

Kritische Betrachtung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett

Autor(en): **Hadorn, H. / Suter, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 6

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983973>

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.

Kritische Betrachtung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett

Von *H. Hadorn* und *H. Suter*
(Laboratorium VSK, Basel)

I. Einleitung

In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten zur Bestimmung von Milchfett neben Kokosfett erschienen. Die zur Berechnung dienenden Kennzahlen stützen sich fast ausnahmslos auf die mehr oder weniger quantitative Erfassung der für Butterfett und Kokosfett charakteristischen niederen Fettsäuren. Für Butterfett spezifisch ist die Buttersäure (vgl. Tab. 1). Kokosfett enthält keine Buttersäure, aber bereits geringe Mengen von Capronsäure (0,2—2 %). Charakteristisch für Kokosfett sind dagegen die relativ hohen Gehalte an Capryl-, Caprin- und Laurinsäure.

Tabelle 1
Eigenschaften der wichtigsten Fettsäuren und ihre Verteilung in Butterfett und Kokosfett nach Grün¹⁾

Fettsäure	Anzahl C-Atome	Schmelzpunkt °C	Löslichkeit g in 100 ml Wasser	Gehalt in Butterfett %	Gehalt in Kokosfett %
Buttersäure	4	- 8	∞	2,9 — 4,5	—
Capronsäure	6	- 1,5 — 3,9	1,1	1,3 — 2,3	0,2 — 2,0
Caprylsäure	8	16	0,07	1,0 — 1,9	6,0 — 9,5
Caprinsäure	10	31	0,003	1,0 — 1,5	4,5 — 10,7
Laurinsäure	12	44	—	3,6 — 6,4	45 — 51
Myristinsäure	14	54	—	10,4 — 20,1	16,5 — 20
Palmitinsäure	16	62	—	11,8 — 17,5	4,3 — 7,5
Stearinsäure	18	69	—	1,1 — 5,9	0,8 — 5
Ölsäure	18	14	—	27 — 47	2 — 10

Eine saubere, quantitative Trennung der einzelnen Fettsäuren ist erst in neuerer Zeit mittels chromatographischer Methoden²⁾ gelungen. Die Arbeitsweise ist jedoch umständlich und erfordert zum Teil, etwa bei der Chromatographie in der Gasphase nach *James* und *Martin*³⁾, grössere Apparaturen, so dass die Methoden vorläufig für lebensmittelchemische Untersuchungslaboratorien wenig geeignet sind. Ausserdem würde auch eine sehr genaue Bestimmung der Buttersäure für die Berechnung des Butterfettgehaltes von Fettmischungen wenig nützen, da der Buttersäuregehalt von verschiedenen Butterproben innerhalb weiter Grenzen variieren kann. Erfahrungsgemäss bewegen sich die nach empirischen Methoden ermittelten Fettkennzahlen, wie Buttersäurezahl oder B-Zahl, innerhalb enger Grenzen.

Die verschiedenen vorgeschlagenen Fettkennzahlen geben nie ein genaues Mass für eine bestimmte, definierte Fettsäure. So wird beispielsweise bei der Bestimmung der Buttersäurezahl neben der Buttersäure auch noch ein geringer Teil der Capron- und Caprylsäure miterfasst. Noch unübersichtlicher liegen die Verhältnisse bei der Reichert-Meissl-Zahl (RMZ), wo ein kompliziertes Gemisch wasserdampf-flüchtiger Fettsäuren übergetrieben wird.

Über die Methoden und Formeln zur Berechnung des Milchfettgehaltes sind zahlreiche Arbeiten erschienen. Verschiedene Verfahren, wie etwa die Berechnung des Butterfettgehaltes neben Kokosfett aus Reichert-Meissl-Zahl (RMZ) und Polenske-Zahl (PZ), dürfen als veraltet gelten. Die Bestimmung der A- und B-Zahl, welche allgemein als sehr genau gilt, kommt oft nicht in Frage, weil die benötigte Fettmenge (20 g für eine Einzelbestimmung) zu gross ist. Entweder liegt nicht genügend Untersuchungsmaterial vor, oder die Isolierung grösserer Mengen Fett aus den Lebensmitteln verursacht einen unverhältnismässig grossen Arbeitsaufwand. In neuerer Zeit ist man daher bestrebt, nach Möglichkeit Halbmikromethoden anzuwenden. Diverse Verfahren und Formeln zur Berechnung des Milchfettgehaltes, hauptsächlich in Fettgemischen aus Schokoladen und Gebäck, sind in den letzten Jahren von *Hadorn* und *Jungkunz* ⁴⁾⁵⁾⁶⁾, sowie von *Schetty* und *Vaucher* ⁷⁾ überprüft worden.

Aus diesen Arbeiten ergab sich übereinstimmend, dass die Reichert-Meissl-Zahl nur mit gewissen Einschränkungen und bei Gegenwart von Kokosfett nur in Verbindung mit der Verseifungszahl zur Berechnung des Milchfettgehaltes herangezogen werden darf.

Als die beste Methode zur Ermittlung von Milch- bzw. Butterfett wurde allgemein die Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl, der Gesamtzahl und der Restzahl nach *Grossfeld* bezeichnet. Bei Schokoladen findet man mittels dieser Kennzahlen und der von *Grossfeld* für die Berechnung angegebenen Formeln ausgezeichnete Resultate für den Milchfett- und annähernd richtige Werte für den Kokosfettgehalt, welcher bei Schokoladefetten in der Regel gering ist.

Inzwischen hat sich gezeigt, dass in Fettmischungen, welche viel Kokosfett und relativ wenig Butterfett enthalten, auf Grund der Halbmikrobuttersäurezahl und der Restzahl, sowie auch nach anderen Berechnungsarten, fast ausnahmslos zu niedrige Butterfettgehalte gefunden werden. Eine solche Fettmischung stellt etwa das aus «Caramel mous» isolierte Gesamtfett dar. In der Schweiz sind auch verschiedene Marken butterhaltiger Kochfette im Handel, welche aus Mischungen von Kokosfett mit 10 %, 20 % oder 25 % Butterfett bestehen.

Seit einigen Jahren haben wir bei Kontrollanalysen beobachtet, dass in diesen Fettmischungen die nach *Grossfeld* einerseits aus Reichert-Meissl-Zahl und Verseifungszahl, andererseits aus Halbmikrobuttersäurezahl und Restzahl berechneten Butterfettgehalte stets etwas knapp ausfielen, während die Fabrikanten behaupteten, dass der Butterfett-Zusatz richtig, eher reichlich bemessen werde. Eine Überprüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Butterfett und vor allem der Berechnungsgrundlagen drängte sich auf.

II. Eigene Versuche

An einigen Modellmischungen von genau bekannter Zusammensetzung sollen die verschiedenen in der Literatur empfohlenen Methoden ausprobiert und die Resultate miteinander verglichen werden. Die Berechnungsgrundlagen sollen nachgeprüft und wenn möglich die Reproduzierbarkeit und die Fehlerbreite der Methoden festgelegt werden.

Für die Berechnung des Butterfettes bei Gegenwart von Kokosfett sind mindestens 2 Kennzahlen erforderlich. Die erste Kennzahl, welche mit zunehmendem Butterfettgehalt ansteigt (RMZ, B-Zahl, Buttersäurezahl), gibt ein Mass für den Butterfettgehalt. Da aber Kokosfett die Bestimmung mehr oder weniger stark stört, muss mittels einer weiteren, für Kokosfett charakteristischen Kennzahl die Korrektur berechnet werden, welche am Butterfettgehalt anzubringen ist.

Zur Berechnung des Butterfettgehaltes von kokosfetthaltigen Mischungen kennen wir die folgenden, heute noch gebräuchlichen Methoden:

1. Reichert-Meißl-Zahl und Verseifungszahl
2. Buttersäurezahl und Verseifungszahl
3. Halbmikrobuttersäurezahl und Restzahl
4. A- und B-Zahl.

Für unsere Modellmischungen benützten wir reines Butterfett und reines Kokosfett.

Aus verschiedenen Mustern Tafelbutter des Handels haben wir das Butterfett vorsichtig ausgeschmolzen, abgegossen, filtriert und die Kennzahlen ermittelt. Reines Kokosfett ist in der Schweiz als Kochfett im Handel. Drei verschiedene solcher Proben gaben gut übereinstimmende Werte und unterschieden sich nicht wesentlich von einem aus Kokosnuss selbst extrahierten «authentischen» Kokosfett (siehe Tab. 2).

Aus Kokosfett und Butterfett haben wir verschiedene Mischungen von genau bekannter Zusammensetzung hergestellt und diese nach den üblichen Methoden analysiert. Die gefundenen Kennzahlen, wie Halbmikrobuttersäurezahl, Gesamtzahl, Restzahl, Reichert-Meißl-Zahl und Verseifungszahl, sind in Tabelle 3 zusammengestellt und die Mittelwerte berechnet worden. Der Butterfettgehalt von butterfett- und kokosfetthaltigen Mischungen lässt sich, wie erwähnt, nach verschiedenen Methoden berechnen, welche nun der Reihe nach besprochen werden sollen.

Tabelle 2
Kennzahlen von Kokosfett

	HBsZ	GZ	RZ
Kokosfett des Handels I		38,6 37,3	
Mittelwert	0,72 *)	38,0	37,3
Kokosfett des Handels II	0,67 0,68	38,4 39,0	
Mittelwert	0,68	38,7	38,0
Kokosfett des Handels III	0,67 0,75	41,0 40,5 39,1	
Mittelwert	0,71	40,2	39,5
«Authentisches» Kokosfett, aus Kokosnuss selber extrahiert	0,76 0,74	41,8 42,2	
Mittelwert	0,75	42,0	41,2
Angaben von <i>Grossfeld</i> ¹¹⁾ (7 Proben)	0,8 — 1,0	37,2 — 39,0	36,2 — 38,2
Mittelwert	0,9	38,0	37,1

*) Mittel aus 8 Bestimmungen

Tabelle 3
Kennzahlen verschiedener Modellmischungen

Mischung Nr.	Butterfett %	Halbmikro-Buttersäurezahl (HBsZ)	Gesamtzahl (GZ)	Restzahl (RZ)	Verseifungszahl (VZ)	Reichert-Meißlzahl (RMZ)	
<i>I. Serie</i>							
1	0 (Kokosfett I)	0,66 0,71	38,6		257,0	7,0	
		0,77 0,68	37,3		257,0	7,0	
		0,89 0,58					
		0,91 0,62					
		M=0,72 *	M=38,0	37,3	M=257,0	M= 7,0	
2	10	2,68 2,62	37,5		254,0	9,5	
		2,64 2,73	38,6		254,5	(9,1)	
		2,85 2,70					9,45
		2,77					
		M=2,71	M=38,1	35,4	M=254,3	M= 9,48	
3	20	4,54 4,34	39,2		253,0	12,0	
		4,48 4,34	38,2		250,5	12,0	
		4,58 4,37	38,8				(11,35)
		4,49	39,4				
		M=4,45	M=38,9	34,4	M=251,8	M=12,0	
4	30	6,64 6,45	39,0		249,5	13,75	
		6,54 6,36	39,4		249,5	13,85	
		6,46 6,31					14,05
		6,43 6,70					
		6,51 6,70					
		M=6,51	M=39,2	32,7	M=249,5	M=13,88	
5	50	10,50 10,23	39,2		244,0	18,45	
		10,54 10,42	38,2		245,0	18,55	
		10,24 10,24					
		10,70					
		M=10,41	M=38,7	28,3	M=244,5	M=18,50	
6	70	14,6	40,7		238,0	23,38	
		14,4	41,5			23,54	
		14,5					
		M=14,5	M=41,1	26,6		M=23,46	
7	85	18,0	41,8		236,8	26,57	
		18,0	41,1			26,79	
						26,51	
		M=18,0	M=41,5	23,5		M=26,62	
8	100 (Butterfett A)	20,7 20,9	39,6		231,0	29,9	
		20,8 21,3	40,2		232,0	29,4	
		20,8 21,4					
		21,0 21,2					
		20,7 21,4					
		M=21,0	M=39,9	18,9	M=231,5	M=29,65	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Mischung Nr.	Butterfett %	Halbmikro-Buttersäurezahl (HBsZ)	Gesamtzahl (GZ)	Restzahl (RZ)	Verseifungszahl (VZ)	Reichert-Meissl-zahl (RMZ)
<i>II. Serie</i>						
9	0 (Kokosfett II)	0,68	38,4		256,9	6,82
		0,67	39,0		256,3	6,71
		M=0,68	M=38,7	38,0	M=256,6	M= 6,77
10	5	2,01	40,3		254,5	8,09
		1,95	39,4		253,5	8,20
		M=1,98	M=39,2	37,2	M=254,0	M= 8,15
11	15	3,81	39,0		252,2	10,84
		3,74	37,4		251,7	10,95
		M=3,78	M=38,2	34,4	M=252,0	M=10,90
12	25	5,78	40,0		251,1	13,20
		5,79	38,6		249,6	13,26
		M=5,79	M=39,3	33,5	M=250,4	M=13,23
13	100 (Butterfett B)	21,9	40,3		230,5	30,52
		22,1	40,6		231,5	30,58
		M=22,0	M=40,5	18,5	M=231,0	M=30,55

1. Berechnung aus Reichert-Meissl-Zahl und Verseifungszahl

Für die Berechnung des Butterfettgehaltes aus Reichert-Meissl-Zahl (RMZ) und Verseifungszahl (VZ) geben *Kuhlmann* und *Grossfeld*⁸⁾ eine durch zahlreiche Versuche belegte Anleitung.

Bei Gegenwart von Kokosfett wird bekanntlich eine bedeutend höhere RMZ gefunden, als sie dem Butterfettgehalt entsprechen würde. Aus der VZ lässt sich nach *Kuhlmann* und *Grossfeld* die Korrektur berechnen, welche von der ermittelten RMZ zu subtrahieren ist.

Man bildet zunächst die Differenz $D = VZ - 200 - RMZ$. Dieser Differenz D, welche nur bei Gegenwart von Kokosfett grösser als Null wird, entspricht eine gewisse Korrektur, welche man einer von *Grossfeld* berechneten Tabelle entnimmt und von der gefundenen RMZ subtrahiert. Die derart korrigierte RMZ ist nun direkt proportional dem Butterfettgehalt. *Kuhlmann* und *Grossfeld* legen ihren Berechnungen eine mittlere RMZ von 27 zugrunde. In unseren Mischungen in Tabelle 4, wo die RMZ der reinen Butterfette bekannt ist, setzen wir die wirklichen Werte für die RMZ ein (29,65 bzw. 30,55). Die auf diese Weise berechneten Butterfettgehalte in Spalte 8 sind ausnahmslos zu tief.

Tabelle 4
Berechnung des Butterfettgehaltes aus RMZ und VZ
nach Kuhlmann und Grossfeld

Fett- Mi- schung Nr.	Butter- fett- gehalt %	VZ (Mittel- werte)	RMZ (Mittel- werte)	Diffe- renz D = VZ - 200 - RMZ	Korr. an RMZ	RMZ korri- giert	Berechnung			
							mit wirklicher RMZ		mit mittlerer RMZ = 27	
							Butter- fett %	Abwei- chung	Butter- fett %	Abwei- chung
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I. Serie										
1	0	257,0	7,0	50,0	6,9	0,1	0,34	+ 0,3	0,37	+ 0,4
2	10	254,3	9,48	44,8	6,59	2,89	9,8	- 0,2	10,7	+ 0,7
3	20	251,8	12,0	39,8	6,39	5,61	18,9	- 1,1	20,8	+ 0,8
4	30	249,5	13,88	35,6	6,22	7,66	25,9	- 4,1	28,4	- 1,6
5	50	244,5	18,50	26,0	5,66	12,84	43,4	- 6,6	47,5	- 2,5
6	70	238,0	23,46	14,5	4,19	19,27	65,0	- 5,0	71,4	+ 1,4
7	85	236,8	26,62	10,2	3,24	23,38	78,8	- 6,2	86,6	+ 1,6
8	100	231,5	29,65	1,8	0,8	28,85	97,2	- 2,8	107	+ 7
II. Serie										
9	0	256,6	6,77	49,8	6,9	- 0,13	- 0,4	- 0,4	- 0,5	- 0,5
10	5	254,0	8,15	45,8	6,64	1,51	4,95	- 0,05	5,6	+ 0,6
11	15	252,0	10,90	41,1	6,44	4,46	14,6	- 0,4	16,5	+ 1,5
12	25	250,4	13,23	37,2	6,29	6,94	22,7	- 2,3	25,7	+ 0,7
13	100	231,0	30,55	0,4	0,2	30,35	99,4	- 0,6	112,4	+ 12,4

Bei niedrigen Butterfettgehalten bis ca. 15 % liegen die Fehler noch ungefähr innerhalb der Streuung der Methode. Bei Butterfettgehalten über 20 % erhält man dagegen systematisch zu tiefe Resultate, d.h. die Korrektur, welche an der RMZ angebracht wird, ist im allgemeinen zu gross. Rechnet man dagegen in unserem Beispiel mit der von *Kuhlmann* und *Grossfeld* angenommenen mittleren RMZ = 27, so ergeben sich bedeutend bessere Resultate (Spalten 10 und 11), was aber auf einer Täuschung beruht. In allen Fällen, wo die RMZ des reinen Butterfettes höher liegt als der willkürlich angenommene Mittelwert von 27, sollten logischerweise zu hohe Butterfettgehalte gefunden werden. Dies wird auch durch ein Beispiel von *Kuhlmann* und *Grossfeld* illustriert. In der Arbeit dieser beiden Autoren⁸⁾ findet sich auf Seite 337 neben verschiedenen anderen Fettmischungen nur eine einzige Beleganalyse einer Butterfett-Kokosfett-Mischung. Aus den dort angegebenen Werten errechnet sich ebenfalls ein viel zu niedriger Butterfettgehalt, was im Einklang mit unseren Ergebnissen ist.

Fettmischung von Kuhlmann und Grossfeld

Butterfett 8,0 g = 57,1 %
Kokosfett 6,0 g = 42,9 %

Die beiden Autoren haben folgende Kennzahlen ermittelt:

	RMZ	VZ
reines Butterfett	29,8	224,7
reines Kokosfett	6,1	250,7
Mischung	19,0	235,1

Zur Ermittlung des Butterfettgehaltes der Mischung berechnet man vorerst die Differenz:

$$D = VZ - 200 - RMZ$$

$$D = 235,1 - 200 - 19,0 = 16,1$$

Dieser Differenz entspricht eine Korrektur an der RMZ von 4,4. Die RMZ der Fettmischung nach Abzug der Korrektur beträgt: $19,0 - 4,4 = 14,6$.

Der Butterfettgehalt der Mischung, berechnet mit der wirklichen RMZ des verwendeten Butterfettes (29,8), ergibt	=	49,0 ‰
Theoretischer Wert	=	57,1 ‰
Der relative Fehler beträgt	=	14,2 ‰

Rechnet man wie *Kuhlmann* und *Grossfeld* in ihrer Arbeit mit einer mittleren RMZ von 27, so ergibt sich in diesem Fall scheinbar ein besseres, aber immer noch zu niedriges Resultat:

Butterfettgehalt der Mischung ber.	=	54,0 ‰
Sollwert	=	57,1 ‰

In Wirklichkeit sollte aber auf diese Weise ein zu hoher Butterfettgehalt resultieren, da ja die RMZ des verwendeten Butterfettes um mehr als 10 ‰ über dem Mittelwert lag.

Leider findet man in der Originalarbeit keine näheren Angaben darüber, wie die Korrekturtabelle für die an der RMZ anzubringende Korrektur berechnet worden ist. Wie aus obigen Befunden hervorgeht, sind dieselben ausnahmslos zu gross. Der zu grosse Abzug an der RMZ wird aber dadurch kompensiert, dass die RMZ des Butterfettes fast immer höher als 27 ist. Die Berechnungsart von *Kuhlmann* und *Grossfeld*, welche in der Praxis in den meisten Fällen annähernd richtige Werte liefert, ist wissenschaftlich nicht gerade gut fundiert. Es gelang uns aber nicht, eine bessere, für alle beliebigen Fettmischungen gültige Formel zu finden, um den Butterfettgehalt aus RMZ und VZ zuverlässig zu berechnen.

2. Berechnung des Butterfettgehaltes aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl

Im Lebensmittelbuch ⁹⁾ ist auf Seite 78 eine im allgemeinen gut brauchbare Formel zur Berechnung des Butterfettgehaltes aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl angegeben. Diese ist einer Arbeit von *Grossfeld* ¹⁰⁾ entnommen und lautet:

$$\% \text{ Butterfett} = 5,1 \cdot B - (VZ - 200) \cdot 0,085$$

B = Buttersäurezahl VZ = Verseifungszahl

Der Formel liegt eine mittlere Buttersäurezahl des Butterfettes von 20 zugrunde. Sie liefert mit grosser Annäherung die gleichen Werte, welche in der Tabelle von *Kuhlmann* und *Grossfeld*¹¹⁾ auf Seite 40, sowie in Tabelle 7 des Lebensmittelbuches aufgeführt sind.

Tabelle 5

Berechnung des Butterfettgehaltes aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl

Nr.	% Butterfett in der Mischung	HBsZ (Mittelwert)	VZ (Mittelwert)	% Butterfett nach LB	Theoretisch zu erwartender Sollwert**	Relative Abweichung vom theoret. Sollwert in %
1	2	3	4	5	6	7
1	Kokosfett I	0,72	257,0	— 1,1	—	—
2	Kokosfett II	0,68	256,6	— 1,3	—	—
3*	5*	1,98	254,0	5,5	5,5	0
4	10	2,71	254,3	9,2	10,5	— 12,4
5*	15*	3,78	252,0	14,9	16,5	— 9,7
6	20	4,45	251,8	18,3	21,0	— 12,8
7*	25*	5,79	250,4	25,2	27,5	— 8,3
8	30	6,51	249,5	28,9	31,5	— 8,2
9	50	10,41	244,5	49,2	52,5	— 6,3
10	70	14,5	238,0	70,8	73,5	— 3,7
11	85	18,0	236,8	88,7	89,3	— 0,7
12	100 (Butterfett A)	21,0	231,5	104,3	105	— 0,7
13	100 (Butterfett B)	22,0	231,0	109,4	110	— 0,5

* Die mit * bezeichneten Mischungen sind mit Kokosfett II und dem Butterfett B hergestellt worden, alle übrigen aus Kokosfett I und Butterfett A. Dies ist bei der Berechnung des zu erwartendes Sollwertes in Spalte 6 berücksichtigt worden.

** *Beispiel*; Fettmischung Nr. 7 enthält 25% Butterfett. Wenn das verwendete Butterfett eine Buttersäurezahl besitzen würde, welche dem Mittelwert 20 entspricht, wäre der „zu erwartende Sollwert“ ebenfalls 25%. Das reine Butterfett B hat aber eine Buttersäurezahl 22,2, der „zu erwartende Sollwert“ ist deshalb um den Faktor $\frac{22,0}{20} = 1,10$ höher. Somit $1,10 \cdot 25 = 27,5\%$.

In unserer Tabelle 5 sind die nach obiger Formel berechneten Werte für unsere Modellmischungen angegeben. Die Resultate stimmen recht gut mit den wirklichen Butterfettgehalten der Mischungen überein. Dies scheint eine Bestätigung der von *Adam*¹²⁾ veröffentlichten Resultate zu sein, wonach Buttersäurezahl (Makromethode) und Verseifungszahl zur Berechnung des Butterfettgehaltes gut brauchbar sind. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass für unsere Mischungen Butterfette verwendet wurden, deren Buttersäurezahl wesentlich über dem allgemein angenommenen Mittelwert von 20 liegt. Die Resultate sollten deshalb erwartungsgemäss zu hoch ausfallen, was aber nicht der Fall ist. Leider hat

Adam die Kennzahlen der von ihm verwendeten reinen Butterfette nicht angegeben. Wir haben in Spalte 6 den Butterfettgehalt aufgeführt, welcher auf Grund der Zusammensetzung der Mischung und der Buttersäurezahl des Butterfettes bei der Berechnung (mit einer mittleren Buttersäurezahl von 20) herauskommen sollte. Man erkennt, dass alle Resultate für Fettmischungen mit 10 bis 70 % Butterfett systematisch zu tief liegen (relativer Fehler bis 13 %). Das hängt damit zusammen, dass die Buttersäurezahl von Butterfett-Kokosfett-Mischungen mit zunehmendem Butterfettgehalt nicht ganz linear ansteigt, wie dies nach der Mischungsregel zu erwarten wäre. Ähnliche Beobachtungen hat bereits *Wildi* ¹³⁾ gemacht bei der Untersuchung von Mischungen, bestehend aus 10 % Butterfett und 90 % Kokosfett. Die aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl berechneten Butterfettgehalte fielen ausnahmslos zu niedrig aus. Während bei Mischungen von Butterfett und festen tierischen Fetten in der Regel richtige Werte gefunden werden, findet man bei Mischungen mit Ölen oder Kokosfett zu niedrige Butterfettgehalte. Auf diesen Umstand hat schon *Grossfeld* ¹⁰⁾ hingewiesen.. Diese Fehler machen sich besonders stark bemerkbar bei Fettmischungen mit 10 bis 50 % Butterfett, also gerade bei den am häufigsten vorliegenden Mischungen. Im nächsten Abschnitt soll näher auf dieses abnorme Verhalten der Buttersäurezahl bei Anwesenheit von Kokosfett eingegangen werden.

3. Berechnung des Butterfettgehaltes aus Buttersäurezahl und Restzahl

Die Berechnung der Butterfett- und Kokosfettgehalte von Fettmischungen aus Halbmikrobuttersäurezahl ¹⁴⁾¹⁵⁾ und Restzahl ¹⁶⁾ hat sich im allgemeinen gut bewährt. Sie leistet beispielsweise bei der Analyse von Milkschokoladen vorzügliche Dienste und gehört zu den elegantesten Verfahren der Fettchemie.

Als Grundlage für die Berechnung nimmt *Grossfeld* ¹⁷⁾ an, dass Buttersäurezahl und Restzahl beliebiger Speisefettmischungen streng der Mischungsregel gehorchen. Wie bereits erwähnt, trifft diese Annahme nicht für alle Fettmischungen zu. Bei Anwesenheit von viel Kokosfett werden zu niedrige Buttersäurezahlen erhalten.

a) Mischungen von Butterfett und Kakaofett

Da bei früheren Untersuchungen mit Butterfett-Kakaofett-Mischungen sowohl *Schetty* ⁷⁾ als auch *Hadorn* und *Jungkunz* ⁶⁾ gut mit den theoretischen Werten übereinstimmende Resultate erhalten haben, sollten die Befunde an dieser Stelle noch einmal nachgeprüft werden. Wir haben deshalb 4 verschiedene Butterfett-Kakaofett-Mischungen hergestellt. 3 Analytiker haben unabhängig voneinander und mit verschiedenen Reagenzien die Halbmikrobuttersäurezahl bestimmt.

Tabelle 6
Buttersäurezahl von Kakaofett-Butterfett-Mischungen

(Reines Kakaofett hat laut Definition die Halbmikrobuttersäurezahl = 0 [Blindwert])

% Butterfett	Analytiker S	Analytiker B	Analytiker H	Mittelwert	theoretisch	Abweichung des Mittelwertes vom theoret. Wert
10	1,94	2,16	2,24	2,10	2,04	+ 0,06
	1,92	2,14	2,22			
	2,00					
	2,12					
	2,11					
20	3,93	4,26	4,12	4,12	4,08	+ 0,04
	4,01	4,34	4,20			
	4,01					
30	6,38	6,23	6,25	6,24	6,12	+ 0,12
	6,20	6,30	6,22			
	6,09					
50	9,89	10,09	10,22	10,08	10,20	— 0,12
	9,96	10,01	10,45			
	9,98					
	10,01					
Reines Butterfett	20,3	20,5	19,9	20,41	—	—
	20,8	20,2	20,1			
	21,0		19,9			
	20,1		20,6			
			20,3			
			20,6			

Aus den Resultaten in Tabelle 6 geht eindeutig hervor, dass die Halbmikrobuttersäurezahlen (Mittelwerte) nur unbedeutend von den theoretisch berechneten Werten abweichen. Die Abweichungen haben nicht immer das gleiche Vorzeichen, was beweist, dass sie zufällig sind und keine systematische Abweichung von der Geraden feststellbar ist. Die früheren Befunde sind somit bestätigt worden. Bei Mischungen von Butterfett und Kakaofett, wie sie in Milkschokoladen vorliegen, folgt die Buttersäurezahl streng der Mischungsregel, d.h. sie steigt proportional dem Butterfettgehalt an.

b) Mischungen von Butterfett und Kokosfett

Wir haben in den für die früheren Versuche benutzten Fettmischungen die Buttersäurezahl, Gesamtzahl und Restzahl bestimmt. Aus den Kennzahlen der reinen Komponenten (Butterfett und Kokosfett) haben wir nach der Mischungsregel für alle unsere Mischungen die theoretisch zu erwartenden Halbmikro-

Tabelle 7

Butterfett-Kokosfett-Mischungen

Berechnung des Butterfett- und Kokosfettgehaltes aus Halbmikrobuttersäurezahl und Restzahl

Nr.	Butterfett %	Buttersäurezahl		Restzahl (RZ)		Zusammensetzung berechnet nach Formeln von Grossfeld				Zusammensetzung berechnet nach den aus den Mittelwerten abgeleiteten Formeln			
		gefunden	theoretisch	gefunden	theoretisch	Kokosfett		Butterfett		Kokosfett		Butterfett	
						%	Abweichung %	%	Abweichung %	%	Abweichung %	%	Abweichung %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>I. Serie</i>													
1	0	0,72	0,72	37,3	37,3	101,5	+ 1,5	- 0,8	- 0,8	100	0	0	0
2	10	2,71	2,75	35,4	35,5	92,2	+ 2,5	9,6	- 0,4	89,9	- 0,1	9,9	- 0,1
3	20	4,45	4,78	34,4	33,7	85,8	+ 5,8	18,5	- 1,5	82,7	+ 2,7	18,5	- 1,5
4	30	6,51	6,81	32,7	31,8	76,8	+ 6,8	29,2	- 0,8	73,1	+ 3,1	28,6	- 1,4
5	50	10,41	10,86	28,3	28,0	56,6	+ 6,6	49,6	- 0,4	51,6	+ 1,6	47,9	- 2,1
6	70	14,5	14,92	26,6	24,4	43,5	+ 13,5	70,6	+ 0,6	36,8	+ 6,8	68,0	- 2,0
7	85	18,0	17,96	23,5	21,7	27,6	+ 12,6	88,8	+ 3,8	19,6	+ 4,6	85,2	+ 0,2
8	100	21,0	21,0	18,9	18,9	8,7	+ 8,7	104,6	+ 4,6	0	0	100,0	0
Butterfett A													
<i>II. Serie</i> (m. anderen Fetten)													
9	0	0,68	0,68	38,0	38,0	103,5	+ 3,5	- 1,1	- 1,1	100	0	0	0
10	5	1,98	1,74	37,2	37,0	98,5	+ 3,5	5,6	+ 0,6	94,9	- 0,1	6,0	+ 1,0
11	15	3,78	3,88	34,4	35,1	87,2	+ 2,2	15,1	+ 0,1	83,3	- 1,7	14,5	- 0,5
12	25	5,79	6,01	33,5	33,1	80,5	+ 5,5	25,4	+ 0,4	76,6	+ 1,6	23,9	- 1,1
13	100	22,0	22,0	18,5	18,5	5,5	+ 5,5	109,8	+ 9,8	0	0	100,0	0
Butterfett B													

buttersäurezahlen und Restzahlen berechnet und in der Tabelle 7 angegeben. Die Restzahl stimmte innerhalb der Versuchsfehlergrenze (auf etwa ± 1 Einheit) mit den berechneten Werten überein. Nur bei den Mischungen mit 70 % und 85 % Butterfett wurden stärker abweichende, zu hohe Werte gefunden.

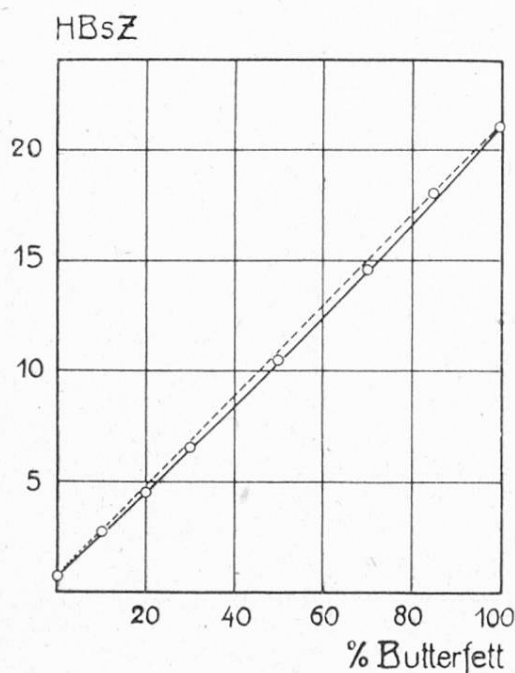


Fig. 1

Die experimentell ermittelten Buttersäurezahlen sind auffallenderweise fast durchwegs niedriger als die nach der Mischungsregel berechneten theoretischen Werte. In der graphischen Darstellung (Fig. 1), welche die Buttersäurezahl als Funktion des Butterfettgehaltes wiedergibt, erhält man an Stelle der erwarteten Geraden eine nach unten ausgebuchtete Kurve. Da die Formel nach *Grossfeld* zur Berechnung des Butterfettgehaltes auf einer linearen Beziehung basiert, würde man praktisch zu tiefe Werte erhalten. Wir haben versucht, diesen Befund statistisch zu sichern, d. h. es musste mit Hilfe eines mathematischen Prüfverfahrens, wie es *Linder*¹⁸⁾ beschreibt, bewiesen werden, dass die erwähnten Abweichungen nicht nur zufällig und als Folge der relativ grossen Versuchsstreuung auftraten.

Statistisches Prüfverfahren

Aus der Theorie der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist bekannt, dass sich eine Grösse (in unserem Fall die Buttersäurezahl), die von einer Reihe von voneinander unabhängigen Ursachen (Einwaage, Verseifung, Fettsäureabscheidung, Destillation, Titration usw.) abhängig ist, sich bei einer grösseren Anzahl von Messungen nach der normalen oder *Gauss-Laplaceschen* Häufigkeitskurve verteilt. Sämtliche Versuchs- oder Analysenwerte, die am Aufbau dieser Häufigkeitskurve beteiligt sind, werden in den Begriff der Grundgesamtheit zusammengefasst. Diese ist ganz allgemein festgelegt durch den Durchschnittswert μ und die mittlere quadratische Abweichung σ . Eine beschränkte Anzahl von Versuchen bzw. Analysenwerten wird als Stichprobe aus der Grundgesamtheit betrachtet. Eine häufig auftretende statistische Aufgabe besteht darin, festzustellen, ob der Durchschnitt \bar{x} einer Stichprobe zufällig vom Durchschnitt der Grundgesamtheit abweicht oder ob der Unterschied als gesichert betrachtet werden kann.

Da man die mittlere quadratische Abweichung σ der Grundgesamtheit meistens nicht kennt, kann die Normalverteilung für die Berechnung nicht benützt werden. An deren Stelle tritt die Grösse t , welche sich nach der Formel

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \cdot \sqrt{N} \quad I$$

berechnet und ebenfalls symmetrisch verteilt ist. s , die mittlere quadratische Abweichung der Stichprobe, ist ein Mass für die Versuchsstreuung.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad II$$

Wir haben mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 %, dass ein zufälliger Unterschied irrtümlicherweise für gesichert angesprochen wird, gerechnet. Der entsprechende Abzissenwert $\pm t_{0,01}$ wird als Sicherheitsgrenze oder Schwellenwert bezeichnet und der Tafel I, aus dem Buche von *Linder*, in welcher diese Grenzen in Abhängigkeit der Grösse $n = N - 1$ aufgeführt sind, entnommen. Ist der mit Formel I ermittelte Wert für t dem absoluten Betrag nach grösser als der Schwellenwert, ist der Unterschied zwischen dem theoretischen Durchschnitt μ und dem Durchschnitt \bar{x} der Stichprobe gesichert. Ist er kleiner, so ist die Differenz rein zufällig.

Wir haben aus den Durchschnittswerten der Buttersäurezahlen von reinem Kokos- und Butterfett nach der Mischungsregel die theoretischen, dem Durchschnitt μ der Grundgesamtheit entsprechenden Werte berechnet. Den Durchschnitt \bar{x} einer Stichprobe erhielten wir durch Bildung des arithmetischen Mittels aus N Bestimmungen. s wurde aus den Abweichungen vom Durchschnitt \bar{x} nach Formel II berechnet. Durch Einsetzen der Werte für \bar{x} , μ , N und s in die Formel I wurde ein bestimmter Wert für t berechnet, der mit dem der Tafel I entnommenen Schwellenwert $t_{0,01}$ verglichen werden konnte.

In der Tabelle 8 sind die Buttersäurezahlen einiger Butterfett-Kokosfett-Mischungen, sowie die für das statistische Verfahren benötigten Masszahlen und Grössen zusammengestellt.

Wie daraus ersichtlich, ist bei den Mischungen für 20 %, 30 % und 50 % Butterfett t bedeutend grösser als der entsprechende Schwellenwert $t_{0,01}$. Die Abweichung des Durchschnitts der Stichprobe vom theoretischen Wert kann als gesichert gelten. Im Falle des 10%igen Fettes ist der Unterschied rein zufällig zustande gekommen. Die Feststellung, dass zwischen der Buttersäurezahl und der Zusammensetzung von Butterfett-Kokosfett-Mischungen kein exakt linearer Zusammenhang besteht, konnte mit Hilfe des statistischen Prüfverfahrens bewiesen werden.

Tabelle 8
Statistische Berechnungen

HBsZ von Butterfett = 21,0 (Durchschnitt aus 10 Bestimmungen)
HBsZ von Kokosfett = 0,73 (Durchschnitt aus 8 Bestimmungen)

Butterfett %	$x_1 \dots x_N$	\bar{x}	μ	s	N	t	$\pm t_{0,01}$
10	2,68 2,64 2,85 2,77 2,62 2,73 2,70	2,71	2,75	0,080	7	1,32	3,707
20	4,54 4,48 4,58 4,49 4,34 4,34 4,37	4,45	4,78	0,099	7	8,85	3,707
30	6,64 6,54 6,46 6,43 6,51 6,45 6,36 6,31 6,70 6,70	6,51	6,81	0,136	10	6,60	3,250
50	10,50 10,54 10,24 10,70 10,23 10,42 10,24	10,41	10,86	0,183	7	6,50	3,707

Zeichenerklärung: $x_1 \dots x_N$ = Einzelwerte der Buttersäurezahl (HBsZ)
 \bar{x} = Durchschnitt der Stichprobe
 μ = Durchschnitt der Grundgesamtheit
s = Mittlere quadratische Abweichung der Stichprobe
N = Anzahl Versuche
t = Verteilungsfunktion (t-Verteilung)
 $\pm t_{0,01}$ = Sicherheitsgrenze oder Schwellenwert

*Erklärung für das abnorme Verhalten von
Butterfett-Kokosfett-Mischungen*

Die Mischungen aus Kokosfett und Butterfett scheinen sich demnach etwas abnorm zu verhalten, so dass die von Grossfeld¹⁷⁾ angegebene Formel zur Berechnung des Milchfettgehaltes für diese Fettmischungen nicht genau zutrifft. Die Ursache ist in der Methode zu suchen. Bei der Bestimmung der Buttersäurezahl werden die Kaliseifen zunächst in gesättigter Kaliumsulfatlösung gelöst und mit Schwefelsäure die Fettsäuren ausgeschieden. Nach Zusatz von 1 ml Kokosseifenlösung wird die Mischung geschüttelt, und es stellt sich bekanntlich ein Gleichgewicht ein zwischen den in konzentrierter Kaliumsulfatlösung löslichen und den unlöslichen Säuren, worauf man abfiltriert. Bei Gegenwart von viel Kokosfett werden grosse Mengen von Capryl- und Caprinsäure ausgeschieden, welche in der wässrigen Phase praktisch unlöslich sind. Diese flüssigen oder halbfesten Fettsäuren nehmen vermutlich aus der wässrigen Phase etwas

Buttersäure auf, was dann eine etwas zu niedrige Buttersäurezahl zur Folge hat. Ähnlich dürfte auch die Ölsäure wirken, da bei Gegenwart von Ölen die Buttersäurezahl ebenfalls zu niedrig ausfällt, was bereits *Grossfeld*¹⁰⁾ und auch *Wildi*¹³⁾ beobachtet haben.

In Fettmischungen mit 0,8 bis 11,3 % Butterfett neben Kokosfett hat *Grossfeld*¹⁹⁾ innerhalb der Versuchsfehlergrenze die erwarteten Buttersäurezahlen bzw. Butterfettgehalte gefunden. Dies deckt sich mit unseren Ergebnissen. Merkliche Abweichungen vom theoretischen Wert werden erst bei höheren Butterfettgehalten beobachtet.

Formeln zur Berechnung des Butterfettgehaltes

Wie sich nun diese etwas zu niedrigen Buttersäurezahlen auf die daraus berechneten Butterfettgehalte auswirken, soll an einigen in der Tabelle 7 aufgeführten Beispielen gezeigt werden (siehe Tab. 7).

Die Grossfeldschen Formeln zur Berechnung des Butterfett- und Kokosfettgehaltes beruhen bekanntlich auf der Mischungsrechnung. Die mittleren Kennzahlen für reines Butterfett und Kokosfett gibt *Grossfeld* nicht in allen Arbeiten gleich an. In Tabelle 9 sind die verschiedenen Mittelwerte zusammengestellt und mit unseren eigenen Zahlen verglichen. Insbesondere für die Restzahl des Butterfettes werden stark voneinander abweichende Mittelwerte veröffentlicht.

Tabelle 9
Kennzahlen von reinem Butter- und Kokosfett (Mittelwerte)

	HBsZ	GZ	RZ
<i>Butterfett</i>			
Grossfeld (1932) Mittelwerte aus 15 Proben	20,4	39,7	19,3
Grossfeld (1938) Mittelwerte aus 245 Proben	20,0	34,8	14,8
Abgerundete Werte für Berechnung	20	35	15
Eigene Werte			
Butterfett A	21,0	39,9	18,9
Butterfett B	22,0	40,5	18,5
Butterfett C	20,4	35,1	14,7
<i>Kokosfett</i>			
Grossfeld (Mittelwerte aus 7 Proben)	0,9	38	37
Eigene Werte (Grenzwerte von 4 Kokosfetten)	0,68 — 0,75	38,0 — 42,0	37,3 — 41,2

Bezeichnet man den Butterfettgehalt (in %) mit x, den Kokosfettgehalt mit y, so gelten auf Grund der Mischungsrechnung und der in Tabelle 9 fettgedruckten Grossfeldschen Mittelwerte folgende Gleichungen:

$$0,20 x + 0,009 y = \text{HBsZ}$$

$$0,15 x + 0,37 y = \text{RZ}$$

Nach Ausrechnung erhält man

$$\% \text{ Butterfett } x = 5,09 \cdot \text{HBsZ} - 0,12 \cdot \text{RZ}$$

$$\% \text{ Kokosfett } y = 2,76 \cdot \text{RZ} - 2,07 \cdot \text{HBsZ}$$

Dies sind die allgemein gebräuchlichen Formeln zur Berechnung von Butterfett und Kokosfett aus Buttersäurezahl und Restzahl. Die von *Grossfeld*¹⁷⁾ angegebenen Tabellen, welche auch im Handbuch der Lebensmittelchemie²⁰⁾ aufgeführt sind, wurden nach diesen Formeln berechnet.

In Tabelle 7 haben wir in Spalte 9 die Butterfettgehalte unserer Modellmischungen mittels der Grossfeldschen Formel berechnet. Die so gefundenen Butterfettgehalte stimmen durchwegs recht befriedigend mit den wirklichen Werten überein. Nun muss aber berücksichtigt werden, dass die Buttersäurezahlen der für unsere Modellmischungen verwendeten Butterfette mit 21,0 bzw. 22,0 bedeutend über dem von *Grossfeld* angenommenen Mittelwert von 20,0 liegen; man sollte demnach erwarten, dass alle Werte zu hoch ausfallen, was aber nicht der Fall ist. Da wir die Kennzahlen des reinen Kokos- und des Butterfettes kennen, lässt sich die Rechnung für unsere Modellmischungen auch so durchführen, indem man in die von *Grossfeld* aufgestellten Gleichungen die Kennzahlen unserer Fette einsetzt. Für die I. Serie gelten folgende Mittelwerte:

	HBsZ	RZ
Butterfett =	21,0	18,9
Kokosfett =	0,7	37,3

Man erhält dann folgende Beziehungen:

$$\text{I } 0,21 x + 0,007 y = \text{HBsZ}$$

$$\text{II } 0,189 x + 0,373 y = \text{RZ}$$

Diese Gleichungen, nach x und y aufgelöst, ergeben:

$$\% \text{ Butterfett } x = 4,85 \cdot \text{HBsZ} - 0,091 \cdot \text{RZ}$$

$$\% \text{ Kokosfett } y = 2,73 \cdot \text{RZ} - 2,47 \cdot \text{HBsZ}$$

In Tabelle 7 (Spalte 13) sind die Butterfettgehalte der Modellmischungen Nr. 1 bis 8 (I. Serie) nach dieser Formel berechnet worden.

Für die II. Serie, mit einem anderen, ähnlichen Kokosfett und einem Butterfett, das die Halbmikrobuttersäurezahl = 22,0 aufwies, gelten die Formeln:

$$\% \text{ Butterfett } = 4,617 \cdot \text{HBsZ} - 0,085 \cdot \text{RZ}$$

$$\% \text{ Kokosfett } = 2,67 \cdot \text{RZ} - 2,24 \cdot \text{HBsZ}$$

Die nach den theoretischen Formeln berechneten Werte für den Butterfettgehalt sind fast durchwegs etwas zu niedrig. Nur bei den Mischungen mit wenig Butterfett (unter 10 %) werden annähernd richtige oder zufällig etwas zu hohe Werte gefunden.

Bei Butterfettgehalten von 15 % bis 70 % sind die Resultate ausnahmslos um 0,5 bis 2,1 % (absolut) zu niedrig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Buttersäurezahl, wie erwähnt, nicht ganz linear mit dem Butterfettgehalt ansteigt, sondern eine schwach nach unten ausgebuchtete Kurve darstellt. Die Berechnung einer derartigen Exponentialfunktion ist umständlich und gelingt nicht mittelst einer einfachen Gleichung. Wir haben den Butterfettgehalt daher nach einer empirischen Methode auf Grund folgender Überlegungen durchgeführt:

Die experimentell ermittelte Buttersäurezahl einer Fettmischung setzt sich zusammen aus dem Anteil, welcher dem Butterfett entspricht, und einem in den meisten Fällen viel geringeren Anteil, welcher vom Kokosfett stammt. Wir haben nun zunächst die Buttersäurezahl der verschiedenen Fettmischungen mit 100 multipliziert und durch die wahre, experimentell ermittelte Buttersäurezahl des verwendeten reinen Butterfettes dividiert (Tabelle 10, Spalte 5). Auf diese Weise erhält man einen scheinbaren Butterfettgehalt der Mischung, welcher infolge der störenden Wirkung des Kokosfettes etwas zu hoch ist. (Bei Abwesenheit von Kokosfett müsste dieser Wert innerhalb der Versuchsfehlergrenze mit dem wirklichen Butterfettgehalt übereinstimmen.)

Tabelle 10

Ableitung der Korrekturfaktoren zur Berechnung des Butterfettgehaltes aus Halbmikrobuttersäurezahl und Restzahl

Nr.	Butterfett in der Mischung %	HBsZ gefunden	RZ gefunden	Scheinbarer Butterfettgehalt (unkorr.)	Ab- weichung vom wirk- lichen Wert (Δ)	Anteil des Butter- fettes an der RZ	RZ korr. (Anteil des Kokos- fettes)	$f = \frac{\Delta}{\text{RZ korr.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>I. Serie</i>				$= \frac{\text{HBsZ} \cdot 100}{21,0}$				
1	0	0,72	37,3	3,43	+ 3,43	0	37,3	0,092
2	10	2,71	35,4	12,9	+ 2,9	1,9	33,5	0,087
3	20	4,45	34,4	21,2	+ 1,2	3,8	30,6	0,039
4	30	6,51	32,7	31,0	+ 1,0	5,7	27,0	0,037
5	50	10,41	28,3	49,6	- 0,4	9,5	18,8	- 0,02
6	70	14,50	26,6	69,0	- 1,0	13,3	13,3	- 0,075
7	85	18,0	23,5	85,7	+ 0,7	16,2	7,3	+ 0,09
8	100	21,0	18,9	100,0	0	18,9	0	-
<i>II. Serie</i>				$= \frac{\text{HBsZ} \cdot 100}{22,0}$				
9	0	0,68	38,0	3,09	+ 3,09	0	38,0	0,081
10	5	1,98	37,2	9,0	+ 4,0	0,9	36,3	0,110
11	15	3,78	34,4	17,2	+ 2,2	2,8	31,6	0,07
12	25	5,79	33,5	26,3	+ 1,3	4,6	28,9	0,045
13	100	22,0	18,5	100,0	0	18,5	0	0

Wir haben nun in Spalte 6 die Differenz gebildet zwischen «scheinbarem» Butterfettgehalt und wirklichem Butterfettgehalt. Die Abweichung Δ ist relativ gross bei niedrigen Butterfett- und hohen Kokosfettgehalten. Mit zunehmendem Butterfettgehalt wird sie immer kleiner. Dies stimmt auch mit den Befunden von *Grossfeld* und *Wissemann* ¹⁴⁾ überein, wonach Kokosfett in Mengen bis zu 30 % die Bestimmung des Butterfettes nicht merklich stört.

Das Mass für den Kokosfettgehalt ist die Restzahl. Die oben beobachtete Abweichung im Butterfettgehalt ist somit eine Funktion der Restzahl. Butterfett besitzt ebenfalls eine merkliche Restzahl (im Mittel RZ = 15). Um aber nur den vom Kokosfett herrührenden Anteil der Restzahl zu berücksichtigen, wird der Anteil, welcher vom Butterfett stammt (in unserem Fall % Butterfett mal 0,189 bzw. 0,185), berechnet und von der experimentell ermittelten Restzahl abgezogen (Spalte 7 und 8).

RZ_{korr.} = RZ_{gef.} — 0,189 · Butterfett in %. Die korrigierte Restzahl entspricht dem vom Kokosfett herrührenden Anteil.

RZ_{gef.} = experimentell gefundene Restzahl der Fettmischung

Die Korrektur (= Abweichung Δ), welche von dem aus der Halbmikrobuttersäurezahl berechneten scheinbaren Butterfettgehalt zu subtrahieren ist, erhält man, indem man die korrigierte Restzahl mit einem Faktor multipliziert. Diesen empirischen Faktor (f) findet man, indem die Abweichung Δ vom theoretischen

Wert durch die korrigierte Restzahl dividiert wird. Diese Werte für $f = \frac{\Delta}{\text{RZ}_{\text{korr.}}}$

sind in Spalte 9 für die verschiedenen von uns analysierten Modellmischungen berechnet worden. In einem Diagramm sind diese Faktoren als Funktion des unkorrigierten Butterfettgehaltes dargestellt worden. Durch den Punktschwarm wurde eine Regressionsgerade gezogen, worauf die sich ergebenden mittleren Korrekturfaktoren abgelesen und in Tabelle 11 zusammengestellt wurden.

Berechnung von Analysen

Bei der Analyse von Fettmischungen unbekannter Zusammensetzung setzt man für Butterfett die mittlere Buttersäurezahl (HBsZ = 20) und die mittlere Restzahl (RZ = 15) ein. Man erhält dann den unkorrigierten Butterfettgehalt B, indem man die gefundene Buttersäurezahl mit 5 multipliziert.

$$\% \text{ Butterfett (unkorrigiert)} = 5 \cdot \text{HBsZ}$$

Zur Berechnung der Korrektur gilt die Beziehung:

$$\begin{aligned} \text{Korrektur} &= f \cdot (\text{RZ} - 0,15 \cdot B) \\ &= f \cdot (\text{RZ} - 0,15 \cdot 5 \cdot \text{HBsZ}) \\ &= f \cdot (\text{RZ} - 0,75 \text{ HBsZ}) \end{aligned}$$

Der Faktor f , welcher abhängig vom Butterfettgehalt ist, wird der Tabelle 11 entnommen. Diese Korrektur ist vom unkorrigierten Butterfettgehalt ($5 \cdot \text{HBsZ}$) zu subtrahieren. Es gilt die folgende Schlussformel:

$$\% \text{ Butterfett} = 5 \cdot \text{HBsZ} - (\text{RZ} - 0,75 \cdot \text{HBsZ}) \cdot f$$

Tabelle 11
Korrekturfaktoren zur Berechnung des Butterfettgehaltes

Butterfettgehalt unkorrigiert HBsZ · 5 ‰	Faktor f	Butterfettgehalt unkorrigiert HBsZ · 5 ‰	Faktor f
0 — 10	0,09	26 — 29	0,04
10 — 13	0,08	30 — 33	0,03
14 — 17	0,07	34 — 37	0,02
18 — 21	0,06	38 — 40	0,01
22 — 25	0,05	über 40	0

Zahlenbeispiel

Modellmischung bestehend aus 20 ‰ Butterfett
80 ‰ Kokosfett

Experimentell gefundene Kennzahlen:

Halbmikrobuttersäurezahl (HBsZ) = 4,45 (Mittel aus 7 Bestimmungen)

Halbmikrogesamtzahl (GZ) = 38,9 (Mittel aus 4 Bestimmungen)

Restzahl (RZ) = 34,4

Butterfett (unkorrigiert) = $5 \cdot \text{HBsZ}$
= $5 \cdot 4,45 = 22,25 \%$

‰ Butterfett:

Nach Tabelle 11 beträgt bei 22 ‰ scheinbarem

Butterfettgehalt der Faktor $f = 0,05$

Somit ergibt sich:
= $5 \cdot \text{HBsZ} - (\text{RZ} - 0,75 \cdot \text{HBsZ}) \cdot f$
= $5 \cdot 4,45 - (34,4 - 0,75 \cdot 4,45) \cdot 0,05$
= $22,25 - 1,56$

Butterfett = **20,7 ‰**

Theoretisch = 20 ‰

Der berechnete Butterfettgehalt ist um 0,7 ‰ höher als der theoretische. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in obiger allgemeiner Formel für Butterfett eine mittlere HBsZ von 20,0 angenommen wurde, während das für die Mischung verwendete Butterfett eine etwas höhere HBsZ aufwies (21,0).

4. Butterfettbestimmung auf Grund der A- und B-Zahl

Das von *Bertram, Bos und Verhagen* ²¹⁾ entwickelte und von *Kuhlmann und Grossfeld* ²²⁾ übernommene, etwas vereinfachte Verfahren der A- und B-Zahl-Bestimmung gilt in der Literatur allgemein als zuverlässige Methode zur Berechnung der Butter- und Kokosfettgehalte. Wir haben die Methode auf einige Fettmischungen bekannter Zusammensetzung angewendet.

Tabelle 12
Bestimmung des Butterfettes mittels A- und B-Zahl

	Reines Butterfett	Reines Kokosfett	10% Butterfett 90% Kokosfett	20% Butterfett 80% Kokosfett	Speisefett des Handels mit 10% Butterfett
A-Zahl	5,8 6,3 M=6,05*	27,8 28,6 M=28,2	23,7 24,6 M=24,15	23,4 24,15 M=23,77	19,9 21,3 M=20,6
B-Zahl	29,5 28,6 30,0 29,5 M=29,4	2,8 2,9 M= 2 85	5,75 5,95 5,55 5,55 M= 5,70	8,70 8,75 8,25 M= 8,57	5,15 5,05 M= 5,10
Butterfettgehalt ber. aus A- u. B-Zahl (nach Tab.5 des LB)	86,2	0	10,4	17,7	9,3

* M = Mittel

In der Tabelle 12 sind die ermittelten Werte für reines Butterfett, reines Kokosfett, sowie für selbst hergestellte Mischungen mit 10 % und 20 % Butterfett und ein butterhaltiges Kochfett des Handels zusammengestellt.

Auffallend ist vorerst, dass sowohl bei der A- als auch bei der B-Zahl bei Parallelanalysen oft recht beträchtliche Unterschiede (ca. 7 % relative Abweichung) gefunden werden. Dadurch sind natürlicherweise die aus A- und B-Zahl berechneten Butterfettgehalte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Ohne auf nähere Einzelheiten der Berechnungsgrundlage einzugehen, sei folgendes bemerkt: Die B-Zahl gibt ein Mass für den Butterfettgehalt, die A-Zahl ein Mass für den Kokosfettgehalt. Es bestehen jedoch keine linearen Beziehungen zwischen den ermittelten Kennzahlen und den Butter- bzw. Kokosfettgehalten. Die entsprechenden Werte sind einer von den Autoren ausgearbeiteten graphischen Darstellung ²³⁾ oder einfacher den von *Kuhlmann und Grossfeld* ²²⁾ publizierten Tabellen, welche ins Lebensmittelbuch aufgenommen worden sind, zu entnehmen. Die B-Zahl von Butterfett schwankt innerhalb weiter Grenzen, wie aus den in Tabelle 13 aufgeführten Werten verschiedener Autoren ersichtlich

ist. Das von uns verwendete Butterfett hatte eine B-Zahl von 29,4 (Mittel). Nach der Tabelle 5 des Lebensmittelbuches, welche auf einer mittleren B-Zahl des Butterfettes von 33,4 basiert, ergibt sich in unserem reinen Butterfett ein scheinbarer Butterfettgehalt von nur 86,2 %.

Tabelle 13
Schwankungen der B-Zahl

Autor	Anzahl Proben	Schwankungen	Mittelwert
<i>Bertram, Bos und Verhagen</i> ²⁴⁾	5	29,7 — 35,9	33,4
<i>Schmidt-Nielsen und Astad</i> ²⁵⁾	67		
Sommerbutter		28,8 — 33,7	31,7
Winterbutter		29,8 — 36,6	32,9
<i>Uivario und Philippol</i> ²⁶⁾	118	20,4 — 31,3	
Eigene Werte	1	28,6 — 30,0	29,4

In der selbst hergestellten Mischung mit 10 % Butterfett (Tab. 12) finden wir auf Grund der ermittelten B-Zahlen Butterfettgehalte, welche zwischen 10,1 % und 10,9 % schwanken (Mittel = 10,4), was gut mit dem wirklichen Wert übereinstimmt. In der aus den gleichen Ausgangsmaterialien hergestellten Mischung mit 20 % Butterfett ergibt die B-Zahl eindeutig zu niedrige Werte (16,8—18,3 %, im Mittel 17,7 %). Dieser Befund ist nicht neu. Zu ähnlichen Resultaten ist man in verschiedenen amtlichen Laboratorien gelangt und hat daher empfohlen, 20%ige Mischungen vor der Analyse im Verhältnis 1:1 mit Kokosfett zu mischen und das gefundene Resultat zu verdoppeln. In unserem Beispiel können wir uns die oben analysierte 10%ige Mischung auf diese Weise hergestellt denken und erhalten durch Verdoppeln des dort gefundenen Mittelwertes (10,4) für die 20%ige Mischung 20,8 %. Der Unterschied gegenüber dem direkt gefundenen Wert 17,7 ist beträchtlich und beweist, dass in der Tabelle des Lebensmittelbuches, welche aus der Arbeit von *Kuhlmann* und *Grossfeld* übernommen wurde, etwas nicht ganz stimmt. *Wildi*, welcher sich eingehend mit der A- und B-Zahl befasst hat, untersuchte lediglich Mischungen von 10 % Butterfett mit anderen Fetten (Kokosfett, Palmkernfett) und erhielt durchwegs gute Resultate. Leider fehlen in dieser Arbeit Versuche mit Mischungen, welche 20 % Butterfett enthalten.

Zusammenfassung

Verschiedene Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett wurden an zahlreichen Modellmischungen überprüft und diskutiert. Bei Mischungen, die neben Butterfett ausschliesslich Kokosfett enthalten, liefern einige Verfahren recht unzuverlässige Resultate. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Berechnung des Butterfettgehaltes aus Reichert-Meissl-Zahl und Verseifungszahl nach *Kuhlmann* und *Grossfeld* ist wissenschaftlich nicht gut fundiert. Als mittlere Reichert-Meissl-Zahl für reines Butterfett wird der Wert 27 angenommen, während die meisten Butterfette bedeutend höhere Reichert-Meissl-Zahlen aufweisen und somit zu hohe Resultate zu erwarten wären. Die Formel liefert trotzdem in der Regel etwas zu niedrige Butterfettgehalte, was auf eine zu grosse empirische Korrektur für Kokosfett zurückzuführen ist, welche von der gefundenen Reichert-Meissl-Zahl zu subtrahieren ist. Eine für alle Mischungen gültige Formel für die Berechnung des Butterfettes aus Reichert-Meissl-Zahl und Verseifungszahl liess sich nicht ableiten.
2. Eine ebenfalls von *Kuhlmann* und *Grossfeld* stammende Berechnung des Butterfettgehaltes aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl liefert bei Butterfett-Kokosfett-Mischungen etwas zu niedrige Resultate. Dies ist auf die systematisch zu niedrig ausfallende Buttersäurezahl derartiger Mischungen zurückzuführen.
3. Die allgemein als zuverlässig geltende Berechnung des Butterfettes aus Buttersäurezahl und Restzahl nach *Grossfeld* liefert bei Fettmischungen, welche kein oder nur wenig Kokosfett enthalten, richtige Werte. Bei Fettmischungen mit viel Kokosfett (über 30 %) und 20 bis 40 % Butterfett werden dagegen systematisch zu niedrige Butterfettgehalte gefunden. Die von *Grossfeld* angegebene Formel zur Berechnung gründet sich auf die Annahme, dass die Buttersäurezahl mit dem Butterfett linear ansteigt. Eigene Versuche ergaben eindeutig, dass die Buttersäurezahl niedriger ausfällt, d.h. die Kurve nach unten ausgebuchtet ist. Zur Berechnung des Butterfettgehaltes aus Halbmikrobuttersäurezahl und Restzahl haben wir eine empirische Formel abgeleitet, welche gut mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmende Werte liefert. Sie lautet:

$$\% \text{ Butterfett} = 5 \cdot \text{HBsZ} - (\text{RZ} - 0,75 \text{ HBsZ}) \cdot f$$

HBsZ = Halbmikrobuttersäurezahl

RZ = Restzahl

f = empirischer Faktor, welcher vom scheinbaren Butterfett abhängig ist und der Tabelle 11 entnommen wird.

Die Berechnung des Butterfettgehaltes aus HBsZ und RZ darf als die zuverlässigste Methode gelten.

4. Die Methode der Bestimmung der A- und B-Zahl wurde ebenfalls überprüft. Das Verfahren ist recht umständlich, und die Resultate befriedigen nicht durchwegs. Dies ist zum Teil auf die relativ grossen natürlichen Schwankungen der B-Zahl von reinem Butterfett, zum Teil auf Unstimmigkeiten in den zur Berechnung des Butterfettgehaltes dienenden Tabellen zurückzuführen.

Résumé

On a examiné — sur des mélanges-types qu'on a préparés soi-même — diverses méthodes de dosage de la graisse de lait en présence de graisse de coco. On a trouvé que quelques méthodes donnent des résultats très peu sûrs pour les mélanges qui, à part la graisse de lait, ne contiennent que de la graisse de coco.

Les résultats les plus exacts ont été obtenus en utilisant la méthode de *Grossfeld* pour la semi-micro détermination de l'indice butyrique et de l'indice de reste et en se servant, pour le calcul, d'une formule empirique appropriée.

Summary

Various methods for the determination of butterfat in presence of large amounts of coco-nut fat have been examined.

The best results are obtained with the method of *Grossfeld* for the semi-micro determination of the butyric acid number and of the rest number coupled with the use of a appropriate empirical equation.

Literatur

- ¹⁾ *A. Grün*, Analyse der Fette und Wachse Bd. II, S. 483 und 202, Verlag J. Springer, Berlin (1929).
- ²⁾ Progress in the chemistry of fats and other Lipoids Vol. 1, 104—123, Pergamon Press London (1952).
- ³⁾ *James* und *Martin*, Biochem. Journ. **50**, 679 (1952).
- ⁴⁾ *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **41**, 137 (1951).
- ⁵⁾ *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **43**, 197 (1952).
- ⁶⁾ *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, Internat. Fachschrift für die Schokolade-Industrie **7**, 289 (1952).
- ⁷⁾ *O. Schetty* und *M. Vaucher*, Internat. Fachschrift für die Schokolade-Industrie **8**, 101 (1953).
- ⁸⁾ *J. Kuhlmann* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **50**, 329 (1925).
- ⁹⁾ Schweizerisches Lebensmittelbuch 4. Auflage, Bern (1937).
- ¹⁰⁾ *J. Grossfeld*, Z.U.L. **51**, 203 (1926).
- ¹¹⁾ *J. Kuhlmann* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **51**, 31 (1926).
- ¹²⁾ *F. Adam*, diese Mitt. **18**, 133 (1927).
- ¹³⁾ *H. Wildi*, diese Mitt. **19**, 102 (1928).
- ¹⁴⁾ *J. Grossfeld* und *F. Wissemann*, Z.U.L. **54**, 352 (1927).
- ¹⁵⁾ *J. Grossfeld*, Z.U.L. **64**, 433 (1932); **70**, 459 (1935).
- ¹⁶⁾ *J. Grossfeld*, Z.U.L. **64**, 446 (1932).
- ¹⁷⁾ *J. Grossfeld*, Z.U.L. **76**, 340 (1938).
- ¹⁸⁾ *A. Linder*, Planen und Auswerten von Versuchen, Verlag Birkhäuser, Basel (1953).
- ¹⁹⁾ *J. Grossfeld*, Z.U.L. **72**, 434 (1936).
- ²⁰⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV, S. 929—931, Verlag J. Springer, Berlin (1939).
- ²¹⁾ *S. H. Bertram*, *H. G. Bos* und *F. Verhagen*, Chem. Weekblad **20**, 610 (1923), vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV, S. 90 (1939); Ref. Z.U.L. **50**, 244 (1925).
- ²²⁾ *J. Kuhlmann* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **50**, 340 (1925); *J. Grossfeld*, Z.U.L. **72**, 90 (1936).
- ²³⁾ *A. Grün*, Analyse der Fette und Wachse Bd. I, Abb. S. 173, J. Springer, Berlin (1925), Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV, S. 647 (1939).
- ²⁴⁾ *S. H. Bertram*, *H. G. Bos* und *F. Verhagen*, zit. nach Ref. Z.U.L. **50**, 244 (1925).
- ²⁵⁾ *S. Schmidt-Nielsen* und *A. Astad*, Det Kgl. Norske Videnshabers Selskabs Skrifter 1936, No. 7, Zit. Z.U.L. **74**, 232 (1937).
- ²⁶⁾ *R. Uivarso* und *E. Philippol*, Journ. Pharmac. Belg. **12**, 405, 451 (1930), zit. nach Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV, S. 531.