

Daß Bäcker solche Öle noch oft zum Bestreichen der Brote benutzen, um das Zusammenbacken zu verhindern, ist bekannt. Auch sind schwere Erkrankungen durch Speisen, die mit Mineralöl zubereitet wurden, beobachtet worden. Nach Genuß von Brot kommen sie seltener vor, da die Brote nur seitlich bestrichen werden, wozu geringe Mengen (2—3 g) genügen, und da diese bei der Größe der Brote (4—5 Pfd.) nicht auf einmal genossen werden. Aber das Nahrungsmittelamt des Hygienischen Instituts in Hamburg bringt in seinem Jahresbericht vom Jahre 1895 einen Bericht über Erkrankungen nach dem Genuß von Brötchen, die Mineralöl enthielten. Dunbar¹⁾ beleuchtet eingehend die Frage der Gesundheitsschädlichkeit und kommt zu dem Schluß, daß schon $\frac{1}{2}$ —1 g gesundheitsschädlich wirken und daß daher die Anwendung des § 12 des Nahrungsmittelgesetzes gegeben sei. Warnungen vor der Benutzung von Brotöl sind am 10. Oktober 1893 durch den Magistrat der Stadt Dresden und am 16. Januar 1894 durch den Hamburger Senat ergangen.

In dem Hamburger Falle wurde übrigens vom Reichsgericht auf Freisprechung²⁾ erkannt. Gegen die Bäcker wurde das Verfahren eingestellt, der Lieferant aber vom Landgericht Hamburg (20. Mai 1896) zunächst verurteilt wegen Fahrlässigkeit auf Grund der §§ 12 und 14 des Nahrungsmittelgesetzes. Das Reichsgericht erklärte aber, daß der Angeklagte weder Brot noch Brotöl hergestellt habe, daß nur das Brot als Nahrungsmittel anzusehen sei und das Öl eine nur nebensächliche Verwendung gefunden habe. Die Annahme, daß das Öl, da es in das Brot eingedrungen sei, selbst Nahrungsmittel werde, sei rechtsirrig, da es nicht dazu bestimmt gewesen und gegen den Willen des Herstellers eingedrungen sei. Wenn es auch giftig wirkt, kann es niemals zum Nahrungsmittel werden. Der Angeklagte hat das Öl auch nicht als Nahrungsmittel, das Brot überhaupt nicht verkauft. Unter Umständen hätte fahrlässige Körperverletzung angenommen werden können, und hätten die Bäcker vorsätzlich gehandelt, so konnte der Händler als Gehilfe verfolgt werden.

Bei den Bratheringen liegt auf jeden Fall Verfälschung vor, da es sich um größere Mengen von Öl handelt und das Bratfett ein wesentlicher Bestandteil aller Bratfische ist. Die Minderwertigkeit liegt in der Unverdaulichkeit, der Billigkeit, der ekelregenden Beschaffenheit und Ungenießbarkeit der Schmieröle.

¹⁾ Deutsche med. Wochenschr. 1896, No. 3, S. 33.

²⁾ Urteil vom 17. September 1896, Beil. zu den Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1898, S. 122.

Weitere Mitteilung zur Methodik der Fettbestimmung im Käse.

Von

Dr. N. A. Brodrick-Pittard.

Mitteilung aus der Schweizerischen Milchwirtschaftlichen und Bakteriologischen Anstalt Liebefeld-Bern. (Vorstand: Prof. Dr. R. Burri.)

[Eingegangen am 12. August 1916.]

Seit der Veröffentlichung der im obigen Institut ausgeführten Arbeiten¹⁾ über Fettbestimmungen im Käse ist von verschiedenen Seiten das Extraktionsverfahren nach

¹⁾ Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, veröffentlicht vom Schweiz. Gesundheitsamt, 1913, 4, 253 und diese Zeitschrift 1915, 29, 112.

Alleman n, der als Fettlösungsmittel Äther verwendet, deswegen als unzufriedenstellend bezeichnet worden, weil hierbei die im Käse enthaltene Milchsäure von dem Extraktionsmittel aufgenommen und mit als Käsefett bestimmt werde.

Diese mögliche Fehlerquelle wurde schon bei der Ausarbeitung des neuen Verfahrens von uns in Betracht gezogen, aber aus den folgenden Gründen nicht weiter berücksichtigt.

Der Mittelwert für Milchzucker in der Milch beträgt nach in unserem Laboratorium ausgeführten Analysen¹⁾ etwa 5%. Bei einem Molkengehalt des Käses von 40% enthält demnach die frisch bereitete Käsemasse etwa 2% Milchzucker. Bekanntlich wird nun dieser Milchzucker innerhalb weniger Tage restlos durch Milchsäurebakterien hauptsächlich in Milchsäure und einige andere in der Menge zurücktretende Verbindungen übergeführt. Die Milchsäure wiederum verbindet sich zum größten Teil mit dem Kalk des Milchserums zu milchsaurem Kalk, welcher, wie besonders v. Freudenreich und Orla-Jensen²⁾ sowie Thöni und Alleman n³⁾ und später Gerda Troili-Peterson⁴⁾ gezeigt haben, von Propionsäureorganismen nach der von Fitz⁵⁾ aufgestellten Formel



in Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure gespalten wird. Weiter erwähnt Kayser⁶⁾ gewisse Milchsäureorganismen, welche imstande sind, milchsauren Kalk in kohlensauren Kalk überzuführen.

Gestützt auf die Befunde dieser Autoren, erschien uns daher die Annahme berechtigt, daß die schließlich im reifen Käse verbleibenden geringen Mengen von Milchsäure, bezw. der Salze dieser Säure, auf das Resultat der Fettbestimmung keinen oder nur einen zu vernachlässigenden Einfluß haben könnten.

Diese Überlegung fand durch eine vor einiger Zeit von Gury⁷⁾ veröffentlichte Arbeit eine gewisse Stütze. Dieser Autor bestimmte den Fettgehalt von Emmentaler Käse einmal durch Extraktion der mit Salzsäure aufgeschlossenen Käsemasse mit Petroläther, dann bei einer weiteren Probe durch Ausziehen mit reinem Äther. Die auf beide Weisen erhaltenen Fettmengen wurden getrocknet, in einem Gemisch von neutralisiertem Äther und Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge titriert. Dabei verbrauchte das mit Petroläther extrahierte Fett 5,8 ccm zur Neutralisation, während das mit Äther ausgezogene Fett 6,1 ccm benötigte. Da Milchsäure in Petroläther schwer löslich ist, so stellt die Differenz dieser Zahlen die Menge der in Äther löslichen, aber in Petroläther unlöslichen Substanz dar, welche, als Milchsäure berechnet, (bei Anwendung von 5 g Käse) 0,05% beträgt. Ein weiterer von Gury unter gleichen Bedingungen ausgeführter Versuch mit einem Rahmkäse ergab allerdings eine Säuremenge, welche 0,5% Milchsäure entsprechen würde.

Um nun unsererseits zur Klärung dieser Frage beizutragen, haben wir einige Versuche angestellt, die im folgenden mitgeteilt seien.

¹⁾ Orla-Jensen, Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz 1905, 534, Haupttabellen 2—18.

²⁾ Dasselbst 1906, 327.

³⁾ Zentrbl. Bakteriologie II. Abt. 1910, 25, 8.

⁴⁾ Dasselbst 1909, 24, 333.

⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 13, 1309 u. a. O.

⁶⁾ Annales de l'Institut Pasteur 1894, 8, 737.

⁷⁾ Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène, publiés par le Service Sanitaire Fédéral 1914, 5, 361.

Zunächst handelte es sich darum, festzustellen, ob tatsächlich Milchsäure bei der Extraktion einen Einfluß auf den Säuregehalt des Fettes ausübt.

Zu diesem Zwecke sind mehrere Reihen von Fettbestimmungen im Käse nach Allemann ausgeführt worden. In der ersten Reihe wurde das Fett mit Äther extrahiert; in der zweiten Reihe wurde vor dem Aufschließen mit verdünnter Salzsäure Milchsäure zu der abgewogenen Käsemenge gegeben und ebenfalls die Extraktion mit Äther durchgeführt. In der dritten Reihe endlich ist unter gleichen Versuchsbedingungen wie in der zweiten Reihe, also mit einem Zusatz von Milchsäure, das Fett mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äther-Petroläther ausgezogen worden. Die Menge der zur Käsemasse gegebenen Milchsäure entsprach der von Orla-Jensen¹⁾ in einem 14 Tage alten Käse gefundenen bezw. einem Mehrfachen hiervon.

Nach dem Wiegen des Fettes wurde dieses in einer Mischung von neutralisiertem Äther-Alkohol gelöst und der Säuregehalt durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge festgestellt.

In den nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse verzeichnet:

Tabelle I.

Ver- such	Ohne Zusatz von Milchsäure		Mit Zusatz von Milchsäure				
	Extraktions- mittel: Äther % Fett	$\frac{1}{10}$ N.- Kalilauge ccm	Menge der Milchsäure in % der Käsemasse	Extraktions- mittel: Äther % Fett	$\frac{1}{10}$ N.- Kalilauge ccm	Extraktions- mittel: Äther- Petroläther % Fett	$\frac{1}{10}$ N.- Kalilauge ccm
I	34,97; 34,77	—	0,4	34,86; 34,89	—	34,34, 34,51	—
II	33,25; 33,06	1,48; 1,35	0,4	33,28; 33,01	1,17; 1,02	33,02; 33,21	0,89; 0,90
III ¹⁾	16,91; 16,79	0,74; 0,69	0,4	16,84; 16,95	0,60; 0,62	16,65; 16,65	0,41; 0,42
IV ²⁾	22,53; 22,48	1,58; 1,01	0,8	22,53; 22,68	1,20; 1,30	21,92; 21,73	0,95; 0,90
V ³⁾	27,13; 27,15	3,00; 2,80	2,0	27,31; 27,16	2,77; —	26,90; 26,63	2,67; 2,61

Tabelle II.

Milchsäurezusatz (% der Käsemasse)	0	0,4	0,8	1,6	3,2
Fett	31,47; 31,52	31,52	31,53	31,50	31,50%
$\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge	2,5	2,0	2,4	2,5	2,1

Aus der Zusammenstellung in Tabelle I geht in erster Linie hervor, daß eine Zugabe von Milchsäure in den angegebenen Mengen zu der Käsemasse auf das Resultat der Fettbestimmung keinen Einfluß ausübt und daß, in Übereinstimmung hiermit, der Säuregehalt des extrahierten Fettes durch den Zusatz von Milchsäure nicht verändert wird. Diese Ergebnisse werden durch den in Tabelle II angeführten Versuch vollauf bestätigt.

Weiter ist ersichtlich (siehe Tabelle I), daß der Unterschied im Säuregehalt des mit Äther und mit Äther-Petroläther extrahierten Fettes (Spalte 5 und 7) sehr gering ist.

¹⁾ Zentbl. Bakteriolog. II. Abt. 1900, 6, 768.

²⁾ Halbfetter Käse.

³⁾ Tilsiter Käse.

⁴⁾ Weichkäse nach Camembert Art mit einem Säuregehalt von 1,92% (auf Milchsäure berechnet).

Daß dieser Säuregehalt schwerlich auf Milchsäure zurückzuführen ist, geht jedoch aus folgender Überlegung hervor: Vergleicht man nämlich das Verhältnis der Anzahl der zur Titration verbrauchten ccm Kalilauge mit der extrahierten Fettmenge, so findet man, daß die Zahl der ccm verbrauchter Lauge zu der Menge des Fettes in bestimmter Beziehung steht, und zwar in dem Sinne, daß bei fettreicheren Käsen auch eine größere Menge Kalilauge zur Neutralisation des Fettes nötig ist. Dieser Befund macht es wahrscheinlich, daß die saure Reaktion auf die im Käsefett enthaltenen freien Fettsäuren bezw. Oxyfettsäuren zurückzuführen ist.

Aber auch durch Versuche läßt sich nachweisen, daß der Säuregehalt des extrahierten Fettes kaum durch Milchsäure bedingt sein kann. Versetzt man nämlich Käsefett, das vorher bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden ist, in ätherischer Lösung mit einer bekannten Menge von Milchsäure und erhitzt das Ganze im Trockenschranke bei einer Temperatur von 105° C, so ergeben die Wägungen eine beständige Gewichtsabnahme, d. h. also, die Flüchtigkeit der Milchsäure bei der zum Trocknen des Käsefettes nötigen Temperatur läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß eine in Betracht fallende Menge Milchsäure in letzterem enthalten ist.

In weiterer Verfolgung unserer Resultate schien es uns daher von Interesse zu sein, die Möglichkeit der Bildung der erwähnten Oxyfettsäuren im Fett experimentell festzustellen.

Dementsprechend haben wir durch Behandeln von Butter mit Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd und darauffolgendes Verseifen und Ansäuern ein Gemisch von Säuren erhalten, das sich durch Petroläther in einen löslichen und geringe Mengen eines unlöslichen Teils trennen ließ. Dieser in Petroläther unlösliche, dagegen in Äther leicht lösliche Teil zeigte die Uffelmann'sche Reaktion auf Oxyfettsäuren.

Die geringe Ausbeute von Oxyfettsäuren, welche durch den niedrigen Prozentsatz an ungesättigten Fettsäuren in der Butter bedingt ist, wurde durch Verwendung von Leinöl bedeutend verbessert. Das 80—90% ungesättigte Säuren enthaltende Leinöl wurde auf verschiedenen Wegen oxydiert und die Oxyfettsäuren, wie oben erwähnt, schließlich durch Behandeln mit Petroläther gewonnen.

Bei diesen Oxydationsversuchen mit Leinöl, auf deren Wiedergabe wir hier verzichten, haben wir Produkte in großer Menge erhalten, die in Äther löslich, in Petroläther aber unlöslich sind und die die Reaktion auf Oxyfettsäuren zeigen. Sie verhalten sich ähnlich wie jene aus dem Butterfett erhaltenen Oxyfettsäuren.

Da nun auch die im Käsefett enthaltenen ungesättigten Säuren einer Oxydation, die auf biochemischem Wege vor sich gehen kann, zugänglich sind, so läßt sich der Unterschied des Säuregehaltes (siehe Tabelle I Spalte 5 und 7) aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Gegenwart von Oxyfettsäuren im Käsefett und ihre verschiedene Löslichkeit in Äther und Petroläther zurückführen.

Zusammenfassung.

1. Das Vorhandensein mehr oder weniger großer Milchsäuremengen im Käse ist ohne Einfluß auf das Resultat der auf dem Extraktionswege ausgeführten Fettbestimmung. Selbst die Zufügung beträchtlicher Milchsäuremengen zu der zu untersuchenden Käsemasse hat sich, wenigstens bei Hartkäsen vom Typus der Emmentaler, bei der Fettbestimmung nicht bemerkbar gemacht.

2. Der Unterschied im Säuregehalt des mit Petroläther erhaltenen Fettes gegenüber dem mit Äther extrahierten Fette dürfte zu einem nicht unwesentlichen Teil auf die schwerere Löslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther zurückzuführen sein.

3. Aus diesem Grunde und unter Berücksichtigung der von uns in einer früheren Mitteilung erwähnten Schwerlöslichkeit des Cholesterins in Petroläther empfiehlt es sich, die Fettbestimmung durch Extraktion mit Äther¹⁾ durchzuführen.

¹⁾ Wenger, 28. Jahresbericht der Bernischen Molkereischule, Rütli-Zollikofen, 1915, S. 67. Auch dieser Autor kommt an Hand von zahlreichen Analysen über den Einfluß der Fettextraktionsmittel auf das Resultat der Fettbestimmung zu dem Schluß, daß sich Äther am besten zum Extrahieren des Käsefettes eignet. Weitere Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht gestellt.

Über die Bestimmung der Jodbromzahl.

Von

L. W. Winkler in Budapest.

[Eingegangen am 12. August 1916.]

In dieser Zeitschrift¹⁾ erschien kürzlich eine Abhandlung von W. Arnold, welche die Erfahrungen enthält, die bei der Nachprüfung des zur Untersuchung von Fetten bestimmten „Bromaddierungsverfahrens“ gesammelt wurden. W. Arnold bemerkt am Ende seiner Abhandlung, daß es angezeigt wäre, wenn auch andere Fachgenossen sich bezüglich dieses Verfahrens äußern würden. Dieser Aufforderung W. Arnold's komme ich in folgender Zusammenfassung gerne nach:

1. Für die mit dem „Bromaddierungsverfahren“ erhaltenen Werte empfiehlt sich die Bezeichnung: Jodbromzahlen.

2. Einheitlichkeitshalber wäre es am besten, die Einwirkungszeit des Broms in allen Fällen auf genau 2 Stunden zu setzen.

3. Die Jodbromzahl ist von der Menge des überschüssigen Broms nicht ganz unabhängig, und zwar in dem Sinne, daß mit Zunahme des Bromüberschusses auch die Jodbromzahl wächst. Es ist ja einleuchtend, daß, wenn der Überschuß des Broms vergrößert wird, dies beiläufig auf dasselbe herauskommt, als wenn man die Einwirkungszeit verlängert. Bei grundlegenden Bestimmungen achte man darauf, daß die frei bleibende und die zur Bindung gelangende Brommenge möglichst genau dieselbe sei. Bei alltäglichen Untersuchungen genügt es, diese Regel nur ganz roh einzuhalten.

4. Besonders wichtig ist es, wie dies auch W. Arnold betont, bei der Einwirkung des Broms auf das im Kohlenstofftetrachlorid gelöste Fett die Flasche ins Dunkle zu stellen. Auch im ungarischen Arzneibuch (III, 1909, S. XVIII) ist dieser wesentliche Umstand gebührend hervorgehoben; bei Einwirkung des Tageslichtes gelangt man nämlich zu ganz unrichtigen Ergebnissen.

5. Die Jodbromzahl mancher Fette ist kaum kleiner, wenn man anstatt der 2 Stunden die Einwirkungszeit z. B. auf 10 Minuten verkürzt, während dies für andere Fette durchaus nicht zutrifft. Dieses geringe oder bedeutendere Wachsen der Jodbromzahl mit der Zeit ist für das fragliche Fett ebenso kenn-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1916, 31, 382.