Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 19 (1928)

Heft: 4

Artikel: Ueber Mehlbleichung

Autor: Schweizer, Ch. / Werder, J.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-984284

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Ueber Mehlbleichung.

Von Dr. CH. SCHWEIZER.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern. Vorstand: Dr. J. Werder.)

Mit der Bleichung des Mehles wird beabsichtigt, ein billigeres Mehl zu höherem Preise abzusetzen, weshalb die neue schweizerische Lebensmittelverordnung die Verwendung oder den Zusatz von Bleichmitteln verboten hat. Wir vermeiden es absichtlich zu sagen, dass die Bleichung des Mehles eine Vortäuschung einer besseren Mehlqualität bedeute, denn die Physiologen sind sich noch nicht einig, ob dem dunkeln oder dem hellen Mehl eine höhere Qualität zuzusprechen sei. Wir 1) haben erst kürzlich über die beiden entgegengesetzten Ansichten referiert. Die Widersprüche scheinen namentlich darauf zurückzuführen zu sein, dass das eine Mal nur die «Ausnutzung» des Brotes, das andere Mal dagegen dessen «Nährwert» ins Auge gefasst worden sind. Diese beiden Begriffe sind aber doch wohl nicht identisch, denn es scheint, dass die «Ausnutzung» bei hellem Brote grösser ist als bei dunkelm, während der «Nährwert» der dunkeln Brote vielleicht durch verschiedene in den dunkeln Bestandteilen vorhandene Nährfaktoren erhöht werden könnte. Aber auch wenn sich die Physiologen über die Wertunterschiede von dunkeln und hellen Mehlen einigen könnten, so ist damit doch nicht gesagt, dass die nämlichen Unterschiede auch durch blosses Bleichen erzielt werden könnten. Beim Bleichen werden die dunkeln Bestandteile ja nur entfärbt und nicht entfernt.

Durch welche Faktoren wird nun aber die Farbe des Mehles bedingt? Am besten bekannt sind wohl die gelben Pigmente. Nach Monier-Williams 2) bestehen dieselben namentlich aus Karotin, das mit Sauerstoff oder Chlor ein farbloses Additionsprodukt gibt. In Weizenkleie fand Palmer 3) auch Xanthophyll. Coward 4) hat aber auch einige Weizenvarietäten gefunden, die keine gelben Pigmente besitzen. Nach Bailey 5) befindet sich in den Kleieteilchen von sogenannten Rotkornweizen auch ein rötlichbraunes Pigment, dessen chemische Konstitution aber bisher noch nicht bestimmt worden zu sein scheint.

Die Farbe des Mehles kann aber auch durch seinen physikalischen Zustand beeinflusst werden. So hat Shollenberger 6) gezeigt, dass der Feinheitsgrad, d. h. die Grösse der Mehlpartikelchen, einen Einfluss auf die

<sup>1)</sup> Mitteil. Lebensm. u. Hyg., 18, 140 (1927).

<sup>2)</sup> Public Health and Med. Subjs. (Great Britain) n. ser., No. 73 (1912).

<sup>3) «</sup> The Carotinoids and related pigments. The chromolipins ». New York (1924).

<sup>4)</sup> Biochemical Journ., 18, 1123 (1924).

<sup>5) «</sup>The Chemistry of Wheat Flour», p. 195, New York (1925).

<sup>6)</sup> National Miller, p. 29 (1921).

Farbe des Mehles haben kann. Unter sonst gleichen Bedingungen hat gröberes Mehl eine dunklere Farbe, als wenn es sich in feinerem Zustande befindet. Dieser Unterschied verschwindet allerdings bei der Teigbereitung.

Nach Bertrand und Mutermilch 7) kann aber auch erst im Teig ein Nachdunkeln an der Oberfläche eintreten. Unter dem Einfluss der Glutenase und der Tyrosinase, welche sich in den äusseren Schichten der Kleie befinden, bildet sich nämlich in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft ein braunes Pigment. Diejenigen Mehle werden also an der Oberfläche ihres Teiges die geringste Dunkelfärbung zeigen, welche am wenigsten Kleiepartikelchen enthalten. Von dieser Erscheinung macht ja die bekannte Pekarprobe Gebrauch, welche nach Bailey 8) Anhaltspunkte für den Ausmahlungsgrad des Getreides gibt, ohne dass aber die kolorimetrische Messung dieser Färbung auch quantitative Werte für die Farbe des Mehles oder des daraus hergestellten Brotes geben würde.

Bailey weist darauf hin, dass auch Schmutz und andere Fremdkörper, w. z. B. Teilchen von Unkrautsamen, die Farbe des Mehles beeinflussen können. Solche Unreinigkeiten werden aber gewöhnlich vor dem Vermahlen des Kornes mehr oder weniger entfernt.

Was nun die Mehlbleichung anbetrifft, so tritt die Entfärbung namentlich durch Ueberführung der Pigmente oder der pigmentgebenden Substanzen
in farblose Verbindungen ein. Das Mehl befindet sich in so feiner Verteilung
und hat so viel Luft eingeschlossen, dass bei der Lagerung schon eine
natürliche Bleichung eintritt, wie dies bereits Winton 9) gezeigt hat. Dass
es sich dabei aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Oxydation handelt,
geht aus den Versuchen von Kent-Jones 10) hervor, in welchen Mehl im
Vakuum gar nicht, in Wasserstoff kaum, in Gegenwart von Luft dagegen
deutlich gebleicht wurde.

Avery <sup>11</sup>) hat auch eine Bleichwirkung des direkten Sonnenlichtes beobachtet. Shutt <sup>12</sup>) erzielte bei Mehlschichten, die er im Dunkeln der Luft aussetzte, nur eine geringe Bleichwirkung; stärker war die Wirkung, wenn man die Mehlschicht zwischen zwei Glasplatten unter Luftabschluss der Sonne aussetzte, eine noch stärkere Bleichung wurde aber erzielt, wenn das Mehl gleichzeitig der Einwirkung von Luft und Sonne unterlag.

Man hat nun versucht, diese Bleichung des Mehles auch mit chemischen Oxydationsmitteln herbeizuführen. Solche Verfahren werden in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Deutschland im grossen angewandt, während sie in anderen Staaten, wie in Frankreich und der Schweiz, verboten sind. In Amerika war Stickstoffperoxyd das erste Oxydationsmittel,

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>) C. R. Acad. Sc., 144, 1285 (1907).

<sup>8) «</sup>The Chemistry of Wheat Flour», p. 195, New York (1925).

<sup>9)</sup> U. S. Dep. Agr. Bur. Chem. Bul. 137, p. 144 (1911).

<sup>10) «</sup> Modern Cereal Chemistry », Liverpool (1924).

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>) Journ. Amer. Chem. Soc., 29, 571 (1907).

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>) Central Exp. Farm (Canada), Report for 1910, p. 196 (1911).

das in grösserem Masstabe zur Behandlung von Mehl verwendet wurde. Dieses gasförmige Bleichmittel kann durch Durchleiten von Luft durch den elektrischen Flammenbogen, Reaktion von Salpetersäure mit Ferrosalzen, Reaktion von Salpetersäure mit gewissen Metallen (namentlich Eisen und Kupfer), Elektrolyse von Salpetersäure oder Oxydation von wasserfreiem Ammoniak hergestellt werden. Die einschlägige amerikanische Patentliteratur finden wir bei Bailey <sup>13</sup>) zusammengestellt. Von den erwähnten Verfahren wurden in Amerika namentlich der elektrische Flammenbogen und die Zersetzung von Salpetersäure durch Metalle technisch angewandt. Im Flammenbogen bildet sich neben dem Stickstoffperoxyd auch Ozon, das aber nach Javillier <sup>14</sup>) Mehl nicht bleicht, oder wenigstens demselben nur eine grauweisse Farbe gibt.

Die Anwendung des Stickstoffperoxydes oder eines anderen gasförmigen Bleichungsmittels erfordert Mischapparate, deren Prinzip darin besteht, das Mehl in fein verteilten Wolken oder in dünnen Schichten mit dem oxydierenden Gas in Kontakt zu bringen. Nach Lunt <sup>15</sup>) kann die Behandlung mit Stickstoffperoxyd (und Luft) aber auch während der Teigbereitung erfolgen.

Zum Nachweis der nach Behandlung mit Stickstoffoxyden auftretenden Nitritreaktion hat sich nach Arbenz 16) die von Gries 17) vorgeschlagene und von Jlosvay 18) modifizierte Reaktion am besten geeignet. Wir konnten selbst an einem mit Stickstoffoxyden gebleichten Mehl feststellen, dass mit den Griess-Jlosvay'schen Reagens Rötung innerhalb einiger Minuten eintritt, wenn man auf das plattgedrückte und angefeuchtete Mehl etwas von dem Reagens tropfen lässt. Bei dem gleichen Mehl, das aber den Bleichungsprozess nicht durchgemacht hatte, trat Rötung erst nach längerer Zeit ein und erreichte erst nach einigen Stunden die gleiche Intensität wie beim gebleichten Mehl. Mit Brot wurde die Reaktion ebenfalls erhalten, aber viel weniger deutlich. Nach Bailey 19) kann man aber in vielen Fällen aus gebleichten Mehlen Brote erhalten, welche die Nitritreaktion nicht mehr geben. Die Intensität der Reaktion im Brot soll keinen Schluss zulassen auf die im verwendeten Mehl vorhandene Menge Nitrit. Der Nitritgehalt des erhaltenen Brotes scheint auch von der Art der Brotbereitung abhängig zu sein. Die anderen vorgeschlagenen Nitritreaktionen sind bei Bailey (S. 215-216) zusammengestellt. Es scheint aber, dass die Nitritreaktionen nicht nur mit behandelten Mehlen nach längerer Lagerung negativ, sondern dass sie auch andererseits mit ungebleichten Mehlen, die mit einer stick-

<sup>13) «</sup>The Chemistry of Wheat Flour», p. 200, New York (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>) Ann. Fals., 18, 580 (1925).

<sup>15)</sup> U.S.A. Pat. 1, 143, 413.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>) Mitteil. Lebensm. u. Hyg., 16, 200 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>) Ber., **12**, 426 (1879).

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>) Bull. Soc. Chim. Paris, 3<sup>me</sup> série, 2, 347 (1889).

<sup>19) «</sup> Chemistry of Wheat Flour », p. 209 (1925).

stoffperoxydhaltigen Atmosphäre in Berührung gekommen sind, positiv ausfallen können. Es ist deshalb notwendig, die Muster mit der nötigen Vorsicht zu erheben und die Nitritreaktionen einige Tage nach der Behandlung vorzunehmen. In der Praxis wird man kaum in den günstigen Fall kommen, dass man, wie wir, gleichzeitig ein unbehandeltes Muster des gleichen Mehles erhalten kann.

Neben dem Auftreten der Nitritreaktionen finden im mit Stickstoffperoxyd behandelten Mehl noch andere Veränderungen statt. Der Hauptbestandteil des Mehles, die Stärke, wird nach Bailey (S. 212) kaum ver-Die handelsüblichen Dosen von Stickstoffperoxyd scheinen auch den Kleber nicht zu verändern, während stärkere Dosen allerdings die Kleberqualität herabsetzen könnten, indem sich ein Nitrosubstitutionsprodukt des Mehleiweisses bilden würde (Bailey, S. 211). Je nach der verwendeten Menge Stickperoxyd lässt sich nach Fleurent <sup>20</sup>) auch eine mehr oder weniger starke Veränderung der Konstanten und Eigenschaften des Mehlfettes, namentlich eine Steigerung der Jodzahl und des Stickstoffgehaltes, feststellen. Monier-Williams 21) hat auch an reinem Karotin beobachtet, dass dasselbe entsprechend seiner Menge Stickstoffperoxyd aufzunehmen vermag. Die so entstehende farblose Substanz soll mit dem Griess-Ilsovay'schen Reagens positive Nitritreaktion geben. Endlich kann man auch erwarten, dass jeder Körper, der in wässeriger Lösung Anlass zur Säurebildung gibt, auch den Säuregrad des damit behandelten Mehles erhöht. Nach Bailey (S. 212) ist aber die handelsübliche Menge von Stickstoffperoxyd zu gering, als dass der Säuregrad verändert würde. Auch wir konnten sowohl beim gebleichten als beim nicht behandelten Mehl einen p<sub>H</sub> von 6,1 feststellen.

Aus den zahlreichen, bei Bailey (S. 213) zusammengestellten Untersuchungen geht hervor, dass das Bleichen mit Stickstoffperoxyd nur einen geringen Einfluss auf die Backfähigkeit des Mehles hat. Auch in diesen Mitteilungen <sup>22</sup>) wurde kürzlich ein Expertengutachten veröffentlicht, aus dem hervorgeht, dass bei der Verarbeitung von gewöhnlichem und von gebleichtem Vollmehl kein deutlicher Unterschied festgestellt werden konnte, mit Ausnahme des helleren Farbtones bei mit gebleichtem Mehl hergestelltem Brot. Auch der von uns angegebene Laboratoriumsbackversuch <sup>23</sup>), dessen Resultate bei einer grösseren Anzahl von Mehlen eng um die im Grossversuch erhaltenen pendelten <sup>24</sup>) ergab keinen ausgesprochenen Unterschied. 100 g Mehl ergaben folgende Volumen:

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>) C. R. Acad. Sc., **142**, 180 (1906).

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>) Pub. Health and Med. Subjs., n. ser., No. 73 (1912).

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>) Mitteil. Lebensm. u. Hyg., 18, 11 (1927).

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>) Mitteil. Lebensm. u. Hyg., 18, 78 (1927).

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>) Mitteil. Lebensm. u. Hyg., 18, 136 (1927).

Immerhin ist zu bemerken, dass das uns zur Verfügung gestandene ungebleichte Mehl wohl bereits längere Zeit gelagert worden war, was wir aus dem muffigen Geschmack desselben schlossen. Unter diesen Umständen war also ein Unterschied in der Backfähigkeit kaum zu erwarten. Auch bei unseren Laboratoriumsgebäcken beobachteten wir im Schnitt eine etwas hellere Farbe bei dem aus gebleichten Mehl erhaltenen Brot, als bei demjenigen, das mit ungebleichtem Mehl hergestellt worden war.

Vom hygienischen Standpunkt weist Bailey <sup>25</sup>) darauf hin, dass Stickstoffperoxyd einerseits die Wirkung der Verdauungsenzyme behindern und andererseits mit dem Hämoglobin des Blutes Metahämoglobin bilden kann, welches bekanntlich nicht mehr zum Sauerstofftransport im Blut befähigt ist. Für beide Fälle soll aber die mit Brot dem Organismus zugeführte Menge Stickstoffperoxyd zu klein sein, damit eine Giftwirkung zu Tage treten würde. Ernährungsversuche mit durch Stickstoffperoxyd gebleichtem Mehl sollen allerdings eine verminderte Verdaulichkeit aufgewiesen haben; beim fertigen Brot waren die mit gebleichtem und ungebleichtem Mehl beobachteten Unterschiede aber nicht mehr so deutlich. Nach Javillier <sup>26</sup>) soll Peters festgestellt haben, dass die antineuritsche Wirkung der Hefe durch salpetrige Säure nicht beeinflusst werde.

Die Verwendung von Chlorgas zum Mehlbleichen hat ursprünglich keine günstige Aufnahme gefunden. Nach Bailey <sup>27</sup>) ist diese Abneigung wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass keine genaue Dosierung des Chlors vorgenommen und so eine ühermässige Steigerung des Säuregrades und ein zu hoher Chlorgehalt erzielt wurde. Spätere Erfahrungen sollen dann gezeigt haben, dass bei genauer Dosierung des für die Chlorierung des Karotins notwendigen Gases die Backfähigkeit des Mehles nicht ungünstig beeinflusst werde.

Wenn man das Chlorgas direkt auf das Mehl einwirken lassen will, so muss dieses Bleichmittel genau abgemessen und mit Luft vermischt werden. Nach Bailey (S. 218) wird namentlich ein vertikaler Mischapparat verwendet, in welchem das Mehl durch eine chlorhaltige Atmosphäre rieseln gelassen wird, so dass jedes Partikelchen mit der benötigten Menge Chlor in Berührung kommt. Diese Menge ist verhältnismässig gross, wenn man den gewöhnlich gewünschten Bleichungsgrad erzielen will. Mehl hat für Chlor eine verhältnismässig grosse Affinität, so dass man auch so verfahren kann, dass man stark chloriertes Mehl mit unbehandeltem Mehl mischt. Die chlorierte Fraktion kann zum Beispiel mit der hundertfachen für die übliche Bleichung verwendeten Menge Chlorgas hergestellt werden; man mischt dann einen Teil des chlorierten Mehles mit 100 (oder genauer 99) Teilen unbehandelten Mehles. Man hat auch vorgeschlagen, die durch Einwirkung

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>) « Chemistry of Wheat Flour », p. 213 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>) Ann. Falsifications, 18, 580 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup>) « Chemistry of Wheat Flour », p. 217 (1925).

des Chlors auf die Mehlfeuchtigkeit gebildete Salzsäure durch nachträgliche Behandlung mit Ammoniakgas zu entfernen. Dabei entsteht Ammonium-chlorid, welches als Stickstoffnahrung für die Hefe dienen kann.

Die durch Chlorbehandlung im Mehl hervorgerufenen Veränderungen sind bei Bailey (S. 218) zusammengestellt. Das Bleichen des Mehles beruht auf der Aufnahme von Chlor durch das Karotin unter Bildung einer farblosen Dichlorverbindung von der Formel C40H56Cl2. Der gesamte Chlorgehalt des Mehles wird erhöht; der Unterschied zwischen dem höchsten Chlorgehalt des unbehandelten Mehles und dem kleinsten Gehalt des behandelten Mehles ist aber zu gering, als dass man aus dem Gesamtgehalt des Mehles an Chlor einen Schluss auf Bleichung oder die dabei zugesetzte Menge Chlor ziehen könnte. Deutlicher sind dagegen die Unterschiede des Chlorgehaltes des Mehlfettes, welches unter Chlorierung des ungesättigten Fettes Chlor aufnimmt. Da Chlor mit der Mehlfeuchtigkeit Salzsäure und Hypochlorsäure, sowie letztere durch Reduktion ebenfalls Salzsäure bildet, ist es naheliegend, dass durch Chlorbehandlung der Säuregrad des Mehles erhöht wird, wie dies erst kürzlich Bailey 28) wieder gezeigt hat. Der Grad der Wasserstoffionen-Konzentration-Veränderung scheint der verwendeten Chlormenge zu entsprechen. Umgekehrt vermindert sich die elektrische Leitfähigkeit des wässerigen Mehlextraktes mit der Menge verwendeten Chlors, während der Aschengehalt entsprechend ansteigt, vorausgesetzt dass dem Mehl nicht andere Elektrolyte in Form von Mehlverbessern und chemischen Treibmitteln zugesetzt worden sind.

Im Gegensatz zur Behandlung mit Stickstoffperoxyd, welche lediglich die Farbe aufhellt, soll die Backfähigkeit von hochausgemahlenen frischen Mehlen durch die Chlorbehandlung infolge des Ansteigens des Säuregrades, ähnlich wie beim natürlichen Altern, verbessert werden. Durch diese Behandlung wird auch die Gärdauer abgekürzt. Bei niedrig ausgemahlenen Mehlen mit einem Aschengehalt von 1,04—1,42 % konnte keine Verbesserung der Backfähigkeit festgestellt werden.

Nach Bailey <sup>29</sup>) existieren keine eingehenderen Studien über den Einfluss der Chlorbehandlung auf die Verdaulichkeit, den Nährwert oder die Giftigkeit des Mehles. Das Dichlorderivat des Karotins scheint ebenso wie Karotin selber keine toxische Wirkung zu haben. Nach einem Gutachten von Neumann werden die Enzyme Amylase, Phosphatase, Protease und Katalase durch Chlor in keinem Falle gehemmt. Diese Beobachtungen scheinen Werder <sup>30</sup>) im Widerspruch zum Prospekt der Golo-Gesellschaft zu stehen, wonach ein Hauptvorteil des Verfahrens in der Stabilisierung des Mehles liegt, welche seines Erachtens doch nur durch Ausschalten der Enzyme bedingt sein kann. Neumann ist aber der Ansicht, dass ein seiner

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup>) Journ. Ass. Off. Agr. Chemists, 9, 433 (1926).

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>) «Chemistry of Wheat Flour», p. 223 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>) Privatmitteilung.

Enzyme beraubtes Mehl zu Backzwecken nicht verwendbar ist. Auf jeden Fall steht aber die Ansicht Neumanns in Widerspruch mit den später noch zu erwähnenden Beobachtungen, wonach namentlich Katalase durch Oxydationsmittel unwirksam gemacht wird. Vielleicht sind die erwähnten Widersprüche auf die Verwendung verschiedener Chlormengen zurückzuführen.

Stärkere Bleichwirkung als das Chlor soll nach Bailey <sup>31</sup>) das *Nitrosyl-chlorid* haben. Da seine Versendung mit Schwierigkeiten verbunden ist, so wird es nur *in Gemisch mit Chlor* unter dem Namen Gologas verwendet. Dieses Produkt soll gewöhnlich aus 0,5 % Nitrosylchlorid und 99,5 % wasserfreiem Chlor bestehen; im amerikanischen Patent der Gologesellschaft <sup>32</sup>) ist die Rede von 1 % Nitrosylchlorid und 99 % Chlor. Während hier die bleichende Wirkung namentlich durch das Nitrosylchlorid bedingt sein soll, hätte das in dieser Beziehung weniger wirksame Chlor namentlich einen günstigen Einfluss auf die Backfähigkeit des Mehles, wahrscheinlich durch Verbesserung der Wasserstoffionenkonzentration.

Neben den besprochenen gasförmigen Oxydationsmitteln ist auch die Verwendung von festen Persalzen oder Peroxyden vorgeschlagen worden. Nach Bailey <sup>33</sup>) nimmt man an, dass aus diesen Substanzen unter der Einwirkung der Peroxydase aktiver Sauerstoff frei werde, welcher dann das Karotin oxydiert. Katalase würde dagegen molekularen Sauerstoff in Freiheit setzen, der ohne Einwirkung auf das gelbe Pigment des Mehles sein soll. Man hat deshalb vorgeschlagen, dem Mehl zuerst 0,002 % Chlor zuzusetzen, um die Katalase unwirksam zu machen, welche Menge für die Bleichung des Mehles aber nicht ausreicht. In dem so vorbehandelten Mehl sollen die Perverbindungen ihre grösste Wirksamkeit ausüben können.

Die neben dem gasförmigen Stickstoffperoxyd am meisten verwendeten Mehlbleichungsmittel sind das Ammonium- und Kaliumpersulfat. Sie werden gewöhnlich erst vom Bäcker bei der Brotbereitung zugesetzt. Zum Nachweis von Persulfat hat Miller <sup>34</sup>) vorgeschlagen, eine Probe des zu untersuchenden Mehles auf einem Objektträger auszubreiten und während 10 Sekunden mit 10 % oiger Kaliumjodidlösung zu behandeln. Bei Anwesenheit von Persulfaten treten innerhalb einer Minute braune Flecken auf.

Persulfat wird mit Gips gemischt unter dem Namen Multaglut von einer Berliner Gesellschaft in den Handel gebracht. Es wird ein Zusatz von 35 g dieses Gemisches zu 100 kg Mehl vorgeschlagen. Dasselbe soll namentlich als Verbesserer der Backfähigkeit, weniger wegen seiner Bleichwirkung, Verwendung finden.

Schröder <sup>35</sup>) hat mit einigen Salzen, die Sauerstoff in labiler Bindung enthalten, folgende Volumenzunahmen erhalten mit einem Zusatz auf 100 g Mehl von:

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>) « Chemistry of Wheat Flour », p. 216 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup>) U. S. A. Pat. 1096, 480.

<sup>33) «</sup>Chemistry of Wheat Flour», p. 227 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup>) J. Soc. Chem. Ind., Transactions, **43**, 239 (1924 u. Ann. Fals., **17**, 409 (1924).

<sup>35)</sup> Arb. Reichsgesundheitsamt, 75, 598 (1926).

		Maximal	Durchschnitt
0,003-0,008	g Kaliumbromat	16,6  %	8,8 %
0,01 -0,02	» Kaliumpersulfat	16,30/0	7,3 0/0
0,006-0,016	» Ammoniumpersulfat	$21,2^{0/0}$	8,6 %
0,0015!	» Natriumperborat .	15,0 %	9,7 %
Mischungen	dieser Salze	25,3 %	10,9 %

Mit den deutschen Hochzuchtweizenmehlen, welche dem Landwirt zwar einen hohen Körnerertrag liefern, denen aber in der Regel eine geringe Backfähigkeit zukommt, wurde also in der Mehrzahl der Fälle eine Vergrösserung des Gebäckvolumens durch die hier angewandten Perverbindungen erzielt. Immerhin soll der Grad der Wirkung verschieden sein; bei manchen Mehlen versagte der eine oder andere Stoff, ohne dass ein Grund dafür angegeben werden konnte. Mit Schweizermehlen konnten wir in dem von uns beschriebenen Laboratoriumsbackversuch 36) aber keine Volumenzunahme feststellen, wenn wir auf 100 g Mehl 0,035 g Multaglut-Berlin zusetzten. Auch die Maximalexpansion des Teiges war höchstens um durchschnittlich 6 cm<sup>3</sup> verbessert. Schröder nimmt an, dass die von ihm an deutschen Mehlen beobachtete günstige Wirkung der vier untersuchten Salze wahrscheinlich mit einer Beeinflussung der Quellfähigkeit des Mehles, insbesondere der den Kleber bildenden Eiweisstoffe Gliadin und Glutenin, im Zusammenhang steht. Er vermutet, dass vielleicht auch eine Annäherung der Wasserstoffionenkonzentration an das Optimum vom p<sub>H</sub>=5 stattfindet. Mit Multaglut-Berlin und Schweizermehlen konnten wir dies mit der kolorimetrischen Methode allerdings nicht bestätigen; ein Mehl, das vor der Behandlung einen p<sub>H</sub> von 6,4 besass, wies nach der Behandlung einen solchen von 6,5, also eine geringe Verschiebung nach der alkalischen Seite hin, auf. Die kolorimertrische Methode gibt ja allerdings keine ganz genauen Werte, die unbehandelten Mehle gaben aber auf jeden Fall immer eine deutlich hellere Gelbfärbung mit p-Nitrophenol als die behandelten. Nach Schröder soll die Volumenvergrösserung der Gebäcke auch nicht etwa darauf zurückgeführt werden können, dass bei der Temperatur des Backvorganges aus diesen Salzen Sauerstoffgas abgespalten wird und dass dieses in ähnlicher Weise wie bei der Verwendung von Backpulvern zur Lockerung der Gebäcke beitragen könnte. Abgesehen davon, dass dann diese Wirkung bei allen Mehlen und bei grösseren Zusätzen in steigendem Masse auftreten müsste, was nicht der Fall ist, sind die bei den Backversuchen angewandten Mengen der vier geprüften Backhilfsmittel viel zu gering, um einen derartigen Einfluss ausüben zu können.

Eine Steigerung der Gewichtsausbeute oder mit anderen Worten eine Erhöhung des Wassergehaltes der Gebäcke konnte Schröder mit den vier von ihm untersuchten Salzen nicht feststellen. Auch wir konnten weder in dem bereits erwähnten Laboratoriumsversuch noch in einem von der Kon-

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup>) Mitteil. Lebensm. u. Hyg., 18, 78 (1927).

sumbäckerei unter Leitung von Herrn Oberbäcker Wenger vorgenommenen Grossversuch einen Gewichtsunterschied von mit oder ohne Multaglut-Berlin hergestelltem Brot feststellen. Eine geringe Zunahme des Wasserbindungsvermögens beobachteten wir bei der Bestimmung im Laboratorium, nicht aber bei der Teigbereitung im Grossen. Auch eine Verminderung der Gärdauer war bei unseren Versuchen nicht festzustellen.

Nach Schröder hat von Gebäcken aus dem gleichen Mehl dasjenige den dunkleren Farbton der Krume, bei dem durch die Art der Gärführung absichtlich grössere Poren erzeugt worden sind. Da die von diesem Verfasser studierten Backhilfsmittel auch einen Einfluss auf die Porengrösse ausüben können, lässt sich in solchen Fällen die Aufhellung der Gebäckkrume überhaupt nicht mit Sicherheit auf eine Bleichwirkung der Zusätze zurückführen. Es soll auch nicht gelungen sein, die im Mehl vorhandenen Kleieteilchen durch aussergewöhnlich grosse Mengen von Kaliumpersulfat zu bleichen und dadurch für das Auge unkenntlich zu machen. Auch wir konnten mit der Pekarprobe keinen Unterschied zwischen mit Multaglut-Berlin behandeltem und nicht behandeltem Mehl feststellen. Sowohl im Laboratoriums- als auch im Grossversuch waren dagegen die mit behandeltem Mehl hergestellten Brote im Schnitt etwas heller als die mit unbehandeltem Mehl erhaltenen; wir konnten nicht feststellen, inwieweit dieser Unterschied nur auf die Porengrösse zurückzuführen war. Schröder hat in 84 % der Fälle einen günstigen Einfluss der vier untersuchten Persalze auf den Lockerungsgrad, d. h. die Porenausbildung, mit Sicherheit festgestellt.

Schröder konnte keine geschmackliche Verschlechterung der Gebäcke durch Zusatz seiner Persalze feststellen. Bei unserem Grossbackversuch war der Geschmack des aus mit Multaglut-Berlin behandeltem Mehl hergestellten Brotes etwas kräftiger, d. h. salziger.

Eine Beeinträchtigung des Wohlbefindens oder gesundheitliche Schädigung durch die Gebäcke, die mit persalzhaltigen Mehlen hergestellt worden waren, hat Schröder selbst bei fortgesetztem Genuss nicht beobachten können.

Nach Bailey <sup>37</sup>) hat in Amerika auch das *Benzoylperoxyd* eine ausgedehnte Verwendung zum Bleichen, Verbessern und Konservieren von Mehl gefunden. Es wurde ursprünglich zum Bleichen von Fetten und Oelen angewendet und wird jetzt der Mühlenindustrie in einem Novadelox genannten Gemisch geliefert, welches aus einem Teil Benzoylsuperoxyd und drei Teilen saurem phosphorsaurem Kalzium besteht. Letztere Substanz soll die Selbstentzündung des Benzoylsuperoxyd verhindern. Der Zusatz zum Mehl erfolgt in einem besonderen Mischapparat. Nach Schmorl <sup>38</sup>) sollen von diesem Präparat 0,012 % verwendet werden.

Neumann hat in einem Gutachten festgestellt, dass die Bleichwirkung des Benzoylperoxyds erheblich stärker ist als diejenige des Chlors. Nach

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>) «Chemistry of Weat Flour», p. 225 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup>) Ztschr. ges. Mühlenw., 2, 101 (1925).

Javillier <sup>39</sup>) soll dieses Peroxyd von allen vorgeschlagenen Bleichmitteln dasjenige sein, dessen Wirkung der natürlichen Bleichung und Alterung am nächsten kommt.

Der Nachweis des Benzoylperoxyds kann nach Miller <sup>34</sup>) in ähnlicher Weise wie derjenige von Persulfat mit Kaliumjodidlösung ausgeführt werden, nur muss die Reaktion, die in diesem Falle langsamer verläuft, unter Erwärmen vorgenommen werden. In der vom Deutschen Ministerium des Innern vorgeschlagenen Form der Oxydationswirkung eines alkoholischen Mehlauszuges auf eine angesäuerte Jodkaliumstärkelösung, wobei Jod ausgeschieden werden soll, ist Rothenfusser <sup>40</sup>) der Nachweis von Peroxyd nie gelungen. Er schlägt deshalb ein neues Verfahren vor, welches auf der Oxydation von Di—p—diamidodiphenylaminsulfat beruht, wobei sich Indaminsulfat mit blaugrüner bis grünblauer Farbe bildet. Nach Bailey <sup>41</sup>) gibt ein alkokolischer Extrakt von mit Benzoylperoxyd behandeltem Mehl auch eine Reaktion mit Guajakharz, deren Intensität mit der Zeit abnimmt.

Die Veränderungen des Karotins unter dem Einfluss des Benzoylperoxyds treten nicht sofort ein; erst nach 48 Stunden ist der maximale Bleicheffekt erreicht. Bailey sind keine Angaben bekannt über die Produkte, die aus dem Benzoylperoxyd bei dieser Bleichwirkung entstehen. Er vermutet, dass es sich um Benzaldehyd und Benzoesäure handelt, welch' letztere als Konservierungsmittel wirken kann.

Trotzdem man diesem Verfahren eine leichte Erhöhung des Wasserbindungsvermögens, eine Erhöhung des Brotvolumens und eine Verbesserung der Porenbildung nachrühmt, konnte Bailey mit amerikanischen Mehlen keine deutliche Verbesserung feststellen. Die Wasserstoffionenkonzentration wird durch Benzoylperoxyd nicht verändert.

Ebenfalls unter dem Namen Multaglut wird von einer holländischen Gesellschaft ein Gemisch von Persulfat und Benzoylperoxyd, ebenfalls mit Gips vermengt, in den Handel gebracht. Mit einem Zusatz von ebenfalls 0,035 g dieses Präparates zu 100 g Mehl erhielten wir im Laboratoriumsversuch ein nur um 0,5 g erhöhtes Brotgewicht, während das Brotvolumen von 390 cm³ auf 405 cm³ stieg. Dagegen konnten wir keine Veränderung des Wasserbindungsvermögens, der Wasserstoffionenkonzentration und der Gärdauer feststellen. Die Maximalexpansion war nur um den sehr geringen Betrag von durchschnittlich 2 cm³ gestiegen. Die Farbe der Brotkrume war deutlich heller als mit unbehandeltem Mehl und auch etwas heller als mit Multaglut-Berlin. Obschon wir mit der Pekarprobe keine Aufhellung feststellen konnten, haben wir mit Multaglut-Holland keinen Grossbackversuch unternommen, da in diesem Präparat das ausgesprochene Bleichungsmittel Benzoylperoxyd enthalten ist; Bleichmittel dürfen aber in schweizerischen

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup>) Ann. Fals., 18, 580 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup>) Chem. Ztg., 49, 285 (1925).

<sup>41) «</sup> Chemistry of Wheat Flour » p. 226 (1925).

Bäckereien nicht angetroffen werden, während Teigverbesserer ohne Bleichwirkung zulässig sind.

Man hat auch vorgeschlagen, die Wirkung des Benzoylperoxydes durch Vorbehandlung der zu bleichenden Mehle mit Chlor zu fördern. In dem bereits erwähnten Gutachten von Neumann konnte aber eine verstärkte Bleichwirkung in der vereinigten Anwendung von Chlor und Superoxyd nicht festgestellt werden. Da die Bleichwirkung des Benzoylsuperoxydes erheblich stärker ist als die des Chlors, so erscheint es auch unnatürlich, die Bleichwirkung der organischen Superoxyde durch Chlor verstärken zu wollen.

Weniger Bedeutung als die gasförmigen und festen Bleichmittel haben die flüssigen erreicht. Nach Javillier <sup>42</sup>) findet Wasserstoffsuperoxyd höchst selten Verwendung. Das wasserstoffsuperoxydhaltige Präparat «Alpan» soll nach den Angaben seiner Hersteller beim Zusatz zum Teig dessen Wasserbindungsvermögen erhöhen.

Von den flüssigen Bleichungsmitteln erwähnt Bailey <sup>43</sup>) namentlich das Stickstofftrichlorid, welches beim Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Ammoniumsalz entsteht. Infolge seiner Explosionsfähigkeit hat sich dieses Bleichmittel keine grosse Beliebtheit erworben und muss in starker Verdünnung angewendet werden. Bei seiner Einwirkung auf Mehl bildet sich Salzsäure und Ammoniak, auch findet man Spuren von Nitriten in dem so behandelten Mehl und von Chlor im Fett dieses Mehles. Der Säuregrad war nicht verändert, da sich Salzsäure und Ammoniak gegenseitig neutralisieren.

Kleberqualität und Viskosität einer Mehlsuspension in Wasser scheinen erhöht zu werden, was auch in einer Verbesserung der Porenbildung und einem grösseren Brotvolumen zum Ausdruck kommen soll. Letzteres ist nach Bailey nicht immer zu beobachten. Das gelbe Pigment des Mehles wird durch Chlorstickstoff vollständig entfärbt.

# Schlussfolgerungen.

Für unsere normalen Schweizermehle, welche nach Versuchen von Læsser <sup>44</sup>) teilweise nahe an das Mahlprodukt der hauptsächlichsten Importweizen heranreichen, scheint die Behandlung mit Bleichmitteln keine Verbesserung der Backfähigkeit zu bedeuten. Schlecht backfähige Mehle konnten wir nicht auftreiben, so dass wir nicht wissen, ob mit diesen eine Mehlverbesserung hätte erzielt werden können.

Schon Neumann <sup>45</sup>) hat gefunden, dass die Behandlung der Mehle mit Gasen, die meist zugleich und vornehmlich der Bleichung der Mehle dienen,

<sup>42)</sup> Ann. Fals., 18, 580 (1925).

<sup>43) «</sup> Chemistry of Wheat Flour », p. 224 (1925).

<sup>44)</sup> Landw. Jahrbuch der Schweiz, 41, 678 (1927).

<sup>45)</sup> Ullmann, Enzykl. techn. Chem., VI, 197 (1919).

sich für die Backfähigkeit entweder als indifferent oder aber als schädlich erwiesen hat. In England 46) haben manche Bäcker gegen das Verfahren einzuwenden, dass auf diese Weise minderwertige Mehle eine bessere Farbe bekommen und dann zu hohen Preisen verkauft werden, welche der Qualität nicht entsprechen. Das Bleichen soll auch ermöglichen, die Fehler von Mehl aus ungesundem oder verdorbenen Weizen zu verdecken. In den Vereinigten Staaten soll das Behandeln des Mehles als eine Verfälschung angesehen werden, wenn dadurch eine Qualitätsverminderung oder ein Verdecken von Fehlern erzielt wird; das Bleichen ist aber dort nicht vollständig verboten. Javillier 47) ist zu dem Schluss gekommen, dass die durch das Bleichen erzielten Vorteile zu gering sind, um diese Behandlung in Frankreich zuzulassen. Zu einem ähnlichen Schlusse ist ferner Bordas 48) gelangt und schliesslich hat sich auch der «Conseil Supérieur d'Hygiène publique de France » dieser Ansicht angeschlossen. Ausser der Bleichung konnten die übrigen von den Erfindern angegebenen Vorteile an französischen Mehlen nicht bestätigt werden. Die Frage der Verdaulichkeit und Giftigkeit der so behandelten Mehle ist noch nicht abschliessend bearbeitet worden. Dagegen hat sich die Prager Konferenz 49) trotz dem Einspruch der ungarischen Vertreter für die Verwendung einwandfreier, gesundheitsunschädlicher Backverbesserungsmittel ausgesprochen.

### Nachschrift: Der analytische Nachweis von gebleichtem Weizenmehl.

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit erhalten wir von der Eidgenössischen Getreideverwaltung eine Arbeit von Holger Joergensen 1) zugestellt, in welcher folgende zwei Fragen behandelt werden:

# I. Wurde Mehl künstlich gebleicht oder nicht?

Die *Pekarprobe* zeigt mehr den Gehalt an Kleieteilchen als denjenigen an Karotin an und ist deshalb für die Beantwortung dieser Frage nicht geeignet.

Dagegen hat sich nach Joergensen die Extraktion des Karotins mit Petroläther und der Vergleich der so erhaltenen Lösung mit einer gepufferten Kaliumchromatlösung bewährt.

Ausführung: 40 g Mehl werden in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche von ca. 250 cm³ Inhalt gebracht und mittels einer Pipette 200 cm³ Petroläther mit einem unter 70° befindlichen Siedepunkt zugefügt. Die mit dem Glasstopfen verschlossene Flasche wird dann einige Zeit tüchtig

<sup>46)</sup> The Times, 3. Dezember 1924.

<sup>&</sup>lt;sup>47</sup>) Ann. Fals., 18, 580 (1925).

<sup>&</sup>lt;sup>48</sup>) Ann. Fals., 20, 413 (1927).

<sup>&</sup>lt;sup>49</sup>) Ztschr. ges. Mühlenw., 4, 134 (1927).

<sup>1) «</sup> Den analytiske Paavisning af Blegning af Hvedemel » (With a summary in English), Kopenhagen 1928.

durchgeschüttelt und dann wenigstens 16 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird noch öfters kräftig durchgeschüttelt und dann das Mehl während ½-1 Stunde absetzen gelassen. Hierauf filtriert man zweimal, indem man jedesmal ein neues rundes Filter No. 589 von Schleicher & Schüll, Packung mit Blauband, von 11 cm Durchmesser nimmt. Auch wenn das erste Filtrat klar ist, muss die zweite Filtration dennoch vorgenommen, da sonst ungleiche Mengen von Karotin absorbiert werden könnten. Die Nutschen sollen während der Filtration mit Glasscheiben bedeckt werden. Die so filtrierte Flüssigkeit wird hierauf in einem Dubosg'schen Kolorimeter mit einer gepufferten ½00 % oigen Kaliumchromatlösung (5,000 g reinen Kaliumchromats werden in 2 Liter destillierten Wassers gelöst. Von dieser Lösung gibt man mit einer Pipette 20 cm<sup>3</sup> in einem 1-Liter-Messkolbon, den man nun mit einer Pufferlösung von p<sub>H</sub>=5,6 bis zur Marke auffüllt. Diese Pufferlösung wird aus den Soerensen'schen Gemischen dargestellt und besteht aus 95 Volumteilen « primären Phosphats » und 5 Volumteilen « sekundären Phosphats») verglichen.

Beurteilung: Die Farbe dieser Kaliumchromatlösung wird gleich 100 gesetzt. Wenn die Farbe des Petrolätherauszuges 90 oder weniger beträgt, so nimmt Joergensen an, dass das Mehl gebleicht sei. Bei der Beurteilung müssen aber folgende Punkte beobachtet werden:

- 1. Nur Mehl, welches in grossen Behältern gehandelt wird und nicht zu lange gelagert wurde, kann nach dieser Regel beurteilt werden.
- 2. Die Proben müssen aus dem Inneren der zu untersuchenden Mehle entnommen werden.
- 3. Mehle mit einem Aschengehalt von über 0,65 % sind noch nicht genügend studiert worden, um angeben zu können, ob sie auch der obigen Regel unterstehen.

### II. Welches Bleichmittel wurde verwendet?

Die Beantwortung dieser Frage kann auch dann von Wert sein, wenn die Bestimmung des Petrolätherwertes zweifelhafte Resultate ergibt. Es lässt sich z. B. nachweisen:

- 1. Bleichung mit Stickstoffperoxyd durch ungefähre Bestimmung des Gehaltes an salpetriger Säure: Wenn derselbe 40×10-5 g pro kg oder mehr beträgt, so ist es wahrscheinlich, dass das Mehl mit Stickstoffperoxyd oder einem anderen salpetrige Säure ergebenden Bleichmittel behandelt worden ist.
- 2. Bleichung mit *Chlor* durch Bestimmung des Chlorgehaltes des aus dem Mehl ausgezogenen Fettes: Wenn im Fett, das aus 1 kg Mehl ausgezogen wurde, 15 mg oder mehr Chlor gefunden wird, so kann man nach Joergensen auf Chlorbleichung schliessen.