

# Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkte betrachtet.

## I. Mitteilung.

Von

J. R. Katz, prakt. Arzt in Amsterdam.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam, Abteil. Prof. A. Smits.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. August 1915.)

### 1. Einleitung.

Während das Altbackenwerden der Brotkruste auf einem einfachen physikalischen Vorgang beruht — Wasserdiffusion von der feuchten Krume und aus der Atmosphäre nach der stark ausgetrockneten Kruste, Weich- und Biagsamwerden der Kruste durch die Wasseraufnahme<sup>1)</sup> —, ist das Altbackenwerden der Brotkrume eine verwickelte Erscheinung, die noch immer nicht gut erklärt ist. Zwar haben uns die Untersuchungen von Balland,<sup>2)</sup> Lehmann,<sup>3)</sup> Lindet<sup>4)</sup> und Roux<sup>5)</sup> gewisse Änderungen in der Krume kennen gelehrt, aber eine bis in Einzelheiten gehende Aufklärung des Altbackenwerdens wurde bis jetzt nicht erreicht.<sup>6)</sup> Die Frage ist von den Fachgenossen kaum beachtet worden; auffallend klein ist die Zahl der Publikationen, die das Thema behandeln. Doch ist das Altbackenwerden des Brotes, das so tiefgehend das tägliche Leben beeinflusst, eine Erscheinung von hervorragender Bedeutung; man denke an das Übel der Nacharbeit der Bäcker und an die Verschlechterung ihrer Arbeitsbedingungen, die nur eine Folge vom raschen Altbacken-

<sup>1)</sup> J. R. Katz, Die Ursache des Altbackenwerdens der Brotkruste und die Möglichkeit, diese Veränderung zu verhüten. Ztschr. f. Elektrochemie, Bd. 19, S. 663—667 (1913).

<sup>2)</sup> Revue du service de l'intendance, 1892 und 1893.

<sup>3)</sup> Arch. f. Hygiene, Bd. 21, S. 239—246 (1894).

<sup>4)</sup> Comptes rendus, Bd. 134, S. 908—910 (1902) und Bull. de la Soc. chim., Bd. 27, S. 634—639 (1902).

<sup>5)</sup> Comptes rendus, Bd. 138, S. 1356—1358 (1904).

<sup>6)</sup> Eine gute Übersicht der bekannten Tatsachen und der Literatur findet man in A. Maurizio, Getreide, Mehl und Brot, Berlin, Parey (Vorrede und Kapitel Altbackenwerden).

werden des Brotes sind. Auch würde man weniger Brotgetreide brauchen, wenn nicht immer wieder ein Teil des Backwerkes, weil weniger schmackhaft geworden, unbenutzt fortgeworfen werden würde. So scheint es auch vom praktischen Standpunkt aus wichtig, einen neuen Versuch zu unternehmen, um durch systematische Untersuchungen das Altbackenwerden und seine Gesetze aufzuklären.

Beim Aufbewahren des Brotes ändern sich Geschmack und Konsistenz der Krume recht erheblich. Altbackenes Brot schmeckt trockener und weniger süß als frischbackenes; auch ist das Aroma weniger fein geworden. In der Konsistenz treten zwei charakteristische Änderungen auf: das Brot wird härter und es wird krümlig.

Das Härterwerden bedingt, daß die Krume weniger eindrückbar wird. Legt man durch das Brot einen frischen Querschnitt, setzt man auf diese Oberfläche einen leichten Metallstempel und beschwert man diesen mit Gewichten, so sinkt der Stempel beim frischen Brot viel tiefer ein, als beim altbackenen. So fand ich bei feinem Weizenbrot<sup>1)</sup> für einen runden Stempel von 22 $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser bei einer Beschwerung von 50 g für das Einsinken folgende Zahlen in Millimetern (jede mitgeteilte Zahl ist das Mittel von fünf Bestimmungen):

	Wasserbrot	Milchbrot	Milchbrot
frisch . . . . . (eine Stunde alt)	0,226	0,240	0,280
altbacken . . . . . (2 × 24 Stunden alt)	0,034	0,030	0,034

Beim Roggenbrot ist dieses Härterwerden auffallend und allgemein bekannt, ebenso bei einzelnen Arten Weizenbrot; aber eben bei den oben besprochenen, zu einem starken Volumen ausgebackenen feinen Sorten Weizenbrot fällt sie wenig auf. Die mitgeteilten Zahlen beweisen, daß sie auch da besteht.

Das Härterwerden äußert sich auch in der geringeren Plastizität des altbackenen Brotes. Drückt man ein Stück Krume

<sup>1)</sup> Das Brot hatte einen Querdurchschnitt von etwa  $\frac{3}{4}$  qdm.

stark mit der vollen Hand zusammen, so zeigt es sich im frischbackenen Zustand viel knetbarer, nachgiebiger. Wenn die Kraft nachgelassen hat, geht frisches Brot nicht mehr in seine alte Form zurück; altbackenes hat viel mehr Neigung, seine Form wieder anzunehmen. Auch wenn Brot mit Wasser durchtränkt ist, bleibt der Unterschied bestehen; gequollenes frisches Brot ist weicher als altbackenes.

Das Krümligwerden stellt man am besten fest, indem man mit dem Finger unter schwachem Druck über einen frisch gemachten Durchschnitt streicht. Es werden so die oberflächlichen Teile der Krume einer tangentialen Kraft unterworfen; die Leichtigkeit, mit der die Krume unter dem Einfluß einer solchen Kraft reißt, gibt ein Maß für den Grad der Krümligkeit. Stark ausgesprochen ist das Krümlen besonders bei den Backwaren, die zu einem großen Volumen ausgebacken sind; ist das Volumen nur mäßig groß, so ist das Härterwerden meist die auffälligere Änderung.

Legt man Brot in Wasser, so bleibt ein Unterschied in der Krümligkeit bestehen. Aber merkwürdigerweise sind die Verhältnisse jetzt geradezu umgekehrt. Jetzt krümlt das frische Brot viel leichter als das altbackene:<sup>1)</sup> schüttelt man z. B. gleich große Stücke Krume mit dem gleichen Quantum Wasser unter vergleichbaren Umständen, so fällt das frische Brot schnell zu kleinen Stückchen auseinander, während das altbackene noch immer große Stücke zeigt. Auch wenn man das gequollene Brot durch Reiben durch ein feines Seidensieb zu verkleinern sucht, zeigt sich deutlich, daß im gequollenen Zustande altbackenes Brot viel weniger Neigung zum Krümlen besitzt als frisches.

Oft hört man die Meinung, das Härter- und Krümligwerden beruhe auf Austrocknen. Diese Ansicht stützt sich auf die Tatsache, daß Brot, wenn es beim Altbackenwerden auch noch austrocknet, viel stärker hart und krümlig wird

<sup>1)</sup> Dieses Verhalten wurde — glaube ich — zuerst von mir beschrieben (Chem. Weekblad, Juli 1912); doch bemerkt schon Lehmann (l. c. S. 239), daß altbackenes Brot beim Stehen unter Wasser wochenlang seine Form behielt, während frisches nach zwei bis drei Tagen anfang auseinanderzufallen.

als sonst. Aber schon 1853 zeigte Boussingault<sup>1)</sup> in überzeugender Weise, daß dennoch das Altbackenwerden nicht auf Austrocknen beruhen kann. Denn die Erscheinung tritt auch ein, wenn die Krume in einer hermetisch schließenden Stöpselflasche, ja sogar in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum bewahrt wird: in beiden Fällen ist Wasserverlust, also wirkliches Austrocknen, ausgeschlossen. Ich habe diese Versuche Boussingaults vielfach nachgearbeitet; an ihrer Richtigkeit ist nicht zu zweifeln.

Wir stehen also vor der interessanten Tatsache, daß beim Altbackenwerden Änderungen auftreten (krümlig, härter werden), die denjenigen ähnlich sind, die durch Austrocknen entstehen, und daß das Altbackenwerden dennoch nicht auf Austrocknen beruht. Wir müssen annehmen, daß sich im Brot irgend ein chemischer Prozeß abspielt, der zu den beschriebenen Änderungen führt. Welcher dieser Prozeß ist, werden wir im nachfolgenden ausführlich untersuchen.<sup>2)</sup>

## 2. Die chemischen Änderungen beim Altbackenwerden.

Brot besteht hauptsächlich aus durch den Backprozeß verquollenen Stärkekörnern, die von einem Gerüst aus geronnenem Eiweiß (Gluten) zu einem Ganzen vereinigt werden. Die chemischen Änderungen, die wir suchen, müssen daher Reaktionen sein, die sich abspielen in hochmolekularen Verbindungen von der Gruppe der Stärke oder der Eiweißkörper. Wie wird man am besten eine systematische Untersuchung einrichten, damit man solche Reaktionen nicht übersieht? Chemische Änderungen in quellbaren Stoffen führen leicht zu Änderungen im Quellungsvermögen oder in der Löslichkeit. Ich habe darum zuerst systematisch untersucht, wie sich diese beiden Eigenschaften beim Altbackenwerden ändern, und ob die gefundenen Änderungen der Stärke oder dem Gluten zugeschrieben werden müssen. Ich werde mich bei dieser Untersuchung vor-

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, 1<sup>e</sup> série, Bd. 36, S. 490 (1853).

<sup>2)</sup> Der Sprachgebrauch vermengt zuweilen Altbackenwerden und Schimmeln; beide Änderungen sind selbstverständlich grundverschieden. Die eine ist eine chemische Änderung, die andere beruht auf der Entwicklung von zahllosen kleinen Schimmelpflanzen.

läufig auf Weizenbrot aus Weizenmehl, aus welchem die Kleie durch Sieben entfernt ist, beschränken. Bei den anderen Brotarten sind übrigens die Änderungen prinzipiell die gleichen.

a) Ändert sich das Quellungsvermögen der Krume beim Altbackenwerden? Zunächst ein kurzes Wort zur Erläuterung! Brot ist ein quellbarer Körper. Wenn man ein Stück Brotkrume in Wasser legt, füllen sich die Höhlen des schwammartig gebauten Brotes, aber zudem dringt Wasser zwischen die kleinsten Teilchen der festen Substanz ein, sodaß der feste Körper größer wird, quillt. Und zwar ist die Volumenzunahme des gequollenen Körpers ungefähr dem Volumen des aufgenommenen Wassers gleich.

Quellbarkeit zeigen fast alle Substanzen, mit denen die physiologische Chemie sich beschäftigt, im besondern die hochmolekularen. Gewisse quellbare Körper nehmen unbegrenzt Wasser auf und gehen dabei allmählich von einem festen Körper in eine Flüssigkeit über (z. B. arabisches Gummi, Albumin usw.); man nennt dies unbegrenzte Quellbarkeit. Andere quellbare Körper nehmen Wasser nur bis zu einer gewissen Grenze, dem sogen. Quellungsmaximum, auf; auch beim längeren Liegen im Wasser wird diese Grenze nicht überschritten. Die meisten quellbaren Körper (Gelatine, Agar, Holz, Casein, Globulin, Fischbein, Seide, Cellulose usw.) gehören zur Gruppe der begrenzt quellbaren; auch Brot ist ein solcher begrenzt quellbarer Körper.

Wir werden nun untersuchen, ob der Wassergehalt im Quellungsmaximum sich beim Altbackenwerden ändert. Es ist aber recht schwierig, bei einem schwammartig gebauten Körper wie Brot den Wassergehalt im Quellungsmaximum einigermaßen sicher zu messen. Bei einem Stück Cellulosefilm kann man diese Bestimmung einfach so ausführen, daß man das überflüssige Wasser mit Löschpapier abwischt, den Körper wägt und dann trocknet. Bei einem Stück Brot läßt sich diese einfache Methode leider nicht anwenden. Denn das Brot nimmt Wasser nicht nur zwischen seine kleinsten Teilchen, sondern auch in seine Hohlräume auf; der Gewichtsverlust beim

Trocknen ist daher die Summe von zwei Mengen Wasser, die man gut von einander unterscheiden muß, dem Quellungswasser und dem Wasser, das die Hohlräume füllt.

Ich habe daher einen Weg gesucht, um den Einfluß dieser Hohlräume auszuschalten. Am besten ist mir dies gelungen, wenn ich das Brot mit Wasser durch ein feines Seidensieb (80—100 Löcher auf die Strecke eines Zentimeters) reibe und in Glaszylindern sich absetzen lasse. Der Bodensatz wird dann in dünner Schicht zwischen Platten von unglasiertem Porzellan gepreßt, um überschüssiges Wasser zu entfernen. In gequollenem Zustande ist das Brot weich und plastisch, sodaß die Brotteilchen beim starken Pressen leicht zusammenfließen, während das überschüssige Wasser in die Porzellanmasse eingesaugt wird. Nachdem einige Zeit lang abgepreßt worden ist, wird der Wassergehalt durch Trocknen bestimmt. Mit diesem Verfahren bekommt man gut vergleichbare Resultate, aber nur unter der Bedingung, daß eine ganze Reihe von Vorsichtsmaßnahmen beachtet worden ist. Am besten preßt man immer zwischen denselben beiden Platten ab und trocknet diese jedesmal in der gleichen Weise; das Abpressen soll gleich lange stattfinden, unter dem gleichen Druck, in einer gleich dicken Schicht usw. So erhielt ich für den Wassergehalt im Quellungsmaximum bei Krume von Weizenbrot (berechnet als Gewichtsteile Wasser pro 100 Gewichtsteile trockener Substanz):<sup>1)</sup>

erster Versuch		zweiter Versuch	
frisch . . . . .	163	} 164	frisch . . . . . 233
(1 bis 2 Stunden alt)	165		
altbacken . . . . .	122	} 120	altbacken . . . . . 136
(2 × 24 Stunden alt)	117		
			(1 Stunde alt)
			(2 × 24 Stunden)

Vor der Quellung in Wasser enthielt das Brot etwa 80 Teile Wasser, sowohl im frischen wie im altbackenen Zustande. Das Quellungsvermögen nimmt daher beim Alt-

<sup>1)</sup> Bei diesen — wie bei allen folgenden Versuchen — war die altbackene Brotkrume unter sorgfältigem Vermeiden von Wasserverlust (in gut schließenden Stöpselflaschen) altbacken geworden.

backen werden recht erheblich ab, da frisches Brot mehr als zweimal so viel Wasser aufnimmt wie altbackenes (beim ersten Versuch 84 gegen 40, beim zweiten 153 gegen 56).<sup>1)</sup>

Bei diesen Versuchen fiel mir auf, daß der Bodensatz des fein geriebenen frischen Brotes ein bedeutend größeres Volumen einnahm als der des altbackenen, offenbar weil die stärker gequollenen Brotteilchen größer sind. Ich habe dann versucht diese Tatsache zu verwenden als Prinzip einer Methode zum Messen des Quellungsvermögens, die weniger subtil als die vorige ist. Tatsächlich zeigte sich das Volumen des Bodensatzes als eine Größe, die ein zuverlässiges vergleichendes Maß für das Quellungsvermögen ist und die sich einfach und sicher bestimmen läßt. Wo es sich darum handelt, zu untersuchen, ob eine bestimmte Probe Brot frisch oder altbacken ist, ziehe ich darum diese Methode der vorigen entschieden vor. Ich führe sie in der folgenden Weise aus. 10 g Krume wird in Wasser aufgeweicht und durch das oben beschriebene Sieb gerieben. Es wurde dann mit Wasser bis zu 250 ccm angefüllt, einige Tröpfchen Toluol zugefügt und in einem Meßzylinder von 250 ccm dekantiert. Nach 24 Stunden wird das Volumen des Bodensatzes abgelesen; es wird dann etwas Toluol zugefügt, umgeschüttelt und nach weiteren 24 Stunden wiederum abgelesen. Das Mittel der beiden erhaltenen Zahlen gibt das Volumen des Bodensatzes. Diese einfache Methode ist für kleine Fehler in der Ausführung relativ unempfindlich und zeigt scharf den charakteristischen Unterschied zwischen frisch und altbacken an; die Unsicherheit beträgt 1, höchstens 2 ccm, während das Volumen des frischen Brotes etwa 50 ccm, des altbackenen etwa 30 ccm ist. Zur Bestimmung des Quellungsvermögens des Brotes für vergleichende Untersuchungen scheint mir diese Methode bei weitem die beste, die es bis jetzt gibt. Mit ihr fand ich bei Weizenbrot für das Volumen von 10 g Brot (ausgedrückt in Kubikzentimetern), wobei jede Bestimmung zweimal unabhängig gemacht wurde:

---

<sup>1)</sup> Die Versuche von Balland und von Lehmann machten es schon wahrscheinlich, daß altbackenes Brot weniger Quellungswasser bindet als frisches.

	Wasserbrot	Wasserbrot	Milchbrot
frisch . . . . .	53	50	53
(1 Stunde alt)	51 1/2 } 52 1/2	51 } 50 1/2	52 } 52 1/2
24 Stunden alt . . . . .	36	37	37
	36 1/2 } 36 1/2	38 } 37 1/2	36 } 36 1/2
48 Stunden alt . . . . .	34 1/2	36 1/2	35 1/2
	34 1/2 } 34 1/2	36 } 36 1/2	33 1/2 } 34 1/2

Übergießt man Brot mit reichlich Wasser und vergleicht man das so aufbewahrte mit sofort untersuchtem, so stellt sich heraus, daß der Unterschied zwischen frisch und altbacken unverändert bestehen geblieben ist sowohl im Quellungsvermögen, so wie in Krümligkeit und Härte. Quellung in Wasser hemmt also den Übergang von frisch in altbacken, und zwar vollständig. Auf diese interessante Tatsache — die mir für die Theorie der Quellung von grundlegender Bedeutung zu sein scheint — komme ich in einem späteren Aufsatz ausführlich zurück. Hier möchte ich nur betonen, daß es ohne die Gültigkeit dieses Gesetzes nicht möglich wäre, das Quellungsvermögen durch 24stündiges Dekantieren zu bestimmen.

Ich habe mich nun gefragt: Beruht diese Änderung im Quellungsvermögen der Brotrume auf einer Änderung in der Stärke oder auf einer Änderung im Eiweiß?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich das Eiweiß mittels proteolytischer Enzyme aufgelöst, oder die Stärke mittels amylolytischer Fermente, und untersucht, durch welche dieser beiden Behandlungsmethoden der Unterschied im Quellungsvermögen verschwindet.

Das Auflösen des Glutenskeletts des Brotes führt man am leichtesten mit Pepsinsalzsäure aus. Meist wandte ich eine Lösung von 1,5 g Pepsin des Handels in 100 ccm 0,5%iger Salzsäure an. Das Brot wurde, nach Quellung in einer Lösung von Pepsin in Wasser, durch ein feines Metallsieb gerieben; dann wurde, unter gutem Rühren, starke Salzsäure tropfenweise bis zur bestimmten Konzentration zugefügt.<sup>1)</sup> Das Ge-

<sup>1)</sup> Ich fand das gebrauchte Pepsin frei von amylolytischem Ferment.



misch wurde nach Zufügung von Toluol zwei bis drei Tage lang unter Umschütteln bei 27—30° C. aufbewahrt.<sup>1)</sup> Der Inhalt wurde dann mit Wasser verdünnt, durch das Seidensieb gerieben, der 80—100 Löcher pro Zentimeter enthält, 24 Stunden lang in einem Meßzylinder von 250 ccm dekantiert, abgelesen, umgeschüttelt und von neuem abgelesen.

Auch in neutraler Lösung kann man das Eiweißskelett lösen, wenn auch etwas schwieriger, wenn man Papayotin in neutraler 1%iger Lösung anwendet. Die Verdauung fand auch hier bei 27—30° C. statt und dauerte drei Tage. Ich benutzte hierfür «Papayotin puriss. Merck» und fand das gebrauchte Präparat frei von amylytischem Ferment.

So fand ich für das Quellungsvermögen in Kubikzentimetern pro 10 g Brot:

Pepsinsalzsäure		Papayotin	
erster Versuch		erster Versuch	
frisch . . . . .	33 1/2	frisch . . . . .	40 1/2
(1—2 Stunden alt)		(1 1/2 Stunde alt)	
altbacken . . . . .	23 1/2	altbacken . . . . .	30
(2 × 24 Stunden alt)		(2 × 24 Stunden)	
zweiter Versuch		zweiter Versuch	
frisch . . . . .	31	frisch . . . . .	40
(1—2 Stunden alt)		altbacken . . . . .	31
altbacken . . . . .	20		
(2 × 24 Stunden alt)			

Um die Stärke aus dem Brot aufzulösen, ist menschlicher Speichel am besten geeignet. Man erhält Speichel leicht in größeren Mengen, wenn man nach der bekannten Vorschrift Steinchen kaut und die erhaltene Flüssigkeit durch ein seidenes Coliertuch filtriert. 10 g Brot wurde in 100 g Speichel eingeweicht und mit demselben durch ein feines Metallsieb gerieben. Dann wurde das Gemisch unter Zusatz von Toluol und Umschütteln

<sup>1)</sup> Die Temperatur soll nicht höher steigen; bei 40—50° C. bekommt unter Wasser stehendes altbackenes Brot die Eigenschaften von frischem Brot zurück. Das Aufbewahren bei 27—30° geschieht am besten in einem Wasserthermostaten mit Toluolthermoregulator.

bei 27—30° C. zwei bis drei Tage lang aufbewahrt. Es wurde dieses Gemisch mit Wasser verdünnt, durch das seidene Coliertuch gerieben, in einem Meßzylinder von 250 ccm dekantiert und abgelesen.

So fand ich für das Quellungsvermögen in Kubikzentimetern pro 10 g Brot:

	erster Versuch	zweiter Versuch
frisch . . . . .	32	37 1/2
(1—2 Stunden alt)	31 1/2 } 32	37 } 37 1/2
altbacken . . . . .	34	37 1/2
(2 × 24 Stunden)	32 } 33	37 1/2 } 37 1/2

Es zeigt sich daher, daß bei der aus dem Brot isolierten Stärke der gleiche Unterschied im Quellungsvermögen besteht, wie beim ganzen Brot,<sup>1)</sup> und daß dieser Unterschied bei dem aus dem Brot isolierten Gluten verschwunden ist.

Es scheint daher, daß die Änderung im Quellungsvermögen des Brotes auf einer Änderung in der Stärke beruht, während das Gluten sich nicht ändert. Um die Richtigkeit dieser Auffassung näher zu prüfen, habe ich Stärke und Gluten je für sich in einen Zustand gebracht, der möglichst mit demjenigen übereinstimmt, in dem sie sich im Brote befinden, und untersucht, ob ihr Quellungsvermögen und ihre Konsistenz sich beim Aufbewahren änderten.

Weizenstärke bereitet wurde durch Auswaschen eines Teiges von Weizenmehl und Wasser. Proben von 5 g der lufttrockenen Stärke wurden mit 50% Wasser zu einem steifen Teig angerührt und in Reagenzröhren eingeschmolzen. Die Röhren wurden dann bei 95—100° C. erhitzt; bekanntlich ist das die Backtemperatur im Inneren des Brotes.<sup>2)</sup> Die Reagenzröhren wurden in ein Wasserbad von 50° C. gebracht, das in 10 bis 15 Minuten bis auf 100° C. aufgewärmt und dann eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur ge-

<sup>1)</sup> Lindet fand schon 1902, daß beim Altbackenwerden die Stärke des Brotes ein kleineres Quellungsvermögen bekommt.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. A. Maurizio, Getreide, Mehl und Brot. Berlin, Parey.

halten wurde. Es werden so die Verhältnisse beim Brotbacken genau nachgeahmt und jeder Wasserverlust vermieden. Die eine Hälfte der Reagenzröhren wurde sofort geöffnet und der Inhalt mit Wasser durch das Seidensieb gerieben und dekantiert; die andere Hälfte wurde  $2 \times 24$  Stunden lang aufbewahrt und dann in der gleichen Weise untersucht. So fand ich für das Quellungsvermögen in Kubikzentimetern:

frisch	altbacken
37 ) 38 )	18 1/2 ) 19 1/2 )
87 1/2	19

Es wurde außerdem festgestellt, daß die Stärke beim Altbackenwerden bedeutend härter wird. Von einem Krümligwerden war aber nichts zu bemerken.

Das Gluten wurde durch Auswaschen eines Teiges von Weizenmehl und Wasser erhalten. Es wurde durch lange dauerndes Kneten im Wasserstrahl von Stärke befreit und dann getrocknet. Stücke von 5 g des feuchten Klebers wurden in Reagenzröhren eingeschmolzen und so unter Vermeidung von Wasserverlust eine halbe Stunde lang bei  $95-100^\circ \text{C}$ . koaguliert. Der Inhalt der Röhren wurde, teilweise sofort, teilweise nach  $2 \times 24$  Stunden Aufbewahrens, untersucht, mit Wasser durch das Seidensieb gerieben, dekantiert und abgelesen. So wurde für das Quellungsvermögen gefunden in Kubikzentimetern:

	erster Versuch
frisch . . . . .	28
(1 Stunde alt)	26 1/2
	27 1/2
altbacken . . . . .	27
( $2 \times 24$ Stunden im Eisschrank aufbewahrt)	27 1/2

Von einem Härterwerden oder einem Krümligwerden des koagulierten Glutens war nichts zu bemerken.

Es zeigt sich daher, daß auch außerhalb des Brotes die Stärke beim Aufbewahren härter wird und ein kleineres Quellungsvermögen bekommt und daß das Eiweiß keine solche Änderung erleidet, falls die beiden

Substanzen in den gleichen Zustand gebracht werden, in dem sie sich im Brote befinden. Ein Krümligwerden findet sich aber bei keiner der beiden Substanzen.

b) Ändert sich in der Krume beim Altbackenwerden die Menge oder die Löslichkeit der in Wasser löslichen Substanzen? 10g frisches Brot wurde in destilliertem Wasser aufgeweicht und durch ein feines Metallsieb gerieben; diese Mischung wurde dann auf ein Gesamtvolumen von 250 ccm gebracht, etwas Toluol zur Vermeidung von Mikrobenwirkung zugefügt und 24 Stunden lang in der Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Die Mischung wurde dann auf ein Filter gebracht und das Filtrat so oft zurückgegossen, bis es ganz klar durchlief. Dann wurden 25 ccm dieses Filtrats auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und bei 105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man bekommt dabei sehr genaue Zahlen, wenn man nur in blank geputzten Metallschälchen eindampft.<sup>1)</sup> So fand ich:

	Wasserbrot	Milchbrot
frisch . . . . .	6,54	8,01
(1 bis 2 Stunden alt)	6,57 } 6,56 %	8,31 } 8,16 %
altbacken . . . . .	4,69	6,95
(2 × 24 Stunden alt)	4,51 } 4,60 %	6,91 } 6,98 %

Es ist daher beim Altbackenwerden eine gewisse Menge Substanz unlöslich geworden; oder ihre Löslichkeit hat abgenommen. Beim Ausziehen mit 250 ccm Wasser beträgt die Abnahme der Menge löslicher Substanzen etwa 200 mg pro 10 g Brot, selten mehr, bis zu 450 mg. Welche ist diese Substanz?

Der wasserlösliche Teil des Weizenbrotes besteht aus vier Bestandteilen:

- α) eiweißartige Substanzen.
- β) Zucker.
- γ) Chlornatrium.
- δ) Polysaccharide.

<sup>1)</sup> In Glasschälchen sind die Resultate unsicher, vermutlich da die eingedampfte Substanz am Glase klebt, am Metall nicht.

Wir werden nun für jeden dieser Bestandteile untersuchen, ob seine Menge sich beim Altbackenwerden ändert.

a) eiweißartige Substanzen bestimmte ich als Stickstoff (nach Kjeldahl); durch Multiplikation mit dem Faktor 5,7 erhielt ich die Menge eiweißartiger Substanzen. So fand ich:

	ausgezogen mit Wasser ccm	Brot enthält lösliche Eiweißstoffe %
frisch . . . . .	500	0,49
(1 bis 2 Stunden alt)	250	0,46
	175	0,49
altbacken . . . . .	500	0,47
(2 × 24 Stunden alt)	250	0,48
	175	0,46

Die Menge der eiweißartigen Substanzen ändert sich daher beim Altbackenwerden nicht; ebenso wenig ändert sich ihre Löslichkeit.

β) Zucker titrierte ich jodometrisch mit Fehlingscher Lösung nach Lehmann-Schoorl, mit oder ohne Vorbehandlung nach Clerget. Im letzten Fall fügte ich dem Extrakt so viel Salzsäure zu, daß er 3% davon enthielt, und hielt ihn dann nach schnellem Vorwärmen genau 10 Minuten lang auf 70° C. So fand ich

	direkte Bestimmung (in Proz. des Brotgew.)	nach Vorbeh. nach Clerget (in Proz. des Brotgew.)
frisch . . . . .	0,47	0,63
(1—2 Stunden alt)	0,48	0,63
	0,48	0,63
altbacken . . . . .	0,45	0,61
2 × 24 Stunden alt)	0,47	0,61
	0,46	0,61

Die Menge Zucker (Hexose und Bihexose) ändert sich daher beim Altbackenwerden nicht.

γ) Chlornatrium. Dem Extrakt wurde so viel Salpetersäure zugefügt, daß er 3% davon enthielt, und 45 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann fügte ich eine bekannte Menge titrierter Silberlösung zu und titrierte mit Rhodan ammonium zurück. Ich erhielt dabei:

	Prozente des Brotgewichts	
frisch . . . . .	0,67	} 0,67
(1 bis 2 Stunden alt)	0,67	
altbacken . . . . .	0,67	} 0,67
(2 × 24 Stunden alt)	0,67	

Auch die Menge Kochsalz in den Extrakten ist beim frischen und beim altbackenen Brote die gleiche.

δ) Polysaccharide. Der Rückgang muß daher auf einer Änderung in den Polysacchariden beruhen, und zwar zeigt sich, daß die Veränderung hauptsächlich denjenigen Teil dieser Substanzen betrifft, der in starkem Alkohol unlöslich ist. Zur Bestimmung des in Alkohol unlöslichen Teiles wurden 100 ccm des klar filtrierten Extraktes auf dem Wasserbad bis zu einem Volumen von 5 ccm (nicht bis zur Trockene) eingedampft und dann 100 ccm 96%iger Alkohol zugefügt. Ich ließ dann bis zum nächsten Morgen stehen, um die Niederschlagbildung vollständig zu machen, sammelte den Niederschlag auf einem getrockneten und gewogenen Filter auf, wusch mit 96%igem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknete und wog; im Filter wurde dann der Eiweißgehalt durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt und dieses Gewicht vom Bruttogehalt an alkoholunlöslichen Polysacchariden abgezogen. Es stellte sich heraus, daß auch beim viel längeren Auswaschen des Niederschlages sein Gewicht sich nicht ändert, falls nur der Alkohol wirklich 96%ig ist; in diesem ist der Niederschlag gänzlich unlöslich. Es ist also ein ganz bestimmter Teil der Polysaccharide, den man so mißt. Bei einem Brot, bei dem der Rückgang der löslichen Substanz groß war (etwa 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% betrug), und das daher zur Untersuchung dieser Verhältnisse besonders geeignet war, fand ich nun:

	frisches Brot (1—2 Stund. alt)	altbackenes Brot (2 × 24 Std. alt)	Rückgang
totale Menge in Wasser lösliche Substanz . . . .	7,42 %	3,04 %	4,38 %
in Alkohol unlöslicher Teil	5,29 %	1,78 %	3,51 %
in Alkohol löslicher Teil .	2,18 %	1,30 %	0,78 %

Es beruht der Rückgang daher hauptsächlich auf einer Veränderung des in Alkohol unlöslichen Teils der wasserlöslichen Polysaccharide; es sind das die lösliche Stärke und die höheren Dextrine. Tatsächlich färbt das klar filtrierte Extrakt sich mit Jod blau bis violett und zwar im Extrakt aus frischem Brot viel dunkler als in dem aus altbackenem. Bei kolorimetrischen Schätzungen findet man den Rückgang der löslichen Stärke meist als die Hälfte oder zwei Drittel des Rückganges des alkoholunlöslichen Teiles.<sup>1)</sup> Aber auch im alkohollöslichen Teil der Polysaccharide spielt sich noch eine kleine Änderung ab. Die Clerget-Zahl ändert sich nicht; Hexobiosen und niedrigste Polysaccharide ändern sich daher nicht. Offenbar betrifft daher der Rückgang nicht ein einziges Polysaccharid, sondern mehrere, aber hauptsächlich doch die lösliche Stärke und die dieser am nächsten stehenden Dextrine.

Jedenfalls bildet der Rückgang des Gehaltes an wasserlöslichen alkoholunlöslichen Polysacchariden — ich werde ihn weiter kurzweg den Gehalt an wasserlöslicher Amylose nennen — eine sehr konstante und sicher zu bestimmende Änderung beim Altbackenwerden des Brotes. So fand ich:

	Milchbrot	Wasserbrot	Wasserbrot
frisch . . . . .	5,20	5,24 %	3,66 %
(1 bis 2 Stunden alt)	5,30		
altbacken . . . . .	4,20	4,18 %	2,44 %
(2 × 24 Stunden alt)	4,15		

Dabei ist es tatsächlich die Menge der wasserlöslichen Polysaccharide, die sich ändert, und nicht etwa ihre Löslichkeit. Denn wenn man Proben von 10 g des gleichen Brotes

<sup>1)</sup> Bei solchen Versuchen habe ich das Brot immer nur kurze Zeit und mit Eiswasser ausgezogen. Es ist mir nämlich aufgefallen, daß das Vermögen, sich mit Jod zu färben, bei den Extrakten nach einiger Zeit abnimmt, auch wenn man sie unter den Kautelen der Asepsis oder unter Toluolzufügung bereitet hat. Ist vielleicht ein kleiner Teil der Diastasen des Teiges beim Backprozeß wirksam geblieben? Sogar ein Teil der Bakterien übersteht ja die Erhitzung im Backofen. Nach meiner Erfahrung ist die Krume des Weizenbrotes nur ausnahmsweise steril. Warum könnte dann auch nicht ein kleiner Teil der Diastase aktiv geblieben sein?

mit verschiedenen großen Mengen Wasser auszieht und aliquote Teile des klaren Filtrates eindampft und weiter behandelt, findet man für den Gehalt annähernd die gleiche Zahl und keineswegs Zahlen, die der Wassermenge proportional sind. So wurde gefunden:

	ausgezogen mit Wasser ccm	Prozente wasserlöslicher Polysaccharide	
		erster Versuch	zweiter Versuch
frisch . . . . . (1 bis 2 Stunden alt)	500	5,24	4,94
	250	—	5,59
	175	5,17	5,15
altbacken . . . . . (2 × 24 Stunden alt)	500	2,39	2,96
	250	2,07	3,08
	175	2,61	2,97

Es wird daher die Menge der löslichen Polysaccharide im Brote beim Altbackenwerden kleiner, während die Menge der löslichen Eiweißkörper sich dabei nicht ändert. Eine Änderung der Löslichkeit im engeren Sinne wurde in keinem der beiden Bestandteile aufgefunden.

Die nähere Untersuchung der Menge wasserlöslicher Substanz führt daher zu der gleichen Folgerung wie die der Änderung des Quellungsvermögens: Die Stärke erleidet chemische Änderungen beim Altbackenwerden, das Gluten nicht.

Um diese Thesis noch näher experimentell zu prüfen, habe ich die beiden Bestandteile auch außerhalb des Brotes untersucht. Bei der Untersuchung des Quellungsvermögens habe ich beschrieben, wie man Stärke und Gluten erhalten kann mit Eigenschaften, die den Bestandteilen des Brotes annähernd entsprechen. Bei den dort beschriebenen Versuchen wurde auch die Menge wasserlöslicher Amylose und wasserlöslicher Eiweißstoffe im koagulierten Kleber bestimmt. Die Bestimmungsmethoden waren die gleichen wie beim Brot. Ich fand dabei, daß die Menge der löslichen Amylose bedeutend abnimmt und daß die Menge wasserlöslicher eiweißartiger Substanz im Gluten sich nicht ändert.



	Stärke wasserl. Substanz in Proz. der lufttrockenen Stärke	Gluten wasserl. Substanz in Proz. des wasserhaltigen Glutens
frisch . . . . .	3,90 } 3,85 3,80 }	0,92 } 0,94 0,96 }
altbacken . . . .	2,96 } 3,13 3,32 }	0,92 } 0,92 0,92 }

Zusammenfassend, können wir daher feststellen:

1. Beim Altbackenwerden finden in der Stärke des Brotes chemische Änderungen statt, wodurch sie härter wird, ein kleineres Quellungsvermögen bekommt und weniger lösliche Polysaccharide enthält.

2. Im Gluten treten keine chemischen Änderungen während des Altbackenwerdens auf; seine Härte, sein Quellungsvermögen, sein Gehalt an wasserlöslicher Substanz ändern sich dabei nicht.

Dieses zweite Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als — wie die Erfahrung der Bäcker lehrt — der Zustand und die Eigenschaften des Glutens einen ziemlich großen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Altbackenwerdens ausüben. Es besteht hier ein Kontrast zwischen praktischer Erfahrung und wissenschaftlicher Untersuchung. Es ist darum, daß ich so ausführlich untersucht habe, ob auch im Gluten Änderungen auftreten.

Bis jetzt haben wir nur das Weizenbrot besprochen. Brot aus kleienfreiem Roggenmehl — z. B. das in Deutschland allgemein übliche Graubrot — zeigt die gleichen Änderungen der Stärke beim Altbackenwerden. Krume von Brot ohne oder mit sehr wenig Kohlenhydraten — Glutenbrot, Soyabrot, Amandelbrot — geht nicht merklich in Quellungsvermögen und in wasserlöslichen Polysacchariden zurück — wird aber auch der Konsistenz nach nicht altbacken. Der Raum verbietet mir, weiter auf diesen Gegenstand einzugehen.

3. Über die Geschwindigkeit des Altbackenwerdens.

Brot wird in kurzer Zeit altbacken. Bei unserem holländischen Weißbrot z. B. ist nach 12 Stunden die Änderung in der Krume schon merklich, nach 18 Stunden ist sie halb alt-

backen, nach 24 Stunden altbacken. In den folgenden Tagen wird diese Änderung dann noch etwas stärker; der Hauptsache nach ist sie aber nach 24 Stunden vollendet. Die Kruste wird in feuchter Luft oder beim Aufbewahren im verschlossenen Raum viel schneller altbacken.

Es scheint lohnend, die Schnelligkeit des Altbackenwerdens quantitativ zu verfolgen und zu untersuchen, ob sie — nach den verschiedenen Methoden gemessen — übereinstimmt. So habe ich bei Weizenbrot (Wasserbrot) beim selben Brote gleichzeitig die verschiedenen Größen bestimmt und zwar nach verschieden langen Zeiten. Die Zahlen haben die gleiche Bedeutung wie früher.

## Erster Versuch.

Alter des Brotes	Krümlichkeit	Härte	Quellungsvermögen	Wasserlösliche Amylose <sup>3)</sup>
1 Stunde <sup>1)</sup>	nicht krümlig	0,240 <sup>2)</sup>	53 } 52 1/2 51 1/2 }	3,85 } 3,81 3,76 }
3 Stunden	„	0,150	47 } 46 1/2 46 }	3,65 } 3,67 3,68 }
6 „	„	0,106	44 } 44 1/2 45 }	3,65 } 3,65
9 „	„	0,090	40 1/2 } 41 41 }	3,45 } 3,43 3,38 }
12 „	erster leichtester Anfang	0,076	39 } 39 1/2 40 }	3,36 } 3,34 3,31 }
24 „	stark	0,044	36 } 36 1/2 36 1/2 }	3,20 } 3,15 3,09 }
48 „	noch etwas stärker	0,030	34 1/2 } 34 1/2 34 1/2 }	2,94 } 2,91 2,87 }

<sup>1)</sup> Das Brot braucht etwa eine Stunde, um abzukühlen; vorher läßt die Krume sich nicht abwägen.

<sup>2)</sup> Das Brot muß ganz abgekühlt sein, sonst bekommt man erheblich zu große Werte für die Härte; die Werte für 1 Stunde fallen darum leicht ein wenig zu groß aus.

<sup>3)</sup> Jedes Filter wurde nach der Wägung auf Eiweißgehalt untersucht (Stickstoffgehalt nach Kjeldahl, multipliziert mit 5,7); der Eiweißgehalt wurde dann vom Bruttogewicht Polysaccharid abgezogen.

## Zweiter Versuch.

Alter des Brotes	Krümligkeit	Härte	Quellungsvermögen	Wasserlösliche Amylose
1 Stunde	nicht krümlig	0,226	50 } 50 1/2	3,94
3 Stunden	„	0,140	46 } 46 1/2	3,65
6 „	„	0,108	43 } 43 1/2	3,46
9 „	„	0,088	41 } 41	3,29
12 „	erster leichtester Anfang	0,068	39 } 39	3,34
24 „	stark	0,042	37 } 37 1/2	3,12
48 „	noch etwas stärker	0,034	36 } 35 1/2	2,87

Man ersieht aus diesen Tabellen zuerst die augenfällige Tatsache, daß das Krümligwerden den anderen Veränderungen nachfolgt. In einem Brot von 12 Stunden Alter fängt das Krümligwerden erst an merklich zu werden, während Härte und Quellungsvermögen und wasserlösliche Amylose schon zu drei Vierteln den Weg vom frischen zum altbackenen Zustand zurückgelegt haben.<sup>1)</sup>

Diesen Kontrast habe ich immer und immer wieder gefunden. Er ist sicher keinem zufälligen Fehler zu verdanken. Wie man ihn erklären kann, werden wir später sehen.

Übrigens gehen die verschiedenen Größen in ihrem Verlauf ziemlich parallel.

<sup>1)</sup> Bei Weizenbrot, das bei gleichmäßigen und kleinen Poren zu einem großen Volumen ausgebacken worden ist — wie das in Holland üblich ist — sind die Änderungen der Härte wenig auffällig, so lange sie nicht sehr stark geworden sind. Darum fällt nach 9 bis 12 Stunden auch das Härterwerden kaum auf. Man bekommt daher leicht den Eindruck, solches Brot sei noch frisch, und findet dann bei der chemischen Untersuchung fast den gleichen Wert als für altbacken. Da die Bäcker oft Brot von 9 Stunden noch als frisch zu verkaufen suchen, können daraus leicht Täuschungen entstehen.

Es erhebt sich jetzt die interessante Frage, ob es nicht möglich ist, aus diesen Geschwindigkeitsmessungen die Reaktionsordnung des chemischen Prozesses zu bestimmen. Die beste Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnung — die Variierung der Anfangskonzentration — läßt sich hier zwar nicht durchführen. Aber man kann untersuchen, ob die Formel der monomolekularen, oder derjenigen der bimolekularen oder die der trimolekularen Reaktion besser stimmt, indem man prüft, bei welcher Formel die «Konstante» am besten konstant bleibt.

Ist  $C_0$  die Anfangskonzentration,  $C$  die Konzentration, wenn die Zeit  $t$  beträgt, so soll konstant sein, wenn die Reaktion ist

monomolekular

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

bimolekular

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

trimolekular

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$$

Reaktionen von einer höheren Reaktionsordnung wie trimolekulare kommen erfahrungsmäßig kaum vor.

Nehmen wir jetzt an, das Altbackenwerden beruhe auf dem Übergang von einer  $\alpha$ -Modifikation der Stärke in eine  $\beta$ -Modifikation, und die Änderung des Quellungsvermögens sei dem Grad der Umsetzung proportional. Bewahrte man 48 Stunden altes Brot noch mehrere Tage länger, und zwar im Eisschrank, so wurde sein Quellungsvermögen noch etwas kleiner, meist 2 ccm. Es wird daher die vermutliche Zahl der  $\alpha$ -Moleküle dem Unterschied zwischen dem Quellungsvermögen und zwischen diesem kleinsten Quellungsvermögen proportional sein. Nehmen wir als Anfangskonzentration  $C_0$  den Wert für Brot von einer Stunde und rechnen wir die Zeit von da an, so findet man:

### Erster Versuch

$t$	$C$	$\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$\frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\frac{1}{t} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$
0	20	—	—	—
2	14	0,078	0,0107	0,00126
5	12	0,044	0,0077	0,00088
8	8½	0,047	0,0086	0,00142
11	7	0,041	0,0084	0,00163
23	4	0,030	0,0087	0,00261
47	2	0,021	0,0096	0,00526

## Zweiter Versuch

t	C	$\frac{1}{t} \cdot \frac{C_0}{C}$	$\frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\frac{1}{t} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$
0	17	—	—	—
2	13	0,058	0,0091	0,00121
5	10	0,046	0,0082	0,00151
8	7½	0,044	0,0083	0,00179
11	5½	0,045	0,0112	0,00269
23	4	0,027	0,0083	0,00257
47	2	0,020	0,0094	0,00525

Die Zahlen sind etwas unregelmäßig. Man hätte es übrigens auch nicht anders erwarten können, denn das Quellungsvermögen kann um 1 ccm ungenau sein, im ungünstigen Fall sogar um 1½ oder 2 ccm.

Man sieht aber deutlich, daß die «Konstante» der monomolekularen Reaktion mit der Zeit abnimmt, die der trimolekularen Reaktion zunimmt. Diejenige der bimolekularen Reaktion bleibt aber ungefähr konstant.

Dieses Ergebnis habe ich beim Ausmessen solcher Geschwindigkeitskurven immer wieder gefunden. Wenn also das Altbackenwerden überhaupt eine chemische Umsetzung ist, so ist es am wahrscheinlichsten eine bimolekulare Reaktion, etwa so, daß zwei Moleküle der  $\alpha$ -Stärke zu einem Molekül der  $\beta$ -Stärke zusammentreten.

#### 4. Die Erklärung der Änderungen der Konsistenz aus den chemischen Änderungen.

Wie wir gesehen haben, ist die einzige chemische Änderung beim Altbackenwerden, die wir auffinden konnten, eine Umsetzung in der Stärke, wodurch diese härter wird, ein kleineres Quellungsvermögen bekommt und weniger lösliche Stärke enthält.

Können nun die beobachteten Änderungen der Konsistenz ganz und gar aus dieser chemischen Umsetzung in der Stärke zurückgeführt werden? Oder geschieht noch etwas anderes? Das ist die Frage, die wir jetzt zu beantworten haben.

Erinnern wir uns, daß wir drei Änderungen der Konsistenz festgestellt hatten:

1. Aroma und Geschmack ändern sich;
2. das Brot wird härter;
3. das Brot wird krümlig; nach Quellung in überschüssigem Wasser fällt es aber schwieriger auseinander als frisches Brot.

Zudem stellten wir die merkwürdige Tatsache fest, daß diese Änderungen nicht gleich schnell auftreten. Das Krümligwerden hinkt den Änderungen der Härte und der chemischen Eigenschaften nach; diese aber entwickeln sich der Hauptsache nach parallel. Damit ist zu vergleichen, daß die Stärke außerhalb des Brotes zwar härter wird und die gleichen Zeichen der chemischen Umsetzung wie im Brote zeigt, aber nicht krümlig wird.

Endlich ist zu erklären, wie es möglich ist, daß die Eigenschaften des Glutens deutlich das Altbackenwerden beeinflussen, während doch im Gluten selbst keine chemischen Umsetzungen stattfinden.

Daß frisches Brot süßer als altbackenes schmeckt, hängt wahrscheinlich mit dem größeren Gehalt an löslichen Polysacchariden zusammen. Der Speichel verzuckert gelöste Amylose viel schneller als nicht gelöste. Zudem wird — wie wir später sehen werden — auch der in Wasser nicht lösliche Teil der Stärke in frischem Zustande durch Speichel schneller angegriffen, als wenn es altbacken ist. Frisches und altbackenes Brot enthalten gleich viel präformierten Zucker.

Das Härterwerden ist einfach zu erklären. Es wird solche Stärke auch außerhalb des Brotes härter. Der «trockenere» Geschmack des altbackenen Brotes wird wahrscheinlich durch die härtere Konsistenz bedingt.

Viel schwieriger ist das Krümligwerden zu verstehen. Erhitzt man Stärke mit 40—100% Wasser, so wird es beim Altbackenwerden hart, aber nicht krümlig. Wohl aber nehmen das Quellungsvermögen und der Gehalt an löslicher Amylose ab.

Es scheint mir daher, daß wir gezwungen sind, noch einen anderen Prozeß zur Erklärung des Altbackenwerdens anzunehmen, und zwar einen Übergang von Wasser von der Stärke zum Gluten. Eine solche Wasserverschiebung wäre die Folge des verminderten Vermögens der Stärke, das

Wasser zu binden. Halten im frischen Brot Amylum und Gluten das Wasser gleich stark fest, und nimmt das Vermögen, Wasser zu binden, in der Stärke ab, so wird Wasser von der Stärke zum Gluten übergehen müssen.

Es wäre möglich, daß es noch eine zweite Ursache für die Wasserverschiebung gibt. Wenn das Wasser sich bei höherer Temperatur zwischen Stärke und Gluten verteilt hat, ist es vielleicht nach dem Abkühlen nicht in Gleichgewicht. Es wäre möglich, daß beim Abkühlen das wasserbindende Vermögen des Glutens das Übergewicht erhielte.<sup>1)</sup> Ich habe aber bis jetzt keine Tatsachen gefunden, die darauf hinweisen, daß diese zweite Ursache tatsächlich Bedeutung hat. Vorläufig werde ich also diese Ursache außer Betrachtung lassen.

Die Wasserverschiebung von der Stärke nach dem Gluten wird nun einen großen Einfluß auf den Zusammenhang des Brotes haben. Denn ein quellbarer Körper, der Wasser verliert, wird kleiner, und ein solcher, der Wasser aufnimmt, größer. Im frischen Brot schließen sich die Glutenbälkchen eng um die Stärkekörner und verbinden diese zu einem Ganzen. Werden nun die Stärkekörner kleiner und die Glutenbälkchen größer, so verlieren sie ihren gegenseitigen Zusammenhang; die Stärke wird etwas vom Gluten gelockert werden, es werden Hohlräume zwischen beiden entstehen müssen. Dadurch scheint mir das Krümligwerden erklärt zu werden.

Daß das frische Brot, wenn es in Wasser gequollen ist, leichter zerkleinert werden kann als das altbackene, findet seine Erklärung in der weicheren Konsistenz der Stärke, zumal da dieselbe auch mehr Wasser aufgenommen hat. Aber z. T. ist auch wohl das verschieden starke Quellen von Stärke und Gluten im Spiele. Das frischbackene Amylum quillt nämlich viel stärker als das altbackene, die Körner nehmen also vielmehr an Größe zu, während die Quellung des Glutenskelettes in beiden Fällen die gleiche ist. Es werden daher im frischen Brot bei der Quellung Spannungen auftreten, die im altbackenen fehlen.

<sup>1)</sup> Bekanntlich hat Horsford (siehe A. Maurizio l. c.) seinerzeit das Bestehen einer aus diesem Grunde auftretenden Wasserverschiebung als alleinige Ursache des Altbackenwerdens angenommen.

Die Verspätung des Krümligwerdens den anderen Veränderungen gegenüber findet nun in der Wasserverschiebung von der Stärke zum Gluten ihre ungezwungene Erklärung. Es muß ja diese Verschiebung eine gewisse Zeit kosten. Und die «treibende Kraft» dieser Wasserdiffusion ist so klein — frisches und altbackenes Brot haben keinen meßbaren Unterschied der Wasserdampfspannung —, daß es nicht verwunderlich ist, daß die Verschiebung merkliche Zeit kostet. Das müßte dann zu einer Verspätung im Krümligwerden führen.

Vielleicht beruht die Zunahme der Härte zum Teil auch auf diesem Wasserverlust der Stärke. Es werden ja alle quellbaren Körper härter, wenn sie Wasser verlieren. Jedenfalls wird das Härterwerden der Hauptsache nach durch die Umsetzung in der Stärke bedingt. Aber könnte der Wasserverlust vielleicht daneben eine Rolle spielen? Es scheint schon darum nicht wahrscheinlich, daß diese Rolle bedeutend wäre, da das abgegebene Wasser vom Gluten aufgenommen wird, das also entsprechend weicher wird. Auch zeigt sich keine Verspätung im Härterwerden den Veränderungen im Quellungsvermögen gegenüber. Drückt man den Altbackenheitsgrad aus, indem man den beobachteten Rückgang durch den Rückgang nach 24 Stunden dividiert, so stimmen die Zahlen für Quellungsvermögen und Härte gut überein; von einer Verspätung ist nichts Sicheres zu bemerken. Ich erhielt die folgenden Zahlen: <sup>1)</sup>

	erster Versuch		zweiter Versuch	
	nach dem Quellungsvermögen	nach der Härte	nach dem Quellungsvermögen	nach der Härte
1 Stunde alt	—	—	—	—
9 Stunden alt	72	77	73	75
12 „ „	81	84	88	86
24 „ „	100	100	100	100

<sup>1)</sup> Ich habe in dieser Tabelle nur diejenigen Altbackenheitsgrade aufgenommen, die schon nahe an 100 grenzen. Denn bei noch fast frischem Brote wird die Änderung der Härte der Grundänderung vielleicht nicht proportional sein. Dadurch könnte man eine unnötige Komplikation in das Problem einführen.



Es scheint mir daher wahrscheinlich, daß der Einfluß der Wasserverschiebung auf das Härterwerden nur nebensächlich ist.

Wie kann man nun den Einfluß der Eigenschaften des Glutens erklären? Dieses beruht — scheint mir — auf dem Anteil, den die Konsistenz des Glutens an der Konsistenz des ganzen Brotes hat. Besteht das Glutenskelett des Brotes aus einem Stoff von trockner und krümliger Beschaffenheit, so wird das ganze Brot im altbackenen Zustand trockener und krümliger sein, als wenn das Gluten feucht und zusammenhängend ist. Nun ist — wie ich später noch ausführlich zeigen werde<sup>1)</sup> — die Konsistenz des Glutens ziemlich stark abhängig von der Art, in der die Teiggärung geführt worden ist. Je höher z. B. die Temperatur des Teiges oder je größer die Menge Hefe, um so trockner und krümliger fällt die Konsistenz des koagulierten Klebers aus. So wird es verständlich, warum der Bäcker mit lange dauernder Teigführung (kalte Temperatur und wenig Hefe) arbeitet, wenn er ein lange frisch bleibendes Brot herstellen will.<sup>2)</sup> Solche Faktoren beeinflussen — wie ich durch genaue Versuche zeigen konnte — nicht den Grundprozeß in der Stärke, sondern maskieren ihn bloß.<sup>3)</sup>

### Zusammenfassung.

Zusammenfassend können wir sagen, daß nach der vorliegenden Untersuchung die hauptsächliche Ursache des Altbackenwerdens des Brotes eine Umsetzung in den durch das Backen veränderten Stärkekörnern ist, wodurch diese härter werden, kleineres Quellungsvermögen bekommen und wodurch ein Teil ihrer löslichen Polysaccharide unlöslich wird.

<sup>1)</sup> Ich komme auf diese Fragen in einer Arbeit über die Verschmelzung des Glutens durch die Hefe ausführlich zurück.

<sup>2)</sup> Siehe darüber z. B. James Meikle, *Bakers Review*, Dez. 1913, S. 54—56.

<sup>3)</sup> Bis jetzt kenne ich keine Tatsachen, die mir auf den Einfluß von Menge und Eigenschaften des Glutens auf die Schnelligkeit des Wassertransportes hinzuweisen scheinen.

Daneben findet eine Wasserverschiebung von der Stärke zum Gluten statt, die von der Grundveränderung in der Stärke bedingt wird und die die Ursache des Krümligwerdens bildet.

Endlich hat die Konsistenz des Glutenskelettes des Brotes einen gewissen Einfluß auf die Konsistenz des Brotes, wodurch der Einfluß der beiden vorhergehenden Veränderungen sich etwas mehr oder weniger fühlbar macht.

Es wird interessant sein, zu prüfen, ob von den Veränderungen, die ich hier festgestellt habe, auch mikroskopisch etwas zu beobachten ist. Prof. E. Verschaffelt, und später in Zusammenarbeit mit ihm Fräulein E. van Teutem, haben darum die Frage nach etwaigen mikroskopischen Veränderungen beim Altbackenwerden gründlich studiert.

---