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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 2 (1911)

Heft: 4

Artikel: Zur Unterscheidung der Butterarten

Autor: Schaffer, F. / Fellenberg, Th. von

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984314

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8.— per Jahrg. — Ausland Fr. 10.— oder M. 8.—.
Suisse fr. 8.— par année. — Etranger fr. 10.— ou M. 8.—.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.50 (Ausland M. 1.50).
Prix des fascicules fr. 1.50 (étranger M. 1.50).

BAND II 1911 HEFT 4

Zur Unterscheidung der Butterarten.

Von Prof. Dr. F. SCHAFFER und Dr. Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes.)

Zur Unterscheidung der Rahmbutter von der Vorbruchbutter dient seit einiger Zeit die von *F. Schaffer*[1]) vorgeschlagene Probe mit *Schardinger*'s Reagens. Dieses Reagens, eine Methylenblau-Formalinlösung (M. F.-Reagens), wurde von *Schardinger*[2]) zur Unterscheidung von ungekochter und gekochter Milch verwendet.

Die in der ungekochten Milch vorhandene Aldehyd-Reduktase, auch Aldehyd-Katalase genannt, bewirkt bei 40—45° in einigen Minuten die Reduktion des Methylenblaus zu Leukomethylenblau; die Lösung wird also entfärbt, während gekochte Milch das Reagens nicht entfärbt.

In analoger Weise entfärbt die Buttermilch aus Rahmbutter das Reagens, während diejenige aus Vorbruchbutter, einem Produkt der unter Zusatz von Sauer (Molkenessig) längere Zeit auf 70—80° erhitzten Käsemolke, dies nicht mehr vermag. Eingehend studierte *M. Sandoz*[3]) die Anwendung der Reaktion auf Butter. Die Butter wird in einem Wasserbad von 40° geschmolzen. 10 cm³ des Schmelzrückstandes werden mit 10 Tropfen *Schardinger*'s Reagens versetzt und ins Wasserbad von 40—45° gestellt. Bei Rahmbutter tritt nach 3—5 Minuten Entfärbung ein, bei Vorbruchbutter ist die Blaufärbung in der Regel selbst nach einer halben Stunde noch nicht verschwunden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit führt *G. Köstler*[4]) aus, dass die

---

[1]) Sanit.-Demographisches Wochenbulletin der Schweiz, 1907.

[2]) Ztschr. Unt. d. Nahr. u. Gen. 1902, 5, 1113.

[3]) Vergl. *Sandoz,* Ueber Vorbruchbutter und ihre Unterscheidung von der Rahmbutter, Inauguraldissertation, Bern 1909.

[4]) Zur Charakterisierung unserer schweizerischen Butterarten, Landwirtsch. Jahrbuch der Schweiz, 1911, 249.

genannte Enzymreaktion nicht in allen Fällen gestattet, die Butterarten mit Sicherheit zu unterscheien, da die Zentrifugenmolkenrahmbutter, ein Produkt, welches in neuerer Zeit die Vorbruchbutter mehr und mehr verdrängt, ebenfalls die M.F.-Lösung entfärbe. Diese Butterart wird bei der Emmenthalerkäsefabrikation durch Zentrifugieren der Käsemolke gewonnen. Dabei ist die Molke längere Zeit auf ca. 56° erhitzt worden. Die Reduktasewirkung ist darin wohl gegenüber Rahmbutter etwas abgeschwächt, nicht aber zerstört, so dass eine scharfe Unterscheidung dieser beiden Butterarten auf enzymatischem Wege nicht immer leicht durchführbar ist.

Köstler (l. c.) suchte durch Aschenanalysen der Buttermilch Anhaltspunkte für die Unterscheidung der Butterarten zu gewinnen. Durch ein reichhaltiges Analysenmaterial (Calcium- und Phosphorsäurebestimmungen) weist er nach, dass besonders der Calciumgehalt der Asche brauchbare Werte liefert. Bei der Käsefabrikation wird mit dem Kasein ungefähr die Hälfte des Calciums ausgefällt, von der Phosphorsäure ungefähr ein Drittel. Infolge dessen sollten sowohl Zentrifugenmolkenbutter wie Vorbruchbutter einen bedeutend geringern Calciumgehalt aufweisen als Rahmbutter. Bei Zentrifugenmolkenbutter ist dies auch der Fall; bei Vorbruchbutter hingegen macht sich eine Gegenwirkung bemerkbar. Beim sog. Vorbrechen, beim Erwärmen der mit Molkenessig versetzten Käsemolke auf 70—80°, steigt der in der Molke noch suspendierte «Käsestaub» mit dem noch vorhandenen Fett, dem sog. Vorbruch, an die Oberfläche, wird mit letzterem abgehoben und auf Vorbruchbutter verarbeitet. Da der Käsestaub nun eine relativ calciumreiche Asche besitzt, wird die Asche der Vorbruchbuttermilch sich im Calciumgehalt einigermassen der Rahmbutter nähern.

Aus *Köstler*'s Arbeit lassen sich folgende Durchschnittszahlen berechnen:

Art der Butter	Zahl der Analysen	Ca O in % der Asche		
		Höchster Wert	Tiefster Wert	Mittel
Rahmbutter	11	22,83	20,07	21,29
Zentrifugenmolkenbutter .	6	12,87	10,19	11,91
Vorbruchbutter	20	24,94	16,41	20,92

Der Calciumgehalt der Asche lässt demnach Zentrifugenmolkenbutter ohne weiteres erkennen, während Vorbruchbutter wechselnde Zahlen gibt, die zum Teil höher, zum Teil niedriger als diejenigen der Rahmbutter sind, im Durchschnitt aber jenen nahezu gleichkommen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun vor allem, zu untersuchen, wie sich Butter aus pasteurisiertem Rahm in bezug auf die Enzymreaktionen, sowie in der Zusammensetzung der Asche von den andern Butterarten unterscheidet. Auch wollten wir uns darüber Rechenschaft geben, ob die Bestimmung des Calciums bei der gewöhnlich zur Verfügung stehenden Menge amtlich erhobener Butterproben (200 g) auch mit genügender Ge-

nauigkeit ausführbar sei. Von der Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes sahen wir hier ab, weil sie nach *Köstler*'s Untersuchungen weniger ausgeprägte Unterschiede bei den verschiedenen Butterarten zeigt, als der Calciumgehalt.

In den Kreis der Untersuchungen wurden sechs Butterproben gezogen.

1. Zentrifugenrahmbutter von der Molkereischule Rütti bei Zollikofen.
2. Butter aus pasteurisiertem Rahm der Berneralpen-Milchgesellschaft Stalden.
3. Holländische Butter aus pasteurisiertem Rahm, geliefert vom Konsumverein Basel.
4. Reine Zentrifugenmolkenrahmbutter der Molkereischule Rütti.
5. Vorbruchbutter mit ca. $^1/_3$ Rahmbutter von der milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt auf dem Liebefeld bei Bern.
6. Reine Vorbruchbutter der Anstalt Liebefeld.

Vorerst mögen die Resultate der enzymatischen Untersuchung besprochen werden. Es wurden die *Schardinger*'sche Reaktion (l. c.) auf Aldehydreduktasen und die *Rothenfusser*'sche Benzidinreaktion[1]) auf Oxydasen ausgeführt; in einzelnen Fällen wurde sie verglichen mit der *Storch*'schen Paraphenylendiaminreaktion und mit der Guajaktinkturreaktion, welche ja dieselben Körper treffen.

Das *Schardinger*'sche Reagens wird bereitet durch Mischen von 5 cm³ einer kalt gesättigten alkoholischen Methylenblaulösung mit 5 cm³ Formalin (40%ig) und 190 cm³ Wasser.

Neuerdings gibt *Barthel*[2]) an, es dürfe nicht das salzsaure Salz der Methylenblaubase, sondern es müsse das Zinkchloriddoppelsalz verwendet werden. Wir verschafften uns das Zinkchloriddoppelsalz (Methylenblau 2 B, Pulver extra, bezogen von der Firma *C. A. F. Kahlbaum*) und konstatierten, dass es für diesen Zweck unbrauchbar ist. Es löst sich sehr schwer in Alkohol und gibt, in der vorgeschriebenen Weise mit Formalin und Wasser verdünnt, eine Lösung, welche viel zu blass ist. Wenn man 10 cm³ Milch mit 1 cm³ dieses Reagens versetzt, färbt sie sich kaum sichtbar. Das gewöhnliche Methylenblau, das Chlorhydrat (z. B. das Produkt der Firma *Dr. F. Grübler & Co.*, Leipzig) leistet gute Dienste. *Barthel* hat offenbar die beiden Farbstoffe verwechselt. In dieser Annahme werden wir dadurch bestärkt, dass unser Zinkchloriddoppelsalz ein rotbraunes Pulver ist, das Chlorhydrat hingegen ein grünglänzendes; *Barthel* beschreibt im Gegensatz dazu das Zinkchloriddoppelsalz als ein «kristallinisches, grünglänzendes, grobkörniges Pulver», das Chlorhydrat als «dunkelblaues oder rotbraunes, bronzeglänzendes Pulver».

Zur Gewinnung der Buttermilch eignet sich das von *Köstler* (l. c.) angegebene Verfahren vorzüglich. Für die Enzymreaktionen würde zwar das

[1]) Ztschr. Unt. Nahr. u. Gen. 1908, **16**, 74.
[2]) Ztschr. Unt. Nahr. u. Gen. 1911, **21**, 521.

gewöhnliche Ausschmelzen auch genügen, nicht aber zur quantitativen Bestimmung der Asche und des Calciums. Wir geben das Verfahren hier wörtlich wieder.

«Beidseitig offene Glasröhren werden in der Weise mit Butter beschickt, dass man, wie bei der Entnahme einer Bohrprobe, durch wiederholtes senkrechtes Einpressen der etwas angewärmten Röhre in die Butter einen Butterpfropf nach dem andern einschiebt, bis die Röhre annähernd mit Butter gefüllt ist. Dann dreht man von unten einen Gummipropfen in die Röhre ein und stellt letztere ins Wasserbad von ca. 50° C. Ist die Butter vollständig geschmolzen, dann werden die Röhren in einer Gerber'schen Schleuder zentrifugiert. Auf diese Weise scheidet sich das Fett scharf von der Buttermilch ab. Man lässt nun die Röhren mit dem Zapfen nach unten in kaltem Wasser stehen. Ist das Fett vollständig erstarrt, dann werden die Röhren mit dem Zapfen nach oben gekehrt, letzterer wird herausgezogen, und die auf dem erstarrten Butterfett ruhende Buttermilch kann mit Anwendung der Wasserspritzflasche sauber in eine vorbereitete Platinschale gespült werden.»

Diese speziell für die Aschenanalyse abgefasste Arbeitsweise wird bei Enzymreaktionen etwas abgeändert. Die Butter wird bei 40° geschmolzen; nach dem Zentrifugieren wird ein Teil des Fettes abgehebert; dann lässt man das Reagens der Glaswand entlang herabfliessen und mischt durch kreisende Bewegung. Bei der M.F.-Reaktion versetzen wir die bei gewöhnlicher Temperatur gehaltene Milch, bezw. Buttermilch mit $^1/_{10}$ seines Volumens an Reagens, bringen das Reagensglas sofort in das Wasserbad und notieren die Zeit. Die Entfärbungszeit bezieht sich also nicht auf die Zeit, während welcher das Reaktionsgemisch auf 45° Grad gehalten wird, sondern die Zeit des Anwärmens ist auch mit inbegriffen. Bei Verwendung kleiner Mengen ist die Zeit des Anwärmens und somit auch die Entfärbungszeit etwas geringer, als bei grösseren. Von Milch werden in der Regel 10 cm³ genommen, bei der Buttermilch empfiehlt es sich, ca. 2,5—3 cm³ zu nehmen, die Menge, welche erhalten wird durch Ausschmelzen von 15 bis 20 g Butter. Es kommt nicht so sehr darauf an, das das Verhältnis von Reagens zu Milch genau wie 1 : 10 ist, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

	Menge des Reagens	Entfärbungszeit
10 cm³ Milch	2 cm³	9 Minuten
	1 »	6 »
	0,5 »	7 »

Mit 1 cm³ Reagens wurde die Milch sogar noch etwas schneller entfärbt, als mit 0,5 cm³.

Die Benzidinreaktion nach *Rothenfusser* (l. c.) wird ausgeführt durch Versetzen von 10 cm³ Bleiserum (die Milch wird mit 20% Bleiessig versetzt und filtriert) mit etwa 2 Tropfen 0,3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung,

5—10 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Benzidinlösung und etwas verdünnter Essigsäure. Bei Gegenwart von Oxydasen tritt eine intensiv blaue Färbung auf, welche nach einigen Minuten schmutziggrau wird.

Bei Butter wenden wir nicht das Bleiserum an, da es etwas zu grosse Mengen Ausgangsmaterial beansprucht, sondern direkt die Buttermilch. Die Reaktion ist dann etwas weniger empfindlich, aber immer noch deutlicher, als diejenige mit Paraphenylendiamin oder mit Guajaktinktur.

Unsere sechs Butterproben wurden mit Ausnahme der holländischen Butter am Tage der Herstellung geprüft, die holländische am Tage der Ankunft, immerhin noch in recht frischem Zustande. Von Nr. 1 und 4 standen uns Proben der zugehörigen Buttermilch zur Verfügung.

Nr.		M. F.-Reaktion	Benzidin-Reaktion
1	Zentrifugenrahmbutter, Rütti . .	1′ 10″	sehr starke Blaufärbung.
2	Butter aus past. Rahm, Stalden .	12′	keine »
3	Butter aus past. Rahm, holländisch	>30′	» »
4	Zentrifugenmolkenbutter, Rütti .	12′	schwache »
5	Vorbruchbutter + 1/3 Rahmbutter, Liebefeld	0′ 45″	keine »
6	Vorbruchbutter, Liebefeld . . .	>30′	» »
	Buttermilch 1.	1′ 5″	sehr starke »
	Buttermilch 2.	4′ 45″	schwache »

′ = Minuten, ″ = Sekunden, > = nicht entfärbt.

Die Butter aus pasteurisiertem Rahm von Stalden wurde für uns speziell hergestellt: sie bildet gegenwärtig keinen Handelsartikel der Berneralpen-Milchgesellschaft mehr. Infolgedessen war sie offenbar mangelhaft pasteurisiert worden; dies zeigt sich nicht nur darin, dass das *Schardinger*-Reagens in 12 Minuten entfärbt worden ist, dass also noch Aldehydreduktasen zugegen sind, sondern besonders auch im hohen Keimgehalt. Dr. *Thöni* untersuchte die Butter bakteriologisch und fand im Gramm ca. 60 Millionen Keime, worunter viel Bact. coli. Das Produkt kann somit nicht sehr hoch erhitzt worden sein. Die Oxydase ist immerhin abgetötet. Die holländische Butter aus pasteurisiertem Rahm hingegen enthält nur noch 7 Millionen Keime; Bact. coli ist nicht mehr vorhanden; auch die Enzymreaktionen treten nicht mehr auf. Es ist zu erwarten, dass sich Butter aus pasteurisiertem Rahm in der Regel so verhält. Auffallend ist das Verhalten der Vorbruchbutter Nr. 5, welche 1/3 Rahmbutter enthält. Die Menge Rahmbutter genügte, um eine sehr starke Reduktasewirkung zu erzeugen, die Oxydasewirkung hingegen bleibt aus, während man doch erwarten sollte, die letztere Reaktion sei nur um das Dreifache abgeschwächt gegenüber einer reinen Rahmbutter.

Köstler empfiehlt, die M. F.-Reaktion bei 70° statt bei 45° auszuführen,

da nach *E. Brand*[1]) das Optimum der Reaktion bei 70° liegt und die der Milch eigentümliche Aldehydreduktase erst bei 80° zerstört werden soll zum Unterschied von der durch Bakterien erzeugten Reduktase (dem Enzym, welches formalinfreie Methylenblaulösung entfärbt), welche bei niedrigerer Temperatur ihre Wirkung einbüsst. *Köstler* will durch Arbeiten bei 70° die Bakterienwirkung ausschalten; es soll dies bei der Unterscheidung der Butterarten Vorteile bieten. Nun aber lassen sich *Köstler's* Versuche nicht einfach durch die Ausschaltung der Bakterienwirkung erklären. Er führt zwei Milchen an, welche die Entfärbungszeiten 6 Minuten und 20 Minuten ergeben, daneben eine Buttermilch mit 3 Sekunden. Werden die beiden Milchen 5 Minuten lang auf 70° erhitzt, so entfärben sie die M. F.-Lösung bei 70° innert 2 Stunden nicht mehr. Wird aber die Buttermilch 5 Minuten auf die genannte Temperatur gebracht, so wird die Entfärbungszeit nur von 3 auf 5 Sekunden verlängert. Nach zweistündigem Erhitzen der Buttermilch auf 70° beträgt die Entfärbungszeit 40 Sekunden. Wir sehen also, dass die Aldehydreduktasewirkung bei der gewöhnlichen Milch bei 70° schon innert 5 Minuten vollständig zerstört wird, während sie bei der Buttermilch bei dieser Temperatur anscheinend nahezu beständig ist.

Man kann doch nicht annehmen, dass die beiden Milchen nur die bei 70° zerstörbare Bakterienreduktase enthalten hätten, die Buttermilch hingegen die beständige Milchaldehydreduktase. Wie wollen wir uns dieses eigentümliche Verhalten erklären? Woher kommt es überhaupt, dass die Buttermilch in unerhitztem Zustande so ungemein viel kräftiger wirkt, als die Milch? Dass sie die Aldehydreduktase in angereichertem Zustande enthalten muss, geht aus einer Arbeit *O. Jensen's*[2]) hervor, worin gezeigt wird, dass dieses Enzym an die Fettkügelchen und speziell an ihren Membranschleim gebunden ist. Wenn nun beispielsweise aus einer Milch 10 % Rahm abgeschieden werden, welche 4 % Butter und 6 % Buttermilch liefern, so enthalten diese 6 % nahezu die gesamte Menge der Aldehydreduktase der ursprünglichen Milch, die Buttermilch sollte demnach etwa 17 mal so enzymreich sein, wie die Ausgangsmilch. Nun aber reduziert unsere Buttermilch 120 mal so schnell, wie die eine Milch und gar 400 mal so schnell, wie die andere. Wenn wir nun schon die Berechtigung nicht haben, die Enzymmengen proportional den Entfärbungszeiten anzunehmen, so ist es doch einleuchtend, dass die Enzymmenge bei der Buttermilch bedeutend grösser ist, als aus der Berechnung zu erwarten war.

Folgender Erklärungsversuch dürfte vielleicht einiges Licht in diese Verhältnisse bringen. Nach *Jensen* (l. c.) wirkt ein anderes Enzym, die Peroxydase, der Aldehydreduktase entgegen. Peroxydase ist vollständig wasserlöslich; bei der Rahmabscheidung findet also keine Anreicherung dieses Enzyms statt, die Buttermilch muss somit im gleichen Volumen

[1]) Münchner med. Wochenschrift, **54**, 821; Chem. Centralblatt, 1907, II, 85.
[2]) Zentralblatt für Bakteriologie, 2. Abt. 1907, **18**, 223.

gleichviel davon enthalten, wie die ursprüngliche Milch, während wir gesehen haben, dass die Reduktase in ungefähr 17facher Konzentration da ist. Deshalb kann auch die hemmende Wirkung der Oxydase hier nur gering sein. Stellen wir uns z. B. vor, in der ursprünglichen Milch seien 10 Reduktaseeinheiten vorhanden, 9 davon würden durch die hemmende Wirkung der Oxydase ausgeschaltet, eine komme zur Wirkung. In der Buttermilch haben wir nun 17mal mehr Reduktase, also 170 Einheiten; davon werden wieder 9 durch die Oxydase gehemmt; es kommen also 161 zur Wirkung. Die Buttermilch müsste eine 161mal stärkere Wirkung entfalten, als die Milch, was den tatsächlichen Verhältnissen ungefähr entspricht. Nun ist aber die Aldehydreduktase bei 70° nicht ganz beständig, sondern sie geht bei dieser Temperatur allmählig zugrunde. Vielleicht ist es unter anderm wieder die Oxydase, welche sie unwirksam macht. Während nun in der Milch die Menge der Oxydase genügt, um die Reduktase bei 70° in Zeit von 6 Minuten abzutöten, so vermag sie in der Buttermilch gegenüber der viel grösseren Menge Reduktase selbst in 2 Stunden nur eine geringe Schädigung zu bewirken.

Betrachten wir nun die folgende Tabelle *Köstler's* vom Standpunkt dieser Hypothese aus.

10 ccm Milch resp. 20 g Butter entfärben 1 ccm M. F.-Lösung in: (′ = Minuten, ″ = Sekunden, h = Stunden)

	Vollmilch		Magermilch		Magermolke		Zentrifugenrahm		Zentrifugenbuttermilch		Zentrifugenbutter	
Versuchstemperatur . .	50°	70°	50°	70°	50°	70°	50°	70°	50°	70°	50°	70°
Nr.												
1	6′	17′	17′	>2 h	>2 h	2 h	12″	2″	15″	2″	90″	20″
2	5′	4,5′	20′	>2 h	2 h	2 h	10″	2″	18″	1″	60″	10″
3	2′	1′	5′	>2 h	2 h	2 h	10″	1″	13″	3″	75″	30″
4	3′	1′	4,5′	>2 h	2 h	2 h	12″	3″	15″	4″	80″	25″
5	2′	6′	8′	>2 h	2 h	2 h	10″	1″	12″	3″	40″	10″

Die Vollmilch entfärbt in der Regel bei 70° schneller als bei 50°. Die Magermilch, welche bei 50° bedeutend langsamer als die Vollmilch entfärbt, verliert ihre Wirkung bei 70° vollständig; innert 2 Stunden tritt keine Entfärbung ein. Wenn wir die Vollmilch zu 3,5 % Fett, die Mage milch zu 0,5 % annehmen, so sollte, unter der Voraussetzung, dass Aldehydreduktase an das Fett gebunden ist, 7 mal weniger von die Enzym in der Magermilch sein als in der Vollmilch; die Oxydase hing ist in gleicher Menge vorhanden. Die Oxydase vermag nun offenba 70° die in der Magermilch vorhandene Reduktase abzutöten, bevor s entfärbende Wirkung auf die Methylenblaulösung ausgeübt hat.

Vollmilch hingegen ist infolge ihres höhern Reduktasegehaltes die Lösung schon entfärbt, bevor die Zerstörung des Enzyms vollendet ist. Wir haben also hier zwei entgegengesetzte Reaktionen: 1. die Entfärbung der Lösung durch die Reduktase, 2. die Zerstörung der Reduktase, vermutlich durch die Oxydase unter Mithilfe der Milchsäure. Daneben muss sich auch die von *Brand* (l. c.) festgestellte Zerstörung der Bakterienreduktase durch die erhöhte Temperatur abspielen. Beim Zentrifugenrahm, der Zentrifugenbuttermilch und der Zentrifugenbutter haben wir überall eine kurze Entfärbungszeit bei 70°, denn diese Produkte enthalten alle die Reduktase in angereichertem Masse.

Es ist nun gut möglich, dass die die Reduktase hemmende und bei höherer Temperatur abtötende Wirkung nicht der Oxydase zukommt, sondern einem andern Milchbestandteil, z. B. der Milchsäure; vielleicht ist es auch eine kombinierte Wirkung verschiedener Faktoren. Jedenfalls sind es wasserlösliche Stoffe, welche sich bei der Aufrahmung nicht im Rahm konzentrieren. Wir haben sie in unsern Ausführungen lediglich deshalb als Oxydase angesprochen, weil sich in der Literatur Angaben über die Reduktase hemmende Wirkung dieses Enzyms finden. Tatsächlich schädigt aber auch Milchsäure die Reduktase. *Sandoz* (l. c.) zeigte, dass durch längeres Erhitzen der Milch mit Milchsäure die Entfärbungszeit zunimmt und zwar um so mehr, je länger die Erhitzung dauerte.

Ob nun die von *Köstler* vorgeschlagene Ausführung der M. F.-Reaktion bei 70° von Vorteil ist, muss die Praxis entscheiden. Man könnte die Wirkung bei 70° ungefähr folgendermassen formulieren: Ist viel Reduktase da, so tritt die Entfärbung in sehr kurzer Zeit ein; ist wenig da, so tritt sie relativ spät oder gar nicht ein, da während der ganzen Zeit der Erwärmung stetsfort Reduktase zerstört wird. Die Eliminierung der durch Bakterien erzeugten Reduktase soll natürlich dabei nicht in Abrede gestellt werden.

Von 5 unserer Butterproben führten wir die M. F.-Reaktion auch zu spätern Zeiten aus, um zu sehen, wie die Reduktasewirkung sich mit der Zeit ändert. Die Butterproben wurden im Eisschrank aufbewahrt; öfters funktionierte derselbe aber mangelhaft, so dass die Proben nicht wirklich konstant bei so niedriger Temperatur verblieben. Es wurde bei 45° gearbeitet.

Nr.		Frisch	1 Tag	2 Tage	8 Tage	9 Tage	20 Tage
1	Rahmbutter, Rütti	1′ 10″	0′ 15″	—	—	—	1′ 30″
2	Butter aus past. Rahm, Stalden	12′	—	10′	—	—	12′
3	Butter aus past. Rahm, holländ.	30′	—	—	—	30′	—
4	Centrifugenmolkenbutter, Rütti	12′	11′	—	—	—	25′
5	Vorbruch- + $^1/_3$ Rahmbutter .	0′ 45″	—	—	1′ 45″	—	—

Im Anfang nimmt die Entfärbungszeit ab, wohl infolge der Bildung von Bakterienreduktase; dann nimmt sie allmählig wieder etwas zu, wegen der hemmenden Wirkung der durch die Bakterien gebildeten Säuren. Nach 20 Tagen braucht beispielsweise die Rahmbutter Nr. 1 1½ Minuten gegenüber 1 Minute 10 Sekunden des frischen Produktes. Einen grossen Einfluss übt das Alter der Butter somit nicht aus.

Zur Ausführung der *Calciumbestimmungen der Asche* wurde in allen Fällen die nach *Köstler* (siehe oben) abgeschiedene Buttermilch aus 100 g Butter verascht. Es zeigte sich, dass es notwendig ist, die Veraschung unter Auslaugen der Asche vorzunehmen, da sonst leicht Alkalien sich verflüchtigen und der Calciumgehalt, bezogen auf die Asche, zu hoch gefunden wird. Es wurden überall Doppelbestimmungen ausgeführt; die Differenzen rühren in einzelnen Fällen teilweise davon her, dass es selbst bei so grossen Mengen Butter oft schwierig ist, richtige Durchschnittsproben zu fassen, indem gelegentlich die Buttermilch in grossen Tropfen herausquillt. In der Regel zeigen unsere Differenzen, welche Fehler bei normalen Arbeiten etwa zu erwarten sind.

Zur Bestimmung des Calciums wurde die Asche in 3 cm^3 verdünnter Salzsäure (1 : 4) unter Anwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Dann wurde durch ein kleines Filterchen filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion nachgewaschen; das Filtrat beträgt ca. 30 cm^3. Man setzt einen Tropfen Methylorange zu und neutralisiert unter gleichzeitigem Anwärmen tropfenweise mit Ammoniak (1 : 4), bis die Farbe nach gelb umschlägt. Es entsteht ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Man fügt 1 cm^3 30 %ige Essigsäure hinzu, versetzt mit 10 cm^3 doppolt-normalem Ammoniumchlorid und fällt in der Hitze mit 1—2 cm^3 heisser gesättigter Ammonoxalatlösung. Der Niederschlag wird nach 4 Stunden filtriert, verascht, 10—15 Minuten vor dem Gebläse geglüht, in einem Natronkalkexsiccator mit Natronkalk-Chlorcalciumansatzrohr abgekühlt und in einem Wägegläschen verschlossen gewogen.

Da die Bestimmung etwas lange dauert und es trotz sorgfältigem Arbeiten vorkommen könnte, dass die geringen Kalkniederschläge, um die es sich hier handelt, nach dem Glühen merkbare Mengen Kohlensäure aufnehmen, hielten wir es für vorteilhaft, die gravimetrische Bestimmung durch die titrimetrische zu ersetzen.[1]) Zu dem Zwecke wurde in allen Fällen der Kalkniederschlag nach dem Wägen in Salzsäure gelöst und in der eben beschriebenen Weise nochmals gefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit heissem Wasser wird der Oxalat-Niederschlag in ein Becherglas gespühlt, das Filter 2 mal mit warmer Schwefelsäure (1 : 4), dann mit heissem Wasser auf ca. 70 cm^3 gebracht und mit $\frac{n}{20}$-Permanganatlösung titriert. Die Permanganatlösung wurde mit reiner Oxalsäure eingestellt. 1 cm^3 $KMnO_4$ entspricht 0,0014 g CaO.

[1]) Vergl. *Treadwell,* Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl. 1908, Seite 479.

Tabelle I gibt die Zahlen wieder, welche durch direktes Veraschen, ohne Auslaugen der Asche, erhalten wurden.

Tabelle I.

Veraschung ohne Auslaugen.

Nr.		Gravimetrisch			Titrimetrisch		
		g Asche in 100 g	g Ca O in 100 g	% Ca O der Asche	cm³ $\frac{n}{20}$-KMnO₄	g Ca O in 100 g	% Ca O der Asche
1	Centrifugenrahmbutter, Rütti .	0,0744	0,0168	22,6	11,00	0,0135	20,6
		0,0737	0,0154	20,9	10,70	0,0149	20,2
2	Butter aus past. Rahm, Stalden	0,1162	0,0265	22,8	17,40	0,0242	20,8
		0,1130	0,0264	23,4	17,30	0,0240	21,2
3	Centrifugenmolkenbutter, Rütti	0,0766	0,0083	10,8	5,27	0,0072	9,4
		0,0667	0,0076	11,4	5,13	0,0071	10,7
		in 25 g			in 25 g		
	Rahmbuttermilch 1	0,1791	0,0442	24,7	31,25	0,0433	24,2
		0,1772	0,0442	23,8	31,25	0,0433	24,4
	Molkenbuttermilch 2	0,0831	0,0113	13,6	8,25	0,0114	13,7
		0,0999	0,0113	11,3	8,20	0,0114	11,4

In einzelnen Fällen stimmen die g Ca O in 100 g Butter sehr gut überein, während die % grössere Differenzen aufweisen, indem durch verschieden langes Glühen Alkalien sich in verschiedener Menge verflüchtigt haben. Desshalb wurden die Bestimmungen wiederholt, wobei diesmal die Asche, bezw. die Kohle nach dem Hauptbrand ausgelaugt wurde.

Tabelle II.

Veraschung unter Auslaugen.

Nr.		Gravimetrisch			Titrimetrisch		
		g Asche in 100 g	g Ca O in 100 g	% Ca O der Asche	cm³ $\frac{n}{20}$-KMnO₄	g Ca O in 100 g	% Ca O der Asche
1	Centrifugenrahmbutter, Rütti .	0,0744	0,0144	19,4	10,90	0,01511	20,3
		0,0744	0,0143	19,2	10,75	0,01490	20,0
2	Butter aus past. Rahm, Stalden	0,1183	0,0239	20,2	16,80	0,02329	19,7
		0,1143	0,0229	20,0	16,60	0,02301	20,1
3	Butter aus past. Rahm, holländ.	0,1221	0,0223	18,3	15,15	0,0210	17,2
		0,1248	0,0224	18,0	15,35	0,0213	17,1
4	Centrifugenmolkenbutter, Rütti	0,0763	0,0078	10,2	5,30	0,0074	9,6
5	Vorbruch- + ⅓ Rahmbutter .	0,0659	0,0112	17,0	8,20	0,0112	17,0
		0,0646	0,0104	16,9	7,80	0,0106	16,4
6	Reine Vorbruchbutter, Liebefeld	0,0489	0,0076	15,5	—	—	—
		0,0494	0,0072	14,6	5,45	0,0076	15,4

Die Zahlen zeigen eine recht gute Uebereinstimmung, wenn die geringen, zur Verwendung kommenden Mengen Asche berücksichtigt werden. Die Bestimmungen lassen sich also mit 100 g Butter genügend genau durchführen. Immerhin muss mit Differenzen von ca. 1—2 % gerechnet werden; desshalb hat es auch keinen Sinn, die zweite Dezimale nach dem Komma anzugeben.

Sehr scharf unterscheidet sich die Zentrifugenmolkenbutter von der Rahmbutter (Zentrifugenbutter). Der Calciumgehalt ihrer Asche beträgt nur halb so viel, wie bei Rahmbutter. Die Vorbruchbutter steht ungefähr in der Mitte zwischen den genannten beiden Butterarten. Wie oben angegeben, erhöht ihr «Käsestaub» ihren Calciumgehalt nicht unwesentlich. Die Proben Butter aus pasteurisiertem Rahm zeichnen sich beide durch einen verhältnismässig sehr hohen Aschengehalt aus. Ob dies für diese Produkte charakteristisch ist, lässt sich nach diesen zwei Beispielen natürlich nicht sagen. Bei der holländischen Butter Nr. 3 nähert sich der Calciumgehalt den Werten für Vorbruchbutter; eine scharfe Unterscheidung ist also bei Butter mit 17—18 % CaO schwierig. Günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Werte auf Buttermilch beziehen.

Die Buttermilch lässt sich nach der Fettbestimmung durch Subtraktion des Fettes von 100 berechnen. Eine weit einfachere Methode, welche in einigen Minuten ausführbar ist und stets unter sich genügend übereinstimmende Werte liefert, besteht darin, dass man das Fett nach *Köstler,* wie oben angegeben, in einem beidseitig offenen Röhrchen schmilzt, zentrifugiert und die Schichthöhen einerseits des Fettes + Buttermilch (a), andrerseits der Buttermilch (b) misst. Der Gehalt an Buttermilch ist dann $\frac{100\,b}{a}$.

Die Methode ist nicht ganz genau. Da das spez. Gewicht des Fettes etwas geringer ist, als das der Buttermilch, wird der Wert für Buttermilch etwas herabgedrückt. Andrerseits wird er dadurch wieder etwas erhöht, dass die Buttermilch stets noch Fett enthält. Meist differieren die Werte nur um einige Zehntel-Prozent. Die Methode kann auch als Vorprobe dafür dienen, ob eine Butter den vorgeschriebenen Fettgehalt von 82 % hat. Bei Serienuntersuchungen wird man z. B. alle Proben, bei welchen mehr als 83,5 % Fett gefunden wird, ausschalten und sich darauf beschränken können, bei den Proben mit weniger als diesem Fettgehalt die genaue Bestimmung durchzuführen.

Tabelle III.

Nr.		Nach *Kreis*			Aus der Schichthöhe		
		Wasser	Fett	Buttermilch	a	b	Buttermilch $\frac{100\,b}{a}$
1	Centrifugenrahmbutter, Rütti	11,23	86,68	13,32	10,25	1,32	12,9
2	Butter aus past. Rahm, Stalden . . .	15,34	82,16	17,84	12,05	2,15	17,8
3	Butter aus past. Rahm, holländisch . .	12,92	85,82	14,72	10,65	1,60	15,0
4	Centrifugenmolkenbutter, Rütti . . .	10,56	86,50	13,50	12,60	1,55	12,3
5	Vorbruch- + 1/3 Rahmbutter, Liebefeld	16,56	82,82	17,18	10,00	1,75	17,5
6	Reine Vorbruchbutter, Liebefeld . . .	14,55	82,65	17,35	11,55	1,85	16,1

Tabelle III gibt die Wasser- und Fettbestimmungen nach *Kreis*, sowie die Bestimmungen der Buttermilch aus der Schichthöhe wieder. (Siehe vorhergehende Seite.)

In der Tabelle IV sind die Werte für CaO, auf Buttermilch bezogen, neben den % CaO der Asche angegeben.

Tabelle IV.

Nr.		% CaO der Asche	% CaO der Buttermilch
1	Centrifugenrahmbutter, Rütti	19,4	0,112
2	Butter aus past. Rahm, Stalden	20,2	0,134
3	Butter aus past. Rahm, holländisch . . .	18,3	0,149
4	Centrifugenmolkenbutter, Rütti	10,2	0,063
5	Vorbruch- + 1/3 Rahmbutter, Liebefeld . .	17,0	0,064
6	Reine Vorbruchbutter, Liebefeld	15,5	0,047

Wie ersichtlich ist, erhält man auch für Vorbruchbutter äusserst niedrige Werte, wenn man sie auf Buttermilch bezieht. Dies kommt daher, dass in der Praxis die Vorbruchbutter ausgewaschen und dadurch ihre Buttermilch verdünnt wird. Der Kalkgehalt, bezogen auf Buttermilch, ist immerhin mit einer gewissen Vorsicht bei der Beurteilung zu verwenden. Wenn es vorkommen sollte, dass auch Rahmbutter ausgewaschen wird, so müssten natürlich auch dort niedrigere Werte erhalten werden. Es wird deshalb wohl am richtigsten sein, sowohl den Kalkgehalt der Asche, als auch der Buttermilch zu berechnen und daneben auch die Entfärbungszeiten der Methylenblau-Formalinlösung in Betracht zu ziehen.

Unsere Resultate, betreffend den Calciumgehalt, decken sich mit denjenigen *Köstler*'s in befriedigendem Masse. Wie zu erwarten war, zeigt Butter aus pasteurisiertem Rahm ungefähr dieselben Zahlen, wie Rahmbutter.

Beiträge zur mikroskopischen Untersuchung des Honigs

mit spezieller Berücksichtigung des Schweizerhonigs und der in die Schweiz eingeführten fremden Honige.

Von K. FEHLMANN.

(Mitteilung aus der pharmaceutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum.)

(Fortsetzung und Schluss).

Zürich.

Nr. 37 (269): ***Uster.***

A. d. I.: Wiesenflora, Esparsettenfeld unweit des Standes, Salbei, Scabiose etc. Honigtau. Frühjahrshonig.

Zahl der Pollenkörner sehr gross.