

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 35 (1944)
Heft: 6

Artikel: Über den Nachweis der Verdorbenheit von Trockenei
Autor: Fellenberg, Th. von / Högl, O.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983560>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

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

ÜBER DEN NACHWEIS DER VERDORBENHEIT VON TROCKENEIS

Von Dr. Th. von Fellenberg

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. O. Högl)

Da die Eissubstanz hauptsächlich aus zwei Stoffen zusammengesetzt ist, die beide der Verderbnis anheimfallen können, aus Fett und Protein, wird die Untersuchung des Trockeneis auf Verdorbenheit neben der Sinnenprüfung auf diese beiden Körperklassen ihr Augenmerk zu richten haben.

Einem erhöhten Säuregrad des Fettes entspricht vielfach auch eine Erhöhung des Säuregrades im Extraktionsrückstand. Die beiden Zahlen brauchen aber nicht parallel zu gehen. Es kann Verdorbenheit auftreten, die hauptsächlich das Fett und solche, die hauptsächlich das Protein betrifft.

Sudendorf und *Penndorf*¹⁾ bestimmten beide Arten des Säuregrades und daneben auch den Säuregrad des gesamten Trockeneis, welcher aber nicht der Summe der Einzelsäuregrade entsprach, sondern tiefer lag. Sie geben der Bestimmung des Gesamtsäuregrades den Vorzug und halten Proben mit über 40 Säuregraden für nicht einwandfrei. Solche mit niedrigerem Säuregrad sind zu beanstanden, falls die Sinnenprüfung ungünstig ausfällt.

*A. Schmid*²⁾ erhielt zunächst keinen scharfen Umschlagspunkt bei der Säuregradbestimmung der ganzen Eikonserve. Bei der Ausführung der Bestimmung durch drei Chemiker wurden Differenzen bis zu 5 Säuregraden gefunden. Nach stattgehabter Korrespondenz mit *Sudendorf* ergab sich dann die Arbeitsweise, welche unser schweizerisches Lebensmittelbuch angibt, also vorsichtiges Erwärmen des Trockeneis mit Alkohol-Äther, Titration mit 0,1 n-NaOH bis zur kräftigen Rotfärbung, die mindestens 30 Sekunden anhalten soll, und eventuell Wiederholung des Versuchs mit etwas weniger Lauge, falls bei der ersten Titration ein Überschuss angewendet worden war.

Die Methode wurde kürzlich durch *H. Nitschmann**) im Auftrag der Firma

*) Nach persönlicher Mitteilung von Priv. Doz. Dr. H. Nitschmann.

Sigena nachgeprüft. Es zeigte sich eine schlechte Reproduzierbarkeit; die Resultate waren sehr abhängig von der Raschheit der Titration.

Sehr genau reproduzierbar ist der Säuregrad des Fettes. Bestimmungen dieses Säuregrades wurden seinerzeit in unserm Laboratorium durch *Dumartheray*³⁾ ausgeführt. Selbst hergestelltes Trockenei ergab Fett mit Säuregraden von 7—14. *Dumartheray* hielt ein Trockenei mit einem Säuregrad des Fettes von über 70 für verdorben.

Unser schweizerisches Lebensmittelbuch verwendet zur Beurteilung der Trockeneiwaren sowohl die Befunde von *Sudendorf* und *Penndorf*, als auch diejenigen von *Dumartheray*, indem es sagt:

«Eikonserven mit einem Gesamtsäuregrad von über 40 sind als im Wert verringert zu beurteilen. Konserven, deren Fett einen Säuregrad von 70 erreicht, sind als verdorben zu beurteilen . . . Der Säuregrad des Fettes beträgt bei frischer Ware höchstens 15. Ansteigen des Säuregrades der fettfreien Ware deutet auf Abbauprodukte der Eiweisstoffe.»

Um ein Ansteigen des Säuregrades der fettfreien Ware feststellen zu können, sollte nun allerdings auch angegeben werden, welchen Säuregrad die fettfreie Ware normalerweise aufweist. Eine solche Angabe fehlt nun aber leider.

Man kann sich fragen, ob es nicht vorteilhafter wäre, den Säuregrad des Fettes auf das Trockenei zu beziehen, statt auf das Fett. Es wäre in diesem Falle nicht notwendig, in allen Fällen die Bestimmung des Fettes vorzunehmen. Übrigens schwankt der Fettgehalt oder, besser gesagt, der Ätherextrakt, denn um diesen handelt es sich hier und nicht um das ganze Fett, bei unverfälschtem Trockenei in der Regel in engen Grenzen. Er macht ungefähr $\frac{1}{3}$ aus, so dass auch die Grenzzahl des Lebensmittelbuches auf $\frac{1}{3}$ zu reduzieren wäre.

Schmid (l. c.) ergänzte die Bestimmung des Säuregrades durch eine Untersuchung des Proteins. Ein Trockenei mit normalem Säuregrad, welches zur Eier Teigwarenfabrikation verwendet wurde, ergab eine Teigware, die nach dem Verfahren der Teigwarenuntersuchung von *Schmid*⁴⁾ weniger als 1 Ei pro kg Griess vorgetäuscht hatte, während in Wirklichkeit 3 Eier pro kg verwendet worden waren. Die betreffende Trockeneiware enthielt kein hitzecoagulierbares Eiweiss mehr, wohl aber liessen sich nach Fällern mit Pikrinsäure Eiweissabbauprodukte, offenbar Peptone, in grosser Menge nachweisen.

Es kommen somit gelegentlich Trockeneiprüben vor, die im Säuregrad normal sind, deren Protein hingegen weitgehend verändert ist. Der Säuregrad allein kann somit zur Untersuchung auf Verdorbenheit nicht in allen Fällen genügen, es muss ausserdem irgend ein Verfahren angewendet werden, welches qualitative Veränderungen im Eiweiss anzeigt.

Das amerikanische Werk «Official and tentative methods of analysis of the association of official agricultural chemists»⁵⁾, von uns in der Folge als «Off. & tent. meths» zitiert, schreibt als offizielle Methode die Bestimmung des Säuregrades des Ätherextraktes vor. Als Versuchsmethode (tentative method) emp-

fehlt es die Bestimmung des wasserlöslichen Stickstoffs und des rohen Albumins. Ersterer wird durch Ausziehen des entfetteten Materials durch sehr verdünnte Essigsäure, letzteres durch Fällern der essigsäuren Lösung mit bestimmten Mengen Kochsalz und Alkohol gewonnen.

Meine Untersuchungen befassten sich sowohl mit der Bestimmung des Säuregrades des Ätherauszugs, als auch mit Veränderungen, welche die Eiweiss-substanzen bei der Verdorbenheit erleiden. Man suchte nach der Möglichkeit, bereits kleinere Veränderungen, welche sich durch die Degustation eben bemerkbar machen würden, chemisch nachzuweisen. Von den vielen Möglichkeiten der Fraktionierung der Eiweisststoffe schien mir nach entsprechenden Vorversuchen eine Trennung auf Grund der verschiedenen Empfindlichkeit der hitzedenaturierten Eiweisststoffe gegen bestimmte Wasserstoffkonzentrationen der Prüfung wert. Später wurde auch das erwähnte Verfahren der «Off. & tent. meths» in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen.

Es zeigte sich nun, dass das bei bestimmtem P_H lösliche Eiweiss des unverdorbenen Trockeneis aus seiner neutralen Lösung bereits bei sehr geringem Säurezusatz zur Hauptsache ausfällt, während das Eiweiss von verdorbenem Trockenei dabei noch keine oder eine geringere Fällung gibt und zur eigentlichen Ausfällung einer grössern Säuremenge bedarf.

In einem Vorversuch wurden 4 Muster Trockenei in möglichst viele Einzel-fractionen zerlegt. Es handelte sich dabei um

1. normales, unverdorbenes amerikanisches Trockenei,
2. verdorbenes, altes Trockenei aus dem Detailhandel,
3. ungarisches Trockenei, etwas verdorben,
4. Trockenei, welches durch *H. Wuhrmann* 72 Stunden der Sonne ausgesetzt worden war.

Der *Untersuchungsgang* soll an dieser Stelle nur ganz schematisch angegeben werden.

Extraktion von je 0,2 g Trockenei im Reagensglas mit Äther, Titration des Ätherextraktes, Verreiben des entfetteten Materials mit 10 cm³ Wasser, Bestimmung von P_H mit Liphapapier, Pufferung der Lösung mit 0,5 cm³ m/5-Kaliumbiphthalatlösung, Abzentrifugieren des Unlöslichen, Verarbeitung der Lösung und des Rückstandes.

Verarbeitung der Lösung

Titration mit 0,1 n-NaOH gegen Phenolphthalein, Erhitzen im siedenden Wasserbad während 5 Minuten zur Denaturierung der Eiweisskörper, Abkühlen, sorgfältiger Zusatz von 0,5 cm³ 0,1 n-HCl, wobei mehr oder weniger bedeutende Niederschläge entstehen (1. HCl-Fällung), Abzentrifugieren, Zusatz von weitem 0,6 cm³ 0,1 n-HCl (2. HCl-Fällung), Abzentrifugieren, Fällern des Zentrifugats mit 1 cm³ 20%iger Trichloressigsäure, Abzentrifugieren, Verbrennen der 3 Fällungen und der Endlösung nach *Kjeldahl*, Berechnung als Protein.

Verarbeitung des nach Pufferung mit Biphthalat Unlöslichen

Aufschwemmen des Niederschlags in Wasser, Versetzen mit 0,1 n-NaOH bis zur starken Rötung von Phenolphthalein und Rücktitration mit HCl, bis die rote Farbe eben verschwindet, Zentrifugieren und Verbrennen des Rückstandes nach *Kjeldahl*, Füllen des Zentrifugats ähnlich wie bei der Verarbeitung der Lösung mit 0,5 cm³ 0,1 n-HCl, darauf mit weiteren 0,4 cm³ HCl, darauf mit 1 cm³ 20%iger Trichloressigsäure, Verbrennen der Niederschläge und der Restlösung nach *Kjeldahl*.

Man erhält bei diesen 4 ziemlich verschiedenen Trockeneiprüben die in Tab. 1 angegebenen Werte.

Die P_H -Bestimmungen mit Liphantpapier dürften zu hoch ausgefallen sein, denn nach der Pufferung mit Kaliumbiphthalat finde ich überall P_H 4,3, während nach *Kolthoff*⁶⁾ P_H einer mit Biphthalat gepufferten Lösung 3,9 ist. Diese Differenz ändert natürlich nichts an unsern Schlussfolgerungen. Die Werte der Tabelle 1 sind auf Trockenei bezogen.

Tabelle 1
Untersuchung von 4 Proben Trockenei

	1.	2.	2.	4.
Säuregrad im Ätherextrakt	8,5	9,5	27,5	8,5
P_H der wässrigen Verreibung des Extr.-Rückst.	6,5	5,8	5,8	5,8
P_H nach Pufferung mit Kaliumbiphthalat	4,3	4,3	4,3	4,3
<i>Lösung</i>				
cm ³ 0,1 n-NaOH gegen Phenolphthalein	0,33	0,31	0,33	0,32
1. HCl-Fällung, % Protein	13,3	2,6	17,0	11,5
2. HCl-Fällung, % Protein	0,44	3,95	1,05	0,61
Trichloressigsäurefällung, % Protein	0,31	1,62	0,66	0,75
Reststickstoff, als % Protein ber.	3,1	1,62	0,32	0,27
<i>Rückstand</i>				
cm ³ 0,1 n-NaOH gegen Phenolphthalein	1,24	1 50	1,28	1,28
% Protein im unlöslichen Rückstand	10,3	30,1	7,5	18,5
1. HCl-Fällung, % Protein	4,45	1,06	9,3	0,97
2. HCl-Fällung, % Protein	4,72	1,94	5,00	4,85
Trichloressigsäurefällung, % Protein	1,40	1,38	1,97	1,06
Reststickstoff, als % Protein ber.	0,75	1,01	0,57	0,53

Die Zahlen dieses Vorversuchs weisen nicht alle den wünschbaren Grad von Genauigkeit auf. Für die Titration des Ätherextraktes ist die Menge von 0,2 g etwas knapp; später wurden grössere Mengen verwendet. Bei der Verbrennung der Restlösungen kam es vor, dass da und dort etwas Flüssigkeit überschäumte. Später wurde dies durch Zusatz einer Spur Stearinsäure verhütet. Kleine Verluste können auch beim Abspritzen des unlöslichen Rückstandes vom Filter eintreten. Trotz dieser Unzulänglichkeiten lassen unsere Zahlen doch gewisse Schlussfolgerungen zu.

Nicht stark unterscheiden sich die 4 Proben durch das P_H der wässrigen Verreibung. Immerhin geben die Proben 2—4 etwas niedrigere Werte als die normale Probe 1. Nach der Pufferung sind die Werte vollständig ausgeglichen.

Im Säuregrad des Ätherextraktes zeigt einzig Probe 3, die ungarische, etwas verdorbene Ware eine deutliche Erhöhung, Nr. 2 und 4 sind normal.

Die Werte der Trichloressigsäurefällung und des Reststickstoffs, die ja teilweise etwas unsicher sind und nicht sehr viel sagen, wollen wir weiter nicht diskutieren. Ausser dem Säuregrad des Ätherextraktes interessiert uns am meisten der Betrag der beiden HCl-Fällungen.

Während die 1. HCl-Fällung der Lösung bei der normalen Ware 13,3, die 2. Fällung nur 0,44 beträgt, haben wir bei dem Trockenei Nr. 2 ein Verhältnis von 2,6 zu 3,95, also eine sehr niedrige 1. und eine höhere 2. Fällung. Die Summe beider Fällungen ist niedriger als bei Nr. 1, dafür findet sich in der Lösung des Rückstandes ein umso grösserer Betrag an durch HCl fällbarem Eiweiss.

Die Probe Nr. 3 zeigt, wie gesagt, einen hohen Säuregrad des Ätherextraktes, während das Verhältnis der beiden HCl-Fällungen der Lösung nicht unnormale ist. Ihr Gesamtwert ist sogar grösser als bei Nr. 1 und wird dann dafür im Rückstand niedriger.

Die der Sonne ausgesetzte Probe Nr. 4 hat sich analytisch nicht auffällig verändert. Sie müsste als normal bezeichnet werden, auch die Degustation ist bei dieser Probe nicht auffällig. Zwar fehlt der typische Eigengeschmack, es ist aber kein verdorbener Geschmack vorhanden.

Die soeben besprochene Versuchsreihe sollte nur einer ersten Orientierung dienen; es wäre zu umständlich gewesen, in allen Fällen so vorzugehen. Die Trennungen sind übrigens bei den Salzsäurefällungen nicht absolut scharf. Trübungen, die auf Zusatz der Salzsäure entstehen, sind oft an der Grenze der Fällbarkeit und können nach längerem Zentrifugieren zum grösseren Teil in die Niederschläge gehen. Später zeigte es sich, dass es vorteilhafter ist, nach dem Zusatz der Säure die Reagensgläser einige Zeit in Wasser von 40° zu stellen, wodurch das Zusammenballen des Niederschlags begünstigt wird.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden wesentliche Vereinfachungen vorgenommen. Der bei P_H 4,3 unlösliche Rückstand wurde nicht weiter fraktioniert, sondern als solcher verbrannt. Die Lösungen wurden nach Zusatz des

Puffers ohne Neutralisation 5 Minuten im Wasserbad erhitzt, wobei das gesamte koagulierbare Eiweiss ausfiel. Die Filtrate gaben mit Trichloressigsäure keine weiteren Fällungen mehr. Man hatte also diesmal nur 3 Fraktionen, unlösliches Eiweiss, hitzekoagulierbares Eiweiss und Reststickstoff.

Die Resultate sind in der Tab. 2 wiedergegeben. Die Proben Nr. 1—5 sind einwandfreies Trockenei von bester Beschaffenheit. Nr. 6—11 stammen aus verschiedenen Kisten argentinischen Trockeneis ein und derselben Sendung. Nr. 6 bis 9 sind nach der Degustation nicht unnormale, Nr. 10 zergeht auf der Zunge nicht so gleichmässig, ist also etwas krümelig, aber auch gut konsumfähig. Alle diese Proben sind weniger fein im Geschmack als die ganz unverdorbenen Proben 1—5.

Nr. 11 stammt aus einer Kiste, die von Milben befallen war. An der Oberfläche fand sich ein braunes Pulver, das grossenteils aus diesen Tieren und ihren Exkrementen bestand. Diese oberste Schicht war selbstverständlich völlig ungeniessbar, zugleich unappetitlich und, wie eine aus Versehen vorgenommene Geschmacksprüfung ergab, bitter.

Nr. 12—17 waren alle mehr oder weniger verdorbene Proben früherer Sendungen; Nr. 18—20 sind wieder argentinische Trockeneikonserven aus drei Kisten. Sie wurden mit einem Stechbohrer von 12 cm Länge (Käsebohrer) entnommen und jeder Bohrling so gut wie möglich in 3 Teile getrennt, so dass man etwa folgende Schichten erhielt: Oben = 0—3 cm tief, Mitte = 3—7,5 cm tief, unten = 7,5—12 cm tief. Nr. 18 ist nach der Degustation normal, Nr. 19 zergeht auf der Zunge nicht gut, ist aber im übrigen nicht unnormale, Nr. 20 ist wieder von Motten befallen. Im obersten Teil ist das Material sauer, weiter unten wird es normaler.

Bei den normalen Waren liegen die Werte innert folgenden Grenzen:

Säuregrad des Fettes	4 — 7
Unlöslicher Rückstand	22,8 — 26,0
Koagulierbares Eiweiss	14,2 — 16,5
Reststickstoff	2,4 — 3,4

Die degustativ noch normalen Proben 6—10 zeigen teilweise etwas erhöhte Säuregrade, bis 10,2. Der unlösliche Rückstand liegt überall innert den normalen Grenzen, das hitzekoagulierbare Eiweiss ist in 2 Fällen erniedrigt, der Reststickstoff ist normal. Es zeigen sich also hier bereits einige Zahlen, die leicht aus der Norm fallen.

Das von Milben befallene Trockenei Nr. 11 weist den sehr hohen Säuregrad 34,8 auf, der unlösliche Rückstand ist auffallend hoch, das hitzekoagulierbare Eiweiss zu niedrig, der Reststickstoff leicht über der Norm.

Von den übrigen mehr oder weniger verdorbenen Proben zeigen Nr. 15 und 16 einen stark erhöhten Säuregrad des Ätherauszugs, Nr. 12, 13 und 16 eine starke Erhöhung und Nr. 17 eine starke Erniedrigung des unlöslichen Rückstandes. Das koagulierbare Eiweiss ist bei Nr. 12, 13, 15 sehr stark erniedrigt. Nr. 14

Tabelle 2
Abtrennung von bei P_H 4,3 durch Hitze koagulierbarem Eiweiss

Nr.	Säuregrad des Ätherauszugs	Bei P_H 4,3 unlös- licher Rückstand	Bei P_H 3 hitzecoagu- lierbares Eiweiss	Reststickstoff als Protein berechnet
1	4,5	23,4	15,0	3,4
2	7,0	26,0	14,9	3,1
3	5,0	22,9	16,5	—
4	6,0	25,5	15,6	—
5	4,0	25,0	15,0	2,4
6	7,0	25,2	14,4	3,3
7	2,8	24,6	13,4	3,1
8	10,2	24,5	16,1	2,8
9	8,8	24,7	12,5	3,0
10	8,4	23,7	15,4	3,3
11	34,8	27,8	11,7	3,6
12	5,0	35,0	6,8	2,4
13	4,5	37,3	1,3	2,5
14	5,0	22,5	17,2	—
15	23,5	23,9	1,9	3,4
16	21,5	42,1	16,5	3,6
17	5,0	17,7	12,8	—
18 a) oben	5,5	24,4	15,4	3,0
b) Mitte	5,5	25,0	14,5	3,0
c) unten	5,5	24,5	15,5	2,9
19 a) oben	6,5	23,1	15,8	3,3
b) Mitte	6,5	23,1	15,3	3,6
c) unten	6,5	23,8	15,3	3,1
20 a) oben	88,5	30,0	9,1	3,3
b) Mitte	24,0	25,3	11,2	3,1
c) unten	11,0	26,3	12,3	2,9

zeigt sich am wenigsten unnormale. Immerhin ist hier der unlösliche Rückstand etwas niedriger und das hitzecoagulierbare Eiweiss etwas höher als bei den einwandfreien Proben.

Die geschmacklich befriedigenden Proben Nr. 18 und 19 sind chemisch in jeder Beziehung normal. Die Analysenzahlen ändern in den verschiedenen Schichten der Kiste nur wenig und nicht einsinnig. Ganz anders verhält sich die von Milben befallene Kiste Nr. 20. Wie man schon von Auge sieht und wie die Degustation zeigt, dass das Material nach der Tiefe zu besser wird, so ändern sich auch die Analysenzahlen und werden normaler. Der äusserst hohe Säuregrad

von 88,5 in der obersten Schicht sinkt bei 4—5 cm Tiefe schon auf 24,0 und bei 7,5—12 cm Tiefe auf 11,0, nähert sich also dem Normalen. Das Unlösliche nimmt ab und das koagulierbare Eiweiss zu. Die Zahlen des normalen Trockeneis werden in der 3. Schicht zwar noch nicht erreicht; aber es fehlt nicht mehr viel dazu.

Obschon das hier angewendete Trennungungsverfahren ziemlich befriedigende Resultate ergeben hatte, kehrte ich doch wieder zu der Trennung durch HCl-Fällung zurück, weil diese grössere Ausschläge zu geben schien. Man hatte den Eindruck, dass damit eine weitergehende Abstufung zwischen gut und verdorben sollte erreicht werden können. Allerdings wurde das Verfahren in einzelnen Punkten modifiziert und vereinfacht. Zum Vergleich benützte man das früher erwähnte Verfahren der «Off. & tent. meths» zur Bestimmung des löslichen Proteins und des rohen Albumins. Ich arbeitete allerdings mit kleinern Mengen Material, als dort angegeben ist und nahm auch sonst kleine Abänderungen vor, die aber nichts Wesentliches betreffen.

Der Analysengang war folgender:

1. Methode der «Official and tentative methods of analysis» (leicht modifiziert)

0,3 g Trockenei werden in einem Reagensglas (18/180 mm) unter Zentrifugieren 4mal mit ca. 5 cm³ Äther extrahiert und der Rückstand im Thermostaten bei 40° getrocknet. Man setzt 10 cm³ Wasser und 1,5 cm³ 0,01n-Essigsäure hinzu, verreibt gründlich mit einem Glasstab und lässt 2 Stunden stehen, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Nun setzt man 8,5 cm³ Wasser zu und filtriert.

5 cm³ Filtrat, entsprechend 75 mg Trockenei, werden nach *Kjeldahl* verbrannt und der Stickstoff als Protein berechnet = % lösliches Eiweiss.

10 cm³ Filtrat, entsprechend 150 mg Trockenei, werden mit 1,5 cm³ 8,3-%iger Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigte Kochsalzlösung auf 3 Vol. verdünnt) und mit 9,07 cm³ 95%igem Alkohol versetzt, wonach das Volumen 20 cm³ ausmacht. Man lässt über Nacht stehen und filtriert vom ausgeflockten Rohalbumin ab. 15 cm³ Filtrat, entsprechend 116,7 mg Ausgangsmaterial, werden nach *Kjeldahl* verbrannt. Man berechnet den Stickstoff als % Protein im Filtrat. Durch Subtraktion dieses Wertes vom löslichen Protein findet man % Rohalbumin.

Bei der Verbrennung der Lösungen empfiehlt es sich, einige mg Stearinsäure zuzusetzen, um ein Übersäumen zu verhüten. Die Stearinsäure, die sich im Hals des *Kjeldahl*kolbens kondensiert und nach dem Alkalischemachen als Seife auftritt, bewirkt ihrerseits ein Schäumen bei der Destillation, falls nicht genügend Cupriionen (vom Katalysator) da sind, um sie zu binden.

2. Eigene Methode

Die Trockensubstanz wird durch Trocknen von 1 g Material bei 105° bis zum konstanten Gewicht bestimmt.

Das Gesamtprotein wird in 0,1 g bestimmt.

Für den übrigen Analysengang werden 0,5 g verwendet. Man extrahiert 0,5 g Trockenei in einem grossen Reagensglas (18/180 mm) 4mal unter Zentrifugieren mit je 5 cm³ Äther. Die Ätherlösung der 3 ersten Auszüge wird in ein zweites Reagensglas gegossen, wobei sich meist eine ganz kleine Menge mitgerissenes Unlösliches absetzt. Man giesst den Äther in ein gewogenes Kölbchen über und spült den Rest des Unlöslichen mit 5 cm³ Äther in das erste Reagensglas über, welches die Hauptmenge des Unlöslichen enthält. Man zentrifugiert nochmals, vereinigt den Auszug mit der zuerst abgegossenen Ätherlösung, destilliert den Äther ab, trocknet 30 Minuten bei 105°, wägt und berechnet % Ätherextrakt.

Man löst nun den Extrakt in etwas Äther-Alkohol und titriert mit wässriger oder besser alkoholischer 0,1n-Lauge bis zum deutlichen Umschlag von Phenolphthalein. Man berechnet den Säuregrad des Ätherauszugs in cm³ n auf 100 g Trockenei.

Im titrierten Ätherauszug wird die Lezithin-Phosphorsäure bestimmt. Man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge während 30 Minuten auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Birnenkühler. Das Kaliumhydroxyd soll $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ des Ätherauszugs betragen. Man spült die verseifte Lösung unter Nachspülen mit etwas Alkohol und Wasser in eine Platinschale, dampft zur Trockne ein, verbrennt den Rückstand und bestimmt die Phosphorsäure am einfachsten nach *Dusserre* und *Chavan*⁷⁾ durch Titration des Ammoniumphosphormolybdates mit Natronlauge in der Kälte, wobei 1 cm³ 0,1n-NaOH = 0,295 mg P₂O₅. Man berechnet die Lezithinphosphorsäure als % P₂O₅, bezogen auf das Trockenei.

Der Rückstand der Ätherextraktion wird durch Trocknen im Thermostaten bei 40° von den letzten Resten Äther befreit und nun mit einem Glasstab mit 3,75 cm³ Wasser verrieben. Nach einiger Zeit setzt man weitere 20 cm³ Wasser hinzu und bestimmt das P_H mit Liphapapier. Darauf fügt man 1,25 cm³ m/5-Kaliumbiphthalatlösung (40,83 g im l) hinzu, wobei das Volumen der zugesetzten Flüssigkeit auf 25 cm³ steigt.

Das P_H ist jetzt 4,3 und braucht nicht gemessen zu werden. Wenn seit Beginn des Wasserzusatzes mindestens 30 Minuten verflossen sind, zentrifugiert man, wobei sich stets ein Teil des Unlöslichen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, und filtriert durch einen Wattebausch oder ein Papierfilter.

5 cm³ Filtrat, entsprechend 0,1 g Ausgangsmaterial, werden nach *Kjeldahl* verbrannt und als % lösliches Protein berechnet.

12,5 cm³ Filtrat, entsprechend 0,25 g Trockenei, werden in einem Reagensglas mit Phenolphthalein versetzt und unter Umschwenken mit 0,1n-NaOH auf 0,01 cm³ genau bis zur eben beginnenden Rötung titriert. Von dem Laugenverbrauch zieht man den Betrag ab, der durch 0,625 cm³ m/5-Kaliumbiphthalat verbraucht wird. Es ist dies theoretisch 1,25 cm³. Die in der Regel negative Differenz mit 40 multipliziert gibt den Säuregrad der wässrigen Lösung.

Man erhitzt nun die neutralisierte Lösung 5 Minuten in einem siedenden Wasserbad, um das Eiweiss zu denaturieren, kühlt ab und setzt portionenweise unter Umschwenken genau 0,60 cm³ 0,1n-HCl zu. Es entsteht in der Regel eine

Ausflockung. Um sie grobflockiger zu gestalten, erwärmt man das Reagensglas 5—10 Minuten in einem Wasserbad auf 45°. Nun wird 20 Minuten lang in einer Gerber-Zentrifuge ausgeschleudert. Die überstehende Flüssigkeit ist nicht in allen Fällen klar, in gewissen Fällen sogar ziemlich trüb, was auf die Reproduzierbarkeit der Methode natürlich einen gewissen Einfluss hat. Man giesst die Flüssigkeit ab und verbrennt den Rückstand nach *Kjeldahl*, berechnet ihn auf % Protein und erhält so die 1. HCl-Fällung.

Die abgegossene Lösung wird mit weitem 0,5 cm³ 0,1 n-HCl in gleicher Weise gefällt. Man erhält so die 2. HCl-Fällung.

Weiter ging man nun in der Aufteilung nicht. Man stellte fest, dass die 2. Fällung in der Regel sozusagen alles noch fällbare Protein umfasste, so dass mit Trichloressigsäure nichts mehr ausfiel. Der Reststickstoff wurde nicht in allen Fällen bestimmt. Bei den 6 einwandfreien Trockeneiprobe n betrug er 2,83, 2,88, 2,91, 2,91, 2,98, 2,80 %, als Protein berechnet. Die Werte liegen also recht nahe bei einander.

Der ganze bei P_H 4,3 unlösliche Rückstand wurde bei dieser Versuchsreihe vernachlässigt, um die Arbeit nicht allzusehr zu komplizieren.

Das Material, welches ich verarbeitete, bestand wieder aus 6 einwandfreien, älteren Trockeneiprobe n, von welchen 5 bereits in der Tab. 2 figurieren, ferner aus 38 Proben argentinischen Trockeneis aus 11 Kisten. Der Inhalt der 4 ersten Kisten schien dem äussern Anschein nach normal zu sein, alles kompakte, gleichmässig aussehende, heller oder dunkler gelb gefärbte Ware. Man nahm von jeder dieser Kisten 2 Proben, eine von der Oberfläche, die andere in 10 cm Tiefe. Von den übrigen Kisten wurden mehrere Proben in verschiedener Tiefe erhoben. Die beiden letzten Proben, aus Kiste 10 und 11, wurden mir vom bernischen Lebensmittelexperten Dr. Hänni übergeben.

Die Kisten Nr. 5 und 6 waren von Milben befallen, die Kiste 7 weist ebenfalls Milben auf, unterscheidet sich aber von allen andern Proben dadurch, dass das Material locker, in Schollen zerfallen ist, während es sonst stets kompakt und manchmal so fest ist, dass man nur mit Mühe den Stechbohrer zur Probenentnahme benützen kann.

Die 1. Probe dieser drei Kisten war jeweilen ganz von der Oberfläche und bestand aus einem braunen, unappetitlichen, nicht konsumfähigen Pulver.

Die Kisten 8 und 9 waren an der Oberfläche fleckig, wie es schien, von Mikroorganismen angegriffen.

Die beiden nächsten Tabellen bringen den Degustationsbefund und die Analyse von 44 Trockeneiprobe n. Die Degustation wurde von 3 Chemikern unabhängig von einander vorgenommen. Zwei von ihnen (T. und H.) beurteilten sie sehr ähnlich, der dritte (P.) beinahe durchwegs etwas strenger. Es sei aber ausdrücklich festgestellt, dass unter «gut» oder «normal» oder «unverdorben» nicht etwa erstklassige Qualität zu verstehen ist, sondern ganz einfach Material, welches noch gut brauchbar erscheint. Wirklich tadellose Ware ist nur bei den 6 ersten Proben, die in Tab. 3 nicht figurieren, vorhanden.

Tabelle 3
Degustationsbefund der Trockeneiprüben

Probe	Degustation
1. Kiste a) oben	normal, wenig Aroma (T.H.); sauer, aber brauchbar (P.)
b) ca. 10 cm tief	ebenso wie a
2. Kiste a) oben	wie 1a, eher geringer, brauchbar (T.H.); säuerlich (P.)
b) ca. 10 cm tief	wie a (T.); gut (H.); fad (P.)
3. Kiste a) oben	wie 1a (T.); nahezu normal (H.); körnig (P.)
b) ca. 10 cm tief	wie a (T.); normal (H.); körnig (P.)
4. Kiste a) oben	wie 1a (T.); körnig, wenig Geschmack (H.); körnig, fad (P.)
b) ca. 10 cm tief	wie a (T.); körnig (H.); fad, körnig (P.)
5. Kiste (Milbenbefall)	
a) bis 0,5 cm	nicht degustiert, da zu verdorben (T.H.); sauer (P.)
b) 0,5—2 cm tief	bitter, körnig, schwach sauer (T.); körnig, etwas bitter (H.); bitter, körnig, säuerlich (P.)
c) 2—5 cm tief	normal (T.); fad, nicht unnormal (H.); leicht säuerlich (P.)
d) 5—8 cm tief	normal, geringer als f, etwas körnig (T.); körnig, fast geschmacklos (H.); leicht säuerlich, etwas pappig (P.)
e) 8—11 cm tief	normal, wenig Eigengeschmack (T.); körnig, fad (H.); fad (P.)
f) 11—15 cm tief	normal (T.); körnig, etwas fad (H.); etwas fad (P.)
g) 15—18 cm tief	unverdorben, aber kein Eigengeschmack (T.); körnig, etwas fad (H.); etwas bitter, fad, körnig (P.)
h) 18—22 cm tief	normal, wie g (T.); normal (H.); pappig, etwas bitter (P.)
i) 22—26 cm tief	wie g (T.); normal (H.); fad, körnig (P.)
k) 26—30 cm tief	wie e (T.); normal (H.); fad, körnig (P.)
6. Kiste (Milbenbefall)	
a) oben (braun)	stinkt (T.); Geruch verdorben (H.); zersetzt, nicht Fäulnis (P.)
b) bis 4 cm tief	etwas körnig, schwaches Eiaroma (T.); körnig, gut (H.); körnig, bitter (P.)
c) 4—7 cm tief	normal, etwas körnig (T.H.); körnig, etwas bitter (P.)
d) 7—12 cm tief	normal, etwas körnig (T.H.); körnig, etwas bitter (P.)
e) 12—16 cm tief	normal (T.H.); säuerlich, körnig (P.)
7. Kiste (in Schollen zerfallen, Milben)	
a) oben	Geruch unnormal, körnig (T.); körnig, sauer, verdorben (H.); sauer (P.)
b) 5 cm tief	körnig, schwach bitter, wenig Geruch (T.); körnig, brauchbar (H.); körnig, bitter (P.)
c) 10 cm tief	körnig, wenig Geruch, nicht anormal (T.); körnig, ohne Eigengeschmack, nicht verdorben (H.); körnig, bitter (P.)
8. Kiste (etwas fleckig)	
a) oben	normal, wenig Aroma, säuerlich (T.); etwas körnig (H.); säuerlich (P.)
b) 2—5 cm tief	wie a (T.); etwas fad, nicht schlecht (H.); normal (P.)
9. Kiste (etwas fleckig)	
a) oben	kein Eiaroma, sehr körnig, sauer, schlecht (T.); bitter, schwach sauer, verdorben (H.); Geruch faulig (P.)
b) 3 cm tief	sehr körnig, sauer, schwach bitter (T.); körnig, etwas bitter, nicht sauer (H.); körnig, sauer, faulig (P.)
c) 3—7 cm tief	schwach körnig, nicht unnormal (T.); körnig, fad, nicht verdorben (H.); säuerlich, etwas bitter (P.)
d) 7—12 cm tief	nicht unnormal (T.); körnig, fast normal (H.); körnig (P.)
e) 12—16 cm tief	nicht unnormal (T.); körnig, schwach bitter (H.); säuerlich, räß (P.)
f) 16—20 cm tief	nicht unnormal (T.); normal (H.); säuerlich (P.)
10. Kiste	körnig, schwach sauer, bitter (T.); körnig, stark bitter, nicht sauer, unangenehmer Nachgeschmack (H.); körnig, leicht sauer, leicht bitter (P.)
11. Kiste	etwas besser als Nr. 10 (T.); scharf, bitter (H.); körnig, sauer, bitter (P.)

Tabelle 4
Analyse der Trockeneiprüben

Nr. bzw. Kiste	Was- ser	Ge- samt- pro- tein	Äther- ex- trakt	Amerikan. Methode			Lezi- thin P ₂ O ₅	Säuregrad		PH	Lös- liches Pro- tein	1. HCl- fäl- lung	2. HCl- fäl- lung
				lös- liches Pro- tein	Pro- tein im Filtrat	Roh- albu- min		des Ä- ther- extr.	der wäss- rigen Lsg.				
Gute Ware	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0				0/0	0/0	0/0
1	5,20	42,5	36,62	19,22	4,59	14,63	0,320	4,5	-12,0	6,2	18,80	11,87	0,25
2	5,00	42,7	36,78	18,54	4,66	13,88	0,310	5,6	-12,0	6,1	17,25	11,28	3,20
3	4,97	41,2	36,88	22,13	5,36	16,77	0,284	5,6	-12,0	6,0	19,10	16,10	0,88
4	5,08	42,1	38,02	20,15	4,84	15,31	0,360	5,6	-10,4	6,0	20,44	12,27	2,98
5	4,70	41,5	36,52	18,28	5,12	13,16	0,302	6,4	-12,8	5,8	18,30	14,97	0,81
6	4,78	41,5	37,56	19,36	4,84	14,52	0,336	6,8	-12,8	6,2	18,22	15,08	0,70
Minimum	4,7	41,2	36,6	18,3	4,7	13,2	0,284	4,5	-10,4	5,8	17,3	11,3	0,7
Maximum	5,2	42,7	38,0	22,1	5,1	16,8	0,360	6,8	-12,8	6,2	20,4	16,1	3,2
Grenzzahl	6	45	34	16	—	11	0,20	10	-8	5,5	16	10	—
Fragliche Ware (s. Tab. 3 u. 5)													
1a	5,50	43,2	35,54	19,82	5,05	14,77	0,247	15,8	-2,4	5,5	22,45	14,90	3,28
b	5,33	43,0	36,06	19,72	4,84	14,88	0,254	14,4	-5,6	5,5	22,45	18,14	0,49
2a	5,93	43,4	35,34	19,72	4,97	14,75	0,242	15,8	-4,4	5,6	22,24	18,47	1,71
b	5,58	43,4	36,00	18,40	4,97	13,43	0,200	15,2	-7,2	5,5	21,10	—	—
3a	5,46	43,2	35,88	14,20	5,68	8,52	0,198	16,8	-4,4	5,6	21,20	10,26	3,48
b	4,84	44,3	36,08	9,32	4,72	4,69	0,236	16,6	-4,4	5,5	21,45	15,90	2,50
4a	5,56	44,8	35,64	19,58	3,88	15,70	0,204	13,2	-8,0	5,6	19,90	13,95	2,80
b	5,39	43,1	35,50	12,10	4,19	7,91	0,205	9,0	-4,8	5,6	18,25	0,70	15,40
5a	8,93	46,5	31,92	15,15	4,51	10,64	0,051	61,2	+10,0	4,6	16,76	0	14,14
b	6,68	43,4	32,76	14,80	4,19	10,61	0,080	63,6	+5,6	4,7	15,68	0	11,60
c	7,40	44,4	34,80	11,67	3,34	8,33	0,180	10,6	-7,2	5,6	18,00	0	14,20
d	7,16	44,3	34,86	16,00	3,73	12,27	0,194	10,2	-7,6	5,6	17,20	0	14,40
e	5,64	44,2	35,48	17,50	4,51	12,99	0,190	6,4	-11,2	5,6	17,80	9,15	5,16
f	6,46	43,2	34,88	17,25	4,04	13,21	0,194	6,6	-10,8	5,6	17,63	10,20	4,53
g	7,90	43,6	35,14	17,83	3,57	14,26	0,190	8,2	-11,4	5,5	17,16	10,67	3,80
h	7,44	44,0	35,44	17,70	3,65	14,05	0,204	6,0	-11,2	5,6	17,63	7,36	7,42
i	7,16	42,3	35,10	16,90	4,04	12,86	0,187	7,2	-10,4	5,6	19,80	10,03	4,74
k	6,50	46,7	34,48	16,90	3,50	13,40	0,204	6,4	-10,4	5,6	19,27	10,03	4,43
6a	20,80	68,8	12,46	15,61	4,35	11,26	0,008	38,8	-8,0	5,8	19,56	0	12,70
b	5,36	44,2	29,64	13,73	3,96	12,77	0,139	10,8	—	5,5	17,93	3,18	12,98
c	5,40	44,9	34,98	19,22	4,20	15,02	0,176	13,0	—	5,5	18,60	9,05	5,70
d	5,34	44,6	38,40	18,40	3,88	14,52	0,184	10,8	—	5,6	17,10	9,38	2,21
e	5,62	42,7	34,86	20,02	3,65	16,37	0,177	8,0	-7,2	5,5	18,50	4,58	13,00
7a	8,20	45,7	37,86	16,78	5,67	11,11	0,018	76,8	-2,4	4,3	16,72	0	11,00
b	7,00	44,0	33,98	17,12	3,96	13,16	0,076	51,6	-7,8	5,4	20,30	3,95	10,55
c	6,20	41,7	34,28	17,00	4,12	12,88	0,236	18,2	+22,8	5,5	19,18	9,10	5,50
8a	7,20	44,3	35,40	20,00	4,27	15,73	0,170	14,0	-8,8	5,6	20,10	14,00	2,68
b	6,64	43,3	35,10	18,88	3,88	15,00	0,200	10,8	+27,2	5,6	20,45	2,83	15,35
9a	7,28	54,1	20,80	15,96	5,20	10,76	0,004	56,0	+11,6	4,2	15,50	0	14,04
b	7,22	46,6	29,86	16,90	4,58	12,32	0,013	74,4	-4,4	4,8	15,30	0	12,13
c	6,90	43,2	33,24	16,79	3,81	12,98	0,138	35,2	-8,4	5,5	15,90	3,39	6,55
d	7,60	44,0	34,84	17,70	3,96	13,74	0,262	8,2	-7,6	5,6	17,12	7,02	12,75
e	7,00	44,2	32,56	18,07	4,12	13,95	0,240	7,8	-9,2	5,6	17,12	1,33	12,37
f	5,16	44,4	34,64	12,36	4,04	8,32	0,250	9,0	+26,6	5,7	16,98	2,90	7,15
10	5,36	44,3	36,50	20,02	5,12	14,90	0,195	37,0	-2,0	5,5	22,90	17,50	3,09
11	4,66	42,7	35,34	18,54	4,12	14,42	0,223	12,0	-7,2	5,6	18,05	2,97	11,50

Die Summe von Wasser, Ätherextrakt und Gesamtprotein beträgt meist zwischen 83 und 86 %. Die Differenz besteht, wie in einer spätern Arbeit gezeigt werden soll, zur Hauptsache aus an Protein gebundenem Lecithin. Der Ätherextrakt umfasst somit längst nicht die gesamten Lipide; wir haben uns deshalb gehütet, von Fett zu sprechen und immer den Ausdruck Ätherextrakt benützt.

Merkwürdig mutet der Umstand an, dass der Säuregrad der wässrigen Lösung im Gegensatz zu der gewöhnlichen Methode normalerweise negativ und nur bei starker Verderbenheit positiv ausfällt. Man fragt sich unwillkürlich, wo gehen denn die sauren Gruppen hin, die sonst titriert werden? Die Lösung des Rätsels liefern die Zahlen der Tab. 1. Wir haben dort in dem bei P_H 4,3 unlöslichen Anteil bedeutend mehr Natronlauge verbraucht als im löslichen Anteil. Es findet also beim Ausziehen unter Zusatz des Biphthalatpuffers eine Trennung der sauren Bestandteile statt in dem Sinn, dass diese zum grössten Teil ungelöst zurückbleiben.

Versuchen wir nun, die Analysenzahlen mit den Degustationsbefunden in Beziehung zu setzen. Ich habe dazu gewisse Grenzzahlen aufgestellt, die allerdings durchaus nicht als definitiv zu betrachten sind. Man hätte sie wohl im einen und andern Fall enger oder weiter fassen können.

In der folgenden Tabelle sind, unter Weglassen der guten Proben, die Degustationsbefunde nochmals ganz kurz, der Hauptsache nach, angegeben und daneben die eventuellen Abweichungen der Analysenzahlen von der Norm, wobei für eine schwache Abweichung +, für eine stärkere ++ und für eine starke +++ gesetzt ist.

Nicht in die Tabelle aufgenommen ist das Protein im Filtrat nach der Vorschrift der «Off. & tent. meths», weil es nur eine Hilfszahl zur Berechnung des Rohalbumins ist, und ausserdem die 2. HCl-Fällung, da deren Bedeutung gegenüber der 1. Fällung stark zurücktritt.

Tabelle 5
Beurteilung der Trockeneipräparate der Tabelle 4

Nr.	Degustation	Was- ser	Ge- samt- pro- tein	Äther- ex- trakt	Amerikan. Methode		Lezi- thin P ₂ O ₅	Säuregrad		PH	Lösl. Pro- tein	1. HCl- fällung
					lösl. Pro- tein	Roh- albu- min		des Äther- extr.	der wässr. Lösgr.			
1—6	Gute Ware											
	normal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Fragliche Ware											
1 a	normal, sauer	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
b	normal, sauer	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
2 a	brauchbar, säuerlich	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
b	gut	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
3 a	fast normal, körnig	—	—	—	+	+	+	+	+	—	—	—
b	normal, körnig	—	—	—	+	+	—	+	+	—	—	—
4 a	fad, körnig	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
b	fad, körnig	—	—	—	+	+	—	—	+	—	—	+
5 a	verdorben, sauer	+++	+	+	+	+	++++	++++	++++	+++	—	++++
b	bitter, säuerlich	+	—	+	+	+	++++	++++	+++	+++	+	++++
c	normal, säuerlich	+	—	—	+	++	+	+	+	—	—	++++
d	zieml. normal, säuerlich	+	—	—	—	—	+	+	+	—	—	++++
e	normal, fad	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+
f	normal, fad, körnig	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
g	normal, fad, körnig	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
h	normal, etwas bitter	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
i	normal, fad, körnig	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
k	normal, fad, körnig	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 a	braun, stinkt, zersetzt	+++	+++	+++	+	—	+++	++	+	—	—	+++
b	etwas bitter, körnig	—	—	++	+	—	+	+	—	—	—	++
c	normal, etwas bitter	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	+
d	normal, etwas bitter	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	+
e	normal, säuerlich	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	++
7 a	verdorben, sauer	++	—	—	—	—	+++	+++	+	++	—	+++
b	brauchbar, bitter	+	—	—	—	—	+++	+++	+	—	—	++
c	brauchbar, bitter	+	—	—	—	—	—	++	+++	—	—	+
8 a	normal, säuerlich	+	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—
b	normal, säuerlich	+	—	—	—	—	—	—	+++	—	—	++
9 a	schlecht, bitter, sauer	+	++	+++	+	+	+++	+++	+++	++	+	+++
b	sauer, bitter, faulig	+	+	++	—	—	+++	+++	+	+	+	+++
c	brauchbar, säuerl., bitter	+	—	+	—	—	+	++	—	—	+	++
d	normal, fad, körnig	+	—	—	—	—	—	—	+	—	—	+
e	normal, etwas bitter, säuerl.	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+++
f	normal, säuerlich	—	—	—	—	—	—	—	+++	—	—	++
10	unangenehm, bitter, säuerl.	—	—	—	—	—	+	++	+	—	—	—
11	scharf, bitter, sauer	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	+++

Bei den ersten zwei Kisten, die beide noch als brauchbar angesehen werden, allerdings unter Hinzufügen der Ausdrücke sauer, säuerlich, haben wir in allen Proben sowohl im Säuregrad des Ätherextraktes als der wässrigen Lösung leicht erhöhte Zahlen. Der Säuregrad ist also in diesen Fällen das erste chemische Merkmal, welches anzeigt, dass das Material nicht ganz einwandfrei ist.

Bei der Kiste Nr. 3 lautet die Degustation bei a auf fast normal, bei b auf normal. Auch hier sind die Säuregrade etwas erhöht, bei a ist zudem noch die Lezithin-Phosphorsäure erniedrigt, und in beiden Fällen zeigt das amerikanische Verfahren zu niedrige Werte. Diese Kisten sind somit geringer als die Kisten Nr. 1 und 2.

Bei der Kiste Nr. 4 lautet der Degustationsbefund nicht mehr auf normal, sondern auf fad, körnig. Der Säuregrad der wässrigen Lösung ist in beiden Proben erhöht, der des Ätherextraktes nur bei a, also in der obern Schicht. Bei b ist ausserdem lösliches Protein und Rohalbumin und im Zusammenhang damit die 1. HCl-Fällung erniedrigt. Die tiefere Schicht ist also bei dieser Kiste auffallend schlechter als die oberste Schicht, ein unerwarteter Fall.

Wir kommen zur Besprechung der von Milben befallenen Kiste Nr. 5. Dass die oberste Schicht am verdorbensten ist, zeigt sich schon an der braunen Farbe und der grobkrümeligen Beschaffenheit. Diese Probe würde auch vom Laien nicht als konsumfähig angesehen werden, da sie gar nicht mehr die Beschaffenheit von Eipulver hat. Dasselbe gilt für die obersten Schichten der beiden nächsten Kisten, für 6a und 7a, die wir gleichzeitig besprechen wollen.

Der Säuregrad des Ätherextraktes ist es, der hier besonders auffällig erhöht ist. Wir finden Werte von 61,39 und 77 Säuregrad. Nicht parallel damit geht der Säuregrad der wässrigen Lösung. Bei 5a ist er am höchsten, bei 6a nahezu normal und bei 7a mässig erhöht.

Bei Kiste Nr. 5 steigt der Säuregrad des Ätherextraktes in der nächstfolgenden Schicht, also bei 5b, noch etwas an, um in der 3. und 4. Schicht nahezu, in den weitem Schichten ganz normal zu werden. Der Säuregrad der wässrigen Lösung nimmt von Schicht zu Schicht stark ab und wird von der 5. Schicht an, also von der Tiefe von 8 cm an, normal.

Bei der Kiste Nr. 6 ist die Abnahme des Säuregrades des Ätherextraktes verhältnismässig schwächer und etwas ungleich. Bei dem in Schollen zerfallenen Inhalt der Kiste Nr. 7 haben wir ebenfalls eine weniger rasche Abnahme. Der Säuregrad der wässrigen Lösung ist hier in der mittlern Schicht nahezu normal, in der untersten ist er ausserordentlich hoch.

Dieses verschiedene Verhalten der drei Kisten erklärt sich vielleicht teilweise durch ihren Wassergehalt. Dieser ist bei Kiste Nr. 5 und 7 in allen Proben ausser 5d erhöht, bei Kiste Nr. 6 betrifft die Erhöhung nur die oberste Schicht und übersteigt hier den Gehalt von 20 %. Es dürften zum Gedeihen der Milben Wassergehalte von 7—20 % geeignet sein. Dass sie nur in der obersten Schicht vorkommen, scheint für ein ziemlich hohes Sauerstoffbedürfnis dieser Tiere zu sprechen.

Eine interessante Änderung in der Zusammensetzung erfährt der Fettgehalt durch die Lebenstätigkeit der Milben. Während der Ätherextrakt in der Regel etwa 35—38 % beträgt, sinkt er bei den Proben 5 a und b auf 31,9 und 32,7 %, bei Nr. 6 a und b gar auf 12,5 und 29,6 %. Bei der Kiste Nr. 7 ist merkwürdigerweise nicht die oberste Schicht fettärmer geworden, sondern die 2. und 3. Schicht weisen eine geringe Erniedrigung auf. Die Milben scheinen demnach Fettzehrer zu sein. Dass einer Abnahme des Fettgehaltes eine Zunahme des Protein entspricht, ist nicht verwunderlich.

Auch die Lezithin-Phosphorsäure zeigt merkwürdige Änderungen bei den vermilbten Proben. In den obersten und teilweise zweitobersten Schichten der Kisten Nr. 5, 6 und 7 ist der Gehalt ausserordentlich stark gesunken. Minderwerte finden sich aber noch in tiefern Schichten. Bei den 18 Proben der drei Kisten enthalten 15 zu niedrige Werte.

Bei der Bestimmung des löslichen Proteins und des Rohalbumins nach der Vorschrift der «Off. & tent. meths» geben die Proben Nr. 5 a—d, bei der Bestimmung des löslichen Proteins auch 6 a und b in Übereinstimmung mit der Degustation zu niedrige Werte, während aber die stark verdorbene Probe 7a normale Zahlen gibt.

Mehr als die amerikanische Methode leistet hier die 1. HCl-Fällung. Durch diese Bestimmung werden die Proben 5 a—e, ferner 5 h, ferner alle 8 Proben der Kisten 6 und 7 als unnormale angezeigt. Es sind dies Proben, welche sich bei der Degustation als sauer, säuerlich, bitter erwiesen haben. Wenn wir gleich alle andern Proben der Tabelle auf den Zusammenhang zwischen bitterem Geschmack und 1. HCl-Fällung betrachten, so finden wir nur eine einzige Probe, diejenige aus Kiste Nr. 10, die als bitter bezeichnet ist und trotzdem eine normale 1. HCl-Fällung gibt, ferner nur eine Probe, Nr. 4 b, bei welcher das Prädikat bitter fehlt und die trotzdem eine zu niedrige Fällung aufweist. Wir haben also einen nahezu vollständigen Parallelismus zwischen der bitteren Geschmackskomponente und dem Defizit der 1. HCl-Fällung.

Gehen wir zu den beiden Kisten Nr. 8 und 9 über, die beide eine fleckige, im übrigen schön kompakte Oberfläche zeigten. Bei Kiste Nr. 8 werden beide Proben als normal, aber säuerlich bezeichnet. Die obere Schicht zeigt einen schwach erhöhten Säuregrad des Fettes, die untere einen solchen der wässrigen Lösung und gleichzeitig eine Erniedrigung der 1. HCl-Fällung. Die untere Schicht ist hier nicht besser, sondern entschieden schlechter als die obere, wahrscheinlich durch Wachstum anaerober Bakterien. Der Wassergehalt ist in beiden Proben erhöht, was wohl die Vorbedingung zu dieser Art der Verderbnis gegeben haben dürfte.

Bei der Kiste Nr. 9 sind nach der Degustation nur die beiden obersten Schichten als ungeniessbar (schlecht, faulig) bezeichnet, die übrigen wären noch brauchbar, wenn schon bitter. Der Wassergehalt ist ausser in der untersten Schicht überall erhöht, der Säuregrad des Fettes ist in den 3 obersten Schichten

stark erhöht, um dann normal zu werden. Der Säuregrad der wässrigen Lösung ist in der obersten und merkwürdigerweise auch in der untersten Schicht sehr stark, in der 2. und 4. Schicht leicht erhöht. Der Lezithin-Phosphorsäuregehalt ist in den beiden obersten Schichten ausserordentlich stark, in der 3. mässig erniedrigt, die 1. HCl-Fällung ist überall erniedrigt, meist sehr stark, während das lösliche Protein und das Rohalbumin nach Vorschrift der «Off. & tent. meths» nur in der obersten Schicht erniedrigt ist. Die amerikanische Methode versagt also auch hier teilweise. Die Verderbnis des Inhalts dieser Kiste ist offenbar wieder durch den hohen Wassergehalt bewirkt worden.

Die Kiste Nr. 10 zeigt einen ziemlich erhöhten Säuregrad in beiden Phasen und eine geringe Abnahme der Lezithin- P_2O_5 . Bei Kiste Nr. 11 ist der Säuregrad des Fettes etwas erhöht, der Wert der 1. HCl-Fällung stark erniedrigt.

Wenn wir die Gesamtheit unserer Resultate überblicken, können wir folgendes feststellen:

Die Verdorbenheit ist beinahe immer mit einem erhöhten Wassergehalt verbunden. Wenn es also gelingen würde, das in den Produktionsländern offenbar nach einwandfreien Verfahren hergestellte Trockenei vor Wasseraufnahme zu schützen, so würde es wahrscheinlich auch in tadellosem Zustand in der Schweiz ankommen.

Sowohl die durch Milben befallenen, als die durch Mikroorganismen verdorbenen Kisten zeichnen sich, beide vorwiegend in den höhern Schichten, durch einen hohen Säuregrad des Ätherextraktes aus. Der Säuregrad der wässrigen Lösung geht damit teilweise, aber nicht durchwegs parallel.

Lezithin-Phosphorsäure ist bei verdorbenem Trockenei erniedrigt und kann bei starker Verderbnis nahezu ganz verschwinden.

Die 1. HCl-Fällung wird bei Verderbnis durch Milben und durch Mikroorganismen stark erniedrigt. Die 2. HCl-Fällung auszuführen, erübrigt sich, da die Werte im allgemeinen der 1. Fällung umgekehrt proportional sind.

Das Verfahren der «Off. & tent. meths» gibt gut reproduzierbare Werte, was schon aus den tadellos klaren Filtraten hervorgeht. Es erfasst aber nicht alle Arten von Verdorbenheit des Eierproteins und ist daher in manchen Fällen meinem HCl-Fällungsverfahren unterlegen, obschon letzteres eine weniger gute Reproduzierbarkeit aufweist, da die Lösungen nach dem Zentrifugieren gelegentlich noch trüb sind und ihre Klärung von Nebenumständen mit abhängt.

Falls die hier mitgeteilte Methode in der Praxis angewendet werden sollte, so wäre es nicht notwendig, alle Bestimmungen der Tab. 4 auszuführen. Es genügen der Säuregrad der ätherischen Lösung, der ja bisher auch stets bestimmt wurde, ferner derjenige der wässrigen Lösung, die Lezithin-Phosphorsäure und die 1. HCl-Fällung, die somit einfacher als HCl-Fällung zu bezeichnen wäre. Man hätte dann kurz folgende Methode, wobei ich mich auf die frühern Darlegungen stütze.

Methodik der Trockeneiuntersuchung

Das Untersuchungsmaterial wird nach den «Off. & tent. meths» zur guten Durchmischung 3mal durch Sieb Nr. 3 gedrückt. 0,5 g der Mischung werden in einem Reagensglas 180/20 mm wie angegeben 4mal mit Äther extrahiert. Auf die Bestimmung des Ätherextraktes kann verzichtet werden, hingegen wird der Säuregrad bestimmt, indem man den Äther abdestilliert, den Rückstand in etwas Alkohol-Äther löst und mit wässriger oder besser alkoholischer 0,1n-Lauge bis zur deutlichen Rötung von Phenolphthalein titriert. Die Titration ist auf 0,01 cm³ scharf. Durch Multiplikation der gefundenen cm³ 0,1n-Lauge mit 20 erhält man den Säuregrad des Ätherextraktes, bezogen auf Trockenei.

Nach der Titration wird die Lezithin-Phosphorsäure wie bereits beschrieben bestimmt. Der von Äther befreite Rückstand der Ätherextraktion wird wie angegeben mit Wasser verrieben und mit Kaliumbiphtalatpuffer versetzt, auf 25 cm³ aufgefüllt und wie angegeben zentrifugiert und filtriert. Da auf die Bestimmung des löslichen Proteins kein Gewicht mehr gelegt wird, werden 15 cm³ Filtrat, entsprechend 0,3 g Trockenei, statt nur 12,5 cm³ weiter verarbeitet, wodurch sich die Berechnung entsprechend ändert. Man titriert wieder mit 0,1 n-NaOH gegen Phenolphthalein bis zur eben beginnenden Rötung und zieht vom Laugenverbrauch so viel ab, wie 0,75 cm³ Biphtatlösung entspricht, theoretisch 1,50 cm³. Durch Multiplikation der meist negativen Differenz mit 33,3 erhält man den Säuregrad der wässrigen Lösung.

Die titrierte Lösung wird 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt und mit 0,72 cm³ 0,1 n-HCl versetzt und umgeschwenkt. Man lässt 30 Minuten stehen, erwärmt 5 Minuten im Wasserbad auf 45°, zentrifugiert 20 Minuten in einer Gerberschen Milchzentrifuge, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und verbrennt den Rückstand nach *Kjeldahl*. Die verbrauchten cm³ 0,1n-HCl mit 29,2 multipliziert, geben % Protein in der HCl-Fällung.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma Hans Giger und der Firma Sigena, beide in Bern, für die Lieferung zahlreicher Trockeneiprüben unsern besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

1. Bei der Verderbnis des Trockeneis kann vorwiegend der Fett- oder der Proteinanteil von chemischen Veränderungen betroffen werden.

2. Die Veränderungen des Fettes geben sich zu erkennen in einem erhöhten Säuregrad des Ätherextraktes, auf dessen Bestimmung nach wie vor das Hauptgewicht bei der Trockeneianalyse zu legen ist, und in einer Verminderung des Lezithin-Phosphorsäuregehaltes des Ätherauszugs, der nahezu ganz verschwinden kann.

3. Zur Feststellung von Veränderungen des Proteins ist von amerikanischen Agrikulturchemikern⁵⁾ eine Methode zur Bestimmung des löslichen Proteins und

des Rohalbumins als Versuchsmethode vorgeschlagen worden, welche, obschon sie wertvolle Anhaltspunkte geben kann, sich doch bei der vorliegenden Nachprüfung nicht in allen Fällen genügend bewährte.

4. Eigene Versuche zur Trennung des Proteins in verschiedene Fraktionen führten zu folgenden zwei Analysengängen:

a) In dem ätherunlöslichen Rückstand wird bestimmt der bei P_H 4,3 (Kaliumbiphthalatpuffer) unlösliche Rückstand, das bei P_H 3 hitzekoagulierbare Eiweiss und der Reststickstoff.

b) Ausziehen des ätherunlöslichen Anteils mit Biphthalatpuffer (P_H 4,3), Titration mit Lauge gegen Phenolphthalein, Berechnung des Säuregrades der wässrigen Lösung, Hitzekoagulation und Fällen mit einer bestimmten Menge HCl und Bestimmung des Proteingehaltes der Fällung.

Die letztere Arbeitsweise gibt günstigere Resultate.

5. Trockenei mit erhöhtem Wassergehalt fällt viel eher der Verderbnis anheim als solches mit niedrigerem Wassergehalt.

6. Die Verdorbenheit ist nahezu in allen Fällen mit einem erhöhten Wassergehalt (über 5,5—6 %) verbunden. Sie zeigt sich in Befall durch Milben, in einer durch Mikroorganismen-tätigkeit fleckig gewordenen Oberfläche, in üblem Geruch, fadem, saurem, bitterem, fauligem Geschmack. Parallel damit erfolgt eine Erhöhung des Säuregrades des Ätherextraktes oder der wässrigen Lösung, meistens beider Phasen zugleich, eine Erniedrigung des Lecithin-Phosphorsäuregehaltes und des nach unserer Vorschrift durch HCl fällbaren Proteins.

7. Es werden folgende vorläufige Grenzzahlen für die Beurteilung vorgeschlagen:

Säuregrad des Ätherextraktes	höchstens 10
Säuregrad der wässrigen Lösung nach angegebener Vorschrift	höchstens —8
Lecithin-Phosphorsäure	mindestens 0,2
Durch HCl nach Vorschrift fällbares Protein	mindestens 16

Résumé

1^o Lors de l'altération des œufs en poudre ce sont soit les composants graisseux soit les composants protéiques qui peuvent être modifiés.

2^o Les modifications de la graisse se manifestent par une élévation du degré d'acidité de l'extrait éthéré, à la détermination duquel il y a toujours lieu d'attribuer la plus grande importance lors de l'analyse des œufs en poudre, ainsi que par une diminution pouvant aller jusqu'à la disparition de la teneur en acide lécithine-phosphorique du même extrait.

3^o Des chimistes américains⁵⁾ ont proposé, pour reconnaître une modification des protéines, une méthode de dosage des protéines solubles et de l'albumine brute, qui peut donner de précieuses indications mais n'a toutefois pas donné entière satisfaction dans tous les cas où nous l'avons appliquée.

4⁰ Des essais personnels pour séparer les protéines en plusieurs fractions nous ont amené aux deux modes opératoires suivants:

a) On dose dans le résidu insoluble dans l'éther le résidu insoluble également au p_H 4,3 (tampon de biphtalate de potassium), l'albumine coagulable à chaud au p_H 3 et l'azote résiduel.

b) On traite le résidu de l'extraction étherée par une solution-tampon de biphtalate (p_H 4,3), titre au moyen d'une lessive alcaline en présence de phénolphtaléine, calcule le degré d'acidité de la solution aqueuse, coagule à chaud et précipite enfin par addition d'une quantité déterminée de HCl et dose la teneur en protéines de ce dernier précipité.

Le second procédé donne de meilleurs résultats.

5⁰ Les œufs en poudre ayant une teneur en eau relativement élevée s'altèrent plus facilement que ceux ayant une faible teneur.

6⁰ Dans la plupart des cas l'altération concordait avec une teneur en eau relativement élevée (supérieur à 5,5—6 %). Elle se manifeste par la présence d'acariens, par des taches superficielles provoquées par des microorganismes, par une mauvaise odeur, par une saveur fade, acide, amère ou putride. Parallèlement le degré d'acidité de l'extrait étheré ou de la solution aqueuse, en général même des deux phases simultanément, augmente tandis qu'il se produit une diminution de la teneur en acide lécithine-phosphorique et en protéines précipitées par HCl d'après nos indications.

7⁰ Nous proposons les normes provisoires suivantes pour l'appréciation des œufs en poudre:

Degré d'acidité de l'extrait étheré	maxim.	10
Degré d'acidité de la solution aqueuse d'après le mode opératoire indiqué	maxim.	—8
Acide lécithine-phosphorique	minim.	0,2
Protéines précipitées par HCl d'après le mode opératoire indiqué	minim.	16

Literatur

- 1) Z. U. N. G. 47, 40, 1927.
- 2) Diese Mitt. 16, 137, 1925.
- 3) H. Dumartheray, Diese Mitt. 15, 70, 1924.
- 4) A. Schmid, Diese Mitt. 3, 193, 1912.
- 5) «Official and tentative methods of analysis», published by the association of official agricultural chemists at Washington, D. C. 4. Aufl. 1935.
- 6) J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, Jul. Springer, Berlin 1921.
- 7) C. Dusserre et P. Chavan, Diese Mitt. 4, 261, 1913. Siehe auch Th. v. Fellenberg und W. Rusiecki, Diese Mitt. 29, 311, 1938.