

# Jahreszeitliche Schwankungen der Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte sowie der Halbmikro-Buttersäurezahl und Gesamtzahl von Butterfett

Autor(en): **Hadorn, H. / Zürcher, K.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **60 (1969)**

Heft 6

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982501>

## **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.

# Jahreszeitliche Schwankungen der Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte sowie der Halbmikro-Buttersäurezahl und Gesamtzahl von Butterfett

*H. Hadorn und K. Zürcher*

Aus dem Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

Wir haben kürzlich eine gaschromatographische Methode ausgearbeitet, um auf einfache und rasche Weise die Buttersäure und die Capronsäure in Butterfett, sowie in Fettmischungen zu bestimmen (*Hadorn und Zürcher 1968*). Zweck dieser Arbeit war es, auf Grund des Buttersäure-Gehaltes den Anteil an Butterfett in beliebigen Fettmischungen zu berechnen. Diese Berechnung liefert jedoch nur genaue Resultate, wenn man den Buttersäure-Gehalt des verwendeten Butterfettes kennt. Dies ist in der Regel nicht der Fall, es muß daher für die Berechnung ein Mittelwert eingesetzt werden. Der mit einem Mittelwert berechnete Milchfett-Gehalt ist stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, welche auf die natürlichen Schwankungen des Buttersäure-Gehaltes im Butterfett zurückzuführen ist. Einigermassen zuverlässige Resultate darf man nur erwarten, wenn der Buttersäure-Gehalt in Butterproben verschiedener Provenienz nicht zu stark schwankt. Wie aus der nachstehenden Literaturübersicht hervorgeht, werden für den Buttersäure-Gehalt des Butterfettes die unterschiedlichsten Werte gegeben. Um abzuklären, wie groß die natürlichen Schwankungen des Buttersäure-Gehaltes sind, und welchen Mittelwert man zur Berechnung benutzen soll, haben wir in zahlreichen Butterproben aus verschiedenen Landesgegenden der Schweiz den Buttersäure-Gehalt bestimmt. Im weiteren war es interessant zu prüfen, ob jahreszeitliche Schwankungen vorkommen, wie dies beispielsweise für die Buttersäurezahl der Fall ist. Wir haben außer dem Buttersäure- und Capronsäure-Gehalt in allen Butterproben die Halbmikro-Buttersäurezahl und die Halbmikro-Gesamtzahl bestimmt und anschließend geprüft, ob zwischen den verschiedenen Kennzahlen eine Korrelation besteht.

## *Literaturübersicht*

Auf ältere, meist recht umständliche Methoden zur Bestimmung der Buttersäure soll hier nicht eingegangen werden. Durch fraktionierte Destillation oder durch Ausschütteln der wasserlöslichen Fettsäuren mit organischen Lösungsmitteln kann nie eine saubere Abtrennung oder eine quantitative Bestimmung einzelner Fettsäuren erreicht werden. Erst die Gaschromatographie ermöglicht die Trennung und Bestimmung der einzelnen Fettsäuren. Die von verschiedenen Autoren mitgeteilten gaschromatographisch ermittelten Buttersäure-Gehalte für reines Butterfett gehen ebenfalls stark auseinander, *Kaufmann und Mankel (1963)*

stellten die Methylester her, schüttelten diese im Scheidetrichter aus und trennten sie gaschromatographisch. Verluste an Buttersäure-Methylester lassen sich auf diese Weise nur schwer vermeiden, weshalb die Resultate zum Teil auch zu niedrig ausfielen. *Roos* und Mitarbeiter (1963) verwendeten für ihre gaschromatographischen Analysen die freien Fettsäuren. Die abgewogene Fettprobe und eine bekannte Menge Pelargonsäure, die als innerer Standard diente, wurden mit alkoholischer Natronlauge verseift, das Lösungsmittel abgedampft und die Seife im Vakuum getrocknet. Die getrocknete Seife wurde mit Natriumbisulfat und Hexan zersetzt und die Lösung der freien Fettsäuren in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Resultate waren sehr gut reproduzierbar. Die jahreszeitlichen Schwankungen des Buttersäure-Gehaltes sind relativ gering (2,8—3,3 %). Die von *Roos* und Mitarbeitern gefundenen Werte sind, verglichen mit unseren Buttersäure-Gehalten, durchwegs etwas zu niedrig. Wie wir in einer früheren Arbeit (1968) gezeigt haben, entstehen beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge beträchtliche Verluste an Buttersäure.

*Simone Kuzdzal-Savoie* (1964) hat sich eingehend mit Fütterungsversuchen von Milchkühen und dem Einfluß des Futters auf die Fettsäuren-Verteilung des Milchfettes befaßt. Die gaschromatographische Trennung erfolgte über die Fettsäuren-Methylester. Die in den Tabellen angegebenen Werte für Buttersäure sind durchwegs viel zu niedrig (0,5—2,0 %), was zweifellos auf Verluste durch Verdampfen des leicht flüchtigen Buttersäure-Methylesters zurückzuführen ist, worauf die Autorin auf Seite 38 speziell hinweist.

*Antila* (1966) stellte aus dem Butterfett die Methylester der Fettsäuren her und trennte dieselben gaschromatographisch. Die Schwankungen der Buttersäure-Gehalte sind recht beträchtlich (2,3—5,5 %). Die Genauigkeit der Werte für die Buttersäure dürfte nicht besonders groß sein, da sämtliche Fettsäuren von  $C_4$  bis  $C_{20}$  aus dem gleichen Chromatogramm berechnet wurden.

*Jensen* und Mitarbeiter (1967) bereiteten die Propylester und trennten dieselben gaschromatographisch. Sie fanden in Milchfett 3,57 % Buttersäure. *Withington* (1967) hat eine gaschromatographische Methode ausgearbeitet zur Bestimmung der Buttersäure in Margarine. Er stellte zunächst durch Umesterung des Fettes mit äthanolischer Natronlauge die Aethylester her, gab eine bekannte Menge Capronsäure-Methylester als inneren Standard zu und trennte das Ester-Gemisch auf einer SE 30-Säule. Er hat von 19 Butterproben aus 8 verschiedenen Ländern die Gehalte an Buttersäure-Aethylester, bezogen auf wasserfreies Fett, ermittelt. Rechnet man dieselben auf Buttersäure um, so ergeben sich Werte, die zwischen 3,54 und 3,93 % (Mittel = 3,75) schwanken. Diese Buttersäure-Gehalte stimmen erstaunlich gut mit den von uns in Schweizerbutter gefundenen überein.

*Metin* (1968) hat kürzlich 20 deutsche und 20 türkische Butterproben gaschromatographisch untersucht und die Fettsäuren-Verteilung für 14 Fettsäuren ( $C_4$  bis  $C_{18}$ ) bekannt gegeben. Er stellte die Methylester nach einem Verfahren von *Sadini* (1963) durch Umesterung mit Zinkchlorid als Katalysator im Einschluß-

rohr her. Dabei sollen Verluste von Estern der niederen Fettsäuren vermieden werden. Auch *Metin* fand ganz ähnliche Buttersäure-Gehalte wie wir in den schweizerischen Butterproben. Die Schwankungsbreite innerhalb zahlreicher Proben erwies sich als relativ gering. (Relative Standardsabweichung  $\pm 5\%$ ).

*Samuelson* (1968) gibt die Fettsäuren-Zusammensetzung von schwedischen Butterproben bekannt. (Mittelwerte aus 14 Meiereien). Der Buttersäure-Gehalt ist in Sommer- und Winterbutter ziemlich konstant (3,6%), während die Gehalte anderer Fettsäuren, beispielsweise der Palmitinsäure oder der Oelsäure, beträchtliche Schwankungen aufweisen.

### Eigene Untersuchungen

#### a) Untersuchungsmethoden

Die *Buttersäure* und *Capronsäure* bestimmten wir nach einer eigenen gaschromatographischen Methode zur Trennung der niederen Fettsäuren (*Hadorn* und *Zürcher* 1968). Die Butterproben wurden abgewogen, mit innerem Standard versetzt (*Valeriansäure*), dann verseift, die freien Fettsäuren isoliert und diese in den Gaschromatographen eingespritzt.

Die *Halbmikro-Buttersäurezahl* wurde nach einer von uns standardisierten Vorschrift (*Hadorn* und *Suter* 1957) der *Großfelds*chen Methode (1932) durchgeführt.

Die Halbmikro-Gesamtzahl bestimmten wir nach der Methode von *Großfeld* (1932).

#### b) Untersuchungsmaterial

Um einen Ueberblick über die jahreszeitlichen Schwankungen zu erhalten, haben wir Butterproben zu verschiedenen Jahreszeiten von Molkereien aus einigen Landesgegenden der Schweiz untersucht. Es handelt sich dabei zum Teil um Butterproben, die für Buttertaxationen\* von Verbandsmolkereien erhoben wurden. Um die jahreszeitlichen Schwankungen besser verfolgen zu können, haben wir von September bis Dezember 1968 jede Woche frische Butterproben aus 2 Molkereien\*\* untersucht.

\* Diese Muster wurden uns in freundlicher Weise von Herrn Dr. *W. Stüssi*, Verband Schweiz. Milchproduzenten, Bern, und Herrn Dr. *W. Ritter*, Milchwirtschaftliche Versuchsanstalt Liebefeld-Bern zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

\*\* Herrn *H. U. Pfister*, ing. agr., Butterzentrale Burgdorf und Herrn *A. Wolf* ing. agr., Verbandsmolkerei Basel, danken wir für die regelmäßige Zustellung von Butterproben aus ihren Betrieben.



Tabelle 1. Analysen von 75 Butterproben

Lauf-Nr.	Herkunft	Fabrikations-Datum	GC-Analyse			Halb-mikro-Butter-säurezahl HBsZ	Halb-mikro-Gesamt-zahl HGZ	Restzahl RZ
			Butter-säure ‰	Capron-säure ‰	C <sub>4</sub> - und C <sub>6</sub> -Säure ‰			
1	Basel	4. 5. 67	3,84	1,83	5,67	21,0	37,8	16,8
2	Basel	8. 5. 67	3,62	1,90	5,52	20,6	37,7	17,1
3	Basel	15. 6. 67	3,71	1,88	5,59	20,6	35,5	14,9
4	Basel	13. 12. 67	3,75	1,81	5,56	21,9	33,8	11,9
5	Thun	5. 1. 68	3,67	1,82	5,49	22,0	36,8	14,8
6	Luzern	5. 1. 68	3,82	1,94	5,76	22,2	38,7	16,5
7	Basel	5. 1. 68	3,70	1,79	5,49	22,2	37,9	15,7
8	Zürich	5. 1. 68	3,83	1,98	5,81	22,4	38,2	15,8
9	Gosau	5. 1. 68	3,65	2,05	5,70	23,4	43,5	20,1
10	Neuchâtel	5. 1. 68	3,63	1,96	5,59	21,8	38,0	16,2
11	Thun	22. 2. 68	3,70	1,90	5,60	20,2	39,0	18,8
12	Basel	22. 2. 68	3,65	1,99	5,64	21,6	39,8	18,2
13	Zürich	22. 2. 68	3,62	2,06	5,68	19,0	41,5	22,5
14	Gosau	22. 2. 68	3,84	2,05	5,89	22,0	38,2	16,2
15	Neuchâtel	22. 2. 68	3,61	2,08	5,69	22,6	37,4	14,8
16	Kreuzlingen	23. 4. 68	3,83	2,08	5,91	22,1	38,2	16,1
17	Glarus	23. 4. 68	3,90	2,08	5,98	22,8	37,8	15,0
18	Chur	23. 4. 68	3,70	1,98	5,68	22,3	38,5	16,2
19	Winterthur	23. 4. 68	3,91	2,05	5,96	21,6	38,4	16,8
20	Fribourg	23. 4. 68	3,70	1,90	5,60	21,9	35,6	13,7
21	Burgdorf	23. 4. 68	3,72	1,92	5,64	22,0	39,0	17,0
22	Suhr	23. 4. 68	3,84	1,87	5,71	21,8	38,7	16,9
23	Thun	23. 4. 68	3,76	1,98	5,74	22,1	39,1	17,0
24	Zürich	23. 4. 68	3,83	1,82	5,65	22,5	38,2	15,7
25	Vevey	23. 4. 68	3,70	1,86	5,56	21,8	37,5	15,7
26	Basel	23. 4. 68	3,83	1,87	5,70	22,1	38,7	16,6
27	Gosau	23. 4. 68	3,84	1,84	5,68	22,3	39,1	16,8
28	Gosau	14. 6. 68	3,55	2,18	5,73	20,7	35,7	15,0
29	Basel	14. 6. 68	3,64	1,93	5,57	20,3	36,2	15,9
30	Vevey	14. 6. 68	3,75	2,05	5,80	20,8	37,0	16,2
31	Zürich	14. 6. 68	3,63	1,98	5,61	21,7	38,3	16,6
32	Thun	14. 6. 68	3,77	1,97	5,74	19,4	36,5	16,9
33	Burgdorf	14. 6. 68	3,63	1,90	5,53	19,7	37,2	17,5
34	Fribourg	14. 6. 68	3,72	2,09	5,72	19,5	36,9	17,4
35	Winterthur	14. 6. 68	3,73	2,02	5,75	19,8	37,8	18,0
36	Chur	14. 6. 68	3,78	1,93	5,71	19,3	36,5	17,2
37	Glarus	14. 6. 68	3,68	2,05	5,73	19,6	38,8	19,2

Lauf-Nr.	Herkunft	Fabrikations-Datum	GC-Analyse			Halb-mikro-Butter-säurezahl HBsZ	Halb-mikro-Gesamt-zahl HGZ	Restzahl RZ
			Butter-säure ‰	Capron-säure ‰	C <sub>4</sub> - und C <sub>6</sub> -Säure ‰			
38	Kreuzlingen	14. 6. 68	3,73	1,81	5,54	20,9	37,5	16,6
39	Luzern	14. 6. 68	3,64	2,04	5,68	21,5	38,2	16,7
40	Luzern	28. 8. 68	3,78	1,97	5,75	20,5	35,8	15,3
41	Burgdorf	28. 8. 68	3,61	1,77	5,38	20,6	34,0	13,4
42	Winterthur	28. 8. 68	3,72	1,99	5,71	21,4	36,3	14,9
43	Lausanne	28. 8. 68	3,75	1,94	5,69	19,8	35,6	15,8
44	Goßau	28. 8. 68	3,65	1,91	5,56	19,2	34,3	15,1
45	Glarus	28. 8. 68	3,69	1,88	5,57	18,3	34,2	15,9
46	Basel	24. 9. 68	3,67	1,92	5,59	18,2	34,4	16,2
47	Basel	17. 9. 68	3,69	1,94	5,63	18,0	33,4	15,4
48	Burgdorf	23. 9. 68	3,64	1,89	5,53	17,5	35,4	17,9
49	Burgdorf	17. 9. 68	3,65	2,02	5,67	18,7	34,4	15,7
50	Basel	30. 9. 68	3,59	1,88	5,47	18,8	33,1	14,3
51	Burgdorf	1. 10. 68	3,71	1,97	5,68	19,7	33,4	13,7
52	Basel	7. 10. 68	3,71	1,96	5,67	19,4	33,2	13,8
53	Burgdorf	7. 10. 68	3,69	1,96	5,65	18,9	33,3	14,4
54	Burgdorf	14. 10. 68	3,77	1,99	5,76	19,4	33,3	13,9
55	Burgdorf	21. 10. 68	3,70	1,96	5,66	19,2	34,4	15,2
56	Burgdorf	30. 10. 68	3,74	1,97	5,71	20,1	35,2	15,1
57	Basel	30. 10. 68	3,70	1,99	5,69	20,6	34,7	14,1
58	Basel	6. 11. 68	3,68	1,90	5,58	19,5	32,2	12,7
59	Burgdorf	5. 11. 68	3,77	1,89	5,66	19,3	33,2	13,9
60	Basel	11. 11. 68	3,67	1,98	5,65	19,4	34,9	15,5
61	Burgdorf	11. 11. 68	3,74	1,96	5,70	18,1	34,8	16,7
62	Burgdorf	18. 11. 68	3,78	1,92	5,70	19,5	35,1	14,6
63	Basel	18. 11. 68	3,79	2,02	5,81	19,7	35,2	15,5
64	Basel	25. 11. 68	3,67	1,94	5,61	19,8	33,6	13,8
65	Burgdorf	25. 11. 68	3,84	2,00	5,84	19,9	34,3	14,4
66	Basel	3. 12. 68	3,75	2,02	5,77	19,9	36,6	16,7
67	Burgdorf	4. 12. 68	3,67	1,99	5,66	19,8	36,5	16,7
68	Basel	11. 12. 68	3,77	1,99	5,76	19,8	34,5	14,7
69	Burgdorf	10. 12. 68	3,71	2,03	5,74	19,8	36,8	17,0
70	Basel	16. 12. 68	3,71	1,87	5,58	19,3	34,8	15,5
71	Burgdorf	16. 12. 68	3,70	1,94	5,64	20,8	36,9	16,1
72	Basel	23. 12. 68	3,69	1,95	5,64	20,2	35,1	14,9
73	Burgdorf	24. 12. 68	3,72	1,97	5,69	22,3	37,9	15,6
74	Basel	30. 12. 68	3,77	1,93	5,70	21,6	37,8	16,2
75	Burgdorf	30. 12. 68	3,78	1,94	5,72	21,3	37,6	16,3

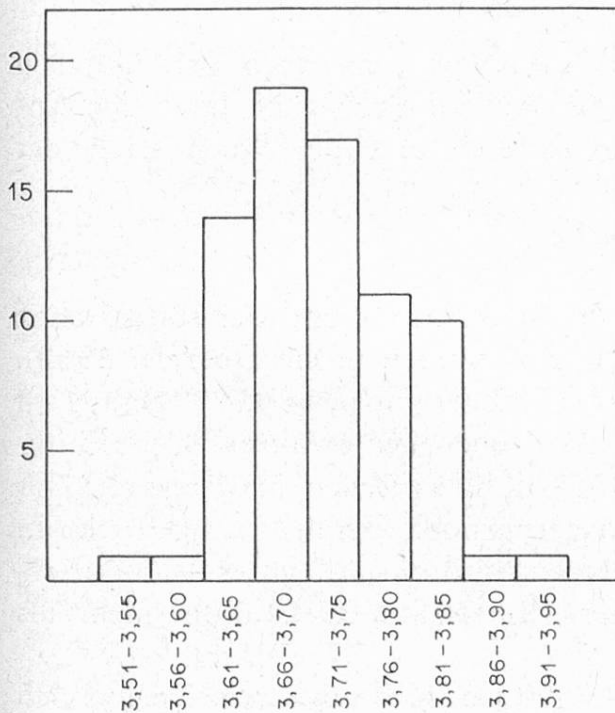
## Diskussion der Resultate

Wie aus unserer kurzen Uebersicht hervorgeht, findet man in der Literatur je nach Autor und Analysen-Methode stark voneinander abweichende Resultate für den Buttersäure-Gehalt des Milchfettes. Nach der von uns ausgearbeiteten gaschromatographischen Methode zur Trennung der freien Fettsäuren erhält man zuverlässige Werte für Buttersäure und Capronsäure, was durch Modellversuche an Mischungen von Tributyrin und Olivenöl genau bekannter Zusammensetzung bewiesen wurde. Wir bezeichnen diese Werte im Folgenden als «wahre» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte. Die höheren Fettsäuren lassen sich wegen ihres hohen Dampfdruckes nach dieser Methode allerdings nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen.

In der *Tabelle 1* sind unsere Analysen-Resultate aufgeführt. Die 75 Butterproben waren über eine Zeitspanne von etwas mehr als einem Jahr verteilt und stammten aus verschiedenen Landesgegenden der Schweiz. Außer den «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalten, haben wir auch noch die Halbmikro-Buttersäurezahl und die Gesamtzahl ermittelt. Bei den in der *Tabelle 1* angegebenen Werten für Halbmikro-Buttersäurezahl und Gesamtzahl handelt es sich fast ausnahmslos um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Bei den «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalten dagegen, sind es vorwiegend Einzelanalysen. Wie wir früher gezeigt haben, lassen sich diese Werte nach der gaschromatographischen Methode sehr gut reproduzieren.

Figur 1

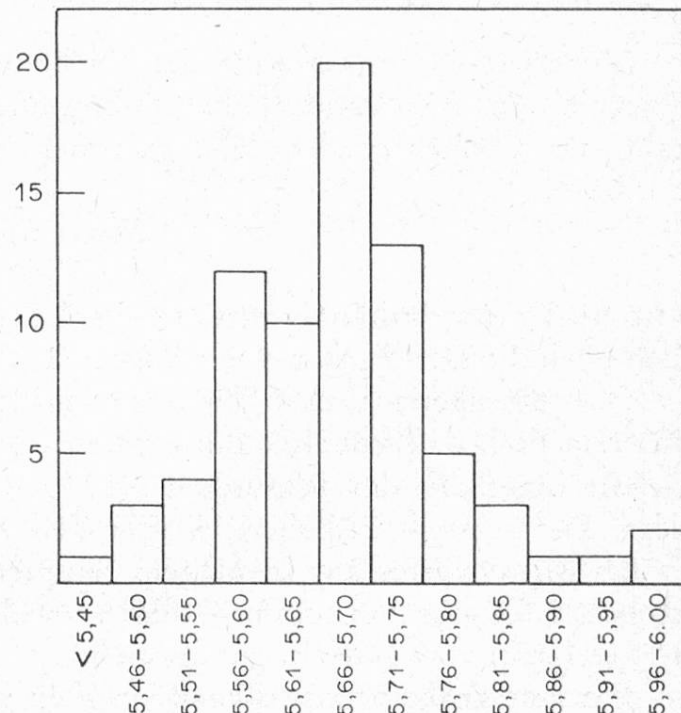
Anzahl Proben



% Buttersäure

Figur 2

Anzahl Proben



% Σ Buttersäure + Capronsäure



a) «Wahre» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte von Butterfett

Aus den Resultaten der Tabelle 1 geht hervor, daß sich der «wahre» Buttersäure-Gehalt des Milchfettes innerhalb ziemlich enger Grenzen bewegt (von 3,55 % bis 3,91 %). Die Häufigkeitsverteilung in Figur 1 zeigt eine etwas schiefe Verteilung. Die Kurve fällt auf der Seite der niedrigen Werte etwas steiler ab. Wir haben trotzdem den Mittelwert, die Standardabweichung und den Streubereich wie für eine Normalverteilung berechnet und fanden die in der Tabelle 2 aufgeführten Werte.

Tabelle 2

«Wahre» Buttersäure-Gehalte von Butterfett. Mittelwert und Streubereich

		Eigene Analysen 75 Proben	Withington 19 Proben
Mittelwert	$\bar{x}$	3,72 %	3,75 %
Standardabweichung	s	± 0,074	± 0,12
Streubereich	(P = 95 %) $\Delta x$	± 0,15	± 0,25
	(P = 99 %) $\Delta x$	± 0,20	± 0,34
Relativer Streubereich $\frac{\Delta x \cdot 100}{\bar{x}}$	(P = 95 %)	± 4,0 %	± 6,7 %
	(P = 99 %)	± 5,3 %	± 9,1 %

Mittelwert  $\bar{x}$  und Standardabweichung s berechnet man nach den üblichen Formeln. Aus der Standardabweichung und der Anzahl Proben N, bzw. der Anzahl der Freiheitsgrade läßt sich der Streubereich  $\Delta x$  berechnen nach der Formel:

$$\Delta x = t_{(P, n)} \cdot s$$

t ist ein Faktor, abhängig von der Zahl der Freiheitsgrade n und der statistischen Sicherheit P. Der Faktor t wird einer Tabelle entnommen (siehe Doerffel 1962).

Der Streubereich  $\Delta x$  für eine statistische Sicherheit P = 95 % besagt in unserem Fall, daß von 100 Butterproben bei 95 Proben der «wahre» Buttersäure-Gehalt innerhalb der Schranken 3,72 % ± 0,15 d. h. zwischen 3,57 und 3,87 % liegt. Der relative Streubereich gibt den entsprechenden Bereich ausgedrückt in % des Mittelwertes an. In obigem Beispiel bedeutet dies, daß unter 100 Butterproben 5 Proben vorkommen, deren «wahrer» Buttersäure-Gehalt um mehr als 4 % (relativ) vom Mittelwert abweicht.

Für eine größere statistische Sicherheit (P = 99 %) wird auch der Streubereich größer. Er beträgt in unserem Beispiel



$$\Delta (P = 99 \%) = \pm 0,20 \%, \text{ oder } \pm 5,3 \% \text{ relativ.}$$

Unter 100 Butterproben kommt demnach nur 1 Probe vor, deren Buttersäure-Gehalt um mehr als 5,3 % relativ vom Mittelwert abweicht. Die Toleranzgrenze, innerhalb welcher sich die Buttersäure-Gehalte von 99 % aller Butterproben bewegen, beträgt 3,52 bis 3,92 %. Aus den 19 Analysen von *Withington* (1967) errechnet sich eine etwas größere Standardabweichung; folglich wird auch der Streubereich entsprechend größer (Siehe Tabelle 2).

Fütterungseinflüsse, Landesgegend und jahrzeitliche Schwankungen der übrigen Zusammensetzung des Milchfettes wirken sich auf den «wahren» Buttersäure-Gehalt wenig aus. Dies ist etwas erstaunlich, da man weiß, daß andere Fettsäuren des Butterfettes großen Schwankungen unterworfen sind, wie dies beispielsweise aus den Analysen von *Madame Kuzdzal-Savoie* (1965) hervorgeht.

Unsere Beobachtung, daß sich der Buttersäure-Gehalt innerhalb ziemlich enger Grenzen bewegt, steht im Widerspruch zu zahlreichen Literaturangaben. Wir vermuten jedoch, daß ein großer Teil der publizierten Buttersäure-Gehalte nach unzuverlässigen Methoden ermittelt wurde, und die große Streuung der Werte auf ungenaue Analysen zurückzuführen ist. Unsere Zahlen für Schweizerbutter stimmen erstaunlich gut mit denjenigen überein, die *Withington* (1967) nach einer ganz anderen gaschromatographischen Methode gefunden hat. Er teilt in seiner Arbeit auf S. 708 die Werte von 19 Butterproben, die aus 8 verschiedenen Ländern stammten, mit. Die Buttersäure-Gehalte wurden in Gewichtsprozenten Buttersäure-äthylester im wasserfreien Butterfett angegeben. Wir haben diese Werte umgerechnet auf Gewichtsprozent Buttersäure (Faktor = 0,759) und hierauf Mittelwerte, Standardabweichung und Streubereich berechnet. (Siehe Tabelle 2). Auch *Metin* (1968) hat in deutschen und türkischen Butterproben ähnliche Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte gefunden wie wir. Im Handbuch der Lebensmittelchemie (1968) finden sich auf S. 492 Werte der gleichen Größenordnung. Die Unterschiede im Buttersäure-Gehalt zwischen Sommer- und Winterbutter sind minim.

Nach einer privaten Mitteilung von *A. Huyghebaert*, Landwirtschaftliche Hochschule Gent, wurden auch an belgischen Butterproben Buttersäure-Gehalte gefunden, die sich mit unseren Werten decken.

In der Tabelle 3 haben wir Analysenresultate anderer Autoren, die mit unseren Werten übereinstimmen, zusammengestellt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß unsere Resultate in % Buttersäure bezogen auf Butterfett angegeben sind. Bei gaschromatographischen Analysen, wie beispielsweise denjenigen von *Metin*, ist es üblich, die Fettsäuren-Verteilung anzugeben. (Summe aller Fettsäuren = 100 %). Da Butterfett 94—95 % Gesamtfettsäuren enthält, müssen diese Resultate mit dem Faktor 0,95 multipliziert werden, um den Buttersäure-Gehalt in % des Fettes zu erhalten. Damit alle Zahlen vergleichbar sind, haben wir sie in der Tabelle 3 umgerechnet.

Nach unserer gaschromatographischen Methode läßt sich die Buttersäure in beliebigen Fettmischungen auf einfache Weise rasch und genau bestimmen. Da die

natürlichen Schwankungen des Buttersäure-Gehaltes im Milchfett relativ gering sind, darf man folgern, daß sich über die gaschromatographische Buttersäure-Bestimmung der Milchfett-Gehalt von Fettmischungen zuverlässiger berechnen läßt als über sogenannte Fettkennzahlen, wie Halbmikro-Buttersäurezahl, Reichert-Meißl-Zahl, oder die B-Zahl. Hierauf werden wir später noch zurückkommen.

Aehnlich wie der Buttersäure-Gehalt, schwankt auch der Gehalt an Capronsäure im Milchfett innerhalb ziemlich enger Grenzen. (1,77 % bis 2,18 %; Mittelwert = 1,95 %  $\pm$  0,08). Für die Berechnung des Butterfett-Gehaltes in butterhaltigen Fettmischungen ist die Capronsäure weniger geeignet als die Buttersäure. Die letztere ist spezifisch für Butterfett und kommt sonst in keinem Fett vor, das für die menschliche Ernährung in Frage kommt. Capronsäure dagegen findet man außer in Butterfett auch in Kokos- und Palmkernfett.

Die Summe aus Buttersäure- und Capronsäure-Gehalt in der Butter ist ebenfalls mehr oder weniger konstant. Wie aus der Figur 2 ersichtlich ist, sind diese Werte normal verteilt.

*Tabelle 3. Buttersäure- und Capronsäure-Gehalt von Butterfett*

(Analysen verschiedener Autoren umgerechnet auf % Fettsäure im wasserfreien Fett)

Herkunft der Butter	Autor	Anzahl Proben N	% Buttersäure im Milchfett Mittelwert und Standardabweichung	% Capronsäure im Milchfett Mittelwert und Standardabweichung
Schweiz	eigene Werte	75	3,72 $\pm$ 0,07	1,95 $\pm$ 0,08
aus 8 Ländern	Withington*	18	3,75 $\pm$ 0,12	
Deutschland	Metin**	20	3,57 $\pm$ 0,18	1,94 $\pm$ 0,093
Türkei	Metin**	20	3,62 $\pm$ 0,21	2,14 $\pm$ 0,16
England	Handbuch	—	3,6 (Winter) 3,7 (Sommer)	2,0 (Winter) 1,7 (Sommer)

\* Resultate von Withington umgerechnet auf % Buttersäure im wasserfreien Fett.

\*\* Werte aus Fettsäuren-Verteilung umgerechnet auf % im wasserfreien Fett.

#### *b) Halbmikro-Buttersäurezahl*

Die Halbmikro-Buttersäurezahl ist recht gut reproduzierbar. Bei Parallelbestimmungen in der gleichen Butterprobe erhält man in der Regel nur Abweichungen um einige Zehntel Einheiten. Wir haben aus 128 Bestimmungen (meistens Doppelbestimmungen) an 63 Proben die Standardabweichung berechnet. Sie be-

trägt  $\pm 0,17$  Einheiten, oder 0,8 % relativ. Der Wiederholstreubereich für die Halbmikro-Buttersäurezahl für eine statistische Sicherheit ( $P = 95\%$ ) berechnet sich  $\Delta x = \pm 0,3$ .

Wie alle Fettkennzahlen, schwankt auch die Buttersäurezahl für Butterproben verschiedener Herkunft innerhalb gewisser natürlicher Grenzen. Um uns ein Bild über die Streuung zu machen, haben wir aus unseren 75 Butterproben sowie aus verschiedenen Butter-Kollektiven, die von anderen Autoren untersucht worden sind, die Mittelwerte und die Standardabweichung und hieraus den Streubereich berechnet.

*Großfeld* und *Battay* (1931) untersuchten insgesamt 32 Butterproben verschiedener Herkunft. *Großfeld*, *Schweizer* und *Damm* (1938) publizierten die Buttersäurezahlen und die Gesamtzahlen von insgesamt 246 Butterproben, die aus 13 europäischen Ländern und zu einem geringen Anteil aus den überseeischen Kontinenten Amerika und Australien stammten. *Hanssen* und *Bahlsens* (1958) haben die Buttersäurezahl von ca. 500 Butterproben mitgeteilt. Sie geben für jeden Monat den höchsten und den niedrigsten sowie den Mittelwert an. Leider werden weder Einzelwerte noch die Standardabweichungen angegeben, sodaß es nicht möglich ist, den Streubereich zu berechnen, oder das umfangreiche Material sonstwie statistisch zu prüfen. Aus den mitgeteilten Zahlen läßt sich abschätzen, daß die Buttersäurezahlen über einen etwas größeren Bereich streuen als diejenigen anderer Autoren. In der Tabelle 4 haben wir die von *Großfeld* und Mitarbeitern mitgeteilten Werte nebst unseren eigenen Resultaten statistisch ausgewertet. Die

Tabelle 4. Buttersäurezahl verschiedener Butter-Kollektive  
Mittelwerte und natürliche Schwankungsbreite

		Großfeld und Battay	Großfeld, Schweizer und Damm	Eigene Werte (HBsZ)	Hanssen und Bahlsens
Anzahl Proben	N	32	246	75	ca. 500
Mittel	$\bar{x}$	20,0	20,1	20,5	Mittelwerte:
Standardabweichung	s	$\pm 1,44$	$\pm 1,23$	$\pm 1,36$	1955 = 19,7
Streubereich					1956 = 20,0
(P = 95 %) $\Delta x$		$\pm 2,94$	$\pm 2,44$	$\pm 2,71$	1957 = 20,3
Streubereich					Extremwerte:
(P = 99 %) $\Delta x$		$\pm 3,9$	$\pm 3,2$	$\pm 3,6$	15,4 — 24,5
Relativer Streubereich					
(P = 95 %)		$\pm 14,7$	$\pm 12,1$	$\pm 13,2$	
Relativer Streubereich					
(P = 99 %)		$\pm 19,6$	$\pm 16,0$	$\pm 17,5$	



Mittelwerte für die Buttersäurezahl der beiden von *Großfeld* veröffentlichten Versuchsserien liegen ziemlich genau bei 20. Für die Schweizerbutter fanden wir einen minim höheren Mittelwert (20,5). Der Grund ist möglicherweise darin zu suchen, daß wir die Halbmikro-Buttersäurezahl nach der von *Hadorn* und *Suter* (1957) standardisierten Methode bestimmten. Nach dieser Vorschrift werden die Verluste an Buttersäure-Methylester während der Verseifung auf ein Minimum reduziert, daher erhält man besser reproduzierbare, meist etwas höhere Werte. Die Standardabweichung beträgt für die große Serie von 246 Proben  $s = \pm 1,23$ . Aus den beiden anderen Kollektiven berechnen sich ähnliche Standardabweichungen (1,44 bzw. 1,36). Aus der Standardabweichung und der Anzahl Proben  $N$  haben wir den Streubereich berechnet. Für die erwähnte große Serie (246 Proben) ergab sich für eine statistische Sicherheit  $P = 95\%$  ein Streubereich von  $\pm 2,44$ . Dies bedeutet, daß von 100 untersuchten Butterproben, bei 95 Proben die Halbmikro-Buttersäurezahl innerhalb der Schranken des Streubereiches liegt. In unserem Fall

$$\begin{aligned} \text{HBsZ} &= 20,1 \pm 2,4 \\ &= 17,7 - 22,5 \end{aligned}$$

5 von 100 Proben besitzen Halbmikro-Buttersäurezahlen, die außerhalb dieser Schranken liegen. Der relative Streubereich für  $P = 95\%$  bewegt sich je nach Kollektiv zwischen 12,1 und 14,7 %, im Mittel etwa 13 %. Für eine höhere statistische Sicherheit  $P = 99\%$  wird der Streubereich entsprechend größer. Für die erwähnte große Serie von 246 Proben beträgt der Streubereich ( $P = 99\%$ )  $\pm 3,2$ , oder  $\pm 16\%$  relativ. Unter 100 Butterproben ist demnach 1 Probe zu erwarten, deren Halbmikro-Buttersäurezahl um mehr als 3,2 Einheiten vom Mittelwert 20,1 abweicht. 99 % aller Proben bewegen sich innerhalb der Schranken  $\text{HBsZ} = 16,9 - 23,3$ .

Der Milchfett-Gehalt von beliebigen Fettgemischen wird meistens aus der Halbmikro-Buttersäurezahl berechnet. Weil man die wahre Halbmikro-Buttersäurezahl des betreffenden Milchfettes nicht kennt, wird für reines Milchfett eine mittlere Halbmikro-Buttersäurezahl von 20 in die Rechnung eingesetzt. Die Zuverlässigkeit derart berechneter Werte ist selbst bei peinlich genauen Arbeiten nicht sehr groß, weil die wahre Halbmikro-Buttersäurezahl des im Fett enthaltenen Milchfettes beträchtlich vom Mittelwert abweichen kann. (Relativer Streubereich für  $P = 95\%$  ca. 13 %). Aus dem «wahren» Buttersäure-Gehalt lassen sich die zuverlässigeren Milchfettgehalte berechnen, weil der relative Streubereich in diesem Fall nur  $\pm 5\%$  beträgt. Auf diesen Punkt werden wir in einem späteren Abschnitt zurückkommen.

### c) Gesamtzahl und Restzahl

Diese beiden Kennzahlen werden ebenfalls zur Charakterisierung von Butterfett herangezogen. Sie sind jedoch weniger wichtig als die Buttersäurezahl und schwanken innerhalb weiter Grenzen. Die *Gesamtzahl* läßt sich auch nicht immer sehr gut produzieren. Bei Parallel-Bestimmungen im gleichen Butterfett kommen



Abweichungen um mehr als 1 Einheit öfters vor. Die Gesamtzahl ist ein Maß für den Gehalt an niederen Fettsäuren (C<sub>4</sub> bis C<sub>10</sub>).

*Die Definition lautet:* Die Gesamtzahl (GZ) gibt die Anzahl ml 0,1-n Alkalilauge an, die zur Neutralisation der in 5 g Fett enthaltenen niederen Fettsäuren erforderlich sind, wobei vorerst die höheren Fettsäuren als Magnesiumseifen abgetrennt und dann die niederen Fettsäuren abdestilliert und titriert werden.

Bei der Gesamtzahl-Bestimmung gelangen nach *Großfeld* (1932) von den einzelnen niederen Fettsäuren die folgenden Anteile (Ausbeute) in das Destillat und werden titriert.

Buttersäure	C <sub>4</sub>	= 96 %	Ausbeute
Capronsäure	C <sub>6</sub>	= 98 %	Ausbeute
Caprylsäure	C <sub>8</sub>	= 93 %	Ausbeute
Caprinsäure	C <sub>10</sub>	= 52 %	Ausbeute

Höhere Homologe beeinflussen die Gesamtzahl nicht mehr. Wenn man von einem Fett die Fettsäuren-Verteilung kennt, läßt sich mit den von *Großfeld* angegebenen Ausbeuten die Gesamtzahl berechnen. Wir haben interessehalber für ein Butterfett (Nr. 75 in Tabelle 1), dessen Fettsäuren-Verteilung wir gaschromatographisch bestimmt hatten, diese Rechnung durchgeführt.

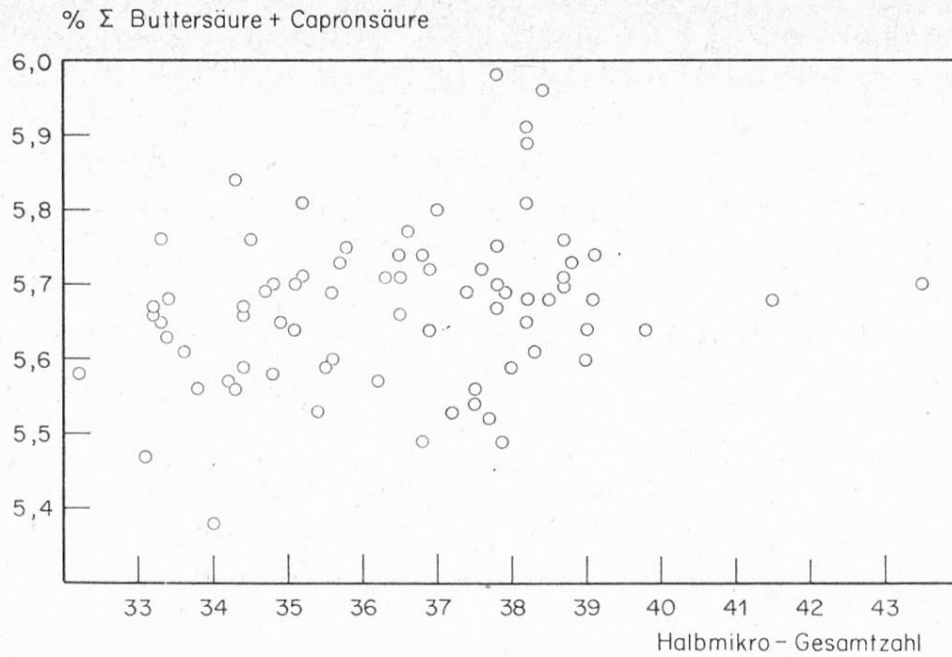
Tabelle 5. Berechnung der Gesamtzahl aus der Fettsäuren-Verteilung

Fettsäure	% Gehalt im Butterfett	Ausbeute nach Großfeld	Umrechnungsäquivalente*	Anteil an Gesamtzahl
C <sub>4</sub>	3,78	96 %	5,67	20,6
C <sub>6</sub>	1,94	98 %	4,30	8,2
C <sub>8</sub>	1,2	93 %	3,47	3,9
C <sub>10</sub>	2,8	52 %	2,90	4,2
Gesamtzahl berechnet				36,9
Gesamtzahl gefunden				37,6

\* Umrechnungsäquivalente: berechnet aus dem Molekulargewicht der betreffenden Fettsäure und der Definition der Gesamtzahl. (ml 0,1 n NaOH für 5,00 g Fett).

Je 1 % der betreffenden Fettsäure würde bei 100%iger Ausbeute den angegebenen Beitrag an die Gesamtzahl liefern.

Die in der Tabelle 5 theoretisch berechnete Gesamtzahl (36,9) stimmt recht gut mit der experimentell gefundenen Gesamtzahl (37,6) überein. Die Buttersäure

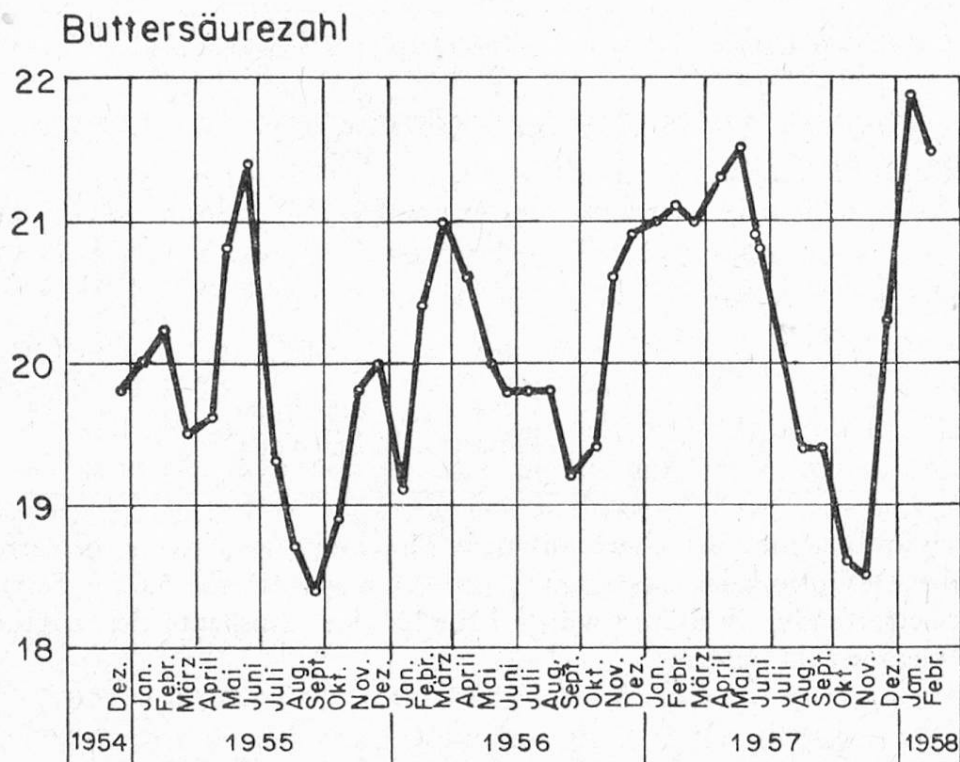


Figur 3. Korrelation zwischen Gesamtzahl und der Summe aus Buttersäure und Capronsäure.

und die Capronsäure tragen zur Gesamtzahl des Butterfettes gemeinsam etwa  $\frac{3}{4}$  bei.  $\frac{1}{4}$  des Wertes entfällt auf die höheren Fettsäuren Capryl und Caprinsäure.

Trägt man in einem Diagramm die Gesamtzahl gegen die Summe aus Buttersäure und Capronsäure auf, so beobachtet man eine ziemlich lockere Korrelation. (Siehe Figur 3.)

Die *Restzahl* ist die Differenz zwischen Gesamtzahl und Buttersäurezahl. Jede Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Gesamtzahl überträgt sich automa-



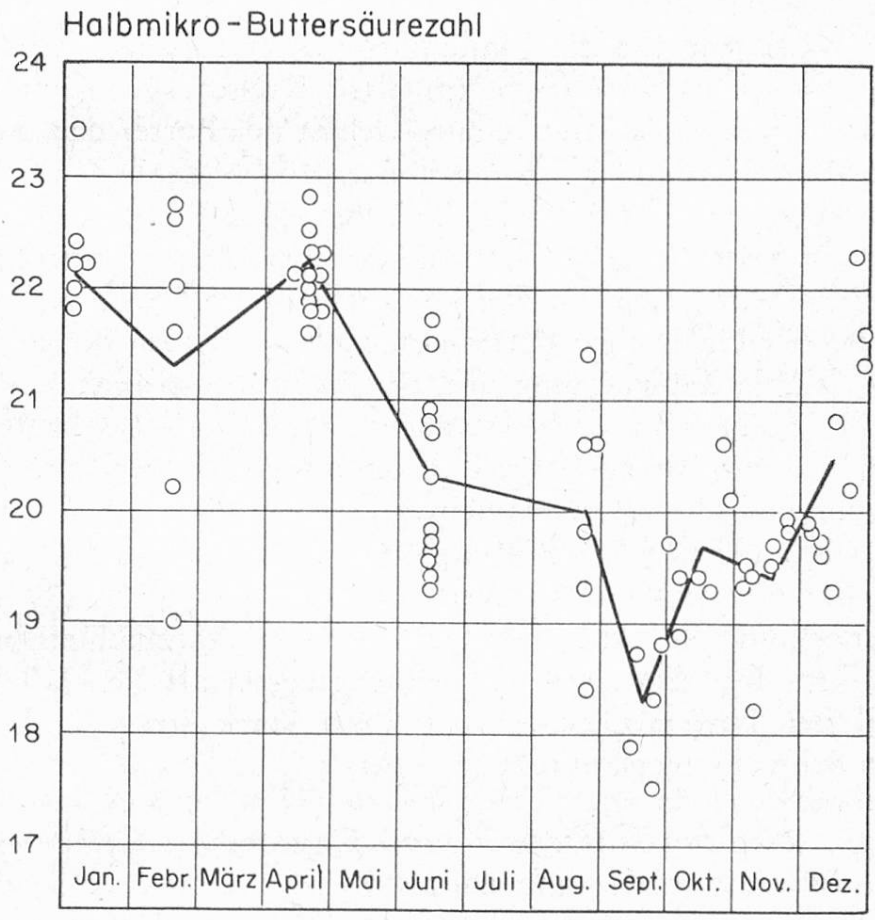
Figur 4. Jahreszeitliche Schwankungen. Monatsdurchschnittswerte der Buttersäurezahl von deutscher Butter (nach Hanssen und Bahlsens).

tisch auf die Restzahl. Diese Kennzahl wurde in Kombination mit der Buttersäurezahl früher oft herangezogen zur Berechnung des MilCHFett- und des Kokosfett-Gehaltes in Fettmischungen.

d) Jahreszeitliche Schwankungen der Gehaltszahlen

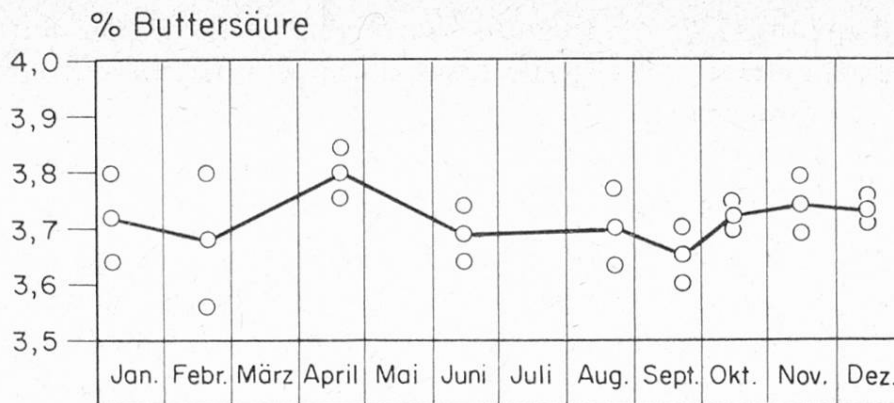
Hanssen und Bahlsens (1958) haben während einer Zeitpause von über 3 Jahren an etwa 500 Butterproben die Buttersäurezahl bestimmt und dabei die interessante Beobachtung gemacht, daß die Buttersäurezahl ziemlich großen periodischen, jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Im Frühjahr ist die durchschnittliche Buttersäurezahl hoch, im Herbst und anfangs Winter am niedrigsten. Aus der Figur 4 ist ersichtlich, daß sich diese Periodizität über 3 Jahre wiederholte, wobei sich Maxima und Minima nicht jedes Jahr im gleichen Monat einstellten. In den Jahren 1955 und 1956 wurden die Minimalwerte im September, 1957 erst im November beobachtet.

Wir haben in der Figur 5 die Halbmikro-Buttersäurezahl der 75 von uns untersuchten Butterproben in ähnlicher Weise, aber als Punkteschwarm dargestellt. Man erkennt auf diese Art, daß die Einzelwerte recht stark streuen. So kann beispielsweise die Halbmikro-Buttersäurezahl von Butterproben, die am gleichen Tag, aber in verschiedenen Molkereien hergestellt wurden, beträchtliche schwan-



Figur 5. Jahreszeitliche Schwankungen der Halbmikro-Buttersäurezahl von Schweizerbutter (75 Proben Jahrgang 1968).





Figur 6. Jahreszeitliche Schwankungen der «wahren» Buttersäure-Gehalte der gleichen 75 Butterproben.

ken, wie aus den 6 Mustern vom 22. Februar hervorgeht (HBsZ = 19,0—22,7). Die ausgezogene Kurve geht durch den für jeden Monat berechneten Mittelwert. Sie entspricht recht genau der von *Hanssen* und *Bahlsens* gefundenen Kurve für deutsche Butter. Für die Schweizerbutter des Jahres 1968 beobachteten wir ein Maximum im April (Monatsmittel für HBsZ = 22,2) und ein Minimum im September (Monatsmittel = 18,3). Um einen zuverlässigen Jahresdurchschnittswert für die Halbmikro-Buttersäurezahl und den entsprechenden Streubereich zu berechnen, ist es daher wichtig, daß die untersuchten Butterproben gleichmäßig über das ganze Jahr verteilt sind.

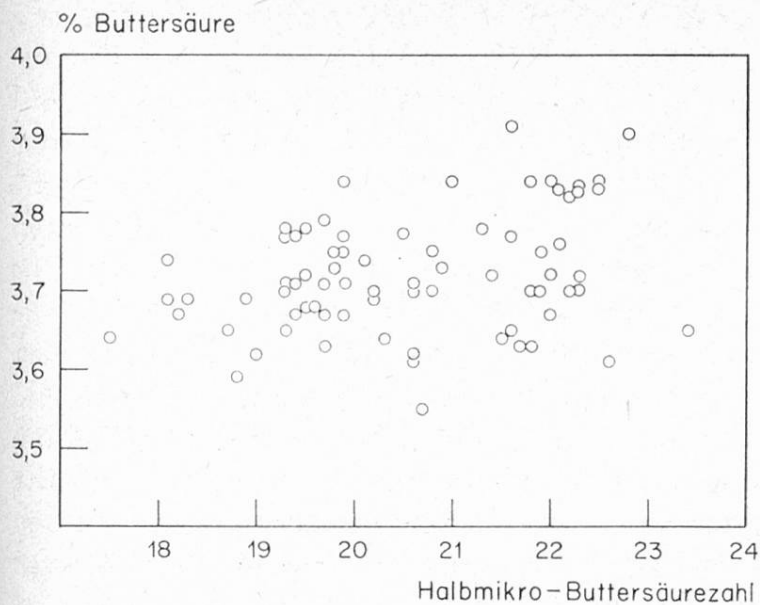
In gleicher Weise wie für die Halbmikro-Buttersäurezahl haben wir in der Figur 6 die monatlichen Mittelwerte (mittlere Kreise) für den «wahren» gaschromatographisch gefundenen Buttersäure-Gehalt der Butter dargestellt. Man erkennt, daß die Buttersäure-Gehalte der Butterproben ähnlichen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen sind, wie die Halbmikro-Buttersäurezahl. Der monatliche Mittelwert erreicht im April ein Maximum (3,80 % Buttersäure) und im September ein Minimum (3,65 %). Die Unterschiede sind aber viel weniger stark ausgeprägt als bei der Halbmikro-Buttersäurezahl. Wir haben für jeden Monat den Mittelwert, die Standardabweichung und den Vertrauensbereich des Mittelwertes berechnet. In der Figur 7 ist der Vertrauensbereich für jeden Mittelwert eingezeichnet. Obwohl die Mittelwerte für das Maximum im April und das Minimum im September nur um 4 % relativ voneinander abweichen, ist dieser Unterschied statistisch gesichert. Nach der t-Prüfung sind die beiden Mittelwerte mit einer statistischen Sicherheit von  $P = 99\%$  verschieden.

Für die Berechnung des Milchfett-Gehaltes von Fettmischungen ist, wie erwähnt, der «wahre» Buttersäure-Gehalt besser geeignet als die Halbmikro-Buttersäurezahl, weil der Buttersäure-Gehalt weniger stark streut und nur geringen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist.

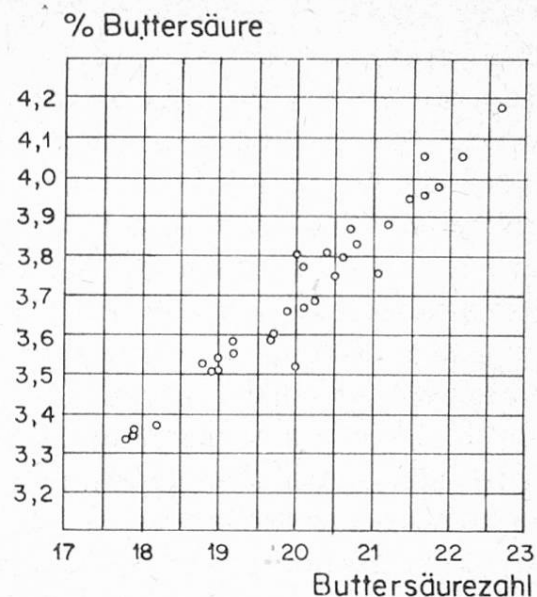
e) *Beziehungen zwischen Buttersäure- und Capronsäure-Gehalt einerseits und Halbmikro-Buttersäurezahl andererseits*

Laut Definition gibt die HBsZ die Anzahl ml 0,01-n Alkalilauge an, die notwendig sind, um diejenigen aus 500 mg Fett erhaltenen flüchtigen Fettsäuren zu





Figur 7. Beziehung zwischen Halbmikro-Buttersäurezahl und «wahrem» Buttersäure-Gehalt.



Figur 8. Korrelation zwischen Buttersäurezahl und indirekt bestimmtem Buttersäure-Gehalt (nach Großfeld und Battay).

neutralisieren, welche in einer mit Kaliumsulfat und Caprylsäure gesättigten schwefelsauren Lösung löslich sind. Die Buttersäurezahl ist somit ein Maß für die wasserlöslichen niederen Fettsäuren. Sie erfaßt Buttersäure und Capronsäure, jedoch bei weitem nicht quantitativ. Nach den grundlegenden Versuchen von *Großfeld* und *Battay* (1931) mit verschiedenen Fetten, denen sie bekannte Mengen Buttersäure und Capronsäure beifügten, gelangen von der Buttersäure im Mittel 84 % ins Destillat. Von der Capronsäure nur 29,6 %. Der Einfluß der Caprylsäure wird durch einen Zusatz von Kokosseifenlösung eliminiert. Durch diesen Zusatz sowohl im Hauptversuch als auch im Blindversuch werden alle Lösungen an Caprylsäure gesättigt. Der Caprylsäure-Anteil ist in allen Versuchen konstant und wird vor der Berechnung der Halbmikro-Buttersäurezahl mit dem Blindwert abgezogen.

In der Figur 7 haben wir die Halbmikro-Buttersäurezahlen gegen die gaschromatographisch ermittelten «wahren» Buttersäure-Gehalte aufgetragen. Aus dem Punkteschwarm der 75 Proben erkennt man, daß nur eine ganz lockere Korrelation zwischen diesen Größen besteht. Auch zwischen der Summe aus Buttersäure und Capronsäure und der Halbmikro-Buttersäurezahl besteht keine bessere Korrelation (siehe Figur 9).

*Großfeld* und *Battay* (1931) haben eine interessante Methode ausgearbeitet zur indirekten Bestimmung von Buttersäure und Capronsäure. Sie beruht auf folgendem Prinzip: 5 g Fett werden zunächst genau nach der Vorschrift zur Bestimmung der Buttersäurezahl verseift. Die in schwefelsaurer gesättigter Kaliumsulfat-Lösung löslichen niederen Fettsäuren, werden durch Filtrieren abge-

trennt und destilliert. Dieses Destillat enthält nur Buttersäure und Capronsäure und eine konstante Menge Caprylsäure, die jedoch als Blindwert abgezogen wird. Ein aliquoter Teil (50 ml) des Destillates wird direkt mit 0,02-n Lauge titriert. Aus diesem Wert berechnet man die Buttersäurezahl. Weitere 50 ml des Destillates werden mit 50 ml Petroläther ausgeschüttelt, die Schichten getrennt und die wässrige Phase mit 0,02-n Lauge titriert. Gemäß den Verteilungskoeffizienten gehen von Buttersäure und Capronsäure gewisse Anteile in den Petroläther. Die Titrationsabnahme (in % des ursprünglichen Gehaltes) beträgt für Buttersäure je nach Konzentration 4—7 %, für Capronsäure 62—79 %. Aus dem Titrationswert vor dem Ausschütteln und der Titrationsabnahme lassen sich aus Tabellen die Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte des Fettes ablesen. Nach diesem indirekten Verfahren haben *Großfeld* und *Battay* die Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte von 32 Butterproben bestimmt. Ihre vor bald 40 Jahren errechneten Zahlen stimmen erstaunlich gut mit den von uns gaschromatographisch ermittelten Werten überein, wie aus der Tabelle 6 hervor geht.

Die beiden Autoren fanden eine recht schöne Korrelation zwischen Buttersäurezahl und Buttersäure-Gehalt im Butterfett (siehe Figur 8). Bei unseren Untersuchungen besteht zwischen dem gaschromatographisch ermittelten Buttersäure-Gehalt und der Halbmikro-Buttersäurezahl lediglich eine ganz lockere Korrelation, wie aus der Figur 7 ersichtlich ist. Die schöne Korrelation bei *Großfeld* und *Battay* dürfte methodisch bedingt sein. Im Destillat für die Buttersäurezahl wird der größte Anteil des Laugenverbrauches (Titrationswert) durch die Buttersäure bedingt. Der Titrationswert vor dem Ausschütteln liefert die Buttersäurezahl. Beim Ausschütteln mit Petroläther wird ein Anteil zwischen 12,1 und 15,8 %

Tabelle 6

Vergleich der nach verschiedenen Methoden gefundenen Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte von Butterfett

Methode und Autor	Buttersäure %	Capronsäure %	Anzahl Proben N
<i>Indirekte Methode</i> von <i>Großfeld</i> und <i>Battay</i> (1931)			
Grenzwerte	3,11 — 4,09	1,19 — 2,16	32
Mittelwerte	3,73	1,72	
<i>Gaschromatographisch</i> eigene Analysen			
Grenzwerte	3,55 — 3,91	1,77 — 2,18	75
Mittelwerte und Standardabweichung	3,72 ± 0,07	1,95 ± 0,08	

(Titrationsabnahme) aus der wässrigen Phase entfernt. Aus dieser Abnahme ergibt sich die Capronsäure. Weil der in der wässrigen Phase verbleibende Anteil 84,2 bis 87,9 % ausmacht, und hieraus der Buttersäure-Gehalt berechnet wird, muß sich zwangsläufig zwischen Buttersäurezahl und Buttersäure-Gehalt eine Korrelation ergeben.

Im Gegensatz zu den Versuchen von *Großfeld* und *Battay* werden bei unserer Methode die «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte unabhängig von der Buttersäurezahl bestimmt, sodaß sich nicht zwangsläufig eine Korrelation ergeben muß. Die Verhältnisse bei der Bestimmung der Buttersäurezahl sind übrigens nicht ganz einfach und wenig übersichtlich. Beim Abtrennen der wasserlöslichen Fettsäuren durch Filtration gehen nur ca. 84 % der Buttersäure und 26—37 % der Capronsäure in die schwefelsaure wässrige, mit Kaliumsulfat gesättigte Lösung. Sie werden anschließend destilliert und titriert. Der Rest der niederen Fettsäuren bleibt in den wasserunlöslichen festen und flüssigen Fettsäuren gelöst und wird abfiltriert. Da bekanntlich die Fettsäuren-Verteilung in der Butter stark schwankt, könnte auch das Lösungsvermögen der festen und flüssigen Fettsäuren für Buttersäure und Capronsäure von Butterprobe zu Butterprobe variieren.

f) *Berechnung der theoretischen Buttersäurezahl aus den Buttersäure- und Capronsäure-Gehalten.*

Aus den «wahren» gaschromatographisch bestimmten Buttersäure- und Capronsäure-Gehalten sollte sich nach *Großfeld* und *Battay* die theoretisch zu erwartende Buttersäurezahl berechnen lassen. Wie bereits bei der Gesamtzahl beschrieben, benötigt man dazu neben den «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalten die von *Großfeld* und *Battay* ermittelten Ausbeuten, d. h. den Anteil jeder einzelnen Fettsäure, welcher ins Destillat gelangt, und die Umrechnungsäquivalente. Die letzteren ergeben sich aus dem Molekulargewicht der Fettsäure und der Definition der Buttersäurezahl. Für unsere Berechnungen in Tabelle 7 benutzten wir folgende Konstanten:

	Buttersäure	Capronsäure
Ausbeute nach <i>Großfeld</i> und <i>Battay</i> (1931)	84 %	29,6 %
Umrechnungsäquivalent*	5,67	4,30

\* Je 1 % der betreffenden Fettsäure würde bei 100%iger Ausbeute den angegebenen Beitrag an die Halbmikro-Buttersäurezahl liefern.

Diese Rechnung wurde für einige Butterproben durchgeführt. Aus den Beispielen der Tabelle 7 erkennt man, daß die theoretisch berechneten Buttersäurezahlen gelegentlich gut, meistens aber nur größenordnungsmäßig mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen. Es können Abweichungen bis zu 3 Einheiten vorkommen. Die aus Buttersäure und Capronsäure theoretisch berech-



neten Buttersäurezahlen bewegen sich auffallender Weise in einem engeren Bereich als die experimentell ermittelten Halbmikro-Buttersäurezahlen. Da bereits zwischen der Summe aus Buttersäure und Capronsäure ( $\Sigma C_4 + C_6$ ) und der Halbmikro-Buttersäurezahl keine gute Korrelation besteht (Figur 9), darf auch keine bessere Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneten und den gefundenen Halbmikro-Buttersäurezahlen erwartet werden.

g) *Ueber die Zuverlässigkeit von Milchfett-Berechnungen*

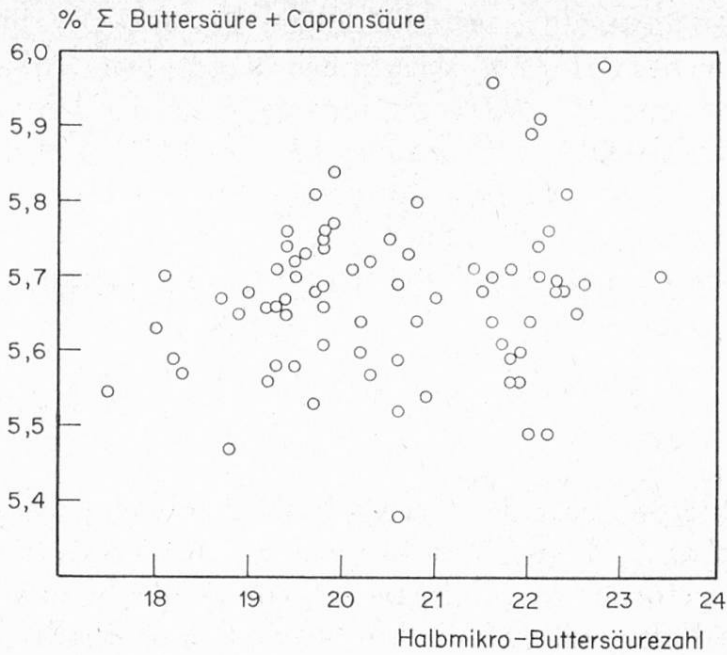
Den Milchfettgehalt in Lebensmitteln, die neben Milchfett noch andere Fette enthalten, wie beispielsweise Milkschokoladen oder Rahmbonbons, berechnet man stets aus charakteristischen Fettkennzahlen des Gesamtfettes. Dafür kommen folgende Kennzahlen in Frage: Reichert-Meissl-Zahl (RMZ), B-Zahl, Halbmikro-Buttersäurezahl (HBsZ) und neuerdings auch der gaschromatographisch bestimmte «wahre» Buttersäure-Gehalt. Aus der im Fettgemisch (Gesamtfett) ermittelten Kennzahl und der entsprechenden mittleren Kennzahl des reinen Milch- oder Butterfettes berechnet man den Prozentgehalt an Milchfett. Die Zuverlässigkeit dieser Berechnung wird in der Regel überschätzt, weil man die naturbedingten Schwankungen der Kennzahlen des Butterfettes zu wenig berücksichtigt. Die RMZ-Methode ist veraltet und nicht sehr genau. Die B-Zahl-Bestimmung erfordert einen großen Aufwand an Zeit und Material. Die B-Zahlen des reinen Butterfettes schwanken übrigens nach *Großfeld* innerhalb recht weiter Grenzen.

Tabelle 7

*Berechnung der zu erwartenden Buttersäurezahl aus den «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalten*

Nr. (aus Tab. 1)	«wahre» Fettsäuren- Gehalte GC-Analyse		Berechnung der HBsZ % Fettsäure × Umrechnungs- äquivalent × Ausbeute			HBsZ experimentell bestimmt
	Butter- säure % C <sub>4</sub>	Capron- säure % C <sub>6</sub>	Beitrag an die HBsZ		HBsZ be- rechnet aus C <sub>4</sub> - und C <sub>6</sub> - Säure	
			C <sub>4</sub> -Säure	C <sub>6</sub> -Säure		
15	3,61	2,08	17,1	2,6	19,7	22,6
17	3,90	2,08	18,5	2,6	21,1	22,8
40	3,78	1,97	17,9	2,5	20,4	20,5
41	3,61	1,77	17,1	2,3	19,4	20,6
42	3,72	1,99	17,7	2,5	20,2	21,4
43	3,75	1,94	17,8	2,5	20,3	19,8
48	3,64	1,89	17,3	2,4	19,7	17,5
75	3,78	1,94	18,0	2,5	20,5	21,3





Figur 9. Beziehung zwischen Halbmikro-Buttersäurezahl und der Summe aus Buttersäure- und Capronsäure-Gehalt.

Als die genaueste Methode zur Butterfett-Bestimmung gilt bis heute die Halbmikro-Buttersäurezahl. Diese Kennzahl ist bei einiger Übung sehr gut reproduzierbar ( $\pm 1\%$  relativer Fehler). Wenn nun der Analytiker bei 2 oder 3 Parallelbestimmungen gut übereinstimmende Resultate erhält, glaubt er oft, daß auch der hieraus berechnete Milchfett-Gehalt richtig sei. In Wirklichkeit müssen aber auch die naturbedingten Schwankungen der Halbmikro-Buttersäurezahl des Milchfettes berücksichtigt werden. (Streubereich). Dies soll an einem Beispiel aus der Praxis erläutert werden. Rahmcaramels müssen gemäß Lebensmittelverordnung mindestens  $4,0\%$  Milchfett enthalten. Die Analyse eines Produktes des Handels gab folgende Werte:

Gesamtfett	8,49 ‰	
	8,51 ‰	Mittel 8,50
HBsZ des Gesamtfettes	8,22	
	8,20	Mittel 8,21

$$\text{Milchfett im Gesamtfett} = \frac{8,21 \cdot 100}{20} = 41,05\%$$

$$\text{Milchfett im Caramel} = 0,41 \cdot 8,50 = 3,48\%$$

Der Wert  $3,48\%$  ist zu niedrig, vorgeschrieben sind  $4,0\%$  Milchfett. Darf dieses Caramel zu Recht beanstandet werden? Unsere Rechnung beruht auf einem Mittelwert für die Buttersäurezahl von 20,0.

In der Tabelle 4 haben wir gezeigt, daß die Buttersäurezahl des Butterfettes innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann. Der Streubereich für eine statistische Sicherheit von  $P = 95\%$  beträgt je nach Kollektiv  $\pm 2,4$  bis  $2,9$  HBsZ-Einheiten, oder in relativen Prozenten  $12,1$  bis  $14,7\%$ , im Mittel rund  $13\%$ . Da wir ja nicht wissen, was für eine Buttersäurezahl das im Caramel enthaltene Milchfett aufweist, überträgt sich obiger Streubereich von  $\pm 13\%$  relativ auch auf unser Schlußresultat. Für den Milchfettgehalt des Caramels berechnen sich folgende Schranken:

$$3,48 \pm 0,47\%$$

Der wahre Milchfett-Gehalt des Caramels wird mit einer statistischen Sicherheit von  $95\%$  zwischen  $3,01$  und  $3,95\%$  liegen. Der Wert  $3,95\%$  ist zu niedrig, er kommt aber dem geforderten Minimalwert von  $4,0\%$  bereits recht nahe. In  $5$  von  $100$  Fällen wird der wahre Milchfett-Gehalt außerhalb dieser Schranken liegen. Mit einer Wahrscheinlichkeit von ca.  $2,5\%$  würde dieses Caramel zu Unrecht wegen zu niedrigem Milchfettgehalt beanstandet.

Für eine größere statistische Sicherheit ( $P = 99\%$ ) wird der Streubereich entsprechend größer. Er beträgt in unserem Beispiel  $\pm 17,6\%$  relativ, oder  $3,48 \pm 0,61\%$ . Der wahre Milchfettgehalt liegt mit einer statistischen Sicherheit ( $P = 99\%$ ) zwischen  $2,87$  und  $4,09\%$ . Es besteht also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das Caramel den gesetzlich vorgeschriebenen Milchfett-Gehalt von  $4,0\%$  tatsächlich aufweist.

Wie wir gezeigt haben, sind die natürlichen Schwankungen für den «wahren» Buttersäure-Gehalt des Milchfettes wesentlich geringer als für die Halbmikro-Buttersäurezahl. Der relative Streubereich für eine statistische Sicherheit ( $P = 95\%$ ) berechnet sich nach Tabelle 2 für den Buttersäure-Gehalt zu  $\pm 4\%$ . Aus diesem Grunde sind auch die aus dem «wahren» Buttersäure-Gehalt berechneten Werte für das Milchfett wesentlich zuverlässiger. Mit  $95\%$  Wahrscheinlichkeit bewegt sich der wahre Wert innerhalb der Schranke  $\pm 4\%$  des berechneten Wertes.

Wann darf nun eine Probe mit Recht wegen zu niedrigem Milchfett-Gehalt beanstandet werden? Wenn beispielsweise in einem Caramel ein Milchfett-Gehalt von  $3,80\%$  berechnet wurde, beträgt die Schranke für eine statistische Sicherheit ( $P = 95\%$ )  $3,80 \pm 0,14\%$  oder  $3,66$ — $3,94\%$ . Mit einer Wahrscheinlichkeit von  $95\%$  liegt der wahre Wert innerhalb dieser Schranken. In  $2,5\%$  der Fälle ist ein Wert über  $3,94\%$ , in  $2,5\%$  der Fälle ein Wert unter  $3,66\%$  zu erwarten.

Für eine größere statistische Sicherheit ( $P = 99\%$ ) beträgt der relative Streubereich  $\pm 5,3\%$ . In unserem Beispiel liegt der wahre Wert mit  $99\%$  Wahrscheinlichkeit innerhalb der Schranken  $3,80 \pm 0,20$  oder zwischen  $3,60$  und  $4,00\%$ . Mit einer Wahrscheinlichkeit von nur  $0,5\%$  liegt der Milchfett-Gehalt des Caramels über  $4,0\%$ .

Der aus dem gaschromatographisch ermittelten «wahren» Buttersäure-Gehalt berechnete Milchfett-Gehalt des Caramels ( $3,80\%$ ) ist mit großer Wahrschein-

lichkeit zu niedrig. Eine Beanstandung zu Unrecht würde nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,5 % erfolgen.

### *Zusammenfassung*

1. An 75 Butterproben, die aus verschiedenen Landesgegenden der Schweiz stammten und über ein ganzes Jahr verteilt waren, haben wir gaschromatographisch die «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalte bestimmt. Außerdem wurden Halbmikro-Buttersäurezahl, Gesamtzahl und die Restzahl ermittelt.
2. Die Halbmikro-Buttersäurezahl ist jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Sie ist im Frühling relativ hoch, im Herbst (September) erreicht sie ein Minimum. Der Buttersäure-Gehalt zeigt im Verlauf des Jahres viel geringere Schwankungen. Die Beziehungen zwischen «wahren» Buttersäure- und Capronsäure-Gehalt und der Buttersäurezahl, bzw. der Gesamtzahl wurden diskutiert.
3. Es wurden Mittelwerte, Standardabweichung und Streubereich für verschiedene Kennzahlen berechnet. Zur Berechnung des MilCHFett-Gehaltes in butterhaltigen Fettmischungen ist der gaschromatographisch ermittelte «wahre» Buttersäure-Gehalt besser geeignet als die Halbmikro-Buttersäurezahl. Der Mittelwert für reines Butterfett beträgt 3,72 %.

Der relative Streubereich für eine statistische Sicherheit ( $P = 95\%$ ) beträgt für den «wahren» Buttersäure-Gehalt  $\pm 4\%$ . Für die Halbmikro-Buttersäurezahl beträgt der entsprechende Streubereich  $\pm 13\%$ .

### *Résumé*

1. On a déterminé, par chromatographie en phase gazeuse, la «teneur réelle» en acides butyrique et caproïque de 75 échantillons de beurre, provenant de différentes régions de Suisse. L'observation s'étend sur une année. On a également calculé les indices suivants: butyrique semi-micro, total et résiduel.
2. L'indice butyrique semi-micro subit des variations durant l'année. Au printemps, il est relativement élevé et atteint un minimum en automne (septembre). Par contre, la teneur en acide butyrique varie très peu.  
Il y a lieu d'apprécier la relation entre l'indice butyrique et total d'une part et la «teneur réelle» en acides butyrique, respectivement caproïque, d'autre part.
3. On a calculé la moyenne, la déviation standard et la dispersion pour différents indices. Pour déterminer la teneur en graisses du lait, dans un mélange de graisses contenant du beurre, il est plus indiqué de déterminer la «teneur réelle» d'acide butyrique, par chromatographie en phase gazeuse, que l'indice butyrique semi-micro.  
La moyenne pour la graisse de beurre pure s'élève à 3,72 %. La dispersion relative (avec  $P = 95\%$ ) est de  $\pm 4\%$  pour la «teneur réelle» en acide butyrique et de  $\pm 13\%$  pour l'indice butyrique semi-micro.

### *Summary*

75 butter samples from different regions of Switzerland, distributed over an entire year, have been analyzed. «True» concentrations of butyric and caproic acids have been



determined by GC. Additionally, semi-micro butyric acid values, «total» values and «rest» values have been determined.

The semi-micro butyric acid values vary with the season: in spring relatively high, in autumn (September) at a minimum. Butyric acid concentrations show much smaller variations during the course of the year. Correlations between «true» concentration of butyric and caproic acids and butyric acid value and «total» value, respectively, are discussed.

Mean, standard deviation and dispersion have been calculated for various characteristic values. The «true» butyric acid concentration, determined by GC, is better suited for the calculation of milk fat content of fat mixtures than the semi-micro butyric acid value. The mean for pure butter fat is 3,72 %.

The relative dispersion (with  $P = 95\%$ ) amounts to  $\pm 4\%$  for the «true» butyric acid concentration. The corresponding dispersion for the semi-micro butyric acid value is  $\pm 13\%$ .

### Literatur

- Antila V.*: Fatty acid composition, solidification and melting of Finnish butter fat. *Meijeritieteellinen Aikakauskirja* (Finish Journal of dairy Science) **27**, (1) 1—27 (1966).
- Doerffel R.*: Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1962); siehe auch *Z. anal. Chem.* **185**, 1—98 (1962).
- Großfeld J.*: Halbmikro-Kennzahlen für Butterfett und Cocosfett. *ZUL* **64**, 433—460 (1932).
- Großfeld J.*: Vereinfachung bei der Buttersäurezahlbestimmung. *ZUL* **70**, 459—470 (1935).
- Großfeld J.*: Zur praktischen Untersuchung der Speisefette. *ZUL* **76**, 340—350 (1938).
- Großfeld J.* und *F. Battay*: Ueber die Bestimmung der Buttersäure und Capronsäure in Speisefetten. *ZUL* **62**, 99—126 (1931).
- Großfeld J.*, *E. Schweizer* und *H. Damm*: Buttersäurezahl, Gesamtzahl und Restzahl des Butterfettes von Butterproben, die anlässlich des Milchwirtschaftlichen Weltkongresses in Berlin 1937 zur Prüfung eingesandt wurden. *ZUL* **76**, 123—127 (1938).
- Hadorn H.* und *H. Suter*: Zur Methodik der Halbmikrobuttersäurezahl. *Diese Mitt.* **48**, 30—39 (1957).
- Hadorn H.* und *K. Zürcher*: Gaschromatographische Buttersäure-Bestimmung und Ermittlung des Butterfett-Gehaltes in Lebensmitteln. *Diese Mitt.* **59**, 369—386 (1968).
- Handbuch der Lebensmittelchemie, Berlin-Heidelberg-New York. Band III/1, S. 492 (1968).
- Hanssen E.* und *H. Bahlsens*: Ueber Buttersäurezahlen. *Dtsch. Lebensmittel-Rundschau* **54**, 252—254 (1958).
- Jensen R. G.*, *J. G. Quinn*, *D. L. Carpenter* und *J. Sampugna*: gas-liquid chromatographic analysis of milk fatty acids: a review. *Journ. of Dairy Science* **50**, 119—126 (1967).
- Kaufmann H. P.* und *G. Mankel*: Die Zusammensetzung des Kuhmilchfettes in Abhängigkeit von der Fütterung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **65**, 295—302 (1963).
- Kaufmann H. P.*: Analyse der Fette und Fettprodukte. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag, Bd. 1, S. 542 (1958).
- Kuzdzal-Savoie Simone*: Influence de la composition de la ration sur la composition chimique du beurre de vache. Thèse, Faculté des sciences de l'Université de Paris. Institut National de la recherche agronomique (1964). *Ann. Technol. agric.* **14**, 99—156 (1965).

- Metin M.*: Fettsäurespektrum türkischer Butter im Vergleich zu deutscher Butter. *Milchwissenschaft* **23**, 276—279 (1968).
- Roos J. B., A. Versnel und Geziena A. Werdmüller*: Die gaschromatographische Bestimmung der niederen Fettsäuren von Milchfett und deren Anwendung zum Nachweis von Fremdfetten. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte* **15**, 515—526 (1963).
- Sadini V.*: Contributo alla conoscenza della materia grassa del latte e dei formaggi di pecora Italiani. *Il Latta* **37**, 933—942 (1963).
- Samuelson E.-G.*: Gräddfettets kristallisation och dess betydelse för smörets konsistens. *Nordisk Mejeri-Tidskrift* Nr. 4 (1968).
- Withington F. D.*: The determination of butter fat in margarine fat by transesterification and Gas Chromatography. *Analyst* **92**, 705—710 (1967).

## Buchbesprechungen

### *The Chemical Senses and Nutrition*

*Morley R. Kare und Owen Maller (Hrsg.)*

The Johns Hopkins Press, Baltimore 1967. XII, 495 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. US \$ 12.50, £ 5.0.0.

Die Zusammenhänge zwischen den Wahrnehmungen der chemisch ansprechenden Sinnesorgane und der Nahrungsaufnahme sind in diesem Buche erstmals zusammengestellt. Die Anregung zu einer interdisziplinären Behandlung dieses Themas erfolgte anlässlich eines 1966 an der Cornell Universität gehaltenen Symposiums. Im ersten Teil wird in Referaten von E. S. Hodgson, J. E. Bardach, Rose Marie Pangborn, R. Fischer und L. de Reuter die Frage nach der phylogenetischen Entwicklung der chemischen Sinnesorgane und nach der Funktion des Geschmacks aufgeworfen. Im zweiten Teil werden in den Beiträgen von S. Lepkovsky, R. I. Henkin, M. J. Fregly, K. Hoshishima, A. E. Harper, J. Lát und E. F. Adolph die Zusammenhänge der chemischen Sinnesorgane mit dem Stoffwechsel, der Ernährung und der Physiologie des Organismus behandelt. Im dritten Teil wird von H. L. Jacobs, O. Maller, B. P. Halpern und C. Pfaffmann die mögliche Beeinflussung der von den chemischen Sinnen erhaltenen Informationen diskutiert. Dem Geschmack wird bei der Regulierung der Nahrungsaufnahme größte Bedeutung zugemessen; dies kommt auch in den Arbeiten in den letzten beiden Teilen des Buches zum Ausdruck.

Eine umfangreiche Bibliographie über den Geschmackssinn, in der die Literatur der Jahre 1566 bis 1966 berücksichtigt ist, schließt dieses mit zahlreichen Abbildungen und auch sonst gut ausgestattete Buch, dessen Thema künftig mehr an Bedeutung gewinnen wird.

B. Strahlmann