

ZUR FRAGE DER THERMISCHEN ZERSTÖRUNG VON
THIAMIN BEIM TROCKNEN VON LEBENSMITTELN
(UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG VON
MEHLPRODUKTEN)*J. HERRMANN UND L. TUNGER (BERLIN)*

Es gibt eine Unzahl analytischer Untersuchungen für die Vitamin-B₁-Verluste bei den verschiedenen Herstellungsarten von Lebensmitteln. In manchen Fällen sind die Ergebnisse sehr unterschiedlich bzw. sogar widersprüchlich was einerseits darauf zurückzuführen ist, dass unterschiedliche Vitamin-B₁-Bestimmungsmethoden (biologische, mikrobiologische, chemische und physikochemische) angewandt wurden und es andererseits oft nicht klar ist, ob man als Vitamin B₁ neben Thiamin auch die Cokarboxylase und das „gebundene“ Thiamin mitbestimmt hatte.

Als Endergebnis dieser Bemühungen kann man heute sagen, dass eine Reihe von massgeblichen Faktoren, die bei der Vitamin-B₁-Zerstörung eine Rolle spielen, erkannt wurden. Dieses gilt vor allem, wenn man mit Modellösungen oder -substanzen unter definierten Bedingungen arbeitet. Solche Einflüsse sind die Erhitzungszeit und -temperatur, der pH-Wert, die An- oder Abwesenheit von Salzen, Schwermetallen, Nichtelektrolyten und Sauerstoff¹. Der Einfluss dieser Faktoren als einzige Variable bei sonst konstanter Zusammensetzung ist z. T. gut untersucht. Dieses trifft sowohl für die Modellsubstanz als auch für viele Prozesse der Verarbeitung und Zubereitung unserer Lebensmittel, wie Sterilisieren, Gefrieren, Kochen, Dämpfen, Garen, Kaltsterilisation und Langlagerung zu. Dabei kann man mit mehr oder weniger Berechtigung sagen, dass sich die Zusammensetzung des Lebensmittels bei diesen Prozessen nicht wesentlich verändert, so dass die An- oder Abwesenheit der obigen einflussnehmenden Stoffe sowie ihre Konzentration konstant blieb.

In diesen Fällen war es auch möglich, die Reaktionskinetik des Vitamin-B₁-Abbauers zu klären. Im allgemeinen fand man dabei das Re-

aktionsschema einer mono- bzw. pseudomonomolekularen Reaktion, d. h. Graden für den Vitamin-B₁-Abbau, wenn man die Abnahme des Vitamin B₁ gegenüber der Zeit, bei konstanter Temperatur halblogarithmisch wie in Abb. 1 auftrug. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten folgte der Arrheniusschen Gleichung, wie es Abb. 2 zeigt.

Einen ganz anderen Charakter weisen jedoch die technologischen Prozesse auf, die mit dem Dehydrieren von Lebensmitteln verbunden sind.

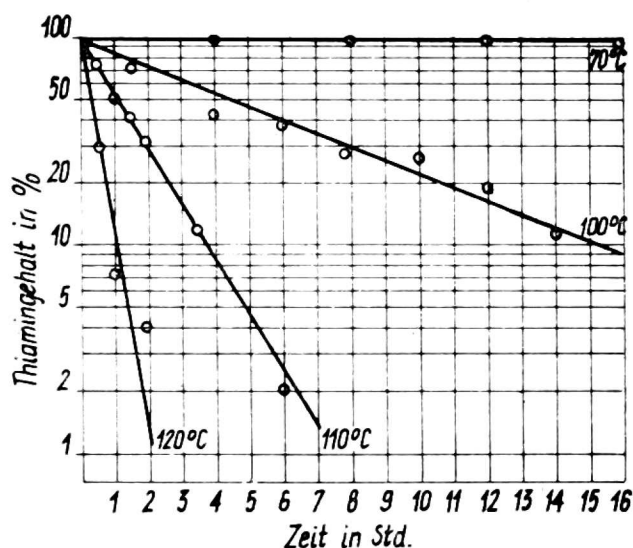


Abb. 1. Die Abnahme des Thiamingehaltes von Weizenteig in Abhängigkeit von der Erhitzungszeit bei unterschiedlichen Temperaturen²

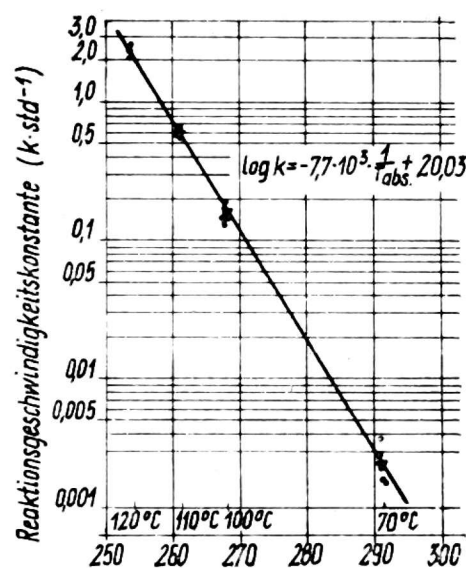


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Thiaminzerstörung im Weizenteig²

Durch die fortlaufende Wasserabgabe beim Trocknen derselben ändert sich nicht nur der Feuchtigkeitsgehalt, sondern es treten auch wesentliche Konzentrationsverschiebungen der stofflichen Faktoren und evtl. sogar des pH-Wertes auf. Dieses muss, zumal wenn man unter Hitzeanwendung trocknet, zwangsläufig dazu führen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Vitamin-B₁-Zerstörung für verschiedene Wassergehalte schon bei konstanter Temperatur unterschiedliche Werte zeigen. Dieser Tatsache hat man meines Erachtens kaum bisher Rechnung getragen, weil die Untersuchungen, die sich mit den Vitamin-B₁-Verlusten beim Trocknen der Lebensmittel befassen, lediglich den Anfangswert vor und den Endwert nach dem Prozess berücksichtigen. Meist wird nur der Einfluss der Trocknungstemperatur diskutiert, ohne die Tatsache zu berücksichtigen, dass in den verschiedenen Trocknungsstufen der Wassergehalt auch unterschiedlich ist. Wir stießen auf diese Erscheinung, als wir die Vitamin-B₁-Zerstörung im Brotteig reaktions-

kinetisch untersuchten. Wengleich daher sich unsere Arbeit nicht direkt mit dem Trocknen der Lebensmittel, wie sie als Thematik dieses Symposiums vorgesehen ist, im Einklang befindet, so sind unser Erachtens die gezogenen Schlussfolgerungen für die Dehydrierungsprozesse wichtig, wie man noch sehen wird.

In einer früheren Arbeit hatten wir eine mathematische Methode entwickelt, wie man bei Kenntniss des Temperaturverlaufs im Brotinneren beim Backprozess mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Vitamin-B₁-Abbaues die Zerstörung desselben in der Krume berechnen kann². Zu diesem Zweck wurden Teige aus Weizenmehl 100%-iger Ausmahlung jeweils mit 680 g Mehl und 445 ml Wasser und einem Hefe- bzw. Salzzusatz von 3% bzw. 1,2% in direkter Führung hergestellt. Die Untersuchung geschah erst nach 3 mal 30 Min. Teigruhe, um den Verhältnissen der Praxis zu entsprechen. Je 10 g Teig wurden in Reagenzgläsern eingewogen und als Ampulle zugeschmolzen, die im Trockenschrank bei konstanten Temperaturen (70°; 100°; 110° und 120°C) unterschiedlichen Erhitzungszeiten ausgesetzt wurden. Die Vitamin-B₁-Bestimmung geschah nach der Thiochrommethode nach vorgehender Aufbereitung mit 0,1n HCl und enzymatischer Hydrolyse mit Hefephosphatase, um gebundenes Thiamin aus natürlichen Eiweissen und Esterverbindungen freizulegen. Die Bestimmung geschah nach Gassmann⁸, wobei störende Nebenfluoreszenzanteile durch Silikataustauscher abgetrennt wurden.

Wie man sieht, ergab die Auftragung der prozentualen Thiaminzerstörung im halblogarithmischen Maßstab gegen die Erhitzungszeit bei konstanter Temperatur eine Gerade, die in Übereinstimmung mit vielen Untersuchungen an anderen Lebensmitteln nach der Literatur beweist, das der Abbau in der Art einer monomolekularen oder pseudomonomolekularen Reaktion verläuft. Ermittelt man mit Hilfe dieser Geraden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Temperaturen und trägt diese halglogarithmisch gegen $1:T$ auf, so bekommt man in Bestätigung der Arrheniusschen Gleichung eine Gerade (s. Abb. 2).

Ähnliche Geraden nach Abb. 1 und 2 bekamen wir für den Thiaminabbau in Roggen, der sonst unter gleichen Versuchsbedingungen gegenüber Weizen etwas verzögert war. Eine Erklärung hierfür dürfen in dem niedrigen pH-Wert des Roggenteiges von 4,8 im Vergleich zu Weizenteig mit pH 6,3 zu suchen sein, wobei aus der Literatur bekannt ist, dass Vitamin B₁ mit steigenden pH-Wert schneller zerstört wird¹.

Mit Hilfe von Abb. 2, aus der sich eine Aktivierungsenergie von 35,4 kcal und ein Q_{10} -Wert von 3,5 ergaben, konnte man die Thiaminzerstörung in der Brotkrume beim Backprozess nach einer Methode, wie sie

zur Berechnung des Sterilisationswertes in der Konservenindustrie üblich ist⁴ berechnen. Er betrug für die Krume 5,7%.

Wir bemühten uns auch den Thiaminverlust mathematisch in der Rinde und der Kruste des Brotes zu berechnen. Abgesehen von den schwer messbaren Temperaturen in den dünnen Randschichten der Brotes beim Backprozess stiessen wir auf die Schwierigkeit, dass ausser den beiden Variablen, Erhitzungszeit und -temperatur, noch die Veränderung des Wassergehaltes in den Randpartien des Brotes hinzukommt. Im Innern hat der Teig durchschnittlich 43 bis 46% Wassergehalt, sodass dort die Berechnung verhältnismässig einfach ist, zumal im Inneren keine Temperaturen über 100°C erreicht werden. Um auch Ausgaben über die Randpartien machen zu können mussten Untersuchungen durchgeführt werden, wie sich der Thiaminabbau bei verschiedenen Wassergehalten im Teig verhält. Schon bei der Bestimmung des Vitamin-B₁ Abbaues gemäss Abb. 1 konnten wir feststellen, dass, falls die Untersuchung in nicht zugeschmolzenen Reagenzgläsern durchgeführt wurde, der Vitaminabbau bei offenen Gläsern geringer war. Dieses beruht offenbar auf der bekannten Tatsache, dass das Thiamin in trockenen Lebensmitteln verhältnismässig hitzenbeständig ist und im feuchten Zustand leichter zerstört wird.

Um nun den Einfluss des Wassergehaltes der Mehle auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu überprüfen, wurden Weizenmehlproben (5 g Substanz pro Ampulle) — beginnend mit 5% Wassergehalt (das Mehl wurde unter Vakuum bei 30°C mit Hilfe von vorgetrockneter Luft

Tabelle 1

Die im Weizenvollkornmehl verbleibenden prozentualen Thiamingehalte nach 2- bzw. 10-stündigem Erhitzen bei 90 °C bzw. 110 °C in Abhängigkeit vom Wassergehalt und die sich daraus ergebenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) der Thiaminzerstörung (berechnet für eine monomolekulare Reaktion)

Temperatur 90 °C			Temperatur 110 °C		
Wassergehalt in %	Thiamingehalt in %	k in h ⁻¹	Wassergehalt in %	Thiamingehalt in %	k in h ⁻¹
5	86,6	0,0143	5,7	73	0,157
6,4	84,8	0,0165	7,7	58	0,279
8,5	75,0	0,0288	8,6	38	0,379
12,9	45,9	0,0778	12,5	14	0,982
18,4	42,8	0,0849	17,7	18	0,857
25,5	38,4	0,0957	25,2	21	0,778
30,3	47,2	0,0751	32,6	28	0,636
37,5	44,5	0,0810	39,8	30	0,602
58,0	63,0	0,0461	46,9	33	0,554
			58,4	44	0,409

6 Stunden behandelt) — bis zu Feuchtigkeitsgehalten von 50% Temperaturen von 90° bzw. 110°C zehn bzw. zwei Stunden ausgesetzt.

In Tab. 1 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k , unter der Voraussetzung, dass es sich um eine monomolekulare Reaktion wie bei Abb. 1 handelt, aus dem verbleibenden Thiamingehalt nach folgender Formel berechnet:

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot 10 \text{ g} \frac{100}{A}$$

Hierin bedeuten k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, t die Zeit in Stunden und A den prozentualen Thiamingehalt (Anfangsgehalt vor dem Erhitzen = 100%).

Dabei stellt sich überraschender Weise heraus, dass der Thiaminabbau mit steigendem Wassergehalt nicht stetig zunimmt, sondern bei einem bestimmten Wassergehalt ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein Maximum zeigt. Dieses geht auch aus Abb. 3 hervor, bei der im halblogarithmischen Maßstab die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt aufgetragen wurden. Den halblogarithmische Maßstab wurde gewählt, weil die gefundenen Werte dann in etwa auf einer Geraden statt auf einer Kurve liegen, wie sie sich bei etwa 13% Wassergehalt ein Maximum zeigen.

Wenngleich es schwer ist, aus diesen reaktionskinetischen Untersuchungen Schlüsse zu ziehen, drängt sich doch eine Deutung für die Maximumbildung direkt auf. Im wesentlichen diskutiert man bei der Thiaminzerstörung im Backwaren meist zwei Möglichkeiten, nämlich die hydrolytische Zerstörung oder die Teilnahme des Vitamin B₁ an der Maillardreaktion bzw. an den nicht enzymatischen Bräunungsreaktionen⁵. Enzymatische Veränderungen dürfen sowieso in diesem Falle bei diesen hohen Erhitzungstemperaturen wegen der Inaktivierung der Enzyme (zumindesten bei den hohen Feuchtigkeiten) ausgeschlossen sein. Falls ein hydrolytischer Abbau des Thiamins vorliegt, ist das Maximum in Abb. 3 nicht erklärbar, da die Hydrolyse mit steigendem Wassergehalt verstärkt verlaufen müsste.

In Bezug auf die Meillardreaktion weiss man jedoch, dass dieselbe

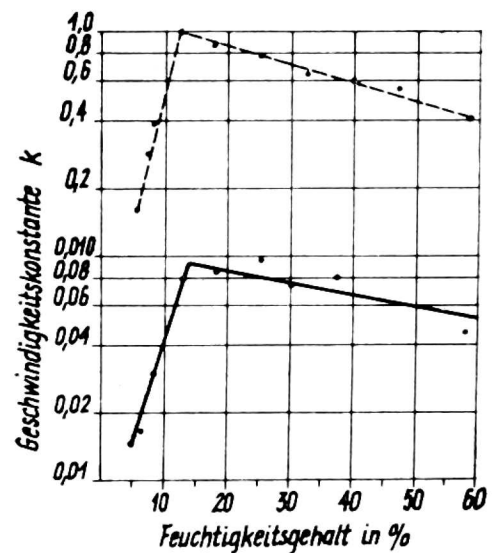


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Thiaminzerstörung im Weizenvollkornmehl bei 90°C (x——x) bzw. 110°C (x-----x) vom Wassergehalt

innerhalb gewissen Gutsfeuchtigkeiten — meist zwischen 10 und 20% Gutsfeuchtigkeit — optimal verläuft. Ausserdem ist bekannt, dass man bei getrockneten Lebensmitteln oft aus dem Verlauf der Sorptionsisotherme Aussagen über das Eintreten der Maillardreaktion machen kann. Die Sorptionsisothermen unserer Trockengüter zeigen im allgemeinen bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten einen konvexen und bei hohen Luftfeuchtigkeiten einen konkaven Ast. Zur Erklärung hierfür ohne auf die verschiedenen Interpretationen der Adsorptionsisothermen, wie BET-Gleichung⁶, einzugehen, soll vereinfachend hier angenommen werden, dass bei den niedrigen Gleichgewichtsfeuchtigkeiten das Wasser in der Art von mono- oder mehrmolekularen Schichten adsorbiert wird, während die höheren Luftfeuchtigkeiten eine Auffüllung der Kapillaren bewirken⁴. Soweit es sich bei der Maillardreaktion um eine Reaktion von Eiweisstoffen und Aminosäuren mit Zuckern handelt, ist es erklärlich, Q_{10} -Werte für Maillardreaktionen zwischen 3 und 7 liegen.

Die Q_{10} -Werte der Raumtemperaturen verkleinern sich bei gleicher Aktivierungsenergie nach folgender Formel, wenn man zu höheren Temperaturen übergeht:

$$E = 0,457 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \log(Q_{10}) \quad (T \text{ in } ^\circ\text{K})$$

Daraus würde sich mit der früher aus Abb. 2 abgeleiteten Aktivierungsenergie von 35,4 kcal bei Temperaturen zwischen 20 bis 30°C bzw. zwischen 100 u. 110°C ein Q_{10} -Wert von 7,4 bzw. 3,5 berechnen.

Dieser hohe Q_{10} -Wert von 7,4 bei Zimmertemperatur für die Thiaminzerstörung deutet nach dem eben Gesagten auf eine Maillardreaktion hin.

Falls die Maximumbildung nicht durch die Maillardreaktion verursacht würde, wäre u. a. noch folgende Erklärung möglich. In den Bereichen unter bzw. über Gutsfeuchtigkeit verlaufen verschiedene Reaktionen. Allerdings scheinen dieselben immer dem Schema einer monomolekularen oder pseudomonomolekularen Reaktionen zu gehorchen. Während dieses für den rechten Ast in Abb. 3 mit höheren Wassergehalt in Abb. 1 gezeigt wurde, haben wir ebenfalls den zeitlichen Ablauf der Thiaminabnahme bei einem niedrigeren Wassergehalt (9,3%) und konstanter Temperatur (90°C), wie er im linken Ast von Abb. 3 vorliegt, geprüft (s. Abb. 5). Auch hier deutet die Gerade im halblogarithmischen Maßstab auf eine monomolekulare Reaktion hin. Da die beiden Geraden in Abb. 3 ziemlich parallel verlaufen, findet man für einen bestimmten Wassergehalt immer den etwa gleichen Q_{10} -Wert von 3,5 zwischen den Temperaturen von 90 und 110°C, was ebenfalls für den Ablauf der Maillardreaktion sowohl bei den hohen als auch bei den niedrigen Gutsfeuchtigkeiten in Abb. 3 spricht.

Wenngleich die gezogenen Schlussfolgerungen sich lediglich dass sie im konvexen Ast, weil hier keine Lösung dieser Stoffe vorliegt, nicht ablaufen kann. Erst nach Auffüllung der Kapillaren mit Wasser bei grösseren relativen Luftfeuchtigkeiten, wodurch konzentrierte Lösungen dieser Stoffe entstehen, läuft sie bevorzugt ab. Höhere Gutsfeuchtigkeiten bewirken jedoch eine zu grosse Verdünnung und einen Konzentrationsablauf der wässrigen Lösung der Stoffe mit verzögertem Ablauf der Maillardreaktion.

Um hierzu einige Aussagen zu machen, wurde die Sorptionsisotherme des Weizenvollkornmehles bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Dieses geschah durch Einbringen von Wäagegläschen mit kleinen Weizenmehlproben in Exsikkatoren, in denen die Luftfeuchtigkeit durch verschieden konzentrierte Schwefelsäurelösungen eingestellt wurde. Leider war es nicht einfach Messungen in höheren Feuchtigkeitsbereichen bei 110°C zu bekommen, da dann der Wasserdampfdruck der Schwefel-

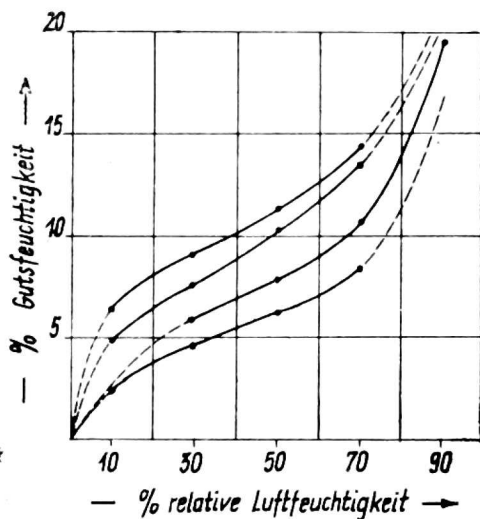


Abb. 4. Adsorptionsisothermen von Weizenvollkornmehl bei verschiedenen Temperaturen (ausgezogene Kurven X—X = experimentelle Werte) (gestrichelte Kurve x-----x = wahrscheinlicher Verlauf)

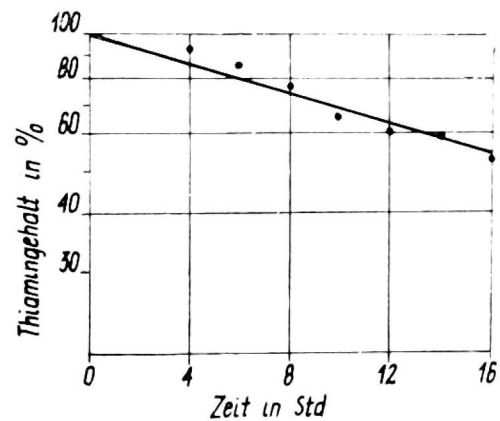


Abb. 5. Die Abnahme des Thiamingehaltes im Weizenvollkornmehl mit 9,3% Wassergehalt in Abhängigkeit von der Erhitzungszeit bei 90°C

säurelösungen 1 atm überschreitet und man sonst einen Autoklaven hätte benutzen müssen. Die wenigen Punkte in Abb. 4 lassen jedoch schon den Verlauf der Sorptionsisotherme erkennen (es handelt sich um Adsorptionsisothermen, da man von einem im Vakuum getrockneten Mehl ausging).

Der in Abb. 3 gefundene Wassergehalt für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit betrug ca. 13% und liegt auf dem konkaven Ast der Sorptionsisotherme, sodass die eben gegebene Erklärung evtl. zurecht-

besteht. Ein Hinweis dafür, dass vermutlich die Maillardreaktion bei der Vitamin B₁-Zerstörung im Teige abläuft, wäre auch darin zu erblicken, dass der Q₁₀-Wert mit 3,5 der sich aus Abb. 2 für Temperaturen um 100°C errechnet, verhältnismässig hoch liegt. Normalerweise zeigen chemische Reaktionen bei Zimmertemperatur einen Q₁₀-Wert von 2 bis 4 gemäss der RTG-Regel, während nach der Literatur die auf das spezielle Beispiel des Brotteiges beziehen, so lassen sich diese Verhältnisse unser Erachtens ohne weiteres in Bezug auf Trocknungsprozesse verallgemeinern. Es ist bekannt, dass bei vielen Lebensmitteln während des Trocknungsprozesses bei höheren Temperaturen gefährliche Bereiche vorkommen, in denen sich stark qualitätsschädigende Eigenschaften bemerkbar machen. Als Erklärungsmöglichkeit hierfür meist immer angenommen, dass der zu trocknende Körper bei nachlassender Verdunstung zu stark erwärmt wird und dadurch die zerstörende Wirkung auf hitzestabile Inhaltsstoffe eintritt. Nach dem eben Gesagten ist es jedoch so, dass es in einigen Fällen gewisse Feuchtigkeitsbereiche gibt, in welchen zerstörende Reaktionen wie Maillardreaktionen schneller verlaufen, während sie sich im weiteren Trocknungsprozess bei niedrigen Feuchtigkeiten wieder verlangsamen. Es wäre nützlich in dieser Hinsicht in Zukunft Untersuchungen anzustellen, wenn man mit Hilfe von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten den Abbau dieser Stoffe berechnen will.

LITERATUR

1. K. T. H. Farrer: The Thermal Destruction of Vitamin B₁ in Foods. New York 1955, in Advances in Food Research, Volume VI. Acad. Press. Inc. Publishers, New York 1955
2. J. Herrmann, L. Tunger: Zur Reaktionskinetik der Zerstörung von Vitaminen bei Backwaren. Vortrag zur 2. Tagung „Internationale Probleme der modernen Getraideverarbeitung und Getreidechemie“. Bergholz-Rehbrücke 1965, 16—22. 5.
3. B. Gassmann: Zur Frage einer offiziellen ICC-Methode zur Vitamin-B₁-Bestimmung im Weizen und Weizenprodukten, Ernährungsforschung 1962 (7) 148
4. J. Herrmann: Lehrbuch der Vorratspflege, VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin 1963
5. D. F. Pelshenke: Über die Einwirkung verschiedener physikalischer Vorfahren auf den Gehalt an Vitamin B von Brot. V. Symposium über Fremdstoffe in Lebensmitteln, Acta Chim. Hung. Budapest 1960
6. S. J. Gregg: Oberflächenchemie fester Stoffe. VEB Verlag Technik. Berlin 1958

Streszczenie

TERMICZNY ROZKŁAD TIAMINY PODCZAS SUSZENIA ŚRODKÓW
SPOŻYWCZYCH ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM
ARTYKUŁÓW MĄCZNYCH

J. HERRMANN, L. TUNGER (BERLIN)

W najrozmaitszych środkach spożywczych i roztworach modelowych przeprowadzono badanie rozkładu tiaminy zachodzącego pod wpływem najróżniejszych czynników. Badanie stałej (k) szybkości reakcji rozkładu tiaminy wykazało, że zachodzi ona zgodnie ze schematem reakcji mono- lub pseudomonomolekularnej i zgodnie z zależnością wartości „ k ” z równania Arrheniusa od temperatury. Dzieje się tak jednak przy założeniu, że podczas technologicznych procesów ogrzewania, np. sterylizacji, nie zachodzi żadne istotne przesunięcie stężenia czynników materialnych. Podczas odwadniania środków żywności nie występuje ono ze względu na ciągły proces wydzielania wody. Wiadomo więc, że witamina B₁ jest w środowisku suchym bardziej termostabilna niż w tym samym wilgotnym produkcie.

Podczas badań kinetyki reakcji rozkładu witaminy B₁ w trakcie wypieku okazało się, że rozkład tiaminy w miększu, którego wilgotność jest stosunkowo stała, można obliczyć na podstawie przebiegu temperatury we wnętrzu chleba, posługując się wartościami „ k ”. Ponieważ jednak zawartość wody w skórce i warstwie pod skórką chleba stale się zmienia, trzeba było badać rozkład tiaminy w zależności od różnych zawartości wody w cieście. Nieoczekiwanie stwierdzono przy tym że szybkość rozkładu osiąga maksimum w temperaturze ok. 100°C i wilgotności produktu ok. 13%, w przypadku wilgotności niższych lub wyższych szybkość ta spada szybko lub powoli. Na podstawie wysokich wartości Q_{10} rozkładu tiaminy fakt ten można ewentualnie tłumaczyć występowaniem reakcji Maillarda, za czym przemawia przebieg izoterm sorpcji. Znaczenie tego maksimum w procesach suszenia przez ogrzewanie poddaje się dyskusji.

Résumé

DESTRUCTION DE LA THIAMINE PAR LA CHALEUR AU COURS
DE LA DÉSHYDRATATION DES PRODUITS ALIMENTAIRES
ET PLUS SPÉCIALEMENT DES PRODUITS À BASE DE CÉRÉALES

J. HERRMANN, L. TUNGER (BERLIN)

Les essais ont été effectués sur divers produits alimentaires en comparaison avec des mélanges modèles, afin de déterminer l'importance des différents facteurs intervenant dans la dégradation de la thiamine.

L'étude de la constante K de la vitesse de réaction de destruction de la thiamine a montré que celle-ci correspond à une réaction monomoléculaire ou pseudo-monomoléculaire, alors que les variations du facteur K en fonction de la température varient selon la loi d'Arrhenius.

Il faut cependant faire la réserve qu'au cours des processus technologiques de chauffage (p. ex. stérilisation), il ne se produise pas de modifications importantes de concentration des différentes substances; ceci n'est pas le cas pour la déshydratation des produits alimentaires, du fait de la perte continue d'eau. Or, on sait que la vitamine B₁ est plus résistante à la chaleur dans un produit sec que dans le même produit humide.

L'étude de la cinétique de la dégradation de la vitamine B₁ au cours de la cuisson de la pâte a permis de constater que l'on peut calculer à partir de la courbe de température à l'intérieur du pain, à l'aide des valeurs „k”, la dégradation de la thiamine dans la mie, où la teneur en eau est relativement constante. Mais comme la teneur en eau varie sans cesse dans la croûte du pain, il a fallu étudier la dégradation de la thiamine en fonction de différents teneurs en eau de la pâte. On est surpris de constater que la vitesse de dégradation passe par un maximum pour des températures voisines de 100°C et pour une humidité d'environ 13%, puis diminue rapidement pour des teneurs en eau plus faibles, et lentement vers les teneurs plus élevés. En prenant en considération les valeurs élevées de Q₁₀, de la dégradation de la thiamine, il est possible d'expliquer ce fait par le développement d'une réaction de Maillard. Cette supposition est appuyée par le caractère des isothermes de sorption.

Les auteurs discutent de l'importance de ce maximum dans le processus de séchage.

Summary

ON THE THERMAL DESTRUCTION OF THIAMIN DURING THE DEHYDRATION OF FOODS AND, MORE SPECIALLY, OF CEREAL PRODUCTS

J. HERRMANN, L. TUNGER (BERLIN)

The degradation of thiamin in various foods under the influence of numerous factors has been studied. The calculation of the constant (k) of the speed of the reaction of degradation of thiamin has shown that this degradation develops following the lines of a mono-, or pseudomonomolecular reaction, while the temperature function of the values of (k) corresponds to the equation of Arrhenius, so long as during the technologically indispensable heating (f. i. for the preservation of sterility), variations of concentration remain negligible. This is not true, however, as regards the dehydration of foods owing to the continuous loss of water. Thus it is known that vitamin B is more resistant to heat in a dry product than in a hydrated one.

In studying the kinetics of the reaction of degradation of vitamin B, during cooking it was seen that it would be possible to calculate from the curve of temperatures inside the loaf, with the help of the values (k), the degradation of thiamin in the crumb where the moisture content is relatively constant. But as this content is constantly changing in the crust, it was necessary to study the degradation of thiamin as related to the different water contents in the dough. It is surprising to see that the speed of degradation attains a maximum for temperatures near 100°C and for moistures (products) of about 13%, then decreases swiftly with lower moisture contents, and slowly with higher moistures. Considering the high values of Q_{10} of the degradation of thiamin, this may be explained as due to the development of a Maillard reaction.

This supposition is supported by the characteristics of the sorption isotherms. The importance of this maximum in the drying procedures is discussed.

Zusammenfassung

ZUR FRAGE DER THERMISCHEN ZERSTÖRUNG VON THIAMIN BEIM TROCKNEN VON LEBENSMITTELN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG VON MEHLPRODUKTEN

J. HERRMANN, L. TUNGER (BERLIN)

Der Thiaminabbau ist in den verschiedensten Lebensmitteln und Modellösungen unter dem Einfluss mannigfaltigster Faktoren untersucht worden. Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) der Thiaminzerstörung ergab, dass diese dem Schema einer mono- bzw. pseudomonomolekularen Reaktion gehorchte und die Temperaturabhängigkeit der k -Werte der Arrhenius'schen Gleichung folgte. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass während der technologisch bedingten Erhitzungsprozesse, wie Sterilkonservierung, keine wesentlichen Konzentrationsverschiebungen der stofflichen Faktoren eintreten. Beim Dehydrieren von Lebensmitteln trifft dieses durch den fortlaufenden Wasserentzug nicht mehr zu. So weiss man, dass das Vitamin B_1 im trockenen Medium thermostabiler als im gleichen feuchten Produkt ist.

Bei reaktionskinetischen Studien über den Vitamin B_1 -Abbau beim Backprozess stellte sich heraus, dass man zwar mit Hilfe der k -Werte die Thiaminzerstörung in der Krume, wo ein relativ konstanter Wassergehalt vorliegt, aus dem Temperaturverlauf im Brotinnern berechnen kann. Da sich jedoch der Wassergehalt in der Rinde und Kruste des Brotes forlaufend verändert, musste der Thiaminabbau in Abhängigkeit von verschiedenen Wassergehalten im Teig untersucht werden. Dabei stellte sich überraschend heraus, dass die Zerstörungsgeschwindigkeit bei Temperaturen um 100°C bei ca. 13% Gutsfeuchtigkeit ein Maximum durchläuft, um zu niedrigen bzw. höheren Wassergehalten schnell bzw. langsam abzufallen. Auf Grund der hohen Q_{10} -Werte des Thiaminabbaues lässt sich diese Tatsache evtl. auf eine

Maillardreaktion zurückführen, wofür auch der Verlauf der Sorptionsisothermen spricht. Die Bedeutung dieses Maximums für Trockenprozesse unter Hitzeanwendung wird diskutiert.

Резюме

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТИАМИНА ВО ВРЕМЯ СУШКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ С ОСОБНЫМ УЧЕТОМ МУЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

И. ГЕРМАН, Л. ТУНГЕР (БЕРЛИН)

В широком ассортименте пищевых продуктов и модельных растворов были проведены исследования процесса разложения тиамин, происходящего под влиянием самых различных факторов. Исследование константы (k) быстроты реакции разложения тиамин показало, что оно происходит в соответствии со схемой моно- и псевдомолекулярной реакции и в соответствии с зависимостью величины „ k ” из уравнения Аррениуса от температуры. Однако это имеет место при условии, если во время технологических процессов подогрева, например, стерилизации, не происходит никакого существенного изменения концентрации материальных факторов. Во время обезвоживания пищевых продуктов оно не выступает ввиду непрерывного процесса выделения воды. Известно, что витамин В1 в сухой среде более термостабилен, чем в том же влажном продукте.

Во время исследований кинетики реакции витамина В1 в процессе выпечки оказалось, что разложение тиамин в мякише, влажность которого является относительно стабильной, можно рассчитать на основе режима температуры внутри хлеба, пользуясь величинами „ k ”. Но так как содержание воды в корке и в слое под коркой хлеба неустанно изменяется, приходилось исследовать разложение тиамин в зависимости от разного содержания воды в тесте. Неожиданно было установлено, что быстрота разложения достигает максимальной величины при температуре около 100°C и влажности продукта около 13%. В случае меньшей либо большей влажности эта скорость сокращается быстро или медленно. На фоне высоких величин Q_{10} разложения тиамин этот факт можно так же объяснить наличием реакции майярда, о чем свидетельствует изменение изотермы сорбции. Значение этого максимума в процессах сушки путем подогревания ставится на обсуждение.