Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10.

15. November 1911.

Band 22.

Über den Einfluß einiger Konservierungsmittel auf Haltbarkeit und Zusammensetzung von Butter und Margarine.

Von

K. Fischer und O. Gruenert.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschau-
stelle Bentheim.

[Eingegangen am 21. Oktober 1911.]

Während in früheren Jahren den Fetten, namentlich der Margarine zur Konservierung häufig Borsäure und Borax zugesetzt wurde, werden diese Konservierungsmittel seit Inkrafttreten des Fleischbeschaugesetzes nur noch selten mehr angetroffen. Vielfach wird nun, besonders in den letzten Jahren, an Stelle der gesetzlich verbotenen Borsäure die Benzoesäure oder Gemische, welche neben Benzoesäure noch Salze, z. B. phosphorsaures Natron enthalten, verwendet. Besonders glauben zahlreiche Margarinefabriken ohne Zusatz eines Konservierungsmittels eine haltbare, verkäufliche Margarine nicht herstellen zu können.

Die Ursachen, auf die es zurückzuführen ist, daß mehrere Jahre hindurch irgendwelche Konservierungsmittel in der Margarine-Industrie nur in sehr geringem Umfange verwendet wurden und daß auch heute noch ein großer Teil der Margarine-Fabriken ohne Zusatz von Konservierungsmitteln tadellose Margarine herzustellen vermag, sollen an dieser Stelle nicht näher erörtert werden; der Zweck der vorliegenden Arbeit ist vielmehr festzustellen, ob durch einen Zusatz von Konservierungsmitteln in den empfohlenen Mengen der beabsichtigte Zweck erreicht wird, und welchen Einfluß einige bekanntere Konservierungsmittel auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Butter und Margarine auszuüben vermögen.

Zu den Versuchen wurden Benzoesäure, ferner ein vielfach angewendetes benzoesäurehaltiges Konservierungsmittel, das Hydrin, Salicylsäure, Borsäure und zum Vergleich Kochsalz herangezogen. Von diesen Stoffen wurden tadelloser Molkereibutter und einer besonders guten Marke Margarine 0,2 bis 1 g pro Kilo zugesetzt. Von dem Hydrin wurde soviel genommen, daß die in den einzelnen Fällen zugesetzte Menge 0,2 bis 1 g Benzoesäure enthielt. Der zum Vergleich benutzten Butter und Margarine waren 3% Kochsalz zugesetzt. Butter und Margarine mit höherem Kochsalzgehalt wurde zum Vergleich nicht herangezogen, da nach den im Kaiserlichen Gesundheitsamte von A. Kraus ausgeführten Versuchen¹⁾ ein wesentlicher Unterschied

¹⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1904, 22, 235—292.

in der Haltbarkeit der mit 3 oder 5% Kochsalz versetzten Butter nicht zu beobachten war.

Um Verhältnisse zu schaffen, die der Wirklichkeit möglichst nahe kommen, wurden die mit den einzelnen Stoffen gut durchgemischten Proben in kleine, zu diesem Zwecke besonders beschaffte Fäßchen aus Lindenholz gegeben. Die Fäßchen, die mit einem Holzdeckel, der durch einen Riegel gehalten wurde, fest verschlossen werden konnten, waren mit Pergamentpapier ausgelegt, oben wurde die Butter und Margarine gleichfalls mit einer Scheibe Pergamentpapier bedeckt. Während der ganzen Dauer der Versuche standen die Fäßchen in einem nach Norden gelegenen trockenen Keller-räume, in dem eine ziemlich gleichmäßige Temperatur herrschte.

Die verwendete Süßrahmbutter stammte aus einer hiesigen Molkerei und war aus nicht pasteurisiertem Rahm, der einen Tag alt und durch saure Magermilch schwach angesäuert war, bereitet. Die Butter war tadellos frisch und von sehr guter Beschaffenheit.

Die nach Angabe des Fabrikanten aus Oleomargarin, Premier jus, Neutral lard, Sesamöl, Cottonöl und Erdnußöl bereitete Margarine war uns von einer größeren Fabrik zu den vorliegenden Versuchen zur Verfügung gestellt. Außer den aufgeführten Stoffen war der Margarine bei der Fabrikation etwas Eigelb zugesetzt.

Das Hydrin stammte aus einer Molkerei, wo es bei einer Revision vorgefunden war. Es enthielt nach der hier ausgeführten Analyse:

Freie Benzoesäure	13,67 %
Natriumoxyd	9,16 „
Phosphorsäure	7,52 „
Natriumchlorid	35,14 „
Milchzucker	9,62 „
Wasser	24,89 „

Die übrigen verwendeten Konservierungsmittel waren chemisch rein.

Die einzelnen Proben wurden zu Beginn der Versuche und nach bestimmten Zwischenräumen auf ihre äußere Beschaffenheit und chemisch untersucht, von einer bakteriologischen Untersuchung dagegen wurde abgesehen. Die Versuche, die mit Absicht während des Winterhalbjahres ausgeführt worden sind, nahmen etwa $\frac{1}{2}$ Jahr in Anspruch. Der Zeitraum zwischen den einzelnen Untersuchungen betrug in der Regel einen Monat, nur zwischen der letzten und vorletzten Untersuchung lag ein Zeitraum von $2\frac{1}{2}$ Monaten. Aus äußeren Gründen wurde mit der Untersuchung der Margarine einen Monat später wie mit der Untersuchung der Butter begonnen. Zu der Prüfung auf äußere Beschaffenheit zogen wir noch einen früheren Fettwarenhändler hinzu, der über eine besonders feine Nase verfügte und der die gemachten Zusätze nicht kannte.

Die chemische Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, der Refraktion, der Reichert-Meißl'schen Zahl, der Verseifungszahl, des Säuregrades, des Gesamt- und Amid-Stickstoffs, der Bestimmung des Milchzuckers und der Prüfungen nach Schmidt und Kreis auf Anwesenheit von Aldehyden und auf Verderbenheit. Während die einzelnen Untersuchungen, abgesehen von einzelnen Fällen, wo diese oder jene Bestimmung aus äußeren Gründen unterblieb, regelmäßig in den angegebenen Zwischenräumen vorgenommen wurden, erfolgte die Bestimmung des Milchzuckers, bei der es sich nur um kleine Unterschiede handeln konnte, nur zu Beginn und am Ende der Versuche.

Die einzelnen Bestimmungen erfolgten, soweit amtliche Vorschriften vorhanden, nach diesen.

Der Säuregrad wurde außer bei dem abgeschmolzenen Fett auch bei der nicht abgeschmolzenen Butter und Margarine bestimmt. Es wurden hiervon zu diesem Zwecke 5 g der gut gemischten, eben geschmolzenen Butter oder Margarine in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther gelöst und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge titriert. Die ermittelte Acidität wurde in cem Normallauge für 100 g Butter ausgedrückt.

Zur Festsetzung der Verdorbenheit oder Ranzigkeit einer Butter wird in der Regel in erster Linie der Säuregrad bestimmt. Von verschiedenen Seiten ist nun bereits häufiger darauf hingewiesen, daß bisweilen bei Butter und Margarine trotz des oft sehr stark ranzigen Geruchs und Geschmacks eine Zunahme des Säuregrades nicht zu beobachten ist. Auch wir hatten hier bereits häufiger Gelegenheit, derartige Beobachtungen namentlich bei Butter- und Margarineproben, die mit Konservierungsmitteln behandelt waren, zu machen; z. B. zeigten eine mit 1 $\frac{0}{00}$ Borsäure versetzte aber trotzdem vollständig verdorbene Butter und eine etwa 0,6 $\frac{0}{00}$ Benzoesäure enthaltende Margarine, die gleichfalls vollständig verdorben war, durchaus normale Säuregrade.

Diese Umstände veranlaßten uns, außer der Untersuchung des Fettes auch eine Untersuchung der in der Butter und Margarine vorhandenen Eiweißkörper vorzunehmen, da von mehreren Forschern angenommen wird, daß das Ranzigwerden der Fette auf eine Zersetzung der vorhandenen stickstoffhaltigen Stoffe zurückzuführen ist.

Der Gehalt der Butter und Margarine an stickstoffhaltigen Verbindungen ist ein sehr schwankender. Nach Koenig¹⁾ liegt der Gehalt der Markt-Kuhbutter an Casein in folgenden Grenzen:

Niedrigster Gehalt . . .	0,19%
Höchster Gehalt . . .	4,78 „
Mittlerer Gehalt . . .	0,76 „

21 Margarineproben enthielten nach demselben Verfasser im Mittel 0,99 $\frac{0}{0}$ Stickstoff-Substanz + Milchzucker.

Neben vorwiegend wasserunlöslichen finden sich in normaler Butter und Margarine auch geringe Mengen wasserlöslicher Stickstoffverbindungen. Beim längeren Aufbewahren der Butter und Margarine findet eine allmähliche Zersetzung der vorhandenen Stickstoffverbindungen statt. Bekanntlich liefern die Proteinstoffe bei der Spaltung, die durch Säuren, Alkalien oder Fermente erfolgen kann, als Enderzeugnisse Ammoniak, stickstoffhaltige organische Basen und Amide.

Von Otto Rahn, C. W. Brown, L. M. Smith, William S. Sager und Bill Farrand²⁾ ist die Zersetzung des Proteins bei verschiedenen Sorten gesalzener und ungesalzener Butter, die bei gewöhnlicher Temperatur und im Kälteraum aufbewahrt wurden, in eingehendster Weise geprüft. Zu diesem Zwecke wurden von ihnen regelmäßig in bestimmten Zwischenräumen der Gesamtstickstoff und der Amidstickstoff bestimmt. Als „Amidstickstoff“ bezeichnen sie den Stickstoff, der durch Kupfersulfat, Phosphorwolframsäure oder Gerbsäure nicht gefällt wird.

Die Verfasser fanden, daß der Prozentgehalt an Gesamtstickstoff bei sämtlichen Proben infolge des Wasserverlustes eine geringe Zunahme zeigte und daß in allen

¹⁾ J. Koenig, Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 2, 684 und 693.

²⁾ Arbeiten aus der Landwirtschaftlichen Versuchstation des Staates Michigan U. S. A. Keeping Qualities of Butter. Technical Bulletin No. 1 et No. 2.

Proben der Amidstickstoff erheblich zunahm. Diese Zunahme war bei ungesalzener, bei 6° aufbewahrter Butter sehr groß, nämlich 20—40 % des Gesamtstickstoffs. Dann kam die bei + 6° aufbewahrte gesalzene Butter mit 9,5, 9,0 und 6,2 %; zum Schluß folgten die unter dem Gefrierpunkt gehaltenen Proben mit 8,9, 8,7 und 6,8 % in der ungesalzenen und mit 9,3, 7,7 und 5,7 % in der gesalzenen Butter.

Der durch Kupfersulfat, Phosphorwolframsäure und Gerbsäure nicht fällbare Stickstoff zeigte jedoch nicht in allen Fällen das gleiche Verhalten. Während er bei Verwendung von Kupfersulfat und Phosphorwolframsäure bis zum Schluß der Versuche, wenn auch nicht in gleichem Maße, anstieg, nahm er dagegen bei der Gerbsäure als Fällungsmittel in fast allen Proben zwar anfangs rasch zu, fiel dann aber recht bald wieder unter den Maximumwert.

Da nach den der Arbeit beigelegten Tabellen und Kurven der Amidstickstoff bei Benutzung von Kupfersulfat als Fällungsmittel die regelmäßigeste und stärkste Zunahme zeigte, glaubten wir für unseren Zweck, wo es sich nicht um absolute Zahlenwerte, sondern um vergleichende Untersuchungen handelte, von einem anderen Fällungsmittel absehen zu können. Wir verwendeten daher lediglich Kupfersulfat als Fällungsmittel und bestimmten in dem Filtrat den darin enthaltenen Stickstoff, den wir der Kürze halber fernerhin, dem Vorgange von Otto Rahn und anderen folgend, als „Amidstickstoff“ bezeichnen werden.

Betreffs der Technik der Untersuchung ist folgendes zu erwähnen:

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs wurden etwa 5 g Butter auf einem gehärteten, vollständig stickstofffreien Filter genau abgewogen und in einem großen Kolben aus Jenaer Glas nach Kjeldahl mit Schwefelsäure und Quecksilber verbrannt. Nach Beendigung der Verbrennung wurde der Kolbeninhalt in gewohnter Weise weiter behandelt.

Das Verbrennen der Butter war mit großen Schwierigkeiten und Übelständen verknüpft, da zu Beginn die Reaktion unter starker Entwicklung von schwefliger Säure äußerst stürmisch verläuft und der Kolbeninhalt sehr leicht überschäumt. Trotzdem wurde das Verfahren beibehalten, da mehrere andere angewendete Verfahren zwar bequemer zum Ziele führten, dafür aber ein weniger genaues Ergebnis lieferten.

Zur Bestimmung des Amidstickstoffs verfahren wir in Anlehnung an die von Otto Rahn, C. W. Brown und L. M. Smith gegebene Vorschrift in folgender Weise:

„100 g Butter wurden mit 200 g kochend heißem Wasser in einem geräumigen Scheidetrichter eine Minute kräftig geschüttelt. Nach 1/2-stündigem Stehen wurden 150 ccm der wässerigen Flüssigkeit mit 10 ccm Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 10 ccm Kalilauge (31,15 g KOH in 1 l) versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt und gut gemischt. Nach dem völligen Erkalten wurde filtriert und 200 ccm des Filtrats — 60 g der ursprünglichen Butter oder Margarine — in einem geräumigen Kjeldahl-Kolben unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand nach Kjeldahl verbrannt.“

Durch zahlreiche Kontrollbestimmungen wurde festgestellt, daß nach diesem Verfahren sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden. Ein Neutralisieren des wässerigen Auszuges vor Zusatz des Kupfersulfats und Alkalis ist auch bei Butter mit hohem Säuregrade, wie hier durch mehrere Versuche nachgewiesen worden ist, nicht erforderlich.

Im vorstehenden ist kurz der Plan der Untersuchungen angegeben; die erhaltenen Ergebnisse sind in einzelnen Tabellen zusammengestellt und sollen dort näher besprochen werden. Die Tabellen zerfallen in zwei Teile; in einem Teil der Tabellen (Tab. 1—15) ist angegeben, wie die einzelnen Konstanten bei Zusatz der verschiedenen

Konservierungsmittel sich verhalten; in den Tabellen (S. 573—581) des zweiten Teiles sind der Übersichtlichkeit halber nochmals die bei Zusatz der verschiedenen Konservierungsmittel erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

I. Teil.

Das Verhalten der Butter und Margarine, das in den meisten Fällen übereinstimmte, soll zusammen besprochen werden.

I. Wassergehalt¹⁾.

Tabelle 1.

Änderung des Wassergehaltes der Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch %	Nach 1 Monat %	Nach 2 Monaten %	Nach 3 Monaten %	Nach 6 1/2 Monaten %
0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	16,32	16,06	15,94	14,70	12,76
0,5 ⁰ / ₀₀ „	16,32	16,20	16,05	14,52	12,67
1,0 ⁰ / ₀₀ „	16,32	16,28	16,04	13,99	13,51
1,463 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure .	16,32	16,06	15,12	14,00	13,71
3,6575 ⁰ / ₀₀ „ = 0,5 ⁰ / ₀₀ „ .	16,32	16,16	15,46	14,08	13,44
7,315 ⁰ / ₀₀ „ = 1,0 ⁰ / ₀₀ „ .	16,32	16,18	15,88	14,68	12,42
0,2 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	16,32	16,10	15,35	14,23	12,14
0,5 ⁰ / ₀₀ „	16,32	16,02	15,52	14,21	11,12
1,0 ⁰ / ₀₀ „	16,32	15,98	15,68	13,59	13,08
0,2 ⁰ / ₀₀ Borsäure	16,32	15,48	15,46	14,04	11,68
0,5 ⁰ / ₀₀ „	16,32	15,48	15,56	14,34	10,90
1,0 ⁰ / ₀₀ „	16,32	15,26	15,44	14,34	9,88
3 ⁰ / ₀₀ Kochsalz	16,32	14,82	13,62	13,52	10,20
Ohne Zusatz	16,32	13,24	—	12,92	8,82

Tabelle 2.

Änderung des Wassergehaltes der Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch %	Nach 1 Monat %	Nach 2 Monaten %	Nach 3 Monaten %	Nach 5 1/2 Monaten %
0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	14,125	12,60	11,75	9,32	8,32
0,5 ⁰ / ₀₀ „	14,125	12,82	11,57	9,74	8,15
1,0 ⁰ / ₀₀ „	14,125	12,80	10,77	10,16	8,78
1,463 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	14,125	12,52	11,12	11,34	8,66
3,6575 ⁰ / ₀₀ „ = 0,5 ⁰ / ₀₀ „	14,125	12,72	11,32	10,82	8,92
7,315 ⁰ / ₀₀ „ = 1,0 ⁰ / ₀₀ „	14,125	12,58	10,90	10,92	9,90
0,2 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	14,125	12,74	12,02	10,86	8,14
0,5 ⁰ / ₀₀ „	14,125	12,94	11,89	11,68	8,36
1,0 ⁰ / ₀₀ „	14,125	13,31	—	11,26	8,78
0,2 ⁰ / ₀₀ Borsäure	14,125	13,08	—	11,04	8,92
0,5 ⁰ / ₀₀ „	14,125	13,12	—	10,66	8,96
1,0 ⁰ / ₀₀ „	14,125	13,32	—	11,20	9,84
3 ⁰ / ₀₀ Kochsalz	14,125	13,11	—	10,40	9,50
Ohne Zusatz	14,125	13,31	—	10,48	7,32

¹⁾ Aus äußeren Gründen konnten die Bestimmungen nach 4 Monaten nicht ausgeführt werden.

Die ursprüngliche Butter enthielt 16,32% Wasser, die Margarine 14,125%.

Wie nicht anders zu erwarten stand, war bei den Proben fortschreitend eine Abnahme des Wassergehaltes zu erkennen, die größte Abnahme des Wassergehaltes zeigten die Proben Butter und Margarine, die weder mit Kochsalz noch einem Konservierungsmittel versetzt waren. Die Art und Menge der zugesetzten Konservierungsmittel scheint dagegen von besonderem Einfluß auf die Höhe des Wasserverlustes nicht zu sein. Äußerlich machte jedoch die mit Kochsalz versetzte Butter und Margarine den wasserreichsten Eindruck, wohingegen die mit einem der anderen Konservierungsmittel, namentlich Benzoesäure versetzten Proben viel wasserärmer erschienen. Um zur Bestimmung des Wassers gute Durchschnittsproben zu bekommen, wurden bei den einzelnen Untersuchungen etwa 200 g der Butter oder Margarine aus verschiedenen Stellen der Fäßchen mit einem kleinen Stechbohrer entnommen, schwach erwärmt und die ganze Probe sorgfältig gemischt. Aus dieser sorgfältig gemischten größeren Durchschnittsprobe wurde von verschiedenen Stellen die zur Wasserbestimmung erforderliche Menge entnommen.

II. Refraktion.

Tabelle 3.

Änderung der Refraktion der Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 4 Monaten	Nach 6 1/2 Monaten
		bei 40°				
0,2% Benzoesäure	44,90	44,90	44,65	44,60	44,00	43,80
0,5% „	45,00	44,90	44,70	44,60	44,30	43,25
1,0% „	45,10	45,10	44,75	44,60	44,50	43,60
1,463% Hydrin = 0,2% Benzoesäure	45,00	44,80	44,60	44,55	44,20	43,70
3,6575% „ = 0,5% „	45,05	44,90	44,75	44,65	44,15	43,80
7,315% „ = 1,0% „	45,10	44,10	44,85	44,80	44,60	44,30
0,2% Salicylsäure	44,90	44,80	44,50	44,50	44,00	43,60
0,5% „	45,00	45,00	44,60	44,65	44,15	43,85
1,0% „	45,05	44,90	44,60	44,60	44,30	44,00
0,2% Borsäure	44,70	44,80	44,60	44,70	44,30	43,80
0,5% „	44,70	44,90	44,70	44,70	44,40	44,20
1,0% „	44,70	44,90	44,75	44,65	44,45	43,95
3% Kochsalz	44,70	44,90	44,90	44,75	44,60	44,25
Ohne Zusatz	44,70	44,65	44,60	44,45	44,25	43,80

Tabelle 4.

Änderung der Refraktion der Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 5 1/2 Monaten
		bei 40°			
0,2% Benzoesäure	50,90	50,90	50,70	49,80	48,30
0,5% „	50,90	50,80	50,50	49,80	47,85
1,0% „	50,90	50,80	50,60	50,20	48,45
1,463% Hydrin = 0,2% Benzoesäure .	50,90	50,80	50,30	49,60	47,25
3,6575% „ = 0,5% „ .	50,90	50,80	50,70	49,70	47,90

Margarine mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 5½ Monaten
	bei 40°				
7,315‰ Hydrin = 1,0‰ „	50,95	50,85	50,80	50,45	49,30
0,2‰ Salicylsäure	50,90	50,70	50,45	49,55	47,80
0,5‰ „	50,90	50,75	50,30	49,70	48,35
0,1‰ „	51,00	50,80	50,75	50,15	48,60
0,2‰ Borsäure	50,90	50,75	50,60	49,80	47,80
0,5‰ „	50,90	50,75	50,35	49,75	47,90
1,0‰ „	50,90	50,75	50,70	50,15	48,30
3‰ Kochsalz	50,90	50,80	50,80	50,90	50,65
Ohne Zusatz	50,90	50,70	50,15	49,65	48,30

Die Refraktion der ursprünglichen Butter betrug 44,70, die der ursprünglichen Margarine 50,90.

Durch den Zusatz der einzelnen Konservierungsmittel wird, wie aus der Spalte 1 der Tabellen No. 3 und 4 hervorgeht, namentlich bei Butter die ursprüngliche Refraktion schon etwas beeinflußt; die größte Beeinflussung erfolgt durch den Zusatz von 1‰ Benzoesäure und 1‰ Salicylsäure. Die Zunahme der Refraktionen beträgt hier bis zu 0,4. Beim Aufbewahren der Butter erfolgt in einigen Fällen zunächst eine geringe Erhöhung, darnach ein allmählicher Rückgang der Refraktionen, der bei Butter bis zu 1,75 (Butter mit 0,5‰ Benzoesäure), bei Margarine bis zu 3,65 (Margarine mit 0,2‰ Benzoesäure in Form von Hydrin) betrug. Die geringste Änderung der Refraktionen zeigte die mit Kochsalz versetzte Butter und Margarine; sie betrug hier nur 0,45 und 0,35.

III. Reichert-Meißl'sche Zahl.

Tabelle 5.

Änderung der Reichert-Meißl'schen Zahlen der Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 4 Monaten	Nach 6½ Monaten
0,2‰ Benzoesäure	26,48	25,52	25,58	25,74	25,30	23,32
0,5‰ „	26,48	25,69	25,63	25,58	24,97	22,33
1,0‰ „	26,46	25,47	25,58	25,52	24,86	24,20
1,463‰ Hydrin = 0,2‰ Benzoesäure	26,48	25,58	25,63	25,74	24,64	23,43
3,6575‰ „ = 0,5‰ „	26,48	25,58	25,47	25,47	24,97	23,54
7,315‰ „ = 1,0‰ „	26,40	25,61	25,58	25,58	25,08	24,20
0,2‰ Salicylsäure	26,48	25,08	24,81	24,86	24,31	22,88
0,5‰ „	26,48	25,63	25,03	25,41	25,19	23,21
1,0‰ „	26,46	25,58	25,03	25,03	24,59	23,87
0,2‰ Borsäure	26,48	25,47	25,41	25,18	24,64	23,98
0,5‰ „	26,48	25,80	25,30	25,47	25,08	23,87
1,0‰ „	26,48	25,63	25,63	26,29	24,75	23,75
3‰ Kochsalz	26,48	25,69	25,41	25,47	24,86	24,64
Ohne Zusatz	26,48	25,30	24,53	24,97	24,53	23,54

Tabelle 6.
Änderung der Reichert-Meißl'schen Zahlen der Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 5 1/2 Monaten
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	1,41	1,25	1,28	1,60	0,94
0,5 ⁰ / ₁₀₀ „	1,41	1,27	1,43	1,54	0,99
1,0 ⁰ / ₁₀₀ „	1,43	1,38	1,49	1,43	1,05
1,463 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure .	1,41	1,49	1,32	1,46	0,83
3,6575 ⁰ / ₁₀₀ „ = 0,5 ⁰ / ₁₀₀ „ .	1,41	1,49	1,49	1,43	0,94
7,315 ⁰ / ₁₀₀ „ = 1,0 ⁰ / ₁₀₀ „ .	1,43	1,54	1,43	1,65	1,05
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Salicylsäure	1,41	1,38	1,38	1,27	0,77
0,5 ⁰ / ₁₀₀ „	1,41	1,43	1,49	1,38	0,88
1,0 ⁰ / ₁₀₀ „	1,38	1,43	1,54	1,71	0,88
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Borsäure	1,41	1,43	1,54	1,38	0,99
0,5 ⁰ / ₁₀₀ „	1,41	1,38	1,38	1,38	1,43
1,0 ⁰ / ₁₀₀ „	1,41	1,32	1,43	1,54	1,38
3 ⁰ / ₁₀ Kochsalz	1,41	1,43	1,54	1,49	1,49
Ohne Zusatz	1,41	1,49	1,49	1,49	0,99

Die ursprüngliche Butter zeigt eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 26,48, die ursprüngliche Margarine eine solche von 1,41.

Da von Bemelmans¹⁾ vor einigen Jahren darauf aufmerksam gemacht wurde, daß durch Zusatz von Benzoesäure und Salicylsäure die Reichert-Meißl'sche Zahl unter Umständen wesentlich erhöht werden kann, bestimmten wir diese Zahl in sorgfältigster Weise außer bei den ursprünglichen Fetten auch bei der Butter und Margarine, die 1⁰/₁₀₀ Benzoesäure und 1⁰/₁₀₀ Salicylsäure enthielten, um festzustellen, ob die Reichert-Meißl'sche Zahl durch den Zusatz von Benzoesäure oder Salicylsäure in Mengen, wie sie praktisch in Betracht kommen, beeinflußt wird. Wie aus den Tabellen hervorgeht, war, wie auch kaum anders zu erwarten stand, eine in Betracht kommende Änderung nicht zu beobachten.

Beim Aufbewahren zeigte die Butter ein etwas anderes Verhalten wie die Margarine. Während letztere in den ersten drei Monaten ungefähr dieselbe Reichert-Meißl'sche Zahl aufwies, fiel sie bei der Butter nach einem Monat um etwa 1, in den folgenden zwei Monaten dagegen blieb sie ziemlich unverändert; erst bei den beiden letzten Versuchen trat ein deutlicher Rückgang zutage. Die mit Kochsalz konservierte Butter zeigte die geringste (1,84), die mit 0,5⁰/₁₀₀ Benzoesäure versetzte Probe die größte Abnahme (4,15) der Reichert-Meißl'schen Zahl. In allen Fällen fanden wir aber die bereits auch von anderen Autoren z. B. A. J. Swaving²⁾ und Charles A. Crampton³⁾ gemachte Beobachtung bestätigt, daß nicht ausgeschmolzene Butter beim längeren Aufbewahren eine niedrigere Reichert-Meißl'sche Zahl zeigt als frische Butter. Durch den Zusatz der verschiedenen Konservierungsmittel wurde der Rückgang der Reichert-Meißl'schen Zahl nur bei einem Teil der Proben in einem geringen Maße beeinflußt, wie aus einem Ver-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 492.

²⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 759.

³⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 610.

gleich der Butter ohne Zusatz mit den Benzoesäure, Salicylsäure oder Borsäure enthaltenden Proben hervorgeht.

Auch bei der Margarine war mit Ausnahme der Proben, die 0,5 und 1,0⁰/₀₀ Borsäure oder Kochsalz enthielten, am Schluß der Versuche ein Rückgang der Reichert-Meißl'schen Zahl zu erkennen.

IV. Verseifungszahl.

Tabelle 7.

Änderung der Verseifungszahlen der Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 4 Monaten	Nach 6 1/2 Monaten
0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	220,66	223,10	220,97	221,52	221,94	221,03
0,5 ⁰ / ₀₀ „	220,66	222,46	221,27	220,88	220,95	219,79
1,0 ⁰ / ₀₀ „	220,82	222,82	221,24	222,10	221,39	221,71
1,463 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure .	220,66	222,80	221,51	220,73	222,05	222,27
3,6575 ⁰ / ₀₀ „ = 0,5 ⁰ / ₀₀ „	220,66	222,65	221,25	222,03	222,39	221,39
7,315 ⁰ / ₀₀ „ = 1,0 ⁰ / ₀₀ „	220,72	222,33	222,32	222,08	222,57	222,14
0,2 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	220,66	221,20	221,94	222,39	221,12	221,45
0,5 ⁰ / ₀₀ „	220,98	221,94	222,27	222,44	221,19	222,45
1,0 ⁰ / ₀₀ „	221,06	222,00	222,28	221,94	221,39	221,78
0,2 ⁰ / ₀₀ Borsäure	220,66	221,65	221,14	221,78	221,98	222,08
0,5 ⁰ / ₀₀ „	220,66	221,14	221,19	221,60	221,91	222,17
1,0 ⁰ / ₀₀ „	220,66	220,90	221,31	221,01	221,69	222,02
3 ⁰ / ₀₀ Kochsalz	220,66	220,80	221,79	222,21	222,53	222,29
Ohne Zusatz	220,66	220,55	221,36	221,68	221,04	220,87

Tabelle 8.

Änderung der Verseifungszahlen der Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch	Nach 1 Monat	Nach 2 Monaten	Nach 3 Monaten	Nach 5 1/2 Monaten
0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	194,24	196,38	194,92	195,37	195,88
0,5 ⁰ / ₀₀ „	194,24	195,56	194,10	195,02	195,82
1,0 ⁰ / ₀₀ „	194,24	194,82	194,15	194,66	195,30
1,463 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure .	194,24	196,08	194,17	194,72	196,61
3,6575 ⁰ / ₀₀ „ = 0,5 ⁰ / ₀₀ „	194,24	195,47	193,75	195,41	196,32
7,315 ⁰ / ₀₀ „ = 1,0 ⁰ / ₀₀ „	194,24	194,84	194,51	194,88	195,68
0,2 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	194,24	194,16	194,22	194,99	195,35
0,5 ⁰ / ₀₀ „	194,24	194,31	194,56	195,11	195,94
1,0 ⁰ / ₀₀ „	194,24	194,48	194,59	195,69	194,64
0,2 ⁰ / ₀₀ Borsäure	194,24	194,25	194,09	195,78	196,45
0,5 ⁰ / ₀₀ „	194,24	194,67	193,84	195,32	197,08
1,0 ⁰ / ₀₀ „	194,24	194,59	193,66	195,20	196,45
3 ⁰ / ₀₀ Kochsalz	194,24	194,47	194,05	195,57	196,27
Ohne Zusatz	194,24	195,11	193,86	195,91	196,31

Während, wie im vorhergehenden Absatz erörtert wurde, die Reichert-Meißl'sche Zahl beim Aufbewahren der Butter und Margarine einen mehr oder minder starken Rückgang erfuhr, zeigte die Verseifungszahl am Schluß der Versuche in allen Fällen mit einer Ausnahme eine geringe Zunahme. Die bereits von anderen Forschern, z. B. Fahrion¹⁾, Groeger²⁾, E. Spaeth³⁾ gemachte Beobachtung, daß beim Ranzigwerden der Fette die Verseifungszahl dieser im Verhältnisse zum normalen Fette mit dem Fortschreiten der Zersetzung und der Bildung freier Säuren wesentlich zunimmt, finden auch durch die hier ausgeführten Versuche ihre Bestätigung.

Die von uns beobachtete Steigerung der Verseifungszahl war jedoch keine gleichmäßige. Ausfallenderweise zeigten namentlich fast alle Butterproben und ein Teil der Margarineproben nach 1 Monat eine ziemlich starke Zunahme der Verseifungszahl, nach 2 Monaten dagegen ging die Verseifungszahl wieder zurück, um vom 3. Monat an bis zum Schluß der Versuche wieder eine geringe Steigerung zu erfahren. Am Schluß der Versuche zeigten alle Proben mit einer Ausnahme eine Zunahme der Verseifungszahl, die bei Butter bis zu 1,63, bei Margarine bis zu 2,84 betrug; nur die mit 0,5⁰/₁₀₀ Benzoesäure versetzte Butter zeigte eine geringe Abnahme (0,87) der Verseifungszahl. Die Beobachtung, daß die mit 0,5⁰/₁₀₀ Benzoesäure versetzte Probe Butter sich anders verhielt wie die anderen Proben, wurde nicht allein bei diesen sondern auch bei mehreren anderen Versuchen gemacht; eine Erklärung, worauf dieses zurückzuführen ist, konnte leider aber bislang nicht aufgefunden werden.

V. Säuregrade (nach Köttstorfer).

Tabelle 9.

Änderung der Säuregrade (ccm N.-Lauge für 100 g Fett) bei Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 4 Monaten		Nach 6 ¹ / ₂ Monaten	
	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	—	1,70	7,80	5,90	10,00	8,90	10,30	9,70	18,70	19,10	26,40	27,00
0,5 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	—	2,00	8,05	5,80	10,40	9,40	13,20	12,40	17,60	17,90	41,20	47,80
1,0 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	—	2,40	6,60	4,90	10,50	9,80	13,20	13,30	13,80	13,60	23,80	27,40
1,463 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	—	1,75	7,25	5,20	10,80	9,60	12,60	13,10	19,00	19,40	29,60	31,60
3,6575 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,5 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	—	2,00	7,20	5,00	9,80	8,00	11,20	11,00	18,90	19,00	25,80	28,40
7,315 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 1,0 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	—	2,50	7,00	4,40	8,20	6,80	9,40	8,80	13,00	12,30	17,80	17,80

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893, 17, 434.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1889, 61.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1896, 35, 471.

Butter mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 4 Monaten		Nach 6½ Monaten	
	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett	Butter	Abgeschmol- zenes Butterfett
0,2 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	—	1,60	7,20	5,30	10,50	9,60	15,05	14,80	22,40	22,80	34,00	37,40
0,5 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	—	1,60	7,10	5,30	10,20	9,30	12,20	12,20	18,80	18,80	28,20	28,80
1,0 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	—	2,00	7,40	6,00	10,20	9,40	15,00	15,40	18,00	18,40	24,80	26,40
0,2 ⁰ / ₀₀ Borsäure	—	1,30	6,50	4,10	10,50	9,00	9,80	9,20	14,40	13,40	26,40	27,80
0,5 ⁰ / ₀₀ Borsäure	—	1,30	6,30	3,25	8,90	6,40	9,00	7,40	13,20	11,00	18,20	17,70
1,0 ⁰ / ₀₀ Borsäure	—	1,40	6,60	3,30	8,60	5,80	8,95	8,20	12,80	10,70	23,60	22,40
3 ⁰ / ₀ Kochsalz	—	1,30	4,40	2,65	5,20	4,60	5,90	5,60	7,80	7,80	9,40	9,80
Ohne Zusatz	—	1,30	9,20	7,60	13,80	13,40	16,50	16,20	19,90	19,50	32,80	33,20

Tabelle 10.

Änderung der Säuregrade (ccm N-Lauge für 100 g Fett) bei Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 5½ Monaten	
	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett
0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	3,80	2,75	4,80	3,40	9,50	9,10	27,20	29,70	59,60	65,00
0,5 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	4,00	2,90	5,20	4,00	12,70	13,00	24,20	26,60	63,80	69,10
1,0 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	4,30	3,30	5,00	3,70	8,20	8,00	15,00	16,60	53,00	55,00
1,463 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	3,75	2,80	5,60	4,20	14,10	14,30	31,20	33,90	78,60	87,10
3,6575 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,5 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	3,90	2,95	6,40	5,00	7,95	7,00	25,10	27,40	65,80	70,80
7,315 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 1,0 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	4,30	3,30	6,20	4,50	8,60	8,00	17,20	16,60	38,60	39,10

Margarine mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 5 1/2 Monaten	
	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett	Margarine	Abgeschmol- zenes Fett
0,2‰ Salicylsäure	3,80	2,80	6,40	5,50	14,60	15,00	33,60	36,40	74,00	78,50
0,5‰ Salicylsäure	3,90	2,90	4,80	3,50	12,75	12,80	24,60	26,80	59,20	61,50
1,0‰ Salicylsäure	4,40	3,10	4,80	3,40	6,80	6,40	19,40	20,60	49,40	48,10
0,2‰ Borsäure	3,60	2,80	4,70	3,00	9,00	8,60	29,40	33,00	72,40	80,50
0,5‰ Borsäure	3,60	2,80	5,00	2,95	14,00	13,80	29,30	30,80	69,90	75,90
1,0‰ Borsäure	3,60	2,80	4,80	2,50	7,75	7,00	19,60	20,60	60,90	67,50
3 % Kochsalz	3,60	2,80	2,90	2,60	3,00	2,80	3,00	2,95	5,20	4,80
Ohne Zusatz	3,60	2,80	5,00	3,70	16,15	18,60	25,80	28,00	62,20	65,40

Zu den Zahlen, die in erster Linie herangezogen werden, um festzustellen, ob eine Butter oder Margarine ranzig oder verdorben ist, gehört der Säuregrad, obwohl, wie ja auch bereits in der Einleitung von uns hervorgehoben wurde, die Ranzigkeit oder Verdorbenheit nicht immer mit der Menge der gebildeten freien Fettsäuren im Verhältnis steht, da stark ranzige oder verdorbene Butter und Margarine nicht in allen Fällen einen hohen Säuregrad aufweisen. Bei unseren Versuchen bestimmten wir sowohl den Säuregrad des abgeschmolzenen Fettes wie auch den Säuregrad der ursprünglichen Butter und Margarine. Letztere Bestimmungen wurden ausgeführt, um festzustellen, ob der Säuregrad der ursprünglichen Butter und Margarine parallel mit dem Säuregrad der abgeschmolzenen Fette zunimmt. Die Bestimmungen des Säuregrades zeigten nun sehr interessante Ergebnisse. Das ursprüngliche Butter- und Margarinefett besaß einen Säuregrad von 1,30 und 3,60; er wurde durch den Zusatz von Benzoesäure und Salicylsäure etwas beeinflusst, sodaß die mit diesen Konservierungsmitteln behandelten Proben einen bis 1,20 höheren Säuregrad aufwiesen.

Bei der Butter zeigte der Säuregrad des abgeschmolzenen Fettes schon nach einem Monate eine mehr oder minder starke Zunahme; auch in den folgenden Monaten nahm er, wenn auch nicht regelmäßig, so doch in allen Fällen erheblich zu; er betrug am Schluß der Versuche im höchsten Falle 47,80, im niedrigsten Falle 9,80. Die höchsten Säuregrade zeigten die mit 0,5‰ Benzoesäure und 0,2‰ Salicylsäure versetzten Proben, den niedrigsten Säuregrad die kochsalzhaltige Butter. Von den Konservierungsmitteln äußerte, abgesehen vom Kochsalz, die günstigste Wirkung ein Zusatz

von 1⁰/₀₀ Benzoesäure in Form von Hydrin und 0,5⁰/₀₀ Borsäure. Eine durch die Menge des zugesetzten Konservierungsmittels bedingte Regelmäßigkeit in der Zunahme des Säuregrades war auch bei diesen Versuchen nicht festzustellen, so zeigte z. B. die mit 1⁰/₀₀ Borsäure versetzte Butter einen höheren Säuregrad als die mit 0,5⁰/₀₀ versetzte Probe. Bei der Margarine war der Säuregrad nach einem Monat viel weniger gestiegen als bei der Butter. Die mit 1⁰/₀₀ Borsäure und mit Kochsalz versetzten Proben zeigten sogar einen, wenn auch nur ganz geringen Rückgang des Säuregrades. In den folgenden Monaten dagegen zeigten fast alle Proben eine zum Teil sehr starke Zunahme des Säuregrades, sodaß dieser am Schluß der Versuche, trotzdem sie einen Monat kürzer währten wie bei Butter, in allen Fällen mit einer Ausnahme erheblich höher gestiegen war als bei Butter. Auch bei Margarine zeigte die mit Kochsalz versetzte Probe die geringste Zunahme des Säuregrades; er betrug hier am Schluß der Versuche 4,80, wohingegen er bei den übrigen Proben ganz erheblich höher war. Während bei Butter eine durch die Menge des zugesetzten Konservierungsmittels bedingte Regelmäßigkeit nicht zu erkennen war, zeigte sich bei der Margarine, mit Ausnahme der mit 0,5⁰/₀₀ Benzoesäure versetzten Probe, auf deren anormales Verhalten bereits an anderer Stelle hingewiesen ist, mit steigendem Zusatz der einzelnen Konservierungsmittel eine geringere Zunahme des Säuregrades. Am günstigsten erwies sich ein Zusatz von 1⁰/₀₀ Benzoesäure in Form von Hydrin, obwohl auch die Wirkung dieses Konservierungsmittels in der angewendeten Menge ganz erheblich durch die eines Zusatzes von 3⁰/₀ Kochsalz übertroffen wurde. Die Anwesenheit geringer Mengen Benzoesäure, namentlich in Form von Hydrin, und die von Salicylsäure scheint sogar eine stärkere Zunahme des Säuregrades zu bewirken, wie aus einem Vergleich der mit geringen Mengen Hydrin und Salicylsäure versetzten Proben und der Probe Margarine ohne Zusatz hervorgeht.

Der Säuregrad der ursprünglichen Butter und Margarine wurde bei letzterer von Anfang an, bei der Butter dagegen leider erst nach einem Monat bestimmt. Er war zu Beginn in allen Fällen höher als der Säuregrad des abgeschmolzenen Fettes und zeigte in den ersten Monaten bei allen Proben eine ziemlich regelmäßige Steigerung analog der Zunahme des Säuregrades bei den abgeschmolzenen Fetten. Nach einiger Zeit jedoch änderte sich das Verhalten, fast durchweg war nach 3 bis 4 Monaten, ja in einigen Fällen schon nach zwei Monaten, der Säuregrad der abgeschmolzenen Fette höher als der Säuregrad der ursprünglichen Substanz. Am Schluß der Versuche war die Differenz in einigen Fällen ganz erheblich, sie betrug bis zu 8,5 bei Margarine mit 0,2⁰/₀₀ Benzoesäure in Form von Hydrin; in anderen Fällen dagegen war sie gleich Null — Butter mit 1,0⁰/₀₀ Benzoesäure in Form von Hydrin — oder sehr gering (0,4) bei Butter mit Kochsalz.

In einigen Fällen war der Säuregrad des abgeschmolzenen Fettes auch am Schluß der Versuche noch etwas niedriger wie der der ursprünglichen Substanz — Butter mit 0,5 und 1,0⁰/₀₀ Borsäure, Margarine mit 1⁰/₀₀ Salicylsäure und mit Kochsalz.

Die Ursache, auf die es zurückzuführen ist, daß der Säuregrad des abgeschmolzenen Fettes in manchen Fällen höher war als der der ursprünglichen Substanz, ist wahrscheinlich die, daß sich beim Zersetzen der in der Butter und Margarine vorhandenen Proteinsubstanzen Körper basischer Natur bilden, die in dem in der Butter vorhandenen Wasser löslich, dagegen in dem Fett unlöslich sind. Eine gewisse Stütze findet diese Annahme durch das Verhalten des sogenannten Amidstickstoffs, das in dem folgenden Abschnitt näher besprochen werden soll.

IV. Gesamt- und Amid-Stickstoff.

Tabelle 11. Gesamt-Stickstoff der Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch %	Nach 1 Monat %	Nach 3 Monaten %	Nach 4 Monaten %	Nach 6½ Monaten %
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure .	0,0861	0,0896	0,0952	0,1036	0,101
0,5 ⁰ / ₁₀₀ " . . .	0,0861	0,0896	0,0966	0,0840	0,108
1,0 ⁰ / ₁₀₀ " . . .	0,0861	0,0868	0,0966	0,0980	0,099
1,463 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	} 0,0861	0,0882	0,0994	0,0938	0,081
3,6575 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,5 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure					
7,315 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 1,0 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	} 0,0861	0,0868	0,0938	0,0933	0,099
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Salicylsäure . .					
0,5 ⁰ / ₁₀₀ " . . .	0,0861	0,0868	0,0966	0,0980	0,094
1,0 ⁰ / ₁₀₀ " . . .	0,0861	0,0854	0,0966	0,0980	0,095
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Borsäure . . .	0,0861	0,0868	0,0910	0,0966	0,095
0,5 ⁰ / ₁₀₀ " . . .	0,0861	0,0868	0,0980	0,0966	0,095
1,0 ⁰ / ₁₀₀ " . . .	0,0861	0,0854	0,0952	0,0980	0,095
3 ⁰ / ₁₀₀ Kochsalz . . .	0,0861	0,0868	0,0910	0,0756	0,094
Ohne Zusatz . . .	0,0861	0,0868	0,0888	0,0980	0,098
			0,0994	0,1036	0,084

Tabelle 12.

Amid-Stickstoff der Butter.

Butter mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 4 Monaten		Nach 6½ Monaten	
	g in 100 g Butter	berechnet auf % des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf % des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf % des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf % des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf % des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf % des Gesamt-N
0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	0,0042		0,0078		0,01062		0,0126		0,0159		0,0191	
		4,88		8,70		11,85		13,23		15,35		18,9
0,5 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	0,0042		0,00863		0,00994		0,01493		0,01517		0,0166	
		4,88		9,63		11,09		15,46		18,06		15,4
1,0 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	0,0042		0,00817		0,01022		0,0118		0,0133		0,0191	
		4,88		9,41		11,77		12,22		13,57		19,5
1,463 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	0,0042		0,0077		0,01134		0,0147		0,0133		0,0175	
		4,88		8,73		12,86		14,79		14,18		21,6
3,6575 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 0,5 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	0,0042		0,0078		0,0101		0,0112		0,01353		0,0210	
		4,88		8,99		11,63		11,43		18,23		22,8
7,315 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin = 1,0 ⁰ / ₁₀₀ Benzoesäure	0,0042		0,0077		0,0091		0,00863		0,01027		0,0135	
		4,88		8,87		10,48		9,20		10,95		13,6

Butter mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 4 Monaten		Nach 6½ Monaten	
	g in 100 g Butter	berechnet auf ‰ des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf ‰ des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf ‰ des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf ‰ des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf ‰ des Gesamt-N	g in 100 g Butter	berechnet auf ‰ des Gesamt-N
0,2‰ Salicylsäure	0,0042	4,88	0,00863	9,94	0,0109	12,56	0,0154	15,94	0,0161	16,43	0,0219	23,3
0,5‰ Salicylsäure	0,0042	4,88	0,0070	8,20	0,00954	11,17	0,01447	14,98	0,0161	16,43	0,0194	20,4
1,0‰ Salicylsäure	0,0042	4,88	0,0063	7,26	0,00826	9,52	0,01167	12,82	0,01388	14,37	0,0166	17,5
0,2‰ Borsäure	0,0042	4,88	0,0081	9,33	0,01036	11,94	0,01353	13,81	0,01657	17,15	0,0285	30,0
0,5‰ Borsäure	0,0042	4,88	0,00618	7,24	0,00934	10,94	0,0119	12,50	0,01517	15,48	0,0264	27,8
1,0‰ Borsäure	0,0042	4,88	0,0077	8,87	0,0105	12,09	0,01307	14,36	0,01213	16,05	0,0264	28,1
3‰ Kochsalz	0,0042	4,88	0,00677	7,80	0,00572	6,59	0,0056	6,31	0,0070	7,14	0,0650	6,6
Ohne Zusatz	0,0042	4,88	0,0103	11,87	0,01166	13,43	0,01283	12,91	0,0140	13,51	0,0231	27,5

Tabelle 13.

Gesamt-Stickstoff der Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch ‰	Nach 1 Monat ‰	Nach 2 Monaten ‰	Nach 3 Monaten ‰	Nach 5½ Monaten ‰
0,2‰ Benzoesäure	0,0779	0,0672	0,0728	0,0896	0,0938
0,5‰ „	0,0779	0,0728	0,0728	0,084	0,0938
1,0‰ „	0,0779	0,0770	0,0784	0,0868	0,098
1,463‰ Hydrin = 0,2‰ Benzoesäure .	0,0779	0,0756	0,0756	0,0658	0,098
3,6575‰ „ = 0,5‰ „	0,0779	0,0770	0,0784	0,0882	0,0924
7,315‰ „ = 1,0‰ „	0,0779	0,0784	0,0784	0,098	0,0784
0,2‰ Salicylsäure	0,0779	0,0672	0,0812	0,0868	0,0924
0,5‰ „	0,0779	0,0770	0,0784	0,0812	0,0952
1,0‰ „	0,0779	0,0798	0,0798	0,0924	0,0938
0,2‰ Borsäure	0,0779	0,0658	0,0868	0,084	0,0924
0,5‰ „	0,0779	0,0700	0,0826	0,105	0,0938
1,0‰ „	0,0779	0,0798	0,0756	0,0868	0,0938
3‰ Kochsalz	0,0779	0,0798	0,0798	0,084	0,0854
Ohne Zusatz	0,0779	0,0714	0,0868	0,0784	0,0952

Tabelle 14.
Amid-Stickstoff der Margarine.

Margarine mit Zusatz von	Frisch		Nach 1 Monat		Nach 2 Monaten		Nach 3 Monaten		Nach 5½ Monaten	
	g in 100 g Margarine	berechnet auf % des Gesamt-N.	g in 100 g Margarine	berechnet auf % des Gesamt-N.	g in 100 g Margarine	berechnet auf % des Gesamt-N.	g in 100 g Margarine	berechnet auf % des Gesamt-N.	g in 100 g Margarine	berechnet auf % des Gesamt-N.
0,2‰ Benzoessäure	0,00187	2,40	0,0093	13,84	0,0070	9,62	0,0103	11,49	0,01307	13,93
0,5‰ Benzoessäure	0,00187	2,40	0,00723	9,93	0,00653	8,97	0,0100	11,90	0,01073	11,44
1,0‰ Benzoessäure	0,00187	2,40	0,00583	7,57	0,0056	7,14	0,0112	12,90	0,014	14,28
1,463‰ Hydrin = 0,2‰ Benzoessäure	0,00187	2,40	0,0096	12,70	0,00957	12,66	0,014	21,28	0,0126	12,86
3,6575‰ Hydrin = 0,5‰ Benzoessäure	0,00187	2,40	0,01027	13,34	0,00817	10,42	0,0124	14,06	0,0196	21,21
7,315‰ Hydrin = 1,0‰ Benzoessäure	0,00187	2,40	0,0105	13,39	0,00991	12,64	0,0099	10,10	0,0263	33,54
0,2‰ Salicylsäure	0,00187	2,40	0,01587	23,62	0,0105	12,93	0,01295	14,92	0,0257	27,81
0,5‰ Salicylsäure	0,00187	2,40	0,0119	15,45	0,01027	13,10	0,0107	13,18	0,01843	19,36
1,0‰ Salicylsäure	0,00187	2,40	0,0070	8,77	0,01307	16,38	0,0107	11,58	0,0154	16,42
0,2‰ Borsäure	0,00187	2,40	0,01225	18,62	0,00863	9,94	0,0093	11,07	0,01423	15,40
0,5‰ Borsäure	0,00187	2,40	0,00957	13,67	0,0070	8,47	0,0099	9,43	0,01423	15,17
1,0‰ Borsäure	0,00187	2,40	0 0070	8,77	0,00887	11,73	0,0092	10,60	0,01983	21,14
3‰ Kochsalz	0,00187	2,40	0,00338	4,24	0,0028	3,51	0,00257	3,06	0,0007	0,82
Ohne Zusatz	0,00187	2,40	0,0105	14,71	0,0077	8,87	0,01143	14,58	0,01563	16,42

Die Bestimmung des Gesamt- und Amid-Stickstoffs wurde aus den in der Einleitung erörterten Gründen und in der dort beschriebenen Weise ausgeführt. Der Gesamt-Stickstoff betrug bei der ursprünglichen Butter 0,0861, bei der Margarine 0,0779 g in 100 g. Beim Aufbewahren war namentlich bei einigen Margarineproben zunächst ein geringer Rückgang des Gesamt-Stickstoffs zu beobachten, am Schluß der Versuche zeigten dagegen fast alle Proben eine Zunahme des Gehaltes an Gesamt-Stickstoff. In einigen Fällen wurde das Maximum des Stickstoffgehaltes schon nach drei und vier Monaten erreicht; nach dieser Zeit fand wieder eine geringe Abnahme statt. Eine ge-

ringe Zunahme des Stickstoffgehaltes ist auf die Abnahme des Wassergehaltes beim Aufbewahren der Proben zurückzuführen; die hierdurch bedingte Zunahme ist aber auch in den extremsten Fällen nur verhältnismäßig gering. Die ohne Zusatz aufbewahrte Butter z. B. hatte nach 3 Monaten 3,40% Wasser verloren; durch die Abnahme des Wassergehaltes würde hier eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes auf 0,0891% bedingt gewesen sein, in der Tat enthielt aber die Butter 0,0994% Stickstoff also 0,0103% mehr.

Wie bekannt ist der Bakteriengehalt der Butter oft ein sehr großer, nach Flügge¹⁾ z. B. enthält 1 g Butter häufig 1—10 Millionen lebender Bakterien Teichert²⁾ wies in einer größeren Zahl von Proben gesalzener Butter aus verschiedenen Gegenden der Provinz Posen in 1 g 41176 bis 22 Millionen Keime nach. Nach Fettick³⁾ stieg der Keimgehalt gesalzener Butter innerhalb dreier Monate von 25000 auf 30000, in ungesalzener von 30000 auf 600000 an. Sehr alte ranzige Butter zeigt dagegen einen sehr geringen Keimgehalt.

Die Art der Bakterien ist eine sehr verschiedene, W. S. Sager, Otto Rahn und Bill Farrand⁴⁾ fanden in Butter, die in verschiedener Weise aufbewahrt wurde, 87 verschiedene Bakterienarten, von denen aber die meisten nur ab und zu in einer Probe angetroffen wurden, ferner Hefen, Oidium, Penicillium und Aspergillus vor. Häufig wurde auch von ihnen das Auftreten des Staphylococcus pyogenes aureus beobachtet.

Auch die hier längere Zeit aufbewahrte Butter war zum Teil mit einer dichten Pilzflora bedeckt, eine charakteristische Mikroflora war jedoch nicht vorhanden. Die einzelnen Proben verhielten sich in dieser Beziehung sehr verschieden, was schon makroskopisch durch die verschiedenartige Färbung der einzelnen Pilzkolonien zu erkennen war. Vielleicht ist nun die hier beobachtete Zu- und Abnahme des Stickstoffgehaltes auf die Tätigkeit verschiedener Bakterienarten, die zu bestimmten Zeiten in den einzelnen Proben vorherrschten, zurückzuführen.

Noch erheblich größere Schwankungen wie der Gesamt-Stickstoff zeigte der Amid-Stickstoff. Um die bei der Bestimmung des Amid-Stickstoffs ermittelten Zahlen übersichtlicher zum Ausdruck zu bringen, haben wir in den Tabellen 12 und 14 zunächst in einer Spalte den in 100 g Butter oder Margarine gefundenen Gehalt an Amid-Stickstoff angegeben, in der folgenden Spalte haben wir das Verhältnis von Amid-Stickstoff zu Gesamt-Stickstoff, in % ausgedrückt, aufgeführt. Hierdurch werden leichter vergleichbare Zahlen erhalten.

Betrachten wir nun die Tabellen No. 12 und 14 näher, so finden wir zunächst zu Beginn der Versuche nur einen verhältnismäßig geringen Gehalt an Amid-Stickstoff. Nach einem Monat ist dieser aber bei den Butterproben schon auf etwa das Doppelte, bei den Margarineproben dagegen erheblich mehr, in einem Falle bis auf etwa das Zehnfache gestiegen. Von da ab findet bei fast allen Butterproben eine ziemlich regelmäßige Zunahme des Amid-Stickstoffs statt, die Margarineproben dagegen

¹⁾ Arch. f. Hygiene 1908, 64, 224.

²⁾ Teichert, Bakteriologisch-chemische Studien über die Butter in der Provinz Posen Dissertation Jena 1909; auch Zentralbl. f. Bakteriol. II. Abt. 1904, 13, 650.

³⁾ Milchw. Zentralbl. 1908, 4, 300. — Kossowicz, Einführung in die Mykologie der Nahrungsmittel-Gewerbe 1911.

⁴⁾ Vergl. oben S. 555, Anmerkung ²⁾.

weisen in einigen Fällen eine Zunahme, in anderen Fällen dagegen einen zum Teil ganz erheblichen Rückgang des Amid-Stickstoffs auf. Dieses unregelmäßige Verhalten zeigt sich in sehr vielen Fällen und ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß der Margarine, wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, bei der Fabrikation geringe Mengen Eigelb zugesetzt sind, dessen Zersetzung in ganz anderer Weise verläuft wie die der Eiweißstoffe der Milch. Wahrscheinlich bilden sich zu Beginn der Eiweißzersetzung Körper, die durch Kupfersulfat nicht gefällt werden, während in dem späteren Stadium der Eiweißzersetzung Körper von anderer Konstitution entstehen. Am Schluß der Versuche zeigten wieder die mit Kochsalz versetzten Proben von Butter und Margarine den geringsten Gehalt an Amid-Stickstoff; auch während der Dauer der Versuche betrug dieser bei der kochsalzhaltigen Butter im höchsten Falle nur 7,80 ‰, bei der Margarine 4,24 ‰ des Gesamt-Stickstoffs. Die Zunahme belief sich hier demnach auf 60—77 ‰, wohingegen sie bei den anderen Proben Butter im niedrigsten Falle 178 ‰ — Zusatz von 1 ‰ Benzoessäure in Form von Hydrin —, im höchsten Falle 514 ‰ — Zusatz von 0,2 ‰ Borsäure — betrug; bei der Margarine machte sie im niedrigsten Falle 377 ‰ — Zusatz von 0,5 ‰ Benzoessäure —, dagegen im höchsten Falle 1297 ‰ — Zusatz von 1 ‰ Benzoessäure in Form von Hydrin — aus.

Bei einem Vergleich der vorstehenden Zahlen fällt es sehr auf, daß die mit 1 ‰ Benzoessäure in Form von Hydrin versetzte Butter nach der kochsalzhaltigen Butter die geringste Zunahme an Amid-Stickstoff zeigt, wohingegen die mit demselben Konservierungsmittel versetzte Margarine die größte Zunahme an Amid-Stickstoff aufweist. Eine Erklärung ist für dieses Verhalten schwer zu finden, vielleicht ist es darauf zurückzuführen, daß die mit einer größeren Menge Hydrin, das ja neben Benzoessäure phosphorsaure Salze enthält, versetzte Margarine gerade für die Bakterien einen besonders guten Nährboden bietet, die aus dem der Margarine zugesetzten Eigelb lösliche Amidverbindungen abzubauen besonders befähigt sind.

In der bereits mehrfach erwähnten Arbeit von Rahn, Brown und Smith wurde gefunden, daß die nicht durch Kupfersulfat und Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffverbindungen mit der Länge der Lagerung stufenweise in der Butter zunehmen. Die nicht von Gerbsäure gefällten Stickstoffverbindungen nahmen zunächst auch zu, nach einiger Zeit aber wieder ab, sanken aber nicht unter die ursprüngliche Höhe. Eine genügende Erklärung für dieses Verhalten der Stickstoffverbindungen Gerbsäure gegenüber wissen die Verfasser nicht zu geben; sie verweisen aber auf eine Arbeit von van Slyke über Cheddarkäse, in der dieser fand, daß das unlösliche Casein in einer 5 ‰-igen Chlornatriumlösung bald löslich war, bald wieder unlöslich wurde.

Vielleicht liegen bei der Butter, namentlich aber bei der Eigelb enthaltenden Margarine ähnliche Verhältnisse vor.

Natürlich ist es nicht möglich, wie schon hier betont werden soll, aus der hier angestellten einen Versuchsreihe allgemeinere Schlüsse zu ziehen, jedoch haben wir jetzt schon Versuche eingeleitet, die sich mit diesen Fragen in eingehenderer Weise beschäftigen sollen, als es im Rahmen der vorliegenden Arbeit möglich war.

VII. Milchzucker.

Tabelle 15. Milchzucker-Gehalt von Butter und Margarine.

Butter bezw. Margarine mit Zusatz von	Butter		Margarine	
	Frisch	Nach 6 1/2 Monaten am Schluß der Versuche	Frisch	Nach 5 1/2 Monaten am Schluß der Versuche
0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure	0,3019 %	0,336%	0,1785 %	0,0358 %
0,5 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,254 „	0,1785 „	0,0687 „
1,0 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,329 „	0,1785 „	0,1039 „
1,463 ⁰ / ₀₀ Hydrin = 0,2 ⁰ / ₀₀ Benzoesäure .	0,3019 „	0,280 „	0,1785 „	0,0636 „
3,6575 ⁰ / ₀₀ „ = 0,5 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,289 „	0,1785 „	0,0829 „
7,315 ⁰ / ₀₀ „ = 1,0 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,317 „	0,1785 „	0,0989 „
0,2 ⁰ / ₀₀ Salicylsäure	0,3619 „	0,309 „	0,1785 „	0,0911 „
0,5 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,354 „	0,1785 „	0,0894 „
1,0 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,357 „	0,1785 „	0,1266 „
0,2 ⁰ / ₀₀ Borsäure	0,3019 „	0,217 „	0,1785 „	0,0358 „
0,5 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,286 „	0,1785 „	0,0618 „
1,0 ⁰ / ₀₀ „	0,3019 „	0,2915 „	0,1785 „	0,0585 „
3% Kochsalz	0,3019 „	0,329 „	0,1785 „	0,1787 „
Ohne Zusatz	0,3019 „	0,320 „	0,1785 „	0,0776 „

Der Milchzucker wurde, da größere Unterschiede nach den einzelnen Zwischenräumen nicht zu erwarten standen und außerdem diese Bestimmungen verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nehmen, nur zu Beginn und am Schluß der Versuche bestimmt.

Zur Bestimmung des Milchzuckers wurden 25,0 g Butter oder Margarine mit 250 ccm kochend heißem Wasser 1/2 Minute kräftig durchgeschüttelt, nach dem Absetzen von der wässrigen Flüssigkeit 200 ccm mit 10 ccm Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 10 ccm Kalilauge (32,0 g KOH in 1 l) versetzt und filtriert. In dem Filtrat wurde der Milchzucker mit Fehling'scher Lösung in der bei Milch üblichen Weise bestimmt.

Die bei Butter und Margarine gefundenen Ergebnisse sind sehr voneinander abweichend. Wir erwarteten, daß bei beiden Fetten der Gehalt an Milchzucker einen starken Rückgang zeigen würde, dieses traf aber bei der Butter nicht zu. Der Gehalt an Milchzucker zeigte hier in einigen Fällen nicht nur keinen Rückgang, sondern sogar eine geringe Zunahme, die durch den Wasserverlust allein nicht zu erklären ist. Die Bestimmung des Milchzuckers nach Fehling beruht nun bekanntlich darauf, daß Milchzucker aus einer alkalischen Kupferlösung infolge seiner reduzierenden Eigenschaften unter gewissen Bedingungen eine genau entsprechende Menge Kupferoxydul ausscheidet. Die längere Zeit aufbewahrte Butter scheint nun außer Milchzucker auch noch andere reduzierend wirkende Verbindungen zu enthalten und ist vielleicht die Reduktion des Kupfersulfats nicht allein auf den Gehalt an Milchzucker, sondern auch, wenn auch vielleicht nur zum Teil, auf andere Stoffe zurückzuführen.

Bei der Margarine zeigte dagegen der Milchzuckergehalt überall einen zum Teil ganz erheblichen Rückgang und ließ sich eine durch die Menge der zugesetzten Konservierungsmittel bedingte Regelmäßigkeit in fast allen Fällen erkennen.

Bei der mit Kochsalz versetzten Margarine war der Milchzuckergehalt bei Be-

ginn und am Schluß der Versuche der gleiche geblieben, wohingegen bei den anderen Proben eine Abnahme von 28—80% beobachtet werden konnte.

Außer den vorstehend besprochenen quantitativen Bestimmungen wurde versucht, auch noch einige qualitative Reaktionen zur Lösung der vorliegenden Fragen heranzuziehen und zu diesem Zwecke nach dem im Schweizerischen Lebensmittelbuch gegebenen Vorschriften die Prüfung auf Anwesenheit von Aldehyden nach Schmid und die Verdorbenheitsreaktion von Kreis ausgeführt. Erstere Reaktion trat auch bei den Proben, die schon äußerlich als völlig verdorben zu erkennen waren, in keinem Falle ein, sodaß später die Prüfung nicht mehr ausgeführt wurde.

Zur Ausführung der Verdorbenheitsreaktion von Kreis darf die abgeschmolzene Butter oder Margarine nicht im direkten Lichte stehen, da sonst mehr oder minder starke Rotfärbungen auftreten. Andererseits trat aber die Reaktion, die zur Prüfung auf talgig gewordene oder gebleichte Fette dienen soll, auch bei völlig verdorbenen Butterproben niemals ein, sodaß auch dieser Reaktion für den vorliegenden Zweck ein Wert nicht beizumessen war.

II. Teil.

In dem vorstehenden Abschnitt der Arbeit haben wir den Einfluß verschiedener Konservierungsmittel auf die einzelnen Konstanten von Butter und Margarine, die längere Zeit aufbewahrt war, eingehend erörtert und die erhaltenen Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, zeigten nach einiger Zeit alle hier bestimmten Konstanten gewisse Änderungen, die durch die zugesetzten Konservierungsmittel mehr oder minder beeinflußt waren. Aus den bislang angeführten Tabellen ist jedoch nur schwierig zu erkennen, welche Änderungen in den einzelnen Fällen das Gesamtbild der Analyse erleidet. Um dieses besser erkennbar zu machen und deutlicher hervorzuheben, haben wir die sämtlichen bei den einzelnen Proben erhaltenen analytischen Befunde gleichfalls in Form von Tabellen zusammengestellt, in denen auch die Beobachtungen, welche bei der Sinnenprüfung gemacht worden sind und von deren Besprechung wir bis jetzt abgesehen haben, eingehend beschrieben sind.

Durch diese Zusammenstellungen wird eine Übersicht über die gesamten Veränderungen gegeben, die normale Butter und Margarine, der verschiedene Konservierungsmittel zugesetzt sind, beim Aufbewahren erleidet.

Die äußere Beschaffenheit, insbesondere Geruch und Geschmack, spielen bei der Beurteilung von Butter und Margarine eine große Rolle. Wir haben daher auch der Sinnenprüfung ganz besondere Aufmerksamkeit zugewandt und, wie bereits in der Einleitung ausgeführt ist, für diesen Zweck noch einen besonders geeigneten Sachverständigen hinzugezogen. Die Prüfung der einzelnen Proben haben wir ganz unabhängig voneinander vorgenommen, in der Regel wurden von allen drei Beobachtern die gleichen Wahrnehmungen gemacht. Da viele Proben sehr bald einen unangenehmen, widerlichen Geschmack annahmen, der sehr lange am Gaumen haften blieb und eine Geschmacksprüfung weiterer Proben verhinderte, haben wir die Geschmacksprüfung nicht durchführen können. Die Ergebnisse der Sinnenprüfung sind in den nachstehenden Tabellen ausführlich beschrieben. An erster Stelle ist die Butter und Margarine, die keinerlei Zusätze erhalten hat, aufgeführt, dann folgen die Proben, denen Kochsalz, wechselnde Mengen Benzoesäure, Hydrin, Salicylsäure und Borsäure zugesetzt sind.

Der Übersichtlichkeit halber sind jedoch abweichend vom ersten Teil zunächst die sämtlichen Butterproben, darnach die Margarineproben aufgeführt.

A. Butter.

Butter mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Versäuerungszahl	Säuregrade		Stickstoff		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %
							der Butter	des abge- schmolzenen Fettes	Gesamt- %	Amid- %		
I Ohne Zusatz	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	44,70	26,48	220,66	—	1,30	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Stellenweise schwacher weißer Pilzbelag. Farbe kaum nennenswert ab- gebläßt, Geruch äußerst streng	13,24	44,65	25,30	220,55	9,20	7,60	0,0868	0,0103	11,87	—
	Nach 2 Monaten	Geruch sehr streng, ver- färbt, im Innern verein- zelt mit Schimmelpilzen durchsetzt; stellenweise rötliche und grünliche Flecke	—	44,60	24,53	221,36	13,80	13,40	—	0,0117	13,43	—
	Nach 3 Monaten	Geruch sehr streng, ester- artig, erheblich stärker als vor 4 Wochen; außen und im Innern zahlreiche braunrote und grünliche Schimmelkolonien	12,92	44,45	24,97	221,68	16,50	16,20	0,0994	0,0129	12,91	—
	Nach 4 Monaten	Geruch stark esterartig, sauer; im Innern und an der Oberfläche zahlreiche rote Pilzwucherungen, im Innern auch verein- zelte grüne Schimmel- kolonien	—	44,25	24,53	221,04	19,90	19,50	0,1036	0,0140	13,51	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch sehr stark ranzig und etwas esterartig, an der Oberfläche und im In- nern zahlreiche orange- farbene Schimmelkolo- nien, im Innern außer- dem zahlreiche grüne Schimmelkolonien	8,82	34,80	23,54	220,87	32,80	33,20	0,084	0,0231	27,50	0,320
II Butter mit 3% Koch- salz	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	44,70	26,48	220,66	—	1,30	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Farbe nicht abgebläßt, das Wasser ist in Tröpfchen- form in der Butter ent- halten, der Geruch ist ziemlich gut, nur schwach nach Bauernbutter. Beste Probe von allen!	14,82	44,90	25,69	220,80	4,40	2,65	0,0868	0,0068	7,80	—
	Nach 2 Monaten	Geruch sehr wenig streng, etwas nach alter Bauern- butter; in der Farbe zwischen äußeren und inneren Schichten kein Unterschied. Beste Probe von allen!	13,62	44,90	25,41	221,79	5,20	4,60	—	0,0058	6,59	—
	Nach 3 Monaten	Geruch und Geschmack etwas nach alter Bauern- butter, in der Farbe zwi- schen äußeren und in- neren Schichten kein Unterschied	13,52	44,75	25,47	222,21	5,90	5,60	0,0888	0,0056	6,31	—
	Nach 4 Monaten	Geruch etwas ranzig und nach alter Bauernbutter, Farbe unverändert, innen und außen gleich	—	44,60	24,86	222,53	7,80	7,80	0,098	0,007	7,14	—
	Nach 6½ Monaten	Äußere Beschaffenheit normal, Pilze nicht vor- handen; Geruch ranzig, aber nicht esterartig oder aromatisch	10,20	44,25	24,64	222,29	9,40	9,80	0,098	0,0065	6,6	0,329
III Butter mit 0,2% Ben- zoesäure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	44,90	26,48	220,66	—	1,70	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Etwas schimmelig, Ge- ruch ziemlich streng	16,06	44,90	25,52	223,1	7,80	5,90	0,0896	0,0078	8,70	—

Butter mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Versiefungszahl	Säuregrade		Stickstoff		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- stickstoffs	Milchzucker %
							der Butter	des abge- schmolzenen Fettes	Gesamt- %	Amid- %		
III Butter mit 0,2 ‰ Benzoe- säure	Nach 2 Monaten	Geruch und Geschmack ziemlich streng; innere Schichten heller als die Oberfläche	15,95	44,65	25,58	220,97	10,00	8,90	—	0,0107	11,85	—
	Nach 3 Monaten	Geruch streng, Aussehen in den inneren Schichten etwas heller, sonst nor- mal	14,70	44,60	25,74	221,52	10,30	9,70	0,0952	0,0126	13,23	—
	Nach 4 Monaten	Geruch streng, esterartig, Aussehen ziemlich nor- mal, innere Schichten heller, äußere mit we- nigen gelblicherünen oder graugrünen Flecken	—	44,0	25,30	221,94	18,70	19,10	0,1036	0,0159	15,35	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch stark esterartig, aromatisch stechend, ver- einzelte grüne Schimmel- kolonien	12,76	43,80	23,32	221,03	26,40	27,00	0,101	0,0191	18,90	0,336
IV Butter mit 0,5 ‰ Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	45,00	26,48	220,66	—	2,00	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen ziemlich nor- mal, Geruch eigentüm- lich aromatisch, nicht sehr streng	16,20	44,90	25,69	222,40	8,05	5,80	0,0896	0,0087	9,63	—
	Nach 2 Monaten	Eigentümlich aromatisch, sehr streng, innere Schicht heller wie Ober- fläche	16,05	44,70	25,63	221,27	10,40	9,40	—	0,0099	11,09	—
	Nach 3 Monaten	Geruch stark streng und sauer, innere Schichten heller wie Oberfläche	14,52	44,60	25,58	220,88	13,20	12,40	0,0966	0,0149	15,46	—
	Nach 4 Monaten	Geruch stark esterartig, etwas säuerlich; im In- nern ganz vereinzelte gelblichgrüne Fleck- chen	—	44,30	24,97	220,95	17,60	17,90	0,0840	0,0152	18,06	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch wie bei III, je- doch schwächer, sehr vereinzelte grüne Schim- melkolonien	12,67	43,25	22,33	219,79	11,20	47,80	0,108	0,0166	15,4	0,254
V Butter mit 1,0 ‰ Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	45,10	26,46	220,82	—	2,40	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Ge- ruch etwas streng	16,28	45,10	25,47	222,80	6,60	4,90	0,0868	0,0082	9,41	—
	Nach 2 Monaten	Geruch streng, innere Schicht heller wie Ober- fläche, sonst normal	16,04	44,75	25,58	221,24	10,50	9,80	—	0,0103	11,77	—
	Nach 3 Monaten	Geruch streng, Aussehen normal, innen heller	13,99	44,60	25,52	222,10	13,20	13,30	0,0966	0,0118	12,22	—
	Nach 4 Monaten	Geruch wie bei IV, nur bedeutend schwächer, Aussehen ziemlich nor- mal, Oberfläche etwas kräftiger gefärbt	—	44,50	24,86	221,39	13,80	13,60	0,0930	0,0133	13,57	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch wie bei III, je- doch erheblich schwä- cher, im Innern verein- zelte grüne Schimmel- kolonien	13,51	43,60	24,20	221,71	23,80	27,40	0,0990	0,0191	19,50	0,329
VI Butter mit 1,463 ‰ Hydrin- = 0,2 ‰ Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	45,00	26,48	220,66	—	1,75	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Ge- ruch eigentümlich ara- matisch, jedoch nicht ausgesprochen streng	16,06	44,80	25,58	222,30	7,25	5,20	0,0882	0,0077	8,73	—
	Nach 2 Monaten	Geruch streng, etwas aromatisch, Aussehen normal, innere Schichten jedoch heller	15,12	44,60	25,63	221,50	10,80	9,60	—	0,0114	12,86	—

Butter mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Versiefungszahl	Säuregrade		Stickstoff		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %
							der Butter	des abge- schmolzenen Fettes	Gesamt- %	Amid- %		
VI Butter mit 1,463 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin= 0,2 ⁰ / ₁₀₀ Benzoe- säure	Nach 3 Monaten	Geruch streng, Aussehen normal, jedoch innen heller	14,00	44,55	25,74	220,73	12,60	13,10	0,0994	0,0147	14,79	—
	Nach 4 Monaten	Geruch esterartig, Aus- sehen ziemlich normal	—	44,20	24,64	222,05	19,00	19,40	0,0938	0,0133	14,18	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch stark esterartig, aromatisch stechend. Sehr vereinzelt grüne Schimmelkolonien	13,71	43,70	23,43	222,27	29,60	31,60	0,081	0,0175	21,6	0,280
VII Butter mit 3,675 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin= 0,5 ⁰ / ₁₀₀ Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	45,05	26,48	220,66	—	2,00	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Ge- ruch streng, etwas ranzig	16,16	44,90	25,58	222,65	7,20	5,00	0,0868	0,0078	8,99	—
	Nach 2 Monaten	Geruch streng, Aussehen normal, im Innern heller	15,46	44,75	25,47	221,25	9,80	8,00	—	0,0101	11,63	—
	Nach 3 Monaten	Geruch streng, eigen- tümlich esterartig, Aus- sehen normal, im Innern heller	14,08	44,65	25,47	222,03	11,20	11,00	0,0980	0,0112	11,43	—
	Nach 4 Monaten	Geruch und Aussehen wie bei VI	—	44,15	24,97	222,39	18,90	19,00	0,0742	0,0135	18,23	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch und Schimmel- bildung wie bei VI	13,44	43,80	23,54	221,39	25,80	28,40	0,092	0,021	22,80	0,289
VIII Butter mit 7,315 ⁰ / ₁₀₀ Hydrin= 1 ⁰ / ₁₀₀ Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	45,10	26,40	220,72	—	2,50	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Ge- ruch etwas streng	16,18	45,10	25,61	222,33	7,00	4,40	0,0868	0,0077	8,87	—
	Nach 2 Monaten	Geruch etwas streng, Aussehen fast normal. Der Unterschied in der Färbung der äußeren und inneren Schichten ist nur gering	15,88	44,85	25,58	222,32	8,20	6,80	—	0,0091	10,48	—
	Nach 3 Monaten	Geruch ziemlich normal etwas streng, Aussehen normal, Farbenunter- schied zwischen äußeren und inneren Schichten gering	14,68	44,80	25,58	222,08	9,40	8,80	0,0938	0,0086	9,20	—
	Nach 4 Monaten	Geruch schwach ranzig; Aussehen normal, Far- benunterschied zwi- schen äußeren und inne- ren Schichten nur gering	—	44,60	25,08	222,57	13,00	12,30	0,0938	0,0103	10,95	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch nach alter Butter ganz schwach ranzig, im Innern höchst verein- zelte Schimmelkolonien	12,42	44,30	24,20	222,14	17,80	17,80	0,099	0,0135	13,6	0,317
IX Butter mit 0,2 ⁰ / ₁₀₀ Salicyl- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadellos frisch	16,32	44,90	26,48	220,66	—	1,60	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen ein wenig schimmelig, Geruch streng, eigentümlich aromatisch	16,10	44,80	25,08	221,2	7,20	5,30	0,0868	0,0086	9,94	—
	Nach 2 Monaten	Geruch sehr streng, eigentümlich aroma- tisch; im Innern ver- einzelte grünliche Schim- melfäden, an der Ober- fläche normal	15,35	44,50	24,81	221,94	10,50	9,60	—	0,0109	12,56	—
	Nach 3 Monaten	Aussehen und Geruch wie nach 2 Monaten; die Schimmelbildung hat etwas zugenommen	14,28	44,50	24,86	222,39	15,05	14,80	0,0966	0,0154	15,94	—
	Nach 4 Monaten	Geruch sehr streng, esterartig; an der Ober- fläche ganz wenig grün- lich-gelblich gefärbt im Innern ziemlich starke Schimmelbildung	—	44,00	24,31	221,12	22,40	22,80	0,0980	0,0161	16,43	—

Butter mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißel'sche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade		Stickstoff		Amid-Stickstoff in des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker
							der Butter	des abge- schmolzenen Fettes	Gesamt- %	Amid- %		%
IX Butter mit 0,2% Salicylsäure	Nach 6½ Monaten	Geruch esterartig aromatisch, zahlreiche grüne Schimmelkolonien, besonders im Innern	12,14	43,60	22,88	221,45	34,00	37,40	0,0940	0,0219	23,30	0,309
	Beim Beginn . .	Normal, tadelloß frisch	16,32	45,00	26,48	220,98	—	1,60	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Geruch streng, eigentümlich aromatisch	16,02	45,00	25,63	221,90	7,10	5,30	0,0854	0,0070	8,20	—
	Nach 2 Monaten	Geruch sehr streng, aromatisch; Aussehen an der Oberfläche stark gelb, in den inneren Schichten erheblich blässer	15,52	44,60	25,03	222,27	10,20	9,30	—	0,0095	11,17	—
	Nach 3 Monaten	Geruch streng, schwach esterartig, Aussehen wie nach 2 Monaten	14,21	44,65	25,41	222,44	12,20	12,20	0,0966	0,0145	14,98	—
	Nach 4 Monaten	Geruch wie bei IX, aber weit schwächer; außen sehr gering grünlich-gelbliche Verfärbungen, im Innern vereinzelte Schimmelkolonien	—	44,15	25,19	221,19	18,80	18,80	0,0980	0,0161	16,43	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch wie bei IX. Einzelne grüne Schimmelkolonien, an vereinzelt Stellen gelblich verfärbt	11,12	43,85	23,21	222,45	28,20	23,80	0,0950	0,0194	20,40	0,354
XI Butter mit 1,00% Salicylsäure	Beim Beginn . .	Normal, tadelloß frisch	16,32	45,05	26,46	221,05	—	2,00	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Geruch nach alter Bauernbutter	15,98	44,90	25,58	222,00	7,40	6,00	0,0868	0,0063	7,26	—
	Nach 2 Monaten	Geruch ziemlich streng, Aussehen wie nach 1 Mon., an der Oberfläche jedoch einzelne rote Flecken	15,68	44,60	25,03	222,28	10,20	9,40	—	0,0083	9,52	—
	Nach 3 Monaten	Geruch unangenehmer als bei Probe X; sehr vereinzelt grünliche Schimmelbildung	13,59	44,60	25,03	221,94	15,00	15,40	0,091	0,0117	12,82	—
	Nach 4 Monate	Geruch stark esterartig, Aussehen ziemlich normal, im Innern aber ziemlich stark verschimmelt.	—	44,30	24,59	221,39	18,00	18,40	0,0966	0,0139	14,37	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch wie bei IX, im Innern zahlreiche ziemlich grüne Schimmelkolonien	13,08	44,00	23,87	221,78	24,80	26,40	0,0950	0,0166	17,50	0,357
XII Butter mit 0,2% Bor-säure	Beim Beginn . .	Normal, tadelloß frisch	16,32	44,70	26,48	220,66	—	1,30	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Geruch streng ranzig	15,48	44,80	25,47	221,60	6,50	4,10	0,0868	0,0081	9,33	—
	Nach 2 Monaten	Geruch streng, säuerlich, Aussehen normal, jedoch innere Schichten heller wie Oberfläche	15,46	44,60	25,41	221,14	10,50	9,00	—	0,0104	11,94	—
	Nach 3 Monaten	Geruch streng, ranzig, ganz vereinzelt grünliche Schimmelbildungen	14,04	44,70	25,18	221,78	9,80	9,20	0,098	0,0135	13,81	—
	Nach 4 Monaten	Geruch stark ranzig, esterartig, Oberfläche gelblichgrünlich verfärbt, im Innern Schimmelkolonien	—	44,30	24,64	221,98	14,40	13,40	0,0966	0,0166	17,15	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch esterartig aromatisch, im Innern grüne Schimmelkolonien	11,68	43,80	23,98	222,08	26,40	27,80	0,0950	0,0285	30,0	0,217

Butter bzw. Margarine mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißelsche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade der Butter des abge- schmolzenen Fettes		Stickstoff Gesamt- Amid- %		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %
XIII Butter mit 0,5% ₀₀ Bor- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadelloß frisch	16,32	44,70	26,48	220,66	—	1,30	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Geruch etwas streng	15,48	44,90	25,80	221,10	6,30	3,25	0,0854	0,0062	7,24	—
	Nach 2 Monaten	Geruch wenig streng, schwach säuerlich, Aussehen wie bei XII, jedoch im Innern etwas weniger verbläßt	15,56	44,70	25,30	221,19	8,90	6,40	—	0,0094	10,94	—
	Nach 3 Monaten	Geruch etwas streng, an der Oberfläche stellenweise gelblich-grünlich verfärbt, Farbenunterschied zwischen inneren und äußeren Schichten besonders stark	14,34	44,70	25,47	221,60	9,00	7,40	0,0952	0,0119	12,50	—
	Nach 4 Monaten	Geruch esterartig, nicht ranzig, Aussehen an der Oberfläche und im Innern wie bei XII	—	44,40	25,08	221,91	13,20	11,00	0,0980	0,0152	15,48	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch wie bei XII, jedoch viel schwächer, im Innern zahlreiche grüne Schimmelkolonien, an der Oberfläche vereinzelte violette, braune u. gelbe Schimmelbildungen.	10,90	44,20	23,87	222,17	18,20	17,70	0,095	0,0264	27,8	0,286
XIV Butter mit 1,00% ₀₀ Bor- säure	Beim Beginn . .	Normal, tadelloß frisch	16,32	44,70	26,48	220,6	—	1,40	0,0861	0,0042	4,88	0,302
	Nach 1 Monat	Aussehen normal, Geruch etwas streng, ziemlich gut	15,26	44,90	25,63	220,96	6,60	3,30	0,0868	0,0077	8,87	—
	Nach 2 Monaten	Wie bei XIII	15,44	44,75	25,63	221,31	8,60	5,80	—	0,0105	12,09	—
	Nach 3 Monaten	Geruch etwas streng An der Oberfläche ganz vereinzelte gelblich-grünliche Verfärbungen, im Innern grüne Schimmelkolonien	14,34	44,65	26,29	221,01	8,95	8,20	0,091	0,0131	14,36	—
	Nach 4 Monaten	Geruch etwas esterartig und schwach säuerlich, Oberfläche gelblich-grünlich mit vereinzelten rosafarbenen Stellen	—	44,45	24,75	221,69	12,80	10,70	0,0756	0,0122	16,05	—
	Nach 6½ Monaten	Geruch wie bei XII, im Innern grüne Schimmelkolonien	9,88	43,95	23,75	222,02	23,60	22,40	0,094	0,0264	28,1	0,292

B. Margarine.

XV Margarine ohne Zusatz	Beim Beginn . .	Normal, frisch gut	14,13	50,90	1,41	194,24	3,60	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	An der Oberfläche mit grünen Schimmelkolonien bedeckt, Geruch schwach säuerlich, muffig	13,31	50,70	1,49	195,11	5,00	3,70	0,0714	0,0105	14,71	—
	Nach 2 Monaten	Stark mit grünem Schimmel bedeckt, Geruch sauer, etwas muffig	—	50,15	1,49	193,86	16,15	18,60	0,0868	0,0077	8,87	—
	Nach 3 Monaten	Geruch sauer ranzig, stark mit grünen Schimmelpilzen durchsetzt	10,48	49,65	1,49	195,91	25,80	28,00	0,0784	0,0115	14,58	—
	Nach 5½ Monaten	Geruch esterartig, zahlreiche grüne Schimmelkolonien	7,32	48,30	0,99	196,31	62,20	65,40	0,0952	0,0157	16,42	0,078

Margarine mit Zusatz von	Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade		Stickstoff		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %	
						der Margarine des abge- schmolzenen Fettes	Gesamt- %	Amid- %				
XVI Mar- garine mit 3,0% Koch- salz	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,60	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	{ Aussehen und Geruch normal und frisch }	13,11	50,80	1,43	194,47	2,90	2,60	0,0798	0,0034	4,24	—
	Nach 2 Monaten		—	50,80	1,54	194,05	3,00	2,80	0,0798	0,0028	3,51	—
	Nach 3 Monaten	Geruch ganz schwach dumpfig, Aussehen nor- mal, auch im Innern.	10,40	50,90	1,49	195,57	3,00	2,95	0,0840	0,0026	3,06	—
	Nach 5½ Monaten	Geruch fast normal, Aussehen innen wie außen völlig normal. Die Margarine ist noch durchaus brauchbar	9,50	50,65	1,49	196,27	5,20	4,80	0,0854	0,0007	0,82	0,179
XVII Mar- garine mit 0,2% Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,80	2,75	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Der Geruch ist sauer, schwach muffig. An der Oberfläche befinden sich grüne Schimmelkolonien, sowie einzelne gelblich- grünliche Flecken	12,60	50,90	1,25	196,38	4,80	3,40	0,0672	0,0093	13,84	—
	Nach 2 Monaten	Geruch sauer, stark ver- schimmelt	11,75	50,70	1,28	194,92	9,50	9,10	0,0728	0,0070	9,62	—
	Nach 3 Monaten	Ganz schwach fauliger Geruch, durch und durch mit grünem Schimmel durchsetzt	9,32	49,80	1,60	195,37	27,20	29,70	0,0896	0,0103	11,49	—
	Nach 5½ Monaten	Fast geruchlos, stark mit grünen und roten Schimmelkolonien durchsetzt	8,32	48,30	0,94	195,88	59,60	65,00	0,0938	0,0131	13,93	0,036
XVIII Mar- garine mit 0,5% Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	4,00	2,90	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch etwas säuerlich, auf der Oberfläche be- finden sich grüne Schim- melkolonien	12,82	50,80	1,27	195,56	5,20	4,00	0,0728	0,0073	9,93	—
	Nach 2 Monaten	Geruch sauer, esterartig, stark verschimmelt	11,57	50,50	1,43	194,10	12,70	13,00	0,0728	0,0065	8,97	—
	Nach 3 Monaten	Geruch sehr streng, aber nicht faulig, völlig mit grünen Schimmelpilzen durchsetzt	9,74	49,80	1,54	195,02	24,20	26,60	0,0840	0,0100	11,90	—
	Nach 5½ Monaten	Geruch sehr schwach sauer, sehr stark mit grünen Schimmelkolo- nien durchsetzt	8,15	47,85	0,99	195,82	63,80	69,10	0,0938	0,0107	11,44	0,069
XIX Mar- garine mit 1% Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,43	194,24	4,30	3,30	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch ziemlich frisch, Aussehen normal	12,80	50,80	1,38	194,82	5,00	3,70	0,0770	0,0058	7,57	—
	Nach 2 Monaten	Geruch normal. Verein- zelte Schimmelkolonien	10,77	50,60	1,49	194,15	8,20	8,00	0,0784	0,0056	7,14	—
	Nach 3 Monaten	Ohne Geruch, ziemlich stark mit grünen Pilzen durchsetzt, aber doch weniger wie bei XVIII	10,16	50,20	1,43	194,66	15,00	16,60	0,0868	0,0112	12,90	—
	Nach 5½ Monaten	Geruch etwas esterartig, stark mit grünen und gelben Schimmelkolo- nien durchsetzt, doch weniger wie bei XVII und XVIII.	8,78	48,45	1,05	195,30	53,00	55,00	0,098	0,014	14,28	0,104

Margarine mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade der Margarine des abge- schmolzenen Fettes		Stickstoff Gesamt- Amid- %		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %
XX Margarine mit 1,463 ^{0/100} Hydrin= 0,2 ^{0/100} Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,75	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch etwas sauer. Auf der Oberfläche ver- einzelte grünliche Schim- melkolonien und gelbe Flecken	12,52	50,80	1,49	196,08	5,60	4,20	0,0756	0,0096	12,70	—
	Nach 2 Monaten	Geruch säuerlich, etwas muffig. Stark verschim- melt	11,12	50,30	1,32	194,17	14,10	14,30	0,0756	0,0096	12,6 ^e	—
	Nach 3 Monaten	Schwach ranziger Ge- ruch, stark mit grünen Schimmelkolonien durchsetzt	11,34	49,60	1,46	194,72	31,20	33,90	0,0658	0,0140	21,28	—
	Nach 5 1/2 Monaten	Geruch esterartig säuer- lich, sehr stark mit grünen Schimmelkolo- nien durchsetzt	8,66	47,25	0,83	196,61	78,60	87,10	0,098	0,0126	12,86	0,064
XXI Margarine mit 3,6575 ^{0/100} Hydrin= 0,5 ^{0/100} Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,90	2,95	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch ziemlich frisch. Aussehen normal	12,72	50,80	1,49	195,47	6,40	5,00	0,0770	0,0103	13,34	—
	Nach 2 Monaten	Geruch etwas streng. Vereinzelte Schimmel- kolonien	11,32	50,70	1,49	193,75	7,95	7,00	0,0784	0,0082	10,42	—
	Nach 3 Monaten	Geruch ranzig-muffig, schwach nach Seife. Schimmel weniger wie bei XX	10,82	49,70	1,43	195,41	25,10	27,40	0,0882	0,0124	14,06	—
	Nach 5 1/2 Monaten	Fast geruchlos; stark mit grünen Schimmel- kolonien durchsetzt, aber weniger als bei XX	8,92	47,90	0,94	196,32	65,80	70,80	0,0924	0,0196	21,21	0,083
XXII Margarine mit 7,315 ^{0/100} Hydrin= 1 ^{0/100} Benzoe- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,95	1,43	194,24	4,30	3,30	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch ziemlich frisch. Aussehen normal	12,58	50,85	1,54	194,84	6,20	4,50	0,0784	0,0105	13,39	—
	Nach 2 Monaten	Geruch äußerst schwach säuerlich. An der Ober- fläche kleine weiße Schimmelpilze, im Innern sehr vereinzelte grüne Schimmelkolonien	10,90	50,80	1,43	194,51	8,60	8,00	0,0784	0,0099	12,64	—
	Nach 3 Monaten	Geruch eigenartig nach frischer Hefe, Aussehen ziemlich unverändert, nur im Innern ganz ver- einzelte grünliche Schim- melpilze	10,92	50,45	1,65	194,88	17,20	16,60	0,0980	0,0099	10,10	—
	Nach 5 1/2 Monaten	Geruch dumpfig; Schim- melkolonien vorhanden, aber erheblich weniger wie bei Tab. XX und XXI	9,90	49,30	1,05	195,68	38,60	39,10	0,0784	0,0263	33,54	0,099
XXIII Margarine mit 0,2 ^{0/100} Salicyl- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,80	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch schwach sauer, etwas muffig. An der Oberfläche stark mit grünen Schimmelkolo- nien durchsetzt	12,74	50,70	1,38	194,16	6,40	5,50	0,0672	0,0159	23,62	—
	Nach 2 Monaten	Geruch schwach sauer, etwas muffig. An der Oberfläche geringer weißer Schimmelpilz, im Innern sehr stark verschimmelt	12,02	50,45	1,38	194,22	14,60	15,00	0,0812	0,0105	12,93	—
	Nach 3 Monaten	Geruch tranig-sauer, stark grün verschimmelt	10,86	49,55	1,27	194,99	33,60	36,40	0,0868	0,0130	14,92	—

Margarine mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißel'sche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade der Margarine des abge- schmolzenen Fettes		Stickstoff Gesamt- Amid-		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %
Margarine mit 0,2 % Salicyl- säure	Nach 5½ Monaten	Geruch schwach sauer; sehr stark mit grünen Schimmelkolonien durchsetzt	8,14	47,80	0,77	195,35	74,00	78,50	0,0924	0,0257	27,81	0,091
	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,90	2,90	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch schwach sauer- muffig. An der Ober- fläche stark mit grünen Schimmelkolonien durchsetzt	12,94	50,75	1,43	194,31	4,80	3,50	0,0770	0,0119	15,45	—
	Nach 2 Monaten	Geruch schwach ester- artig. Vollständig ver- schimmelt	11,89	50,30	1,49	194,56	12,75	12,80	0,0734	0,0103	13,10	—
	Nach 3 Monaten	Geruch wie bei XXIII nur schwächer, stark grün verschimmelt	11,68	49,70	1,38	195,11	24,60	26,80	0,0812	0,0107	13,18	—
	Nach 5½ Monaten	Wie XXIII	8,36	48,35	0,88	195,94	59,20	61,50	0,0952	0,0184	19,36	0,089
XXV Mar- garine mit 1,0 % Salicyl- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	51,00	1,38	194,24	4,40	3,10	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch und Aussehen normal	13,31	50,80	1,43	194,48	4,80	3,40	0,0798	0,0070	8,77	—
	Nach 2 Monaten	Geruch normal. Stark verschimmelt	—	50,75	1,54	194,59	6,80	6,40	0,0798	0,0131	16,38	—
	Nach 3 Monaten	Fast ohne Geruch, außen wenig, innen stark ver- schimmelt	11,26	50,15	1,71	195,69	19,40	20,60	0,0924	0,0107	11,58	—
	Nach 5½ Monaten	Geruchlos; jedoch gelbe und grüne Schimmel- kolonien vorhanden	8,78	48,60	0,88	194,64	49,20	48,10	0,0938	0,0154	16,42	0,127
XXVI Mar- garine mit 0,2 % Bor- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,60	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch schwach sauer. An der Oberfläche weiß- liche und grüne Schim- melkolonien, sowie gelb- lich-grünliche Flecken	13,08	50,75	1,43	194,25	4,70	3,00	0,0658	0,0123	18,62	—
	Nach 2 Monaten	Geruch schwach sauer. Mit grünem Schimmel durchsetzt, außerdem gelbe, rote und grüne Flecken	—	50,60	1,54	194,09	9,00	8,60	0,0868	0,0086	9,94	—
	Nach 3 Monaten	Geruch schwach säuer- lich, esterartig, fast wie Fruchttäther, mit grün- lichen, intensiv gelben, rötlichen und bläulichen Schimmelflecken be- deckt und durchsetzt	11,04	49,80	1,38	195,78	29,40	33,00	0,084	0,0093	11,07	—
	Nach 5½ Monaten	Geruch muffig; zahl- reiche Schimmelkolo- nien in allen Farben	8,92	47,80	0,99	196,45	72,40	80,50	0,0924	0,0142	15,40	0,036
XXVII Mar- garine mit 0,5 % Bor- säure	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,60	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
	Nach 1 Monat	Geruch ganz schwach säuerlich. An der Ober- fläche vereinzelte weiß- liche Schimmelkolonien und einige gelblich-grün- liche Flecken	13,12	50,75	1,38	194,67	5,00	2,95	0,070	0,0096	13,67	—
	Nach 2 Monaten	Geruch etwas muffig, esterartig, grüner Schim- mel, buntfleckig	—	50,35	1,38	193,84	14,00	13,80	0,0826	0,0070	8,47	—
	Nach 3 Monaten	Geruch wie bei XXVI, nur mehr sauer. Schim- melbildungen und Far- benveränderungen wie bei XXVI nur schwä- cher	10,66	49,75	1,38	195,32	29,30	30,80	0,105	0,0099	9,43	—

Margarine mit Zusatz von		Sinnenprüfung	Wasser %	Refraktometer- zahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade		Stickstoff		Amid-Stickstoff in % des Gesamt- Stickstoffs	Milchzucker %
							der Margarine des abge- schmolzenen Fettes	Gesamt- %	Amid- %			
XXVII Margarine mit 0,5 % ₁₀₀ Borsäure	Nach 5 1/2 Monaten	Geruch stark esterartig; Schimmelkolonien wie XXVI, jedoch etwas weniger	8,96	47,90	1,43	197,08	69,90	75,90	0,0938	0,0142	15,17	0,062
	Beim Beginn . .	Wie XV	14,13	50,90	1,41	194,24	3,60	2,80	0,0779	0,0019	2,40	0,179
XXVIII Mar- garine mit 1,0 % ₁₀₀ Bor- säure	Nach 1 Monat	Geruch äußerst schwach sauerlich. Aussehen normal	13,32	50,75	1,32	194,59	4,80	2,50	0,0798	0,007	8,77	—
	Nach 2 Monaten	Geruch wie bei XXVII jedoch weniger stark. Vereinzelte grüne Schim- melkolonien und rötliche und gelbe Flecken	—	50,70	1,43	193,66	7,75	7,00	0,0756	0,0089	11,73	—
	Nach 3 Monaten	Geruch ausgesprochen nach Fruchtfäulnis, Schim- melbildungen weit schwächer als bei XXVI und XXVII	11,20	50,15	1,54	195,20	19,60	20,60	0,0868	0,0092	10,60	—
	Nach 5 1/2 Monaten	Geruch wie bei XXVII, jedoch etwas schwächer, Schimmelbildung wie bei XXVII	9,84	48,30	1,38	196,45	60,90	67,50	0,0938	0,0198	21,14	0,059

Zu den vorstehenden Tabellen ist das folgende zu bemerken:

Wie bereits in dem ersten Teil mehrfach ausgeführt wurde, verlaufen die beim Aufbewahren der Butter und Margarine beobachteten Änderungen der chemischen Konstanten weder miteinander parallel noch sind sie von der Menge der zugesetzten Konservierungsmittel abhängig, wohingegen, namentlich bei den Margarineproben, die bei der äußeren Sinnenprüfung beobachteten Mängel bei zunehmendem Zusatz der einzelnen Konservierungsmittel geringer zu werden scheinen. Die bei den einzelnen Proben gemachten Wahrnehmungen sind in den vorstehenden Tabellen genau angegeben; es geht hieraus hervor, daß am Schluß der Versuche die meisten Proben derartig beschaffen waren, daß sie als völlig verdorben bezeichnet werden mußten. Eine Ausnahme hiervon machten nur die mit Kochsalz versetzten Proben Butter und Margarine, bei denen im Gegensatz zu allen anderen Proben Pilzwucherungen makroskopisch nicht zu erkennen waren. Die kochsalzhaltige Butter zeigte nach 6 1/2 Monaten zwar einen ranzigen Geruch, sodaß sie als Tafelbutter nicht mehr in Frage kommen konnte, ein esterartiger oder aromatischer Geruch, der bei den meisten anderen Proben vorhanden war und auf besonders weitgehende Zersetzungen hindeutete, konnte jedoch nicht wahrgenommen werden.

Der Geruch der kochsalzhaltigen Margarine war am Schluß der Versuche, die einen Monat kürzer währten wie bei Butter, fast normal; das Aussehen war innen und außen durchaus normal; auch der Geschmack ließ kaum etwas zu wünschen übrig, sodaß die Margarine noch als durchaus brauchbar, auch zum unmittelbaren Genuß, bezeichnet werden mußte.

Dieser Untersuchungsbefund steht durchaus im Einklang mit den ermittelten einzelnen chemischen Konstanten, die bei der kochsalzhaltigen Butter und Margarine im Vergleich zu den übrigen Proben nur verhältnismäßig geringe Änderungen gegenüber der frischen Butter und Margarine zeigten.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Reine Butter- und Margarineproben zeigen bei längerem Aufbewahren eine weitgehende Zersetzung der Glyceride und der Eiweißstoffe.

Durch den Zusatz der Konservierungsmittel Benzoesäure, Hydrin, Salicylsäure und Borsäure in den für die Praxis empfohlenen Mengen wird die Zersetzung nicht verhindert. Der Grad der Zersetzung wird nicht parallel der Menge der zugesetzten Konservierungsmittel vermindert. Ein größerer Zusatz der einzelnen Konservierungsmittel bedingt nicht immer eine bessere Haltbarkeit der betreffenden Proben.

Gute Butter und Margarine mit einem Zusatz von 3% Kochsalz ist dagegen bei sachgemäßem Aufbewahren ziemlich lange haltbar; durch den Kochsalzgehalt wird die Zersetzung der Glyceride und der Eiweißstoffe, wenn auch nicht vollständig verhindert, so doch sehr verzögert. Bei der kochsalzhaltigen Butter und Margarine zeigten am Schluß der Versuche die in Betracht kommenden Zahlen im Vergleich zu den bei den übrigen Proben ermittelten Werten nur verhältnismäßig geringe Änderungen.

Auch bei der äußeren Sinnesprüfung waren die kochsalzhaltigen Proben während der ganzen Dauer der Versuche weit besser wie die übrigen Proben, nur machten sie einen wasserreicheren Eindruck wie diese und ist vielleicht hierauf die Bevorzugung anderer Konservierungsmittel zurückzuführen.

Das Kochsalz ist demnach in der angegebenen Menge hinsichtlich der Wirkung den übrigen Konservierungsmitteln, falls von diesen solche Mengen zugesetzt werden, wie sie für Konservierungszwecke empfohlen werden, bei weitem überlegen, sodaß, ganz abgesehen von der Frage der Gesundheitsschädlichkeit, die Anwendung der übrigen hier geprüften Konservierungsmittel, da sie die Zersetzung nicht zu verhindern vermögen, in keiner Weise gerechtfertigt erscheint.

Am Schluß unserer Arbeit möchten wir nochmals darauf hinweisen, daß manche der hier ausgeführten Versuche noch dringend der Wiederholung und Vertiefung bedürfen. Schon seit einiger Zeit haben wir damit begonnen, einen Teil der vorstehend beschriebenen Versuche auf breiterer Grundlage zu wiederholen, um über manche Vorgänge, für deren Erklärung wir nur Vermutungen anzuführen vermochten, Klarheit zu schaffen. Sobald die Versuche, die naturgemäß sehr viel Zeit und Arbeit erfordern, abgeschlossen sind, werden wir über sie berichten. Andererseits aber haben wir geglaubt, bei der Wichtigkeit, welche in letzter Zeit die Frage der Zulässigkeit gewisser Konservierungsmittel, namentlich in der Margarineindustrie, gewonnen hat, nicht länger mit der Veröffentlichung der bislang hier erhaltenen Ergebnisse warten zu dürfen.