

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 51 (1960)

Heft: 3

Artikel: Papierelektrophoretische Identifizierung des zur Weisskäseherstellung verwendeten Rohmaterials

Autor: Zimmermann, G.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982915>

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: 02.02.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

BAND - VOL. 51

1960

HEFT - FASC. 3

Papieroelektrophoretische Identifizierung des zur Weisskäseherstellung verwendeten Rohmaterials

Von *G. Zimmermann*

(Div. of Food- and Biotechnology, Technion-Israel Inst. of Technology, Haifa)

Einleitung

Frischmilchkäse ist ein populäres Eiweissnahrungsmittel der israelischen Bevölkerung. In den minderbemittelten Schichten stammen etwa 45 Prozent der an tierischem Eiweiss aufgenommenen Menge von Milchproteinen (*Mendelson*, 1959). Etwa ein Viertel hiervon wird durch Weichkäse gedeckt.

Aus Gründen jahreszeitlicher Schwankungen in der Milchanlieferung wie auch aus volkswirtschaftlichen Ueberlegungen wird zu gewissen Zeiten Magermilchpulver als Rohmaterial zur alleinigen Quarkherstellung herangezogen, wobei die Verwendung von Rohmaterialmischungen nicht gestattet ist. Zur Gewinnung von Vollmilchkäsen wird bei Verwendung von Magermilchpulver u. U. Pflanzenfett beigemischt. Zwischen Milchpulverweisskäsen und Frischmilchweisskäsen bestehen wesentliche preisliche Unterschiede zugunsten der aus Pulver hergestellten Produkte. Es hat sich somit als notwendig erwiesen, im Fertigprodukt die Herkunft des Rohmaterials festzustellen.

Vom Standpunkt der Wahrung der Volksgesundheit dürfte ein solcher Nachweis gleichfalls als erstrebenswert betrachtet werden, sind doch in der Literatur in jüngster Zeit Hinweise erschienen (*Fink, Schlie und Ruge, 1958*), denen zufolge, wenn auch nicht unwidersprochen (*Lang und Pabst, 1958*), nach Diäten, die als alleinige Quelle des Nahrungseiweisses aus Pulver rekonstruierte Magermilch enthielten, Nährschäden auftraten.

Das hierzulande zur Weisskäseherstellung verwendete, aus den USA stammende Magermilchpulver ist meist hochoverhitztes Material, welches häufig erst nach langer Lagerungszeit in Gebrauch kommt. Es darf somit angenommen werden, dass der biologische Wert des Eiweisses solcher Pulver zufolge Herabsetzung der Lysinverfügbarkeit (*Henry, Kon, Lea, Smith und White, 1946*) gegenüber demjenigen des Eiweisses aus frischer Magermilch oder aus frischem Magermilchpulver (*Henry und Kon, 1958*) verringert ist.

In verschiedenen Arbeiten wurde unter Anwendung der papierelektrophoretischen Technik das Verhalten verschiedener Milcheiweissfraktionen beschrieben (*Ewerbeck, 1952; Vandegaer und Miettinen, 1953; Leviton, 1957; Sangiorgi, 1958*). Die elektrophoretisch nachweisbare Verschiedenheit in der Eiweisszusammensetzung wurde zum Nachweis der Verfälschung von Frauenmilch mit Kuhmilch von *Padmoyo und Högl (1959)* angewandt.

Wegen der relativen Hitzestabilität des Kaseins (*McMeecin, 1952; Schober und Hetzel, 1956*) war anzunehmen, dass wesentliche Unterschiede im papierelektrophoretischen Verhalten kaum in den verbleibenden Kaseinrückständen der Molke aus frischer Magermilch und aus Magermilchpulver zu suchen waren. Demgegenüber war zu erwarten, dass die Wanderungsfähigkeit der Molkenproteine, α -Laktalbumin und β -Laktoglobulin, durch Trocknung wesentlich reduziert wird (*Slater und van Winkle, 1952; Larson und Rolleri, 1952; Karte, 1958*). Allerdings musste auch eine Reduktion der Wanderungsfähigkeit der Frischmilchmolkenproteine angenommen werden, nachdem die für die Frischmilchkäseherstellung verwendete Milch allgemein einer Kurzzeit-Hochoverhitzungs-Pasteurisation unterworfen wird.

Es blieb somit festzustellen, ob zwischen den nach dem von uns gewählten Verfahren konzentrierten Molkeneiweissen der aus Frischmilch bzw. aus importiertem hochoverhitztem Magermilchpulver hergestellten Weisskäse genügend grosse Unterschiede in der Wanderungsfähigkeit bestehen, um eine zumindest qualitative Unterscheidung der Rohstoffe zu ermöglichen.

Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung

Im Verlaufe der Jahre 1958/59 wurden in regelmässigen Zeitabständen Vollmilch- und magere Weisskäse untersucht, die von städtischen Milchzentralen in einem kombinierten Milchsäure-Labverfahren hergestellt worden waren, wobei das jeweils verwendete Rohmaterial bekannt war. Aus den Käsen wurde mittels einer Laboratoriums-Fruchtpresse (*Geiser & Co., Langenthal*) die bei

maximalem Handdruck auspressbare Molke gewonnen. Nach Filtration durch Whatmann Papier Nr. 4 wurden die Molkenproteine mit Ammonsulfat (6,25 g per 10 ml Molke) ausgesalzen (*Aschaffenburg*, 1958). Das Präzipitat wurde in 1 ml Wasser von 40° C aufgenommen und hiervon 6 bis 10 Microliter mittels einer graduierten Micropipette auf einen speziellen Probenapplikator des Papierelektrophoresegerätes (L.K.B.-Instrumente, Stockholm) übertragen. Für vergleichende Versuche hat sich eine Dialyse vor der elektrophoretischen Wanderung als nicht notwendig erwiesen. Auch die nach dem Aussalzen allfällig verbleibende Fettmenge hat im Rahmen unserer Versuche nicht gestört.

Die Eiweisse wurden auf Schleicher-Schüll Papier 2043 B (120 g per m²) getrennt. Als Puffer verwendeten wir eine Mischung von 82,4 g Na-Diethylbarbiturat und 14,7 g Diethylbarbitursäure (*Wunderly*, 1954), in der Wärme (maximal 50° C) in 2 l Wasser gelöst. Vor der Verwendung wurde 1 Volumenteil dieser PufferstammLösung mit 3 Volumenteilen Wasser verdünnt, was einen Puffer von pH 8,6 mit einer Ionenstärke von 0,06 ergab.

Die Papierstreifen wurden während 5 Minuten mit der Pufferlösung durchtränkt und dann während einer gleichen Zeitdauer an der Luft durch Abtropfen angetrocknet. Die Auftrennung der Molkenproteine erfolgte bei einer konstanten Stromstärke von 0,3 mA per 10 mm Papierstreifenbreite während 16 Stunden. Anschliessend wurden die Papierstreifen während einer Viertelstunde im Umwältrockenschrank bei 105° C getrocknet.

Zur Färbung der getrockneten Papierstreifen bedienten wir uns einer Standardmethode, nachdem dieser Schritt ebenso wie die Entfernung des überschüssigen Farbstoffes die Reproduzierbarkeit der Resultate in starkem Masse beeinflusst (*Durrum*, 1950). Zur Anwendung gelangte eine Mischung aus Bromphenolblau (5 g), Quecksilber⁺⁺-Chlorid (100 g), absoluter Methylalkohol (900 ml) und Eisessig (200 ml). Zur Herstellung der Farblösung wurde zuerst der Farbstoff und dann das Quecksilberchlorid im Methylalkohol gelöst und nachträglich der Eisessig zugefügt. Vor der Verwendung wurden 110 ml dieser Lösung zu einem Liter mit Wasser verdünnt. Die Anfärbung der Molkeneiweiss horizonte erfolgte während einer Viertelstunde, wobei 4 Streifen von je 25 cm Länge und 4 cm Breite in einer Entwicklerschale unter zehnmaligem Umschwenken mit 1 Liter Farblösung überschichtet wurden. Zur Entfernung der überschüssigen Farblösung wurde 4 Mal mit je einem Liter Wasser nachgewaschen, das 1 Prozent Eisessig enthielt. Anschliessend wurden die Streifen an der Luft getrocknet. Zur deutlichen Sichtbarmachung bei qualitativem Arbeiten wurden die Farbhorizonte über Ammoniakdampf gehalten.

Zur Nachprüfung eines allfällig quantitativen Aspektes dieser Methode wurden Modellmischungen von pasteurisierter Frischvollmilch unter Zusatz von 10 Prozent bzw. 20 Prozent rekonstituierter Magermilch mit 8,5 Prozent fettfreier Trockenmasse aus Magermilchpulver hergestellt. Die Mischungen wurden ebenso wie die Frischmilch einer standardisierten Käsung unterworfen. Nach Ausbildung der Labgallerte wurde diese zerkleinert, die Molkenabscheidung bei

einer Temperatur von 40° C beschleunigt und dann die Molke von der Käsemasse durch Zentrifugation abgetrennt. Die im Käsebruch noch verbliebene Molke wurde wie beschrieben ausgepresst und gleich wie in den vorgängig beschriebenen Versuchen aufgearbeitet.

Für quantitative Messungen der Molkenproteinkonzentration haben wir die unter Standardbedingungen angefärbten Horizonte in 2 mm breite und maximal 1 cm lange Streifen quer zur Wanderungsrichtung zerschnitten. Durch dreimalige Eluierung mit 50prozentigem Methanol, das 4 Prozent Natriumbicarbonat enthielt, und in einer Gesamtflüssigkeitsmenge von 5 ml konnte eine vollkommene Auslaugung der an die Eiweissfraktionen adsorbierten Farbe erzielt werden. Die Bestimmung der Farbdichte erfolgte im Beckmann-DU-Spektrophotometr in Zellen von 10 mm Durchmesser bei einer Wellenlänge von 600 m μ . Zur Korrektur der Farbe des von Molkeneiweissen freien Papiers diente ein Eluat von einem Papierstreifen vergleichbarer Grösse, der bis zur Eluierung die gleiche Behandlung durchgemacht hatte, aber frei von jedem Farbhorizont war.

Ergebnisse und Diskussion

Ein typisches Resultat eines Vergleiches zwischen Käsemolke aus frischer Mager- bzw. Vollmilch einerseits und Käsemolke aus Pulvermagermilch andererseits zeigt Abbildung 1. Unterschiede im Verhalten der Eiweisskomponenten zwischen der Molke aus Magermilch und aus Vollmilch haben sich nicht gezeigt. Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen schwankte die von den schneller wandernden β -Laktoglobulinen in anodischer Richtung zurückgelegte Strecke zwischen 13 bis 16 cm, diejenige der langsameren α -Laktalbumine 10 bis 12 cm. Die von mit Magermilchpulver hergestellten Weisskäsen gewonnenen Molken zeigten in keinem Falle auftrennbare Eiweisshorizonte.

In den meisten Fällen ergab der Horizont der β -Laktoglobuline ein Bild, das auf die Uneinheitlichkeit dieser Eiweissfraktion hinwies. Abbildung 1 A lässt dies bei näherem Betrachten erkennen. Auf diese Gegebenheit und ihre genetische Bedingtheit haben *Aschaffenburg* und *Drewry* (1957) hingewiesen, wohingegen nach *Karte* (1958) diese Aufspaltung des β -Laktoglobulins allgemein nach einem Erhitzen auf 92 bis 93° C auftreten soll.

Die von uns gefundenen Unterschiede im Verhalten der Molkenproteine von Frischmilchkäsen und solchen Weisskäsen, zu deren Herstellung hochoverhitztes Magermilchpulver verwendet wurde, decken sich mit den Tendenzen des Verhaltens des β -Laktoglobulins, wie sie von *Slater* und *van Winkle* (1952), *Vandegaer* und *Miettinen* (1953) bzw. von *Tobias*, *McWhitney* und *Tracey* (1952) gefunden wurden. Unter anderen Bedingungen der Milchpasteurisation (*Ewerbeck*, 1952) konnte offensichtlich kein β -Laktoglobulin in der Molke nachgewiesen werden, während *Schulte* und *Müller* (1955) nach Momenterhitzung bei 96° C nur geringfügige Abnahme des β -Laktoglobulins beschrieben und dieses in eva-

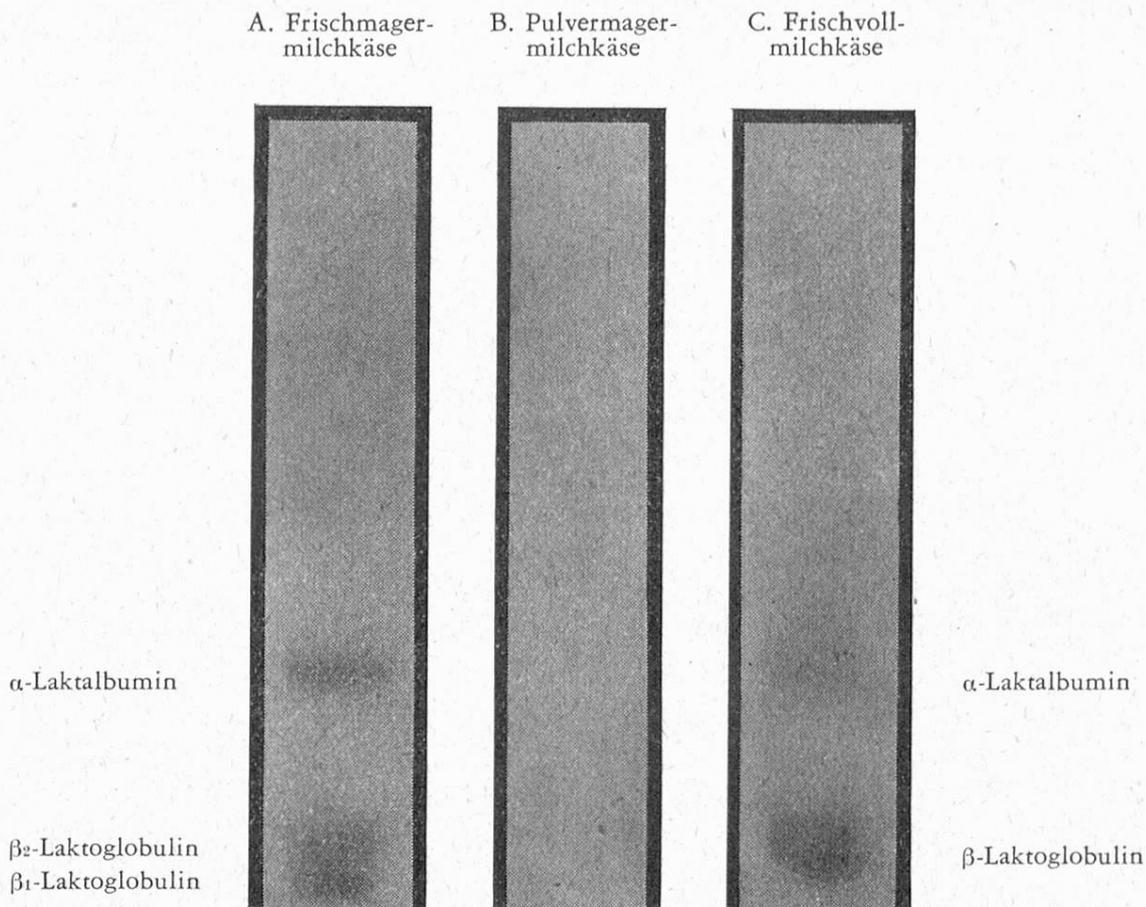


Abbildung 1
Papierelktropherogramme von Molken

porierter Milch nicht mehr nachweisen konnten. Solche Horizonte zeigten sich demgegenüber noch in Versuchen von *Frehse* und *Fink* (1958) in Milchpulvern, die, gemäss der von diesen Autoren angeführten hohen Löslichkeit, offensichtlich unter günstigen Trocknungsbedingungen hergestellt worden waren.

Der Einfluss einer 10prozentigen bzw. 20prozentigen Beimischung von aus Pulver rekonstituierter Magermilch zu Vollmilch auf die Konzentration der Molkenproteine ergibt sich aus Abbildung 2. Die Konzentration der Molkenproteine nahm ab und damit der Absorptionskoeffizient der aus den entsprechenden Horizonten eluierbaren Farbe. Letzteres gemäss der Verdünnung der elektrophoretisch abtrennbaren Proteine der Frishmolke durch die an solchen Proteinen praktisch freie Molke aus Pulvermagermilch. Der Schwankungsbereich der Konzentrationen der Molkenproteine aus frischer Milch zwischen den innerhalb von zwei Monaten (insgesamt 16 Proben) untersuchten Molkereimischmilchen war verhältnismässig gering. Der Absorptionsbereich unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen erstreckte sich für das α -Laktalbumin zwischen den Absorptionskoeffizienten 0,28 bis 0,31 mit einem Mittelwert von

0,30. Für das β -Laktoglobulin betragen die Grenzen 0,47 bzw. 0,52 mit einem Mittelwert von 0,49. Das Mengenverhältnis zwischen den beiden Molkenpro-

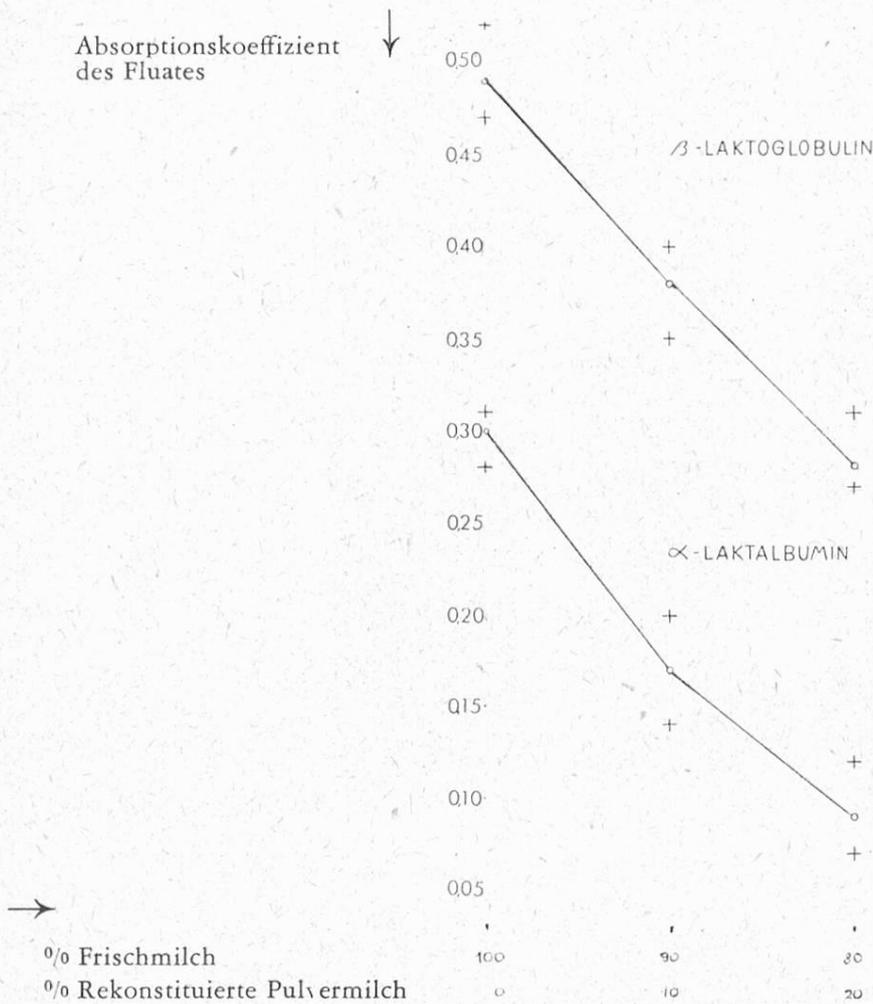


Abbildung 2

Einfluss der Verdünnung von Frischmilchmolke durch Pulvermilchmolke auf die Konzentration der Molkenproteine

teinen, wie es sich aus den mittleren Absorptionskoeffizienten vergleichsmässig errechnen lässt, entspricht den Angaben von *Rolleri, Larson* und *Touchberry* (1956) und ist enger als das von *Leviton* (1957) festgestellte Verhältnis von 2 : 1.

Die errechenbaren Ergebnisse der Bestimmung der Beimengung von 10 Prozent rekonstituierter Pulvermagermilch zu verschiedenen Frischmilchen variieren gemäss dem Schwankungsbereich der Molkenproteine in den Frischmilchen. Die genannte Zugabe rekonstituierter Magermilch repräsentiert sich gemäss den Kurven der Abbildung 2 als Zugabe zwischen 7,8 und 13,6 Prozent, wenn auf Grund des α -Laktalbumins berechnet wird, und als solche zwischen 8,2 und 13,1 Prozent, wenn die β -Laktoglobulinkonzentration der Berechnung zu Grunde gelegt wird.

Nachdem unter den gegebenen Herstellungsbedingungen für Weichkäse eine Standardisierung der verschiedenen Verfahrensstufen nicht durchgeführt werden kann, haben wir von einer Erweiterung der quantitativen Methode abgesehen. Die bisnun erzielten Resultate haben uns aber dazu angeregt, die beschriebene Methode für den Nachweis einer ungesetzlichen Beimengung von Milchpulver zu pasteurisierter Frischmilch anzuwenden. In einer folgenden Arbeit soll über die Ergebnisse dieser Versuche berichtet werden, ebenso wie über den Nachweis von zugesetzter Magermilch zu Margarine, die gleichzeitig plastizitätsfördernde Zusätze von pflanzlichen Eiweißen enthält.

Zusammenfassung

Eine papierelektrophoretische Methode zur Unterscheidung von hocherhitztem Magermilchpulver und frischer Mager- bzw. Vollmilch als Rohmaterialien für die Weiskäseherstellung wird beschrieben. Quantitative Aspekte, die auf der spektrophotometrischen Messung gefärbter Eluate der Molkenproteine beruhen, werden aufgezeigt.

Résumé

On a décrit une méthode d'électrophorèse sur papier qui permet de distinguer la poudre de lait écrémé séché à haute température du lait frais, écrémé ou complet, en tant que matière première pour la production du fromage blanc. Des indications quantitatives sont présentées basées sur des mesures spectro-photométriques d'éluants colorés de protéines du petit-lait.

Summary

A paper electrophoresis method has been described by means of which it is possible to distinguish high temperature skim milk powder from fresh skim milk or fresh full milk respectively, the raw-materials used for the production of cottage cheese. Quantitative indications are presented, based on the spectro-photometric measurement of coloured eluates of whey proteins.

Literatur

- Aschaffenburg R.* und *Drewry R.*, *Nature*, **180**, 376, 1957.
Aschaffenburg R., N.I.R.D., Reading, 1958 (persönl. Mitteilung).
Durram E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2943, 1950.
Ewerbeck H., *Milchwissenschaft*, **7**, 369, 1952.
Fink H., *Schlie I.* und *Ruge U.*, *Z'schr. f. Naturf.*, **13b**, 610, 1958.
Frehse H. und *Fink H.*, *Fette, Seifen, Anstr'm.*, **60**, 811, 1958.
Henry K. M., *Kon S. K.*, *Lea C. H.*, *Smith J. A.* und *White J. C. D.*, *Nature*, **158**, 348, 1946.
Henry K. M. und *Kon S. K.*, *Proc. Nutr. Soc.*, **17**, 179, 1958.
Karte H., *Z'schr. f. Kinderheilkunde*, **80**, 530, 1958.
Lang K. und *Pabst W.*, *Naturwissensch.*, **45**, 373, 1958.

- Larson B. L. und Rolleri G. D.*, J. Dairy Sc., **37**, 633, 1954.
Leviton A., J. Agr. Food Chem., **5**, 532, 1957.
McMeechin T. L., J. Milk & Food Technol., **15**, 57, 1952.
Mendelson C., Min. of Agric., Hakiryra, Tel Aviv, 1959.
Padmoyo M. und Högl O., diese Mitt. **50**, 110, 1959.
Rolleri G. D., Larson B. L. und Touchberry R. W., J. Dairy Sc., **39**, 1683, 1956.
Sangiorgi A., Riv. Clin. Pediat., **61**, 89, 1958.
Schober R. und Hetzl H., Z'schr. L'unters. Forschung, **104**, 323, 1956.
Schulte K. E. und Müller F., Milchwissenschaft, **10**, 228, 1955.
Slater W. L. und van Winkle Q., J. Dairy Sc., **35**, 1053, 1952.
Tobias J., McWhitney R. und Tracey P. H., J. Dairy Sc., **35**, 1053, 1952.
Uandegaer J. E. und Miettinen J. K., Acta Chim. Scand., **7**, 1239, 1953.
Wunderly Ch., Die Papierelektrophorese, Sauerländer Verl., Aarau 1954.