Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 53 (1962)

Heft: 1

Artikel: Ueber die Bestimmung des Kreatiningehaltes kohlenhydrathaltiger

Produkte

Autor: Hardon, H.J. / Kok, H.A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982546

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: 11.12.2025

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



MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VEROFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 19.— per Jahrgang (Ausland Fr. 24.—)
Suisse fr. 19.— par année (étranger fr. 24.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 3.50 (Ausland Fr. 4.50) Prix des fascicules fr. 3.50 (étranger fr. 4.50)

BAND-VOL. 53

1962

HEFT - FASC. 1

Ueber die Bestimmung des Kreatiningehaltes kohlenhydrathaltiger Produkte

Von H. J. Hardon und H. A. Kok (Keuringsdienst van Waren, Amsterdam)

Nachdem Folin ¹ die bekannte Jaffé-Reaktion ² als quantitative Methode zur Kreatininbestimmung verwendet hatte, versuchten im Laufe der Jahre mehrere Forscher, diese Methode für Nahrungsmitteluntersuchungen einzusetzen. Man hoffte, besonders durch die Kreatininbestimmung in Suppen, Aufschluß über die zur Herstellung dieser Produkte verwendeten Anteile von Fleisch und Fleischextrakten zu gewinnen.

Leider ist die Jaffé-Folin-Reaktion nicht spezifisch für Kreatinin. Eine Reihe anderer Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone und Aminosäuren, ergeben mit Pikrinsäure und Lauge die gleiche Farbreaktion 4,5. Auf verschiedene Weise glaubte man die störenden Verbindungen eliminieren zu können. So versuchten Sudendorf und Lahrmann 3, die störenden Stoffe, unter Bedingungen, bei denen das Kreatinin nicht angegriffen wird, durch Kaliumpermanganatlösung zu oxydieren. Verdino 6 klärte die kreatininhaltigen Lösungen durch Zusatz von Natriumwolframat, während Kácl und Fink 7 dazu Zinkhydroxyd benutzten. Mit keiner der erwähnten Methoden gelang es, den Einfluß der störenden Substanzen völlig auszuschalten.

Bessere Resultate erzielte *Hadorn* ¹¹, der auf Grund der Untersuchungen von Remy ⁸, v. Fellenberg ⁹ und Staub ¹⁰ eine neue Methode entwickelte. Remy und v. Fellenberg adsorbierten die störenden Stoffe an Al(OH)³ bzw. Al₂O₃, während Staub die durch Einwirkung von Salzsäure auf Ketosen entstandene Lävulinsäure durch Aetherextraktion entfernte. Die Hadornsche Methode, die nach dem niederländischen Warengesetz zur Kreatininbestimmung in Suppen verwendet wird, befriedigt jedoch bei sehr stärkehaltigen Suppen nicht. Nach Passieren der Al₂O₃-Schicht erhält man gelbe Lösungen, deren Farbtiefe mit dem Stärkegehalt der Suppen zunimmt, wobei mit zunehmender Farbintensität auch die gefundenen Kreatininwerte höher werden. Selbst bei den sogenannten vegetarischen Suppen, die keine tierischen Produkte enthalten, stellten wir nach der Aetherextraktion scheinbare Kreatiningehalte von 40 mg/l fest, was mit den von Hadorn gefundenen Ergebnissen ¹¹ etwa übereinstimmt.

Wahrscheinlich entstehen durch das Erhitzen mit Salzsäure störende Stärkeabbauprodukte, die durch das Al₂O₃ nicht adsorbiert werden und sich mit Aether nicht ausschütteln lassen. Eines der bei der Lävulinsäurebildung aus Hexosen entstehenden Zwischenprodukte, das 5-Hydroxymethylfurfurol bildet leicht gelb gefärbte Polymere ¹², die sich, im Gegensatz zu Hydroxymethylfurfurol und Lävulinsäure, mit Aether nicht ausschütteln lassen. Die Vermutung lag deshalb nahe, daß diese Polymeren für die erwähnten Störungen verantwortlich seien.

Tabelle 1 Analysierresultate

| | mg Krea | mg Kreatinin/Liter Suppe | | Hinzu- | Aetherextraktions- methode wiedergefunden | | Amberlite- methode wiedergefunden | |
|-----------------------------|--|----------------------------------|------|----------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| | Aether- extrak- tions- methode I | Amber- lite- methode II | I—II | gefügtes Kreatinin in mg/l | in mg/l | in % des Hinzu- gefügten | in mg/l | in % des Hinzu- gefügten |
| Vegetarische Suppe | 40 | 0 | 40 | 138 | 118 | 86 | 139 | 101 |
| Braune Bohnensuppe (veget.) | 24 | 0 | 24 | 194 | 12 | _ | 200 | 103 |
| Graue Erbsensuppe (veget.) | 16 | 0 | 16 | 194 | 192 | 99 | 190 | 98 |
| Tomaten-Kräutersuppe | 105 | 68 | 37 | 194 | 165 | 85 | 195 | 101 |
| Tomatensuppe | 172 | 103 | 69 | 108 | 91 | 84 | 103 | 96 |
| Hühnersuppe | 152 | 127 | 25 | 108 | 107 | 99 | 110 | 102 |
| Hühnersuppe | | 127 | | 108 | | 1981 <u>- 18</u> | 108 | 100 |
| Erbsensuppe | 146 | 100 | 46 | 144 | 142 | 99 | 148 | 103 |
| Erbsensuppe | | 102 | | 144 | | | 142 | 99 |
| Ochsenschwanzsuppe | 262 | 207 | 55 | 95 | 83 | 88 | 90 | 95 |

Versuche, die Polymeren vom Kreatinin zu trennen, führten zur Anwendung von Ionenaustauschern. Besonders mit Amberlit I.R. 120 (H) (Brit. Drug House, Rohm und Haas) wurden befriedigende Ergebnisse erzielt. Das verwendete Harz adsorbiert Kreatinin vollständig, während Lävulinsäure, Hydroxymethylfurfurol und seine Polymerisationsprodukte die Amberlitschicht ungehindert passieren. Das vom Ionenaustauscher zurückgehaltene Kreatinin läßt sich mit einer Ammoniaklösung mühelos quantitativ eluieren.

Auf Grund der gefundenen Ergebnisse wird die bisher übliche Aetherextraktion durch das Passieren der Amberlitschicht ersetzt. Anschließend eluiert man mit einer 10/0igen Ammoniaklösung.

Zum Vergleich der Aetherextraktions- mit der Amberlitmethode wurde eine größere Anzahl von Suppenmustern, und zwar vegetarische Suppen und Handelsprodukte mit Fleisch oder Fleischextrakten, analysiert. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengesetzt.

Tabelle 1 zeigt, daß die Amberlitmethode niedrigere Kreatiningehalte ergibt als die Aetherextraktionsmethode.

Durchschnittlich sind die auftretenden Differenzen \pm 40 mg, ein Ergebnis, das dem von Hadorn gefundenen Mittelwert für vegetarische Suppenwürzen entspricht. Mit der Amberlitmethode wurde in vegetarischen Suppen kein Kreatinin gefunden.

Die Ziffern in der letzten Spalte von Tabelle 1 deuten darauf hin, daß man durch Elution mit Ammoniak das an der Amberlit adsorbierte Kreatinin quantitativ zurückgewinnt.

Tabelle 2
Einfluß von Hydroxymethylfurfurol (HMF) auf die Kreatiningehaltbestimmung

| | Kreatiningehalt | | | | | |
|--|-------------------------------|-----|-----------------------|-----|--|--|
| | Aetherextraktions- methode | | Amberlite- methode | | | |
| | mg | 0/0 | mg | 0/0 | | |
| Vegetarische Suppe | 34,7 | | 0 | | | |
| Vegetarische Suppe + 99 mg Kreatinin | 129 | 130 | 98 | 99 | | |
| Vegetarische Suppe + 99 mg Kreatinin + 0,5 % HMF | 138 | 139 | 97 | 98 | | |
| Vegetarische Suppe + 99 mg Kreatinin | | 100 | | 00 | | |
| + 1,25 % HMF | 135 | 135 | 98 | 99 | | |
| Vegetarische Suppe + 99 mg Kreatinin | | | | | | |
| + 2,5 % HMF | 170 | 172 | 96 | 97 | | |
| Vegetarische Suppe + 99 mg Kreatinin + 3,75 % HMF | 193 | 195 | 95 | 96 | | |
| | | | | | | |

Anschließend wurde nachgewiesen, daß ein Zusatz von Hydroxymethylfurfurol eine Erhöhung des scheinbaren Kreatiningehaltes verursacht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus der Tabelle 2 geht eindeutig hervor, daß bei Anwendung der Aetherextraktionsmethode der scheinbare Kreatiningehalt mit der Zunahme der Hydroxymethylfurfurolmenge ansteigt. Beim Arbeiten nach der Amberlitmethode hat die Anwesenheit von Hydroxymethylfurfurol keinen Einfluß auf die Resultate. Für die abgeänderte Methode zur Kreatininbestimmung, die besonders zur Analyse stärkehaltiger Produkte verwendet werden sollte, gilt folgende Vorschrift:

Analysenvorschrift

Die festen Bestandteile der Suppe trennt man durch Zentrifugieren ab. 50 ml der überstehenden Lösung werden in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, mit 10 ml 20% iger Trichloressigsäure versetzt und die eventuell kolloidal in Lösung verbleibenden Stoffe durch Erhitzen koaguliert. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man zur Marke auf, filtriert einen Anteil der Lösung und dampft 10 oder 20 ml des klaren Filtrates, unter Zusatz von 10 ml 4n-Salzsäure, zur Trockne ein. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in 15 ml Wasser aufgenommen und durch eine Schicht von 3 g Al₂O₃ (nach Brockmann), welches sich in einem 8 mm weiten, unten verjüngten und mit einem Wattebausch verschlossenen Glasrohr befindet, unter schwachem Absaugen filtriert. 10 ml des Filtrates werden auf eine Amberlitschicht (3 g Amberlit I.R. 120 [H] in einem Glasrohr von 10 mm Durchmesser) gebracht und die Schicht mit 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend eluiert man das Kreatinin während 40 Minuten mit einer 1% igen Ammoniaklösung. Das klare Eluat (ca. 75 ml) wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen. Nach dem Auffüllen zur Marke wird ein aliquoter Teil davon (etwa 50 ml) zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 2 ml Wasser auf, fügt 1,5 ml 1,2% ige Pikrinsäurelösung und 0,6 ml 4n-NaOH zu und läßt nach dem Mischen genau 5 Minuten stehen. Die Lösung wird quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben überführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Extinktion der orangeroten Lösung wird in einer Küvette (Schichtdicke 1 cm) bei einer Wellenlänge von 500 mµ, gegen eine Blindlösung aus 1,5 ml 1,20/oiger Pikrinsäure und 0,6 ml 4n-NaOH in 50 ml wässeriger Lösung gemessen.

Zusammenfassung

Die Kreatininbestimmung nach der Aetherextraktionsmethode von *Hadorn* liefert bei Anwesenheit stärkehaltiger Produkte zu hohe Werte. Die Aetherextraktion wurde deshalb durch eine Reinigung mit Hilfe des Ionenaustauschers Amberlit I.R. 120 (H) ersetzt. Dieser adsorbiert das Kreatinin, während die störenden Stoffe die Amberlitschicht ungehindert passieren. Das Kreatinin kann nachträglich mit einer 10/0igen Ammoniaklösung eluiert werden.

Résumé

Le dosage de la créatinine par la méthode de *Hadorn* conduit à des valeurs trop élevées dans les produits à forte teneur en amidon, par suite de la présence de substances gênantes qui faussent le dosage. La purification par extraction à l'éther a été remplacée par un traitement avec une résine échangeuse d'ions (Amberlite IR-120 [H]) qui retient la créatinine tout en laissant passer les substances gênantes. La créatinine est ensuite éluée avec de l'ammoniaque à 1 % et dosée comme d'habitude.

Summary

In foodstuffs containing large amounts of starch the determination of creatinine according to *Hadorn* gives values which are too high, owing to certain impurities. By replacing the extraction with ether by a passage through an ion exchanger (Amberlite IR-120 [H]) creatinine is adsorbed quantitatively while all the impurities pass through the exchanger. After this treatment creatinine is eluted with a 1% solution of ammonia and determined as usual.

Literatur

- 1 O. Folin, Z. Physiol. Chem. 41, 223 (1904).
- 2 Jaffé, Z. Physiol. Chem. 10, 399 (1886).
- 3 Th. Sudendorf und O. Lahrmann, Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 29, 1 (1915).
- 4 H. Mohler, P. Helberg, Z. Unters. Lebensm. 68, 254 (1934).
- 5 J. Schormüller, H. Mohr, Z. Unters. Lebensm. 75, 97 (1938).
- 6 A. Verdino, Z. Unters. Lebensm. 71, 225 (1936).
- 7 K. Kácl, F. Fink, Z. Unters. Lebensm. 75, 529 (1938).
- 8 E. Remy, Z. Unters. Lebensm. 74, 383 (1937).
- 9 Th. von Fellenberg, diese Mitt. 30, 220 (1939).
- 10 M. Staub, diese Mitt. 35, 47 (1944). 11 H. Hadorn, diese Mitt. 37, 342 (1946).
- 12 W. Diemair, E. Jury, Z. Lebensm. Unters. und Forsch. 113, 189 (1960).