Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 48 (1957)

Heft: 2

Artikel: Sulfhydryl- und Disulfidgruppen der Klebereiweisse und ihre Beziehung zur Backfähigkeit der Brotmehle

Autor: Goldstein, S.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983771

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: 05.07.2025

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

Sulfhydryl- und Disulfidgruppen der Klebereiweisse und ihre Beziehung zur Backfähigkeit der Brotmehle

Von *S. Goldstein*
(Mühlen Aktiengesellschaft Interlaken)

Einleitung

Unter Backfähigkeit der Brotmehle versteht man ihre Eignung zur Brotbereitung. Die Backfähigkeit eines Mehles ist abhängig vom Gasbildungsvermögen sowie vom Gashaltungsvermögen des daraus gebildeten Teiges. Bei der Gärung eines Hefeteiges werden die präexistenten Mehlzucker und die durch die Amylasen aus der Mehlstärke fortlaufend neugebildete Maltose durch eine Reihe von Hefeenzymen zu Kohlendioxyd und Aethylalkohol vergoren. Das Kohlendioxyd lockert den Teig und gibt ihm eine schaumartige Struktur, die während des Backprozesses durch Koagulation der Mehleiweisse stabilisiert wird. Die Voraussetzung für die Entstehung eines gut gelockerten Brotes von grossem Volumen ist neben einem genügenden Gasbildungsvermögen ein ausreichendes Gashaltungsvermögen des Teiges. Das Gashaltungsvermögen eines Weizenteiges ist in erster Linie von seiner Kleberqualität abhängig. Der Kleber ist eine in der Trockensubstanz rund 80 % Eiweiss enthaltende, elastische, gummiartige Substanz, die beim Auswaschen der Stärke aus dem Weizenmehl isoliert werden kann. Die stark variierende Backfähigkeit der verschiedenen Weizensorten bzw. der daraus ermahlenen Mehle ist hauptsächlich durch ihre unterschiedliche Kleberqualität bedingt. Mehle, die stark dehnbaren Kleber enthalten, ergeben fliessende Teige mit geringer gashaltender Kraft und flache Brote; Mehle mit elastischem, zähem Kleber dagegen bilden Teige mit gutem Gashaltungsvermögen und grossvolumige Brote.

In einigen Ländern Europas und besonders in den Vereinigten Staaten von Amerika ist es üblich, den Mehlen Spuren von Chemikalien, meist Oxydationsmittel, zuzusetzen, welche die Backfähigkeit der Mehle in überraschender Weise verbessern. Es genügen meistens Mengen von 1 bis 5 g pro 100 kg Mehl. Oft verwendete *Mehlverbesserungsmittel* sind Kaliumbromat, Kaliumjodat, Ammonpersulfat, Chlordioxyd und Askorbinsäure. Der Wirkungsmechanismus der Mehlverbesserungsmittel ist ein Problem, das die Getreidechemiker wie kaum ein anderes seit Jahrzehnten beschäftigt [4]), denn neben seiner grossen praktischen Bedeutung darf von seiner Lösung ein vertiefter Einblick in den Chemismus und die Feinstruktur der Mehlbestandteile und ihrer Wechselwirkung erwartet werden.

Bisher die meiste Beachtung hat die Theorie von *Sullivan* [13])[14]) gefunden, wonach die Mehlverbesserungsmittel an den Sulfhydrylgruppen (SH-Gruppen) der Klebereiweisse angreifen. Neben rund 2 % Disulfidgruppen (-SS-Gruppen) in Form von Cystin [10]) enthält der Kleber auch noch geringe Mengen freier

SH-Gruppen in Form von Cystein [15][5]), deren einwandfreie quantitative Erfassung bis jetzt aber infolge analytischer Schwierigkeiten nicht gelungen ist [15]). Es ist auffallend, dass praktisch alle Mehlverbesserungsmittel mit SH-Gruppen reagieren [15]). (Dies gilt auch für die Askorbinsäure, die im Mehl enzymatisch zu Dehydroaskorbinsäure oxydiert wird [7][8]) und in dieser Form die SH-Gruppen oxydieren kann [7]).) *Sullivan* hält es für möglich, dass bei der Teigbearbeitung in Gegenwart eines Oxydationsmittels zwei benachbarte SH-Gruppen zweier Proteinmakromolekeln zu -SS-Brücken vernetzt werden, wodurch der Kleber zäher und seine gashaltende Kraft grösser wird [15]). Die Disulfidbindung spielt jedenfalls eine grosse Rolle im Aufbau des Kleberproteins; sie funktioniert wie bei den Keratinen [6][3]) als Brückenbildner zwischen je zwei Polypeptidketten und verleiht dem Kleber seine Elastizität, Zähigkeit und gashaltende Kraft [15]). *Wöstmann* [16]) untersuchte 23 Mehle auf Cystingehalt und fand eine positive Korrelation zwischen Cystingehalt und Teigstärke. Werden geringe Mengen spezifisch disulfidspaltender SH-Verbindungen wie Glutathion oder Thioglykolsäure zum Kleber zugegeben, so verliert der Kleber in kurzer Zeit seine Elastizität und Kohäsionskraft und nimmt eine leimartige Konsistenz an [12][15]).

Durch die nachstehend beschriebenen Versuche sollte Aufschluss darüber erhalten werden, ob die mechanischen Eigenschaften eines Weizenmehlteiges nach Einwirkung eines monofunktionellen Reagens, das spezifisch SH-Gruppen blockiert, verbessert werden. Durch Blockierung der SH-Gruppen und nachträgliches Einwirkenlassen von Mehlverbesserungsmitteln sollte gleichzeitig abgeklärt werden, ob die Mehlverbesserungsmittel wirklich an den SH-Gruppen der Kleberproteine angreifen.

Experimentelles

Zwecks Lösung des uns gestellten Versuchsproblems wurden Teige aus einem Halbweissmehl mit verschiedenen Zusätzen gebildet. Die Teige sowie die Teigzylinder wurden unter standardisierten Bedingungen mechanisch hergestellt.

Als Blockierungsmittel wählten wir das Natriumsalz der p-Chloromercuribenzoesäure (PCMB), das sehr spezifisch Sulfhydrylgruppen unter Bildung von Mercaptiden blockiert [1]) (Abb. 1).

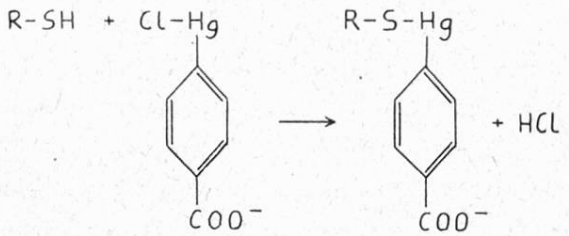


Abb. 1

Blockierung von Sulfhydrylgruppen durch p-Chloromercuribenzoat (PCMB)

Zur Messung der mechanischen Teigeigenschaften wurde der Extensograph der Firma Brabender verwendet. Dieses in den Getreidelaboratorien verbreitete Instrument misst den Dehnwiderstand und die Dehnbarkeit eines unter standardisierten Bedingungen hergestellten Teigzylinders. Der Teigzylinder wird horizontal in eine Teigschale eingespannt und in seiner Mitte durch einen mit konstanter Geschwindigkeit senkrecht nach unten verlaufenden Hebelarm gedehnt bis zum Zerreisspunkt. Der Widerstand, den der Teigzylinder dem Hebelarm entgegensetzt, wird von einem Waagensystem aufgefangen und in Form einer Kurve registriert, die Extensogramm bezeichnet wird (Abb. 2).

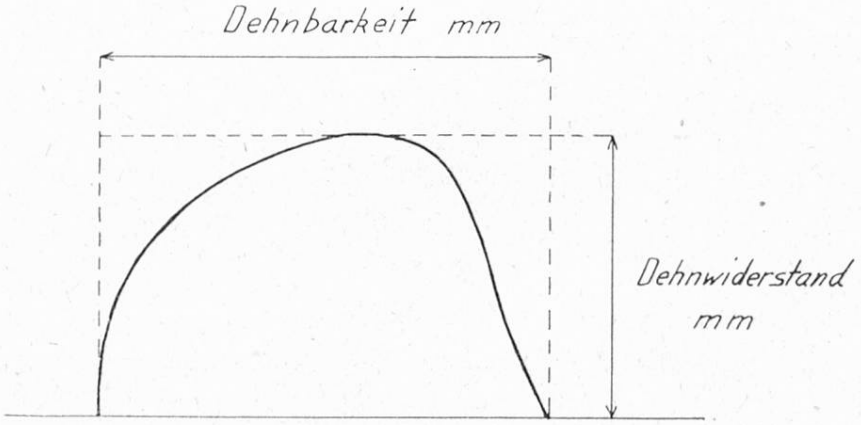


Abb. 2
Extensogramm

Die in mm gemessene Höhe der Kurve wird «Dehnwiderstand» bezeichnet, und die in mm gemessene Länge der Kurve bis zum Zerreisspunkt des Teigzylinders ist die «Dehnbarkeit». Für die Beurteilung der Backfähigkeit eines Mehles ist hauptsächlich der Quotient

$$\frac{\text{Dehnwiderstand} \cdot 100}{\text{Dehnbarkeit}}$$

ein wertvolles Kriterium. Für das Mehl jeden Ausmahlungsgrades existiert erfahrungsgemäss eine Zone des optimalen Quotienten. Zu niedrige Quotienten sind typisch für Mehle mit stark dehnbarem Kleber, die fliessende Teige und flache Brote ergeben.

Die Versuchsanordnung ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

Bei den Versuchen 5 und 6 wurde dem Mehl zuerst das Blockierungsmittel mit dem grössten Teil des Teigwassers zugegeben und erst nach einer kurzen Teigruhezeit das Mehlverbesserungsmittel mit dem restlichen Teigwasser. Ausser den Mehlzusätzen wurden alle Versuchsbedingungen, wie gesamte Teigwasserzugabe, Aufteilung der Teigwasserzugabe, Teigwassertemperatur, Knetzeit und Teigruhezeit, bei allen Versuchen konstant gehalten. Abbildung 3 zeigt die nach 135 Minuten Teigruhezeit erhaltenen Extensogramme.

Tabelle 1

Versuchsanordnung

Versuch	Zusatz zum Teig
1	—
2	0,002 % Askorbinsäure
3	0,005 % Kaliumbromat
4	0,02 % PCMB
5	0,02 % PCMB + 0,002 % Askorbinsäure
6	0,02 % PCMB + 0,005 % Kaliumbromat

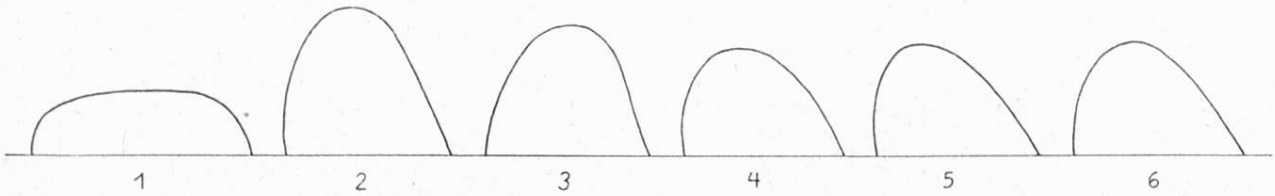


Abb. 3

Extensogramme von Mehlen mit in Tabelle 1 angegebenen Zusätzen

In Tabelle 2 sind die den Extensogrammen der Abbildung 3 zugehörigen Quotienten aufgeführt.

Tabelle 2

Quotienten $\frac{\textit{Dehnwiderstand} \cdot 100}{\textit{Dehnbarkeit}}$

Versuch	$\frac{\text{Dehnwiderstand} \cdot 100}{\text{Dehnbarkeit}}$
1	30
2	89
3	80
4	67
5	68
6	66

Die Extensogramme der Abbildung 3 sowie die in Tabelle 2 wiedergegebenen Quotienten lassen erkennen, dass durch die Blockierung der Sulfhydrylgruppen eine Verbesserung der mechanischen Teigeigenschaften erzielt wurde und dass die Zugabe von Mehlverbesserungsmitteln nach Blockierung der Sulfhydrylgruppen ohne Wirkung blieb.

Die in den Versuchen 4, 5 und 6 zugegebene Menge von 0,02 % PCMB war in Vorversuchen als optimal ermittelt worden. Eine Steigerung des PCMB-Zusatzes bis zu 0,02 % wirkte sich in einer zunehmenden Erhöhung des Quo-

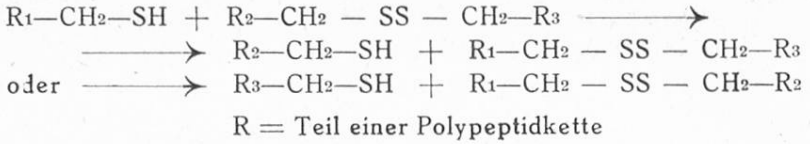
tienten $\frac{\text{Dehnwiderstand} \cdot 100}{\text{Dehnbarkeit}}$ aus. Eine Steigerung des Zusatzes über 0,02 % hatte dagegen keine weitere Erhöhung des Quotienten zur Folge. Daraus konnte geschlossen werden, dass mit einem Zusatz von 0,02 % PCMB alle zugänglichen Sulfhydrylgruppen blockiert waren. Dieser Schluss wurde noch erhärtet dadurch, dass in Vorversuchen die Wirkung eines Zusatzes von 0,002 % Askorbinsäure bzw. 0,005 % Kaliumbromat zum Teig zusätzlich zu PCMB-Beigabe so lange noch deutlich zu erkennen war (anhand eines Quotienten über 70), als der PCMB-Zusatz unter 0,02 % lag. Erst von 0,02 % PCMB-Zugabe an blieb eine zusätzliche Beigabe von Mehlverbesserungsmitteln wirkungslos.

Diskussion

Der Zusatz von Spuren von Askorbinsäure und Kaliumbromat zum Teig verbessert die mechanischen Teigeigenschaften erheblich. Nachdem aber alle zugänglichen SH-Gruppen durch ein spezifisches SH-Reagens blockiert sind, bleibt ein Zusatz von Mehlverbesserungsmitteln ohne Wirkung. Es ist daher wahrscheinlich, dass, der Theorie von *Sullivan* [13][14]) entsprechend, die Mehlverbesserungsmittel an den SH-Gruppen der Kleberproteine angreifen. Wäre dies nicht der Fall, so dürfte die spezifische SH-Blockierung keine Mehlverbesserung zur Folge haben, eine Verbesserung müsste aber beobachtet werden bei Zugabe von Mehlverbesserungsmitteln zu einem Teig, dessen sämtliche zugänglichen SH-Gruppen bereits spezifisch blockiert sind.

Es fällt jedoch schwer, der von *Sullivan* [15]) aufgestellten Hypothese entsprechend anzunehmen, dass der Wirkungsmechanismus der Mehlverbesserungsmittel in der Oxydation je zweier durch Teigbearbeitung in Nachbarschaft geratener SH-Gruppen zu -SS-Bindungen, d.h. in einer Vernetzung der Polypeptidketten beruhe. Bei der sehr geringen Menge an freien SH-Gruppen, die der Kleber enthält [11]), erscheint die Möglichkeit, dass je zwei SH-Gruppen in unmittelbare Nachbarschaft gelangen können, um zur -SS-Bindung oxydiert zu werden, als unwahrscheinlich.

Eine andere Möglichkeit wird durch Untersuchungen von *Burley* [2]) an Wollhaaren aufgezeigt. Wollhaare können unter Wasser beinahe bis um 100 % ihrer Länge gestreckt werden und nehmen nach Streckung ihre ursprüngliche Länge wieder an. Wird das Wollhaar über 30 % seiner Länge gestreckt, so wird für jeweils aufeinanderfolgende Streckungen immer weniger Energie benötigt, was auf irreversible physikalisch-chemische Veränderungen im Wollhaar hindeutet. *Burley* sieht nun in einer Austauschreaktion zwischen SH-Gruppen und -SS-Bindungen eine mögliche Ursache dieser Veränderungen. Wenn während der Streckung eines Wollhaares eine SH-Gruppe in Kontakt mit einer -SS-Bindung gelangt, kann diese reduziert werden, wobei eine neue SH-Gruppe und eine neue -SS-Bindung gebildet wird (Formelbild I):



Formelbild I

Austauschreaktion zwischen Sulfhydrylgruppen und Disulfidgruppen im Wollhaar [2])

Burley nimmt an, dass unter dem Einfluss der Streckung die neugebildeten -SS-Bindungen so angeordnet werden, dass sie sich der Streckung nicht mehr widersetzen, wobei gleichzeitig diejenigen -SS-Bindungen, die sich der Strekkung widersetzt haben, eliminiert werden. Vorausgesetzt, dass die alten -SS-Bindungen während der Kontraktion der Wollfaser nicht zurückgebildet werden, wird für aufeinanderfolgende Streckungen immer weniger Energie benötigt, obwohl die Zahl der SH-Gruppen und der -SS-Bindungen unverändert bleibt. Die Sulfhydryl-Disulfid-Austauschreaktion wurde bei einfachen Peptiden, bei Ovalbumin und bei Rinderplasma-Albumin beobachtet [2]).

Nach dem skizzierten Austauschmechanismus wäre zu erwarten, dass Wollfasern, deren SH-Gruppen durch chemische Behandlung ausgeschaltet sind, schwerer dehnbar sind als SH-haltige Wollfasern. *Burley* [2]) fand dies auf zweierlei Art bestätigt. Wollfasern in salzsaurer wässriger Lösung sind bedeutend schwerer streckbar als Wollfasern in wässriger Lösung von annähernd neutralem pH. Durch die Zurückdrängung der Dissoziation der SH-Gruppen wird die Austauschreaktion erschwert bzw. verunmöglicht. Eine grössere Zähigkeit der Wollfasern wurde auch beobachtet nach Blockierung der SH-Gruppen mit dem monofunktionellen Reagens N-Aethylmaleimid [2]).

Da der Weizenkleber rund 2 % Disulfidbindungen (als Cystin berechnet), jedoch nur sehr wenige SH-Gruppen enthält, ist es wahrscheinlicher, dass bei der Teigknetung je eine SH-Gruppe in Kontakt mit einer -SS-Bindung gelangt, als dass zwei SH-Gruppen zusammentreffen und dann durch Oxydation eine Disulfidbindung gebildet wird. Die durch Mehlverbesserungsmittel bewirkte Verbesserung der Backfähigkeit scheint somit eher durch Verhinderung der Austauschreaktion zwischen -SS- und SH-Gruppen des Weizenklebers infolge Blockierung der SH-Gruppen verursacht zu sein.

Ergänzend sei noch festgestellt, dass nach unseren Versuchen weder Askorbinsäure noch Kaliumbromat mit PCMB reagieren. Bei der quantitativen titrimetrischen Bestimmung von Askorbinsäure in Gegenwart von SH-Verbindungen wurde PCMB benutzt, um den störenden reduzierenden Einfluss der SH-Verbindungen auszuschalten [9]).

Zusammenfassung

Die spezifische Blockierung der Sulfhydrylgruppen der Klebereiweisse von Weizenmehl wirkte sich in einer Verbesserung der mechanischen Teigeigenschaften aus. Die Ursache dieser Verbesserung ist möglicherweise in einer Verhinderung des Austausches

zwischen Sulfhydrylgruppen und Disulfidbindungen der Klebereiweisse zu suchen, der bei der Teigbearbeitung zu einer Verschlechterung der Teigeigenschaften führt.

Die Zugabe von Mehlverbesserungsmitteln zu einem Teig, dessen sämtliche zugänglichen Kleber-Sulfhydrylgruppen spezifisch blockiert waren, war ohne Wirkung. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Mehlverbesserungsmittel an den Sulfhydrylgruppen der Klebereiweisse angreifen.

Résumé

Le blocage spécifique des groupes sulfhydryles des protéines du gluten de la farine de blé avait comme effet une amélioration des propriétés méchaniques de la pâte. Il est possible que la cause de cette amélioration est l'empêchement de l'échange entre les groupes sulfhydryles et les liaisons disulfides des protéines du gluten, échange qui, lors du pétrissage de la pâte, amène à une détérioration des propriétés méchaniques de cette dernière.

L'addition d'agents améliorant la valeur boulangère à une pâte, dont tous les groupes sulfhydryles accessibles du gluten étaient spécifiquement bloqués, était sans effet. Il est donc vraisemblable que les agents améliorant la valeur boulangère réagissent avec les groupes sulfhydryles des protéines du gluten.

Summary

The specific blocking of the sulfhydryl-groups of the gluten proteins of wheat flour resulted in an improvement of the mechanical properties of the dough. A possible cause of this improvement is the prevention of the exchange between sulfhydryl-groups and disulfide-bonds of the gluten proteins. If this exchange takes place during kneading of the dough, a deterioration of its mechanical properties may occur.

The addition of flour improvers to a dough which had all its accessible gluten-sulfhydryl-groups specifically blocked was without any effect. It appears thus probable that the sulfhydryl-groups of gluten proteins are involved in the chemical action of the flour improvers.

Literatur

[1]) *E. S. G. Barron,* Advances in Enzymol. **11**, 206 (1951).
[2]) *R. W. Burley,* Nature **175**, 510 (1955).
[3]) *J. Cunningham,* Chemistry and Industry **1953**, 163.
[4]) *S. Goldstein,* Schweiz. Landwirtschaftl. Monatsheft **34**, 47 (1956).
[5]) *P. de Lange* und *H. M. R. Hintzer,* Cereal Chem. **32**, 307, 314 (1955).
[6]) *H. P. Lundgren,* Advances in Protein Chem. **5**, 305 (1949).
[7]) *P. R. A. Maltha,* Diss., Techn. Hochschule Delft, 1946.
[8]) *J. Melville* und *H. Shattock,* Cereal Chem. **15**, 201 (1938).
[9]) *J. A. Owen, B. Iggo* und *D. B. Horn,* Nature **174**, 701 (1954).
[10]) *J. W. Pence,* Cereal Chem. **27**, 335 (1950).
[11]) *J. W. Pence, D. K. Mecham* und *H. S. Olcott,* J. Agr. Food Chem. **4**, 712 (1956).
[12]) *K. Ritter,* Mühlenlaboratorium **9**, 2, 26 (1939).
[13]) *B.Sullivan, M.Howe, F.D.Schmalz* und *G.R.Astleford,* Cereal Chem. **17**, 507 (1940).
[14]) *B. Sullivan,* Cereal Chem. **25** (No. 6, Suppl.), 16 (1948).
[15]) *B. Sullivan,* J. Agr. Food Chem. **2**, 1231 (1954).
[16]) *B. Wöstmann,* Cereal Chem. **27**, 391 (1950).