

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 28 (1937)

**Heft:** 4

  

**Artikel:** Ueber das Verhalten von Milch- und Molkenbutter gegenüber Enzymreaktionen (Aldehydreduktase- und Peroxydasereaktionen)

**Autor:** Ritter. W. / Burri, R.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982900>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 15.03.2025

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

Si, pour des raisons faciles à comprendre, l'extrait étheré ne peut être utilisé à la détermination de la teneur en œufs, le dosage de la cholestérine est à même de fournir une contribution précieuse au but recherché.

Mais nous pensons qu'il ne doit pas être exécuté seul, attendu qu'une addition de cholestérine peut avoir été faite, et que la détermination des autres constituants peut être de grande utilité pour porter un jugement sain sur la composition du produit.

## Ueber das Verhalten von Milch- und Molkenbutter gegenüber Enzymreaktionen (Aldehydreduktase- und Peroxydasereaktionen).

Von Dr. W. RITTER.

(Aus der Eidg. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Liebefeld,  
Vorstand: Prof. Dr. R. Burri.)

### 1. Einleitung.

Milchrahmbutter ist ziemlich schwierig von Molkenbutter (Sirtenrahm- oder auch Vorbruchbutter) durch exakte Bestimmungen zu unterscheiden. Eine Methode besteht nach *Koestler*<sup>1, 5)</sup> darin, dass der Kalkgehalt der Buttermilch (des Butterserums) bestimmt wird, der bei Milch- und Molkenrahmbutter charakteristische Unterschiede zeigt. So ergeben sich beispielsweise folgende Zahlen<sup>2)</sup>:

| Buttersorte                    | CaO in % der Asche | CaO in % der Butter | CaO in % der Buttermilch |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| Milchzentrifugen-(Nidel)butter | 21,08 (10)         | 0,213 (10)          | 0,150 (10)               |
| Vorbruchbutter . . . . .       | 20,81 (12)         | 0,173 (12)          | 0,0935 (12)              |
| Molkenrahmbutter . . . . .     | 15,69 (3)          | 0,116 (3)           | 0,0769 (3)               |

(In Klammer = Zahl der Bestimmungen)

Neben den Kalkbestimmungen wurden auch verschiedene Enzymreaktionen zur Unterscheidung der verschiedenen Buttersorten herangezogen. *Schaffer* untersuchte das Verhalten der Vorbruchbutter gegenüber der Schardinger'schen Reaktion und stellte hierbei folgendes fest<sup>3)</sup>: Der Schmelzrückstand von sowohl Zentrifugemolkenbutter als von Vorbruchbutter bringt die von Schardingers Reagens herrührende Blaufärbung auch nach mehreren Stunden nicht zum Verschwinden. Dagegen entfärbt das Serum von gewöhnlicher Rahmbutter gewöhnlich schon nach 3—5 und nur ganz ausnahmsweise erst nach 8 Minuten. Er empfiehlt die folgende Ausführung der Probe: «Zu zirka 10 cm<sup>3</sup> des Schmelzrückstandes (von Butter, die bei 40—45° C. geschmolzen wurde) werden im Probierring 10 Tropfen des Schardinger'schen Reagens zugesetzt (5 cm<sup>3</sup> gesättigte alkoholische Methylenblaulösung, 5 cm<sup>3</sup> Formalin und 190 cm<sup>3</sup> Wasser). Die Probe wird im Wasserbad bei 40—45° C. gehalten und beobachtet, ob Entfärbung eintritt. Rahmbutter wird gewöhnlich in 3—5 Minuten entfärbt, Molkenbutter aber auch nach mehreren Stunden noch blau sein.»

Dieses Verhalten beruht darauf, dass durch die Erwärmung der Molke beim Vorbrechen das Enzym Aldehydreduktase (Schardinger-Enzym) vernichtet oder sehr stark geschwächt wird, sodass die Entfärbung des Formalin-Methylenblaugemisches nicht mehr eintritt. Rahmbutter dagegen, die während der ganzen Fabrikation nie erhitzt worden ist, bringt infolgedessen rasche Entfärbung hervor. Wenn es sich hingegen um Rahmbutter aus pasteurisiertem Rahm handelt, die zur Zeit dieser Untersuchungen noch keine grosse Rolle spielte, so verhält sich diese natürlich wie Vorbruchbutter.

In der gleichen Arbeit betrachtet *Schaffer* auch die Storch'sche Reaktion als Mittel zur Unterscheidung von Vorbruch- und Rahmbutter. Er stellte fest, dass sich das Serum aus Vorbruchbutter verhält wie gekochte Milch, das heisst, es gibt keine Reaktion. Umgekehrt reagieren Rahm- und Molkenrahmbutter deutlich positiv, was auf die fehlende Erhitzung hinweist.

Natürlich werden diese Verhältnisse verwischt, wenn es sich nicht um die ganz reinen Buttersorten handelt, sondern um Butter aus gemischtem Rahm, wie es wohl meist der Fall sein wird.

In einer kurz darauf erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> erwähnt *Koestler*, dass er früher schon die Verhältnisse bei der Schardinger-Reaktion untersucht und die gleichen Ergebnisse erhalten habe wie *Schaffer*, sofern die Butter noch frisch ist. In älterer Vorbruchbutter dagegen kann durch die entstandene Bakterienflora eine methylenblauentfärbende Wirkung ausgeübt werden, durch die eine vorherige Erhitzung verdeckt wird.

Die Beobachtungen *Schaffers* wurden näher untersucht in der Dissertation von *Sandoz*<sup>4)</sup>, der hierbei zum Schlusse kam, dass die Schädigung der Aldehydreduktase im Molkenrahm auf das gleichzeitige Einwirken von Erhitzung und Milchsäure während der Fabrikation des Käses zurückzuführen sei. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, dass *Sandoz* eine den Verhältnissen im Molkenrahm entsprechende Abschwächung des Enzyms in der Milch erst bei Säuremengen und Temperaturen erhielt, die unter praktischen Verhältnissen gar nicht in Frage kommen. Es muss daher ein anderer schädigender Umstand angenommen werden.

In seiner sehr ausführlichen Arbeit «Zur Charakterisierung unserer schweizerischen Buttersorten (zugleich ein Beitrag zur Chemie der Butterfabrikation)» kommt *Koestler*<sup>5)</sup> auch zu einer eingehenden Untersuchung der enzymatischen Verhältnisse.

Für die Durchführung der Peroxydasereaktion (Storch'sche Reaktion) gibt *Koestler* folgende Hinweise: «Bei der Storch'schen Reaktion reiner Vorbruchbutter kann anfänglich höchstens ein ganz «schwaches Grau» beobachtet werden, welches letzteres allerdings langsam in ein «schwaches Blau» nachdunkelt. Als Erklärung dieser Tatsache diene folgendes: Die Vorbruchbutter enthält viel koaguliertes Albumin, sowie sogenannten Käsestaub. Es scheint nun in diesen klumpigen Massen die der Storch'schen Reaktion zugrunde liegende Peroxydase selbst bei den hohen Temperaturen des Vorbrechens nicht unwirksam zu werden. Bei Ausführung der Reaktion müssen



dann die Reagenzien zuerst in das Innere dieser Koagula eindringen, sodass die Färbung nach und nach eintritt. Tatsache ist, dass nach Zusatz von  $H_2O_2$  und Paraphenyldiamin dunkle und schliesslich sich blauschwarz färbende Punkte auftreten. Diese Erscheinung haben wir als derart charakteristisch kennen gelernt, dass sie als weiteres Erkennungsmaterial für Vorbruchbutter dienen kann. Die Durchführung dieser Prüfung möchten wir auf folgende Weise empfehlen»:

«In einem flachen Porzellanschälchen schmilzt man etwas Butter, setzt einige Tropfen  $H_2O_2$  sowie Paraphenyldiamin zu, mischt und achtet scharf auf die auftretenden schwarzblau gefärbten Körner. Die Reaktion auf Käsestaub kann auch derart ausgeführt werden, dass man etwas in Röhren aus Butter abgeschiedene Buttermilch mit Storch's Reagenzien versetzt, einige Minuten bei  $35^{\circ} C.$  stehen lässt und dann im Reagensglas mehrere Male mit Wasser dekantiert. Die schwarzblauen Käsebruchkörner bleiben damit als Bodensatz zurück. Es treten allerdings gelegentlich auch schwarze Kaseinkoagula auf, die aber durch ihre wenig bestimmte Form vom Geübten leicht erkannt werden können. Auf jeden Fall kann diese Probe in Zweifelsfällen gute Hilfsdienste leisten.»

Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen also die Tatsache, dass in Vorbruchbutter trotz der hohen Erhitzung bei der Fabrikation mit der Zeit doch eine positive Storch'sche Reaktion eintritt, ein Umstand, der früheren Untersuchern offenbar entgangen zu sein scheint.

Auch aus der Tabelle VI. der betreffenden Arbeit geht hervor, dass Vorbruchbuttermilch bei der Storch'schen Reaktion «graublau, kräftig nachdunkelnd, nach 10 Minuten tiefblau» reagierte, während bei der Vorbruchbutter selber folgendes konstatiert wurde: «schwach grau, sehr langsam nachdunkelnd, nach 5 Minuten graublau bis blaugrau».

Wir werden später noch auf diese sehr interessanten Beobachtungen zurückkommen und sie in anderer Weise zu deuten versuchen.

Auch die Aldehydreduktase verhält sich einigermaßen abnormal, das heisst, nicht ganz so, wie sich aus der Beständigkeit des Enzyms eigentlich ergeben würde.

Schon *Schaffer* und *Sandoz* hatten ja gezeigt, dass Molkenrahmbutter ähnlich wie Vorbruchbutter eine stark verlängerte Entfärbungszeit aufweist. Bei der Vorbruchbutter ist die Sache klar, aber bei der Molkenrahmbutter, die ja nicht so stark erhitzt wird, dass das Enzym abgetötet würde, ist die Ursache dieses Verhaltens unklar.

*Sandoz* hatte durch seine Versuche gezeigt, dass bei normalen Säuregraden die Erwärmung der Milch, wie sie bei der Herstellung des Emmentaler Käses stattfindet, eigentlich nicht ausreicht, um die Aldehydreduktase in dem Masse zu schwächen, dass praktisch keine Entfärbung mehr stattfindet. Er hatte dann bei höheren Säuregraden starke Wirkungen bekommen, aber diese Taktik wurde schon von *Koestler* in der letzterwähnten Arbeit beanstandet, da es sich um Säuregrade handelt, wie sie unter praktischen Verhältnissen überhaupt nicht vorkommen.

Demgegenüber stellte nun *Koestler* fest, dass auch die Molkenrahmbutter die Formalin-Methylenblaulösung noch zu entfärben vermag, wenn auch in längerer Zeit als die reine Milchzentrifugenbutter. Namentlich aber vermag der reine Molkenrahm die Blaufärbung innert weniger Minuten zum Verschwinden zu bringen, wozu allerdings der reine Milchrahm nur wenige Sekunden braucht. Aber durch die Untersuchung der Molkenbuttermilch zeigt sich doch, dass auch diese noch eine Entfärbung der Formalin-Methylenblaumischung hervorzubringen vermag, und damit auch die Molkenbutter.

In einer weiteren über Vorbruchbutter handelnden Arbeit wird von *Schaffer*<sup>6)</sup> jeweils die Entfärbungszeit des Formalin-Methylenblaugemisches nur  $\frac{1}{2}$  Stunde verfolgt. Es ist natürlich sehr wohl möglich, dass bei etwas längerem Zuwarten noch Unterschiede erhalten werden können.

In einer darauffolgenden Publikation versuchen *Schaffer* und *von Fellenberg*<sup>7)</sup> eine Erklärung für das etwas unbegründete Verhalten der Molkenzentrifugenbutter zu geben. Sie kommen hierbei auf Grund ihrer und der Zahlen von *Koestler* zum Schluss, «dass die die Reduktase hemmende und bei höherer Temperatur abtötende Wirkung nicht der Oxydase zukommt, sondern einem anderen Milchbestandteil, zum Beispiel der Milchsäure; vielleicht ist es auch eine kombinierte Wirkung verschiedener Faktoren. Jedenfalls sind es wasserlösliche Stoffe, die sich bei der Aufrahmung nicht im Rahm konzentrieren.»

Es wären also als Ergebnis und noch weiter aufzuklärende Probleme folgende Punkte festzuhalten:

*Milchzentrifugenbutter* verhält sich durchaus normal, indem sie die Storch'sche Reaktion gibt und bei der Schardinger'schen Reaktion rasche Entfärbung zeigt.

*Vorbruchbutter* verhält sich in bezug auf die Storch'sche Reaktion insofern nicht ganz vorschriftsgemäss, als sie trotz der Erhitzung eine allerdings nur langsam eintretende Färbung aufweist. Die gelegentlich sich zeigende entfärbende Wirkung auf das Formalin-Methylenblaugemisch ist jedenfalls als durch Bakterienwirkung bedingt anzusehen.

*Molkenzentrifugenbutter* erweist sich in bezug auf die Storch'sche Reaktion als normal, dagegen ist die Entfärbungszeit bei der Schardinger'schen Reaktion mehr als vorauszusehen verlängert.

Es soll nun im nachfolgenden auf Grund eigener Untersuchungen versucht werden, eine Erklärung für dieses abnormale Verhalten bei der Vorbruch- und Molkenzentrifugenbutter zu geben.

## 2. Eigene Untersuchungen.

Es kann jedenfalls vermutet werden, dass der Grund für das oben angegebene abnormale Verhalten der Molkenrahm- und Vorbruchbutter in der Wirkung des bei der Fabrikation aufgenommenen Kupfers gesehen werden kann. Verfasser hat schon vor einiger Zeit gezeigt, dass die Aldehyd-reduktase der Milch durch die Dauerpasteurisation in Gegenwart von Kupfer

deutlich geschädigt wird<sup>8)</sup>. Bei den Versuchen zeigten Kannenmilch und Kessmilch sehr deutliche Unterschiede in der Entfärbung des Formalin-Methylenblaugemisches, trotzdem die Kessmilch nur kürzere Zeit mit dem Kupfer des Kessis in Berührung gestanden hatte, als es bei Molkenrahm oder Vorbruch der Fall ist. Nun ist die Erhitzung, die die Milch respektive der Molkenrahm bei der Fabrikation durchmachen muss, keine Dauerpasteurisation, aber jedenfalls am ehesten mit dieser Erhitzungsart zu vergleichen.

Die sichere Entscheidung dieser Frage liesse sich dadurch treffen, wenn es gelänge, unter genau gleichen Fabrikationsbedingungen Molkenrahm einmal in einem kupfernen Käsekessi und andererseits in einem Kessi aus rostfreiem Stahl, Aluminium oder gut verzinnem Material zu gewinnen. Dank dem Entgegenkommen der Fédération laitière du Léman in Vevey (Betriebsleiter Herr *Besuchet*) war es mir möglich, zwei derartige Proben von Molkenrahm (Sirtenrahm) in bezug auf ihr Verhalten bei der Aldehyd-reduktase- und Peroxydasereaktion zu untersuchen. Die Fédération laitière du Léman besitzt in der Käserei in Châtel St. Denis neben den gewöhnlichen Käsekesseln auch noch ein Kessi in normaler Grösse aus rostfreiem Stahl. Es wurden nun gleichzeitig in den beiden Sorten von Käsekessis je ein gleicher Greyerzer Käse hergestellt und die beiden anfallenden Molken (Sirten) hintereinander zentrifugiert und getrennt aufgefangen. Die zwei Proben wurden dann nach guter Vorkühlung per Express an die Anstalt Liebefeld gesandt und hier sofort wieder gekühlt, respektive zum Teil sofort weiter verarbeitet. Der Unterschied zwischen den beiden Proben von Molkenrahm bestand also in gar nichts anderem als darin, dass die eine aus einem kupfernen Kessi stammte, die andere dagegen aus einem solchen aus rostfreiem Stahl. Kulturenzusatz, Dauer der Bearbeitung, Temperaturen usw. waren in beiden Fällen genau gleich.

Den beiden Proben Sirtenrahm war ganz frisch kein wesentlicher Unterschied anzumerken, höchstens eine nicht näher zu bezeichnende leichte Verschiedenheit im Geschmack.

Es wurden dann sofort Entfärbungsproben mit dem Reagens nach Schardinger durchgeführt. Hierbei kamen jeweils 10 cm<sup>3</sup> Rahm bei 50° C. zur Verwendung, wobei verschiedene Mengen Reagens zugesetzt wurden. Nach der ersten Entfärbung wurde kräftig geschüttelt und hierauf die Zeit der zweiten Entfärbung auch noch bestimmt.

| Art des<br>Sirten-<br>rahmes | Entfärbungszeit bei 50° C. in Minuten und Sekunden      |                            |   |                            |
|------------------------------|---|----------------------------|---|----------------------------|
|                              | 0,5 cm <sup>3</sup> Reagens pro 10 cm <sup>3</sup> Rahm |                            | 1,0 cm <sup>3</sup> Reagens pro 10 cm <sup>3</sup> Rahm |                            |
|                              | 1. Entfärbung   | 2. Entfärbung              | 1. Entfärbung   | 2. Entfärbung              |
| Cu                           | 19 Min. 00 Sek.   | in 1 Stunde nicht entfärbt | 15 Min. 30 Sek.   | in 1 Stunde nicht entfärbt |
| R                            | 1 Min. 00 Sek.  | 5 Min.                     | 0 Min. 45 Sek.  | 5 Min.                     |

Cu = Sirtenrahm aus Kupferkessi  
R = Sirtenrahm aus Kessi aus rostfreiem Stahl



Aus den Angaben der vorstehenden Tabelle geht deutlich hervor, dass der gewöhnliche Sirtenrahm ungefähr zwanzigmal so viel Zeit braucht, um das Formalin-Methylenblaugemisch zu entfärben, wie der genau gleich fabriizierte Sirtenrahm aus dem rostfreien Stahlkessi. Bei der zweiten Entfärbung ist die Enzymwirkung bereits merklich schwächer, sodass der gewöhnliche Sirtenrahm nach einer Stunde kaum eine Aufhellung zeigt.

Hierbei handelte es sich um frischen Sirtenrahm, der noch nicht durch ausgiebige Kühlung aktiviert worden war. Umständehalber konnten die Versuche erst einige Tage später weitergeführt werden. Während dieser Zeit wurde der Sirtenrahm im Kühlschrank bei durchschnittlich 3<sup>0</sup> C. aufbewahrt.

Bereits am nächsten Tage zeigte sich, dass der Sirtenrahm aus dem Kessi aus rostfreiem Stahl sich als geschmacklich absolut einwandfrei erwies, während der Sirtenrahm aus dem kupfernen Käsekessi ausgesprochen talgig war. Dieser Unterschied verstärkte sich noch bei der weiteren Kühlagerung. Es zeigt sich also hier sehr deutlich, dass der bei Sirtenrahm gelegentlich auftretende talgige bis metallische Geschmack jedenfalls, wie zu erwarten, in allererster Linie vom aufgenommenen Kupfer herrührt.

Bei der späteren Durchführung von Entfärbungsversuchen mit dem Reagens von Schardinger ergaben sich folgende Verhältnisse:

| Reagens<br>pro 10 cm <sup>3</sup><br>Sirten-<br>rahm | Entfärbungszeit in Minuten und Sekunden |                |  |                     |
|--|---|----------------|--|---------------------|
|  | Sirtenrahm aus Cu-Kessi                 |                | Sirtenrahm aus K. aus rostfreiem Stahl |                     |
|  | 1. Entfärbung                           | 2. Entfärbung  | 1. Entfärbung                          | 2. Entfärbung       |
| 0,25 cm <sup>3</sup>                                 | 24 Min. 00 Sek.                         | 65 Min.        | 0 Min. 30 Sek.                         | färben sich trotz   |
| 0,50 cm <sup>3</sup>                                 | 13 Min. 00 Sek.                         | 35 Min.        | 0 Min. 25 Sek.                         | sehr kräftigem      |
| 1,00 cm <sup>3</sup>                                 | 11 Min. 00 Sek.                         | 35 Min.        | 0 Min. 45 Sek.                         | Schütteln überhaupt |
| 2,00 cm <sup>3</sup>                                 | 21 Min. 00 Sek.                         | nicht entfärbt | 1 Min. 15 Sek.                         | nicht mehr richtig  |

Die Unterschiede zwischen den beiden Sirtenrahmsorten zeigen sich also auch nach einigen Tagen Aufbewahrung in der Kälte noch. Es wurden nun noch einige wenige Versuche bei 70<sup>0</sup> C. durchgeführt.

Bei einem ersten Versuch wurden die Proben kalt mit dem Reagens vermischt und dann in ein 70<sup>0</sup> warmes Wasserbad gestellt. Die Entfärbungszeiten waren folgende:

R mit 0,5 Reagens = sofort  
 R » 1,0 » = sofort  
 Cu » 0,5 » = 2 Minuten  
 Cu » 1,0 » = 2 Min. 15 Sek.

R = Rahm aus rostfreiem Stahlkessi, Cu = Rahm aus Kupferkessi, Reagens pro 10 cm<sup>3</sup> Sirtenrahm

Nachher wurde der Rahm im Wasserbad auf 70<sup>0</sup> C. vorgewärmt und dann das Reagens zugegeben und durch vorsichtiges Schütteln (Umdrehen) gemischt. Die Entfärbungszeiten waren folgende:

|                   |   |                   |
|-------------------|---|-------------------|
| R mit 0,5 Reagens | = | sofort            |
| R » 1,0           | » | = sofort          |
| Cu » 0,5          | » | = 2 Minuten       |
| Cu » 1,0          | » | = nicht entfärbt. |

Man erkennt aus dem Verhalten des Sirtenrahmes aus dem Kupferkessi mit 1 cm<sup>3</sup> Reagens pro 10 Sirtenrahm sehr deutlich, wie das Enzym bereits geschwächt ist.

In einem weiteren Versuche wurde der Sirtenrahm im Wasserbad bei 70<sup>0</sup> gehalten und nach 1, 8 und 15 Minuten die Prüfung mit 0,5 und 1,0 cm<sup>3</sup> des Reagens pro 10 cm<sup>3</sup> Sirtenrahm ausgeführt. Die Ergebnisse sind die folgenden:

| Art des Rahmes | Reagensmenge | Entfärbungszeiten in Minuten und Sekunden nach |                |                |
|----------------|--------------|--|----------------|----------------|
|                |              | 1 Minute                                       | 8 Minuten      | 15 Minuten     |
| R              | 0,5          | sofort   | sofort         | 0 Min. 25 Sek. |
| R              | 1,0          | sofort   | 0 Min. 45 Sek. | 1 Min. 00 Sek. |
| Cu             | 0,5          | 2 Min. 10 Sek.                                 | nicht entfärbt | nicht entfärbt |
| Cu             | 1,0          | nicht entfärbt                                 | nicht entfärbt | nicht entfärbt |

Aus diesem Versuche geht sehr deutlich die grosse Ueberlegenheit der Stärke des Enzyms im Rahm aus dem rostfreien Stahlkessi hervor. Da die Entfärbungszeiten nicht einfach umgekehrt proportional der Enzymstärke sind, so muss der Unterschied durch andere Versuche gezeigt werden, nämlich z. B. durch Erhitzung auf relativ hohe Temperaturen. Hier zeigt sich nun, dass das Enzym im kupferfreien Rahm selbst durch eine viertelstündige Erhitzung auf 70<sup>0</sup> C. noch nicht sehr wesentlich geschwächt wird, während seine Wirksamkeit im kupferhaltigen Sirtenrahm hierdurch sehr stark geschädigt wird.

Wenn deshalb, wie *Koestler* es vorgeschlagen hat, die Schardinger-Reaktion bei 70<sup>0</sup> C. durchgeführt wird, so hat dies einmal zur Folge, dass die Wirkung der Bakterien auf die Entfärbung eingeschränkt oder eventuell sogar ausgeschlossen wird und weiterhin ist auch eine strengere Differenzierung damit verbunden. Dies ist so zu verstehen, dass zwei Butterproben aus Milch- und Molkenrahm, die bei 45<sup>0</sup> in der Entfärbungszeit nicht so sehr verschieden sind, bei 70<sup>0</sup> ganz auseinanderfallen, indem das Ferment in der Milchrahmbutter nicht wesentlich geschwächt wird, dasjenige der Molkenrahmbutter aber praktisch vollständig zerstört wird.

Damit wäre ein Beitrag zu dem Problem des abnormalen Verhaltens der Molkenrahmbutter gegenüber der Schardinger-Reaktion geliefert. Es geht aus den angegebenen Zahlen auch hervor, dass die Ansicht von *Sandoz*, dass durch die Erwärmung während des KäSENS und die gleichzeitige Einwirkung der Milchsäure die Zerstörung des Enzyms stattfindet, nicht richtig ist. Wenn der Sirtenrahm kupferfrei ist, so kann er nachher sogar ohne wesentliche Schädigung noch 15 Minuten auf 70<sup>0</sup> C. erhitzt werden. Es



soll allerdings nicht vergessen werden, dass Rahm eine bedeutend höhere Enzymmenge enthält als Milch oder Fettmolke (Fettsirte). Magermilch und Magermolke ihrerseits sind praktisch enzymfrei, während Buttermilch wiederum recht aktiv ist.

Durch die Ausführung der Peroxydasereaktion<sup>9)</sup> liess sich zeigen, dass der Sirtenrahm aus dem Kupferkessi viel schneller reagierte als der aus dem rostfreien Stahlkessi, das heisst, dass der erstgenannte Sirtenrahm eine relativ erhebliche Menge Kupfer enthielt. Dasselbe zeigte sich sehr deutlich auch bei der Durchführung der Nadireaktion<sup>10)</sup> mit den beiden Sorten von Sirtenrahm. Hier trat im hochoerhitzten Rahm aus dem Kessi aus rostfreiem Stahl während mehreren Tagen keine Reaktion ein, während der gewöhnliche Sirtenrahm schon nach einer Stunde eine deutliche Blaufärbung erkennen liess.

Dieser erhöhte Kupfergehalt der Molke ist auch der Grund für das etwas abnormale Verhalten des Vorbruchs bei der Storch'schen Reaktion, wie es schon von *Koestler* beobachtet worden war. Jedenfalls beruht die Beobachtung von *Koestler*, dass Vorbruchbutter trotz der starken Erhitzung bei dem Vorbrechen eine langsam, aber deutlich eintretende positive Storch-Reaktion ergibt, darauf, dass das in dem Vorbruch enthaltene Kupfer seinerseits die sonst von dem Enzym beschleunigte Reaktion hervorbringt.

Zur näheren Untersuchung dieses Falles wurde einerseits Fettsirte aus der Liebefelder Käserei im Laboratorium vorgebrochen und andererseits im Laboratorium aus nicht mit dem Kessi in Berührung gekommener Kannenmilch eine kupferfreie Fettsirte hergestellt und diese ebenfalls im Laboratorium vorgebrochen.

Schon die Durchführung der Peroxydasereaktion mit Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat,  $\alpha$ -Naphthol und Wasserstoffperoxyd mit den beiden (auf 90° C. erhitzten) Fettsirten ergab einen deutlichen Unterschied. Die Fettsirte aus der Käserei ergab eine deutliche Kupferreaktion, die bei der im Laboratorium im Glas hergestellte Fettsirte fehlte. Entsprechend verhielt sich auch der Vorbruch sowie der (erhitzte) eigentliche Käsebruch. Wenn dieser zuerst mit etwas reinem Wasser gespült wurde, so zeigte sich nach einiger Zeit gleichwohl wie sich der Bruch aus der Käserei Blau zu färben anfang, während dies bei dem im Labor hergestellten Bruch in der gleichen Zeit nicht der Fall war.

Vom Verfasser früher durchgeführte Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Buttersorten gegenüber der Peroxydasereaktion<sup>11)</sup> hatten ebenfalls ergeben, dass sich hierbei der erhöhte Kupfergehalt der Sirtenrahm- und der Vorbruchbutter nachweisen lässt.

### Zusammenfassung.

Aus der vorhandenen Literatur geht hervor, dass die reine Milchzentrifugenbutter durch enzymatische Reaktionen von der Molkenbutter (Sirten-

rahmbutter und Vorbruchbutter) unterschieden werden kann. Infolge der Zerstörung der Peroxydase durch die Erhitzung auf die Vorbrechtemperatur gibt Vorbruchbutter zum Unterschied von den genannten anderen Buttersorten eine negative Storch'sche Reaktion. Andererseits zeigen Vorbruchbutter und auch Molkenbutter eine starke Schwächung der Schardinger'schen Reaktion.

*Koestler* zeigte nun, dass Vorbruchbutter mit der Zeit doch eine positive Storch'sche Reaktion gibt. Andererseits war auch die immerhin recht erhebliche Schwächung der Aldehydreduktase der doch nicht stark erhitzten Sirtenrahmbutter mehr oder weniger unerklärlich.

Auf Grund anderweitiger Erfahrungen vermutete der Verfasser, dass diese Tatsachen durch die Gegenwart von Kupfer in der Molkenbutter bedingt seien. Durch Untersuchung von Sirtenrahm aus einem kupfernen Käsekessi und solchem, der aus einem Kessi aus rostfreiem Stahl stammte, liess sich zeigen, dass tatsächlich das Kupfer im einen Fall für die Schwächung der Aldehydreduktase verantwortlich gemacht werden muss. Auch die schwach positive Storch-Reaktion im Vorbruch oder im hochehitzten Sirtenrahm ist auf die Gegenwart von Kupfer zurückzuführen. Ebenso wird Sirtenrahm aus dem Kessel aus rostfreiem Stahl nicht talgig bei der Lagerung in der Kälte, da das sonst hierfür in erster Linie verantwortliche Kupfer fehlt.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, dass die besprochenen Enzymreaktionen nur einen bedingten Wert besitzen für die Unterscheidung der verschiedenen Buttersorten, da sie stark durch die Natur des zur Fabrikation verwendeten Gefässmaterials beeinflusst sind.

#### Literatur.

- 1) *G. Koestler*: Molkereitechnische Rundschau 1908, Nr. 3/4.
- 2) *G. Koestler*: 21. Jahresbericht der Molkereischule Rütli 1908.
- 3) *Schaffer*: Sanit.-demograph. Wochenbulletin der Schweiz 1907.
- 4) *M. Sandoz*: Diss. phil. Bern 1909.
- 5) *G. Koestler*: Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz 1911, 249—276.
- 6) *Schaffer*: Mitt. Lebensmittel-Untersuchung und Hygiene 1, 14—18 (1910).
- 7) *Schaffer* u. *v. Fellenberg*: Mitt. Lebensmittel-Untersuchung u. Hygiene 2, 209—220 (1911).
- 8) *W. Ritter*: Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz 49, 873 (1935); Schweizerische Milchzeitung 1936, Nr. 59, 60.
- 9) *W. Ritter*: Schweiz. Milchzeitung 1935, Nr. 91—93.
- 10) *W. Ritter*: Schweiz. Milchzeitung 1936, Nr. 59, 60.
- 11) *W. Ritter*: Schweiz. Milchzeitung 1936, Nr. 6.