

Über die merkwürdige Eigenschaft der Aldehyde, das Altbackenwerden des Brotes zu hemmen.

Von

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

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam, Abteil. Prof. A. Smits.)
(Der Redaktion zugegangen am 27. Dezember 1915.)

1. Einleitung, Fragestellung.

Gibt es Substanzen, die das Altbackenwerden des Brotes hemmen? Nehmen wir mal an, daß sie beständen und nicht schädlich wären oder einen unangenehmen Geschmack hätten, welche eine Umwälzung würden sie nicht verursachen in dem alten, sich so wenig ändernden Bäckereibetrieb! Es würde dann möglich sein, Brot herzustellen, das nicht, oder viel später altbacken wird als das gewöhnliche. Die sozialen und politischen Folgen einer solchen Erfindung wären kaum zu übersehen. Die Nacharbeit der Bäcker wäre dann überflüssig; vorhandene Weizen- und Roggenvorräte würden viel länger reichen, da nicht immer wieder ein Teil des Backwerks wegen Altbackenheit fortgeworfen werden würde.

Die praktische Erfahrung der Bäcker liefert keine Hinweise, in welcher Richtung wir nach solchen hemmenden Substanzen zu suchen hätten. Die Stoffe, die zuweilen zu diesem Zwecke dem Brotteig zugefügt werden (wie z. B. verkleisterte Stärke, Malzextrakt, Fett usw.) üben — wie ich später zeigen werde — keinen eigentlichen hemmenden Einfluß aus. Sie maskieren bloß den Einfluß, den das Altbackenwerden auf die Konsistenz der Brotkrume ausübt und zwar nur in geringem Maße. Es würde aber eine allzumühsame Arbeit sein, ohne Hinweise oder ohne festen Plan, den Einfluß verschiedener Substanzen zu probieren. Die Zahl der bekannten chemischen Verbindungen ist ja so groß, daß man nur einen kleinen Bruchteil derselben ausprobieren kann. Wir brauchen daher zuerst

eine orientierende Untersuchung, die uns solche Hinweise geben sollte.

Nun hat es sich schon wiederholt herausgestellt, daß Substanzen, die eine bestimmte Eigenschaft besitzen (z. B. fluorescieren, oder Farbstoffe sind, oder eine bestimmte pharmakologische Wirkung besitzen), alle eine gleiche chemische Gruppe enthalten. Ich habe darum in erster Linie untersucht, ob es auch chemische Gruppen gibt, die einen frischhaltenden Einfluß besitzen. Erst dann werden wir wirklich beurteilen können, ob Hoffnung besteht, praktisch brauchbare Substanzen zu finden.

2. Fassung der Frage in ihrer einfachsten Form.

Setzt man dem Teig eine Substanz zu, so kann sie in sehr verschiedener Weise die Brotbereitung und das Altbackenwerden beeinflussen. Sie kann z. B. auf die Hefe oder auf die Gärung einwirken, oder die Änderung beeinflussen, die die Stärke beim Backen erleidet, oder sie kann dem Gluten andere Eigenschaften geben, oder endlich sie kann die eigentliche Umsetzung von frisch in altbacken abändern. Wollen wir die Frage in ihrer einfachsten Form studieren, so müssen wir zuerst nur den letztgenannten Einfluß untersuchen; erst später kommen dann die komplizierteren Probleme an die Tagesordnung.

Um die Frage in ihrer einfachsten Form zu untersuchen, muß man in das fertige gebackene und abgekühlte Brot eine Substanz bringen und gleichmäßig durch das Brot verteilen. Das ist nun im allgemeinen eine sehr schwierige Aufgabe, die mir in den meisten Fällen sogar unlöslich zu sein scheint. Es gibt aber einen Fall, in dem es leicht gelingt, sie zu lösen, nämlich wenn man flüchtige Substanzen untersucht. Bringt man in ein Stöpselfläschchen ein Stück Krume und daneben eine kleine Menge einer gut flüchtigen Flüssigkeit, die leicht wasserlöslich ist, so wird diese sich gleichmäßig in das Brot verteilen. Sie wird sich nämlich in dem Quellungswasser des Brotes lösen und so auf die Brotsubstanz einwirken können. Ist die Substanz nur wenig löslich oder wenig flüchtig, so

bleibt es immer eine offene Frage, ob eine etwaige ungenügende Wirksamkeit nicht nur eine Folge ist vom ungenügenden Grad, in dem sie vom Brot aufgenommen wird.

3. Versuchsanordnung.

Die Schwierigkeit ist, wie zu beurteilen, ob das Brot frisch geblieben ist oder nicht? Der bekannteste Unterschied zwischen frisch und altbacken liegt in der Konsistenz; wie jedermann weiß, ist frisches Brot weicher, leichter eindrückbar als altbackenes, während das altbackene Brot eine Krümligkeit besitzt, die dem frischen fehlt. Es ist aber schwierig, auf diesem Prinzip ein Verfahren zu bauen, um den Altbackenheitsgrad zu beurteilen. Für die einfache Unterscheidung zwischen frischem und altbackenem Brot ist zwar die Konsistenz oft genügend, aber es ist schwierig oder sogar unmöglich, den Altbackenheitsgrad in dieser Weise in Zahlen auszudrücken. Dazu kommt noch, daß viele Substanzen auf das Glutenskelett des Brotes einwirken und ihm eine andere Konsistenz geben, z. B. eine härtere oder zähere; dadurch fühlt das Brot sich etwas anders an als gewöhnlich, auch wenn die Stärke — in der sich die Grundveränderung des Altbackenwerdens abspielt — sich nicht geändert hat. Es ist darum besser, den Altbackenheitsgrad in anderer Weise zu beurteilen. Wie ich früher ausführlich gezeigt habe,¹⁾ sind die Bestimmung des Quellungsvermögens und der Menge der in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Polysaccharide (kurzweg Amylose) Methoden, die frei sind von diesen Schwierigkeiten. Die habe ich darum der Hauptsache nach benutzt. Für die genaue Ausführung dieser Bestimmungen verweise ich auf meine frühere Arbeit, in der ich sie genau beschrieben habe (loc. cit.). Sie wurden bei den jetzigen Untersuchungen genau so ausgeführt, wie dort beschrieben ist. Hier bringe ich nur noch kurz in Erinnerung, daß zur Bestimmung des Quellungsvermögens der Brotkrume 10 g durch ein feines Seidensieb gerieben und in einem Meßzylinder von 250 ccm dekantiert wird: das Quellungsvermögen wird ausgedrückt durch

¹⁾ Das Altbackenwerden des Brotes vom physiologisch-chemischen Standpunkt betrachtet, Diese Zeitschrift, Bd. 95, 1915.

das Volumen des Dekantats nach 24stündigem Absitzen. Den Gehalt an löslicher Amylose habe ich wiederum bestimmt durch Ausziehen von 10g Brotkrume mit 250 ccm Wasser, klar filtrieren des Auszuges, Eindampfen, Niederschlagen mit überschüssigem Alkohol, Auffangen auf gewogenem Filter, Wägen des Präzipitates, Korrektur für Eiweißgehalt (Kjeldahl). Der Gehalt an löslicher Amylose wurde in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Die Versuchsanordnung war also die folgende: 10 g Krume eines Brotes, das 1 bis 1¹/₂ Stunden vorher den Ofen verlassen hatte, wurde in eine kleine Stöpselflasche gebracht und kam dabei auf einige Stückchen Glasröhre zu liegen; eine Flüssigkeit, die den Boden der Stöpselflasche bedeckte, konnte daher das Brot nicht benetzen. Es wurde nun ein halber Kubikzentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit auf den Boden des Fläschchens gebracht und das Fläschchen geschlossen. Innerhalb einer Stunde war alle Flüssigkeit vom Brot aufgenommen worden. Nach genau 24 oder 48 Stunden wurde das Fläschchen geöffnet, das Brot wurde nun untersucht auf seinen Gehalt an löslicher Amylose und auf sein Quellungsvermögen, nebenbei auch auf Konsistenz. Natürlich wurden zur Vergleichung auch die Werte dieser Größen bei frischem und bei altbackenem Brot (24 oder 48 Stunden alt) bestimmt.

In dieser Weise habe ich eine ausführliche Reihe von flüchtigen wasserlöslichen Substanzen auf ihre frischhaltende Kraft untersucht und zwar gruppenweise, um zu sehen, ob etwaige Einflüsse von bestimmten Gruppen bedingt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werde ich demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich beschreiben. Aber das Hauptergebnis möchte ich schon jetzt mitteilen.

4. Die frischhaltende Kraft der Aldehyde.

Ich fand nämlich die merkwürdige Tatsache, daß sämtliche Aldehyde oder Substanzen mit einer Aldehydgruppe das Altbackenwerden des Brotes hemmen oder sogar aufheben, wenn sie nur genügend flüchtig und genügend wasserlöslich sind. Die folgenden Zahlen mögen das beweisen:

Erste Versuchsreihe. (Dauer 2 × 24 Stunden):

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
Frisch	48 } 48 1/2	4,21 4,21 %
	48 1/2 }	
Altbacken	33 } 33 1/2	2,74 } 2,84 %
	33 1/2 }	2,93 }
Formaldehyd	38 } 38 1/2	3,45 } 3,35 %
(1 1/2 ccm Formalin)	39 }	3,25 }
Acetaldehyd	46 } 47	3,85 3,85 %
	48 }	
Propylaldehyd	47 1/2 } 48 1/2	3,95 } 3,93 %
	49 1/2 }	3,90 }
Normal-Butylaldehyd . .	45 } 45 1/2	3,70 } 3,73 %
	46 }	3,75 }
Isobutylaldehyd	43 } 43 1/2	3,65 3,65 %
	44 }	
Isovalerylaldehyd	40 1/2 } 40 1/2	3,40 3,40 %
	40 }	

Zweite Versuchsreihe. (Dauer 24 Stunden.)

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
Frisch	49 1/2 } 50	3,18 } 3,22 %
	50 }	3,26 }
Altbacken	37 } 37	1,99 } 2,05 %
	37 }	2,11 }
Formaldehyd	50 1/2 } 50 1/2	2,52 } 2,55 %
(1 1/2 ccm Formalin)		2,58 }
Acetaldehyd	48 1/2 } 49 1/2	2,99 } 3,03 %
	50 }	3,07 }
Propylaldehyd	49 1/2 } 50 1/2	2,97 } 2,99 %
	51 1/2 }	3,00 }
Normal-Butylaldehyd .	48 } 49	2,59 } 2,63 %
	49 1/2 }	2,67 }
Isobutylaldehyd	47 1/2 } 48	2,71 } 2,70 %
	48 1/2 }	2,69 }
Isovalerylaldehyd	45 1/2 } 46	2,39 } 2,32 %
	46 1/2 }	2,24 }

Dritte Versuchsreihe. (Dauer 24 Stunden.)

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
Frisch	47 } 47	—
	47 } 47	
Altbacken	30 1/2 } 31 1/2	—
	32 } 31 1/2	
Formaldehyd	40 1/2 } 40 1/2	—
(1 1/2 ccm Formalin)	40 1/2 } 40 1/2	
	40 1/2 } 40 1/2	
Isovalerylaldehyd	41 } 41 1/2	—
	42 } 41 1/2	

Vierte Versuchsreihe. Dauer 2 x 24 Stunden:

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
Frisch	53 1/2 } 54	4,27 } 4,20 %
	54 } 54	4,12 } 4,20 %
Altbacken	38 } 38	2,76 } 2,72 %
	38 } 38	2,65 } 2,72 %
Acetaldehyd	55 } 54 1/2	4,18 } 4,08 %
	54 } 54 1/2	3,98 } 4,08 %

Fünfte Versuchsreihe. Ungesättigte Aldehyde.
(Dauer 24 Stunden).

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
a) Acrolein.		
Frisch	55 } 55	—
	55 } 55	
Altbacken	38 } 38 1/2	—
	39 } 38 1/2	
Acrolein	56 } 55 1/2	—
	54 1/2 } 55 1/2	
b) Crotonaldehyd.		
Frisch	55	4,61 %
Altbacken	37	3,97 %
Crotonaldehyd	55	4,41 %

Bei der vierten und fünften Versuchsreihe wurde den Mustern «frisch» und «altbacken» bei der Behandlung mit Wasser $\frac{1}{2}$ ccm Aldehyd zugefügt. Diese Vorsichtsmaßnahme zeigte sich aber als überflüssig, da die Werte für Quellungsvermögen und lösliche Amylose dadurch nicht merklich beeinflußt wurden.

Der Versuch eignet sich auch sehr gut als Vorlesungsversuch. Man wähle dann Propylaldehyd oder Isobutylaldehyd¹⁾ (beide Präparate sind bei Kahlbaum käuflich), da diese Substanzen die Konsistenz des Glutenskeletts des Brotes nicht oder kaum beeinflussen und dennoch intensiv frisch halten. Am nächsten Tag ist die Krume des Weizenbrotes frisch und weich geblieben, während Kontrollmuster ohne Aldehyd krümlig und härter geworden sind. Der Unterschied der Konsistenz ist frappant und der Versuch ein einfacher.

Ketone verhalten sich oft ähnlich wie Aldehyde. Es ist daher interessant, zu wissen, ob sie das Altbackenwerden gleichfalls hemmen.

Einfluß von Ketonen.

Erste Versuchsreihe. (Dauer: 24 Stunden):

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
Frisch	49 } 50 51 }	3,74 ‰
Altbacken	35	2,68 ‰
Aceton	38	2,65 ‰
Methyläthylketon	39	2,77 ‰
Diäthylketon	39	2,90 ‰
Methylproylketon	39	2,96 ‰

¹⁾ Propylaldehyd eignet sich am allerbesten.

Zweite Versuchsreihe. (Dauer: 24 Stunden).

	Quellungsvermögen	Lösliche Amylose
Frisch	46 ¹ / ₂ } 46 ¹ / ₂ 46 ¹ / ₂ }	3,80 } 3,75 ‰ 3,69 }
Altbacken	33 ¹ / ₂ } 34 34 }	2,67 } 2,66 ‰ 2,65 }
Aceton	34 } 34 ¹ / ₂ 35 }	—
Methyläthylketon	34 ¹ / ₂ } 36 35 }	2,66 } 2,69 ‰ 2,71 }
Diäthylketon	35 ¹ / ₂ } 36 36 ¹ / ₂ }	2,81 } 2,79 ‰ 2,76 }
Methylpropylketon	33 ¹ / ₂ } 33 ¹ / ₂ 33 ¹ / ₂ }	2,60 } 2,64 ‰ 2,68 }

Wir sehen daher, daß die Aldehydgruppe das Vermögen besitzt, das Altbackenwerden des Brotes zu hemmen oder aufzuheben, während der Ketongruppe dieses Vermögen abgeht. Diese Tatsache ist um so auffälliger, da im allgemeinen Aldehyde und Ketone sich in ähnlicher Weise verhalten. Eine verschiedene Wirkung kommt aber bekanntlich öfter vor, sie wird z. B. gefunden bei der Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf die Hydroxylgruppe der Zuckerarten. Es verbinden die Aldehyde sich ja leicht, auch ohne Kondensationsmittel mit den Zuckerarten, während die Ketone dies nur schwierig, unter Anwendung eines Kondensationsmittels tun.

Es ist geradezu überraschend, wie lange man das Brot in dieser Weise frisch halten kann. Es gelang z. B. ohne Schwierigkeiten es 14 Tage lang frisch zu halten, wie folgende Tabelle des Quellungsvermögens zeigt:

	Acetaldehyd		Acrolein
Frisch	53 ¹ / ₂ } 54 } 54	Frisch	55 } 55 } 55
Altbacken (2 × 24 Stunden alt)	38 } 38 } 38	Altbacken (2 × 24 Stunden alt)	38 } 39 } 38 ¹ / ₂
2 × 24 Stund. lang mit Aldehyd aufbewahrt	55 } 54 } 54 ¹ / ₂	2 × 24 Stunden mit Acrolein aufbewahrt	56 } 54 ¹ / ₂ } 55 ¹ / ₂
2 Wochen lang mit Aldehyd aufbewahrt	49 ¹ / ₂ } 47 ¹ / ₂ } 48 ¹ / ₂	3 Wochen lang mit Acrolein aufbewahrt	54 } 53 } 53 ¹ / ₂

Man würde niemals geglaubt haben, daß es möglich wäre, Brot so lange frisch zu halten!

Praktisch brauchbare Substanzen, die in ähnlicher Weise das Brot frisch halten, wären — wie gesagt — von unabsehbarer sozialer und politischer Bedeutung. Man würde dann durch Beimischung der Substanzen zum Brote Backwaren herstellen können, die sich Tage bis Wochen länger frisch halten als das gewöhnliche Brot!

Die vorliegende Arbeit beweist, daß solche Substanzen im Prinzip möglich sind. Sollte es der deutschen chemischen Industrie, die schon so manches große Problem gelöst hat, nicht möglich sein, die richtigen Substanzen zu finden?

Zusammenfassung.

Aldehyde üben auf die Stärke des Brotes einen frischhaltenden Einfluß aus. Ketonen fehlt diese Eigenschaft.

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit von Emil Abderhalden: Weitere Studien über den Stickstoffstoffwechsel. Seite 1, dieses Bandes. In einigen Tabellen (Seite 105 usw.) ist zu lesen statt Gesamt-N-Ausscheidung in g und N-Bilanz in g Gesamt-N-Ausscheidung in mg und N-Bilanz in mg.

Berichtigung

zu der Arbeit «H. Thierfelder und O. Schulze», Ein neues Verfahren, usw. Seite 303, Fußnote¹⁾ muß es heißen: «etwa 0,3% in Äther», statt: «etwa 3% in Äther».