

## Alkoholprobe und Säuregrad der Milch.

Von

G. Fendler und C. Borkel.

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Untersuchungsamtes der Stadt Berlin. (Direktor: Geh. Regierungsrat Prof. Proskauer; Abteilungsvorsteher: Dr. Fendler.)

[Eingegangen am 7. Februar 1911.]

Die Alkoholprobe wurde zuerst im Molkereiwesen angewendet, besonders um von auswärts bezogene Milch auf ihre Haltbarkeit zu prüfen; sie ist vielfach an die Stelle der umständlicheren Bestimmung des Säuregrades der Milch getreten und hat auch in die Praxis des Nahrungsmittelchemikers Eingang gefunden. Die Berliner Polizeiverordnung, betr. den Verkehr mit Kuhmilch, vom 15. März 1902 verlangt, daß von auswärts bezogene Kindermilch beim Abgeben an die Konsumenten, ohne zu gerinnen, das Abkochen oder die Alkoholprobe („Mischung von 70 vol.-%-igem Alkohol mit Milch zu gleichen Teilen“) aushalten muß. Von den mehrfach vorgeschlagenen Abänderungen der Alkoholprobe hat sich hauptsächlich die sogenannte einfache Alkoholprobe (gleiche Raumteile Milch und Alkohol) mit 68 und 70 vol.-%-igem Alkohol eingeführt. Neben dieser ist die sogenannte doppelte Alkoholprobe im Gebrauch, bei welcher auf 1 Raumteil Milch 2 Raumteile Alkohol von 68 bzw. 70 Vol.-% Verwendung finden.

H. Grosse-Bohle<sup>1)</sup> hat neben der doppelten Probe mit 70 vol.-%-igem Alkohol noch diejenige mit 50 %-igem Alkohol eingeführt. Dieser Autor hat 75 Milchproben auf ihren Säuregehalt nach Soxhlet-Henkel und gleichzeitig auf ihr Verhalten bei der Alkoholprobe geprüft; bei der doppelten Probe mit 70 %-igem Alkohol beobachtete er stets eine Gerinnung von Milch mit 8 Säuregraden und mehr, während bei der doppelten Probe mit 50 %-igem Alkohol bei 8,8 Säuregraden und mehr Gerinnung erfolgte.

Grosse-Bohle zieht aus diesen Ergebnissen für die praktische Milchbeurteilung folgende Schlußfolgerungen :

1. Frische oder schwach zersetzte Milch (bis etwa 8 Säuregrade) gerinnt nicht mit dem doppelten Volumen 70 %-igen Alkohols.
2. Mäßig zersetzte Milch (etwa 8—9 Säuregrade) gerinnt mit dem doppelten Volumen 70 %-igen, aber nicht mit dem doppelten Volumen 50 %-igen Alkohols.
3. Stark zersetzte Milch (9 Säuregrade und darüber) gerinnt mit dem doppelten Volumen 50 %-igen Alkohols.

Derselbe Autor stellt ferner die Forderung, daß Kindermilch, sowie Vorzugsmilch überhaupt, wenigstens mit dem doppelten Volumen 70 %-igen Alkohols nicht gerinnen dürfe und daß jede Milch (Marktmilch), die mit dem doppelten Volumen neutralen 50 %-igen Alkohols sofort gerinnt, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen sei.

Angesichts der zahlreichen Untersuchungen, die wir im Interesse der Berliner

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1907, 14, 82--88.

Säuglingsfürsorge ausführen, hielten wir es für wünschenswert, uns über die Zuverlässigkeit der Alkoholprobe bei der Feststellung des Frischezustandes der Milch zu unterrichten und zu prüfen, ob tatsächlich die von Grosse-Bohle beobachtete Gesetzmäßigkeit in den Beziehungen zwischen Alkoholprobe und Säuregrad besteht.

Wir haben deshalb während der Zeit von Anfang Dezember 1908 bis Mitte Januar 1910 bei einer größeren Anzahl (841) roher Vollmilchproben neben dem regelmäßig bestimmten Säuregrad nach Soxhlet-Henkel auch die doppelte Alkoholprobe mit 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem und 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Alkohol durchgeführt. Es handelte sich in allen Fällen um Mischmilch, wie sie unseren Fürsorgestellten zum größten Teil in Flaschen, zum kleineren Teil in Kannen geliefert wird; die Milch stammte je etwa zur Hälfte aus einer Anzahl verschiedener Molkereien und aus der städtischen Molkerei in Albertshof. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle I (S. 480) zusammengestellt. Man ersieht aus dieser, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen Säuregrad und Alkoholprobe nicht bestehen.

Von 802 Proben mit Säuregraden unter 8 gerannen bei der Probe mit 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Alkohol 167, also 20,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, und zwar handelt es sich nicht etwa nur um Proben, deren Säuregrade sich der Grenze von 8 nähern, sondern die Gerinnung begann bereits bei dem Säuregrade von 5,2; bis zu einschließlich 6 Säuregraden sind bereits 24 Proben geronnen, von 6,1—7,0 111 Proben.

Was nun die Probe mit 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Alkohol betrifft, so haben wir auch bei dieser Gerinnung von Milchproben bereits bei niedrigeren Säuregraden beobachtet als Grosse-Bohle; jedoch ist die Anzahl geronnener Proben mit weniger als 8 Säuregraden so gering (6 Proben), daß sie als Ausnahmen angesehen werden können. Man kann mithin unbedenklich dem Vorschlage Grosse-Bohle's folgen und die doppelte Probe mit 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Alkohol als eine geeignete Vorprobe für die ambulante Nahrungsmittelkontrolle empfehlen; eine ausschlaggebende Bedeutung darf ihr jedoch nicht beigelegt werden, insbesondere ist es nicht angängig, eine Milch, welche mit dem doppelten Volumen 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igen Alkohols gerinnt, ohne weiteres als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen.

Bemerkt sei, daß wir als „geronnen“ nur diejenigen Milchproben bezeichnet haben, welche sich auf Alkoholzusatz deutlich in Koagulum und Serum schieden. Undeutliche Gerinnungen, wie z. B. Flöckchenbildungen, wurden nicht berücksichtigt.

Unsere Beobachtungen über den Wert der Alkoholprobe zur Beurteilung des Frischezustandes der Milch stehen nicht vereinzelt da. Es sind in den letzten Jahren zwei sehr gründliche Studien über Alkoholprobe und Säuregrad von Th. Henkel<sup>1)</sup> und von August Auzinger<sup>2)</sup> erschienen. Beide Autoren haben in erster Linie das Verhalten von Einzelmilchen studiert. Wir können den Inhalt dieser umfangreichen Arbeiten hier natürlich nur streifen, wollen jedoch wenigstens diejenigen Punkte herausgreifen, welche, zusammen mit unseren Beobachtungen, geeignet sind, den Wert der Alkoholprobe und des Säuregrades für die Beurteilung des Frischezustandes der Milch zu beleuchten.

Nach Henkel's Beobachtungen ist die Acidität der frischen Milch im allge-

<sup>1)</sup> Th. Henkel, Die Acidität der Milch, deren Beziehungen zur Gerinnung beim Kochen und mit Alkohol, die Säurebestimmungsmethoden, der Verlauf der Säuerung. — Milchwirtsch. Zentralbl. 1907, 3, 340—369 und 378—405.

<sup>2)</sup> A. Auzinger, Studien über die Alkoholprobe der Milch, ihre Verwendbarkeit zum Nachweis abnormer Milche und ihre Beziehungen zu anderen Prüfungsmethoden pathologischer Milch. — Milchwirtsch. Zentralbl. 1909, 5, 293—315, 352—370, 393—414 und 430—447.

meinen 7—8; Kochgerinnung beobachtet man bei Mischmilch bei Säuregraden von 9,75—12,5, bei der Milch einzelner Kühe von 9,0—15,0. Nach demselben Verfasser liegt der Säuregrad, bei dem die Gerinnung mit Alkohol eintritt, um so höher, je höher der Säuregrad der frischen Milch ist; der Säuregrad, bei dem verschiedene Milche durch Alkohol von bestimmter Stärke gerinnen, ist keine konstante Größe; man könne jedoch sagen, Mischmilch gerinne mit Alkohol von 68 Vol.-% bei 8,5 und mehr Säuregraden. Henkel weist auch darauf hin, daß man die Alkoholprobe nicht als eine Säurebestimmungsmethode ansehen dürfe, dann seien die Widersprüche, welche zwischen Säuregrad und Alkoholprobe beobachtet werden, gelöst. Henkel hat bei frischen Einzelmilchen in sehr seltenen Fällen auch Gerinnung mit der einfachen Menge 68%-igen und 70%-igen Alkohols beobachtet. Bei der doppelten Probe mit 70%-igem Alkohol konnte er auch bei frischer Mischmilch Gerinnung beobachten.

Nach Auzinger läßt sich eine Norm für die Gerinnung von Mischmilch bestimmten Säuregraden mit Alkohol nicht feststellen; es hänge dies lediglich von den Schwankungen der chemischen Bestandteile (Salze und Casein) ab. Gleichfalls nach Auzinger tritt die Alkoholgerinnung von frischen Einzelmilchen durchaus nicht so selten auf, wie nach Henkel's Versuchen anzunehmen wäre; der Säuregrad von frischer Milch, die mit 70%-igem Alkohol nicht gerann, bewegte sich zwischen 4,8 und 10,4, und von solcher, die mit Alkohol gerann, zwischen 3,0 und 11,4; allerdings wurde auch beobachtet, daß viele Einzelmilche, die frisch mit Alkohol gerannen, im abgestandenen Zustande diese Eigenschaft verloren. Mit Ausnahme des Colostrums ist nach Auzinger die Alkoholreaktion frischer Einzelmilch unabhängig von der Acidität und wird nur durch eine Verschiebung der Milchsalze (unter diesen besonders der des Calciums) in ihrem Verhältnis zu den Eiweißstoffen hervorgerufen. Da mit 68 und 70%-igem Alkohol häufig gerinnen: Colostralmilch und Milch frischmelkender Kühe, altemelke Milch, Milch euterkranker und besonders euterkrank gewesener Tiere, anormale Milch, sowie Milch von Kühen, die verkalbt haben, so eignet sich nach Auzinger die Alkoholprobe der Einzelmilche ganz besonders bei einer hygienischen Stallkontrolle von Vorzugsmilchstallungen.

Wir können mithin auf Grund unserer Untersuchungsergebnisse und auf Grund der von Henkel und Auzinger gemachten Beobachtungen die folgenden Sätze aufstellen:

1. Die doppelte Probe mit 70%-igem Alkohol ist zur Beurteilung des Frischezustandes von Marktmilch (einschließlich Kinder- und Vorzugsmilch) nicht geeignet.

2. Die doppelte Probe mit 50%-igem Alkohol ist für die Beurteilung des Frischezustandes der Marktmilch zur Vorprüfung bei der ambulanten Nahrungsmittelkontrolle geeignet; eine ausschlaggebende Bedeutung darf ihr jedoch nicht zuerkannt werden.

3. Feste Beziehungen zwischen Alkoholprobe und Säuregrad bestehen nicht.

Außer mit roher Vollmilch haben wir auch mit roher Magermilch (44 Proben) und mit pasteurisierter Vollmilch (522 Proben) entsprechende Versuche ausgeführt. (Siehe Tabelle II und III.) Bezüglich der Magermilch ist zu bemerken, daß auch hier etwa 20% der Proben mit weniger als 8 Säuregraden mit 70%-igem Alkohol geronnen waren. Von den 522 Proben pasteurisierter Milch zeigte keine mehr als 6,8 Säuregrade; nur eine war mit 70%-igem Alkohol, keine mit 50%-igem Alkohol geronnen. Es sei darauf hingewiesen, daß nach Auzinger erhitzt gewesene Milch sich infolge der erlittenen chemischen Veränderungen bei der Alkoholprobe anders als rohe, nicht erhitzte, verhält und daß zur Prüfung sogenannter sterilisierter Milch die Alkoholprobe nicht immer zuverlässig ist.

Tabelle I.  
Rohe Vollmilch.

Säuregrade nach Soxhlet- Henkel	Anzahl der Proben, welche geronnen sind			Säuregrade nach Soxhlet- Henkel	Anzahl der Proben, welche geronnen sind		
	weder mit 70 % igem noch mit 50 % igem Alkohol	mit 70 % igem aber nicht mit 50 % igem Alkohol	mit 50 % igem und mit 70 % igem Alkohol		weder mit 70 % igem noch mit 50 % igem Alkohol	mit 70 % igem aber nicht mit 50 % igem Alkohol	mit 50 % igem und mit 70 % igem Alkohol
3,6	1	0	0	7,3	0	1	0
3,8	1	0	0	7,4	2	9	2
4,8	1	0	0	7,5	1	0	0
5,0	6	0	0	7,6	1	8	2
5,1	1	0	0	7,7	0	0	1
5,2	8	1	0	7,8	3	4	1
5,3	5	0	0	7,9	0	1	0
5,4	22	0	0	8,0	1	5	1
5,5	8	1	0	8,1	0	1	0
5,6	41	4	0	8,2	0	1	4
5,7	4	0	0	8,3	0	1	0
5,8	70	8	0	8,4	0	0	3
5,9	8	1	0	8,6	0	0	2
6,0	105	9	0	8,8	0	0	4
6,1	18	1	0	9,0	0	0	4
6,2	122	12	0	9,2	0	0	1
6,3	39	4	0	9,4	0	0	3
6,4	67	29	0	9,6	0	0	1
6,5	8	6	0	10,8	0	0	1
6,6	54	28	0	11,0	0	0	1
6,7	4	2	0	11,4	0	0	2
6,8	13	14	0	12,2	0	0	1
6,9	2	0	0	12,8	0	0	1
7,0	7	15	0	13,0	0	0	1
7,2	7	9	0				

Tabelle II.  
Rohe Magermilch.

5,7	1	0	0	7,3	0	1	0
6,0	3	0	0	7,4	1	0	0
6,1	2	0	0	7,6	0	1	0
6,2	2	1	0	7,8	0	3	1
6,3	3	0	0	8,0	0	0	1
6,4	10	0	0	8,2	0	0	1
6,6	3	0	0	10,2	0	0	1
6,7	3	0	0	15,8	0	0	1
6,8	1	1	0	18,8	0	0	1
7,0	0	2	0				

Tabelle III.  
Pasteurisierte Vollmilch.

4,9	1	0	0	5,7	11	0	0
5,0	5	0	0	5,8	92	0	0
5,1	8	0	0	5,9	1	0	0
5,2	32	0	0	6,0	29	0	0
5,3	19	0	0	6,2	3	0	0
5,4	146	0	0	6,6	1	1	0
5,5	19	0	0	6,8	1	0	0
5,6	153	0	0				