

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

## II. Mitteilung.

Von

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

Mit einer Kurvenzeichnung im Text.

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

(Der Redaktion zugegangen am 11. August 1915.)

### 5. Die Veränderung der Stärke beim Backen ist ein Grenzprozeß.

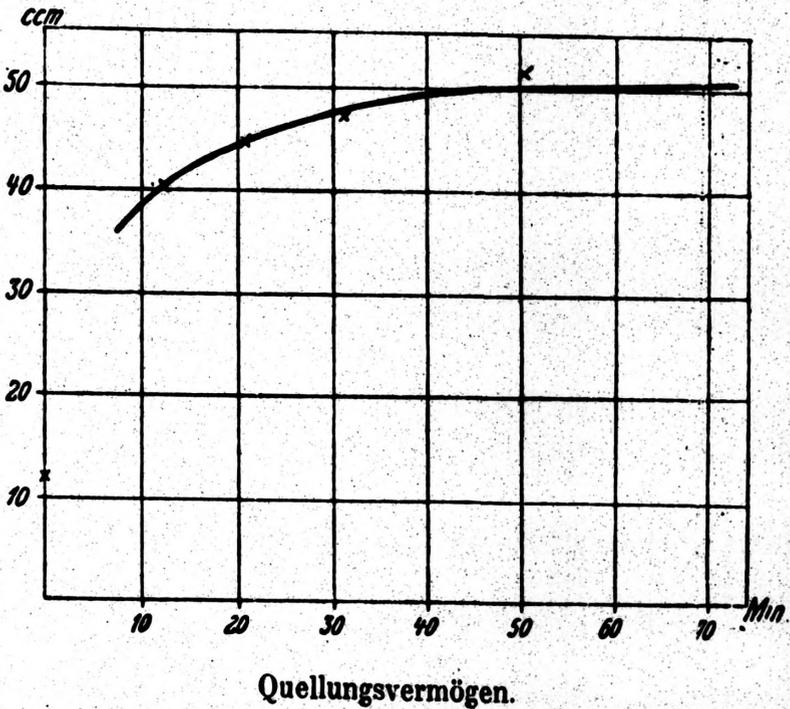
Um zu verstehen, was die Veränderungen der Stärke beim Altbackenwerden bedeuten, muß man sie mit den Veränderungen beim Backen vergleichen.

Um diese letzteren zu studieren, habe ich aus einem und demselben Teige (für Wasserbrot) vier Brote backen lassen, und zwar 12, 20<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 31 und 55 Minuten lang. Jedem Brote wurden — genau eine Stunde nachdem es den Ofen verlassen hatte — zwei Proben von je 10 g Krume aus der Partie unter der Kruste entnommen. Das Quellungsvermögen dieser Proben wurde nach der im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Methode (Durchreiben durch ein feines Seidensieb, Absetzenlassen und Ablesen der Höhe des Niederschlages) mit den dort angegebenen — notwendigen — Vorsichtsmaßregeln untersucht. Gefunden habe ich für das Volumen des Dekantats (in Kubikzentimetern):

Teig	12 Min.	20 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Min.	31 Min.	55 Min.
12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> } 12	42 } 40 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	44 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> } 44 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	47 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> } 47	51 } 51 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> }	39 }	44 }	46 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> }	52 }

Stellt man die erhaltenen Werte graphisch dar, so sieht man, daß der Wert des Quellungsvermögens beim

Backen zunimmt und sich asymptotisch einem Grenzwert nähert. Die folgende Figur gibt diese Verhältnisse wieder:



Das gleiche Verhalten findet man, wenn man aus Proben von je 10 g Brot die Stärke mittels 1%iger Papayotinlösungen (bei 28° C.) isoliert.<sup>1)</sup>

Teig	12 Min.	20 1/2 Min.	31 Min.	55 Min.
10	11 1/2	40 1/2	43	44
13				

Endlich untersuchte ich<sup>1)</sup> den Gehalt an wasserlöslichen, alkoholunlöslichen Polysacchariden. So wurde gefunden (nach Abzug des Eiweißgehaltes des Niederschlages):

Teig	12 Min.	20 1/2 Min.	31 Min.	55 Min.
2,5	2,6%	4,15%	4,2%	4,15%
2,7				

Es nimmt daher auch der Gehalt an wasserlöslichen alkoholunlöslichen Polysacchariden beim Backen zu; auch diese Größe nähert sich bei andauernder Erhitzung einem Grenzwert.

<sup>1)</sup> Versuchstechnik genau wie im ersten Teil beschrieben.

Die gleichen Verhältnisse findet man, wenn man Weizenstärke mit mäßig großen Mengen Wasser (etwa 40—50%) verschieden lange Zeit in zugeschmolzenen Reagenzröhren erhitzt.<sup>1)</sup>

So fand ich für das Quellungsvermögen (Volumen des Dekantats in Kubikzentimetern):<sup>2)</sup>

Dauer des Erhitzens auf 100° C.	Menge Wasser, die der lufttrockenen Stärke zugesetzt war (in % der lufttrockenen Substanz):		
	40	45	50
15 Minuten	23 1/2 } 23 1/2	26 } 26	31 1/2 } 31 1/2
45 „	20 1/2 } 22 1/2	27 1/2 } 28	38 } 38 1/2
90 „	25 } 24 1/2	30 1/2 } 30	39 1/2 } 40

Und für den Gehalt an wasserlöslichen, alkoholunlöslichen Polysacchariden:<sup>1) 2)</sup>

Dauer des Erhitzens auf 100° C.	Menge Wasser, die der lufttrockenen Stärke zugesetzt war (in % der lufttrockenen Substanz):		
	40	45	50
15 Minuten	1,94 } 1,92 %	1,99 } 2,00 %	2,00 } 2,01 %
45 „	2,51 } 2,57 %	2,64 } 2,80 %	3,15 } 3,18 %
90 „	2,96 } 2,98 %	3,05 } 3,07 %	3,16 } 3,19 %

Die erhitzte Stärke wird dabei von weicherer Konsistenz. Ist das die Folge einer Veränderung der Stärke, wodurch sie selbst weicher wird, oder ist die weichere Konsistenz nur die

<sup>1)</sup> Nach Vorwärmen von 50 bis 100° C.; auch im übrigen war die Versuchstechnik genau die gleiche wie im ersten Teil dieser Untersuchung.

<sup>2)</sup> Jeder Versuch wurde doppelt ausgeführt.

Folge des größeren Quellungsgrades? Die unerhitzte Stärke, der 40—50% Wasser zugesetzt worden war, enthält dieses Wasser nur teilweise als Quellungswasser, teilweise als freies Wasser; das Quellungsvermögen ist zu klein, als daß die Stärke alles zugesetzte Wasser imbibieren könnte. Erhitzt man diese Mischung, so nimmt das Quellungsvermögen erheblich zu; demzufolge ist die Stärke jetzt imstande, viel mehr oder sogar alles zugesetzte Wasser zu imbibieren. Nun ist es eine allgemeine Regel bei quellbaren Substanzen, daß sie um so weicher sind, je höher ihr Gehalt an Quellungswasser. Es ist daher sicher die weichere Konsistenz der erhitzten Stärke z. T. die Folge des größeren Gehaltes an Quellungswasser. Ist aber außerdem eine Veränderung aufgetreten, wodurch die Stärke an sich weicher geworden ist? Das bleibt vorläufig unentschieden.

Zusammenfassend können wir sagen: beim Erhitzen von Weizenstärke mit mäßig großen Mengen Wasser tritt eine Veränderung oder eine Reihe von Veränderungen auf, bei der das Quellungsvermögen und der Gehalt an löslichen Polysacchariden zunimmt, und bei der die Stärke vielleicht eine weichere Konsistenz bekommt. Diese Veränderungen sind Grenzprozesse, d. h. sie nähern sich bei fortgesetzter Erhitzung einem Grenzwert.

Ich schlage vor, diese Änderung die Backveränderung der Stärke zu nennen; dieser Name deutet an, daß die Veränderung die charakteristische beim Backen von Brot und anderen Backwaren ist. Sie tritt aber auch sonst auf, nämlich überall, wo Weizenstärke mit mäßig großen Wassermengen erhitzt wird.

#### 6. Das Altbackenwerden ist eine teilweise Rückkehr der Backveränderung nach dem rohen Zustande.

Vergleicht man die Änderungen beim Altbackenwerden mit der Backveränderung, so sieht man sofort, daß die beiden Prozesse einander genau, bis auf die Richtung, gleich sind. Das Altbackenwerden ist also eine Rückkehr in der Richtung des ursprünglichen Zustandes. Deutlich sieht man das noch bei den folgenden Versuchen. Den im vorigen Ab-

schnitt besprochenen, verschieden lange gebackenen Broten wurden Proben von je 10 g unter der Kruste gelegener Krume entnommen und, nach 48stündigem Aufbewahren in gut verschlossenen Stöpselflaschen (mit etwas Toluol als Antisepticum), untersucht:

So fand ich für das Quellungsvermögen (in Kubikzentimetern):

	12 Min.	20 1/2 Min.	31 Min.	55 Min.
frisch	40 1/2	44 1/2	47	51 1/2
altbacken	30 1/2	33 1/2	35 1/2	37 1/2
Rückgang	10	11	11 1/2	14

Und für den Gehalt an wasserlöslichen alkoholunlöslichen Polysacchariden (korr. für Eiweiß):

	12 Min. %	20 1/2 Min. %	31 Min. %	55 Min. %
frisch	4,15	4,2	4,15	4,6
altbacken	3,3	3,1	3,1	2,8
Rückgang	0,85	1,1	1,05	1,8

Untersucht man die altbacken gewordene Stärke, so ist sie — wie wir schon früher sahen — bedeutend härter geworden. Hier ist es sicher, daß das Härterwerden nicht auf Wasserabgabe beruht. Denn das Quellungsvermögen ist jetzt groß genug, um die 40—50% Wasser, die zugesetzt waren, zu binden.

Bei näherer Prüfung findet man, daß in jeder Hinsicht das Altbackenwerden die entgegengesetzte Reaktion ist, wie die Backveränderung. Es ist daher wahrscheinlich, daß die weichere Konsistenz nach dem Backen auch zum Teil einem Weicherwerden der Stärke zu verdanken ist.

## 7. Erklärung dieser Tatsachen. Die Backveränderung ist ein Gleichgewichtsprozeß.

Was kann es bedeuten, daß die Backveränderung ein Grenzprozeß ist? Zwei Möglichkeiten eröffnen sich hier.

Entweder die einzelnen Stärkekörner sind verschieden resistent gegen die Erhitzung mit Wasser und «erliegen» nicht alle gleich schnell. Die Näherung an einen Grenzwert bedeutet dann, daß auch die stärksten zu erliegen anfangen.

Oder die Backveränderung ist ein Gleichgewichtsprozeß, der um so weiter abläuft, je höher die Temperatur ist. Ein Beispiel eines solchen Gleichgewichtsprozesses ist die Dissoziation der farblosen Verbindung  $N_2O_4$ , die dabei in das braun gefärbte Stickstoffdioxyd  $NO_2$  übergeht. Auch hier wird bei Fortsetzung der Erhitzung ein Grenzwert erreicht; auch hier liegt dieser Grenzwert um so höher, je höher die Temperatur des Erhitzens. Ein anderes Beispiel ist die Löslichkeit eines Stoffes, etwa von Kupfersulfat, in Wasser. Je länger man erhitzt, um so mehr löst sich, bis ein gewisser Grenzwert, die Löslichkeit, erreicht ist; und auch hier liegt diese Grenze um so höher, je höher die Temperatur ist.

Die erste Hypothese entspricht derjenigen, die man meist in den Lehrbüchern findet. Die Stärkekörner sollen teilweise verquollen, teilweise unverändert geblieben sein beim Backen des Brotes. Macht man aber eine gründliche mikroskopische Untersuchung des Brotes, so stimmt diese Auffassung nicht. Sämtliche Stärkekörner sind verändert, sie sind z. B. weniger lichtbrechend geworden und scheinen dadurch weniger scharf konturiert. Bei vielen ist die Form regelmäßig geblieben, bei anderen unregelmäßig geworden, je nachdem das — bei höherer Temperatur etwas plastische — Stärkekorn für seine Ausdehnung viel Raum fand oder nicht; darin liegt aber kein prinzipieller Gegensatz.

Für die zweite Auffassung spricht auch der Rückgang, das Altbackenwerden. Jedes Gleichgewicht, das durch Erhitzen verschoben worden ist, kehrt beim Abkühlen in die Richtung des Anfangszustandes zurück. So verliert z. B. das braun gewordene Stickstoffdioxyd beim Abkühlen wiederum seine braune Farbe; und das mehr gelöste Kupfersulfat krystallisiert nach dem Abkühlen wiederum aus. Ist also die Backveränderung auch ein solcher Gleichgewichtsprozeß, so muß man eben erwarten, daß nach dem Abkühlen die Stärke wiederum eine Strecke

nach dem rohen Zustande zurückgeht. Und es ist dann ohne weiteres deutlich, warum die Stärke beim Altbackenwerden genau die entgegengesetzten Veränderungen erleidet als beim Backen: die beiden Prozesse sind dann im Grunde die gleiche Veränderung, nur im ersten Fall in positiver, im zweiten in negativer Richtung.

Die erste Hypothese kann das Altbackenwerden gar nicht erklären. Es müßte dies dann eine Erscheinung *sui generis* sein, die durch eine neue Hypothese zu erklären wäre. Es ist daher die zweite Auffassung zu bevorzugen. Wir kommen also zu der Annahme, daß die Backveränderung auf der Verschiebung eines Gleichgewichtsprozesses durch die Temperaturerhöhung beruht. Das Altbackenwerden ist die Rückkehr des Gleichgewichts in den alten Zustand.

Wenn diese Auffassung richtig ist, muß Brot, das nicht abkühlt, auch nicht altbacken werden. Es bleibt ja auch das Stickstoffdioxyd bei höheren Temperaturen braun, und die Lösung von Kupfersulfat krystallisiert nicht aus. Tatsächlich fand ich schon 1912, daß oberhalb  $55^{\circ}$  C. Brot überhaupt nicht altbacken wird.<sup>1)</sup> Die folgenden ausführlichen Versuche nehmen den letzten Zweifel fort.<sup>2)</sup> Ich ließ vier große Wassertrockenschränke mit hermetisch schließender Tür konstruieren. Dieselben konnten je einige Brote enthalten. Sie wurden mittels Quecksilberregulator auf der richtigen Temperatur gehalten. Dann wurden frische Brote aus dem gleichen Backsel in die vier Trockenschränke gelegt. Zu gleicher Zeit wurde ein Brot in frischem Zustand untersucht; ein anderes wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, um später die Proben für den altbackenen Zustand zu geben. Ein solcher Versuch bildet —

---

<sup>1)</sup> Das Altbackenwerden des Brotes vom physikalisch-chemischen Standpunkt betrachtet. Zeitschr. f. Elektrochemie, 16. Febr. 1913.

<sup>2)</sup> Versuche an Stückchen Brotkrume fallen zuweilen etwas abweichend aus; vermutlich da solche Stückchen stellenweise austrocknen durch Kondensation von Wasser gegen die Glaswände. Diese Komplikationen werden vermieden, wenn man ganze Brote bei hoher Temperatur aufbewahrt.

wie ich nebenbei bemerken möchte — einen sehr lohnenden Vorlesungsversuch.<sup>1)</sup>)

Beim Aufbewahren der Brote ist auf einen Punkt peinlich zu achten: es soll jeder etwas bedeutende Wasserverlust vermieden werden. Bei den niedrigen Temperaturen ist es nicht schwierig, das zu erreichen, bei den höheren (80—90° C.) ist es eine recht schwierige Aufgabe. Der hermetische Verschluss der großen Trockenschränke läßt leicht etwas zu wünschen übrig und bei langem Bewahren bei höheren Temperaturen rächen kleine Fehler sich schon merklich, im Besonderen in der Härte. Ich packte dann die Brote in mehrere Schichten Blattaluminium ein und legte sie so in die Trockenschränke. Doch war bei den höchsten Temperaturen bisweilen noch ein kleiner Wasserverlust eingetreten, der sich dann durch etwas zu kleine Werte für die Härte äußerte; die anderen Größen wurden kaum affiziert.

Die Bestimmungen geschahen nach den im ersten Teil beschriebenen Methoden.

---

<sup>1)</sup> Am besten nimmt man für solche Vorlesungsversuche Brote, die etwas sauer reagieren. Die saure Reaktion hemmt nämlich die Entwicklung von Heubacillen, die sonst zuweilen bei solchen Versuchen stören, da sie durch ihren penetranten Geruch schon bei minimaler Entwicklung merklich werden.

Sehr geeignet ist zum Beispiel das in Deutschland allgemein übliche Graubrot, das aus kleienfreiem Roggenmehl mittels Sauerteig bereitet wird. Auch Korinthenbrot (mit sehr viel Korinthen) eignet sich ausgezeichnet. Es ist geradezu überraschend zu sehen, wie ausgezeichnet sich das Brot nach 20—24 Stunden gehalten hat. Die Hörer werden die Brote, nachdem sie an der freien Luft etwas abgekühlt sind, für wirklich frischbackenes Brot halten. Demonstriert man dann noch daneben den Farbenwechsel einer mit NO<sub>2</sub> gefüllten Glasröhre, so bekommen die Hörer einen lebhaften Eindruck von der Bedeutung des Begriffes chemisches Gleichgewicht.

Am besten läßt man sich für solche Vorlesungsversuche einen Wassertrockenschrank aus Weißblech darstellen, der eben so groß ist, daß er ein oder zwei Brote enthalten kann und dessen Tür mittels Schrauben hermetisch geschlossen werden kann. Derselbe braucht mit Fuß nicht mehr als 25 Mark zu kosten.

## Erste Versuchsreihe — Dauer 24 Stunden.

	Konsistenz		Quellungs- vermögen	Lösliche Amylose %
	Krümligkeit	Härte		
frisch (1 1/2 Stunden alt)	frisch	0,128	51 1/2 } 52 1/2 } 52	4,05 } 4,11 } 4,08
80°	frisch	—	53 1/2 } 53 1/2	4,22 } 4,23 } 4,23
70°	frisch	0,126	49 1/2 } 49 1/2	4,09 } 4,09
60°	frisch	0,126	48 } 48 1/2 } 48 1/2	4,00 } 4,03 } 4,02
50°	noch fast frisch	0,116	47 1/2 } 48 1/2 } 48	3,89 } 3,96 } 3,93
17°	altbacken	0,016	38 } 38 1/2 } 38 1/2	3,07 } 3,04 } 3,06

## Zweite Versuchsreihe — Dauer 24 Stunden.

	Konsistenz		Quellungs- vermögen	Lösliche Amylose %
	Krümligkeit	Härte		
frisch (1 1/2 Stunden alt)	frisch	0,130	50 } 51 } 50 1/2	3,41 } 3,51 } 3,46
80°	frisch	—	50 } 50 1/2 } 50 1/2	3,56 } 3,51 } 3,54
70°	frisch	—	50 1/2 } 49 1/2 } 50	3,42 } 3,49 } 3,46
60°	frisch	0,116	49 } 49 1/2 } 49 1/2	3,42 } 3,43 } 3,43
50°	fast frisch	0,106	47 } 47 1/2 } 47 1/2	3,36 } 3,38 } 3,37
17°	altbacken	0,016	38 } 37 } 37 1/2	2,23 } 2,25 } 2,24

Dritte Versuchsreihe — Dauer 24 Stunden.

	Konsistenz		Quellungs- vermögen	Lösliche Amylose %
	Krümligkeit	Härte		
frisch (2 Stunden alt)	frisch	0,160	51 } 51 51	4,02 } 3,99 3,96
60°	frisch	0,150	47 1/2 } 47 1/2 47	4,03 } 4,00 3,97
50°	fast frisch	0,132	46 } 46 46	3,78 } 3,77 3,76
40°	halb altbacken	0,090	42 } 42 1/2 43	3,49 } 3,53 3,56
30°	fast altbacken	0,060	42 } 42 42	3,32 } 3,29 3,26
17°	altbacken	0,040	40 } 40 39 1/2	3,11 } 3,10 3,09
4°	sehr altbacken	0,025	38 1/2 } 38 1/2 38	3,04 } 3,06 3,08

Vierte Versuchsreihe — Dauer 24 Stunden.

	Konsistenz		Quellungs- vermögen	Lösliche Amylose %
	Krümligkeit	Härte		
frisch	frisch	0,098	50 1/2 } 49 47 1/2	3,02 } 3,03 3,04
60°	frisch	0,082	47 1/2 } 47 46	3,03 } 2,92 2,81
50°	fast frisch	0,066	47 1/2 } 47 46 1/2	2,79 } 2,80 2,80
40°	halb altbacken	0,046	43 1/2 } 43 42 1/2	2,65 } 2,62 2,59
30°	fast altbacken	0,026	41 1/2 } 41 40 1/2	2,46 } 2,45 2,44
17°	altbacken	0,010	37 1/2 } 37 36	2,33 } 2,35 2,37
4°	sehr altbacken	0,010	37 } 37 37	2,30 } 2,31 2,32

Wie wir sehen, bleibt Brot bei höheren Temperaturen frisch, bei mittleren wird es nur halbtrocken, auch wenn die Erhitzung tagelang dauert.

Es sind daher die Backveränderung und das Altbackenwerden tatsächlich Gleichgewichtsprozesse. Nun ist die Backveränderung offenbar mit der Verkleisterung eng verwandt. Verkleistert man etwa 5 g Weizenstärke mit 100 g Wasser bei 100° C., so treten die gleichen Veränderungen wie beim Backen auf, nur in viel stärkerem Maße. Die Stärke wird dabei ganz weich, ihr Quellungsvermögen steigt zu 100 bis 200 ccm, die Menge löslicher Amylose bis zu 8%. Man wäre daher geneigt, die Backveränderung der Stärke als eine unvollständige Verkleisterung aufzufassen. Diese Auffassung führt uns zu einer ganz merkwürdigen Folgerung, daß nämlich die gewöhnliche Verkleisterung — die man geneigt wäre, für den Typus einer unumkehrbaren Reaktion zu halten — im Grunde ein Gleichgewichtsprozeß ist. In einer folgenden Abhandlung werde ich diese Theorie der Verkleisterung näher begründen. Es werden dann auch die sogenannten Retrogradierungserscheinungen des Kleisters — die L. Maquenne so ausführlich studiert hat<sup>1)</sup> — ihre ungezwungene Erklärung finden.

Vorläufig aber steht jedenfalls schon fest, daß die Backveränderung der Weizenstärke ein Gleichgewichtsprozeß ist.

<sup>1)</sup> Comptes rendus, Bd. 137, S. 88, 797 und 1266 (1903); Bd. 138, S. 49, 213 und 375 (1904); Annales de chim. et de phys., 8. Serie, Bd. 2, S. 109—134 (1906).