

Eine neue Reaktion zur Unterscheidung von roher und erhitzter Milch sowie zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.

Von

W. Percy Wilkinson und Ernst R. C. Peters.

Mitteilung aus dem Government Laboratory of Victoria in Melbourne (Australien).

Die zurzeit bekannten Verfahren zur Unterscheidung von roher und gekochter bzw. auf mindestens 78° erhitzter Milch beruhen hauptsächlich auf zwei Reaktionen:

1. auf der Koagulierung des Käsestoffs und dem Nachweise des Albumins im Filtrat;
2. auf der Freimachung des Sauerstoffs aus Wasserstoffsuperoxyd durch Enzyme der Milch und dem Nachweise dieses Sauerstoffes durch geeignete Mittel.

Die Verfahren, welche auf der Koagulierung des Käsestoffs und dem Nachweise des Albumins im Filtrate beruhen, sind meistens umständlich und zeitraubend, weshalb zum Nachweise gekochter Milch hauptsächlich die Verfahren, welche der zweiten Gruppe angehören, angewendet werden.

Babcock¹⁾ hat im Jahre 1889 gefunden, daß ungekochte Milch, mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, dieses in freien Sauerstoff und Wasser zerlegt, während gekochte Milch hierzu nicht imstande ist. Seitdem haben sich zahlreiche Forscher bemüht, die Ursache für diese Reaktion zu finden. In einer interessanten Mitteilung über die Enzyme der Milch spricht sich Neumann Wender²⁾ dahin aus, daß diese Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch ein Enzym der Milch hervorgerufen werde. Dieses Enzym, welches er Peroxydase nennt, ist eine Anaeroxydase, welche Sauerstoff aus Peroxyden freimacht und denselben auf oxydierbare Substanzen überträgt. Die Peroxydase wird bei einer Temperatur von 78° inaktiv und bei höherer Temperatur zersetzt. Diese Eigenschaft der Milch versuchte V. Storch³⁾ zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch zu verwenden, und er empfahl die Einwirkung des Sauerstoffs auf Jodkalium-Stärkelösung als eine geeignete Farbenreaktion; er machte ferner darauf aufmerksam, daß auch einige organische Verbindungen wie Guajakol, Hydrochinon, α -Naphtol, Paraphenyldiamin, Pyrogallussäure u. a. sich für diesen Zweck gut eignen und erklärte schließlich das Paraphenyldiamin, welches bei Gegenwart von aus Wasserstoffsuperoxyd freigemachtem Sauerstoff die Milch blau färbt, als das geeignetste Mittel. Seit Storch's Veröffentlichungen haben viele andere Forscher seine Ergebnisse nachgeprüft. F. Schaffer⁴⁾, Utz⁵⁾, M. Siegfeld⁶⁾ und andere erklärten ebenfalls die Paraphenyldiamin-Reaktion als die empfehlenswerteste. du Roi

¹⁾ S. M. Babcock, The Constitution of Milk etc. — Agric. Experim. Stat. University of Wisconsin, Madison 1889, Bull. No. 18.

²⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1903, 6, 1.

³⁾ V. Storch, 40^{de} Beretning fra den kgl. Veterinar og Landbohojskoles Laboratorium for landokonomiske Forsorg. Kjøbenhavn 1898, A. Bang, 46 Seiten.

⁴⁾ Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1900, 38, 169 u. 209.

⁵⁾ Pharm. Zentralhalle 1901, 42, 149—150.

⁶⁾ Milch-Ztg. 1901, 30, 723—725.

und Köhler¹⁾ suchten nach einem billigeren Mittel als dem Paraphenylendiamin und veröffentlichten ihre Erfahrungen mit Jodkalium-Stärkelösung, welche, wie oben erwähnt, bereits im Jahre 1899 von Storch benutzt, aber als nicht empfindlich genug verworfen war. Utz²⁾ trat später auf Grund seiner Erfahrungen der Ansicht von du Roi und Köhler bei, daß die Reaktion mit Jodkalium-Stärkelösung von größerer praktischer Bedeutung sei als die Storch'sche Paraphenylendiamin-Reaktion wegen der geringen Haltbarkeit der Paraphenylendiamin-Lösung und des wesentlich höheren Preises dieses Präparates. M. Siegfeld³⁾ unterwarf im Jahre 1903 alle bis dahin bekannten Verfahren einer eingehenden Prüfung und kam zu der Überzeugung, daß die Paraphenylendiamin-Reaktion alle anderen an Empfindlichkeit übertreffe, und dieses Verfahren wurde denn auch später in Italien (1904), Frankreich (1905) und in der Schweiz (1905) als amtliche Methode zur Unterscheidung roher und gekochter Milch angenommen.

Obgleich die Paraphenylendiamin-Reaktion jetzt wohl am meisten verwendet wird, so ist sie doch nicht ganz einwandfrei. Die beiden Einwände, welche du Roi und Köhler sowie Utz in bezug auf Haltbarkeit und Preis des Paraphenylendiamins machten, fanden wir bestätigt, dazu kommt noch ein dritter Nachteil, nämlich daß die Reaktion an Deutlichkeit zu wünschen übrig läßt.

Wir sahen uns daher nach einer geeigneteren Substanz um und fanden eine solche im Benzidin (Paradiamidodiphenyl $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}_2$). Die alkoholische Lösung des essigsäuren Benzidins gibt mit aus Wasserstoffsuperoxyd freigemachtem Sauerstoff eine starke Blaufärbung. Die Reaktion wird in ähnlicher Weise wie die mit Paraphenylendiamin ausgeführt.

Zu 10 ccm der zu prüfenden Milch fügt man 2 ccm einer etwa 4 $\frac{0}{0}$ -igen alkoholischen Benzidinlösung hinzu, dann 2—3 Tropfen Essigsäure — welche Menge zur Gerinnung der Milch hinreichend ist — und schließlich 2 ccm einer 3 $\frac{0}{0}$ -igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Bei ungekochter Milch tritt sofort deutliche Blaufärbung ein. Es ist ratsam, die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds an der Wandung des schräg gehaltenen Reagensglases hinunterfließen zu lassen, anstatt sie mit der Milch zu mischen. Milch, die bis 78° C oder darüber erhitzt worden ist, bleibt unverändert.

Wir haben die Paraphenylendiamin-, Guajak- und Benzidin-Reaktionen mit einander verglichen und fanden, daß bei allen drei Reagenzien die Erscheinung bei auf 79° C erwärmter Milch ausbleibt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Erhitzungsgrad ° C	Paraphenyl- diamin-Reaktion	Guajak-Reaktion	Benzidin-Reaktion
70°	stark	stark	stark
75°	stark	stark	stark
77°	weniger stark	weniger stark	weniger stark
78°	schwach	0	schwach
79°	0	0	0
80°	0	0	0

Wir haben ferner Mischungen von roher und gekochter Milch hergestellt, um festzustellen, welcher Prozentsatz von roher Milch sich noch durch die Benzidin-Reaktion

¹⁾ Milch-Ztg. 1902, 31, 17—18.

²⁾ Dasselbst 1902, 31, 145—146.

³⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1903, 16, 764.

erkennen läßt, und fanden, daß Mischungen mit 15 % roher Milch noch deutliche Blaufärbungen geben. Bei einem Gehalte von 10 % roher Milch ist die Reaktion schwächer und 5 % rohe Milch lassen sich bereits nicht mehr nachweisen.

Die Vorteile, welche die Benzidin-Reaktion bietet, sind:

1. Die Reaktion ist zuverlässiger als die Guajak- oder Jodkalium-Stärke-Reaktionen und sie ist
2. empfindlicher und intensiver als die Paraphenylendiamin-Reaktion.
3. Der Preis des Benzidins beträgt nur $\frac{1}{8}$ von dem des Paraphenylendiamins und $\frac{1}{3}$ von dem des Jodkaliums; es verdient deswegen schon den Vorzug.
4. Die alkoholische Lösung des Benzidins, in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt, hält sich lange Zeit. Eine Lösung, welche wir im Oktober 1907 hergestellt hatten, war im März 1908 noch brauchbar.

Das Benzidin kann ebenfalls als ein empfindliches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd gebraucht werden. Man versetzt etwas ungekochte Milch mit alkoholischer Benzidinlösung, fügt Essigsäure hinzu und schließlich die auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfende Flüssigkeit. Die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gibt sich alsdann durch die Blaufärbung zu erkennen.

Wir haben diese Methode im hiesigen Staatslaboratorium seit den letzten 12 Monaten bei Milchuntersuchungen gebraucht, und hat sich dieselbe als durchaus zuverlässig bewährt.

Melbourne, den 17. März 1908.

Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Eselinmilch.

Von

Dr. Benno Wagner in Bad Salzbrunn.

Im Herbst 1906 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine größere Reihe von Fettbestimmungen von Eselinmilch, die sich über mehrere Jahre erstreckte und deren Ergebnisse einen Durchschnittswert von 0,125 % Fett lieferten. Um so auffallender erschien es mir, daß im vergangenen Sommer (1907) von Mitte Juli an der Fettgehalt der hierselbst zu Kurzwecken benutzten Eselinmilch ganz erheblich anstieg. Während bis dahin meist 0,1 % Fett gefunden wurde, dann und wann einmal 0,2 %, traten jetzt Zahlen von 0,4, 0,5, 0,6, 1,0 und sogar 1,5 % wiederholt auf²⁾.

Eingehende Nachforschungen über die Ursache des starken Anstiegs im Fettgehalt ergaben folgendes: In der Haltung der Eselherde hatte sich nichts geändert es war auch noch der gleiche Stamm, der von jeher zur Milchlieferung gehalten worden war. Dagegen wurde mir mitgeteilt, daß man in die Notwendigkeit versetzt worden war,

¹⁾ Diese Zeitschrift 1906, 12, 658—659.

²⁾ Um dieselbe Zeit teilte Siegfeld (Hildesheimer Molkereizeitung 1907, 719) einige Analysen von Stutenmilch mit, bei welcher er einen Fettgehalt von 0,2—0,35 % feststellte. Siegfeld bezieht sich in der betreffenden Arbeit auf meine oben erwähnte Veröffentlichung, indem er darauf hinweist, daß seine Ergebnisse mit den meinigen einigermaßen korrespondieren, was bei der nahen Verwandtschaft von Pferd und Esel ganz erklärlich ist.