

Ueber die Altersbestimmung von Eiern mit Hilfe der Wasserstoffionenkonzentration

Autor(en): **Schweizer, Ch. / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **20 (1929)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983868>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XX

1929

HEFT 4/5

Ueber die Altersbestimmung von Eiern mit Hilfe der Wasserstoff- ionenkonzentration.

Von Dr. CH. SCHWEIZER.

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

I. Einleitung.

Von Herrn Dr. J. Werder wurde ich auf die Arbeit von Sharp¹⁾ aufmerksam gemacht, welche die Wasserstoffionenkonzentration des Eiklars als wichtigen Faktor der Haltbarkeit von Hühnereiern zum Gegenstand hat.

Sharp gibt an, dass die Qualitätsänderungen der Eier beim Lagern von folgenden Faktoren abhängig sind:

1. Mikroorganismen (bei grossem Keimgehalt ist die Haltbarkeit gewöhnlich verringert. Aber auch keimarme Eier verderben, so dass noch andere Faktoren wirksam sein müssen).

2. Qualität der frischen Eier.

3. Temperatur.

4. Eintritt unerwünschter Gerüche in das Ei.

5. Wasserverlust (Vergrösserung des im durchscheinenden Licht zu beobachtenden Luftraumes. Der Wasserverlust hängt aber stark mit der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre und der Temperatur zusammen, so dass aus ihm keine Schlüsse auf das Alter der Eier gezogen werden können).

6. p_H des Eiklars (wurde bisher nicht berücksichtigt, ist aber von grösster Bedeutung).

¹⁾ Science, **69**, 278 (1929).

Healy und Peter²⁾ sowie Sharp und Powell³⁾ haben gefunden, dass beim *Eiklar* ein Ansteigen des pH zu beobachten ist:

- a) von 7,6 bei frischen Eiern,
- b) bis 9,7 bei alten Eiern,

während man beim *Eigelb* beobachtet:

- a) 6,0 bei frischen Eiern,
- b) 6,8 bei alten Eiern, welcher Wert aber erst nach langer Zeit erreicht wird.

Dieses Zunehmen des pH ist in beiden Fällen auf Kohlensäureverluste zurückzuführen. Immerhin dürfte es wohl etwas überraschen, dass die Bedingungen im Ei nicht ein besseres Pufferungsvermögen schaffen. Bei gleichzeitiger Verhinderung des Wasserverlustes können nach Sharp (l. c.) Eier in einer Kohlensäureatmosphäre von passender Konzentration lange frisch erhalten werden, vorausgesetzt, dass die frischen Eier nicht zu bakterienreich waren. Die Kohlensäurekonzentration darf aber auch nicht zu hoch sein, da sich sonst die Wasserstoffionenkonzentration dem isoelektrischen Punkt des Globulins nähert, wodurch eine Trübung entstehen würde. Die passende Kohlensäurekonzentration soll je nach der Temperatur verschieden sein; bei Zimmertemperatur soll eine Atmosphäre mit 10—12 % Kohlenstoffdioxid erforderlich sein, bei 0° dagegen nur eine solche mit 3 %. Dieses Niedrighalten der Alkalinität könnte allerdings andererseits den Nachteil haben, das Bakterienwachstum zu begünstigen, was aber bei sauber gewonnenen Eiern keine grosse Rolle zu spielen scheint.

Das Verderben des Eies bei der Zunahme der Alkalität infolge Kohlensäureverlustes soll auf einer Proteolyse beruhen, welche Anlass gibt zu:

1. Flüssigerwerden des Eiklars (= «Wassereiweiss»).
2. Flüssigerwerden des Eigelbs nach Grenlee⁴⁾.
3. Erweichen der Eigelbmembran, wodurch das Eigelb auseinanderfließt. (Das «Stehvermögen» des Eigelbs kann durch den Quotienten ausgedrückt werden, den man erhält, wenn man die Höhe des Eigelbs durch die Weite der von ihm bedeckten Fläche dividiert.)

Auf dieser Proteolyse beruht auch die Ammoniakbestimmung von Lythgie⁵⁾. Der im Minimum 2,1, im Durchschnitt 3 mg pro 100 g Ei betragende Gehalt an Ammoniak soll nicht nur als Mass für die Güte kalt gelagerter Eier gelten, sondern auch deren Unterscheidung von frischen Eiern ermöglichen.

²⁾ Amer. J. Physiol., **74**, 363 (1925).

³⁾ Proc. World's Poultry Congress, Ottawa, Canada, S. 399 (1927).

⁴⁾ U. S. D. A. Bu. Chem. Circ., No. 83 (1911).

⁵⁾ Ind. Eng. Chem., **19**, 922 (1927).

II. Eigene Versuche.

Da die kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bedeutend schneller und einfacher auszuführen ist, als eine Ammoniakbestimmung, haben wir versucht, auch auf diesem Wege Anhaltspunkte für das Alter der Eier zu bekommen. Wir verfahren dabei folgendermassen:

Man macht in die Eischale, am besten auf der stumpfen Seite, ein ziemlich grosses Loch, um mit der Pipette nicht mit dem Eigelb in Berührung zu kommen. Dann entnimmt man 1 cm³ Eiklar und mischt in dem zur Ablesung des p_H dienenden Reagensglases mit 1 cm³ Indikator und 5 cm³ isotonischer Kochsalzlösung. Wir verwendeten die einfarbigen Indikatoren von Michaelis⁶⁾ und verglichen die erhaltenen Farbtöne mit der von uns⁷⁾ in diesen Mitteilungen schon früher beschriebenen vereinfachten Farbenskala. Für die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Eiweisses kommen die m-Nitrophenol- und die Phenolphthaleinreihe in Betracht; letztere muss wegen ihrer geringen Haltbarkeit jedesmal frisch bereitet werden. Nicht vergessen werden darf, dass diese Farbenskalen an ihren Enden nicht mehr genau sind und dass jedesmal auch noch eine Messung mit dem anderen Indikator vorgenommen werden muss, wenn sich der Farbton dem letzten oder ersten Röhrchen einer Skala nähert.

Wir haben auch hier die Verdünnung mit isotonischer Kochsalzlösung auf 7 cm³ vorgenommen, wie dies Michaelis für Nährböden vorgeschlagen hat, weil das unverdünnte Eiklar oft grosse trübe Flocken aufweist, die das Ablesen mit unverdünntem Eiklar erschweren würden. Diese Trübungen sind aber nicht so stark, dass bei der Verdünnung von 1:7 die Anwendung des Walpol'schen Komparators nötig wäre. Wo er aber bereits vorhanden ist, erleichtert er natürlich die Ablesung. Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch auf von Herrn Dr. Th. v. Fellenberg am Komparator angebrachte, bisher unveröffentlichte Verbesserungen hinweisen, welche darin bestehen, dass:

1. der Komparator in einen Guckkasten (z. B. aus Karton) eingebaut wird, um seitliches Licht abzuhalten, wodurch die Farbnuancen bedeutend deutlicher und viele sonst nicht durchscheinenden Flüssigkeiten der kolorimetrischen Ablesung zugänglich werden;
2. die Löcher des Komparators nicht parallel hintereinander, sondern divergierend angeordnet werden, derart, dass sich die Schnittpunkte ihrer Achsen im Auge treffen, wodurch man gleichzeitig durch alle Löcher des Komparators sehen kann, ohne den Kopf hin und her bewegen zu müssen.

⁶⁾ Ztschr. f. Immunitätsforsch., **32**, 194 (1921).

⁷⁾ Mitt. Lebensm. u. Hyg., **13**, 295 (1922).

Ich habe seit längerer Zeit einen so modifizierten Komparator in Gebrauch und möchte denselben nicht mehr missen.

Ich habe nun vorerst einmal eine Serie von Eiern bei heisser Sommertemperatur, bei welchem die *Zimmertemperatur bis 28° C.* anstieg, ohne besondere Vorsichtsmassregeln in einer offenen Porzellschale im Laboratorium aufbewahrt und dann nach verschiedenen Zeiten den pH an zwei Eiern bestimmt:

	pH kol. des Eiklars		Indikator
Eier vom gleichen Tage	7,7	7,7	m-Nitrophenol
2 Tage alte Eier . . .	8,2	8,2	m-Nitrophenol
2 » » » . . .	9,0	9,0	Phenolphthalein
4 » » » . . .	8,3	8,3	m-Nitrophenol
4 » » » . . .	9,1	9,1	Phenolphthalein
6 » » » . . .	8,4	8,4	m-Nitrophenol
6 » » » . . .	9,3	9,3	Phenolphthalein
8 » » » . . .	9,5	9,5	Phenolphthalein
10 » » » . . .	9,5	9,5	Phenolphthalein

Bei frisch gelegten Eiern wurde mit Phenolphthalein auch bereits eine schwache Rosafärbung erhalten, die aber schwächer als $pH = 8,8$ ist, d. h. unterhalb der unteren Grenzkonzentration.

Ganz ähnliche Resultate erhielten wir auch, wenn wir die Eier unter gleichen Bedingungen bei frischem Herbstwetter, bei welchem die *Zimmertemperatur nur ca. 20° C.* erreichte, aufbewahrten. Dies zeigt folgende Tabelle:

	pH kol. des Eiklars		Indikator
Eier vom gleichen Tage	7,8	7,7	m-Nitrophenol
2 Tage alte Eier . . .	8,3	8,2	m-Nitrophenol
2 » » » . . .	9,0	9,0	Phenolphthalein
4 » » » . . .	8,3	8,3	m-Nitrophenol
4 » » » . . .	9,1	9,1	Phenolphthalein
6 » » » . . .	8,4	8,4	m-Nitrophenol
6 » » » . . .	9,3	9,3	Phenolphthalein
8 » » » . . .	9,5	9,5	Phenolphthalein

Folgende Tabelle zeigt, dass auch das Aufbewahren der Eier im *Eisschrank von 8° C. Temperatur* nur eine ganz unbedeutende Verzögerung des Ansteigens des pH des Eiklars zur Folge hat:

	pH kol. des Eiklars		Indikator
Eier vom gleichen Tage	7,7	7,7	m-Nitrophenol
4 Tage alte Eier . . .	8,1	8,1	m-Nitrophenol
6 » » » . . .	9,2	9,2	Phenolphthalein
8 » » » . . .	9,4	9,4	Phenolphthalein
14 » » » . . .	9,4	9,4	Phenolphthalein

Die nach 4 Tagen mit Phenolphthalein erhaltene Färbung war noch schwächer als der unteren Grenzkonzentration von $p_H = 8,8$ entsprechen hätte.

Während also die Temperatur keinen grossen Einfluss auf den Kohlensäureverlust des Eiweisses auszuüben vermag, scheint dagegen das Verschiessen der Poren der Eierschale dieses Ansteigen des p_H ganz bedeutend zu verhindern. Auch Sharp (l. c.) weist darauf hin, dass die Eier ja bekanntlich z. B. durch Eintauchen in *Oil* haltbarer gemacht werden können.

Wir haben auch den Einfluss des Einlegens der Eier in *Wasserglaslösung* (Lösung des Handels 1:10 verdünnt) bei Zimmertemperatur verfolgt und folgende Werte mit m-Nitrophenol erhalten:

	p_H kol. des Eiklars	
Eier vom gleichen Tage	7,7	7,7
4 Tage alte Eier	7,9	7,8
8 » » »	8,0	7,9
14 » » »	8,0	7,9
4 Wochen alte Eier	8,0	7,9
1 Jahr alte Eier	8,0	8,0

Trotzdem die Schale des einen nach einem Jahr untersuchten Eies im ultravioletten Licht noch rot fluoreszierte, war dennoch beim anderen Ei der p_H ebenso niedrig. Mit Phenolphthalein wurde in allen Fällen nur eine zarte Rosafärbung erhalten, die deutlich schwächer als die geringste Konzentration der Phenolphthaleinreihe ($p_H = 8,8$) war.

Auch *Kalkwasser* (5 g CaO in 2 L Wasser) bei Zimmertemperatur hatte eine ebenso gute konservierende Wirkung, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	p_H kol. des Eiklars	
Eier vom gleichen Tage	7,7	7,7
2 Tage alte Eier	7,9	7,9
4 » » »	7,9	7,9
8 » » »	8,0	7,9
14 » » »	8,0	7,9
1 Jahr » »	8,0	8,0

Auch für diese Bestimmungen war m-Nitrophenol als Indikator verwendet worden, während wiederum die mit Phenolphthalein erhaltene Färbung unter $p_H = 8,8$ blieb.

III. Schlussfolgerungen.

Aus unseren Resultaten scheint geschlossen werden zu dürfen, dass, wenn man als Altersgrenze für ein «frisches» Ei acht Tage annimmt, diese Altersgrenze mit der Phenolphthaleinreihe nach Michaelis bestimmt

werden kann, vorausgesetzt, dass die Eier nicht in konservierenden und die Poren der Schale verschliessenden Flüssigkeiten aufbewahrt worden waren. An der freien Luft aufbewahrte Eier, deren Eiklar einen p_H von 9,4 oder mehr aufweist, scheinen als mindestens achttägig betrachtet werden zu dürfen.

Wenn man nicht bereits die ganze Phenolphthaleinreihe besitzt, die sowieso wegen ihrer geringen Haltbarkeit jedesmal frisch hergestellt werden muss, so dürfte es genügen, nur die beiden Konzentrationen $p_H = 9,2$ und $9,6$ frisch zu bereiten. Mit diesen beiden Teströhrchen lassen sich die dazwischen befindlichen Konzentrationen auf die erste Dezimale gut abschätzen, indem man leicht abschätzen kann, ob die mit dem zu untersuchenden Eiklar erhaltene Farbtönung sich in der Mitte zwischen denjenigen der beiden Teströhrchen befindet oder sich dem einen oder anderen nähert. Zur Ausführung der Methode werden folgende Reagenzien benötigt:

- A. Indikatorstammlösung bestehend aus 0,1 g Phenolphthalein in 75 cm³ Alkohol + 175 cm³ destilliertes Wasser (zuerst in Alkohol lösen und dann Wasser zufügen);
- B. Alkalilösung erhalten durch Verdünnen mit destilliertem Wasser von 4—5 cm³ n-Natronlauge auf 100 cm³;
- C. Indikatorverdünnung erhalten durch Versetzen von 1 cm³ Indikatorstammlösung A mit 9 cm³ Alkalilösung B;
- D. Indikatorröhrchen erhalten durch Abfüllen in Reagensgläser gleicher Weite von:
 1. 4,5 cm³ Indikatorverdünnung C = p_H 9,6,
 2. 2,1 cm³ Indikatorverdünnung C = p_H 9,2
und Auffüllen auf 7 cm³ mit der Alkalilösung B.

Zur Messung wird in einem Reagensglas von gleicher Weite wie die Indikatorröhrchen 1 cm³ Eiklar mit 1 cm³ Indikatorstammlösung A und 5 cm³ isotonischer Kochsalzlösung (0,85 %) versetzt und gut durchgemischt. Dann vergleicht man den Farbton mit demjenigen der beiden Indikatorröhrchen. Wenn sich die Färbung mehr derjenigen von $p_H = 9,6$ nähert als derjenigen von 9,2, so scheint nach den vorliegenden Untersuchungen bei einem an der freien Luft aufbewahrten Ei auf ein Alter von wenigstens acht Tagen geschlossen werden zu dürfen.

Wir hatten auch Gelegenheit, die Methode bereits an einem praktischen Fall auszuprobieren. Bei einigen in einem Laden gekauften und als frische Trinkeier angeschriebenen Eiern fanden wir $p_H = 9,4$ und $9,5$. Der Händler machte dann nachträglich die Angabe, dass sich diese Eier «erst» seit etwa 10 Tagen in seinem Laden befunden haben, und dass er nicht wisse, wie alt sie beim Empfang bereits waren.

IV. Zusammenfassung.

An der freien Luft aufbewahrte Eier, deren Eiklar mit der nach Michaels aufgestellten Phenolphthaleinreihe einen pH von 9,4 oder mehr aufweist, scheinen nach den vorliegenden Untersuchungen ein Alter von mindestens acht Tagen zu haben. Bei Eisschranktemperatur von 8° C. war nur eine ganz geringe Verzögerung der Alkalinitätszunahme des Eiklars gegenüber einer Raumtemperatur bis zu 28° C. zu beobachten. Konservierende und die Eier von der freien Luft abschliessende Flüssigkeiten verhindern dagegen dieses auf Kohlensäureverlust beruhende Alkalisichwerden.

Ueber die Altersbestimmung von Eiern mit Hilfe der Analysenquarzlampe.

Von Dr. CLEMENS ZÄCH.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes.)

Vorstand: Dr. J. Werder.)

Vor einiger Zeit haben zwei holländische Chemiker, *van Waegeningh* und *Heesterman*¹⁾, eine neue Methode zur Altersbestimmung von Eiern angegeben. Diese beruht auf der erstmals von *Hesselink* an einer Versammlung des «College van Directeuren van Keuringsdiensten» erwähnten Beobachtung, dass das Eiweiss von Kalkeiern im filtrierten ultravioletten Licht eine blaue Lumineszenz aufweist, während dasjenige frischer Eier fast gar nicht luminesziert. *van Waegeningh* und *Heesterman* zeigten, dass nicht nur Kalkeier, sondern überhaupt alle älteren Eier diese blaue Lumineszenz des Eiweisses aufweisen, und dass mit zunehmendem Alter der Eier sich ganz allgemein auch die Lumineszenz des Eiweisses verstärkt. Es ist also die Möglichkeit vorhanden, aus der Stärke der Eiweiss-Lumineszenz einen Schluss auf das Alter der Eier zu ziehen.

Die Bestimmung des Intensitätsgrades der Lumineszenz geschieht nach *van Waegeningh* und *Heesterman* durch Vergleich mit einer Skala aus Gelatinelösungen von verschiedener Konzentration. Auf Grund ihrer Untersuchungen stellten die genannten Autoren eine Tabelle auf, nach welcher man das Alter der Eier annähernd bestimmen können soll.

Es erschien nun von Interesse, diese Angaben nachzuprüfen und zu untersuchen, inwieweit diese Methode für praktische Zwecke in Frage kommen könnte.

Zur Untersuchung gelangte eine grössere Anzahl von Hühnereiern von gleichem Legedatum, die von einer hiesigen als reell bekannten Hühnerfarm bezogen wurden. Die Aufbewahrung geschah auf verschiedene Weise, nämlich:

¹⁾ Chemisch Weekblad, 24, 622 (1927).