

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4.

15. August 1913.

Band 26.

**Beiträge zur Beurteilung der Milchverfälschung auf Grund
der Lichtbrechung des Serums.**

Von

G. Schütz und L. Wein.

Mitteilung aus dem Königlichen Hygienischen Institut zu Beuthen O.-S.

[Eingegangen am 30. Mai 1913.]

Pfyl und Turnauer¹⁾ veröffentlichten vor einiger Zeit ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Milchseren. Es ist ihnen gelungen, zwei Essigsäureseren, Tetraserum I und II, darzustellen, die völlig klar und fettfrei sind, stets gleichmäßig ausfallen und sich nur durch die An- und Abwesenheit des Gesamt-Albumins und -Globulins voneinander unterscheiden. Kappeller²⁾ hat vor kurzem auf die Vor- und Nachteile dieser sog. Tetraseren hingewiesen und kommt zu dem Urteil, daß ihnen unbedingt der Wert größerer Genauigkeit und Wissenschaftlichkeit, sowie weiterer Verwendbarkeit zukommt, daß das Chlorcalciumserum aber sich durch schnellere Herstellbarkeit auszeichne und darum in der Praxis bei Massenuntersuchungen den Vorzug verdiene.

Pfyl und Turnauer selbst fassen die Vorzüge der Tetraseren für die Bestimmung der Lichtbrechung in folgendem zusammen:

1. Die Tetraseren sind vollkommen fettfrei und immer so klar, daß die Refraktion mit großer Genauigkeit und Schärfe bestimmt werden kann.

2. Formaldehyd als Konservierungsmittel hat gar keinen, andere Konservierungsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Salicylsäure, Benzoesäure u. a. haben keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Lichtbrechung der Tetraseren.

3. Kleine Abweichungen in der Menge der zugesetzten Essigsäure haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Lichtbrechung.

4. Das Altern der Milch hat keinen Einfluß auf die Herstellung der Tetraseren; auch die Lichtbrechung ändert sich hierdurch nur unwesentlich.

5. Die Lichtbrechung der Tetraseren, namentlich des Tetraserums I, wird durch Wasserzusatz zur Milch mehr beeinflusst als die des Chlorcalciumserums.

6. Die Tetraseren können außer zur Bestimmung der Lichtbrechung noch zu einer größeren Reihe von Untersuchungen verwendet werden.

Wir bringen der Herstellung des Chlorcalciumserums und der Beurteilung der Milch auf Grund der Lichtbrechung desselben schon seit langer Zeit großes Interesse

¹⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1912, 40, 245—304.

²⁾ Diese Zeitschrift 1913, 25, 235.

entgegen und haben auch schon umfangreiche Untersuchungen über die dem Verfahren anhaftenden Nachteile angestellt. Wir glauben deshalb in der Lage zu sein, zur Beantwortung der Frage, inwieweit die Vorzüge der Tetraseren für die Milchuntersuchung zutreffen, etwas beitragen zu können.

I. Was die Genauigkeit in der Bestimmung der Lichtbrechung der Tetraseren betrifft, so ersehen wir aus der Tabelle 3 von Pfyl und Turnauer, daß die Schwankungen für ein- und dieselbe Milch 0,1 R (= Lichtbrechung in Skalenteilen des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers bei 17,5°) betragen.

Auch wir haben schon früher die Genauigkeit beim Ablesen der Refraktometerwerte des Chlorcalciumserums geprüft. Zu diesem Zwecke hatten wir von 10 Milchproben je 10 Seren hergestellt und die Lichtbrechung derselben bestimmt. Die Differenz zwischen der höchsten und niedrigsten Ablesung¹⁾ betrug 1-mal 0,05 R, 4-mal 0,06 R, 4-mal 0,07 R, 1-mal 0,08 R, im Mittel also 0,06—0,07 oder rund 0,1 R. Die Tetraseren haben also, was die Genauigkeit der Ablesungen betrifft, vor dem Chlorcalciumserum nichts voraus.

II. Auch der Einfluß des Formaldehydszusatzes zur Milch auf die Lichtbrechung des Chlorcalciumserums war Gegenstand unserer Untersuchung. Theoretisch war ja von vornherein anzunehmen, daß derselbe bei den geringen Mengen, wie sie für die Konservierung der Milch notwendig und üblich sind, gleich Null sein wird, da etwa entstandenes Formalineiweiß beim Erhitzen ausfallen mußte. Unsere Untersuchungen bestätigen dies auch. Wir setzten 32 Milchproben wechselnde Mengen Formalin zu, und zwar zu je 100 ccm Milch

11-mal $\frac{1}{2}$ Tropfen (= etwa 0,02 0/0)	5-mal 3 Tropfen (= etwa 0,12 0/0)
6 „ 1 „ (= „ 0,04 0/0)	5 „ 4 „ (= „ 0,16 0/0)
5 „ 2 „ (= „ 0,08 0/0)	

Unsere Ergebnisse waren folgende:

Formalinzusatz auf 100 ccm Milch.

a) $\frac{1}{2}$ Tropfen.

Vor dem Zusatz:	38,23	38,56	38,29	38,89	37,66	38,19	37,99	37,72	39,05	38,38	39,24
Nach dem Zusatz:	38,25	38,47	38,39	38,82	37,72	38,30	38,05	37,76	39,12	38,39	39,19.

b) 1 Tropfen.

Vor dem Zusatz:	37,46	38,47	38,46	38,63	38,94	38,80
Nach dem Zusatz:	37,47	38,39	38,40	38,58	38,95	38,75.

c) 2 Tropfen.

Vor dem Zusatz:	38,50	38,55	38,73	38,59	38,53
Nach dem Zusatz:	38,52	38,48	38,79	38,62	38,48.

d) 3 Tropfen.

Vor dem Zusatz:	39,02	38,70	38,94	38,33	38,47
Nach dem Zusatz:	39,10	38,75	38,88	38,26	38,55.

e) 4 Tropfen.

Vor dem Zusatz:	39,21	38,70	38,50	38,60	38,60
Nach dem Zusatz:	39,21	38,74	38,44	38,59	38,64.

¹⁾ Wir wichen beim Ablesen der Werte am Eintauchrefraktometer von der Praxis insofern ab, als wir dieselben in Hundertstelgraden, die sich ja an der Mikrometerschraube bequem abschätzen lassen, angeben. Wir weisen hierbei auf die Notwendigkeit hin, das Prisma des Eintauchrefraktometers nach kurzem Eintauchen in das Serum nochmals abzutrocknen, und dann erst abzulesen, da hierdurch die Schärfe der Ablesung wesentlich gesteigert wird. — Vergl. Mai und Rothenfußer, Diese Zeitschrift 1909, 18, 741, Anmerkung.

Wir sehen aus obigen Zahlen, daß die Refraktometerwerte des Chlorcalciumserums durch den Formalinzusatz nicht beeinflußt werden. Die Schwankungen der Werte gehen über 0,1 R nicht hinaus. Da Pfyl und Turnauer auch bei den Tetraseren diese Schwankung zu verzeichnen haben (vergl. Tabelle 23, S. 283), so ist auch in diesem Punkte das Chlorcalciumserum den Tetraseren gleichwertig.

III. Was nun die äußere Beschaffenheit der Tetraseren betrifft, so zeichnen sie sich in der Tat vor dem Chlorcalciumserum durch große Klarheit aus. Das Chlorcalciumserum hingegen ist nur bei ganz frischer Milch klar. Ist der Säuregrad der letzteren auf 9,5—10,0 gestiegen, so ist das Serum trübe und kann auch durch Filtrieren nicht völlig geklärt werden. Ja, es kommt mitunter vor, daß das Chlorcalciumserum in diesem Säurestadium der Milch so trübe ist, daß es überhaupt nicht möglich ist, die Refraktometerzahl auch nur annähernd abzulesen. Erst wenn der Säuregrad der Milch auf ungefähr 16—17 gestiegen ist, wird das Caseingerinnsel grobflockig, und nun läßt sich das Serum durch Filtrieren vollständig klar und blank erhalten. Diese Trübung des Chlorcalciumserums beim Altern der Milch ist zwar einerseits ein entschiedener Nachteil gegenüber den Tetraseren, andererseits jedoch auch insofern ein Vorteil, als gerade diese Eigenschaft des Chlorcalciumserums dem erfahrenen Fachmann Gelegenheit gibt, sich über das Alter der Milch rasch zu orientieren.

Pfyl und Turnauer haben über die Zusammensetzung der Seren, insbesondere über den Kalkgehalt derselben sehr interessante Untersuchungsergebnisse mitgeteilt. Sie haben 53,35 ccm Milch, entsprechend 50 ccm Tetraserum, mit 1 ccm 20%-iger Essigsäure und 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt und zentrifugiert. 25,5 ccm des abpipettierten Serums enthielten genau dieselbe Menge Calcium, wie der Rest des Serums zusammen mit dem Caseinkuchen. Ganz anders hingegen verhielt sich das Chlorcalciumserum. Sie haben 60 ccm Milch, entsprechend 57,2 ccm Serum, mit der entsprechenden Menge Chlorcalcium versetzt und im Wasserbade erhitzt. 28,6 ccm des abgegossenen Serums enthielten 0,026 g CaO, die andere Hälfte mit dem Niederschlag zusammen ergab dagegen mehr Kalk: 0,187 g CaO. Es werden also bei Anwendung von Chlorcalcium als Fällungsmittel der Eiweißstoffe die Carbonate, Phosphate, Citrate und der Caseinkalk zum Teil ausgefällt und dadurch der Mineralstoffgehalt des Milchserums je nach der Acidität der Milch mehr oder weniger verändert.

In dieser verschiedenen Zusammensetzung der Tetraseren und des Chlorcalciumserums liegen nun unseres Erachtens die großen Vorteile der ersteren vor dem letzteren. Denn die beim Altern der Milch entstehende Milchsäure löst die durch die Einwirkung des Chlorcalciums abgeschiedenen Calciumsalze wieder auf und bewirkt dadurch die langsam fortschreitende Erhöhung des Refraktometerwertes des Chlorcalciumserums. Die Tetraseren hingegen enthalten den gesamten Kalk der Milch gelöst; ihr Kalkgehalt kann also durch die entstehende Milchsäure nicht verändert werden.

Auffallend ist uns nur, daß Pfyl und Turnauer die Angabe machen: Die Zunahme der Lichtbrechung des Chlorcalciumserums sei bis zu etwa 16 Säuregraden (nach Soxhlet) ganz unerheblich. Diese Zunahme beträgt nach ihren Versuchen im Höchstfalle 0,3 R. Wir können diese Beobachtung nicht bestätigen. Nach unseren Untersuchungen kommen vereinzelt ganz geringe Zunahmen der Lichtbrechung vor; meist sind sie aber wesentlich höher und erreichen einen Wert von 1,0—1,1 R.

Wir versuchten schon vor den Veröffentlichungen von Pfyl und Turnauer festzustellen, ob und welche Beziehungen zwischen dem Säuregrad der Milch und dem

Refraktometerwert des Chlorcalciumserums bestehen, ob es vielleicht möglich wäre, durch Bestimmung des Säuregrades der Milch den wahren Refraktometerwert des Serums zu ermitteln. Wir haben bei 46 Milchproben das Ansteigen des Säuregrades und die fortschreitende Erhöhung des Refraktometerwertes des Chlorcalciumserums auf das eingehendste und genaueste verfolgt. Leider befriedigten uns die Resultate in keiner Weise, und wir haben deshalb auch von der Veröffentlichung unserer Untersuchungen Abstand genommen.

IV. In der Fällung der Carbonate, Phosphate, Citrate und des Caseinkalkes durch das Chlorcalcium liegt aber auch der Grund einer anderen, bisher unseres Wissens noch nicht veröffentlichten Eigenschaft des Chlorcalciumserums. Wie nämlich der Refraktometerwert des letzteren mit dem Altern und Sauerwerden der Milch steigt, so steigt er auch mit der Länge der Kühldauer des fertigen Serums.

Wenn man von einer und derselben Milchprobe eine größere Anzahl von Chlorcalciumseren herstellt, so macht man die Beobachtung, daß die Lichtbrechung desselben um so höher steigt, je länger das Serum im Kühlbad gestanden hat, d. h. je später man zur Bestimmung des Refraktometerwertes schreitet. Nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einer Reihe von diesbezüglichen Untersuchungen.

Refraktionen der Chlorcalciumseren.

Kühldauer	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
$\frac{1}{2}$ Stunde	38,89	38,42	38,48	39,51	39,81	39,70	37,80
1 „	38,90	38,57	38,54	39,63	39,90	39,74	—
2 „	38,96	38,66	38,64	—	—	—	—
4 „	39,05	38,72	38,76	39,76	39,99	40,08	—
6 „	39,08	38,79	38,81	—	—	—	—
16 „	—	—	—	39,92	40,26	40,30	38,40
24 „	39,30	39,10	39,21	40,12	40,35	40,45	—
2 Tage	39,40	39,16	39,39	—	—	—	38,73
4 „	—	—	—	—	—	—	38,98
6 „	40,00	39,58	39,51	—	—	—	39,41
8 „	—	—	—	—	—	—	39,80
10 „	—	—	—	—	—	—	42,02

Wir waren uns im ersten Augenblicke, als wir rein zufällig diese Beobachtungen machten, über die Ursache dieser zunehmenden Steigung der Refraktometerwerte nicht klar. Sie in einer rasch eintretenden Zersetzung des Serums suchen zu müssen, war nicht anzunehmen, zumal eine solche eher eine Erniedrigung als eine Erhöhung der Lichtbrechung verursachen mußte. Es waren also nur 2 Möglichkeiten gegeben: Entweder tritt eine allmähliche Wasserverdunstung durch das Kühlrohr ein, oder es gehen ausgeschiedene Teile des Serums allmählich wieder in Lösung.

Zur Aufklärung dieser Erscheinung verfahren wir folgendermaßen: Wir stellten von Milchproben in gewohnter Weise je eine größere Anzahl Chlorcalciumseren her. Im Serum A stellten wir den Refraktometerwert sofort fest. Die Kochröhrchen B ließen wir unverändert im Kühlwasser stehen. C vereinigten wir in vorgeschriebener

Weise mit dem gebildeten Kondenswasser, nahmen dann das Kühlrohr ab und verschlossen die Kochröhrchen mit gut schließenden Gummistopfen. In diesen Proben konnte also eine Wasserverdunstung nicht mehr stattfinden. Die Sera D vereinigten wir ebenfalls mit dem gebildeten Kondenswasser, gossen dann die Sera (ohne das ausgeschiedene Koagulum) in neue trockene Röhrchen über und verschlossen sie ebenfalls mit festsitzenden Gummistopfen. In diesen letzten Proben war also weder eine Wasserverdunstung noch eine eintretende allmähliche Lösung der ausgeschiedenen Stoffe möglich.

Diese Versuche ergaben folgende Werte:

Kühl- dauer	Milch No. 1				Milch No. 2				Milch Nr. 3			
	Serum A	Serum B	Serum C	Serum D	Serum A	Serum B	Serum C	Serum D	Serum A	Serum B	Serum C	Serum D
1/2 Stunde	39,11	—	—	—	38,48	—	—	—	38,25	—	—	—
6 Stunden	—	39,49	39,49	39,18	—	39,48	39,52	38,50	—	39,24	39,28	38,27
18 „	—	9,71	39,74	39,14	—	39,60	39,69	38,55	—	39,61	39,56	38,30
30 „	—	39,81	39,80	39,20	—	39,95	39,91	38,58	—	39,86	39,84	38,31
48 „	—	39,92	39,89	39,22	—	40,12	40,10	38,60	—	39,95	39,90	38,33

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß die Erhöhung der Refraktometerzahl nicht in einer Wasserverdunstung seinen Grund haben kann, denn die unter Gummistopfen-Verschuß aufbewahrten Seren C zeigen dieselbe Erhöhung der Werte wie die Seren B. Die selbsttätige Erhöhung wird vielmehr dadurch verursacht, daß das Serum mit dem Koagulum in Berührung bleibt, denn die Seren D ohne Koagulum zeigen diese Erhöhung nicht. Nach den Untersuchungen von Pfyl und Turnauer handelt es sich hierbei jedenfalls um die langsame und allmähliche Wiederauflösung der ausgeschiedenen Kalksalze auch ohne Mitwirkung von Milchsäure.

Die obigen Versuche zeigen übrigens, daß beim Chlorcalciumserum die Kühldauer genau eingehalten werden muß, wenn man beim Ablesen der Refraktometerwerte nicht unerhebliche Fehler vermeiden will. Sie zeigen aber auch in dieser Hinsicht die Überlegenheit der Tetraseren, bei welchen eine Spontanerhöhung der Lichtbrechung infolge ihrer Zusammensetzung ausgeschlossen ist.

V. Es gibt nun ein Mittel, die durch das Altern der Milch bewirkte Erhöhung der Lichtbrechung des Chlorcalciumserums hintanzuhalten, nämlich den Formalinzusatz zur Milch. Wie wir schon unter II. mitgeteilt haben, vermag Formaldehyd infolge seiner Einwirkung auf das Eiweiß die Lichtbrechung des Chlorcalciumserums nicht zu erhöhen. Formaldehyd verhindert aber auch auf kürzere oder längere Zeit, je nach der zugefügten Menge, das Sauerwerden der Milch und erhält daher auch die Refraktometerzahl für eine gewisse Zeit auf einem konstanten Wert. Wir haben auch darüber praktische Versuche (32) angestellt und haben ermittelt, wie lange verschiedene zugesetzte Mengen Formalin zur Milch eine Erhöhung der Lichtbrechung zu verhindern vermögen. Die Formalinzusätze betrugen 1/2 bis 4 Tropfen zu je 100 ccm Milch. Wir lassen die Versuche nachstehend folgen:

Formalinzusatz auf je 100 ccm Milch.

Zeit der Unter- suchung	a) $\frac{1}{2}$ Tropfen										
	No. 47	No. 48	No. 49	No. 50	No. 51	No. 52	No. 53	No. 54	No. 55	No. 56	No. 57
Sofort nach dem Zusatz . . .	38,25	37,47	38,39	38,82	37,72	38,30	38,05	37,76	38,39	39,12	39,19
Nach 1 Tage .	38,31	37,60	38,42	38,81	37,86	—	38,18	37,86	38,44	39,05	39,20
„ 2 Tagen	38,61	37,79	38,70	39,29	38,32	38,70	38,29	38,12	38,72	39,21	39,32

Zeit der Unter- suchung	b) 1 Tropfen						c) 2 Tropfen				
	No. 60	No. 61	No. 62	No. 81	No. 82	No. 83	No. 63	No. 64	No. 65	No. 66	No. 78
Sofort nach dem Zusatz . . .	37,47	38,39	38,40	38,58	38,95	38,75	38,52	38,48	38,79	38,62	38,48
Nach 1 Tage .	37,49	38,34	38,44	38,79	38,96	38,75	38,56	38,49	38,78	38,59	38,49
„ 2 Tagen	37,61	38,40	38,47	—	38,99	38,88	38,50	38,46	38,75	38,62	38,60
„ 3 „	—	38,70	38,72	—	39,46	39,18	38,61	38,51	38,84	38,64	38,63
„ 4 „	—	—	—	—	—	—	38,58	38,55	38,87	38,60	—
„ 5 „	—	—	—	—	—	—	38,68	38,58	39,10	38,66	38,82
„ 6 „	—	—	—	—	—	—	38,52	38,82	—	38,87	38,93
„ 7 „	—	—	—	—	—	—	38,88	—	—	—	—

Zeit der Unter- suchung	d) 3 Tropfen					e) 4 Tropfen				
	No. 68	No. 69	No. 70	No. 79	No. 80	No. 71	No. 72	No. 73	No. 74	No. 75
Sofort nach dem Zusatz	39,10	38,75	38,88	38,26	38,55	39,21	38,74	38,44	38,59	38,64
Nach 1 Tage . . .	39,15	38,70	38,87	38,26	38,59	—	38,71	38,45	—	—
„ 2 Tagen . . .	39,12	38,81	38,90	38,34	38,55	39,18	38,68	—	38,61	38,74
„ 3 „ . . .	39,18	38,77	38,86	38,28	—	—	38,73	—	—	—
„ 4 „ . . .	39,12	38,81	38,94	38,30	38,71	39,26	—	38,40	—	38,68
„ 5 „ . . .	39,45	38,96	38,93	38,34	—	—	38,78	—	38,66	—
„ 6 „ . . .	—	39,04	38,96	38,33	—	39,22	38,78	38,49	—	38,70
„ 7 „ . . .	—	—	39,18	38,61	—	—	—	—	—	—
„ 8 „ . . .	—	—	—	—	—	39,24	38,82	38,52	38,58	38,75
„ 10 „ . . .	—	—	—	—	—	39,28	38,99	38,54	38,68	38,78
„ 12 „ . . .	—	—	—	—	—	—	—	38,86	—	38,67
„ 14 „ . . .	—	—	—	—	—	39,51	—	—	38,84	39,00

Wir ersehen aus dieser Tabelle, daß bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ Tropfen Formalin zu je 100 ccm Milch teilweise (No. 48, 51, 53, 54) schon nach 1 Tage eine merkliche Erhöhung der Refraktometerzahl eintritt. Nach 2 Tagen ist sie sogar schon allgemein.

Bei Zusatz von 1 Tropfen erhöht sich die Refraktometerzahl des Serums bei 2 Ausnahmen (No. 60 und 61) erst am 3. Tage.

Bei Zusatz von 2 Tropfen Formalin tritt die Erhöhung frühestens am 5. Tage, bei 3 Tropfen ebenfalls am 5. Tage ein (No. 80 schon am 4. Tage).

Bei Zusatz von 4 Tropfen Formalin zu je 100 ccm Milch hält sich die Refraktometerzahl lange Zeit auf gleicher Höhe. Erst am 10. Tage (in 3 Fällen am 14. Tage) konnte eine merkliche Erhöhung festgestellt werden.

Die Erklärung für diesen Vorgang ergibt sich von selbst. Der Formalinzusatz verhindert als gärungshemmendes Mittel das Anwachsen der Milchsäuremengen und damit bei der Herstellung des Serums die Lösung der ausgeschiedenen Kalksalze. Die Dauer dieser Konservierung der Milch wird naturgemäß sehr von der Temperatur abhängen, bei der die Milch aufbewahrt wird. Da wir diese Versuche im Laufe des Sommers ausführten, wird es bei kühler Aufbewahrung sicher gelingen, auch noch für längere Zeit, als eben angegeben ist, die Konstanterhaltung der Lichtbrechung des Chlorcalciumserums durch Formalinzusatz zur Milch zu erreichen.

Die selbsttätige Erhöhung der Lichtbrechung beim Aufbewahren vermag leider, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, der Formalinzusatz zur Milch nicht zu verhüten. Es wäre auch nicht einzusehen, wie der Zusatz von einigen Tropfen Formalin zur Milch die Lösung der ausgeschiedenen Kalksalze im Serum zurückhalten sollte. Es ist also auch beim Formalinzusatz zur Milch unbedingt nötig, die Bestimmung der Lichtbrechung sofort nach der Abkühlung des Serums vorzunehmen, um grobe Fehler zu vermeiden.

Formalin-Zusatz auf je 100 ccm Milch.

Kühldauer	Probe No. 1			Probe No. 2			Probe No. 3			Probe No. 4		
	0	2 Tropfen	4 Tropfen	0	2 Tropfen	4 Tropfen	0	2 Tropfen	4 Tropfen	0	2 Tropfen	4 Tropfen
1/2 Stunde	39,39	39,39	39,39	38,69	38,65	38,64	38,33	38,34	38,30	39,06	39,02	39,03
5 Stunden	39,74	39,75	39,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16 „	—	—	—	39,03	39,02	39,05	38,60	38,55	38,59	39,28	39,20	39,21
36 „	39,73	39,80	39,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42 „	—	—	—	39,18	39,20	39,16	39,12	39,13	39,04	39,49	39,48	39,48

VI. Wenn Pfyl und Turnauer als weiteren Vorteil der Tetraseren, besonders des Tetraserums I, anführen, daß sie gegen Wasserzusatz empfindlicher seien als das Chlorcalciumserum, so glauben wir, daß dieser Vorteil, der sich als ein ganz geringer herausstellt, keine entscheidende Rolle spielen wird. Nach ihren Untersuchungen bewirkt ein 5⁰/₀-iger Wasserzusatz zur Milch eine Abnahme der Lichtbrechung von 1,4 R, ein 10⁰/₀-iger Wasserzusatz von 2,5—2,8 R. Derselbe Wasserzusatz bewirkt beim Chlorcalciumserum eine Abnahme von 1,3 bzw. 2,2—2,5 R. Wenn man in Betracht zieht, daß diese Werte nur auf 0,1 R genau sind, kann dieser Vorzug kaum ins Gewicht fallen.

VII. Die Tetraseren haben aber auch ihre Nachteile und diese liegen hauptsächlich in ihrer Herstellung. Wollen wir sie gerade nicht kompliziert nennen, so ist sie eben doch nicht so einfach, wie die des Chlorcalciumserums. Selbst wenn eine passende Schüttelmaschine zur Verfügung steht, erfordert immerhin der 2-malige Zusatz von Substanzen (Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäure), das 2-malige Schließen der Flaschen und Schütteln, dann das darauffolgende Zentrifugieren oder Filtrieren mehr manuelle Tätigkeit und größeren Zeitaufwand als die Herstellung des Chlorcalciumserums. Wir erwähnen, daß Kappeller mit 5 Minuten langem Schütteln nicht

auskam und daher dasselbe allgemein auf 10 Minuten ausdehnte. Kappeller sah auch aus Zweckmäßigkeitsgründen von einem Zentrifugieren ab und nahm die Klärung durch Filtrieren vor. Wir glauben aber, daß gerade bei Massenuntersuchungen die Filtration viel zu umständlich ist und viel zu viel Zeit erfordert, das Zentrifugieren also das zweckmäßigste ist.

Zu berücksichtigen ist auch, worauf ebenfalls Kappeller hinweist, daß die Abnahme der Lichtbrechung beim Tetraserum I nicht eindeutig ist, sondern ihren Grund auch in der Erhitzung der Milch über 65° haben kann, daß also in diesem Falle weitere Untersuchungen vorgenommen werden müssen.

Daß die Lichtbrechung des Serums durch das Altern der Milch beeinflusst wird, ist ein Übelstand, der leider beiden Arten von Seren, den Tetraseren und den Chlorcalciumseren, anhaftet. Die Änderung der Lichtbrechung der Tetraseren beträgt nach den Untersuchungen von Pfyl und Turnauer bis zu 26 Säuregraden 0,7—0,8 R; sie ist also nicht wesentlich geringer wie beim Chlorcalciumserum. Daß das Altern der Milch bei den Tetraseren wie der Wasserzusatz eine Abnahme der Lichtbrechung bewirkt, ist unserer Ansicht nach dagegen ein Nachteil der Tetraseren und zwar um so mehr, als man bei den Tetraseren nicht durch die äußere Beschaffenheit auf die fortgeschrittene Säuerung und das Altern der Milch aufmerksam gemacht wird, wie es beim Chlorcalciumserum der Fall ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Wenn wir unsere vorstehenden Ausführungen kurz zusammenfassen, so kommen wir zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Lichtbrechung ist bei dem Chlorcalciumserum und Tetraserum, exaktes Arbeiten vorausgesetzt, gleich.

2. Eine Erhöhung der Refraktometerzahl des Chlorcalciumserums tritt außer bei der Säuerung der Milch auch auf, wenn das Serum längere Zeit mit dem Koagulum in Berührung bleibt. Die Ursache ist in beiden Fällen eine Wiederauflösung beim Kochen ausgeschiedener Kalksalze. Um Fehler bei der Bestimmung der Refraktometerzahl der Chlorcalciumseren zu vermeiden, ist daher die Kühldauer möglichst nicht über $\frac{1}{2}$ Stunde auszudehnen.

3. Die Erhöhung der Refraktion durch das Altern der Milch läßt sich durch Zusatz von 3—4 Tropfen Formalin zu 100 ccm Milch bis zu 12 Tagen zurückhalten, da der Formalinzusatz ohne Einfluß auf die Lichtbrechung ist, wohl aber die Säuerung der Milch verhindert.

4. Den nach Pfyl und Turnauer hergestellten Tetraseren ist zwar der Wert größerer Wissenschaftlichkeit und weiterer Verwendbarkeit zuzusprechen, in bezug auf die Beurteilung auf einen Wasserzusatz zur Milch bieten sie jedoch für die allgemeine Milchkontrolle keinen wesentlichen Vorteil, zumal die Herstellungsweise der Chlorcalciumseren rascher und handlicher ist.
