

Ueber die Bestimmung des Kreatiningehaltes kohlenhydrathaltiger Produkte

Autor(en): **Hardon, H.J. / Kok, H.A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **53 (1962)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982546>

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. 19.— per Jahrgang (Ausland Fr. 24.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.50 (Ausland Fr. 4.50)
Suisse fr. 19.— par année (étranger fr. 24.—) 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*-Reaktion² 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 *Lahrman*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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. Al_2O_3 , 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 Al_2O_3 -Schicht erhält man gelbe Lösungen, deren Farbtiefe mit dem Stärkegehalt der Suppen zunimmt, wobei mit zunehmender Farbtiefe 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 Ergebnissen¹¹ etwa übereinstimmt.

Wahrscheinlich entstehen durch das Erhitzen mit Salzsäure störende Stärkeabbauprodukte, die durch das Al_2O_3 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 Polymere¹², 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 Kreatinin/Liter Suppe			Hinzu- gefügtes Kreatinin in mg/l	Aetherextraktions- methode wiedergefunden		Amberlite- methode wiedergefunden	
	Aether- extrak- tions- methode I	Amber- lite- methode II	I—II		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	—	—	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		—	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 1%igen 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 ± 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 Kreatininhaltbestimmung

	Kreatiningehalt			
	Aetherextraktionsmethode		Amberlitmethode	
	mg	%	mg	%
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 + 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 Al_2O_3 (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 $\text{m}\mu$, gegen eine Blindlösung aus 1,5 ml 1,2%iger Pikrinsäure und 0,6 ml 4n-NaOH in 50 ml wässriger 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 1%igen 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. Lahrman*, 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).