

Beitrag zur Bestimmung des Eigehaltenes in Eierteigwaren. II. Mitteilung, Sind Lecithinphosphorsäure und Cholin zur Ermittlung des Eigehaltenes von Eierteigwaren geeignet?

Autor(en): **Hadorn, H. / Jungkunz, R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **44 (1953)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982841>

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

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. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3 — (étranger fr. 4.—)

BAND — VOL. 44

1953

HEFT — FASC. 1

Beitrag zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren

II. Mitteilung

Sind Lecithinphosphorsäure und Cholin zur Ermittlung des Eigehaltes von Eierteigwaren geeignet?

Von *H. Hadorn* und *R. Jungkuntz*

(Laboratorium V.S.K., Basel)

In unserer ersten Publikation haben wir ¹⁾ gezeigt, dass sich die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure zur Berechnung des Eigehaltes von Teigwaren nicht lohnt und dass diese Methode höchstens einen gewissen orientierenden Charakter haben kann. Bedingt wird diese Unzulänglichkeit bekanntlich durch den Rückgang der Lecithinphosphorsäure während der Lagerung, z.T. auch durch gewisse Einflüsse während des Fabrikationsprozesses. Bei einer Serie Frischeierteigwaren (150 g Frischei pro kg Griess), welche speziell zu Versuchszwecken fabrikmässig hergestellt worden sind, konnten wir den Lecithinphosphorsäure-Rückgang etappenweise verfolgen. Dabei wurde das Untersuchungsmaterial in gemahlenem Zustand in Glasflaschen mit eingeschlifften Stopfen bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

In Tabelle 1 finden sich die betr. Ergebnisse.

Tabelle 1

Datum der Untersuchung	A. Frischeiernudeln gewalzt		B. Frischeiernudeln gepreßt	
	Lecithin P ₂ O ₅ mg ^{0/0}	daraus berechneter Eigehalt g/kg	Lecithin P ₂ O ₅ mg ^{0/0}	daraus berechneter Eigehalt g/kg
2. 5. 1952	65,0	208	59,1	184
1. 7. 1952	46,9	133	38,0	162
11. 8. 1952	43,0	117	29,3	60

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass schon nach verhältnismässig kurzer Zeit (2–3 Monaten) ein beträchtlicher Lecithinrückgang zu verzeichnen ist.

Während frühere Autoren allgemein angenommen haben, dass es sich beim sog. Lecithinrückgang um eine chemische Spaltung des Lecithins handle, kommen *Diemair* und Mitarbeiter ²⁾ zum Schluss, dass der Rückgang der alkohollöslichen Phosphorsäure bei der Lagerung auf kolloidchemische Veränderungen zurückzuführen ist. Falls es sich um eine kolloidchemische Zustandsänderung (Adsorptionserscheinung) handelt, sollte es möglich sein, den Vorgang durch eine entsprechende Behandlung aufzuheben oder rückgängig zu machen. Unter anderem hatte *Alberti* ³⁾ beobachtet, dass besonders bei stark getrockneten Teigwaren ein auffallender Rückgang der Lecithinphosphorsäure erfolgt. Um diese Erscheinung zu korrigieren, hat er die gemahlten Teigwaren vor der Alkoholextraktion mit Wasser angefeuchtet. In den so vorbehandelten (gequollenen) alten, gelagerten Eierteigwaren fand er dann bedeutend höhere, angeblich richtige Lecithingehalte. Die Befunde *Albertis* und vor allem ihre Auslegung wurden von *Diemair* und Mitarbeitern angezweifelt. Sie vermuteten, dass durch das Befeuchten der Teigwaren mit Wasser und die anschliessende Extraktion anorganische Phosphate oder andere Phosphorverbindungen, welche mit Lecithin nichts zu tun haben, in den Alkoholextrakt gelangt seien.

Nottbohm und *Mayer* ⁴⁾ haben zur Gewinnung der Phosphatide aus Weizenmehl vor der Alkohol-Benzol-Extraktion ebenfalls eine Quellung mit Wasser unter etwas anderen Bedingungen angewandt und dadurch viel höhere Phosphatidausbeuten erzielt.

Nach der Methode des A.O.A.C. ⁵⁾ wird die Teigware nicht mit Wasser, sondern mit 70 vol.-%igem Alkohol in der Hitze vorgequollen und anschliessend mit Alkohol und Äther extrahiert, wobei ebenfalls höhere Werte gefunden werden.

Im folgenden sollen die Einflüsse der Befeuchtung und Quellung vor der Extraktion überprüft werden. Speziell soll festgestellt werden, ob ein bereits erfolgter Lecithinrückgang bei Eierteigwaren durch eine dieser Vorbehandlungen aufgehoben oder rückgängig gemacht werden kann.

I. Versuche nach Alberti mit Mehlen und Griessen

Nach der Vorschrift von *Alberti* haben wir 10 g Material mit 2 cm³ Wasser versetzt und sofort mit einem Glasstab gut durchgemischt. Nach 10 Minuten wurde die Masse in ein Faltenfilter von 15 cm Durchmesser eingefüllt und während 4 Stunden, wie früher beschrieben⁶, extrahiert. Als Extraktionsmittel benutzten wir, an Stelle von Alkohol, eine Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol, da sich dieselbe zur Gewinnung der Lipide besonders gut bewährt. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Lipide sind nicht rein, sie sind mit wechselnden Mengen von Kohlenhydraten verunreinigt. Um die Lipide von eventuellen anorganischen Phosphaten zu trennen, reinigten wir sie, wie in der I. Mitteilung angegeben¹, einesteils mit Äther, andernteils mit Chloroform. Der unlösliche Rückstand (Verunreinigungen) wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. Die derart gereinigten Lipide wurden anschliessend mineralisiert und darin die Phosphorsäure bestimmt.

Die Resultate von 3 verschiedenen Mahlprodukten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Sämtliche Werte sind höher als die nach unserer früher beschriebenen

Tabelle 2
Lipoid- und Lecithin-P₂O₅-Bestimmung in Mahlprodukten

	Weissmehl	Hartweizen- spezialgriess	Hartweizen- dunst
<i>Lipide nach dem Anfeuchten nach Alberti</i>			
gereinigt mit Chloroform	1,78 ‰	2,08 ‰	2,27 ‰
gereinigt mit Äther	1,53 ‰	1,64 ‰	2,12 ‰
<i>Lipide ohne Anfeuchten nach Hadorn und Jungkunz</i>			
gereinigt mit Äther	1,32 ‰	1,53 ‰	2,00 ‰
<i>Lecithin-P₂O₅ nach dem Anfeuchten nach Alberti</i>			
Lipide mit Chloroform gereinigt	50,0 mg ^{0/0}	57,7 mg ^{0/0}	52,0 mg ^{0/0}
gereinigt mit Äther	32,3 mg ^{0/0}	32,0 mg ^{0/0}	40,0 mg ^{0/0}
<i>Lecithin-P₂O₅ ohne Anfeuchten nach Hadorn und Jungkunz</i>			
Lipide mit Äther gereinigt	17 mg ^{0/0}	22-24 mg ^{0/0}	22-27 mg ^{0/0}

Methode *). Durch die Vorbehandlung mit Wasser nach *Alberti* wird demnach die Ausbeute an Lipoiden und Phosphatiden wesentlich erhöht.

Etwas überraschend war für uns die Beobachtung, dass je nach dem Reinigungsmittel (Äther oder Chloroform) aus dem angefeuchteten Material ganz verschiedene Resultate gefunden wurden. Die Gehalte der chloroformgereinigten Lipoide fielen durchwegs bedeutend höher aus als die nach der Ätherreinigung. Auch der P_2O_5 -Gehalt der mit Chloroform gereinigten Extrakte war wesentlich höher.

Im Chloroform sind demnach phosphorhaltige Verbindungen löslich, welche bei der Ätherbehandlung ausgeschieden werden. Anorganische Phosphate kommen nicht in Frage, da diese in Chloroform unlöslich sind. Um eigentliches Lecithin kann es sich nicht handeln, da dieses auch in Äther gut löslich ist. In wasserfreiem Äther schwer löslich sind dagegen die Phosphatide Kephalin und Sphingomyelin, während sie in Chloroform leicht löslich sind¹²⁾. Bei den weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass die mit Chloroform gereinigten Lipoide einen Phosphatid-Zucker-Komplex enthalten, ähnlich demjenigen, welchen *Antener* und *Högl* ⁷⁾ aus Weizenkeimlingen isoliert hatten. Die in Äther löslichen Lipoide dagegen sind zuckerfrei, wie die Werte in Tabelle 3 zeigen.

Tabelle 3

	Mehl	Griess	Dunst
a) <i>Lipoide mit Chloroform gereinigt</i> Zuckergehalt (Saccharose) in den Lipoiden	11,0 %	13,0 %	14,1 %
lipoidlöslicher Zucker, bezogen auf das Ausgangsmaterial	0,183 %	0,271 %	0,334 %
b) <i>Lipoide mit Äther gereinigt</i> Zuckergehalt	0	0	0

Man erkennt aus diesen Versuchen, dass die Verhältnisse bereits bei den Rohmaterialien recht verwickelt sind. Die Resultate sind weitgehend von der Vorbehandlung (Quellung), sowie von der Art der Reinigung der Lipoide abhängig.

*) Die restlose Extraktion des Fettes aus Griess und Teigwaren durch «erschöpfende» Alkohol-Benzol-Extraktion, ohne Vorbehandlung oder Aufschluss, gelingt nicht, wie wir bereits früher ¹⁾ beobachtet haben. Wird der Extraktionsrückstand mit Salzsäure aufgeschlossen und erneut mit Alkohol-Benzol extrahiert, so findet man noch ca. 0,5 % «Fett», welches aus dem Griess stammt. Vermutlich handelt es sich dabei um Phosphatide, welche ohne Säureaufschluss hartnäckig zurückgehalten werden.

II. Vergleichende Lecithinphosphorsäurebestimmungen in Teigwaren nach verschiedenen Methoden

Durch die bisherigen Versuche an Mehl und Griess ist sichergestellt, dass ein Vorquellen des Untersuchungsmaterials vor der Extraktion die Ausbeute an Lipoiden und Phosphatiden wesentlich erhöht. *Nottbohm* und *Mayer* ⁴⁾, welche sich in einem anderen Zusammenhang eingehend mit diesem Problem beschäftigt haben, konnten zeigen, dass der Phosphatidgehalt des Weizenmehles viel höher ist, als allgemein angenommen und in der Fachliteratur angegeben wird. Durch ein- oder mehrmaliges Befeuchten mit Wasser vor der Extraktion stiegen im Alkohol-Benzol-Extrakt sowohl der P₂O₅- als auch der Cholingehalt stark an. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den alkohollöslichen Lipoiden des Weizenmehls um Phosphatide handelt, welche dem Lecithin nahe stehen. Die Extraktion ohne Vorquellung liefert nur einen Bruchteil der Getreidephosphatide. Nach Versuchen von *Nottbohm* und *Mayer* ist die Lecithinausbeute auch nach dem Anfeuchten noch nicht quantitativ.

Bei Lecithin-P₂O₅-Bestimmungen in Teigwaren, bei welchen das Material vorgequollen wird, hat man folglich mit erhöhten Ausbeuten an Getreidephosphatiden zu rechnen, und diese sind wieder stark von der Reinigungsart der Lipoide abhängig. Um die so erhaltenen Resultate richtig auswerten zu können, müssen die Phosphatid-P₂O₅-Gehalte von eifreien Teigwaren unter den genau gleichen Versuchsbedingungen ermittelt werden. Erst mit Hilfe dieser «Blindwerte» lässt sich entscheiden, ob das Eierlecithin aus Eierteigwaren quantitativ erfasst worden ist oder nicht.

Wir haben zu unseren vergleichenden Versuchen 4 Eierteigwaren verwendet, welche, wie schon erwähnt, fabrikmässig speziell zu Versuchszwecken hergestellt worden waren. Aus den gleichen Teigwaren sind sowohl Pressnudeln als auch Walznudeln hergestellt worden. Auf 1 kg Spezialhartweizengriess wurden je 150 g Frischeierinhalt, entsprechend 40 g Eitrockensubstanz, verarbeitet.

Nach eigenen Untersuchungen ¹⁾ sind im frischen Eierinhalt im Mittel 0,34 % Lecithin-P₂O₅ enthalten. Die Trockensubstanz wird im Mittel mit 26,3 % angegeben. Demnach müsste man im lufttrockenen Fertigprodukt eine Erhöhung des Lecithin-P₂O₅-Gehaltes von $\frac{150 \cdot 0,34}{1000 + 40} = 0,049 \%$ oder 49 mg⁰/₀ gegenüber der eifreien Teigware erwarten.

Die Lipoid- und Phosphatid-P₂O₅-Gehalte nach der Methode *Hadorn* und *Jungkunz* wurden sowohl in den ganz frischen als auch in 2 und 3 Monate gelagerten Proben bestimmt, um den Lecithinrückgang zu verfolgen. Die Methode *Alberti* sowie diejenige des A.O.A.C. haben wir nur in den 5 Monaten gelagerten Teigwaren ausgeführt, um abzuklären, ob durch die betreffende Vorquellung des Untersuchungsmaterials die Lecithinausbeute erhöht werden könnte. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Aus den Zahlen geht hervor, dass je nach Methode ganz verschiedene Lipoid- und Phosphatid-P₂O₅-Gehalte gefunden werden, welche nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen.

1. Methode Hadorn und Jungkuz

Bei der Untersuchung von ganz *frischen* Teigwaren (Tabelle 4, Versuchsserie 1a) nach unserer Methode, ohne Vorquellung, findet man bei Eierwaren im Mittel 60 mg^{0/0} Phosphatid-P₂O₅, bei Wasserwaren im Mittel 15,0 mg^{0/0}. (Bei 7 verschiedenen Wasserteigwaren schwankte der Phosphatid-P₂O₅-Gehalt zwischen 12,5 und 16,7 mg^{0/0}.) In der letzten Spalte der Tabelle 4 ist die Differenz zwischen Phosphatid-P₂O₅ der Eierware und Phosphatid-P₂O₅-Gehalt der Wasserware angegeben. Sie entspricht dem extrahierbaren Eierlecithin. Die Werte schwanken zwischen 44,5 und 49,3 mg^{0/0}. Bei den Walznudeln ergeben diese Differenzen die richtigen Werte (theoretisch 49 mg^{0/0}), während sie bei Pressnudeln bereits in frischem Zustand etwas zu niedrig ausfallen. Es muss somit ein gewisser Lecithinrückgang während der Fabrikation der Pressnudeln stattgefunden haben, womit die Beobachtung von *Popp*⁸⁾ bestätigt wird. Bereits nach 2 Monate langer Lagerung der Teigware ist obige Differenz, welche dem extrahierbaren Eierlecithin entspricht, viel geringer, sie beträgt im Mittel nur noch 33,1 mg^{0/0} (Versuchsserie 1b in Tabelle 4). Wurden dieselben Teigwaren erst nach 3 Monaten untersucht, so betrug die Differenz nur noch 25,1 mg (Serie c). Diese Erscheinung ist unter der Bezeichnung Lecithinrückgang längst bekannt.

2. Methode Alberti

Die Auswirkung der Befeuchtung des 5 Monate alten Teigwarenmaterials nach *Alberti* ergab zunächst das überraschende Resultat, dass die analytisch erfassten Gesamtphosphatidgehalte gleich hoch ausfielen wie nach unserer Methode bei *frischen* Teigwaren (im Durchschnitt 60,0 mg^{0/0}). Bei oberflächlicher Betrachtung dieser Werte könnte man an eine «Wiederherstellung des Frischezustandes», wie sich *Alberti* ausdrückt, glauben. Wurden aber eifreie Teigwaren in der gleichen Weise behandelt, so fielen auch hier die Phosphatid-P₂O₅-Gehalte bedeutend höher aus. Bei 8 verschiedenen Proben schwankten die Werte von 30,8 bis 38,1. Im Mittel beträgt der Phosphatid-P₂O₅-Gehalt von Wasserwaren 34,8 mg^{0/0}. Die Differenz zwischen Phosphatidgehalt von Eier- und Wasserwaren betrug im Mittel nur 25,4 mg^{0/0}, sie war nicht wesentlich höher als nach unserer Methode ohne Anfeuchten des Materials. Durch das Anfeuchten wird demnach die Ausbeute an Eierlecithin nicht erhöht. Das gewünschte Ziel, die Wiederherstellung des Frischezustandes, ist nicht erreicht worden.

Tabelle 4
Ergebnisse an verschiedenen Teigwaren nach diversen Methoden

Angewandte Methode	Material	Lipoide %	Phosphatid P ₂ O ₅ mg %	Differenz*) P ₂ O ₅ mg %
1. Methode Hadorn-Jungkunz (Ätherreinigung) a) Frische Teigwaren	<i>Eierware</i>			
	A Nudeln, gewalzt	3,57	64,3	49,3
	B » gepresst	3,73	59,5	44,5
	C » gewalzt	3,48	63,4	48,4
	D » gepresst	3,46	53,1	38,0
	Mittelwert	3,55	60,0	45,0
	<i>Wasserware</i> Mittelwert (7 Proben)	1,70	15,0	—
b) 2 Monate gelagerte Teigwaren	<i>Eierware</i>			
	A Nudeln, gewalzt	3,30	46,9	31,9
	B » gepresst	3,50	39,0	24,0
	C » gewalzt	3,30	58,7	43,7
	D » gepresst	3,34	47,9	32,9
	Mittelwert	3,36	48,1	33,1
	<i>Wasserware</i> Mittelwert	1,70	15,0	—
c) 3 Monate gelagerte Teigwaren	<i>Eierware</i>			
	A Nudeln, gewalzt	3,26	43,0	28,0
	B » gepresst	3,39	29,3	14,3
	Mittelwert	3,33	36,2	21,2
	<i>Wasserware</i> Mittelwert	1,70	15,0	—
2. Methode Alberti (Anfeuchtung u. Ätherreinigung) 5 Monate gelagerte Teigwaren	<i>Eierware</i>			
	A Nudeln, gewalzt	3,57	63,6	28,8
	B » gepresst	3,63	58,3	23,5
	C » gewalzt	3,33	61,0	26,2
	D » gepresst	3,48	58,0	23,2
	Mittelwert	3,50	60,2	25,4
	<i>Wasserware</i> Mittelwert (8 Proben)	2,20	34,8	—
3. Amerikanische Methode A.O.A.C. (CHCl ₃ -Reinigung) 5 Monate gelagerte Teigwaren	<i>Eierware</i>			
	A Nudeln, gewalzt	3,65	76,2	35,9
	B » gepresst	3,94	72,2	31,9
	C » gewalzt	3,73	77,4	37,1
	D » gepresst	3,98	74,0	33,7
	Mittelwert	3,83	75,0	34,7
	<i>Wasserware</i> Mittelwert (4 Proben)	2,19	40,3	—

*) Differenz = Phosphatid P₂O₅ der Eierware minus Phosphatid P₂O₅ der Wasserware
(entspricht dem extrahierbaren Eierlecithin)

3. Methode A.O.A.C. *)

Ähnliche Ergebnisse erhielten wir nach der amerikanischen Methode, wobei der 70 vol.-%ige Alkohol die gleiche Rolle spielt wie die Wasserzugabe nach *Alberti* (Quellung des Materials). Sämtliche Phosphatid-P₂O₅-Gehalte, auch diejenigen von eifreier Teigware, sind sehr hoch. Bei 4 verschiedenen Wasserwaren schwankte der Phosphatid-P₂O₅-Gehalt zwischen 39,0 und 43,2 mg⁰/₀ und betrug im Mittel 40,3 mg⁰/₀. Die Differenz dagegen, welche dem extrahierbaren Eierlecithin entsprechen sollte, ergibt einen zu niedrigen Wert (nur 34,7 mg⁰/₀, statt des theoretischen 49 mg⁰/₀).

Analoge Feststellungen haben auch *Diemair*, *Mayr* und *Täufel*²⁾ bei der Nachprüfung des von *Alberti* vorgeschlagenen Verfahrens gemacht. Durch die Vorquellung wird lediglich die Ausbeute an Getreidephosphatiden erhöht, während das Eierlecithin trotz dieser Vorbehandlung nur unvollständig erfasst wird.

Versuche mit alten, 4 Jahre gelagerten Eierhörnli

Um die Unbrauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Phosphatid-Phosphorsäure und der Berechnung des Eigehtes an einem krassen Beispiel zu veranschaulichen, wurden Versuche an einer 4 Jahre alten Teigware durchgeführt. Letztere war aus Spezialhartweizengriess und Gefriervollei (150 g pro kg Griess) fabriziert worden und wies bei der Untersuchung einen starken Lecithinrückgang auf. Die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle 5 zusammengestellt.

Auch hier werden, je nach Methode, stark voneinander abweichende Werte für die Lipoid- und P₂O₅-Gehalte gefunden. Berechnet man jedoch die Differenz

*) Die Methode des A.O.A.C.⁵⁾ führten wir in analoger Weise durch, wie sie in der Literatur beschrieben ist, jedoch nur mit 50 % der Einwaage und 50 % der angegebenen Lösungsmittelmengen, weil uns keine genügend grosse Zentrifuge zur Verfügung stand. Wir arbeiteten wie folgt:

2.5 g fein gemahlene Teigware werden in einem 50 cm³ fassenden Zentrifugenrohr mit 7,5 cm³ 70 vol.-%igem Alkohol versetzt und geschüttelt. Das Glas wird mit einem Gummistopfen verschlossen und unter häufigem Drehen während 15 Minuten in einem Wasserbad von 75—80° erwärmt. Dann gibt man 13.5 cm³ 96 vol.-%igen Alkohol zu, verschliesst und schüttelt kräftig während 2 Minuten. Dann wird abgekühlt, mit 22.5 cm³ Äther versetzt, während 5 Minuten durchgeschüttelt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in ein Kölbchen abgegossen und der Ausguss des Zentrifugenrohres mit wenig Äther abgespült. Der Rückstand im Zentrifugenrohr wird 3 mal mit je 10 cm³ Äther ausgewaschen, wobei man je 2—3 Minuten schüttelt und dann zentrifugiert. Die Waschflüssigkeiten werden mit dem ersten Auszug vereinigt und hierauf das Lösungsmittel abdestilliert. Das Kölbchen wird während 5 Minuten bei 100° getrocknet. Hierauf löst man die Lipide in 8 cm³ Chloroform, filtriert (Allihn-Röhrchen) und wäscht mehrmals mit Chloroform nach. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms trocknet man die Lipide bis zur Gewichtskonstanz (ca. 1½ Std.).

Tabelle 5
Untersuchung von alten Eierhörnli

Methode	Gesamt-Lipoide %	Phosphatid-P ₂ O ₅ der Eierware mg %	Phosphatid-P ₂ O ₅ von Wasserware mg %	Differenz (= Lec. P ₂ O ₅ aus dem Ei) mg %	Ausbeute an Eier- lecithin %
<i>Hadorn</i> und <i>Jungkunz</i>	3,20	27,6	15,0	12,6	25,7
<i>Alberti</i> (Ätherreinigung)	3,32	41,5	34,8	6,7	13,9
Amerikanische (A.O.A.C.)	4,06	53,0	40,3	13,0	26,7
Theoretisch	—	—	—	49	100

Phosphatid-P₂O₅-Gehalt der Eierteigware minus den Phosphatid-P₂O₅ der Wasserware (bestimmt nach der entsprechenden Methode), so findet man bei allen 3 Methoden ähnliche, durchwegs viel zu niedrige Werte. Die Ausbeute an Eierlecithin beträgt nur 13,9—26,7 % der Theorie. Der Lecithinrückgang lässt sich auch in diesem Fall weder durch die Quellung mit Wasser nach *Alberti*, noch durch eine Behandlung mit heissem 70 vol.-%igem Alkohol beheben.

III. Cholinbestimmungen in Teigwaren

Cholin ist bekanntlich ein charakteristischer Bestandteil des Eierlecithins. Nach älteren Literaturangaben⁹⁾ sollen Pflanzenphosphatide relativ wenig, Eierlecithin dagegen viel Cholin enthalten.

Wir stellten daher einige Versuche an, um abzuklären, ob es möglich sei, auf Grund der Cholinbestimmung den Eigehalt von Teigwaren zu berechnen. Nachdem allerdings feststeht, dass der einmal eingetretene Lecithinrückgang durch keine der vorgeschlagenen Vorbehandlungen aufgehoben werden kann, bestand wenig Aussicht, auf Grund des Cholins, welches ja fest mit der Phosphorsäure im Lecithinmolekül gebunden ist, zuverlässige Eigehaltsbestimmungen zu erhalten.

Zur Isolierung der Lipoide benutzten wir in diesem Falle sowohl unsere frühere Methode, ohne Vorbehandlung, als auch die Quellung, wie sie *Nottbohm* und *Mayer*⁴⁾ für Mehle vorgeschlagen haben. Diese beruht auf einer ähnlichen, jedoch noch intensiveren Befeuchtung mit Wasser, wie nach *Alberti*.

10 g Bimssteinpulver wurden mit der halben Gewichtsmenge Wasser durchfeuchtet und hierauf gründlich mit 10 g des fein gemahlene Untersuchungsmaterials vermengt. Unter wiederholtem Durchrühren blieb die Mischung etwa 1 Stunde stehen und wurde anschliessend mit Alkohol-Benzol während 4 Stunden extrahiert.

Auf eine Reinigung der Lipide mit Äther oder Chloroform haben wir in diesem Fall verzichtet.

Für die Cholinbestimmung haben wir den gesamten Lipoidextrakt mit Salzsäure im Autoklaven bei 4,5 Atm. gespalten, das Cholin in der wässrigen Phase als Cholin-Reineckat gefällt und nach einer von uns ausgearbeiteten Methode ¹⁰⁾ gravimetrisch bestimmt.

Der Vollständigkeit halber wurde in einigen Wasserwaren auch die Phosphorsäure in den in gleicher Weise isolierten Lipoidextrakten nach der Methode des Lebensmittelbuches ¹¹⁾ bestimmt.

Tabelle 6

Phosphatid-P₂O₅ und Cholingehalte der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Lipide von Griess und Wasserwaren

	Lecithin-P ₂ O ₅ mg ^{0/0}	Cholin mg ^{0/0}	Molverhältnis P : Cholin = 1 :
<i>Material nicht angefeuchtet (ohne Ätherreinigung)</i>			
Hörnli, Wasserware	14,7	109	4,3
Spaghetti, Wasserware	19,7	114	3,4
<i>Material 1mal angefeuchtet nach Nottbohm und Mayer</i>			
Hörnli, Wasserware	68,4	159	1,36
Spaghetti, Wasserware	77,1	165	1,25
Nudeln aus Weismehl, selbst hergestellt	54,0	106	1,15
<i>Von Nottbohm und Mayer ⁹⁾ gefunden</i>			
Mehl (Mittelwerte)	119	135	0,67
Griess (Mittelwerte)	159	180	0,67

a) Wasserware

Die Resultate für verschiedene eifreie Teigwaren sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Phosphatid-P₂O₅-Gehalte steigen durch die Befeuchtung nach *Nottbohm* und *Mayer* sehr stark an, wie zu erwarten war. Etwas überraschend war die Feststellung, dass der Cholingehalt der ohne Vorbehandlung erhaltenen Lipoidextrakte verhältnismässig hoch ist und dass derselbe durch die Befeuchtung mit Wasser lange nicht im gleichen Ausmasse anstieg wie der P₂O₅-Gehalt. Das Molverhältnis Phosphorsäure : Cholin ist in den ohne Vorbehandlung gewonnenen

Lipoiden 1 : 4, während es in den nach *Nottbohm* und *Mayer* isolierten Lipoiden zwischen 1 : und 1 : 1,4 schwankt.

Hieraus muss geschlossen werden, dass bei der direkten Extraktion der Teigware ohne Befeuchtung cholinreiche Lipoide extrahiert werden. Durch die Befeuchtung mit Wasser werden noch weitere Phosphatide alkohollöslich gemacht, diese enthalten aber viel weniger Cholin.

Die von uns gefundenen Cholingehalte der eifreien Teigwaren bewegen sich in der gleichen Grössenordnung wie die von *Nottbohm* und *Mayer* angegebenen Werte für Mehl und Griess (siehe Tabelle 6).

b) Eierware

Bei Eierteigwaren ist mit einem höheren Cholingehalt zu rechnen, weil zu den Getreidephosphatiden noch das Eierlecithin hinzukommt. Die zu erwartende Erhöhung des Cholingehaltes durch den Eigehalt lässt sich einfach berechnen. Bei den von uns untersuchten Frischeierteigwaren sind, wie bereits erwähnt, pro kg Hartweizengriess 150 g Eierinhalt verarbeitet worden. Da die Trockensubstanz vom ganzen Eierinhalt im Mittel 26,3 % beträgt, entspricht dies einem Gehalt von 39,5 g Volleittrockensubstanz. Nach eigenen Untersuchungen¹⁾ enthält Trockenvollei im Mittel 1,8 % Cholin. Die auf 1 kg Griess verarbeitete Eitrockensubstanz (39,5 g) enthält demnach 0,71 g Cholin. In der fertigen, lufttrockenen Eierteigware (1,04 kg) sind somit 69,2 mg^{0/0} Cholin enthalten, welches aus dem Eierlecithin stammt.

Tabelle 7
Cholinbestimmungen von Eierteigwaren

	Cholin gefunden mg ^{0/0}	Cholin aus dem Ei (nach Abzug des „Blindwertes“ 162)	
		Differenz in mg ^{0/0}	Ausbeute in % der Theorie
Wasserware (Mittel) = Blindwert	162	0	—
A. Frischeiernudeln, gewalzt 5 Monate gelagert	199	37	53,6
B. Frischeiernudeln, gepresst 5 Monate gelagert	189	27	39,1
4 Jahre gelagerte Eierhörnli	179	17	24,6
Theoretisch	231	69	100

In der Tabelle 7 sind die gefundenen Werte für 3 verschiedene Eierteigwaren zusammengestellt. Die Differenz in Spalte 3 «Cholingehalt der Eierteigware minus Cholingehalt der Wasserware» entspricht dem aus dem Ei stammenden Cholin. Diese Differenz beträgt nur 25—54 % des berechneten Wertes. Mit an-

deren Worten: Auf Grund der Cholinbestimmungen zeigen die untersuchten Eierteigwaren einen starken Lecithinrückgang, somit die gleiche Erscheinung, wie sie bei den Lecithinphosphorsäurebestimmungen beobachtet worden ist. Der Zusammenhang zwischen Lecithinphosphorsäure und Cholin ist unverkennbar, wie dies zu erwarten war, da beide Komponenten im gleichen Molekül fest miteinander verknüpft sind.

Für eine quantitative Auswertung bei Eierteigwaren lässt sich der Cholin-gehalt ebensowenig heranziehen wie derjenige der Phosphatidphosphorsäure. Die Verhältnisse liegen beim Cholin noch ungünstiger als bei der Phosphatid-P₂O₅, weil die aus den Wasserwaren isolierten Lipoide relativ hohe Cholingehalte aufweisen. Mehr als ²/₃ des gefundenen Cholins stammen in der Regel aus den Getreidephosphatiden und müssten als «Blindwert» abgezogen werden.

Zusammenfassung

1. Es wurde geprüft, ob der bei der Lagerung von Eierteigwaren eintretende Lecithinrückgang durch eine entsprechende Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials (Befeuchten mit Wasser oder Quellung mit 70 %igem Alkohol) behoben werden kann.
2. Durch die Vorquellung wird tatsächlich der lipoidlösliche P₂O₅-Gehalt einer Teigware stark erhöht. Es konnte aber gezeigt werden, dass es sich bei diesen zusätzlich extrahierten Phosphatidmengen nicht in erster Linie um Eierlecithin, sondern um Getreidephosphatide handelt. Die Ausbeute an Eierlecithin wird dagegen nicht oder nur unbedeutend erhöht.
3. Weizenmehle und Griesse enthalten wesentlich mehr Phosphatide, als bisher in der Literatur angegeben wurde. Dies ist auf die nicht quantitative Extraktion des lufttrockenen Materials zurückzuführen. Erst durch eine Vorquellung des Untersuchungsmaterials wird die Hauptmenge der Getreidephosphatide alkohollöslich.
4. Neben der Lecithinphosphorsäure wurde in einzelnen Fällen auch das Cholin in den Lipoidauszügen bestimmt. Die Auswertung des Cholingehaltes zur Berechnung des Eigehaltes von Eierteigwaren gestaltet sich noch ungünstiger als die auf der Basis der Phosphatid-P₂O₅. Ausser dem auch hier nachteiligen Lecithinrückgang stört der relativ hohe Anteil des Getreidecholins (hohe Blindwerte).

Résumé

1. On a examiné s'il est possible d'empêcher, par un traitement approprié (humectation, ou gonflement par l'alcool à 70 %), l'abaissement de la teneur en lécithine qui se produit au cours du stockage des pâtes alimentaires aux œufs.
2. On a constaté que le gonflement préalable a effectivement pour effet d'élever fortement la teneur des pâtes en P₂O₅ liposoluble. Cependant on a pu montrer que les quantités additionnelles de phosphatides ainsi extraites ne représentent pas avant tout de la lécithine d'œuf mais bien des phosphatides de céréales. Le rendement en lécithine d'œuf n'est pas ou presque pas élevé par ce traitement.

3. Les farines de blé et les semoules contiennent notablement plus de phosphatides qu'il n'a été indiqué jusqu'à présent dans la littérature, ce qui doit être attribué au fait que l'extraction des produits séchés à l'air n'est pas quantitative. La plus grande partie des phosphatides des céréales ne devient soluble dans l'alcool qu'après que le produit examiné ait subi un gonflement préalable.
4. Dans quelques cas on a aussi dosé dans les extraits lipoidiques, en sus de l'acide phosphorique dû à la lécithine, la choline. L'utilisation de la teneur en choline pour calculer la teneur en œuf des pâtes aux œufs se présente encore plus défavorablement que lorsqu'on se sert dans ce but de la teneur des phosphatides en P_2O_5 . A part l'abaissement de la teneur en lécithine, qui agit défavorablement ici aussi, la proportion relativement élevée de la choline des céréales est également gênante (valeurs à blanc élevées).

Summary

The lecithine phosphoric acid and the choline content of various samples of egg noodles and similar products has been determined by various methods in order to calculate the egg content of these foodstuffs. It has been found that the determination of the egg content based on lecithine phosphoric acid and choline does not give satisfactory results.

Literatur

- 1) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **43**, 1 (1952).
- 2) *W. Diemair*, *F. Mayr* und *K. Täufel*, Z.U.L. **69**, 1 (1935).
- 3) *B. Alberti*, Chem.-Ztg. **57**, 454 (1933).
- 4) *F. E. Nottbohm* und *F. Mayer*, Z.U.L. **67**, 369 (1934).
- 5) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists (A.O.A.C.), Published by the Association of Official Agricultural Chemists, Washington 4 D.C. 7. Edition (1950) Seite 202 und 215
- 6) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, Z.U.L. **93**, 277 (1951).
- 7) *Ilse Antener* und *O. Högl*, diese Mitt. **38**, 228 (1947).
- 8) *H. Popp*, Mitteilungsblatt der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Lebensmittelchemie, Jahrgang 1951, S. 90.
- 9) *F. E. Nottbohm* und *F. Mayer*, Chemiker-Ztg. **89**, 881 (1932).
- 10) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz* (unveröffentlicht), wird in den Mitt. erscheinen.
- 11) Schweiz. Lebensmittelbuch 4. Auflage S. 132 (1937), Druck und Verlag Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- 12) Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV, S. 717. Verlag J. Springer, Berlin (1939).