

SUOMALAISESSA LEIVONNASSA TAPAHTUVISTA TIAMIINIHAVIÖISTÄ.

L. H. PULKKI, K. PUUTULA ja U.-R. LAURILA
OTK:n myllylaboratorio, Helsinki.

Saapunut 26. 10. 1950

Leipä muodostaa tunnetusti hyvin merkittävän osan kansamme ravinnosta. VIRTANEN ja TURPEINEN (24) ovat Kansanravitsemuskomitean toimesta suorittamassaan tutkimuksessa todenneet vuosina 1936—37 viljatuotteilla tyydytetyn 43,4 % koko kaloriatarpeesta. Vaikkakin muut ruoka-aineet ovat viime vuosina vallanneet alaa leivän kustannuksella, etenkin juuri »suhteellisen vähävaraisen väestön» keskuudessa, jota yllämainittu luku lähinnä koski, voidaan jauhatus- ja jakelunumeroista päätellä, että 40 % vastaa todellisuutta varmaan paremmin kuin mikään muu tasainen kymmenluku. Leipä on sitäpaitsi, yhdessä muiden viljavalttaisten ruokalajien kanssa, ehdottomasti tärkein tiamiini- eli B₁-vitamiinilähteenämme. On senvuoksi kiintoisaa tietää, kuinka suuri osa tästä vitamiinista, joka ei ole erikoisen hyvin lämpöä kestävä, häviää leivontaprosessin aikana.

Viljatuotteiden valmistaminen ruoaksi käsittää miltei poikkeuksetta ainakin lyhyen kuumennusvaiheen. Muutamien minuutin keittäminen vedessä on lievimpiä käsittelytapoja, kun taas eräät nykyaikaiset hiutaleiden valmistustavat lienevät vitamiinien säilymisen kannalta hyvin tuhoisia. Leivän valmistuksen paistamisvaihe on myös siksi pitkä, ja osa leivästä joutuu siinä alttiiksi niin kovalle kuumuudelle, ettei ilman perusteellisia kokeita ole mahdollista päätellä, kuinka suuri osa jauhон sisältämästä tiamiinista läpäisee onnellisesti tuon vaiheen. Asiaa onkin selvitelty tutkimuksilla eri maissa, mutta leipätyypit eroavat näissä hyvin paljon toisistaan sekä raaka-aineiltaan että valmistustavoiltaan, joten tulokset eivät ole ilman muuta yleistettävissä. Esim. hyvin hapanta ruisleipää, jonka käyttö tosin meilläkin on vähenemään päin, ei monissa suurissa maissa tunneta ensinkään. Näkki-leipä taasen on vasta äsken saavuttanut pysyvän aseman Suomessa ja alkaa vähitellen tulla tunnetuksi muuallakin kuin Skandinaviassa, jossa tämä leipätyyppi on kehitetty.

Kirjallisuuden maininnat B₁-vitamiinin häviämisestä leivonnassa ovat hyvin vaihtelevia ja ristiriitaisia. Suuri osa leivän tiamiinipitoisuutta käsittelevistä kokeista menettää miltei koko arvonsa tämän kysymyksen selvittelylle siitä syystä,

Taulukko 1. Eräitä kirjallisuudessa esiintyviä mainintoja leivonnan tiamiinihäviöstä.

Table 1. Examples from literature dealing with the loss of thiamine in baking.

Leipälaatu <i>Kind of bread</i>	Tiamiinihäviö <i>Thiamine loss,</i> %	Määräysmenetelmä <i>Method of thiamine</i> <i>determination</i>	Tekijä <i>Author</i>
Vehnäleipä <i>Wheat bread</i>	20.5	tiokromi- & biol. <i>thiochrome & biol.</i>	Brown, Hamm, Harrison 1943 (4)
Vehnäleipä (vitaminoitu) <i>Wheat bread (vitaminised)</i>	15.3	» »	» »
Vehnäleipä <i>Wheat bread</i>	9—30	—	Melnick, Mabardie, Bern- stein, Oser 1941 (16)
»	10	tiokromi & biol. <i>thiochrome & biol.</i>	Martin 1941 (15)
Vehnäleipä (85 % jauhotulos) <i>Wheat bread (85 % extraction)</i>	26—28	» »	Dawson, Martin 1942 (8)
» 98—100 % »	33—35	» »	» »
» 80 % »	15.0	» »	Golberg, Thorp 1946 (11)
» 85 % »	14.8—16.5	» »	» »
» 95 % »	27.5	» »	» » *
» täysjyväjauho <i>whole-meal</i>	26	hiivakäymis- <i>yeast fermentation</i>	Schultz, Atkin, Frey 1942 (21)
» »	14	biologinen <i>biological</i>	Aughey, Daniel 1940 (2)
» »	9	hiivakäymis- <i>yeast fermentation</i>	Hoffman, Schweitzer, Dalby 1940 (13)
Näkkileipä (täysjyväruisjauho) <i>Crisp bread (rye wholemeal)</i>	6—20	tiokromi- <i>thiochrome</i>	Werner 1943 (25)
Ruisleipä (täysjyväjauho) <i>Rye bread (whole-meal)</i>	13.5—55.5	»	Tropp 1942 (23)

ettei vastaavien raaka-aineiden tiamiinipitoisuutta ole ensinkään selvitetty. Tämä koskee etenkin monia vanhempia tutkimuksia, joilla saattaa siitä huolimatta olla suuri arvo ravitsemusolojen selvittelyn kannalta. Lisäksi on käytetty monia erilaisia määräysmenetelmiä, jotka vasta vähitellen ovat kehittyneet luotettavammiksi sitä mukaa, kuin eri virhelähteet on saatu selvitettyiksi. Osaksi taas vaikuttavat tulosten kirjavuuteen erilaiset koe-olosuhteet, kuten taikinan pH sekä leivän paistamisaika ja -lämpötila, jotka eri kokeissa ovat suuresti vaihdelleet. Niinpä joidenkin tietojen (6, 7, 20, 22) mukaan mitään häviämistä ei ole voitu todeta vehnäleivässä leivontaprosessin aikana. Eräiden tutkijain mukaan taas B₁-vitamiini häviää joissakin tapauksissa kokonaan (7, 18). Taulukkoon 1 on koottu joitakin uudempia tätä asiaa selvittäviä tutkimustuloksia.

Leipää paistettaessa nousee lämpötila sen pinnassa korkeammalle kuin sisällä, joten voitaisiin olettaa, että B₁-vitamiinihäviö kuorella muodostuisi suuremmaksi

kuin sisuksessa. Näin näyttääkin olevan laita, kuten useat tutkijat ovat havainneet (15, 16, 17, 21). Lisäksi on häviön todettu aluskuoressa olevan suuremman kuin päällyskuoressa (16).

Aineisto.

Suorittamamme tutkimus käsitti seuraavat leipälaadut, joihin maassamme yleisimmin käytetyt leipätyypit sisältyvät:

Pehmeät vehnäleivät:

1. Säännöstelyn aikaisesta, puolivalkeasta vehnäjauhosta (tuhkap. 0,85 %) leivottu n.s. ranskanleipä (paino 400 g; tilavuus 1530 ml; korkeus 65 mm; pituus 335 mm; leveys 90 mm).
2. Tummasta vehnä-jälkijauhosta (myllyn BM₃-juokse; tuhkap. 4,00 %) leivottu pyöreä n.s. hiivaleipä (paino 466 g; tilavuus 920 ml; korkeus 65 mm; läpimitta 145 mm).
3. Pyöreä hiivaleipä (paino 389 g; tilav. 730 ml; korkeus 67 mm; läpim. 135 mm) leivottu samasta jauhosta kuin edellinen (2), mutta tiamiinihydrokloridilla vitaminoituna.
4. Täysjyvä-vehnäjauhosta leivottu hiivaleipä (korkeus 60 mm; läpimitta 158 mm).
5. Valkeasta ydin-vehnäjauhosta (myllyn B₂-juokse; tuhkap. 0,70 %) leivottu pulla (paino 460 g; korkeus 55 mm; pituus 330 mm; leveys 100 mm). Taikina sisälsi jauhojen lisäksi 3,5 % munaa, 13 % voita, 10 % sokeria, 1 % suolaa, 3 % hiivaa, 35 % maitoa ja 5 % vettä laskettuna jauhojen painosta.

Pehmeät ruisleivät:

6. Täysjyvä-ruisjauhosta leivottu hapan limppu, pyöreä (kork. 60 mm; läpim. 143 mm).
7. Täysjyvä-ruisjauhosta leivottu hapan reikäleipä, pyöreä (paino 378 g; tilav. 580 ml; kork. 24 mm; läpim. 195 mm).
8. Täysjyvä-ruisjauhosta leivottu happamaton limppu (paino 370 g; tilav. 530 ml; kork. 40 mm; läpim. 143 mm).
9. Täysjyvä-ruisjauhon ja vehnä-jälkijauhon seoksesta (97 : 3) leivottu, vahvasti hapattettu limppu (kork. 70 mm; läpim. 193 mm).
10. Täysjyvä-ruisjauhon ja vehnä-jälkijauhon seoksesta (85 : 15) leivottu hapan limppu (paino 470 g; tilav. 645 ml; kork. 55 mm; läpim. 146 mm).

Näkkileivät:

11. Täysjyvä-vehnäjauhosta (samasta kuin leipä N:o 4) leivottu happamaton näkkileipä (paksuus 9 mm; läpim. 230 mm; vesipitoisuus 8,4 %).
12. Täysjyvä-ruisjauhon ja vehnä-jälkijauhon seoksesta (samasta kuin N:o 9) leivottu hapan näkki-leipä (paks. 6 mm; läpim. 230 mm; vesip. 9,1 %).
13. Täysjyvä-ruisjauhosta leivottu happamaton näkkileipä, kaupallinen laatu (Elannon tehdas; mitat: 7,5 × 240 × 265 mm; vesip. 9,7 %).
14. Täysjyvä-ruisjauhosta leivottu happamaton näkkileipä, kaupallinen laatu (Elannon tehdas; mitat 6,5 × 240 × 280 mm; vesip. 8,4 %).

Kansanhuoltoministeriön yleiseen kulutukseen määräämä silloinen vehnäjauho sisälsi tuhkaa 0,85 %. Se oli siis normaaliaikaista valkeata vehnäjauhoa huomattavasti tummempaa, mutta myös tiamiinirikkaampaa sisältäen tätä 3,06 $\mu\text{g/g}$. Ko-keissa käytetyt BM₃- ja B₂-jauhojuokset ovat vehnän jauhatusprosessissa monien muiden ohella syntyviä tuotteita, joista sopivasti yhdistelemällä saadaan kaupassa esiintyviä vehnäjauhoja. BM₃-juokse sisälsi runsaasti ainesta jyvän aleuronisolukon seuduilta, joten sen väri oli harmaa ja tuhkapitoisuus hyvin korkea. Suuren B₁-vitamiinipitoisuutensa vuoksi (9,2 $\mu\text{g/g}$) se soveltui hyvin kokeisiin, vaikkakaan

se ei sinänsä edusta mitään kaupallista jauhotyyppiä, tuskinpa sellaiseksi kitkerähkön makunsa vuoksi yksinään kelpaisikaan. B₂-juokseen tuhkapitoisuus taas oli melko pieni, 0,70 %, ja väri vaalea, jotenka se hyvin soveltui valkoisen vehnäleivän valmistukseen. B₁-vitamiinipitoisuus oli pienestä tuhkapitoisuudesta huolimatta korkea, 3,7 µg/g. Ruisleipiin käytettiin kotimaista ruista, johon muutamissa tapauksissa oli lisätty vehnän jälkijauhoa.

Menetelmät.

Leivonnassa noudatettiin tavanomaisia, kuhunkin leipätyyppiin sovellettuja työskentelytapoja. Pullataikinan aineksina oli jauhon lisäksi 10 % sokeria, 13 % voita, 1 % suolaa, 3 % hiivaa, 3,5 % kananmunaa, 35 % maitoa ja 5 % vettä laskehtuna jauhon painosta, joten se suunnilleen vastasi leipomoissa normaalioloissa valmistettua pullataikinaa. Leivonnat suoritettiin OTKn myllyn laboratorion koeleipomossa. Vehnäleipien paistaminen tapahtuu 225—240°:n ja ruisleipien 240—260°:n lämpötilassa. Näkkileivistä oli kuitenkin happamaton leipä (Elannon N:ot 3 ja 6) leivottu Elannon leipomossa, jossa paistaminen tapahtui kulkevalla verkkoarinalla varustetussa uunissa lämpötilan ollessa N:o 3:lla alussa 270° ja kierroksen lopussa 230°, N:o 6:lla vastaavasti 280° ja 230°.

B₁-vitamiinimääräys tehtiin erikseen koko leivästä, leivän sisuksesta sekä sen alus- ja päällyskuoresta. Kuoriosa eroitettiin pehmeissä leivissä mahdollisimman tarkkaan sisuksesta, ja oli sen paino 20—30 % koko painosta. Myös leivontakoikeissa käytetyn hiivan tiamiinipitoisuus määrättiin; tämä osoittautui niin pieneksi, n. 9 µg/g, ettei se voi sanottavasti kohottaa taikinan tiamiinimäärää.

B₁-vitamiinin määräämisessä käytettiin tiokromimenetelmää FELLEBERGIN ja BERNHARDIN mukaisesti (9, 10), jolloin analyysin kulku muodostui seuraavaksi:

Punnittiin 1 g jauhoa tai huoneenlämmössä esikuivattua ja huhmaressa huolellisesti hienonnettua leipää 100 ml:n erlenmeyeriin. Lisättiin 13 ml $\frac{n}{10}$ H₂SO₄, sekoitettiin ja keitettiin seosta pystyjäähdyttäjällä varustettuna 3 min. tai kuumennettiin vesihauteella 35 min. Molemmilla tavoilla saatiin yhtäpitäviä tuloksia. Seos jäähdytettiin 50° C:een ja lisättiin 2,25 ml 1,2 mol. Na-asettaattia, jolloin saatiin pH 4,0—4,5. Lisättiin edelleen 100 mg diastaasia, 50 mg papaiinia, 10 mg kysteiniä sekä tippa toluolia. (Kysteiniä ei käytetty kaikissa määräyksissä, koska sen ei havaittu vaikuttavan tuloksiin). Seoksen annettiin seistä, sitä silloin tällöin ravistellen, 2 tuntia 50° C:ssa tai yli yön 35—38° C:ssa. Tilavuus täytettiin $\frac{n}{10}$ rikkihapolla 20 ml:ksi, kuumennettiin kiehuvaan, jäähdytettiin ja suodatettiin paperin läpi (*Schleicher & Schüll N:o 597*). Häiritsevien sivufluorescenssien poistamiseksi ravistettiin suodosta kahdesti 2 ½-kertaisella tilavuusmäärällä isobutanolia (12). — Ruisjauhosta ja -leivästä (19), mutta myöskin vehnäleivän kuoresta saaduilla uutteilta on nimittäin verraten voimakas oma-fluorescenssi, josta johtuen O-kokeen fluorescenssilukemat tulevat liian suuriksi. — Isobutanolilla pestyä vesiliuosta otettiin 5 ml lasitulppaiseen pulloon, lisättiin 0,35 ml (0,75 ml, jos oli käytetty kysteiniä)

1 %:ista kaliumferrisyaniidiliuosta sekoitettuna välittömästi sitä ennen 3 ml:aan 15 %:ista NaOH; sekoitettiin, annettiin seistä 2 min., lisättiin 13 ml isobutanolia ja ravisteltiin 1 ½ min. Isobutanolikerroksen erottamiseksi sentrifugoitiin 1—2 min., päälläoleva isobutanolikerros juoksutettiin lapolla pulloon, jossa oli 2 g vedetöntä Na₂SO₄, ravisteltiin vähän aikaa ja mitattiin kirkastetun liuoksen fluorescenssi Pulfrich-fotometrillä, käyttäen suodatinta K₇ ja vertailuliuksena kiniiniliuosta. Nollakoe suoritettiin samalla tavalla ilman kaliumferrisyaniidia.

Tämän menetelmän ohella kokeiltiin myös ANDREWSIN ja NORDGRENIN (1) esittämää menetelmää, jossa tiamiiniuute valmistetaan ravistelemalla tutkittavaa ainetta 15 min. 25 %:isessa KCl-liuoksessa. Saadut arvot olivat yleensä jokseenkin yhtäpitäviä ensinmainitun menetelmän arvojen kanssa.

Tulosten tarkastelua.

Taulukosta 2, jossa tulokset on esitetty, nähdään, että leipien B₁-vitamiinihäviö oli 11—25 % vastaavien jauhojen B₁-pitoisuuksista laskettuna. Häviöt ovat samaa suuruusluokkaa kuin viimeaikaiset kirjallisuudessa esitetyt tulokset yleensä osoittavat (taul. 1). Pehmeitten vehnäleipien ryhmässä havaitaan häviön täysjyvävehnäleivässä olevan pienemmän kuin muissa vehnäleivissä. Samantapainen havainto on sittemmin tehty eräällä amerikkalaisella leipälaadulla (muffin), jossa tiamiinin todettiin säilyvän huomattavasti paremmin, jos sen valmistukseen oli käytetty täysjyvävehnäjauhoa valkoisen asemasta (3). Suurta eroa ei näyttänyt olevan vehnä- ja ruisleivällä. Pehmeässä vehnäleivässä oli nimittäin häviö 11—20 %, pehmeässä ruisleivässä 15—25 % eli vähän suurempi, mikä eroavaisuus kuitenkin voi johtua esim. erilaisesta paistamislämpötilasta tai happamuudesta, sen tarvitsematta merkitä, että B₁-vitamiini ruisjauhossa olisi vähemmän pysyvässä tilassa.

Leivän kuoressa häviö oli säännöllisesti suurempi kuin sisuksessa, ollen joissakin tapauksissa 3- jopa 4-kertainen, kuten esim. pullassa ja happamassa ruislimpussa. Kaikissa tapauksissa oli häviö aluskuoressa suurempi kuin päällyskuoressa (taul. 2.)

Leivän pH:n vaikutus niissä rajoissa (3,8—5,1), joissa se kokeissa vaihteli, todettiin mitättömän pieneksi.

Myöskään ei samasta ruisjauhoseoksesta leivotun, kooltaan ja muodoltaan erilaisen hapanlimpun ja reikäleivän B₁-vitamiinihäviössä havaittu oleellista eroa.

Koska pehmeitten leipien kuoressa häviö oli suurempi kuin sisuksessa, olisi odotanut, että häviö näkkileivässä, joka oikeastaan on pelkkää kuorta, olisi ollut yhtä suuri kuin pehmeän leivän kuoriosissa. MYRBÄCK (18) olikin kokeissaan saanut, erästä kemiallista analyysimenetelmää käyttäen tuloksia, joiden mukaan B₁-vitamiinihäviö näkkileipää paistettaessa oli suuri, jopa joissakin tapauksissa 100 %. Myöhemmin kuitenkin BRUNIUS ja MYRBÄCK (5), käyttäessään toista kemiallista ja lisäksi biologista määräysmenetelmää, totesivat, että mainittavaa B₁-häviötä ei syntynyt näkkileivässä, joten ensinmainittu tulos johtui aikaisemmin käytetyn määräystavan antamista liian pienistä arvoista. Kokeissamme osoittautui, ettei näkkileivän B₁-häviö suinkaan ollut niin suuri kuin pehmeän leivän kuoriosissa tapahtuva, vaan se vastasi paremminkin pehmeän leivän kokonaishäviötä. Niinpä täysjyvä-

Taulukko 2. Suomalaisen leipätyypin valmistuksessa tapahtuvia tiamiinihaviöitä
 Table 2. The loss of thiamine in baking common types of Finnish bread.

N:o No.	Leipälaatu (ks. s. 166) Type of bread (cf. pp. 171-172)	Jauhon tuhkap. (k.a.) Flour ash (dry basis), %	Tiamiinipitoisuus $\mu\text{g/g}$ kuiva-aineessa Thiamine, $\mu\text{g/g}$ (dry basis), in					Tiamiinihaviö, % Thiamine loss, %, in				Leivän pH pH in the loaf	
			jauhossa flour	taikinassa dough	leivän sisuksessa crumb	päälliskuoressa top crust	aluskuoressa bottom crust	koko leivässä entire loaf	sisuksessa crumb	päälliskuoressa top crust	aluskuoressa bottom crust		koko leivässä entire loaf
1	Ranskanleipä (KHM-jauho) »French loaf»	0,85	3,06	—	2,51	2,01	1,94	2,44	18	34	37	20	5,02
2	Hiivaleipä (BM ₃ -juokse) »Yeast bread»	4,00	9,21	—	8,31	5,78	5,20	7,68	10	37	43	17	5,19
3	Hiivaleipä, vitamiinoitu (BM ₃) »Yeast bread», vitaminised	4,00	9,21	18,2	15,72	12,30	11,50	15,20	14 ¹⁾	32 ¹⁾	37 ¹⁾	16 ¹⁾	5,22
4	Hiivaleipä (täysjyvävehnä jauho) »Yeast bread» (whole-meal)	2,15	3,13	—	2,84	2,49	2,29	2,79	9	20	27	11	4,95
5	Maitoon leivottu vehnäpulla, lisäaineina voita, sokeria ja munaa Sweet wheat bread	0,70	3,70	2,97	2,58	2,07	1,66	2,44	13 ¹⁾	30 ¹⁾	44 ¹⁾	17 ¹⁾	4,85
6	Hapan ruislimppu Whole-meal sour bread	1,99	2,89	—	2,59	1,88	1,59	2,29	10	35	45	21	3,81
7	Hapan ruisreikäleipä Whole-meal sour bread	1,99	2,89	—	2,50	2,05	1,93	2,24	14	29	33	22	3,43
8	Happamaton ruislimppu Whole-meal bread	1,99	2,89	—	2,34	1,88	1,72	2,22	21	37	42	25	5,14
9	Hapan ruissekalimppu Strongly fermented bread	2,18	3,07	—	2,64	1,92	1,82	2,41	14	37	41	21	3,32
10	Hapan ruissekalimppu Sour bread	2,64	3,15	—	2,70	2,02	1,78	2,69	14	36	44	15	3,95
11	Happamaton näkkileipä (täysjyvävehnä.) Wheat whole-meal crisp bread	2,15	3,13	—	—	—	—	2,68	—	—	—	14	4,92
12	Hapan näkkileipä (ruista 97 %, vehnää 3 %) Sour bread (rye 97 %, wheat 3 %)	2,18	3,07	—	—	—	—	2,62	—	—	—	15	3,32
13	Happamaton näkkileipä (Elanto N:o 3) Rye whole-meal crisp bread	—	2,45	—	—	—	—	2,19	—	—	—	11	5,23
14	Happamaton näkkileipä (Elanto N:o 6) Rye whole-meal crisp bread	—	2,45	—	—	—	—	2,11	—	—	—	14	5,23

¹⁾ Haviö askettu taikinan tiamiinipitoisuudesta. ¹⁾ The loss calculated on basis of the content of thiamine in the dough.

vehnäjauhosta leivotussa hiivaleivässä oli häviö 11 % ja samasta jauhosta valmistetussa näkkileivässä (paksuus 9 mm) 14 %. Ruissekajauhosta tehdyn limpun häviö taas oli 21 % ja vastaavan näkkileivän (paksuus 6 mm) 15 %. Erilainen paistamisaika ja leivän kosteus paistamisen aikana ehkä selittävät asian. Paistamisajan piteneminen luonnollisesti suurentaa häviötä; myös on todettu, että ravintoaineissa oleva B₁-vitamiini kestää paremmin kuivaa kuin kosteaa kuumennusta (14). Ko-keissamme oli paistamisaika vehnäleivällä 30 min., ruissekalimpulla 45 min. ja vastaavilla näkkileivillä 20 min. WERNER (25) on näkkileivissä todennut B₁-vitamiinihäviöitä, jotka ovat samaa suuruusluokkaa meidän saamiemme kanssa.

KIRJALLISUUTTA

- (1) ANDREWS, J. S. & NORDGREN, R. 1941. The application of the thiochrome method to the thiamin analysis of cereals and cereal products. *Cereal Chem.*, 18, p. 686—695.
- (2) AUGHEY, E. & DANIEL, E. P. 1940. Effect of cooking on the thiamine content of foods. *J. Nutrition*, 19, p. 285—296. *Ref. Nutrit. Absts. & Revs.* 1940, 10, p. 74.
- (3) BOARDMAN ARNY, E. & HANNING, F. 1947. Thiamine retention in the baking of muffins and biscuits. *J. Am. Dietetic. Assoc.*, 23, p. 690—692. *Ref. C. A.* 1947, 41, p. 7547 e.
- (4) BROWN, E. B., HAMM, J. C. & HARRISON, H. E. 1943. Comparison of thiamine values by chemical and bioassay methods. *J. Biol. Chem.*, 151, p. 153—161.
- (5) BRUNIUS, E. & MYRBÄCK, K. 1946. Biologisk och kemisk bestämning av vitamin B₁ i mjöl och bröd. *Svenska läkartidningen*, 43, p. 1—7.
- (6) CHICK, H. & HUME, E. M. 1917. Effect of exposure to temperatures at or above 100° upon the substance (vitamin) whose deficiency in a diet causes polyneuritis in birds and beri-beri in man. *Proc. Roy. Soc. (B)*, 90, p. 60—68.
- (7) COPPING, A. M. & ROSCOE, M. H. 1937. Die Wasserlöslichen B-vitamine in Hefe, Mehl und Brot. *Biochem. J.*, 31, p. 1879—1902.
- (8) DAWSON, E. R. & MARTIN, G. W. 1942. Vitamin B₁. Estimation in wheat meal and brown bread and the stability of different forms of vitamin B₁ during bread making. *J. Soc. Chem. ind.*, 61, p. 13—18. *Ref. Nutrit. Absts. & Revs.* 1942—43, 12, p. 48.
- (9) VON FELLEBERG, TH. & BERNHARD, K. 1942. Bestimmung von freiem aneurin (Vitamin B₁) und Aneurindisulfid in Lebensmitteln. *Mitteil. a.d. Gebiet d. Lebensmittelunters. u. Hyg.*, 33, p. 59—74.
- (10) VON FELLEBERG, TH. 1942. Bestimmung von Gesamt-Aneurin (Vitamin B₁) in Lebensmitteln. *Mitteil. a.d. Gebiet d. Lebensmittelunters. u. Hyg.*, 33, p. 232—246.
- (11) GOLBERG, L. & THORP, J. M. 1946. Loss of thiamin during the baking of bread. *Nature*, 158, p. 22—23.
- (12) HARRIS, L. J. & WANG, Y. L. 1941. Vitamin methods. I. An improved procedure for estimating vitamin B₁ in foodstuffs and biological materials by the thiochrome test including comparisons with biological assays. *Biochem. J.*, 35, p. 1050—1087.
- (13) HOFFMAN, C., SCHWEITZER, T. R. & DALBY, G. 1940. The loss of thiamin in bread on baking and toasting. *Cereal Chem.*, 17, p. 737—739.
- (14) KEENAN, J. A. & KLINE, O. L. 1934. Studies on the stability of vitamins B₁, B₂, and B₄. *J. Biol. Chem.*, 105, Suppl. Proc. XXVIII, p. xlv.
- (15) MARTIN, G. W. 1941. Bitamin B₁-Gehalt von Kruste und Krume von Weissbrot. *Chem. and Ind.*, 60, p. 342. *Ref. Zbl.*, 1943 I, p. 2153.

- (16) MELNICK, D., MABARDIE, A., Bernstein, A. & Oser, B. L. 1941. The fate of vitamin B₁ in the production of baked goods. *Northwestern Miller*, 208, No. 5, p. 17—18; ref. *Cereal Chem.* 1945, 22, p. 429.
- (17) MORGAN, A. F. & Frederick, H. 1935. Vitamin B (B₁) in bread as affected by baking. *Cereal Chem.*, 12, p. 390—401.
- (18) MYRBÄCK, K. 1945. Vitamin B₁ i bröd och mjöl. *Svenska läkartidningen*, 42, p. 438.
- (19) PULKKI, L. H. & PUUTULA, K. 1946. Applicability of thiochrome method to determination of the thiamin content of thin hard bread and other rye products. *Suomen Kemistilehti B*, 19, p. 89—90.
- (20) SCHEUNERT, A. & SCHIEBLICH, M. 1937. Über den Vitamingehalt von Weizen und Roggen und der daraus hergestellten Mehle und Brote. *Biochem. Z.*, 290, p. 398—418.
- (21) SCHULTZ, A. S., ATKIN, L. & FREY, C. N. 1942. The stability of vitamin B₁ in the manufacture of bread. *Cereal Chem.*, 19, p. 532—538.
- (22) SCHWARZ, R., LAUFER, S., LAUFER, L. & BRENNER, M. W. 1942. Enrichment of white bread with vitamin B complex. *Ind. Eng. Chem.*, 34, p. 480—483.
- (23) TROPP, C. 1942. Das Vollkornbrot und sein Vitamin-B₁-Gehalt. *Mehl u. Brot*, 42, p. 307—311. *Ref. Zbl.* 1942 II, p. 2345.
- (24) VIRTANEN, A. I. & TURPEINEN, O. 1940. Tutkimus suhteellisen vähävaraisen väestön ravinnosta Suomessa 1936—37. Kansanravitsemuskomitean mietintö, p. 64—126. Helsinki.
- (25) WERNER, H. 1943. Ändert sich der Gehalt an Vitamin B₁ bei der Herstellung und Lagerung von Vollkornschrot und Knäckebrötchen? *Arch. Hyg. Bakt.*, 129, p. 182—188. *Ref. Zbl.* 1942 II, p. 2345.

SUMMARY.

THE LOSS OF THIAMINE IN BAKING FINNISH BREAD.

L. H. PULKKI, K. PUUTULA, and U.-R. LAURILA.

OTK Flour Mills, Helsinki.

The investigation comprised a number of different types of wheat and rye bread. They could be considered to represent the most common types of bread in Finland. A part of the flours were still of the standard conditioned by the war-time regulations, a part can be regarded as normal. Customary baking technique was employed. The vitamin content of the crumb and of the crust of the loaf were determined separately in each case.

The bread types examined were as follows:

Soft types of wheat bread

1. The so-called French bread (weight of the loaf 400 g., volume 1530 ml., height 65 mm., length 335 mm., breadth 90 mm.) made from half-white wheat flour of war-time quality (ash content 0.85 %, dry basis).
2. The so-called yeast bread, leavened with yeast, round loaf (weight 446 g., volume 920 ml., height 65 mm., diameter 145 mm.) made from dark high-extraction flour (mill stream BM3, ash content 4.00 %).
3. Yeast bread, round loaf (weight 389 g., volume 730 ml., height 67 mm., diameter 135 mm.) from the same flour as the previous one (2) but vitaminized with thiamine hydrochloride.
4. Whole-meal yeast bread, round loaf (height 60 mm., diameter 158 mm.).
5. Sweet bread (weight of the loaf 460 g., height 55 mm., length 330 mm., breadth 100 mm.) made from fine white flour (mill stream B 2, ash content 0.70 %). In addition to flour, the dough contained 3.5 % eggs, 13 % butter, 10 % sugar, 1 % salt, 3 % yeast, 35 % milk, and 5 % water calculated on the weight of flour.

Soft types of rye bread

6. Whole-meal sour bread, leavened with acid ferment, round loaf (height 60 mm., diameter 143 mm.).
7. Whole-meal sour bread, leavened with acid ferment, round loaf with a hole in the centre (weight 378 g., volume 580 ml., height 24 mm., diameter 195 mm.).
8. Whole-meal bread, leavened with yeast, round loaf) weight 370 g., volume 530 ml., height mm., diameter 143 mm.).
9. Strongly fermented bread (height of the loaf 70 mm., diam. 193 mm.) made from a mixture of rye whole-meal and high-extraction wheat flour (97 : 3).
10. Sour bread (weight of the loaf 470 g., volume 645 ml., height 55 mm., diam. 146 mm.) made from a mixture of rye whole-meal and high-extraction wheat flour (85 : 15).

Hard thin bread (crisp bread)

11. Whole-meal wheat bread, leavened with yeast (thickness of the loaf 9 mm., diam. 230 mm., water content 8.4 %) (same dough as in no 4).
12. Sout bread from a mixture of rye whole-meal and high extraction wheat flour (same as no. 9) (thickness of the loaf 6 mm., diam. 230 mm., water content 9.1 %).
13. Whole-meal rye bread, leavened with yeast, commercial quality (Elanto's bakery, size of the loaf 7.5 × 240 × 265 mm., water content 9.7 %).
14. Whole-meal rye bread, leavened with yeast, commercial quality (Elanto's bakery, size of the loaf 6.5 × 240 × 280 mm., water content 8.4 %).

Customary baking procedure, adapted to each bread type, was followed. The additional ingredients were: common salt 1—2 % and yeast 3 % of the weight of the flour. In making the sour bread (loaves nos. 6, 7, 9, 10, 12) and acid ferment was used, instead of yeast, in 1.3—1.7 % of the weight of flour to raise the dough. The pH of the sour bread was 3.32—3.95. Baking was carried out in this laboratory, except that two of the hard thin loaves were made in a big Finnish bakery (Elanto). There the baking was performed in a wire-net travelling oven, the temperature being, with no 3, at the start 270°C and at the end 230°C, and with no 6, 280°C and 230°C respectively.

The baking temperature of the wheat loaves was 225—240°C, that of the rye loaves 240—260°C.

Vitamin B₁ was determined in the soft loaves, from which the crust could be removed, in the entire loaf, and besides, in the crumb and in the bottom and top crust separately. For this purpose the crust was very carefully removed from the loaf. It weighed 20—30 % of the total weight of the loaf.

Determination of vitamin B₁ was made according to the method of Fellenberg and Bernhard (9, 10). For the enzymatic hydrolysis diastase and papain were used and in some experiments cysteine for reduction of the disulphide form of thiamine. However, cysteine was not found to affect the results. Before oxidation to thiochrome the solution to be examined was purified by shaking it twice with 2.5 volumes of isobutanol (12). This because we had previously noted that the extracts of rye-meal and rye-bread have a strong fluorescence of their own (19). The same is true of the extracts obtained from the crust of wheat bread. The method of Andrews and Nordgren (1) was also tested for determination of thiamine. The results obtained were in fairly good agreement with those obtained by the first mentioned method. The loss of vitamin B₁ occurring in baking was 10—25 % of the initial amount (Table 2). In the group of soft wheat bread the loss was smaller (11 %) in the whole-meal loaves than in the others (16—20 %). The difference between wheat and rye bread was not great. The loss was 15—25 % in the soft rye bread, or slightly higher than in the wheat bread. This may be due, for instance, to differences in the baking temperature or in the acidity. The loss was regularly greater in the crust of bread than in the crumb, in certain cases 3, even 4 times greater. In the bottom crust the loss was always greater than in the top crust. In particular, the attention was drawn to the fact that in the hard thin crisp bread which in fact consists of crust only, the losses of vitamin B₁ were of the same order as in the corresponding soft-bread loaves. Thus, for instance, the loss was 11 % in a yeast bread loaf (no. 4) made from wheat whole-meal and 14 % in the hard thin loaf (no. 11) from the same material. In the loaf (no. 9) made from mixed rye meal the loss was 21 %, while in the corresponding crisp bread (loaf no. 12) it was 15 %.

For the sake of comparison some data have been collected from the literature concerning the losses of thiamine in baking (Table 1).