

Contribution à la détermination de la teneur en œufs dans les pâtes alimentaires aux œufs : étude du dosage de la cholestérine

Autor(en): **Terrier, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **28 (1937)**

Heft 4

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982899>

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.

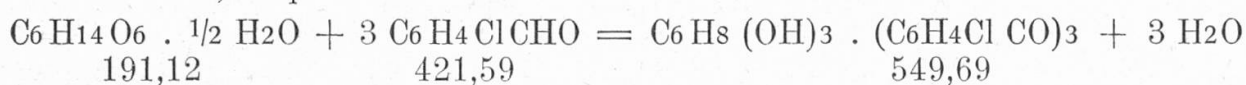
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

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.

Comme on peut le constater à la lecture du tableau ci-dessus, nous ne sommes pas parvenus à doser quantitativement la sorbite au moyen de l'o. chlorbenzaldéhyde.

En effet, l'équation suivante:



montre que l'on doit obtenir 0,2876 g de chlortribenzalsorbite à partir de 0,1 g de sorbite. Le rendement en chlortribenzalsorbite dans les expériences les plus favorables s'élève à quelque 90% du rendement théorique. En outre, nous avons rencontré les mêmes difficultés pour le lavage de la chlortribenzalsorbite qu'avec la dibenzalsorbite. La quantité d'alcool utilisée pour le lavage et le nombre des lavages influencent très nettement les résultats. Nous n'obtenons cependant pas le poids théorique de chlortribenzalsorbite après un seul lavage du produit de condensation avec 25 cm³ d'alcool méthylique.

Résumé.

1. Nous avons adapté la technique de Werder pour la recherche de la sorbite dans les vins au dosage de la sorbite dans les chocolats pour diabétiques.
2. Nous avons étudié l'influence de quelques facteurs (nombre de lavages, degré de l'alcool, quantité de benzaldéhyde utilisée pour la condensation, etc.) sur le rendement en dibenzalsorbite.
3. Nous exposons dans ses détails la méthode que nous avons suivie pour doser la sorbite dans les chocolats.
4. Nous avons fait quelques essais de dosage de la sorbite au moyen de l'o. chlorbenzaldéhyde. Nous ne sommes pas parvenus à un dosage quantitatif en utilisant cette aldéhyde.

Contribution à la détermination de la teneur en œufs dans les pâtes alimentaires aux œufs. Etude du dosage de la cholestérine.

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

Introduction.

La détermination de la teneur en œufs des pâtes aux œufs a donné lieu à un grand nombre de recherches. Chaque chimiste spécialisé dans l'analyse des denrées alimentaires connaît les travaux de *Juckenack*¹⁾, d'*Arragon*²⁾, de *von Fellenberg*³⁾, de *Philippe* et *Henzi*⁴⁾, entre autres.

¹⁾ Ueber die Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren des Handels, Z. U. N. G., 3 (1900) 8.

²⁾ Ein neues Verfahren zur Bestimmung der organischen Phosphorsäure in Mehlen und Eierteigwaren, Z. U. N. G., 12 (1906) 456.

³⁾ Zur Analyse der Eierteigwaren, M. L. H., 21 (1930) 205.

⁴⁾ Beurteilung der Eierteigwaren, M. L. H., 27 (1936) 262.

Dans l'important travail de *Tillmans, Riffart et Kühn*⁵⁾ on peut lire un très bon résumé des recherches qui intéressent le sujet, résumé auquel nous renvoyons le lecteur, pour ne pas allonger inutilement cette introduction.

Tous ces travaux sont loin d'avoir épuisé le sujet et lorsqu'il s'agit d'apprécier la quantité d'œufs qui est entrée dans un produit, il est fréquent qu'on soit embarrassé.

Les essais que nous avons entrepris sont une contribution au phénomène dit de la rétrogradation de l'acide lécithine-phosphorique, ainsi qu'au dosage de la substance protéique soluble. Leur principal intérêt réside dans le fait que, parallèlement au dosage des constituants habituels, on a fait aussi celui de la cholestérine et que, pour ce dernier, les conditions dans lesquelles il faut opérer afin d'obtenir un résultat présentant le maximum de sécurité ont été précisées. Nous pensons apporter la démonstration que, dans la détermination de la teneur en œufs, le dosage de la cholestérine est celui qui apporte le plus de garantie.

Plan de notre travail.

Nos essais ont été faits sur des nouilles aux œufs du commerce. Nous nous sommes procuré quelques unes de celles-ci à l'état de pâte; dans ce cas, une partie a été séchée à l'air, une autre a été séchée à l'étuve; on y a dosé les constituants habituels et on a comparé les résultats obtenus.

Par constituants habituels s'entendent l'extrait éthéré, la matière protéique soluble et l'acide lécithine-phosphorique. Nous avons aussi dosé l'eau et nous avons mesuré la réfraction de l'extrait éthéré, bien que celle-ci n'offre qu'un intérêt secondaire parce qu'elle varie beaucoup. (Voir à ce sujet le travail de Ditley: *Neuere Teigwarenfälschungen und ihr Nachweis*, Z. U. L. **64**, 1932, 532.)

Puis, pour étudier comment les divers facteurs physiques ou biologiques peuvent modifier les constituants au cours de la conservation, quelques échantillons ont été répartis en portions. Sur celles-ci on a fait agir, pendant plusieurs semaines, le froid, la chaleur, le sec, l'humidité, la lumière, l'obscurité et les résultats obtenus avant et après la conservation ont été comparés.

Pour la conservation au froid, on a utilisé une armoire frigorifique, les pâtes étant enfermées dans un emballage étanche. Pour la conservation à la chaleur, les pâtes ont été placées sur un radiateur; pour celle à l'humidité, on a disposé les pâtes dans un excicateur, sur une plaque perforée, le fond de l'excicateur étant rempli d'eau.

⁵⁾ Neue quantitative Bestimmung von Cholesterin und Lecithin und ihre Anwendung in der Lebensmittelchemie, insbesondere zur Beurteilung eihaltiger Erzeugnisse, Z. U. L., **60** (1930) 361.

Afin de permettre une comparaison plus rigoureuse des résultats, nous avons rapporté toutes les teneurs à un produit contenant uniformément 10% d'eau.

Enfin nous avons étudié l'influence de la finesse de la mouture sur les résultats du dosage de l'extrait éthéré, de la lécithine et de la substance protéique soluble.

Alors que le facteur humidité a une influence sensible sur la quantité d'acide lécithinique extraite, que le facteur chaleur a une influence non négligeable sur la quantité de substance protéique soluble, ainsi qu'on le lira plus loin, disons d'emblée, en y insistant, car nous ne reviendrons plus sur ce point dans la suite, qu'on n'a constaté pratiquement aucune modification, par les facteurs physiques ci-dessus, de l'extrait éthéré et de son composant précieux au point de vue analytique: la cholestérine.

I. Dosages de l'eau et de l'extrait éthéré.

Nous n'avons pas d'observation à présenter. Cependant comme on est parti de l'extrait éthéré pour faire le dosage de la cholestérine, il vaut mieux indiquer comment nous avons procédé pour celui-ci.

30 g de mouture (tamis n° IV; il est inutile d'utiliser une mouture plus fine, l'extrait éthéré reste le même avec la mouture de tamis plus fins) sont introduits dans un cylindre gradué de 250 cm³ à bouchon rodé. On ajoute 150 cm³ d'éther, on bouche solidement (bouchon de liège) et on agite vivement pendant cinq minutes. On répète l'agitation encore deux à trois fois à 1 heure d'intervalle et on laisse reposer un temps suffisant pour que la décantation soit aussi complète que possible. On décante rapidement, en évitant toute secousse, sur un filtre plissé de 12 à 15 cm de diamètre, et on reçoit le liquide dans un ballon jaugé de 100 cm³. Le filtrat n'est pas toujours très limpide, mais la quantité de farine qui a pu passer ne joue aucun rôle nuisible. On transvase et on distille l'éther, par portions, dans un erlenmeyer taré de 100 cm³, puis on dispose l'erlenmeyer en position inclinée dans une étuve à 103—105° pendant 30 minutes et on pèse après refroidissement.

Après que les 100 cm³ ci-dessus ont été recueillis, on continue à filtrer l'éther qui reste; il est évaporé et traité comme ci-dessus sans toutefois faire de pesée. Le résidu sert à la détermination du chiffre de réfraction au moyen du butyroréfractomètre de Zeiss, à la température de 40°.

Remarque: L'extrait éthéré taré est conservé pour le dosage de la cholestérine. On peut se demander si ce mode d'extraction est suffisant. Tillmans, Riffart et Kühn (loc. cit.) ont déjà répondu à cette question. Ils ont conclu, à la suite d'essais comparatifs, qu'on obtient pratiquement la même quantité de cholestérine qu'avec une extraction au Soxhlet.

Nous avons fait la même observation à l'occasion d'autres recherches; il va sans dire que cette remarque ne concerne que le cas d'espèce.

II. Dosage de l'acide lécithine-phosphorique.

a) Extraction et dosage.

Nous avons utilisé en grande partie le mode opératoire qui figure dans le Manuel suisse des denrées alimentaires (4^{me} édition, Zimmermann & Cie., AG., Berne 1937) et auquel, de nouveau pour ne pas allonger inutilement, nous renvoyons le lecteur. Il est dit qu'on pèse 24 g de mouture, ceux-ci sont extraits avec 80 cm³ d'alcool et on emploie 50 cm³ de filtrat alcoolique pour le dosage.

Comme il est souvent malaisé de recueillir ce volume, nous avons augmenté un peu la prise. On pèse 30 g de mouture dans un ballon de 250 cm³, on ajoute 100 cm³ d'alcool et on opère l'extraction comme il est indiqué. On n'a plus aucune peine à obtenir 50 cm³ de filtrat.

Pour transformer le phosphore lécithinique en phosphate, nous avons choisi la saponification avec la potasse alcoolique (4—5 cm³ de solution environ 0,5 N); pour maintenir le milieu alcalin lors de la calcination et empêcher une réduction, nous avons utilisé l'acétate de magnésium (4 à 5 cm³ de solution environ 0,5 N).

Si la calcination a été bien conduite, le premier filtrat aqueux doit être incolore; on le reçoit dans un bécher de 150 cm³; après lavage et calcination du filtre et du résidu, les cendres sont reprises par quelques cm³ d'eau et 2 cm³ d'acide nitrique dilué (25%). Le deuxième filtrat et les eaux de lavage sont réunis au premier et on s'arrange de manière que le volume final soit de 50 cm³. On ajoute 20 cm³ de solution de nitrate d'ammonium à 34%, 8 cm³ d'acide nitrique dilué et on opère la précipitation selon Treadwell (Treadwell, Manuel de Chimie Analytique, Paris, Dunod, 1934, Tome II, p. 402) avec 15 à 20 cm³ de solution de molybdate d'ammonium à 3%. Le précipité de phosphomolybdate est redissout par l'ammoniaque, reprécipité par l'acide nitrique et dosé finalement comme phosphate ammoniaco-magnésium, en suivant exactement les indications du traité ci-dessus (pour la précipitation par la mixture magnésienne acide, on emploie 20 cm³ de celle-ci).

En partant de 30 g de mouture et de 100 cm³ d'alcool, ainsi que nous l'avons fait, la teneur d'acide lécithine-phosphorique en % est obtenue par la multiplication de la quantité de phosphate ammoniaco-magnésium par 4,25. Le poids d'œufs par kilo de produit a été calculé à l'aide de la formule:
$$\frac{(\% \text{ P}_2\text{O}_5 - 0,022) 50}{0,013}$$
. 0,022 est la quantité d'acide lécithine-phosphorique apportée par la semoule; 50 est le poids moyen d'un œuf (ce poids a été vérifié récemment par Philippe et Henzi, loc. cit.); 0,013 est la quantité d'acide lécithine-phosphorique qui correspond à ce poids; on admet qu'un œuf contient 16 g de jaune dont la teneur en acide lécithine-phosphorique est 0,837%.

b) Résultats et constatations.

Nous avons déjà indiqué dans quelles conditions les nouilles aux œufs ont été conservées; qu'il suffise de préciser que les portions séchées à l'étuve le furent pendant trois heures, l'une entre 50 et 60°, l'autre entre 65 et 75°. La température de l'échantillon conservé sur le radiateur a oscillé entre 35 et 45°. Nous répétons que les résultats sont ensuite rapportés à un produit contenant uniformément 10% d'eau.

Le fait de sécher les pâtes à l'air ou dans l'étuve, aux températures indiquées ci-dessus, ne change rien au résultat du dosage. De même la conservation pendant trois mois, dans un endroit sec, que ce soit à la lumière ou à l'obscurité et à fortiori sur un radiateur, n'a pas produit de diminution sensible de la quantité d'acide lécithine-phosphorique dosée.

Par contre la conservation dans une atmosphère humide a provoqué rapidement le phénomène dit de la rétrogradation. Ainsi lors d'un premier essai, la teneur en acide lécithine-phosphorique qui était primitivement de 0,072%, correspondant à une teneur en œuf de 192 g par kilo, déterminée après une semaine de séjour du produit dans l'excicateur à eau, n'était plus que le 50%, soit 0,036%, correspondant à une teneur de 54 g par kilo (le séjour dans l'excicateur à eau ramollit beaucoup les pâtes; il est nécessaire de les sécher à nouveau avant de les moudre).

Lors d'un second essai, après un séjour de 17 jours dans l'excicateur à eau, la teneur en acide lécithine-phosphorique retrouvée fut de 0,017% seulement, ce qui représente une perte de 76%. En calculant la teneur en œufs avec cette quantité, on trouve 0, ce qui ferait conclure à l'absence d'œufs dans la préparation.

Le fait de conserver des pâtes aux œufs dans une armoire frigorifique et dans un emballage non étanche, en provoquant une condensation d'humidité à la surface des pâtes, entraîne aussi, ainsi que nous l'avons vérifié, une rétrogradation de l'acide lécithine-phosphorique, quoique dans une mesure moins forte.

Dans le travail de Tillmans, Riffart et Kühn que nous avons cité, la rétrogradation de l'acide lécithine-phosphorique est attribuée à un phénomène biologique. Le fait constaté que le phénomène ne se produit visiblement que dans une atmosphère humide, et qu'il est plus rapide à la température ordinaire qu'à basse température, est en effet très caractéristique d'une décomposition de la molécule lécithinique par voie enzymatique, le ou les éléments enzymatiques étant apportés par la farine.

c) Influence de la finesse de la mouture.

La méthode prescrit d'utiliser pour la finesse de la mouture le tamis V, c'est ce qui a été fait. Mais dans le but d'étudier l'influence de celle-ci, nous avons fait le dosage de l'acide lécithine-phosphorique sur deux portions du même produit, l'une ayant passé au travers du tamis IV, l'autre au travers du tamis VI. Une différence a été constatée à l'avan-

tage du tamis VI. Ainsi, dans un essai, nous avons obtenu 0,069% d'acide lécithine-phosphorique, correspondant à 180 g d'œufs par kilo, avec la mouture du tamis IV et 0,077%, correspondant à 210 g d'œufs, avec la mouture du tamis VI. Il n'est donc pas indifférent d'opérer sur une mouture plus ou moins fine et il importe de s'en tenir à une mouture déterminée si l'on veut obtenir des résultats comparables.

III. Dosage de la substance protéique soluble.

Le dosage a été exécuté selon von Fellenberg (M. L. H. 21, 205, 1930), selon les récentes indications de Philippe et Henzi (loc. cit.). (Voir Manuel suisse des denrées alimentaires, 4^{me} édition, déjà cité.)

a) Résultats et remarques:

Le seul facteur que nous ayons trouvé avoir une influence sur le résultat du dosage est l'agent chaleur. Or, on sait que dans certaines fabriques, les pâtes sont séchées par un courant d'air chaud. Nous avons fait à ce sujet, les observations suivantes:

1. Le séchage des nouilles fraîches pendant trois heures à l'étuve, à la température de 50—60°, n'a pas produit de modification appréciable de la solubilité de la substance protéique.

2. Le même séchage, fait à la température de 65—75°, a provoqué une insolubilisation sensible de la substance protéique soluble.

3. Un séjour prolongé, au soleil, du produit séché à l'air et emballé dans un cornet de cellophane a eu comme résultat une légère insolubilisation.

4. Un séjour prolongé sur un radiateur, à une température qui a oscillé de 35 à 45°, a eu le même résultat.

Voici les chiffres obtenus dans un essai sur un même produit:

	Protéine soluble %	Teneur en œufs correspondante
pâtes séchées à l'air	0,90	153
» » » la température de 50—60° (3 h)	0,85	144
» » » » » 65—75° (»)	0,61	98
» » » l'air, après un mois de séjour au soleil . . .	0,85	144
» » » » » six semaines de séjour sur le radiateur	0,77	128

On doit conclure de ces chiffres que le dosage de la matière protéique soluble, fait en vue de la détermination de la teneur en œufs, comporte aussi des réserves et qu'il peut conduire, dans certains cas, à une conclusion erronée. On sait en effet qu'une solution d'albumine est insolubilisée à 70° en présence de sels neutres et que cette coagulation se produit d'autant mieux que la réaction est légèrement acide. Nulle impossibilité à ce que, dans le cas du séchage à chaud, ces conditions ne se trouvent partiellement réalisées.

Ces réserves sont à plus forte raison de rigueur lorsque les pâtes sont préparées avec des conserves d'œufs. Nous avons retrouvé récemment à

l'analyse, dans une poudre d'œufs entiers d'une marque très connue, 2,2% de substance protéique soluble seulement (au lieu d'une teneur moyenne de 23%), bien que la teneur de substance azotée totale déterminée selon Kjeldahl fut tout à fait normale (40,2%).

Nul doute que ce ne soit là le résultat d'une insolubilisation presque complète de l'albumine à la suite des opérations de transformation de l'œuf entier en poudre; il en résulte que des pâtes préparées avec une poudre semblable ne pourront fournir à l'analyse un chiffre normal de substance protéique soluble.

b) Finesse de la mouture.

Selon Philippe et Henzi, il faut employer la mouture du tamis V. Cette recommandation n'est pas superflue. Nous avons fait des dosages comparatifs de protéine sur le produit de la mouture des tamis IV, V et VI; à l'inverse de ce qui se passe pour le dosage de l'acide lécithine-phosphorique, on obtient un résultat plus élevé quand la mouture est plus grossière, par suite sans doute de phénomènes d'adsorption; avec une mouture fine il doit y avoir davantage de protéine retenue par la farine, lors de l'extraction.

Voici les résultats obtenus dans une série d'essais:

	Protéine soluble %	Teneur en œufs correspondante
tamis IV	0,90	153
» V	0,89	151
» VI	0,83	140

Il faut donc bien s'en tenir au tamis V (ou IV).

IV. Dosage de la cholestérine.

La cholestérine (C₂₇ H₄₆ O) est un constituant du jaune d'œuf; elle est contenue en quantité notable dans l'huile de celui-ci et elle constitue la plus grande partie de l'insaponifiable de celle-ci. Elle y existe soit à l'état libre, soit sous forme de combinaison. La majorité des auteurs s'accorde pour attribuer à la cholestérine libre la part la plus importante (77 à 90%); voir à ce sujet: Handbuch der Lebensmittelchemie de Bömer, Juckenack et Tillmans, III, Tierische Lebensmittel, Springer, Berlin 1936, p. 601 et suivantes).

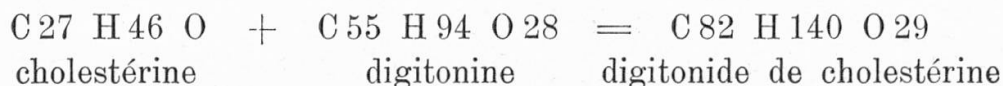
La cholestérine est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, plus difficilement dans l'éther de pétrole et l'alcool (100 cm³ d'alcool à 20° dissolvent 1,29 g de cholestérine).

Au point de vue chimique c'est un alcool non saturé formant des éthers avec les acides organiques et donnant un produit d'addition insoluble avec la digitonine.

La digitonine elle-même est peu soluble dans l'eau, elle est soluble dans 57 parties d'alcool absolu et 223 parties d'alcool à 95°; elle s'y dissout plus facilement à chaud. Elle est à peine soluble dans le chloroforme

et insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole et le benzène (consulter Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Springer, Berlin 1933, p. 636; Rosenthaler, der Nachweis organischer Verbindungen, Enke, Stuttgart 1923, p. 94).

On a attribué au produit d'addition de la cholestérine et de la digitonine la formule $C_{82}H_{140}O_{29}$, d'après l'équation:



Mais, comme cela sera exposé plus loin, lorsque la digitonine est en excès, nous avons constaté qu'il s'en additionne plus que le veut l'équation ci-dessus; en d'autres termes ou bien le produit d'addition n'aurait pas une composition constante, ou bien, dans les conditions où l'on opère et lorsque la digitonine est en excès, celle-ci précipite avec le produit d'addition, par défaut de solubilité dans le milieu.

Nous n'avons pas trouvé de renseignement dans la littérature sur la solubilité de la digitonine dans l'acétone mais nous avons constaté par un essai qu'elle y est pratiquement insoluble. Dans le cas qui nous intéresse, la digitonine en excès se trouve dans un mélange d'alcool et d'acétone, c'est-à-dire dans un mélange d'un dissolvant et d'un non dissolvant et sa solubilité n'y doit être par conséquent que relative.

Nous avons certainement là l'explication la plus vraisemblable du fait signalé ci-dessus.

Le digitonide de cholestérine est insoluble dans la plupart des dissolvants: eau, acétone, éther, benzène, difficilement soluble dans les alcools méthylique et éthylique, par contre facilement soluble dans la pyridine; le xylol chaud redissout la cholestérine, lit-on dans la littérature.

La presque totalité de la cholestérine existant dans les nouilles aux œufs à l'état libre, ainsi qu'on l'a lu ci-dessus, il est superflu de procéder à une saponification avant le dosage, comme l'ont montré Tillmans, Riffart et Kühn (loc. cit.) et c'est seulement le dosage de la cholestérine libre qui présente de l'intérêt ici.

Le Manuel suisse des denrées alimentaires indique de faire le dosage sur l'extrait éthéré. Celui-ci est obtenu en partant de 20 g de pâtes. On le redissout dans 5 cm³ d'acétone chaud, on sépare la partie insoluble par filtration et on reçoit le filtrat dans un Erlenmeyer de 25 cm³. Le volume est amené à 7 cm³, on ajoute 0,07 g de digitonine dissoute au préalable dans 3,5 cm³ d'alcool chaud et on évapore sur le bain-marie jusqu'à 5 cm³. Si aucune précipitation ne se produit, on continue à évaporer avec précaution jusqu'à 2 cm³ au plus. Si la solution est restée claire, il n'y a pas de stérine, tout au plus n'en existe-t-il que des traces et il est inutile de poursuivre dans ce cas le dosage. Dans le cas contraire, on abandonne 15 minutes à la température ordinaire, on additionne ensuite un volume égal de chloroforme, on remue et on filtre aussitôt en utilisant un

creuset de verre à fond poreux. On lave une fois avec 1 cm³ de chloroforme, puis 3 à 4 fois avec 1 cm³ d'éther, on sèche 1/2 heure à 103—105° et on pèse.

La quantité de digitonine indiquée est suffisante pour précipiter 20 mg de cholestérine; on peut l'augmenter si la teneur est supérieure.

1 g de digitonide de cholestérine correspond à 0,243 g de cholestérine.

Le procédé de dosage qu'emploient Tillmans, Riffart et Kühn (loc. cit.) est une microméthode titrimétrique qui s'inspire d'une méthode établie par Szent-Györgyi. Elle consiste à oxyder le digitonide de cholestérine par une quantité dosée et en excès de mélange chromique et à déterminer cet excès par iodométrie. Le procédé est analogue à celui qu'a proposé von Fellenberg pour le dosage de l'amidon (M. L. H. **19**, p. 51, 1928).

Voici comment opèrent Tillmans, Riffart et Kühn. Ils préparent l'extrait étheré de 20 g de pâtes qu'ils redissolvent dans 20 cm³ d'acétone. 2 cm³ de la solution acétonique sont précipités par 1 cm³ d'une solution alcoolique de digitonine à 2%. Le précipité est filtré sur de l'amiante et lavé successivement avec de l'acétone, de l'éther, du chloroforme chaud, une seconde fois avec de l'acétone et enfin avec de l'eau froide (on emploie chaque fois 1,5 cm³). Puis, grâce à un dispositif simple, on fait circuler de la vapeur d'eau autour du filtre et on lave encore sept à huit fois avec de l'eau (chaque fois 1,5 cm³) pour éliminer l'excès de digitonine. Enfin, en maintenant la circulation de vapeur d'eau, on procède à la dissolution par le mélange chromique et à la titration de l'excès de ce dernier par le iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium.

La quantité de cholestérine exprimée en mg est obtenue en divisant le nombre de cm³ de solution 0,1 N de bichromate de potassium par 8,7.

Kluge (Z. U. L. **69**, 9, 1935) supprime dans la méthode ci-dessus la filtration, il opère par centrifugation, de même que pour les lavages. Il en résulte à la fois une simplification et un gain de temps.

Observations et résultats:

Quoique Tillmans, Riffart et Kühn fassent observer que leur méthode, bien qu'elle paraisse longue, soit d'une exécution rapide, celle que propose le Manuel suisse des denrées alimentaires est néanmoins plus simple. C'est la raison pour laquelle nous lui avons donné la préférence.

Dès les premiers dosages, il fut observé, ainsi qu'on l'a dit précédemment, que le produit d'addition cholestérine-digitonine n'avait pas une composition constante et qu'il s'additionnait une quantité de digitonine augmentant avec l'excès de celle-ci. Cette digitonine en excès résiste aux lavages à l'eau chaude, effectués selon les indications de Tillmans, Riffart et Kühn signalées plus haut.

Voici, parmi d'autres, deux exemples de dosage auxquels s'applique la remarque ci-dessus; le premier correspond à un produit avec une teneur

en œufs plus élevée, le second à un produit avec une teneur en œufs moins élevée que celle exigée par la loi.

1. 30 g de mouture, 150 cm³ d'éther, 0,07 g de digitonine*).

	a) prise = 100 cm ³ de liquide étheré	b) prise = 50 cm ³ de liquide étheré
digitonide de cholestérine	0,0750	0,0395
= cholestérine . . %	0,091	0,096
Teneur en œufs pour 1 kg de produit	192	204

2. 30 g de mouture, 150 cm³ d'éther, prises = 100 cm³ de liquide étheré.

	a) 0,06 g de digitonine	b) 0,035 g de digitonine
digitonide de cholestérine	0,0395	0,0360
= cholestérine . . %	0,058	0,052
Teneur en œufs pour 1 kg de produit	110	95

L'écart constaté n'était-il pas dû à de la matière grasse retenue? Si tel n'était pas le cas, il devenait d'autre part nécessaire de déterminer la quantité convenable de digitonine à employer.

Pour fixer ces deux points, les essais qui suivent ont été faits:

1. Nous avons préparé une solution de cholestérine dans l'éther (0,045 g dans 150 cm³); le résidu d'évaporation de 50 cm³, soit 0,015 g de cholestérine, a été précipité par 0,07 g de digitonine. Nous avons retrouvé, simple coïncidence, 0,07 g de précipité, équivalent à 0,017 g de cholestérine et à 113% de la quantité introduite.

2. Un extrait étheré de farine a été préparé en extrayant 30 g par 150 cm³ d'éther; 100 cm³ du filtrat étheré ont été distillés; au résidu on a ajouté 50 cm³ de la solution de cholestérine ci-dessus, puis le dosage a été fait dans les mêmes conditions.

Le même poids de précipité a été retrouvé, ce qui montre que ce n'est donc pas de la graisse retenue qui est la cause des résultats trop forts observés.

3. Un essai identique à celui ci-dessus a été répété, sauf en diminuant la quantité de digitonine utilisée pour la précipitation à 0,055 g. Le poids de précipité obtenu fut de 0,062 g, correspondant à 0,015 g de cholestérine et à 100% de la quantité introduite.

L'ensemble de ces essais prouve que la quantité de digitonine indiquée pour la précipitation doit être réduite. Nous reviendrons sur ce point plus bas.

Remarque: Non seulement le lavage à l'eau chaude n'apporte aucune diminution de poids du précipité, comme on l'a déjà dit, mais également un traitement au xylol chaud. Selon les indications de la littérature,

*) Nous avons utilisé de la digitonine Merck.

avons-nous dit, le xylol chaud redissout la cholestérine, à la suite d'une ébullition prolongée. Nous espérons par ce moyen pouvoir déterminer celle-ci par différence. Les essais tentés dans ce but n'ont pas répondu à cet espoir.

En se rapportant à l'équation qui figure en tête de ce chapitre, la quantité théorique de digitonine à employer pour 0,015 g de cholestérine est 0,047 g. En utilisant 0,055 g nous avons un excès suffisant, comme le prouve l'essai n° 3. (Si l'on soustrait d'ailleurs de 0,062 g, poids du précipité obtenu dans ce même essai, la quantité de cholestérine qui est entrée en réaction, soit 0,015 g, on retrouve 0,047 g de digitonine qui a été additionnée.) Cette quantité de 0,055 g représente un excès de 17%. On peut en conséquence dire qu'il ne faut pas dépasser un excès de digitonine de 20% lors de la précipitation. Comme par ailleurs, la digitonine est une substance chère, ce détail a, à ce point de vue, aussi son importance.

Dans les pâtes aux œufs, il s'agit au premier chef, de déterminer si la quantité d'œufs fixée par la loi à bien été ajoutée, avant que de connaître cette quantité en valeur absolue. Si l'on s'arrange de façon que le poids de l'extrait éthéré dont on part ne dépasse pas 0,3 g et si l'on utilise pour la précipitation 0,06 g de digitonine, on est sûr que cette quantité est suffisante pour précipiter la quantité de cholestérine apportée par les 150 g d'œufs par kilo de produit, soit le minimum exigé par la loi.

Comme conclusion à ces observations, nous donnons ci-dessous le mode opératoire pour le dosage de la cholestérine, tel qu'il résulte de l'expérience acquise au cours de nos essais.

Mode opératoire pour le dosage de la cholestérine dans les pâtes aux œufs.

On utilise, comme déjà dit, le résidu de l'évaporation de l'extrait éthéré. Celui-ci est employé intégralement s'il est voisin de 0,3 g; s'il dépasse ce poids, on le redissout dans l'éther et on prélève une partie aliquote convenable pour obtenir après distillation de l'éther un poids voisin de 0,3 g, mais sans le dépasser; s'il est inférieur à 0,25 g, il faut augmenter la prise de mouture de manière à obtenir le poids d'extrait suffisant.

Le résidu d'évaporation est dissout dans 5 cm³ d'acétone, la solution est filtrée au travers d'un petit filtre et elle est reçue dans un erlenmeyer de 25 cm³ qui porte un trait aux volumes de 7 et de 5 cm³ (il peut se reformer un précipité dans la liqueur filtrée; on ne s'en inquiète pas). On lave le filtre trois fois avec 2,5 cm³ d'acétone chaud. Cette filtration sépare en partie les phosphatides, plus ou moins insolubles dans l'acétone.

On ramène le volume à 7 cm³, en évaporant avec beaucoup de précaution sur un bain-marie et on précipite par 0,06 g de digitonine qu'on a fait par ailleurs dissoudre à chaud, dans une éprouvette, avec 3,5 cm³

d'alcool à 95°. On continue à chauffer pour réduire le volume à 5 cm³, puis on laisse reposer 15 minutes à la température ordinaire.

Après ce temps, on ajoute 5 cm³ de chloroforme, on mélange et on filtre aussitôt dans un creuset de verre à fond poreux taré (Schott Iéna, n° 4). On lave trois fois avec 2 cm³ de chloroforme chaud et 3 à 4 fois avec 2 cm³ d'éther. On sèche 1/2 heure à 103—105° et on pèse le précipité de digitonide qu'on transforme en cholestérine en multipliant par 0,243.

Pour nettoyer le creuset, on enlève la plus grande partie du précipité mécaniquement, puis on introduit dans le creuset quelques centimètres cubes d'une solution à 10% environ de pyridine dans l'alcool, on laisse 5 minutes en contact, on verse le liquide et on termine le lavage en faisant passer par aspiration 3 à 4 fois de l'alcool à 50%.

Note: La solution de pyridine attaque légèrement le fond poreux du creuset, c'est pour cela qu'il ne faut pas l'y laisser plus de 5 minutes.

V. Tableau comparatif des résultats obtenus dans une série d'analyses.

Il s'agit ci-dessous de pâtes aux œufs prélevées au hasard dans le commerce. Pour le n° 1 seulement, nous savions qu'elles avaient été préparées conformément aux exigences de la loi, c'est-à-dire avec 150 g d'œufs par kilogramme.

Les teneurs en eau, extrait éthéré, acide lécithine-phosphorique, protéine soluble et cholestérine sont exprimées en %; comme précédemment ces teneurs ont été rapportées à un produit contenant uniformément 10% d'eau; en regard de chaque dosage est indiquée la teneur en œufs correspondante, calculée pour 1 kg de produit. On a fait figurer aussi le chiffre de réfraction de l'extrait éthéré; pour le calcul de la teneur en œufs à partir de ce dernier, on a fait usage de la formule:

$$\frac{(\% \text{ extrait éthéré} - 0,4) 50}{0,5}$$

Il est nécessaire d'ouvrir ici une parenthèse pour indiquer comment on a calculé la teneur en œufs sur la base de la cholestérine. Nous avons opéré par analogie avec la formule de détermination de la teneur en œufs à partir de l'acide lécithine-phosphorique, déjà indiquée une fois et qui est:

$$\frac{(\% \text{ P}_2\text{O}_5 - 0,022) 50}{0,013}$$

Dans les recherches minutieuses qu'ils ont entreprises et auxquelles nous nous référons sans cesse, ainsi qu'on le voit, Tillmans, Riffart et Kühn d'une part et Kluge d'autre part ont trouvé pour un œuf, étant admis que le jaune a un poids moyen de 16 g, une quantité de cholestérine égale à 240 mg. Nous avons, de notre côté, dosé la cholestérine dans quelques œufs du pays, avec la méthode que nous avons décrite; en rapportant les résultats à 16 g de jaune, nous avons obtenu un chiffre moyen de

229 mg, soit 11 mg de moins. On peut en déduire, en passant, une concordance satisfaisante des deux méthodes.

Kluge indique que la farine de blé ordinaire contient en moyenne 0,018 g de cholestérine % et celle de blé dur 0,025 g %. Nous venons de voir d'autre part que Tillmans et ses collaborateurs ont trouvé qu'un œuf, qui pèse en moyenne 50 g comme on l'a déjà dit, contient 0,024 g de cholestérine et que, de notre côté, nous avons obtenu 0,023 g.

Si l'on établit sur ces bases une formule analogue à celle du calcul de la teneur en œufs à partir de l'acide lécithine-phosphorique et si l'on introduit dans celle-ci, les valeurs les plus favorables à l'analyse, on obtient:

$$\frac{(\% \text{ cholestérine} - 0,018) 50}{0,023}$$

C'est à l'aide de cette formule qu'a été déterminée la teneur en œufs sur la base de la cholestérine.

Ceci dit, voici le tableau des résultats annoncés:

N°	Eau	Extrait éthéré	Chiffre de ré- fraction	Teneur en œufs	Acide lécithine- phos- phorique	Teneur en œufs	Protéine soluble	Teneur en œufs	Chole- stérine	Teneur en œufs
1	10,1	2,30	61,8	190	0,044	85	0,90	153	0,091	159
2	10,1	2,80	61,9	240	0,052	115	0,90	153	0,105	189
3	10,1	3,80	61,8	340	0,093	273	1,92	349	0,194	383
4	10,1	2,54	61,8	214	0,064	161	0,61	98	0,093	163
5	10,9	2,86	57,0	246	0,066	169	0,71	117	0,114	208
6	11,0	1,96	67,3	156	0,030	31	0,38	53	0,052	74
7	11,7	1,50	64,9	110	0,045	89	0,71	116	0,060	91

Nous pensons que ce sont les chiffres qui sont calculés sur la base de la cholestérine qui se rapprochent le mieux de la réalité, mais il serait nécessaire que d'autres laboratoires voulussent bien entreprendre des essais analogues, car il va sans dire que ceux que nous avons faits ne sont pas en nombre suffisant et que nous n'avons pas la prétention de les considérer comme tranchant définitivement la question.

VI. Conclusions.

Nous avons étudié comment les facteurs qui peuvent intervenir au cours du séchage et du vieillissement des pâtes aux œufs peuvent agir sur les constituants qui sont utilisés habituellement pour déterminer la quantité d'œufs qui est entrée dans la préparation.

Nous avons mis en évidence ceux qui ont l'influence la plus marquée.

De cette étude on a conclu, comme cela a déjà été dit en tête de ce mémoire, que l'extrait éthéré et l'un de ses composants, la cholestérine, présentent à cet égard le maximum de stabilité.

Si, pour des raisons faciles à comprendre, l'extrait étheré ne peut être utilisé à la détermination de la teneur en œufs, le dosage de la cholestérine est à même de fournir une contribution précieuse au but recherché.

Mais nous pensons qu'il ne doit pas être exécuté seul, attendu qu'une addition de cholestérine peut avoir été faite, et que la détermination des autres constituants peut être de grande utilité pour porter un jugement sain sur la composition du produit.

Ueber das Verhalten von Milch- und Molkenbutter gegenüber Enzymreaktionen (Aldehydreduktase- und Peroxydasereaktionen).

Von Dr. W. RITTER.

(Aus der Eidg. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Liebefeld,
Vorstand: Prof. Dr. R. Burri.)

1. Einleitung.

Milchrahmbutter ist ziemlich schwierig von Molkenbutter (Sirtenrahm- oder auch Vorbruchbutter) durch exakte Bestimmungen zu unterscheiden. Eine Methode besteht nach *Koestler*^{1, 5)} darin, dass der Kalkgehalt der Buttermilch (des Butterserums) bestimmt wird, der bei Milch- und Molkenrahmbutter charakteristische Unterschiede zeigt. So ergeben sich beispielsweise folgende Zahlen²⁾:

Buttersorte	CaO in % der Asche	CaO in % der Butter	CaO in % der Buttermilch
Milchzentrifugen-(Nidel)butter	21,08 (10)	0,213 (10)	0,150 (10)
Vorbruchbutter	20,81 (12)	0,173 (12)	0,0935 (12)
Molkenrahmbutter	15,69 (3)	0,116 (3)	0,0769 (3)

(In Klammer = Zahl der Bestimmungen)

Neben den Kalkbestimmungen wurden auch verschiedene Enzymreaktionen zur Unterscheidung der verschiedenen Buttersorten herangezogen. *Schaffer* untersuchte das Verhalten der Vorbruchbutter gegenüber der Schardinger'schen Reaktion und stellte hierbei folgendes fest³⁾: Der Schmelzrückstand von sowohl Zentrifugenmolkenbutter als von Vorbruchbutter bringt die von Schardingers Reagens herrührende Blaufärbung auch nach mehreren Stunden nicht zum Verschwinden. Dagegen entfärbt das Serum von gewöhnlicher Rahmbutter gewöhnlich schon nach 3—5 und nur ganz ausnahmsweise erst nach 8 Minuten. Er empfiehlt die folgende Ausführung der Probe: «Zu zirka 10 cm³ des Schmelzrückstandes (von Butter, die bei 40—45° C. geschmolzen wurde) werden im Probierring 10 Tropfen des Schardinger'schen Reagens zugesetzt (5 cm³ gesättigte alkoholische Methylenblaulösung, 5 cm³ Formalin und 190 cm³ Wasser). Die Probe wird im Wasserbad bei 40—45° C. gehalten und beobachtet, ob Entfärbung eintritt. Rahmbutter wird gewöhnlich in 3—5 Minuten entfärbt, Molkenbutter aber auch nach mehreren Stunden noch blau sein.»