

## Analytisch-technische Untersuchungen

## Die Sieb- und Chloroformprobe als Hilfsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung von Futtermehlen.

Von Dr. Fr. BARTSCHAT.

(Eingeg. 20. Juli 1935.)

Mitteilung aus der Futtermittelabteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsstation, Münster i. W.

Bei der Untersuchung von Mühlenerzeugnissen, die für die Fütterung bestimmt sind (Roggenschrot, Gerstenschrot, Gerstenfuttermehl usw.), hat sich die Anwendung der nachfolgend beschriebenen Sieb- und Chloroformprobe, die schon vielerorts benutzt wird, sehr gut bewährt.

Bekanntlich bestehen die Futtermehle, auch bei verschieden grober Mahlung, stets aus einem Gemisch von feinstem Mehl, Mehlkernstückchen und verschiedenen großen Spelzen- und Schalenanteilen, wobei bei der üblichen makroskopischen und mikroskopischen Untersuchung die einen bei der Auffindung und Erkennung der anderen stark störend sind. Auch bei der mikroskopischen Prüfung des üblichen Salpetersäure-Laugen-Aufschlusses können vielfach, insbesondere wenn größere Mengen von Hafer spelzen vorhanden sind, geringere Mengen anderer Beimischungen schwer erkannt werden.

Das Verfahren — bis jetzt an über 150 Proben ausprobiert — wird wie folgt ausgeführt: Etwa 8—10 g der gut gemischten Handelsprobe werden auf ein Doppelsieb von je 6 cm Höhe und 10 cm Durchmesser gebracht, dessen obere Drahtsiebplatte eine Maschenweite von 1 und dessen untere eine solche von 0,5 mm<sup>2</sup> aufweist. Das obere Sieb ist von dem unteren abnehmbar und kann mit einem Deckel verschlossen werden. Unter Verwendung eines Glanzpapierbogens als Unterlage wird nun solange durch Klopfen gegen den Ballen der linken Hand gesiebt, bis aus dem

unteren Sieb keine wesentlichen Mengen von Feinmehlteilen mehr herausfallen. Die sich auf diese Weise ergebenen 3 Siebfractionen (grob, mittel und fein) werden je auf einer kleinen Handwaage bis auf  $1/10$  g gewogen und in Prozenten ausgerechnet. Die so errechneten Prozentgehalte an den 3 Siebfractionen ergeben in den meisten Fällen schon einen Anhaltspunkt dafür, ob es sich um ein reines Schrot oder um ein Futtermehl handelt oder nicht. Die Siebfractionen bei Gerstenschroten betragen durchschnittlich etwa 60% grob, 15% mittel und 25% fein; bei Roggenschroten etwa 65% grob, 15% mittel und 20% fein, während das Verhältnis bei Gerstenfuttermehlen gerade umgekehrt ist, nämlich etwa 23% grob, 17% mittel und 60% fein (s. Tabelle). Weichen diese Zahlen wesentlich ab, dann kann in vielen Fällen damit gerechnet werden, daß eine Verfälschung stattgefunden hat. Bei Gersten- und Roggenschroten können natürlich bei ausnahmsweise grober Schrotung die Prozentgehalte der groben Fraktion höher sein, das umgekehrte Verhältnis kommt jedoch bei reinen Schroten sehr selten vor, da dann der Müller bei zu feiner Schrotung nur unnötig Kraft und Strom verbrauchen würde.

Die Siebfractionen werden nun auf 3 *Petri*-Schalen gebracht und dienen zur makroskopischen und mikroskopischen Untersuchung.

Bei der makroskopischen Prüfung, insbesondere der groben Siebfraction, mit der binokularen Lupe von Leitz,

Lfd. Nr.	Art	Siebprobe			Chloroformprobe	Mikroskopischer Befund
		grob %	mittel %	fein %		
1	Gerstenschrot.....	60	22	18	0	rein
2	Gerstenschrot.....	59	19	22	0	rein
3	Gerstenschrot.....	62	21	17	0	rein
4	Roggenschrot .....	58	17	25	0	rein
5	Roggenschrot .....	68	14	18	0	rein
6	Roggenschrot .....	66	13	21	0	rein
7	Roggenschrot .....	72	7	21	0	rein
8	Gerstenfuttermehl .....	22	17	61	0	rein
9	Gerstenfuttermehl .....	23	18	59	0	rein
10	Gerstenfuttermehl .....	20	19	61	0	rein
11	Gerstenschrot.....	42	24	34	CaCO <sub>3</sub> +	Gerstenschrot + feingemahlene Hafer spelzen + CaCO <sub>3</sub>
12	Gerstenschrot.....	50	17	33	0	Gerstenschrot + Gerstenfuttermehl
13	Gerstenschrot.....	30	35	35	CaCO <sub>3</sub> + Knochenmehl	Gerstenschrot + Hirseschrot + Roggenschrot + Knochenmehl + CaCO <sub>3</sub>
14	Gerstenschrot.....	47	7	46	0	Gerstenschrot + Roggenkleie oder Nachmehl
15	Gerstenschrot.....	31	16	53	etwa 19 % CaCO <sub>3</sub>	Gerstenschrot + Roggenkleie + Hirseschrot + 19 % CaCO <sub>3</sub>
16	Gerstenfuttermehl .....	38	19	43	etwa 3 % CaCO <sub>3</sub>	Gerstenfuttermehl + Roggenschrot + Haferspelzen + Hirseschrot + Kartoffelpülpel + 3 % CaCO <sub>3</sub>
17	Gerstenfuttermehl .....	34	14	52	0	Gerstenfuttermehl + Roggenschrot + Haferspelzen
18	Gerstenfuttermehl .....	27	18	55	0	Gerstenfuttermehl + Roggenschrot + Haferspelzen + Reisspelzen + Hirseschalen + Kaffeeschalen
19	Gerstenfuttermehl .....	25	15	60	etwa 13 % Knochenmehl	Gerstenfuttermehl + Hafer spelzen + etwa 13 % Knochenmehl
20	Roggenschrot .....	58	16	26	etwa 7 % Knochenmehl	Roggenschrot + Knochenmehl
21	Roggenschrot .....	41	14	45	0	Roggenschrot + Roggenkleie
22	Roggenschrot .....	59	23	18	etwa 22 % Muschelschalen	Roggenschrot + Muschelschalenschrot
23	Roggenschrot .....	9—13	40	47—51	0	2 Roggenkleien nach Type 997
24	Haferschrot .....	52	26	22	0	rein
25	Haferschrot .....	68	14	18	0	Haferschrot + Johannisbrotschrot + Kartoffelpülpel

Wetzlar, können fremde Bestandteile leicht erkannt werden, verdächtige mit der Pinzette herausgesucht und für sich mikroskopisch identifiziert werden.

Die eigentliche mikroskopische Prüfung wird mit der mittleren und feinen Siebfaktion ausgeführt. Verwendet werden hierfür Objektträger von  $9 \times 4$  cm und einer Stärke von nur 0,6 mm und Deckgläser von derselben Stärke und  $7,5 \times 2,5$  cm Größe. Eine kleine Messerspitze der mittleren Siebfaktion bringt man auf die äußere Hälfte des Objektträgers, gibt genügend Chloralhydratlösung (1000 g Chloralhydrat + 625 cm<sup>3</sup> Wasser) hinzu und erwärmt durch ständiges Hin- und Herbewegen auf dem Mikrobrenner solange, bis ein vollständiges Durchkochen der Mischung eintritt. Das Glas zerspringt wegen der geringen Stärke äußerst selten, insbesondere dann nicht, wenn auch der nicht benetzte Teil des Objektträgers schwach erhitzt wird. Nach dem Kochen wird noch etwas Chloralhydratlösung zugegeben, die Masse mit einem Glasstäbe gleichmäßig verteilt, mit dem Deckglas bedeckt und mikroskopiert. Auch hier ist das mikroskopische Bild sehr gut, da die Teilchen alle etwa gleich groß sind und feinere oder gröbere Bestandteile nicht stören. Ist Schlämmkreide vorhanden, die störend wirkt, so gibt man zu der gekochten Masse etwa 2–3 Tropfen 25%iger Salzsäure hinzu, röhrt mit einem Glasstäbe gut um, erwärmt bis zur vollständigen Vertreibung der Kohlensäure auf dem Mikrobrenner und mikroskopiert dann.

Bei einiger Übung, insbesondere wenn Siebfaktionen von Vergleichsgemischen vorhanden sind, läßt sich aus dem makroskopischen Bilde der groben Fraktion und dem mikroskopischen Bilde der mittleren Fraktion ungefähr die Menge der zugesetzten fremdartigen Bestandteile schätzen, was besonders bei Verfälschung von Gerstenschrot und Gerstenfuttermehlen mit Roggenschrot nicht schwer ist. Bei Verfälschungen mit Roggenkleie ist jedoch hierbei auch auf das mikroskopische Bild der feinen Fraktion Rücksicht zu nehmen. Im übrigen ist schon in vielen Fällen aus der entweder rein weißen oder mehr schmutziggrauen oder dunklen Farbe der feinen Siebfaktion zu erkennen, ob es sich um reine Futterschrote bzw. Futtermehle handeln kann oder nicht.

Von der feinen Fraktion wird nun ein kleiner Teil mittels Wasserobjekts auf die Stärkeart und mittels Chloralhydratobjekts (ohne zu kochen) auf Schimmel geprüft, dann etwa die Hälfte davon in ein Reagensglas (16 × 2 cm) gebracht, mit genügend Chloroform bis zur gleichmäßigen Verteilung geschüttelt, danach das Glas mit Chloroform vollständig angefüllt und einige Minuten lang stehen gelassen. Die sich dabei oben ansammelnden Schalenpartikel werden abgenommen, auf den Objektträger gebracht, mit Chloralhydrat wie angegeben aufgeschlossen und mikroskopiert, wobei insbesondere Mutterkorn, wenn es vorher in größerem Zustande nicht beobachtet wurde; desgleichen Brandsporen, leicht zu finden sind.

Bei Gegenwart mineralischer Beschwerungsmittel wird die überstehende Chloroformschicht mit den Schalenpartikeln vorsichtig abgegossen, der Rückstand mehrmals mit kleinen Mengen Chloroform gewaschen, das Glas mit dem zurückgebliebenen Inhalt durch Drehen über der freien (nicht rauschenden) Flamme getrocknet und der Rückstand untersucht. Um einen ungefähren Anhaltspunkt über die Menge der Beschwerungsmittel zu erhalten, kann man 20 g der ursprünglichen Probe in einem Becherglase von 200 cm<sup>3</sup> mit etwa 150 cm<sup>3</sup> Chloroform wie vorstehend angegeben behandeln, nach Entfernen der Chloroformschicht und Waschen das Glas mit dem Rückstand über freier Flamme trocknen und den Rückstand wägen. Bei der Mengenangabe ist natürlich zu berücksichtigen, daß beim Vorhandensein von Schlämmkreide beim Abgießen ein kleiner Teil mit verlorengeht, und daß das Fett

im Knochenschrot dem Rückstand entzogen ist. Einen Schluß auf die Menge der vorhandenen Beschwerungsmittel aus dem Gehalt an Asche zu ziehen, führt stets zu unrichtigen Ergebnissen. Ist viel Sand vorhanden, so muß dieser gesondert bestimmt werden.

Zucker (Saccharose) und einzelne Arten von Stein- und Abfällen verhalten sich hinsichtlich der Chloroformprobe wie Mineralien. Es ist daher mit Hilfe der Chloroformprobe möglich, in Mischfuttern den Gehalt an Saccharose mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Die Chloroformprobe eignet sich weiterhin gut bei der Auffindung und zum Nachweis der etwaigen Menge der Mineralien in Mischfuttern, insbesondere ob mehr oder weniger an Fischmehl, Fleischmehl, Fleischknochenmehl, Knochenschrot, Muschelschalenschrot, Schlämmkreide usw. vorhanden ist als angegeben, besonders dann, wenn man sich die Chloroformrückstände aus verschiedenen Handelsproben der vorgenannten Futtermittel hergestellt und ihrer Menge nach bestimmt hat. So konnten wir bei Legemehlen mit Hilfe dieser Probe oft das Doppelte und mehr an Knochenschrot und Schlämmkreide als angegeben nachweisen.

Lebende Milben finden sich in der mittleren Fraktion und können hier leicht nachgewiesen werden. Tote Milben und Milbenreier gehen jedoch durch das 0,5-mm-Sieb hindurch und werden in der Chloroformaufschwemmung der feinen Fraktion (Chloralhydrataufschluß) nachgewiesen, ebenfalls Milbenkot.

Die Chloroformprobe kann auch bei der Untersuchung gewisser Lebensmittel, insbesondere von Roggen- und Weizenmehlen, zum Nachweis von Mutterkorn, Unkrautsamen und Brandsporen verwendet werden. Gerade Mutterkorn, das in Mehl bekanntlich schwer auffindbar ist, wird auf diese Weise in den auf dem Chloroform schwimmenden Schalenpartikeln angereichert und kann nicht übersehen werden.

Die Chloroformreste können mit den festen Bestandteilen zusammen in einer Flasche gesammelt und das Chloroform gelegentlich gleichfalls mit den Resten zusammen aus dem Wasserbade abdestilliert werden. Das so zurückgewonnene Chloroform ist stark wasserhaltig, es wird nach mehrtagigem Stehen im Scheidetrichter abgetrennt, durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert, mit etwas Chlorcalcium getrocknet, wieder filtriert und kann dann wieder zu demselben Zweck Verwendung finden.

### Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren angegeben, das den makroskopischen und mikroskopischen sowie den chemischen Nachweis von Verfälschungen von Mühlenerzeugnissen wesentlich erleichtert.

Bei dem Analysengang ist folgende Reihenfolge zu empfehlen:

1. Siebprobe.
2. Feststellung des Prozentgehaltes der 3 Siebfaktionen.
3. Makroskopische Durchmusterung der groben Siebfaktion.
4. Makroskopische Durchmusterung der mittleren Siebfaktion (*lebende Milben*).
5. Beobachtung der Farbe der feinen Siebfaktion.
6. Mikroskopische Prüfung der mittleren Siebfaktion (Chloralhydrataufschluß).
7. Mikroskopische Prüfung der feinen Siebfaktion (*Stärkeart, Schimmel*).
8. Chloroformprobe der feinen Siebfaktion.
9. Chloralhydrataufschluß der Chloroformaufschwemmung von 8 (*Mutterkorn, Brandsporen, tote Milben, Milbenreier usw.*).
10. Untersuchung des Bodensatzes von 8 (*mineralische Beschwerungsmittel, Sand, Milbenkot, Zucker usw.*).
11. Bestimmung der ungefähren Menge der mineralischen Beschwerungsmittel.

[A. 80.]