Diacetyl in Milchprodukten

Autor(en): **Mohler, H. / Herzfeld, E.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **26 (1935)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-984099

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Diacetyl in Milchprodukten.

Von Dr. H. MOHLER, Stadtchemiker und P. D. Dr. E. HERZFELD,
Leiter des Med.-chem. Instituts, Zürich.

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde darauf hingewiesen, dass in die Schweiz teils als «organische Hilfsstoffe für Butter und Margarine», teils als «Aromakulturen» bezeichnete Butteraromapräparate eingeführt werden, deren aromagebender Bestandteil Diacetyl ist. Die Verwendung dieser Präparate ist in der Schweiz bei der Butter- und Margarinefabrikation verboten. In einer darauffolgenden Mitteilung[2]) wurde ein Verfahren zum Nachweis des Diacetyls beschrieben, das auf die Methode von *Vizern* und *Guillot*[3]) sich stützt. Das Diacetyl wird dabei im Glycerinbad mit Alkohol abdestilliert und im Destillat nach *Tschugaeff*[4]) mit Hydroxylaminchlorhydrat und Nickelsulfat als Nickeldimethylglyoxim identifiziert. Bei Anwesenheit von Diacetyl entsteht ein dunkelroter Niederschlag oder an den Gefässwandungen eine dunkelrote Zone. Violette oder rötlich-violette Färbungen betrachten wir für die Anwesenheit von Diacetyl nicht als beweisend.

Um den positiven Ausfall der Dimethylglyoximreaktion durch eine zweite, auf anderer Grundlage beruhenden Reaktion zu stützen, wurde das spektrophotometrische Verfahren angewendet[5]). Nachdem nicht jedes Laboratorium mit einer spektrographischen Apparatur ausgerüstet ist und eine einfache quantitative Methode wünschbar war, wurde die Untersuchung in einer anderen Richtung fortgesetzt.

Die Anwendung des Diacetyls als Butteraromaprodukt ist in erster Linie auf die chemischen Arbeiten von *H. Schmalfuss* und *Mitarbeitern*[6]) und dann auf die bakteriologischen Arbeiten von *C. van Niel, A. Kluyver* und *H. Derx*[7]) zurückzuführen*). Diese Autoren kamen aber, wie auch *R. Burri*[8]) und *W. Ritter*[9]) zur Auffassung, dass es sich in Diacetyl nicht um den alleinigen Träger, sondern nur um eine Komponente des Butteraromas handelt.

---

[1]) Diese Zeitschr., **23**, 265 (1932).
[2]) Diese Zeitschr., **24**, 274 (1933).
[3]) Ann. Fals., **25**, 459 (1932) und C. 1933, I, 528.
[4]) Z. anorg. Ch., **46**, 144 (1905) und B. **38**, 2520 (1905).
[5]) Z. anal. Ch., **96**, 399 (1934).
[6]) B., **60**, 1035 (1927) und Biochem. Zeitschr., **216**, 330 (1929).
[7]) Biochem. Zeitschr., **216**, 234 (1929).
[8]) Diese Zeitschr., **25**, 1 (1934).
[9]) Landw. Jahrb. d. Schweiz, 218 (1934).

*) In der Mitteilung mit E. Waser (Diese Zeitschr., **23**, 265 (1932) blieb die Arbeit von H. Schmalfuss und Mitarbeitern, die mir damals nicht bekannt war, unerwähnt, und es wurde nur auf die Arbeit der holländischen Forscher hingewiesen. Meines Erachtens kommt jedoch H. Schmalfuss die Priorität zu. *H. Mohler.*

Nach *Schmalfuss* ergibt 1 kg Butter 0,0001—0,0006 g Diacetyl als Nickeldimethylglyoxim**). *Van Niel* und Mitarbeiter fanden einen Diacetylgehalt von 0,0002—0,0004 g pro 100 g Butter.

Um der Frage des Nachweises des Butteraromas nahe zu treten, wurden zunächst von dem einen von uns (E. H.) verschiedene qualitative Reaktionen ausprobiert, von denen sich besonders eine als quantitative Methode ausarbeiten liess.

Methodik.

1. Salicylaldehydprobe.

Reagenzien:

a) 10%ige alkoholische (96 Vol.%) Salicylaldehydlösung;

b) gesättigte, wässerige Kalilauge.

Ausführung der Reaktion:

Man stellt sich eine frische 0,1%ige Lösung von Diacetyl in Wasser her, füllt von dieser Lösung in das erste und zweite Röhrchen einer Reihe je 1 cm³, pipettiert in das zweite, dritte, sowie in alle andern Röhrchen je 1 cm³ destilliertes Wasser, vermischt den Inhalt des zweiten Röhrchens, pipettiert hievon 1 cm³ in das dritte Röhrchen, vermischt dessen Inhalt, pipettiert auch hievon 1 cm³ in das vierte Röhrchen usw., bis das zehnte Röhrchen erreicht ist. Man versetzt hierauf den Inhalt eines jeden Röhrchens mit 0,5 cm³ der Salicylaldehydlösung und nach dem Vermischen sofort mit je 1 cm³ der Kalilauge. Nach 1 Stunde Stehen wird die Grenze der eben noch sichtbaren gelbroten Färbung festgestellt. Bei wiederholten Untersuchungen zeigte sich eine *Empfindlichkeitsgrenze von 0,1 mg.*

2. Die Jodoformprobe.

Reagenzien:

a) Eine gesättigte Jod-Jodkaliumlösung (10 g Kaliumjodid werden mit 5 g Jod vermischt und in kleinen Portionen in 4 cm³ Wasser gelöst);

b) gesättigte wässerige Sodalösung.

Ausführung der Reaktion:

Man verwendet eine Verdünnungsreihe wie oben angegeben, versetzt den Inhalt eines jeden Röhrchens mit 0,25 cm³ der Jod-Jodkaliumlösung, sowie 3 cm³ der gesättigten Sodalösung. Bei einer Diacetyllösung von 0,1 mg traten nach 1 Stunde deutliche Jodoformkristalle auf. *Empfindlichkeitsgrenze 0,1 mg.*

3. Phenylhydrazinprobe.

Reagenzien:

Als Reagens wurde jedesmal eine frische Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin (schneeweiss puriss, A.-G., vorm B. Siegfried, Zofingen)

**) Zur Umrechnung von Nickelsalz in Diacetyl ist der Faktor 0,596 (Nickelsalz 288,7 Mol.-Gew. und Diacetyl 86 Mol.-Gew.) an zuwenden.

und 1,5 g Natriumacetat in 100 cm³ ausgekochtem destilliertem Wasser verwendet.

Ausführung der Reaktion:

Man versetzt zur Ausführung eine wie oben angegebene Verdünnungsreihe von Diacetyl mit je 1 cm³ der Phenylhydrazinlösung, vermischt, und liest die Grenze der im schwarzen Reagensglasgestell nachweisbaren Trübung nach 30 Minuten ab. *Empfindlichkeitsgrenze 0,03 mg.*

4. *Nickeldimethylglyoximprobe.*

Reagenzien:

a) Eine frische 10%ige wässerige Hydroxylaminsulfatlösung;
b) n-Natronlauge;
c) 1%ige Nickelsulfatlösung;
d) n-Essigsäure.

Ausführung der Reaktion:

Auch bei dieser Reaktion verwendet man Verdünnungsreihen wie oben angegeben, besonders aber solche mit absteigenden Mengen von 1 cm³, 0,9 cm³, 0,8 cm³ usw., welche dann mit Alkohol noch bis 1 cm³ ergänzt werden. (In einer solchen Verdünnungsreihe wurde auch die gleichempfindliche Phenylhydrazinprobe wiederholt geprüft.) Jedes Röhrchen der Reihe enthält 1 cm³ Chloroform und wird damit gut geschüttelt. Sodann fügt man in jedes 0,5 cm³ Hydroxylaminsulfatlösung, vermischt, setzt 0,6 cm³ n-Natronlauge hinzu, vermischt abermals und wartet 2 Minuten. Hierauf fügt man in jedes Röhrchen 0,5 cm³ der Nickelsulfatlösung, vermischt, setzt sofort danach 0,2 cm³ n-Essigsäure zu und vermischt abermals. Nach 1 Stunde wird die untere Chloroformschicht sorgfältig herauspipettiert, durch ein kleines Filterchen in eine Porzellanschale filtriert, sodann auf dem Wasserbad erwärmt und durch Blasen des Schaleninhaltes bis zur Trockene abgedampft. Ein dunkelroter Fleck zeigte an, dass das gebildete Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform ausgeschüttelt werden konnte. Bei den zahlreichen wiederholten Versuchen ergab sich übereinstimmend die *Empfindlichkeitsgrenze von 0,03 mg.*

Die oben beschriebene Modifikation der Nickeldimethylglyoximprobe von *L. Tschugaeff* ermöglicht demnach den Nachweis selbst geringer Mengen von Diacetyl. Die Methode lässt sich leicht zur quantitativen Bestimmung von sehr kleinen Mengen Diacetyl verwenden, und zwar auf Grund des Verdünnungsprinzipes, welches von einem von uns (E. H.) schon früher zur raschen und einfachen Bestimmung von verschiedenen Körpern (Eiweiss, Zucker, Aceton, Bilirubin usw.) zur Anwendung gelangte.

Zur Ausführung der quantitativen Bestimmung von Diacetyl müssen die Untersuchungsobjekte, wie *H. Mohler* und *E. Helberg* schon zeigten, mit Alkohol versetzt und destilliert werden, wobei der übergehende Alkohol das Diacetyl mitnimmt. Um zu sehen, wie viel von einer bestimmten

Menge Diacetyl bei einer solchen Destillation wiedergewonnen werden kann, wurde solche sowohl aus mit Kochsalz gesättigten Flüssigkeiten und Zugabe vom zehnten Teil Alkohol als auch aus Stearin mit Alkohol vorgenommen. Die Versuche ergaben mit guter Uebereinstimmung eine Ausbeute von etwa 60% Diacetyl. Flüssige Produkte, wie Milch, Rahm usw. müssen zur Destillation zunächst mit Kochsalz gesättigt werden. Man fügt sodann den zehnten Teil Alkohol hinzu, vermischt und destilliert eine dem zugesetzten Alkohol entsprechende Menge ab. Bei halbfesten Produkten, wie Butter, Margarine usw. vermischt man sofort mit dem zehnten Teil Alkohol und destilliert diese Menge ab. Die alkoholischen Destillate können in nachfolgender Weise direkt verarbeitet werden.

Bei Anwesenheit grösserer Diacetylmengen stellt man sich folgende Verdünnungsreihe her: Das erste Röhrchen erhält 1 cm^3 des alkoholischen Destillates, das zweite Röhrchen 0,9 cm^3, das dritte Röhrchen 0,8 cm^3 usw., bis das zehnte Röhrchen erreicht ist und ergänzt alle Röhrchen mit Alkohol bis 1 cm^3. Fällt die Reaktion auch noch hier positiv aus, so verdünnt man in einem Messkölbchen 2 cm^3 vom Destillat bis 20 cm^3 mit Alkohol, vermischt und verlängert die Verdünnungsreihe weiter mit 0,9 cm^3, 0,8 cm^3 usw., so lange, bis die letzten Röhrchen keine Reaktion mehr zeigen. Die Reaktion wird in der Weise wie oben beschrieben ausgeführt. Jedes Röhrchen erhält zunächst 1 cm^3 Chloroform. Hierauf fügt man die Reagenzien nacheinander zu:

0,5 cm^3 Hydroxylaminsulfat,
0,6 cm^3 Natronlauge, nach 2 Minuten,
0,5 cm^3 Nickelsulfat,
0,2 cm^3 Essigsäure,

schüttelt durch und wartet 1 Stunde. Sodann wird die Chloroformschicht herauspipettiert, filtriert und in der Porzellanschale zum Abdampfen gebracht.

Fällt die Nickeldimethylglyoximreaktion negativ aus, so muss der gesamte Rest vom alkoholischen Destillat mit der doppelten Menge destillierten Wassers verdünnt und mit 5 cm^3 Chloroform im Schütteltrichter kräftig geschüttelt werden.

Sobald die Chloroformschicht sich abgesondert hat, lässt man sie durch ein kleines Filter in ein 10 cm^3 Messkölbchen fliessen, schüttelt den wässrig-alkoholischen Rückstand nochmals mit 5 cm^3 Chloroform aus, bringt auch diesen Extrakt in das Messkölbchen und ergänzt schliesslich mit Chloroform bis 10 cm^3. In diesen 10 cm^3 Chloroform ist die gesamte Diacetylmenge angereichert. 5 cm^3 dieser Chloroformlösung werden in das erste Röhrchen einer Verdünnungsreihe gebracht und die übrigen 5 cm^3 nach Zusatz von 5 cm^3 Chloroform in das zweite Röhrchen, die übrigen erhalten je 5 cm^3 Chloroform. Man vermischt den Inhalt des zweiten Röhrchens, pipettiert 5 cm^3 in das dritte Röhrchen usw., bis je nach der vorhandenen Diacetylmenge das zehnte Röhrchen erreicht ist. Jedes Röhrchen erhält hierauf die Reagenzien in der gleichen Reihenfolge wie oben angegeben.

Die *Leistungsfähigkeit* dieser Verdünnungsmethode kann mit folgendem Kontrollversuch am besten charakterisiert werden: 3 Lösungen von bestimmtem, aber dem Analytiker unbekanntem Diacetylgehalt ergaben folgendes:

Lösung 1 zeigte bei der Ausführung obiger Methode beim 17. Röhrchen die letzte deutliche Reaktion. In diesem Röhrchen sind nach der absteigenden Verdünnung 0,03 cm³ der zu prüfenden Flüssigkeit enthalten. 0,03 cm³ entsprechen 0,03 mg. 100,0 cm³ = 100,0 mg (Theorie: 100 mg).

Lösung 2 war negativ (Theorie: 0 mg. Die Lösung enthielt nur einen Butterfarbstoff).

Lösung 3 zeigte die letzte deutliche Reaktion zwischen dem 16. und 17. Röhrchen, demnach sind in 0,035 cm³ der zu prüfenden Lösung 0,03 mg Diacetyl enthalten oder in 100 cm³ 87,5 mg (Theorie: 100 mg).

Zur *Kontrolle* wurde nach dem gleichen Prinzip der Verdünnungsreihe auch die oben beschriebene, gleichempfindliche Phenylhydrazinprobe ausgeführt (1 cm³ einer frischen Lösung Phenylhydrazin + Natriumacetat, nach 30 Minuten die letzte deutliche Trübung ablesen).

Lösung 1 zeigte im 17. Röhrchen die letzte deutliche Trübung, demnach sind in 0,03 cm³ 0,03 mg Diacetyl oder 100 mg%.

Lösung 2 war negativ.

Lösung 3 zeigte ebenfalls wie Lösung 1 die Grenze der Trübung im 17. Röhrchen, entsprechend 100 mg%.

Berechnet man die Mittelwerte, so werden folgende Resultate erhalten:

	vorhanden	gefunden
Lösung 1	100 mg %	100 mg %
Lösung 2	negativ	negativ
Lösung 3	100 mg %	93,75 mg %

Um zu sehen, ob die eingangs beschriebene Destillationsmethode mit Alkohol die Erfassung des gesamten Diacetyls ermöglicht, wurden verschiedene Proben mit bekannten Diacetylzusätzen destilliert. Fast übereinstimmend wurden nur etwa 60% vom zugesetzten Diacetyl wiedergefunden.

Versuche.

Zuerst wurde geprüft, ob mit der neuen Methode (Nickeldimethylglyoximmethode) bei der auf dem Markt Zürich aufgeführten Butter Diacetyl nachgewiesen werden kann.

Zu diesem Zweck wurden im Februar 1934 im freien Handel erhobene *Butterproben* gemischt, 150—500 g unter Zugabe von 15—50 cm³ Alkohol nach der in der Einleitung beschriebenen Methode im Glycerinbad destilliert und schliesslich die alkoholischen Destillate nach dem Nickeldimethylglyoximverfahren weiter verarbeitet. In diesen Proben war Diacetyl nicht nachweisbar. Damit wurden die früheren Versuche von *H. Mohler* und

E. Helberg[10]), bei welchem in der Stadt Zürich zum Verkauf gelangten Butterproben nach dem Destillationsverfahren mit Alkohol kein Diacetyl nachgewiesen werden konnte, bestätigt.

In einer weitern Versuchsreihe wurden 7 cm³ einer 1,4% Diacetyl enthaltenden Aromakultur, entsprechend 98 mg Diacetyl, in 300 g Butter verarbeitet*) und die Probe in beschriebener Weise untersucht. Es wurden nur 5,3 mg Diacetyl wiedergefunden. Wahrscheinlich hätte die Wiederholung der Destillation unter neuerlicher Zugabe von Alkohol weitere Ausbeuten ermöglicht, welcher Umstand bei den spätern Versuchen berücksichtigt wurde.

Um zu sehen, ob kleinere Diacetylmengen einer diacetylfreien Butter zugesetzt, in ähnlicher Menge zurückerhalten werden können wie das Diacetyl aus wässrigen-alkoholischen Lösungen, wurden solche Destillationen ausgeführt. Und zwar wurden 50 g Butter (Mischprobe von 5 im März 1934 erhobenen Marktbutterproben) bei + 4° C. mit 50 mg Diacetyl vermischt und darauf auf Zusatz von 20 cm³ Alkohol im Glycerinbad 20 cm³ abdestilliert. Im Destillat konnten 30 mg, d. h. 60% vom zugesetzten Diacetyl wiedergefunden werden. Der Kontrollversuch ohne Diacetylzusatz war negativ.

Auch dieser Versuch zeigt, dass die von *H. Mohler* und *E. Helberg* geschilderte Versuchsanordnung die Bestimmung von etwa 60% des vorhandenen Diacetyls ermöglicht.

Wahrscheinlich war die bis zu diesem Zeitpunkt angewandte Methodik noch nicht ausreichend, um auch im Kontrollversuch etwa vorhandene Diacetylmengen zu erfassen. Besonders auffällig war dies bei Maibutterproben, die als aromareich bekannt sind. Im Verlauf vom Monat Juni gelang es (E. H.) das Verfahren für diese Versuche zu verfeinern (s. Methodik).

C. van Niel, A. Kluyver und *H. Derx* haben schon darauf hingewiesen, dass in gut aromatischer Butter 0,0002—0,0004% Diacetyl vorhanden sind. Diese Angaben wurden in Butterproben vom Herbst 1934 unter Anwendung der verfeinerten Methodik insofern bestätigt, als aus 250 g Butter verarbeiteten Proben im ersten Destillat 0,00022% und im zweiten Destillat 0,000024%, insgesamt 0,000244% Diacetyl gefunden worden sind.

Es war naheliegend, nachzuforschen, ob im Ausgangsprodukt der Butter, dem frischen *Rahm*, schon Diacetyl vorhanden ist und ob während des Butterungsprozesses die vorhandene Diacetylmenge in die Butter übergeht oder in der Buttermilch (wenigstens teilweise) zurückbleibt. Ausserdem war an die Möglichkeit zu denken, dass ein Teil des Diacetyls während des Butterschlagens sich verflüchtigt.

Von Anfang Juli bis Anfang Dezember 1934 untersuchte Rahmproben waren ohne Ausnahme diacetylhaltig, und zwar variierten die Mengen von 0,00002—0,00046%. Es ist zu bemerken, dass bei der Destillation von Rahm (wie auch später bei der Milch) zuerst mit Kochsalz gesättigt und dann nach

[10]) Diese Zeitschr., **24**, 274 (1933).

*) Die Butterverarbeitung wurde von Laboratoriumsvorstand *Kappeler*, Winterthur, in freundlicher Weise ausgeführt.

Zugabe der nötigen Alkoholmenge im Glycerinbad destilliert wurde. U. W. sind die vorstehenden Versuchsergebnisse die ersten derartigen Befunde von Diacetylbestimmungen im Rahm. Berücksichtigt man, dass im Rahm nur etwa ein Drittel Butterfett vorhanden ist, so findet man im Rahm einen rund dreimal so hohen Diacetylgehalt (etwa 0,0015%) als in der isolierten Butter.

In einem Fall gelang es uns, aus *Buttermilch* (Butterfabrikation von Anfang Dezember 1934) recht beträchtliche Diacetylmengen nachzuweisen. Dagegen erwies sich eine Ende Januar 1935 untersuchte Rahmprobe, sowie die daraus hergestellte Butter, Buttermilch und Auswaschwasserprobe als völlig diacetylfrei.

Auf eine auffällige Beobachtung soll noch hingewiesen werden, nämlich, dass bei diesen negativen Proben ein gelblicher Abdampfrückstand erhalten wurde, der einen starken Buttergeruch zeigte. Sogar die Destillationsrückstände (besonders Rahm- und Butterrückstände) hatten einen gleichen Geruch in besonders starkem Masse. Die gleiche Beobachtung konnte bei früheren negativen Versuchen wiederholt gemacht werden. *Angesichts solcher Erhebungen scheint es nicht mehr so unzweifelhaft zu sein, vom Diacetyl als dem alleinigen Butteraromaträger zu sprechen.*

Bei dieser Sachlage müsste noch experimentell entschieden werden, ob das Diacetyl ein bei der Fütterung (Maibutter) aufgenommenes exogenes Produkt darstellt, oder nur bei der Säuerung von Rahm auf enzymatischem oder bakteriellem Weg endogen entsteht. Desgleichen sollte die Aufmerksamkeit den übrigen, noch nicht bekannten butteraromagebenden Stoffen zugewandt werden. Um in dieser Richtung einen Beitrag zu liefern, ist geplant, in jeder Jahreszeit systematisch frischen Rahm, bezw. Butter- und Buttermilchproben zu untersuchen, dabei aber auch noch die sekundären enzymatischen und bakteriellen Stoffe zu ermitteln. Einer Fortsetzung nach dieser Seite kommt eine lebensmittelpolizeiliche Bedeutung besonders für die Schweiz zu, wo, wie bereits erwähnt, die Verwendung von Butteraromapräparaten verboten ist.

Die bisherigen Versuche bestätigen aber erneut, dass, wenn nach der von *H. Mohler* und *E. Helberg* beschriebenen einfachen Methode Diacetyl nachgewiesen werden kann, mit Recht auf einen künstlichen Diacetylzusatz zu schliessen ist.

In Fortsetzung der *spektrophotometrischen Diacetyluntersuchungen* wurde folgende Beobachtung gemacht: Ausgehend von einer 0,5%igen Diacetyllösung in optisch reinem Hexan wurden in frischem Zustande die früher schon beobachteten Absorptionsbanden bei etwa 2870 und etwa 4200 Å erhalten[11]). Nach etwa 2 Monaten konnte bei der absorptionsspektrophotometrischen Untersuchung derselben Lösung die Bande in sichtbarem Gebiet (4200 Å) nicht mehr erhalten werden, nachdem schon in der Zwischenzeit eine Schwächung dieser Bande beobachtet worden war. Der Extinktions-

[11]) *H. Mohler* und *F. Almasy*, Zeitschr. anal. Ch., **96**, 399 (1934).

koeffizient bei 4200 Å war übrigens schon bei den Versuchen zum spektrophotometrischen Nachweis des Diacetyls[12]) kleiner als bei den Aufnahmen von *G. C. Lardy*[13]). Das Verschwinden der Bande bei 4200 Å ist nur durch chemische Umsetzungen zu erklären. Die Versuche nach dieser Richtung werden ebenfalls fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Es wurden mit einer neuen, verfeinerten Methode Diacetylbestimmungen in der Butter ausgeführt und mit den erhaltenen Resultaten frühere Angaben von *H. Mohler* und *E. Helberg* bestätigt.

2. Die von *C. van Niel, A. Kluyver* und *H. Derx* angegebenen Normalwerte für aromatische Butter von 0,0002—0,0004% Diacetyl wurden ebenfalls bestätigt.

3. In Uebereinstimmung mit den Butterbefunden konnte in aromareichem Rahm stets Diacetyl nachgewiesen werden und zwar in einer etwa 3-fach grössern Menge als in der Butter.

4. Die entsprechende Buttermilch enthielt ebenfalls beträchtliche Diacetylmengen.

5. Die Milch erwies sich (offenbar wegen der zu starken Verdünnung) als diacetylfrei.

6. Es konnten wiederholt andere Butteraromastoffe (nicht diacetylhaltig) beobachtet werden.

7. Es konnte in einer Diacetyl-Hexanlösung beim Altern das Verschwinden der im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegenden Absorptionsbande festgestellt werden.

Coloration des fromages hollandais.

Par Dr P. BALAVOINE, Chimiste-adjoint du Chimiste cantonal, Genève.

Les anciens ouvrages indiquent que les fromages hollandais (Edam) destinés à l'exportation sont enduits d'huile contenant une matière colorante telle que le rocou, le tournesol, le rouge de Berlin, le safran, le colcothar ou encore le carmin ammoniacal. Ces indications sont reproduites par les ouvrages récents; on y trouve aussi mentionné le rouge d'aniline (?). A noter que le rouge de Berlin est le même produit que le colcothar, connu aussi sous le nom de rouge anglais. Notre manuel suisse, lui-aussi, mentionne quelques-uns de ces colorants, ainsi que «certaines couleurs d'aniline». Mais il ne précise pas s'il s'agit de la pâte du fromage même, ou de l'enduit extérieur.

Ces renseignements me paraissant incertains et, selon quelques essais préliminaires, inexacts, il n'a semblé intéressant de vérifier ces

[12]) l. c.
[13]) C. r., **176**, 1548 (1923).