

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 29 (1938)
Heft: 1-2

Artikel: Nachweis von Gelatine in Käse
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983342>

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: 24.12.2025

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

5. Die Erhöhung des Schmelzpunktes und die Bildung von Schmalz ist in erster Linie auf das Entstehen der bei Zimmertemperatur festen, ungesättigten Säuren, der Isoölsäuren, zurückzuführen.
6. Durch den analytischen Nachweis dieser Säuren kann ein hydriertes Fett auch in Fettgemischen leicht erkannt werden.

Literaturquellen.

- H. P. Kaufmann*: Studien auf dem Fettgebiet, 1935, Verlag Springer (sämtliche Arbeiten von Kaufmann).
- W. Normann*: Fortschritte auf dem Gebiete der Fetthärtung, Ch. Z., **1935**, 251; Zur Entstehung der Fetthärtung, Ch. Z., **1937**, 20; Oelhärtung bei niedriger Temperatur, Z. U. L., **73**, 276 (1937).
- K. H. Bauer*: Die gehärteten Fette in der Lebensmittelchemie, Ch. Z., **1934**, 541.
- H. Stadlinger*: Linolsäuregehalt der Knochenfette, Ch. Z., **1927**, 667, 686, 706; Kritik über das Buch von Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, Ch. Z., **1935**, 879.
- Bömer*, im Handbuch der Lebensmittelchemie, I. Bd., 1933.
- Wizöff*, Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie, 1930.

Nachweis von Gelatine in Käse.

Von Dr. TH. von FELLEMBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Da es in einzelnen Staaten gestattet ist, Gelatine zu Schmelzkäse zuzusetzen, ist eine gewisse Möglichkeit vorhanden, dass ein solcher Zusatz, der bei uns als Verfälschung gelten müsste, auch hier gelegentlich vorkommen könnte. Es ist daher nicht unangebracht, über eine Methode zum Nachweis dieses Zusatzes zu verfügen.

Das Verfahren, welches das Schweizerische Lebensmittelbuch für die Gelatinebestimmung in Rahm gibt, Fällen des Trichloressigsäureserums mit Phosphormolybdänsäure, versagt hier, weil bereits bei Abwesenheit von Gelatine eine Fällung entsteht. Auch meine für Rahmeis ausgearbeitete Bestimmungsmethode¹⁾, welche auf der Fällung des Cuprisulfatserums mit Phosphormolybdänsäure beruht, eignet sich aus demselben Grunde nicht. Ein Greyerzer Käse gab auch hier eine starke Fällung von Kaseinabbauprodukten. Als nun aber das Cuprisulfatserum durch Schwefelwasserstoff entkupfert wurde, fielen die störenden Stoffe zum grossen Teil aus. Der Phosphormolybdän-Niederschlag war bedeutend geringer als vorher. Als man nun noch das Fällungsmittel änderte und Taninn wählte, blieb die Lösung vollständig klar. Wurde hingegen dem Käse 1% Gelatine zugesetzt, so entstand eine starke Fällung. Die Verbrennung des ausgewaschenen und zentrifugierten Niederschlages nach Kjeldahl ergab zwar nur eine Ausbeute von 35—40%; der grössere Teil der Gelatine war mit den störenden Abbauprodukten zugleich ausgefallen und verloren gegangen. Da es sich aber hier

¹⁾ Th. von Fellenberg, Mitt. **25**, 246, 1934.

nicht um eine Bestimmung, sondern nur um einen Nachweis handelt, schadet dieser Verlust nicht.

Nach dem günstigen Resultat, welches der Greyerzer Käse geliefert hatte, wurden nun einige Schachtelkäse von zwei verschiedenen Molkereien untersucht. Das Resultat war überraschend. In einzelnen Fällen blieb das Filtrat zwar auch hier auf Tanninzusatz klar, in andern Fällen entstand hingegen eine Trübung oder ein mehr oder weniger beträchtlicher Niederschlag, wie folgende Tabelle zeigt:

Verhalten verschiedener Käsesorten beim Versetzen der Filtrate mit Tannin.

Molkerei A:

Marke Z	ziemliche Trübung
Emmenthaler	klare Lösung
Tilsiter	beträchtliche Fällung
Kümmelkäse	ziemliche Trübung
Kräuterkäse	ziemliche Trübung
Rahmkäse	beträchtliche Fällung

Molkerei B:

Emmenthaler	klare Lösung
Tilsiter	ziemliche Fällung
Kümmelkäse	klare Lösung
Kräuterkäse	Opalescenz
Rahmkäse	klare Lösung

Dass den Käsen, welche nicht klar geblieben waren, Gelatine zugesetzt worden sei, hielt ich von vorneherein für unwahrscheinlich, da es sich um Produkte angesehener Firmen handelte. Es zeigte sich denn auch gleich, dass sich diese Fällungen anders verhielten als Gelatine-Tanninfällungen. Da, wo Trübungen oder leichtere Fällungen entstanden waren, klärten sich die Flüssigkeiten beim Aufkochen vollständig, um beim Abkühlen wieder trübe zu werden. Wo starke Fällungen entstanden waren, ballten sich diese beim Kochen, soweit sie nicht in Lösung gegangen waren, zu kleinen Klümpchen zusammen, die an den Wandungen des Reagensglases festklebten und durch weiteres Erhitzen mit frischem Wasser, wenn schon schwierig, in Lösung gingen. Verdünnte man die Filtrate vor Zusatz des Tannins auf das Dreifache, so fielen die Niederschläge so gering aus, dass sie sich in allen Fällen beim Erhitzen lösten.

Gelatine-Tanninfällungen setzen sich ebenfalls beim Erhitzen in schmieriger Form an den Wandungen des Reagensglases fest. Sie sind aber in heissem Wasser praktisch unlöslich, sodass sich die Flüssigkeit beim Abkühlen nicht trübt. Wenn also ein allfällig entstandener Niederschlag sich trotz wiederholtem Auskochen mit Wasser nicht vollständig löst, obgleich das Kochwasser beim Abkühlen klar bleibt, ist Gelatine nachgewiesen.

Dieser Nachweis ist unbefriedigend, weil auch bei Abwesenheit von Gelatine Niederschläge entstehen können, die dann noch weiter untersucht werden müssen. Bei den bisherigen Versuchen wurden jeweilen 5 g Käse mit 2,5 cm³ 10%iger Cuprisulfatlösung verrieben, auf 30 cm³ verdünnt, filtriert und das mit Schwefelwasserstoff entkupferte Filtrat mit 2%iger Tanninlösung versetzt. Die angewendete Cuprisulfatmenge war bereits doppelt so gross wie bei Rahmeis (siehe l. c.). Man verdoppelte nun die Menge nochmals, verwendete also auf 5 g Käse 5 cm³ der Kupferlösung. Nun blieben die Niederschläge auf Tanninzusatz bei allen Käsesorten aus.

Man setzte nun zu dem Tilsiter Käse der Molkerei A, also zu dem Käse, welcher bei der ersten Versuchsreihe den stärksten Niederschlag gegeben hatte, steigende Mengen Gelatine zu und erhielt folgende Resultate:

Gelatinezusatz	Tanninfällung
0	klar
0,1 %	Opaleszenz
0,3 %	Trübung, nach einigen Stunden Niederschlag

Es wurden nun ähnliche Versuche mit einem Doppelrahmkäse, ebenfalls einem Schachtelkäse, ausgeführt, da wir inzwischen vernommen hatten, dass dieser Sorte am ehesten Gelatine zugesetzt würde. Ueberraschenderweise blieben nun sogar bei 0,25% Gelatinezusatz — höher wurde nicht gegangen — die Fällungen aus; die Flüssigkeiten blieben vollkommen klar, die Gelatine liess sich also auf diese Weise nicht mehr nachweisen.

Wie weiter oben bemerkt wurde, ist die Ausbeute an Gelatine auch bei dem zuerst angewendeten Verfahren gering. Sie hängt offenbar sehr vom Ueberschuss an Cuprisulfat ab. Verwendet man eine verhältnismässig kleine Menge des Fällungsmittels, so ist die Ausbeute an Gelatine besser, es fallen aber Kaseinabbauprodukte mit aus. Erhöht man die Menge des Fällungsmittels, so vermeidet man zwar das Ausfallen der störenden Stoffe; es kann aber vorkommen, dass auch die Gelatine im letzten Filtrat verschwunden ist. Das Fällungsmittel muss folglich der betreffenden Käsesorte, d. h. ihrem Proteingehalt angepasst werden.

Unser Tilsiter Käse der Molkerei A enthielt 19,4% Protein. Da hier das Verhältnis 1 cm³ 10%ige Cuprisulfatlösung auf 1 g Käse brauchbare Resultate ergeben hatte, stellen wir als vorläufige Regel auf: Man nimmt für jedes Prozent Protein 0,05 cm³ Cuprisulfatlösung pro g Käse. Für den Tilsiter Käse sind somit 0,97 cm³ pro g zu verwenden. Unser Doppelrahmkäse ergab einen Proteingehalt von nur 5,72%; somit benötigt man 0,286 cm³ pro g.

Bei beiden Käsesorten wurden bei diesem Kupferzusatz ohne Gelatine Filtrate erzielt, welche mit Tannin völlig klar blieben, während ein Gehalt von 0,1% Gelatine sich bereits durch eine deutliche weissliche Opaleszenz zu erkennen gab.

Es wurden nun mehrere Proben mit bestimmten Gelatinezusätzen verarbeitet und die Niederschläge quantitativ bestimmt, indem man sie aus-zentrifugierte, mit etwas Wasser wusch und nach Kjeldahl verbrannte.

Die Versuche verliefen bei Doppelrahmkäse nicht glatt. Man erhielt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff trotz heftigem Schütteln zum Teil kolloidales CuS, welches mit brauner Farbe durch das Filter ging, und zwar um so mehr, je höher der Gelatinegehalt war. Durch Schütteln mit etwas Kieselgur konnte zwar das kolloidale CuS niedergeschlagen werden, aber nicht, ohne dass die Gelatine vollständig mit ausfiel. Es zeigte sich dann, dass Kochsalz in Mengen von 0,5—1 g pro 10 cm³ Filtrat die Ausflockung des kolloidalen CuS bewirkt, ohne dass die Gelatine mit ausfällt.

Bei dem Tilsiter Käse erhielt man ohne weiteres farblose Filtrate; hier war das Sulfid in grober disperser Form vorhanden.

Beim Doppelrahmkäse liess man die Fällungen nach dem Tanninzusatz einige Stunden stehen, damit sie sich besser zusammenballten. Bei dem Tilsiter fügte man eine sehr kleine Menge Kieselgur zu, schüttelte gut durch und zentrifugierte gleich aus.

Die Verbrennungen ergaben folgende Gelatinewerte:

	% Gelatine		% des Zugesezten
	zugesezt	gefunden	
Tilsiter Käse . . .	0,208	0,022	10,3
	0,414	0,096	23,1
	0,83	0,275	33,1
Doppelrahmkäse .	0,208	0,067	32,3
	0,415	0,118	28,5
	0,83	0,37	44,2

Je niedriger der Gelatinegehalt ist, desto grösser ist der relative Verlust, desto geringer ist also im allgemeinen die prozentuale Ausbeute.

Die Werte sind bei den beiden Käsesorten nicht ganz gleichartig, da wohl nicht nur der prozentuale Proteingehalt, sondern auch der Grad des Abbaus des Kaseins für die benötigte Cuprisulfatmenge massgebend sein mag.

Man könnte nun die Ausbeuten zweifellos verbessern, indem man den optimalen Cuprisulfatzusatz noch genauer ausprobieren würde. Wahrscheinlich würde aber das Optimum aus dem soeben erwähnten Grund nicht bei allen Käsesorten gleich liegen. Man würde dann Gefahr laufen, plötzlich doch wieder in einzelnen Fällen atypische Niederschläge zu erhalten.

Nach *Mohler* und *Helberg*²⁾ liefert hydrolysierte Gelatine die *Jaffé-Folin*'sche Reaktion mit Pikrinsäure und Natronlauge, welche zur Bestimmung des Kreatinins benützt wird, und zwar sind es bestimmte durch die Hydrolyse entstandene Aminosäuren, welche reagieren. Im Gegensatz zu Kreatinin nimmt die Intensität der Färbung bei hydrolysierter Gelatine beim Stehen allmählich zu.

Die im Käse vorhandenen, bei unserm zuerst gewählten Analysengang mit Tannin fällbaren Kaseinabbauprodukte geben die *Jaffé-Folin*'sche Reaktion ebenfalls, und zwar schon vor der Salzsäurehydrolyse, stärker allerdings nach der Hydrolyse. Es lassen sich verschiedene Fraktionen erhalten, die sich beim zeitlichen Verlauf nicht gleich verhalten, sodass es nicht leicht wäre, etwa aus der Zu- oder Abnahme der Braunfärbung beim Stehenlassen auf An- oder Abwesenheit von Gelatine zu schliessen. Diese Frage ist hier nur gestreift worden, weil untersucht werden sollte, ob nicht etwa aus Kasein hergestellte Suppenpräparate im Handel sind, die eine Kreatininreaktion liefern, welche auf einen höhern Gehalt an Fleischextrakt schliessen lässt als tatsächlich vorhanden ist.

²⁾ Z. U. L. 68, 254, 1934.

Zum Schluss mag die *Methodik des Gelatinenachweises in Käse* im Zusammenhang wiedergegeben werden.

Reagentien: Cuprisulfatlösung, 10 g des kristallisierten Salzes zu 100 cm³.
2%ige Lösung von reinem Tannin.

Man nimmt zuerst eine Proteinbestimmung im Käse vor. Sehr rasch lässt sich arbeiten durch Verbrennen von ungefähr 0,1 g Käse mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und einer Messerspitze eines Gemisches von 2 g Selen, 10 g kristallisiertem Cuprisulfat und 90 g Kaliumsulfat. Die Verbrennung ist in ungefähr 10 Minuten beendet. Man setzt 20 cm³ Wasser zu, macht alkalisch und destilliert unter Zusatz einiger Siedesteinchen gegen 5 cm³ 0,1 n-Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit zu stossen beginnt.

Nach Berechnung des Proteingehaltes werden 5 g Käse in einer Porzellanreibschale mit 0,25 p cm³ Cuprisulfatlösung versetzt, wobei p = Prozentgehalt des Käses an Protein. Man verreibt gründlich und fügt soviel Wasser hinzu, dass sich mit der Cuprisulfatlösung und dem im Käse vorhandenen Wasser — man nimmt dieses zu 1,25 cm³ an — 25 cm³ ergeben. Man giesst nun in ein kleines Becherglas über, erwärmt auf 50°, giesst den Brei kurz in die Reibschale zurück, um daran haftende Käseteile mitzunehmen, erwärmt nochmals auf 50° und filtriert durch ein Faltenfilter, indem man die ersten Anteile des Filtrats nochmals auf das Filter gibt. Die Filtration geht sehr rasch vor sich. Eine ganz leichte Trübung, etwa durch Fettsäuretröpfchen, schadet nicht. Man kühlt das Filtrat ab, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und schüttelt kräftig durch. Wenn das Cuprisulfid gut ausgeflockt ist, filtriert man durch ein kleines Faltenfilter. Gelegentlich muss die Flüssigkeit mehrmals durch dasselbe Filter gegossen werden, um ein farbloses Filtrat zu erhalten.

Es kommt vor, dass das Cuprisulfid nicht ausflockt, sondern kolloidal in Lösung bleibt. In diesem Fall setzt man unter Umschütteln kleine Mengen Kochsalz hinzu, bis die Ausflockung erfolgt. 0,5—1 g auf 10 cm³ der Flüssigkeit genügen in der Regel.

Das Filtrat wird tropfenweise mit Tanninlösung versetzt. Entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag, so ist Gelatine zugegen.

Will man sich ein ungefähres Urteil bilden über die Menge der vorhandenen Gelatine, so fällt man einen möglichst grossen, gemessenen Teil des Filtrats mit überschüssiger Tanninlösung, zentrifugiert bei grossen Niederschlägen nach einigen Minuten, bei geringen nach einigen Stunden, eventuell nach Schütteln mit etwas Kieselgur scharf aus, schwemmt den Niederschlag mit ca. 5 cm³ Wasser auf, zentrifugiert nochmals und verbrennt nach Kjeldahl. Man findet so bei Mengen von 0,2% Gelatine ca. 10%, bei Mengen von 0,5% ca. 25% und bei Mengen von 1% ca. 40% des Vorhandenen.

Zusammenfassung.

Der Gelatinenachweis in Käse wird erschwert durch Kaseinabbau-
produkte, welche zum Teil ähnliche Fällungsreaktionen geben.

Diese störenden Stoffe lassen sich beseitigen durch Fällung mit ver-
hältnismässig viel Cuprisulfat und Entkupfern des Filtrates mit Schwefel-
wasserstoff, wonach die Gelatine mit Tannin nachgewiesen wird.

Da bei allzugrossem Cuprisulfatzusatz auch die Gelatine mit beseitigt
wird, ist es notwendig, den Zusatz dem Proteingehalt anzupassen.

Die Gelatine wird nach der gegebenen Vorschrift nicht quantitativ
erfasst. Je geringer ihr Gehalt, desto grösser ist der relative Verlust.
Trotzdem gibt sich bereits 0,1% Gelatine durch eine Opaleszenz, grössere
Mengen geben sich durch Trübungen oder Fällungen zu erkennen.

Die Reaktion von *Jaffé-Folin*, welche nach *Mohler* und *Helberg* nicht
nur durch Kreatinin, sondern auch durch hydrolysierte Gelatine hervor-
gerufen wird, tritt auch mit Kaseinabbauprodukten ein.

Le dosage de la cholestérine dans les pâtes aux œufs.

(2^{me} note.)

Par Dr. J. TERRIER, Chimiste au Laboratoire cantonal de Genève.

Dans un mémoire récent (M. L. H. 28, 184, 1937), nous avons présenté
une étude du dosage de la cholestérine, sous forme de digitonide de cho-
lestérine, dans les pâtes aux œufs. Nous avons signalé, notamment, une
cause d'erreur due à la précipitation simultanée de digitonine avec le
digitonide de cholestérine et nous avons conseillé de réduire la quantité
de digitonine utilisée pour la précipitation. Cependant, malgré l'observa-
tion de cette condition, nous avons obtenu, lors d'analyses exécutées depuis,
des divergences parfois non négligeables entre 2 dosages parallèles. Ce
premier fait et cet autre fait que la teneur en œufs, calculée à partir de
la cholestérine, était singulièrement élevée, nous ont incité à procéder à
un nouvel examen du problème.

Les recherches complémentaires que nous avons faites permettent de
lui apporter une solution plus satisfaisante, grâce à la possibilité du dosage
de la cholestérine comme telle, par décomposition du digitonide de choles-
térine au moyen du xylol bouillant, que nous avons pu cette fois obtenir.
Outre qu'elle apporte une meilleure exactitude au dosage, cette décomposi-
tion permet de récupérer une notable partie de la digitonine et de faire res-
servir un produit dont on sait que le prix est très élevé.

Exemple de divergences observées dans le dosage de la cholestérine par pesée du digitonide de cholestérine.

Nous nous bornerons à un seul exemple d'un dosage exécuté en
quintuple: