

W Prof. Klein

342

Beitrag zur Methode der Buttersortendifferenzierung auf Grund ihrer Eiweißgehalte

Von der Technischen Hochschule der
Freien Stadt Danzig zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen
Wissenschaften genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplomlandwirt **Gerhard Kolbe**

aus Pelplin, Pommerellen

Referent: Prof. Dr. W. Herbst

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 17. Dezember 1935

1937

Druck: Carl Bäcker, Danzig

II 38826



B-ka GPG

D/9-2528/56

Buttersorten, die aus Molkenrahm bzw. molkenrahmhaltigen Butterungsgütern hergestellt sind, unterscheiden sich von Milchrahmbutter durch ihre bedeutend geringere Haltbarkeit. Jedoch werden die durch das Herstellungsverfahren bedingten qualitativen Unterschiede der Buttersorten gewöhnlich erst nach einigen Tagen bemerkbar, so daß bei frischer Butter die Bestimmung der Sortenzugehörigkeit mit Hilfe der Sinnenbonitierung schwer möglich ist. Aber auch bei älteren Butterpartien ist sie schwierig und unsicher, besonders, wenn Alter und Lagerungsart unbekannt sind.

Infolgedessen ist ein Verfahren, mit dessen Hilfe die Herstellungsart einer Butter in jedem Altersstadium sicher festgestellt und damit zugleich die voraussichtliche Haltbarkeit der Ware abgeschätzt werden kann, von großem praktischen Wert.

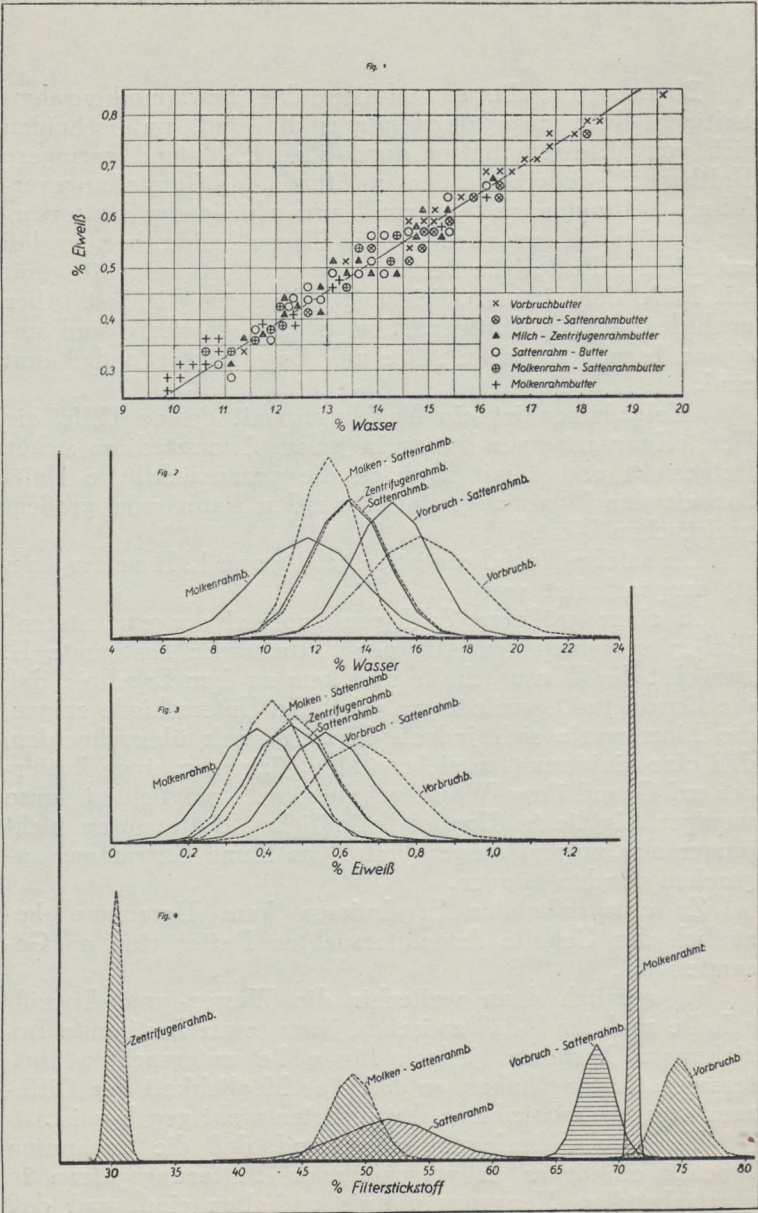
Ein solches Verfahren ist erstmalig von L. H e r r m a n n (1) ausgearbeitet worden.

In einer größeren Zahl von „normal ausgearbeiteten“ Proben verschiedener Allgäuer Buttersorten bestimmte H. zunächst die Wassergehalte und kam zu dem Ergebnis, daß die Durchschnittswerte zwar deutliche Unterschiede zeigen, die Einzelwerte sich jedoch derartig stark überschneiden, daß eine einigermaßen sichere Identifizierung einer Butterart auf Grund ihres Wassergehaltes nicht möglich ist, umso weniger, als die im Handel befindlichen Buttersorten nicht immer als „normal ausgearbeitet“ im Sinne Herrmanns angesehen werden können.

Zu entsprechenden Ergebnissen kam Herrmann bezüglich der Gehalte der untersuchten Butterarten an Gesamteiweiß.

Er verglich dann weiterhin die Wasser- und Eiweißgehalte und fand, daß zwischen ihnen zwar bestimmte Beziehungen bestehen, jedoch für alle untersuchten Butterarten Geltung haben, so daß eine Möglichkeit der Differenzierung verschiedener Buttersorten nicht gegeben ist.

Von der Ueberlegung ausgehend, daß die bekannten Milcheiweißkörper in verschiedenen Butterungsgütern in abweichendem Mengenverhältnis enthalten sind, und daß dies auch für die daraus hergestellte Butter zutreffen müsse, ging Herrmann in der Weise vor, daß er die in der Butter



Darstellung 1.

enthaltenen Eiweißkörper differenzierte, und zwar anstelle der sonst üblichen Methoden einfach durch Behandlung des Eiweißes mit Kalkwasser. Kasein ist darin zu 95,2 %, Säurekaseinogen zu 98,7 % löslich, während Albumin und Globulin nicht gelöst werden.

In Uebereinstimmung mit den Erwartungen konnte Herrmann feststellen, daß die in Kalkwasser unlöslichen Anteile des Gesamteiweißes bei verschiedenen Butterarten derartig große Abweichungen aufweisen, daß daraufhin eine einigermaßen zuverlässige Differenzierung verschiedener Buttersorten möglich erscheint:

Buttersorte	Wassergehalt %	Gesamteiweißgehalt %	In $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unlösliches Eiweiß in % des Gesamteiweißes (\approx Filterstickstoff ϵ)
Vorbruchbutter	16,12 \pm 1,96	0,648 \pm 0,121	74,68 \pm 1,46
Vorbruch-Sattenrahmbutter	15,01 \pm 1,46	0,564 \pm 0,110	68,13 \pm 1,28
Milch-Zentrifugenrahmbutter	13,39 \pm 1,42	0,483 \pm 0,096	30,35 \pm 0,54
Sattenrahmbutter	13,29 \pm 1,44	0,470 \pm 0,103	51,73 \pm 3,64
Molken-Sattenrahmbutter	12,52 \pm 1,09	0,419 \pm 0,085	48,96 \pm 1,69
Molkenrahmbutter	11,69 \pm 1,97	0,380 \pm 0,106	71,02 \pm 0,25

s. Darstellung 1.

Die Befunde Herrmanns, insbesondere die Zuverlässigkeit der Ergebnisse seiner Methode sollten in vorliegender Arbeit nachgeprüft und, soweit etwa notwendig und möglich, das Verfahren verbessert werden.

Um die Unterscheidung der Eiweißkörper durch Kalkwasser und die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl technisch ausführbar zu machen, muß das Butterfett durch Abfiltrieren bei 40—45° C von den Buttermilchresten getrennt werden. Anlaß zu Bedenken ist dabei so lange nicht gegeben, als alle in der Butter enthaltenen Eiweißkörper in geronnener Form vorliegen. Diese Bedingung wird hinsichtlich des Käsestoffes bei allen aus Sauerrahm hergestellten Buttersorten erfüllt sein, während jedoch bei Süßrahmbutter dasselbe nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden kann. Ebenso wird geronnenes Albumin und Globulin nur

bei solcher Butter ohne weiteres angenommen werden können, die aus genügend hochgradig erhitztem Butterungsgut bzw. solcher Milch hergestellt ist. Infolgedessen mußte zum mindesten mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß es Fälle geben könnte, in denen entweder der Käsestoff oder die einfachen Eiweißkörper oder auch alle zusammen teilweise mit dem Fett durch das Filter und so für die Analyse verloren gehen.

Abgesehen von diesen analysetechnischen Bedenken bildet das von Herrmann beigebrachte Zahlenmaterial noch keine ausreichende Grundlage zur Beurteilung der Zuverlässigkeit des Arbeitsverfahrens selbst. Herrmann untersuchte nämlich für jede Buttersorte eine größere Anzahl von Proben verschiedener Herkunft, jedoch jede nur einmal. Infolgedessen sind in den von ihm berechneten und graphisch dargestellten Streuungswerten sowohl tatsächlich bestehende Unterschiede in den untersuchten Objekten, als auch die Unzulänglichkeiten der Untersuchungsmethode (unvermeidliche Analysenfehler) enthalten. Wieweit diese oder jene an der Gesamtstreuung beteiligt sind, läßt sich auf Grund der Herrmannschen Zahlen nicht entscheiden. Um den Zuverlässigkeitsgrad der Methode einwandfrei beurteilen zu können, ist es daher nötig, die Größen der Analysen- und der Objektstreuung, jede für sich, festzustellen, umsomehr als Herrmann „normal ausgearbeitete Butter“ zu seinen Untersuchungen verwandte, nicht aber Proben tatsächlich im Handel befindlicher Ware, bei der natürlich entsprechend größere Unterschiede in der Zusammensetzung erwartet werden müssen.

In Verfolg der vorstehend entwickelten Ziele dieser Arbeit wurde nun zunächst untersucht, ob es Fälle gibt, in denen die einfachen Eiweißkörper in wasserlöslicher bzw. wassergelöster Form in der Butter vorhanden sind.

Demgemäß wurde versucht, ob Eiweißstoffe sich aus Sauerrahmbutter auswaschen lassen. Dazu wurden 50 g Butter in eine Glasflasche abgewogen. Nach Zugabe von 100 ccm dest. Wasser wurde die Flasche verkorkt und 20 Minuten lang stark durchgeschüttelt. Sodann wurde das Waschwasser abfiltriert und das Auswaschen mit je 100 ccm dest. Wasser ein zweites und drittes Mal wiederholt. Die Waschwasser wurden darauf nach Kjeldahl untersucht, jedoch mit negativem Ergebnis. Auch mit Hilfe der Biuretreaktion konnte Eiweiß in den Waschwässern nicht nachgewiesen werden.

Darauffhin wurde noch ein weiterer Versuch in genau derselben Weise, wie der vorstehend beschriebene, unternommen, jedoch mit der Abwandlung, daß die Glasflasche mit Wasser und Butter vor dem Durchschütteln im Brutschrank bis zum Schmelzen der Butter erwärmt wurde. Zur Trennung von Butter und Wasser wurde nach dem Durchschütteln die Glasflasche umgekehrt (mit dem Hals nach unten) aufgestellt und gekühlt, bis die Butter wieder fest wurde und wie ein Pfropfen in der Flasche festsaß. Das Waschwasser konnte dann nach vorsichtiger Entfernung des Stopfens unten abgelassen, filtriert und auf seinen Eiweißgehalt untersucht werden. Aber auch hierbei waren die Befunde negativ.

Zur Gegenprobe wurde reines Butterfett mit Hühnereigelb gemischt und dieses Gemisch dann in der gleichen Weise behandelt, wie vorher die Butter. Unabhängig von den Mengen des Butterfetts und des Hühnereigelbs bzw. des Wassers ließ sich dabei jedesmal Eiweiß im Waschwasser nachweisen.

Da also ein Auswaschen wasserlöslicher Eiweißkörper aus Gemischen mit Butterfett an und für sich ohne weiteres möglich ist, die diesbezüglichen Versuche mit Sauerrahmbutter aber negativ verlaufen sind, so muß daraus geschlossen werden, daß die Eiweißkörper in den untersuchten Butterproben in wasserunlöslicher Form vorgelegen haben.

Soweit es sich um Buttersorten handelt, die aus nicht hochoerhitztem Butterungsgut hergestellt sind, müssen die Ursachen für die Gerinnung des Albumins und des Globulins in den in der Butter selbst vorliegenden Verhältnissen gesucht werden, und zwar in erster Linie im Säuregehalt und gegebenenfalls auch noch im Kochsalzgehalt.

Um diese Fragen zu klären, wurde Hühnereiweiß der Einwirkung von Salzlösungen und verdünnten Säuren verschiedener Konzentration ausgesetzt; 5 g Kochsalz wurde zunächst in 30 ccm dest. Wasser aufgelöst, ein weiteres Mal in 25, dann in 20, 15 und schließlich in 10 ccm und Hühnereigelb dazugegeben, wobei auch nach Ablauf mehrerer Stunden eine Gerinnung des Eiweißes in keinem Fall festgestellt werden konnte.

Entsprechend wurde darauf mit 5 ccm n/10 Schwefelsäure verfahren. In allen Fällen war dabei das Eiweiß in spätestens 2 Stunden geronnen. Parallelversuche mit Salzsäure führten zu dem gleichen Resultat und ebenso auch Versuche, bei denen in den verdünnten Säuren 2,5 bzw. 5 g Kochsalz gelöst worden waren. Durch die Gegenwart des

Kochsalzes wurde also der durch die Säuren bewirkte Gerinnungsvorgang nicht beeinflusst.

Aus den beschriebenen Gerinnungsversuchen kann geschlossen werden, daß bei den untersuchten Proben die Gerinnung der einfachen Eiweißkörper durch die in der Butter enthaltenen Säuren bewirkt worden ist.

Daraus müßte aber weiter gefolgert werden, daß die Herrmannsche Methode zwar bei allen Buttersorten angewandt werden kann, die aus saueren Butterungsgütern hergestellt sind bzw. genügend Säure enthalten, nicht aber ohne weiteres auch bei Süßrahmbutter, speziell bei frischer Süßrahmbutter, weil hierbei wasserlöslich gebliebene Eiweißkörper beim Abfiltrieren des Fetts mit durch das Filter gehen könnten.

Um diese Verhältnisse zu klären, wurden weitere Filtrationsversuche durchgeführt. Da Süßrahmbutter im Danziger Gebiet nicht hergestellt wird und auch nicht beschafft werden konnte, wurde geschmolzenes reines Butterfett wiederum mit wechselnden Mengen Hühnereigelb gemischt und im Wasserbad unter ständigem Umrühren zum Erkalten gebracht. Alsdann wurden Teile der Gemische in üblicher Weise bei 40—45° filtriert. In den Fettfiltraten konnte in keinem Falle Eiweiß nachgewiesen werden.

Zur Gegenprobe wurden die Filter mit den Rückständen in destilliertem Wasser umgeschüttelt und die festen Bestandteile abfiltriert, wonach in den Filtraten, völlig klaren Lösungen, das Eiweiß jedesmal mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte.

Zur weiteren Gegenprobe wurde der ganze Versuch noch einmal wiederholt, jedoch mit der Abwandlung, daß an Stelle des reinen (säurefreien) Butterfetts gewöhnliche Sauerrahmbutter mit dem Eigelb gemischt wurde. Hierbei konnte weder im abfiltrierten Fett, noch auch in den wässrigen Auszügen der Filtrerrückstände Eiweiß nachgewiesen werden, ein Beweis dafür, daß das Eiweiß des Hühnereigelbs in einen wasserunlöslichen Zustand übergegangen war.

Schließlich wurde auch noch Hühnereigelb allein, also ohne Butterfett, zur Filtration aufgestellt, wobei sich ergab, daß ein Teil desselben durch das Filter hindurchging.

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, daß wasserlösliche Eiweißkörper zwar für sich allein durch ein gewöhnliches Filter gehen, nicht aber in Mischung mit Fett, auch wenn, wie es bei Verwendung reinen Butterfetts durch Gewinnung eiweißhaltiger wässriger Extrakte bewiesen

werden konnte, eine Gerinnung der Eiweißkörper unterbleibt. Offenbar wird durch die Imprägnierung des Filters mit Fett der Durchgang von wässrigen Eiweißlösungen verhindert.

Mithin sind bei der Abfiltration des Fetts gemäß der Herrmannschen Methode Eiweißverluste in keinem Falle, selbst bei frischer Süßrahmbutter nicht, zu befürchten.

Eine Möglichkeit, daß durch im originalen Untersuchungsmaterial vorhandene wasserlösliche Eiweißkörper im Laufe des weiteren Analysengangs Fehler verursacht werden, etwa dadurch, daß Albumin und Globulin (also der „Filterstickstoff“ nach Herrmann), soweit sie in der Butter nicht geronnen vorliegen, mit dem Kalkwasser ins Filtrat übergehen und so im Filtratstickstoff erscheinen, ist deshalb nicht gegeben, weil gemäß der Herrmannschen Analysenvorschrift die Fettfilter mit einer Alkohol-Aethermischung*) nachgewaschen werden, die selbstverständlich eine sofortige Gerinnung aller etwa noch löslich vorliegenden Eiweißstoffe bewirkt.

Aus den vorstehend beschriebenen Untersuchungen ergibt sich, daß die Herrmannsche Differenzierungsmethode auf alle Buttersorten anwendbar ist, daß auch durch das Vorliegen von wasserlöslichen Eiweißkörpern im originalen Untersuchungsmaterial, was nur bei Süßrahmbutter in Betracht kommt, Fehler weder bei der Abfiltration des Fetts noch bei der Differenzierung der Eiweißkörper mittels der Kalklösung eintreten können.

Um festzustellen, wie weit die von Herrmann für die einzelnen Buttersorten festgestellten Streuungen der Untersuchungsergebnisse auf unvermeidlichen Analysefehlern bzw. auf tatsächlichen Unterschieden in den Untersuchungsobjekten beruhen, wurde die Herrmannsche Methode bei Danziger Buttersorten in Anwendung gebracht, jedoch mit der Abwandlung, daß an Stelle der Alkohol-Aethermischung Petroläther verwandt wurde.

Zur Verfügung standen „Markenbutter“ und „Butter II“, beide aus Milchzentrifugenrahm hergestellt, sowie „Molken-Sattenrahmbutter“.

An Stelle der nur je einmaligen Untersuchung einer größeren Anzahl von Einzelproben verschiedener Herkunft

*) an Stelle der Alkohol-Aethermischung kann auch billigerer Petroläther verwendet werden.

für jede Buttersorte, wie Herrmann sie ausgeführt hat, wurden hier nur wenige Butterpartien untersucht, dafür aber jede mehrmals in getrennten Analysengängen, um durch möglichst zahlreiche Einzelresultate für jede Probe die Grundlagen für die Beurteilung der Analysenstreuung zu schaffen.

Vor der Untersuchung wurden größere Butterproben, mit Ausnahme einer Probe von „Butter II“, homogen gemacht, wie üblich in der Weise, daß die Butter in Bechergläsern bei 40—45° im Brutschrank geschmolzen und danach unter ständigem Umrühren im Wasserbad wieder zum Erstarren gebracht wurde.

Alsdann erst wurden die Einzelproben, je 5 g, auf die Filter gewogen und bei 40—45° im Brutschrank filtriert, was 5—6 Stunden in Anspruch nahm. Beim Nachwaschen mit Petroläther (in einzelnen Parallelversuchen wurde an Stelle desselben die von Herrmann gebrauchte Alkohol-Aethermischung angewandt) verschwanden auch die letzten Fettreste aus den Filtern.

Der Petroläther wurde durch Destillation größtenteils wieder zurückgewonnen.

Im weiteren Analysengang wurde die Hälfte der Filter mit den darauf befindlichen Butterrückständen zur Bestimmung des „Gesamt-Stickstoffs“ (nach Kjeldahl) benutzt, während die restlichen der Herrmannschen Vorschrift gemäß in Erlmeyer-Kolben mit 80 ccm Kalkwasser übergossen und unter häufigem Umschütteln 90 Minuten lang auf 40° gehalten wurden. Das Filterpapier ging dabei in eine breiige Masse über. Im Anschluß daran wurden die Kolbeninhalte abgenutscht und Filter wie Filtrate getrennt der Stickstoffbestimmung unterworfen. Von den bei der Untersuchung der Filter erhaltenen Resultaten wurden die vorher in Blindversuchen festgestellten Stickstoffgehalte der Filterpapiere (1,64 bzw. 0,44 mg) abgezogen und die Umrechnung der Stickstoffwerte auf Eiweiß mit dem von Herrmann benutzten Faktor 6,91 vorgenommen.

Um bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl die Zersetzung des Untersuchungsmaterials zu beschleunigen, wurde nach dem Vorschlage Kleemanns 50%iges Wasserstoffsperoxyd verwandt (5), wobei sich jedoch im Laufe der Versuche ergab, daß abweichend von der Vorschrift Kleemanns bei Verwendung von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure 8—10 ccm Wasserstoffsperoxyd genügen, um die gewünschte Wirkung zu erreichen.

Als Vorlage wurde n/14 Schwefelsäure benutzt, zur Titration n/50 Natronlauge, um die Ablesungsfehler bei der Titration möglichst niedrig zu halten.

Ergebnisse der Stickstoffbestimmungen.

Einzelproben	a	b	c	d
	Gesamt-Stickstoff mg	in Ca (OH) ₂ unlös. („Filter-“) Stickstoff mg	in Ca (OH) ₂ löslicher („Filtrat-“) Stickstoff mg	Summe aus b und c mg

Markenbutter, 1. Partie

1.	4,97	1,62	2,72	4,54
2.	4,55	1,12	3,52	4,44
3.	4,59	1,57	3,17	4,54
4.	4,48	0,67	3,55	4,02
5.	4,85	0,66	3,55	4,01
6.	4,87	0,60	3,64	4,24
7.	4,55	1,06	3,27	4,55
8.	4,65	1,35	3,38	4,75
9.	4,59	1,18	3,19	4,57
10.	3,94	1,18	3,69	4,87
11.		1,15	3,47	4,62
12.		0,87	3,76	4,65

Markenbutter, 2. Partie

1.	4,42	1,19	3,40	4,59
2.	4,81	1,17	3,14	4,31
3.	4,60	1,15	3,51	4,46

Butter II, 1. Partie

1.	5,55	1,56	4,85	6,41
2.	5,21	1,71	4,79	6,50
3.	5,12	1,51	4,47	5,98
4.	4,76	1,47	4,44	5,91
5.	5,54	1,70	4,76	6,46
6.	5,04	1,42	4,42	5,84
7.	5,22	1,60	4,90	6,50
8.	4,99	1,41	5,02	6,45
9.	5,15	1,16	3,67	4,85
10.	4,99	1,12	3,87	4,99
11.	5,55	1,55	4,85	6,16

Einzel- proben	a	b	c	d
	Gesamt- Stickstoff mg	in Ca(OH) ₂ unlös. („Filter-“) Stickstoff mg	in Ca(OH) ₂ löslicher („Filtrat-“) Stickstoff mg	Summe aus b und c mg

Butter II, 2. Partie

1.	5,68	1,02	4,41	5,43
2.	5,28	0,91	3,79	4,70
3.	5,97	1,18	3,95	5,13
4.	4,78	1,01	4,33	5,34
5.	4,32	1,11	4,38	5,49
6.	5,50	1,51	4,51	5,82
7.	4,52	1,81	3,83	5,64
8.		1,77	3,95	5,72
9.		1,11	3,79	4,90
10.		1,84	4,80	6,64
11.		1,86	4,10	5,96
12.		1,62	3,99	5,61
13.		1,26	3,61	4,87

Butter II, 3. Partie

1.	5,45	1,03	2,89	3,92
2.	4,89	1,13	3,18	4,31
3.	5,07	1,21	3,18	4,39

Molken-Sattenrahmbutter

1.	4,68	2,00	2,89	4,89
2.	4,39	1,91	2,76	4,67
3.	4,46	1,93	2,55	4,48
4.	4,46	1,85	2,83	4,68
5.	4,53	1,82	3,05	4,87
6.	4,89	1,99	2,84	4,83
7.	4,50	1,92	2,70	4,62
8.	4,39	2,00	2,48	4,48
9.	4,50	2,11	2,58	4,69
10.	4,79	1,92	2,67	4,59
11.	4,31	2,09	2,62	4,71
12.	4,35	1,97	2,74	4,71

Mittelwerte (M), Streuungen der Einzelbeobachtungen (σ) und mittlere Fehler der Mittelwerte (m) jeder Butterpartie.

Gesamtstickstoff			Filterstickstoff			Filtratstickstoff		
M	σ	m	M	σ	m	M	σ	m
mg	+ mg	+ mg	mg	+ mg	+ mg	mg	+ mg	+ mg

Markenbutter

1.	4,58	0,27	0,09	1,07	0,51	0,09	5,56	0,27	0,08
2.	4,61		*)	1,17		*)	5,28		*)

Butter II

1.	5,16	0,16	0,05	1,45	0,20	0,06	4,55	0,42	0,15
2.	5,15	0,62	0,25	1,57	0,16	0,04	4,11	0,56	0,10
3.	5,14		*)	1,12		*)	5,08		*)

Molken-Sattenrahmbutter

1.	4,52	0,20	0,06	1,96	0,08	0,02	2,75	0,17	0,04
----	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Bei der Berechnung der prozentualen Anteile des Filter- und Filtratstickstoffs am Gesamtstickstoff konnte es zweifelhaft sein, ob die Prozentzahlen auf den durch besondere Analysen bestimmten Gesamtstickstoff oder aber besser auf die Summen der Teilstickstoffwerte zu beziehen sind. Um den richtigeren Weg zu finden, wurden beide Berechnungsverfahren angewandt und für die so erhaltenen Resultate die Streuungswerte berechnet:

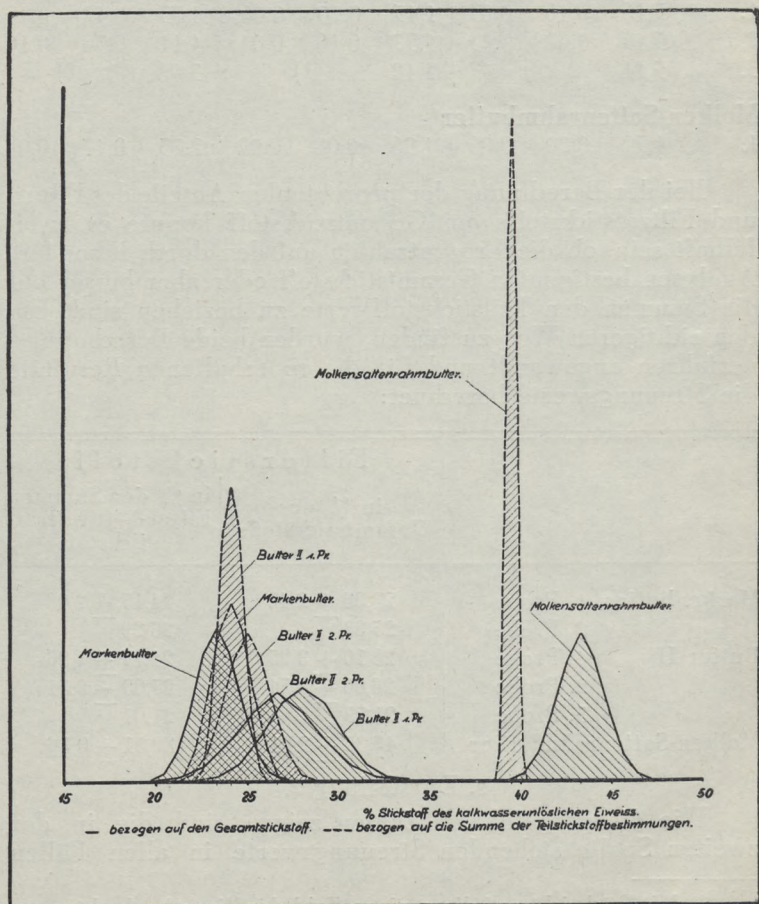
	Filterstickstoff	
	in % des Gesamtstickstoffs	in % der Summen Filter- + Filtratstickstoff
Markenbutter, 1. Probe	23,36 \pm 2,43	24,15 \pm 2,08
2. Probe	25,38	26,29
Butter II 1. Probe	28,10 \pm 3,95	24,17 \pm 1,26
2. Probe	26,66 \pm 4,54	25,00 \pm 2,51
3. Probe	21,79	21,01
Molken-Sattenrahmbutter	43,36 \pm 2,61	39,51 \pm 0,56

s. Darstellung 2.

Wie die vorgeführten Zahlen zeigen, sind die in der zweiten Spalte stehenden Streuungswerte in allen Fällen

*) Mit Rücksicht auf die geringe Zahl der Einzelbeobachtungen wurde von der Berechnung der Streuungswerte abgesehen.

kleiner als in der ersten, woraus zu folgern ist, daß die auf die Summen der Teilstickstoffwerte bezogenen Prozentzahlen — wahrscheinlich infolge Kompensation gleichsinniger Titrationsfehler — die zuverlässigeren Werte darstellen. Im übrigen liegen die auf verschiedene Weise berechneten Werte innerhalb ihrer gegenseitigen Streuungsbereiche und sind — gemessen an der zwischen den Milch-Zentrifugenrahmbutterproben einerseits und Molken-Saltenrahmbutter andererseits bestehenden Differenz — unbedeutend, so daß auch bei Verwendung der in der linken Spalte befindlichen Werte das Gesamtbild keine wesentliche Aenderung erfahren würde.



Darstellung 2.

Wie die vorstehende Darstellung der Ergebnisse zeigt, liegen die Mittelwerte aller 5 Milchzentrifugenrahm-Butterproben innerhalb ihrer gegenseitigen Streuungsbereiche, während das Streuungspolygon für Molkensattenrahmbutter weit abseits steht. Die beiden Buttersorten zeigen also hinsichtlich ihrer Filterstickstoffwerte das gleiche Verhältnis zueinander, wie es von Herrmann gefunden worden ist, allerdings von diesem dadurch unterschieden, daß die absoluten Gehaltszahlen bei Herrmann für beide Butterarten etwas höher liegen.

Die Streuungen der Ergebnisse der von mir für die Mehrzahl der Butterproben ausgeführten zahlreichen Parallelanalysen sind im Durchschnitt nicht kleiner als die Streuungswerte, die Herrmann bei je einmaliger Untersuchung von Butterproben gleicher Herstellungsart, jedoch verschiedener Herkunft gefunden hat. Daraus kann gefolgert werden, daß die Abweichungen der Untersuchungsergebnisse bei Butterproben gleicher Herstellungsart in erster Linie durch unvermeidliche Analysefehler und erst in zweiter Linie durch wirkliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Untersuchungsobjekte zustande kommen. Gestützt wird diese Auffassung auch durch die bereits erwähnte Tatsache, daß die Streuungsbereiche der von mir untersuchten Milch-Zentrifugenrahmbutterproben sich sehr stark überschneiden, ihre Mittelwerte sehr nahe beieinander liegen.

Eine experimentelle Nachprüfung der von Herrmann gefundenen beträchtlichen Unterschiede in den Filterstickstoffgehalten von Milchzentrifugen- und Sattenrahmbutter war in Ermanglung entsprechender Untersuchungsmaterials nicht möglich. Jedoch findet sich in der neueren Literatur eine Reihe von Angaben, die den erwähnten Befund Herrmanns stützen, zum mindesten wahrscheinlich machen:

So haben v a n D a m m und S i e r k s (4) gefunden, daß den Fettkügelchen in der Milch gewisse Eiweißkörper anhaften, sie als 3—10 $\mu\mu$ starke Hüllen umgeben. Das Mengenverhältnis zwischen der durch das Fett gebundenen Eiweißmenge und dem Fett selbst nannten sie die Adsorptionszahl, die von dem Grad der Aufrahmung abhängig sein soll. Nach denselben Autoren soll den Fetteilchen im Zentrifugenrahm weniger Hülleneiweiß anhaften, als denen von Rahm, der durch Selbstaufrahmung gewonnen ist (Sattenrahm).

Dieses Hülleneiweiß ist von Storch (5), Völtz (6) und Brouwer (7) auf seine chemische Natur untersucht und als ein dem Globulin chemisch nahe verwandter Eiweißkörper erkannt worden. Sicher ist seine Koagulierbarkeit bei Temperaturen über 61° C und sein Gehalt an Glykokoll, das sich auch im Globulin findet. Die Verwandtschaft mit dem Globulin erlaubt die Annahme, daß das Hülleneiweiß ein kalkwasserunlöslicher Körper im Sinne der Herrmannschen Untersuchung ist, wodurch die Verschiedenheit im Gehalt an Filterstickstoff bei Milchzentrifugen- und Sattenrahmbutter eine ausreichende Erklärung finden würde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, die von Herrmann festgestellten Beziehungen zwischen Wasser- und Eiweißgehalten der Butter zu überprüfen. Jedoch führten die diesbezüglichen Untersuchungen zu keinem Ergebnis, da es sich bei den zur Verfügung stehenden Butterproben in keinem Falle um „normal ausgearbeitete“ Butter im Sinne der Herrmann'schen Definition sondern um überdurchschnittlich stark ausgeknetete Butter handelte, deren Wassergehalte zwischen nur 11—12 % lagen.

Zusammenfassung.

Die von L. Herrmann ausgearbeitete Methode zur Differenzierung von Buttersorten nach ihrer Herstellungsart wurde einer Nachprüfung unterzogen.

1. Spezielle Filtrations- und Gerinnungsversuche dienten der Feststellung, ob es Fälle gibt, in denen bei der Herrmannschen Untersuchungsmethode dadurch Fehler unterlaufen können, daß bei der vorgeschriebenen Abfiltration der Buttermilchreste vom Fett Eiweißkörper mit durch das Filter gehen. Dieses ist nicht der Fall, auch dann nicht, wenn — wie dieses bei Süßrahmbutter möglich ist — Eiweißkörper in der Butter in wassergelöster Form vorliegen.

2. Aus den Ergebnissen zahlreicher Paralleluntersuchungen an homogen gemachten Butterproben und der guten Uebereinstimmung der für verschiedene Butterproben gleicher Herstellungsart gefundenen Mittelwerte kann geschlossen werden, daß die von Herrmann für Butterproben gleicher Herstellungsart jedoch verschiedener Herkunft gefundenen Unterschiede in erster Linie auf unvermeidlichen Analysefehlern beruhen, während tatsächliche Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Objekte demgegenüber eine geringere Rolle spielen.

3. Die von Herrmann gefundenen bedeutenden Unterschiede in den Filterstickstoffgehalten von Milch-Zentrifugen- und Molken-Sattenrahmbutter wurden experimentell bestätigt. Die von mir gefundenen diesbezüglichen Zahlen zeigten ungefähr das gleiche Verhältnis, wengleich die absoluten Zahlenwerte etwas niedriger lagen als bei Herrmann.

4. Die von Herrmann gefundenen Unterschiede in den Stickstoffgehalten von Milch-Zentrifugen- und Satten-Rahmbutter konnten in Ermanglung von entsprechendem Untersuchungsmaterial zwar nicht experimentell nachgeprüft, wohl aber an Hand neuerer Literaturangaben wahrscheinlich gemacht werden.

5. Danach scheint die von Herrmann ausgearbeitete Methode zur Differenzierung von Buttersorten nicht nur auf alle in Betracht kommenden Buttersorten anwendbar zu sein, sondern auch durchaus brauchbare und zuverlässige Ergebnisse zu liefern.

Literaturverzeichnis.

1. L. Herrmann, Dissertation, Danzig 1950.
2. Fahrian, Chemikerzeitung, Bd. 51, S. 455 (1907).
3. Kleemann, Zeitschr. f. angewandte Chemie, Bd. 54, S. 625 (1921).
4. van Damm und Sirks, Verslagen Landbouwkund. Onderz. d. Rijkslandbouwproefstations, Bd. 26, S. 106.
5. Storch, Milchzeitung, Bd. 26, S. 273.
6. Völtz, Pflügers Archiv, Bd. 102, S. 373.
7. Brouwer, Versl. Landbouwk. Onderz. d. Rijkslandbouwproefstations, Bd. 50. S. 261.

Lebenslauf.

Ich, Gerhard Kolbe, wurde am 17. 7. 04 als Sohn des Arztes Dr. Gerhard Kolbe und seiner Ehefrau Margarete geb. Uphagen zu Pelplin (Kreis Dirschau) geboren.

Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Königlichen, späteren Staatlichen humanistischen Gymnasium zu Danzig, das ich Ostern 1925 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend studierte ich auf der Universität Posen (Poznań) sechs Trimester Landwirtschaft, genügte alsdann meiner Dienstpflicht beim polnischen Heere. Nach zweijähriger landwirtschaftlicher Praxis bezog ich die Danziger Technische Hochschule, wo ich im Juni 1930 das Diplomexamen bestand. Nach mehrjähriger praktischer Tätigkeit begann ich im Frühjahr 1934 vorliegende Arbeit, die ich im Juli 1935 zum Abschluß brachte. Die mündliche Doktor-Prüfung bestand ich am 17. Dezember 1935.



Lebenslauf.

Ich, Gerhard Kolbe, wurde am 17. 7. 04 als Sohn des
 Arztes Dr. Gerhard Kolbe und seiner Ehefrau Margarete
 geb. Uphagen zu Pöplin (Kreis Dirschau) geboren.
 Meine Schulbildung erhielt ich auf dem königlichen
 späteren Städtischen bismarckschen Gymnasium zu Danzig.
 Das ich Ostern 1923 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend
 noch studierte ich auf der Universität Posen (Jozan) sechs
 Trimester Landwirtschaft, genügte alsdann meinen Dienst-
 pflicht beim polnischen Heere. Nach zweijähriger landwirt-
 schaftlicher Praxis bezog ich die Danziger Technische Hoch-
 schule, wo ich im Juni 1930 das Diplomexamen bestand.
 Nach mehrjähriger praktischer Tätigkeit begann ich im
 Frühjahr 1934 vorliegende Arbeit, die ich im Juli 1935 zum
 Abschluss brachte. Die mündliche Doktor-Prüfung bestand
 ich am 17. Dezember 1935.

