

Erfahrungen mit physikalischen Methoden bei der Untersuchung von Milch.

Von Ing. J. KRENN.

Landw.-chem. Bundesversuchsanstalt Wien.

Vorgetragen am 15. Dezember 1928 anlässlich der Jahresversammlung des Verbandes der österreichischen landwirtschaftlichen Versuchsstationen.

(Eingeg. 18. Dezember 1928.)

Mir wurde der Auftrag, kurz über die Erfahrungen zu berichten, die mit einigen physikalischen Untersuchungsmethoden für Milch gemacht wurden, die an der hiesigen Anstalt in den Untersuchungsgang der Milch neu aufgenommen wurden. Es sind dies vor allem die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung zum Zwecke des Nachweises einer Verwässerung der Milch und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zur Feststellung von krankhaft veränderter Milch.

Eine der vielen Aufgaben der Molkereilaboratorien der landwirtschaftlichen Versuchsstationen ist die Feststellung einer eventuell stattgefundenen Verwässerung der von den einzelnen ländlichen Produzenten abgelieferten Milch. Bis vor kurzem waren die zur Beurteilung herangezogenen Kriterien die fettfreie Trockensubstanz, die aus Fettgehalt und spezifischem Gewicht berechnet wird, und besonders die Refraktionszahl des Chlor-calciumserums nach Ackermann. Ein Herabsinken dieser Zahlen unter eine bestimmte Grenze galt als Beweis für eine Verwässerung der Milch. Da aber diese Zahlen bei Milch einzelner Kühe einen großen Schwankungsbereich aufweisen, ist für ein einwandfreies Gutachten stets die Erhebung einer Stallprobe erforderlich. Der Vorstand des hiesigen Molkereilaboratoriums, Ing. Weich, hat in Nr. 13 der „Fortschritte der Landwirtschaft“ eine umfangreiche Untersuchung von über 3000 amtlich erhobenen Stallproben veröffentlicht, worin er zeigt, daß bei unverfälschter Milch einzelner Tiere die fettfreie Trockensubstanz von 8,0 bis über 10% und die Refraktionszahl von 36 bis über 41 schwanken kann. Ripper hatte bereits im Jahre 1903 auf dem Milchwirtschaftlichen Weltkongresse in Brüssel die Ansicht ausgesprochen, daß bei Erkrankungen des Milchieres die Refraktionszahl eine weitgehende Erniedrigung erfahren kann. Diese Auffassung wurde von verschiedenen Seiten arg bekämpft und die Refraktionszahl als ein fast unfehlbares Mittel zur Erkennung einer Verwässerung der Milch hingestellt. Ich habe nun umfangreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, und zu Ehren Rippers sei gesagt, daß seine Behauptung voll und ganz bestätigt wurde und die Refraktionszahl keine konstante, sondern im Gegenteil unter Umständen sogar eine sehr schwankende Größe darstellt.

Aus der Arbeit von Weich ist wohl einwandfrei zu entnehmen, daß solchen Zahlen allein keine Beweiskraft innenwohnt und die Erhebung einer Stallprobe unerlässlich ist. Da es aber aus technischen Gründen nicht möglich ist, die Stallprobe schon vom nächsten Tage zu erhalten, sondern immer einige Tage bis zur Ziehung der Stallprobe vergehen, ist es nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen bereits während dieser Zeit eine Verschiebung der einzelnen Analysenwerte stattgefunden hat und man zu einem falschen Urteil kommt. Dies kann ich durch eine große Anzahl von Beispielen beweisen. Ich habe längere Zeit hindurch, in den gleichen Intervallen, wie sie zwischen Kontroll- und Stallprobe meistens liegen, Stallproben von verschiedenen Kühen untersucht und manchmal recht beträchtliche Unterschiede in den Analysenwerten, besonders in der Refraktionszahl gefunden. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen werden in der nächsten Zeit veröffentlicht.

Ich werde, und will ich nur einige Fälle zur Illustration herausgreifen. Bei einer Kuh betrug z. B. die Refraktionszahl 35,2 — es handelte sich um eine kranke Kuh —, und einige Tage später zeigte die Milch eine solche von 38,7. Oder es wurden gefunden 37,8 gegen 39,6 oder 38,2 gegen 39,4 usw. Da aber in allen diesen Fällen auch Unterschiede im spezifischen Gewicht und der fettfreien Trockenmasse auftraten, würde sich einwandfrei eine Wässerung der Milch ergeben, die aber tatsächlich nicht stattgefunden hat. Diese Feststellungen sind aber von großer Bedeutung für die Beurteilung der Milch. In zahlreichen Untersuchungen in diesem Jahre konnte ich die Feststellung machen, daß bei den geringsten Sekretionsstörungen der Milchdrüse, die manchmal nur vorübergehenden Charakters sind, die Refraktionszahl in ungünstigem Sinne beeinflußt wird. Und solche Sekretionsstörungen sind viel häufiger, als man bisher vermutet hat, und sind sowohl für den Tierbesitzer selbst als auch für den Untersucher der Milch mit den üblichen Methoden nicht erkennbar. Da somit die Refraktionszahl sowohl durch Verwässerung als auch durch normale Sekretion in gleichem Sinne verändert wird, nämlich eine Herabsetzung erfährt, ergibt sich deutlich, daß dieser Zahl bei der Milchbeurteilung eine Bedeutung beigelegt wird, die ihr garnicht zukommt.

Dagegen hat die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung überraschende Ergebnisse geliefert¹⁾.

Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch stellt eine konstante Größe dar, die sich im Laufe einer Lactationsperiode nicht ändert. Es wurde bei mehreren unserer Kühe nach drei Monaten noch eine unveränderte Gefrierpunktserniedrigung festgestellt. Die Gefrierpunktserniedrigungen der einzelnen Viertelsgemelke sind untereinander stets gleich. Bei zahlreichen Kühen, welche an Sekretionsstörungen litten, wurde in der Regel stets bei der Milch eine normale, manchmal eine erhöhte, aber niemals eine erniedrigte Gefrierpunktserniedrigung festgestellt. Aus diesem Grunde kann daher niemals eine Wässerung der Milch vorgetäuscht werden, wie dies z. B. bei der Refraktionszahl der Fall sein kann, und darin liegt eben die überragende Bedeutung dieser Methode. Zur Begutachtung von Einzelmilchen ist die Gefrierpunktserniedrigung unerlässlich²⁾, auch dann, wenn eine Stallprobe zum Vergleiche zur Verfügung steht.

Der Grund der Konstanz der Gefrierpunktserniedrigung liegt darin, daß ja bei dieser Bestimmung eigentlich der osmotische Druck der Milch gemessen wird. Nun ist aber die Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes die Grundbedingung für eine einwandfreie Zellfunktion, daher ist der tierische Organismus unter allen Umständen bestrebt, den osmotischen Druck konstant zu er-

¹⁾ Unsere Anstalt hat seit Oktober 1927 gleichfalls diese Methode eingeführt, siehe meine Publikation in den „Milchwirtschaftlichen Forschungen“.

²⁾ Mit Recht sagte Prof. König in der 24. Hauptversammlung Deutscher Nahrungsmittelchemiker im Jahre 1927: „Ich kann mir heute keine Beanstandung einer Milch wegen Wässerung mehr denken, ohne daß die kryoskopische Methode ausgeführt ist.“

halten und damit auch zwangsläufig die Gefrierpunktserniedrigung der Milch. Ein Beispiel hierfür sei kurz erwähnt. Bei einer Kuh mit guter Milchleistung wurden zu Beginn der neuerlichen Lactationsperiode die rückwärtigen Viertel atrophisch und sezernierten nur eine wässrige Flüssigkeit. Die beiden Vorderviertel gaben 13 Liter einer unveränderten, normal ausschenden Milch. Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch wurde mit 54,9 bestimmt, aber auch das wässrige Sekret wies eine solche von 54,8 auf. Ich möchte daher diese Methode nicht nur als eine physikalische, sondern direkt als eine biologische Methode bezeichnen.

Die in Verwendung kommende Apparatur ist eine etwas modifizierte Beckmannsche Anordnung. Die Milch wird zunächst in den Gefrierröhren in einem Vorkühlbade, das eine Temperatur von 3—6° besitzt, vorgekühlt. Das eigentliche Kühlbad hat eine Temperatur von —3 bis —6°. Der Gefrierpunkt wird mittels eines Beckmannschen Thermometers auf Hundertstel Grade abgelesen, die Tausendstel werden geschätzt. Wir verwenden ein Thermometer mit variablem Nullpunkt, da solche genauere Ergebnisse liefern als jene mit fixem Nullpunkt. Als erste und letzte Bestimmung wird der Nullpunkt mittels destillierten Wassers bestimmt. Bei einer großen Serie von Bestimmungen finde ich es angezeigt, nach etwa sieben bis zehn Bestimmungen immer wiederlich eine Nullpunktsbestimmung einzuschalten. In die vorgekühlte Gefrierröhre mit der Milch wird das Thermometer eingesenkt, die Gefrierröhre in das Kühlbad gebracht und die Milch zwecks gleichmäßiger Abkühlung mittels eines elektrisch betriebenen Rührwerkes gerührt. Die Milch unterkühlt sich, der Quecksilberfaden sinkt. Wenn der Faden ungefähr einen halben Grad unter den vermutlichen Gefrierpunkt der Milch herabgesunken ist, wird durch einen eingeimpften Milchkristall die Unterkühlung aufgehoben. Der Quecksilberfaden bleibt einen Augenblick stehen, um dann rasch emporzusteigen. An einem Punkte bleibt nun der Faden stehen. Durch leises Klopfen des Thermometers mit einem Klopfer — nicht mit dem Finger — wird beobachtet, ob derselbe noch steigt und, wenn nicht, der Stand des Fadens durch eine Lupe abgelesen und notiert. Es ist dies der Gefrierpunkt der betreffenden Milch. Vor Ingebrauchnahme des Thermometers ist der Korrektionsfaktor desselben mittels einer n_{10} -Kaliumchloridlösung zu bestimmen. Die Berechnung erfolgt folgendermaßen: Man bildet zunächst die Differenz aus Nullpunkt und Gefrierpunkt der Milch und erhält so die Gefrierpunktserniedrigung. Durch Multiplikation mit dem Korrektionsfaktor erhält man die wahre Gefrierpunktserniedrigung. Pritzker hat vorgeschlagen, zur leichteren Übersicht das erhaltene Resultat mit hundert zu multiplizieren, und erhält so das $4 \cdot 10^2$, die übliche Ausdrucksweise für die Gefrierpunktserniedrigung. Der Gefrierpunkt der Milch wird aber beeinflußt durch den Säuregrad und durch zugesetzte Konservierungsmittel. Daher muß bei jeder Bestimmung gleichzeitig der Säuregrad nach Soxhlet-Henkel bestimmt werden. Der Gefrierpunkt der Milch wird auf 7° S. H. bezogen. Ein höherer Säuregrad erhöht die Gefrierpunktserniedrigung, ein niedrigerer Säuregrad setzt sie herab. Und zwar beträgt die anzuwendende Korrektur für einen Säuregrad rund 0,008°, welche also bei höheren Säuregraden abzuziehen, bei niedrigeren hinzuzuzählen ist. Hat die zur Untersuchung gelangende Milch einen höheren Säuregrad als 12° S. H., so stimmt die angewandte Korrektur nicht mehr und bekommt man zu niedrige Resultate, so daß es angezeigt erscheint, bei Proben mit derart hohem Säuregrad die Bestimmung nicht mehr auszuführen.

Ein Schmerzenskind bildet die Konservierung der zur Untersuchung gelangenden Milch. Es kommt hier ausschließlich das Formalin in Betracht, welches aber den Gefrierpunkt äußerst stark beeinflußt. Wir helfen uns damit, daß die von unseren Revisoren zur Untersuchung gebrachte Milch mit einer genau vgeschriebenen Menge Formalin konserviert und eine entsprechende Korrektur angewendet wird. Meiner Ansicht nach ist es daher ganz zwecklos, wenn Milchproben mit einer unbekannten Menge Formalin konserviert zur Untersuchung gelangen. Ein brauchbares Konservierungs-

mittel wäre eine Sublimatlösung von bestimmter Stärke, die den gleichen Gefrierpunkt wie Milch besitzt. Doch bestehen gegen deren Verwendung wegen ihrer Giftigkeit Bedenken. Es wird somit Aufgabe der weiteren Forschung sein, ein brauchbares Konservierungsmittel zu finden.

Bis zu Beginn des Jahres 1928 wurde bei 188 Stallproben die Gefrierpunktsbestimmung durchgeführt und als niedrigster Wert in je einem Falle 51,5 und 51,6 gefunden. Der aus diesen Stallproben errechnete Mittelwert liegt bei 54,8³⁾. Bis Ende Oktober 1928 wurden 462 Stallproben auf ihren Gefrierpunkt untersucht und in zwei Fällen als niedrigster Gefrierpunkt ein solcher von 51,5 gefunden. Der Mittelwert aus diesen 462 Stallproben ist 54,3. Im ganzen wurden bisher 650 Stallproben auf ihren Gefrierpunkt untersucht und ein Mittelwert von 54,5 errechnet. Da somit unter 650 Stallproben der niedrigste bisher gefundene Wert 51,5 beträgt, so kann ohne Bedenken jede Milchprobe, die von einzelnen Kühen stammt und einen Gefrierpunkt unterhalb dieses Wertes aufweist, als bestimmt verwässert erklärt werden. In allen solchen Fällen ist die Erhebung einer Stallprobe vollkommen überflüssig.

In meiner bereits erwähnten Arbeit „Die Gefrierpunktsbestimmung im Dienste der Milchkontrolle“ habe ich als Richtlinien für die Beurteilung von Einzelmilchproben angeführt, daß bei einer Gefrierpunktserniedrigung unter 50,0 eine Beanstandung ohne Stallproben bedenkenlos erfolgen kann, aber bereits auch erwähnt, daß bei weiterem Studium dieser Methode es möglich sein wird, die notwendigen Stallproben noch mehr einzuschränken. Nun glaube ich auf Grund der 650 ausgeführten Bestimmungen an Stallproben mitteilen zu können, daß bei einer Gefrierpunktserniedrigung von unter 51,0 die Milch unbedingt verwässert sein muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, und die hier mitgeteilten Ergebnisse sind nur vorläufige. Das bisher Ausgeführte bezieht sich auf Milch einzelner Kühe. Aber auch bei Mischmilch von Genossenschaften, Sammlern, Molkereien usw. leistet die Methode sehr gute Dienste, wenn sie auch zu deren Beurteilung nicht so unbedingt erforderlich ist wie bei Einzelmilch. In vielen Fällen, wo bei Mischmilch auf Grund der üblichen Untersuchung nur ein Verdacht einer Verwässerung ausgesprochen werden kann, wird die Gefrierpunktserniedrigung entscheiden, ob der Verdacht gerechtfertigt ist oder nicht.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch erwähnt, daß die Ausführung dieser Bestimmung große Aufmerksamkeit und Übung verlangt, besonders die angegebenen Temperaturen eingehalten werden müssen, da sonst nur zu leicht Fehlresultate erhalten werden. Trotzdem ist die Einführung dieser Methode eine Notwendigkeit.

Eine weitere, neu eingeführte Untersuchungsmethode ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Milch.

Bei der Untersuchung von Milch einzelner Kühe wurde die Beobachtung gemacht, daß viele Proben ein niedriges spezifisches Gewicht, eine niedrige fettfreie Trockenmasse und eine niedrige Refraktionszahl aufweisen. Aus diesen niederen Werten war der Verdacht einer Wässerung gegeben. Die ausgeführte Gefrierpunktsbestimmung ergab aber einen normalen oder etwas erhöhten Wert, so daß eine Verwässerung als aus-

³⁾ Siehe meine demnächst erscheinende Arbeit in „Milchwirtschaftliche Forschungen“

geschlossen gelten konnte. Diese niederen Werte mußten somit eine andere Ursache haben. Es zeigte sich nun, daß alle diese Milchproben eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit besaßen. Ich habe nun mit Unterstützung der Klinik für Bujatrik an der Tierärztlichen Hochschule in Wien an 10 kranken Kühen den Nachweis erbracht, daß normal sezernierte Milch eine elektrische Leitfähigkeit von höchstens $46,0 \times 10^{-4}$ zeigte, während bei abnormal sezernerter Milch dafür stets höhere Werte beobachtet wurden. Es wurde dann bei einigen hundert Kühen die Milch auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht, und ergab sich dabei, daß stets eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit Milchen von abnormaler Zusammensetzung entsprach, und umgekehrt Milche mit abnormaler Zusammensetzung stets eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen werden in einer Reihe von Mitteilungen veröffentlicht werden, von denen die erste demnächst in der Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel erscheinen wird. Es ergab sich einwandfrei, gestützt auf die tierärztlichen, klinischen Untersuchungen, daß wir in der elektrischen Leitfähigkeit ein verlässliches Mittel besitzen, um krankhaft veränderte Milch zu erkennen.

Da der osmotische Druck bedingt wird durch die in Lösung befindlichen Stoffe, also bei Milch durch die Salze und den Milchzucker, so würde bei einer Störung der Sekretion, die stets eine verminderte Produktion von Milchzucker zur Folge hat — daher auch stets eine verminderte Refraktionszahl —, der osmotische Druck verringert werden. Der tierische Organismus ist aber aus dem obenerwähnten Grund unter allen Umständen bestrebt, das Gleichgewicht des osmotischen Druckes aufrechtzuerhalten und reagiert auf die verminderte Produktion von Milchzucker sofort durch eine stärkere Abscheidung von Chlornatrium aus dem Blute in die Milch. Die Folge davon ist, daß der osmotische Druck und daher auch die Gefrierpunkterniedrigung konstant erhalten bleiben, aber durch die Verminderung des nicht ionisierten Milchzuckers und der Vermehrung des ionisierten Chlornatriums die Ionenkonzentration in der Milch vermehrt und daher die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird.

Als Beispiel sei wieder die schon früher erwähnte Kuh angeführt, bei der die Milch der beiden Vorderviertel eine schwach erhöhte Leitfähigkeit von $46,47 \times 10^{-4}$ zeigte, was ja nicht wundernehmen darf, während das Sekret der beiden rückwärtigen Viertel eine solche von $105,08 \times 10^{-4}$ zeigte.

Zur Ausführung dieser Messungen kann jede Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten verwendet werden. Nur müssen der Vergleichswiderstand und die Kapazität der Elektrode so gewählt werden, daß die Ablesung in der Brückenmitte erfolgt und ein scharfes Ton-

minimum erhalten wird. Die Messung erfolgt nach deutschem Muster bei 18° und erfolgt am besten in einem Thermostaten. Bei der Messung ist besonders auf die Temperatur zu achten und auch darauf, daß der Säuregrad der Milch sich in normalen Grenzen bewegt. Eine höhere Temperatur und ein Säuregrad über $8,5^{\circ}$ S. H. beeinflussen bereits merklich die erhaltenen Resultate nach oben.

Die Bedeutung dieser Methode für die Praxis konnte sich bisher noch nicht so recht auswirken, da wir aus mir unerklärlichen Gründen noch keine hygienische Milchkontrolle besitzen. Da aber krankhafte Veränderung der Milch in den meisten Fällen die Ursache von Qualitäts- und Fabrikationsfehlern der Milch und Milchprodukte ist, beginnen bereits mehrere Molkereien von selbst eine Kontrolle in dieser Richtung auszuüben. Sie verwenden dazu verschiedene sogenannte Schnellmethoden, wie z. B. die Alizarolprobe oder die Chlorofunkprobe usw., die aber alle nur eine geringe Sicherheit aufweisen und von der elektrischen Leitfähigkeit weitaus übertroffen werden.

Diese Methode wäre von unschätzbarem Wert nicht nur für den Untersucher sondern auch für jeden einzelnen Viehbesitzer, für Molkereien und Käsereien sowie auch für den Tierarzt. Ein Hindernis ist aber die umständliche und kostspielige Apparatur. Daher hat an der hiesigen Anstalt Dr. Uhl einen einfachen Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit konstruiert, der es jedermann, auch dem ungeschulten Laien, ermöglichen soll, rasch und einfach derartige Messungen auszuführen. Der Apparat ist bereits fertig durchkonstruiert. Alles Nähere über diese Methode wird aus den bereits angekündigten Mitteilungen zu erfahren sein.

Zum Schluße möchte ich noch erwähnen, daß seit ganz kurzer Zeit Versuche mit der Elektrolyse der Milch ausgeführt werden. Z. v. Marikovsky und E. Lindner der Chemischen und Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Budapest haben diese Methode ausgearbeitet zur Bestimmung des Alkalitätswertes der Milch zum Nachweise einer erfolgten Neutralisation. Diese Versuche wurden von mir aufgenommen und die Elektrolyse auch in anderer Richtung studiert; ein einwandfreies Urteil kann noch nicht abgegeben werden. Es scheint aber, daß diese Methode nicht nur zum Nachweis eines Sodazusatzes zur Milch verwertbar ist, sondern auch betreffs der Wässerung von Mischmilch wertvolle Aufschlüsse geben wird.

Nun noch kurz einige Worte über die Ausführung einer solchen Elektrolyse. Die Anode ist ein Platinstreifen, die Kathode eine Quecksilberelektrode. Als Diaphragma dient ein gehärtetes Filter Schleicher und Schüll 575. Über dem Quecksilber befinden sich 10 ccm $n/10$ -Schwefelsäure. Nach Einschaltung des Stromes beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, die nach etwa 40 Minuten aufhört. Damit ist die Elektrolyse beendet. Die Schwefelsäure wird zurücktitriert und daraus folgt der Alkalitätswert. [A. 227.]

Bemerkungen zur Mitteilung: Tetrafeuerlöscher und Phosgenbildung von Dr. J. Voigt, Bitterfeld.

Von Prof. Dr. med. et phil. Erhard Glaser.

Chemisches Laboratorium des pharmakognostischen Instituts der Universität Wien.

In dieser Zeitschrift, 41, 263 [1928], veröffentlichte ich mit Dr. S. Frisch einen Artikel: „Zum Phosgen nachweis in chemischen Feuerlöschern.“ Seite 501 nahm J. Voigt unter obigem Titel zu unseren Ausführungen Stellung. Besondere Umstände brachten es mit sich, daß mir die Stellungnahme Voigts erst jetzt zu Händen kam, womit meine etwas verspätete Entgegnung wohl genügende Erklärung findet.

Der von mir verfaßte Artikel befaßt sich in seiner Einleitung kurz referierend mit den herrschenden Ansichten über

chemische Feuerlöscher, die speziell durch Tetrachlorkohlenstoff getätigten werden, wie sie sich aus den bisher vorliegenden Literaturangaben ergeben, enthält Günstiges wie Ungünstiges und ist niemand zu Freude und niemand zu Leide geschrieben. Aus der Abhandlung geht eindeutig hervor, daß dem Tetrachlorkohlenstoff bei guter Löschwirkung technische Mängel insofern anhaften, als durch das Metallösungsvermögen dieser Verbindung im entscheidenden Augenblick unter Umständen die Betriebsfähigkeit in Frage gestellt sein kann. Überdies wurde aus der Literatur festgestellt, daß Tetrachlorkohlenstoff, der ja an und für sich nicht ungiftig ist, bei seiner Verwendung zu Feuerlöschzwecken das sehr giftige Phosgen zu bilden vermag und dazu auch schon Veranlassung gegeben hat. Der Gegenstand wurde, wie es ja selbstverständlich ist, vollkommen objektiv und in keiner Weise tendenziös behandelt.