur Stärkesynthese, während höhere Acidität und hohes anorganisches Phosphatniveau den Stärkeabbau fördern. Temperaturen über 10° C begünstigen die Stärkesynthese, wohingegen bei niederen Temperaturen eine Umwandlung von Stärke zu Zucker stattfindet (z. B. Süßwerden zu kühl gelagerter Kartoffeln).

Durch die Tätigkeit des Enzyms Phosphorylase (P-Enzym) entsteht aber zunächst nur das Kettenmolekül der Amylose, doch wurde noch ein weiteres Enzym gefunden (Q-Enzym), das befähigt ist durch Herstellung von 1,6- α -glucosidische Bindungen aus den geraden Ketten der Amylose das verzweigte Amylopektin-Molekül zu kondensieren. Für die Zusammensetzung des Stärkekorns scheint also das Verhältnis P- zu Q-Enzym maßgebend zu sein; überwiegt das Q-Enzym, so entsteht mehr Amylopektin (Abb. 5).

Forschungsergebnisse aus letzter Zeit (Whelan u. Mitarb. 1957—63) lassen vermuten, daß verschiedene Pflanzen zwei Systeme für die Stärkesynthese enthalten können. Zunächst das schon besprochene Enzym Phosphorylase, das auf α -Glucose-1-phosphat

wirkt und ein weiteres Enzym Amylosesynthetase, die auf Uridinophosphorglucose wirkt; die Amylosesynthetase ist an das Stärkekorn gebunden. Es wurde gefunden, daß normale Maisstärkekörner Synthetase enthalten, dagegen Wachsmais, der nur aus Amylopek-

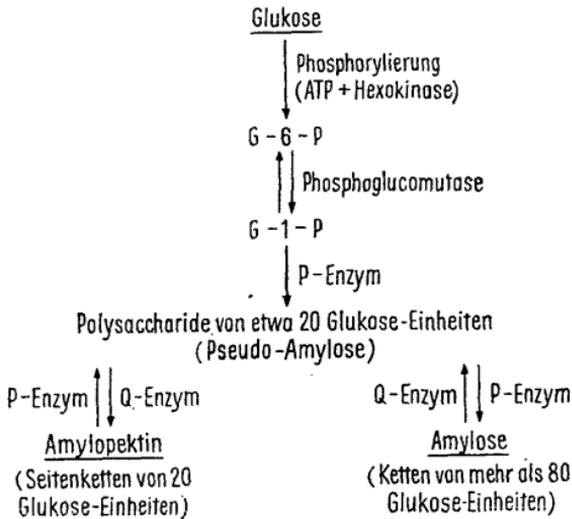


Abb. 5. Schema der Wirkungsweise der einzelnen an der Stärkesynthese beteiligten Enzyme.

tin aufgebaut ist, nicht. Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß Amylose durch die auf Uridinodiphosphatglucose wirkende Synthetase hergestellt wird, während das Amylopektin durch die Phosphorylase, die auf G-1-P wirkt, in Verbindung mit dem verzweigten Enzym (Q-Enzym) gebildet wird. Es scheinen also die Wege, die zu den beiden

Stärkekomponenten führen, nicht so eng miteinander gekoppelt zu sein, wie bisher allgemein angenommen wurde.

Die Stärke wird auch wieder durch Enzyme zu Glucose abgebaut. Zunächst sind solche wirksam, welche die Stärke zu Maltose-Einheiten aufspalten, unter der Gruppenbezeichnung Amylasen: Nach ihrer Wirkung werden unterschieden α -Amylase (= dextrinogen = verflüssigende Amylase) und β -Amylase (= saccharogen = verzuckernde Amylase); dazu gesellt sich noch eine Amylo-Glucosidase. α -Amylase ist eine Endo-Amylase, denn sie kann das Makromolekül von innen her angreifen, wobei als erste Spaltprodukte Oligosaccharide von 6—7 Glucoseeinheiten (Dextrine) auftreten; es wird angenommen, daß das Enzym an der Spiralstruktur derart angreift, daß „benachbarte“, d. h. um eine Windung entfernte Glucosidbindungen getrennt werden. Dieses Enzym kann daher auch die Ansatzstellen der Seitenketten (1,6-Bindungen) überspringen, es wirkt „verflüssigend“, da die Viskosität der Stärkelösungen rasch abnimmt und die blaue Jodfärbung verschwindet. Die so entstandenen Dextrine werden dann weiter zu Maltose abgebaut, welche weiter durch das Enzym Maltase (= α -Glucosidase) in zwei Moleküle α -Glucose zerlegt wird. Die β -Amylase hat die Wirkung einer Exo-Glucosidase, denn sie greift die Stärkemoleküle von den reduzierenden Enden her an und spaltet stets Maltose ab; durch den Angriff von den Enden her,

erscheinen bald reduzierende Zucker (verzuckernde Amylase). Die β -Amylase kann das Amylosemolekül restlos abbauen, während beim Amylopektin ihrer Tätigkeit ein Ende gesetzt ist, sobald sie eine Verzweigungsstelle vorfindet. Es bleibt daher beim Abbau von Amylopektin ein verhältnismäßig hochmolekulares Produkt über, das „Grenzdextrin“, welches alle Verzweigungsstellen umfaßt und daneben auch Maltose. Amylopektin kann nur dann restlos abgebaut werden, wenn noch das speziell die 1,6-Bindungen spaltende Enzym, die Amylo-Glucosidase vorhanden ist.

In der Pflanzenzelle selbst erfolgt der Stärkeabbau vorzüglich durch das Enzym Phosphorylase bei einem pH 7 zu Glucose-1-phosphat über den Weg der Phosphorolyse; es ist dies die Spaltung der Glucosid-Bindung durch anorganische Phosphorsäure. Bei der Phosphorolyse wird der endständige Glukoserest des Polysaccharids abgelöst und unter Aufnahme von anorganischem Phosphat mit Phosphorsäure verknüpft; es entsteht also (unter Verkürzung der langen Kette) Glucose-1-phosphat. Die freigelegte neue Endgruppe kann dann vom Enzym wieder angegriffen werden. Das Amylosemolekül wird dadurch vollständig in G-1-P umgewandelt, während Amylopektin nur bis zum Grenzdextrin abgebaut wird. Energetisch ist die Phosphorolyse des Polysaccharids für die Zelle vorteilhaft, da die Glucose in den Abbau stets in phosphorylierter Form eingeht.

Ganz allgemein gesehen ist die Stärkebildung in den Plastiden ein sehr komplexer Prozeß, über den wir bis jetzt soviel aussagen können, daß die charakteristischen artspezifischen Eigenschaften (Form, Größe, chem. Zusammensetzung) der Stärkekörner genetisch verankert sein dürften und wahrscheinlich mit der Komplexität d. h. durch innere Struktureigenheiten des Amyloplasten und spezifische enzymatische Ausstattung zu erklären sind. Allen Stärkekörner gemeinsame morphologische Merkmale sind eine mehr oder weniger ausgeprägte Schichtung und eine submikroskopische Sphäritstruktur.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der letzten Zeit an Amyloplasten (Mühlethaler, Butterose, Badenhuizen 1960, 1961) konnten eindeutig feststellen, daß die klassische Lehre vom plastidischen Ursprung der Stärkekörner (Schimper 1880) wohl zu Recht besteht. Der Amyloplast, in dem die Reservestärke gebildet wird, zeigt sich im EM als ein von einer Doppelmembran (Plastidenhaut) umgebenes Organell mit verhältnismäßig wenig membranösen Innenstrukturen; letztere lassen bei den Amyloplasten verschiedener Pflanzen charakteristische Unterschiede erkennen, die wohl genetisch bedingt sind. In den Plastiden müssen neben dem Substrat zur Bildung der Stärkekörner (Zucker), bei dessen Eintritt die Plastidenhaut wohl eine regulatorische Rolle spielt, auch noch die synthetisierenden Enzyme vorkommen; Phosphorylase ist schon wiederholt histochemisch im

Plastiden nachgewiesen worden. Derzeit herrscht die Ansicht vor, daß die stärkesynthetisierenden Enzyme — als ein Art Analogon zu den „Christae“ der Mitochondrien — in den „tubuliartigen“ Einstülpungen der Plastidenmembran bzw. in den im Plastidenstroma aufscheinenden Bläschen lokalisiert sein müssen. Diese „Tubuli“ finden sich schon in den Proplastiden und bleiben — wenn auch oft in modifizierter Form — über die ganze Wachstumsperiode des Stärkekorns erhalten. Ein Zusammenhang dieser Einstülpungen der Plastidenmembran mit dem Beginn der Stärkeablagerung bzw. mit dem Wachstum der Stärkekörner ist wohl daraus anzunehmen, daß sie einerseits im Proplastiden dort zu finden sind, wo ein Stärkekorn in Bildung begriffen ist, andererseits später dann mit dem wachsenden Stärkekorn dort in Verbindung stehen, wo an diesem das stärkste Wachstum zu beobachten ist. Ein interessanter Unterschied in der Ausbildung dieser „Tubuli“ bei verschiedenen Pflanzenarten konnte aufgezeigt werden: Bei Gerste, die in ihren Plastiden nur ein (einfaches) Stärkekorn ablagert, sind sie zahlreich, aber sehr kurz, während sie bei Hafer, wo in den Plastiden immer mehrere (zusammengesetzte) Stärkekörner gebildet werden, nur wenige, aber sehr lange und deutlich kenntliche vorhanden sind.

Das Wachstum der Stärkekörner wurde schon von A. Meyer (1895) als ein über einen längeren Zeitraum andauernder Vorgang durch Anlagerung (Apposition)

von immer neuer Stärkesubstanz betrachtet, wie auch die Untersuchungen von Buttrose (1960) ergaben im Gegensatz zur Ansicht Badenhuizen's (1959), der darin einen raschen Kristallisationsprozeß sehen will. Diese Meyer'sche Hypothese bildet auch die Grundlage zur Erklärung der schalenartigen Struktur der Stärkekörner, da er annimmt, daß dieser Bau durch eine Variation in der Lagerungsdichte der Stärkemoleküle bedingt ist, als eine Folge zwischen der Tagesperiode mit ihrer reichlichen Kohlehydratzufuhr und der Nacht ohne nennenswerten Nachschub. Es resultiert daraus eine in radialer Richtung entstehende Abwechslung von wasserarmen und wasserreichen Schichten. Eine Bestätigung fand diese Theorie durch die Untersuchungen Bakhuysen's (1925), der bei Weizenstärkekörnern, die unter gleichmäßigen Bedingungen gezogen wurden — wodurch ein regelmäßiger kontinuierlicher Nachschub von Kohlehydraten gewährleistet war — keine sichtbare Schichtenbildung beobachten konnte. Die Untersuchungen Buttrose's und Frey-Wyssling's (1960, 1961, 1963) ergaben, daß vor allem in der Entwicklung der Schalenstruktur Unterschiede zwischen normaler Getreidestärke (Weizen und Gerste) und der von Kartoffelknollen und Tabakblättern bestehen, obwohl das Verhältnis Amylose zu Amylopektin gleich war. So dürfte die Schalenbildung bei Getreidestärken tatsächlich von Tag- und Nachtwechsel abhängig sein und jede Schicht einen Tagesperiodenzuwachs darstellen, während die Stärke-

kornschichten von Kartoffelknollen und Tabakblättern unabhängig von äußeren Einflüssen entstehen dürften, da diese sich hier auch bildeten, wenn die Pflanze unter gleichmäßigen äußeren Bedingungen gezogen wurden.

Diese auf Grund der Ablagerung von Stärke-substanz aufscheinende Schalenstruktur ist von der mikroskopisch sichtbaren Schichtung der Stärkekörner zu unterscheiden, die, wie schon Nägeli (1858) hinwies, auf einen in jeder Schicht periodisch steigenden und fallenden Wassergehalt und wie A. Meyer (1895) annimmt, auf einer Variation in der molekularen Lagerungsdichte beruht; es gibt nämlich eine Reihe von Stärkesorten, bei denen keine oder eine nur schwach sichtbare Schichtung auftritt, obwohl das Amylose-Amylopektinverhältnis normal ist. Die Bildung der Schichtstruktur ist ein Phänomen, das keineswegs vom verschiedenen Gehalt an Amylose und Amylopektin abhängt, sondern wohl darauf zurückzuführen ist, in welcher Art innerhalb einer Schale diese beiden Molekültypen abgelagert werden.

Wie die verzweigten und unverzweigten Molekültypen der Stärke auskristallisieren und wie sie im nativen Stärkekorn verteilt sind, ist derzeit noch nicht ganz geklärt, so daß die Kenntnis über dessen Feinstruktur noch sehr lückenhaft ist. Auf Grund ihres polarisationsoptischen Verhaltens (positives Auslöschungskreuz) und der Analyse von Röntgenogrammen wissen wir, daß es sich hierbei um einen

„Spärokristall“ handelt, bei dem die Stärkemolekülketten in radial ausgerichteten positiv doppelbrechenden Kristalliten angeordnet sind. Diese Radialstruktur wird auch direkt durch Spaltenbildung sichtbar; außerdem hat die Untersuchung der Formdoppelbrechung ergeben, daß es sich bei den Stärkekörnern um Stäbchenmischkörper mit positiver Eigendoppelbrechung handelt (Frey-Wyssling 1957). Auch die EM-Untersuchungen der letzten Zeit, konnten nach verschiedenen Vorbehandlungen (z. B. Kaliumpermanganat, Amylase-Präparate, Lintnerisation) als einzige klare Struktur die konzentrische Schichtung nachweisen. Innerhalb jeder dieser Schichten fand sich eine leichter angreifbare und eine resistere Zone, was wohl auf das Vorhandensein eines Amylose-Amylopektin-Gradienten hinweist. Dieser Gradient gibt sich im Polarisationsmikroskop in einem rhythmischen Wechsel von „kristallinen“ und „amorphen“ Schichtbereichen kund und hiezu kommt noch, daß Färbungen mit basischen Farbstoffen eine im gleichen Sinne verlaufende rhythmische Verteilung der in der Stärke vorkommenden Phosphatgruppen sehr wahrscheinlich machen (Bancher & Hölzl 1963). Die Phosphatgruppen sind weitgehend für die Hydratation verantwortlich und somit wohl auch auf das Zustandekommen dieser sichtbaren Schichtung. Aus dem Gesagten ist wohl anzunehmen, daß es die Amylosemoleküle sind, die einen deutlichen Einfluß auf die Dichte und Kristallisation des Stärkekornes

besitzen; es soll demnach in den stärker lichtbrechenden Zonen der einzelnen Schichten die Amylose vorherrschen und in den weniger lichtbrechenden das Amylopektin. Da Amylose und Amylopektin gleichzeitig gebildet werden, müssen wir annehmen, daß im normalen nativen Stärkekorn die beiden Molekültypen in Form einer Mischkristallisation mit fließenden Übergängen vorliegen. K. E. Meyer, Frey-Wyssling & Badenhuizen nehmen an, daß die sphärische Struktur dieses Mischkristalls auf „Micellen“¹⁾ zurückgeht, die radial zum Bildungszentrum angeordnet sind — also senkrecht zur sichtbaren Schichtung — wobei der Zusammenhalt dadurch gegeben ist, daß die Enden der verzweigten Stärkemoleküle (Amylopektin) mehreren Micellen angehören (Fransenmicelle). Wegen der leichten Zerstorbarkeit des parakristallinen Gefüges innerhalb des Stärkekorns hält Badenhuizen (1963) alle über diese Micellartheorie hinaus beobachteten stäbchenförmigen oder mikrofibrillären Gebilde für Artefakte. Jedenfalls darf wohl angenommen werden, daß zwischen Molekültyp und Schichtstruktur ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Es ist aber auf Grund unserer derzeitigen Kenntnisse noch nicht eindeutig zu entscheiden, ob die tangential Schichtung allein nur

¹⁾ Unter Micelle verstehen wir eine Zusammenlagerung mehrerer bis vieler Makromoleküle zu einem „Kristallbündel“ von ca. 100 Å Dicke; 1 Å (= Angström) = $\frac{1}{10,000,000}$ mm.

durch Dichte- bzw. Hydratationsunterschiede (Badenhuizen 1959), oder auch noch durch periodische Amylose/Amylopektin-Gradienten (Meyer 1952) sowie durch chemische Gradienten der Begleitsubstanzen, insbesondere Phosphor (Bancher & Hölzl 1963) bedingt ist. Über die tatsächliche Verteilung von Amylose und Amylopektin im ganzen Stärkekorn bzw. innerhalb jeder einzelnen Schicht, wissen wir also noch nicht allzuviel, doch spielt dabei sicherlich ein endogener Rhythmus (Kernsteuerung!) eine wichtige Rolle, aber auch Umweltseinflüsse müssen als entscheidende Faktoren in Betracht gezogen werden.

Überblicken wir alle hier aufgezeigten Tatsachen, so fügen sich diese ganz zwanglos zu einem Bild zusammen, daß uns das Stärkekorn als ein physikalisch und chemisch leicht verwundbares Gebilde zeigt, worin wohl auch der physiologische Sinn dieser jederzeit rasch enzymatisch abbaubaren und leicht quellbaren Reservesubstanz *par excellence* liegt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1964

Band/Volume: [104](#)

Autor(en)/Author(s): Bancher Engelbert

Artikel/Article: [Das Stärkekorn, seine Chemie und Struktur. 1-26](#)