

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 76 (1985)

Heft: 1

Artikel: Ersatz von HgCl als Eiweissfällungsreagenz bei der Refraktionszahlbestimmung in Milch = Replacement of HgCl by carrez solutions in the determination of the index of refraction in milk

Autor: Rieder, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982357>

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: 08.02.2025

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

Ersatz von HgCl_2 als Eiweissfällungsreagenz bei der Refraktionszahlbestimmung in Milch

Replacement of HgCl_2 by Carrez Solutions in the Determination of the Index of Refraction in Milk

K. Rieder

Kantonales Laboratorium, Bern

Problemstellung

Im Schweizerischen Lebensmittelbuch (LMB) (1) ist eine Methode (1/30) für die Bestimmung der Refraktionszahl des Milchserums beschrieben. Als Eiweissfällungsmittel wird eine konzentrierte Lösung von HgCl_2 in konzentrierter HCl vorgeschrieben.

In unserem Laboratorium ereignete sich folgender Zwischenfall:

Eine Laborantin erwärmte vorschriftsgemäss das Gemisch von HgCl_2 und konzentrierter HCl (~37%) im Wasserbad (40 °C). Plötzlich entwich aus unerfindlichen Gründen ein Teil der Lösung explosionsartig aus dem Messkolben. Die Laborantin wurde glücklicherweise nur von wenigen Spritzern an den Händen und der Laborschürze getroffen.

Dieser Vorfall und die Tatsache, dass eine umweltgerechte Beseitigung von Quecksilbersalzen ohnehin problematisch ist, waren Ausgangspunkt der vorliegenden kleinen Studie.

Versuche

Erprobung verschiedener Eiweissfällungsmittel

Je 30 ml Milch wurden mit 0,3, 1,5 und 3 ml Fällungsreagenz versetzt, mit einem Glasstab gerührt und sofort filtriert. Die Klarheit des Serums wurde visuell beurteilt.

Tabelle 1. Verschiedene Eiweissfällungsmittel für Milch

Nr.	Fällungsreagenz	0,3 ml	1,5 ml	3,0 ml
1	15 g FeCl ₃ + 20 ml HCl ~ 37%	—	trüb	klar
2	10 g MgCl ₂ + 20 ml HCl ~ 37%	trüb	leicht trüb	klar
3	20,7 g SnCl ₂ + 20 ml HCl ~ 37%	—	—	trüb
4	13,5 g CaCl ₂ + 20 ml HCl ~ 37%	—	—	trüb
5	25,0 g HgCl ₂ + 20 ml HCl ~ 37%	klar	klar	klar
6	HCl ~ 37%	nicht filtrierbar	—	—
7	Carrez I + Carrez II*	trüb	leicht-trüb	klar

* Carrez I 15 g K₄Fe(CN)₆ · 3H₂O + 100 ml H₂O }
 Carrez II 30 g ZnSO₄ · 7H₂O + 100 ml H₂O } gemäss LMB Kap. 22

Aufgrund dieser Fällungsversuche wurde eine weitere Versuchsreihe mit konzentrierten Carrez-Lösungen durchgeführt.

Versuchsreihe mit konzentrierten Carrez-Lösungen

Je 30 ml Milch wurden mit Carrez I-Lösung versetzt, gerührt, eine gleiche Menge Carrez II-Lösung zugesetzt und sofort filtriert.

Carrez I-Lösung: Heiss gesättigte Lösung von
 K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O in H₂O

Carrez II-Lösung: 80 g ZnSO₄ · 7H₂O in 100 ml konz. HCl

Tabelle 2. Fällung von Milcheiweissen mit Carrez-Lösungen verschiedener Konzentration

Zusatz (je Carrez I und II)	Beurteilung
je 0,2	klar
je 0,3	klar
je 0,4	klar
je 0,5	klar

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor, dass mit Zusätzen zwischen 0,2 bis 0,5 ml Carrez I- und Carrez II-Lösung ein klares Serum erhalten werden kann.

Da die Herstellung einer heiss gesättigten Lösung für die Praxis unbefriedigend ist (Nachfällung), wurde in den folgenden Versuchen eine verdünntere Carrez I-Lösung verwendet:

Carrez I-Lösung: 20 g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ p. a. in 100 ml
Messkolben mit H_2O bidestilliert auflösen und zur
Marke auffüllen.

Von dieser Lösung wurde entsprechend mehr zudosiert.

Erprobung der modifizierten Methode

Eichung des Zeiss-Refraktometers

Die Eichungen wurden sowohl bei 17,5 °C gemäss LMB wie auch bei 20,0 °C
vorgenommen.

Tabelle 3. Eichung des Zeiss-Refraktometers bei 17,5 und 20,0 °C

Messlösung	Temperatur (°C)	Wiederholmessungen			\bar{x}	Sollwert LMB
30 ml H_2O bidest.	17,5	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	20,0	14,4	14,4	14,4	14,4	—
30 ml H_2O bidest. + 1,5 ml HgCl ₂ verdünnt (20 ml Stammlösung mit H_2O auf 100 ml verdünnt, gemäss LMB (1)), Methode 1/30	17,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,9
	20,0	18,9	18,9	18,9	18,9	—
30 ml H_2O bidest. + 0,4 ml Carrez I- und 0,2 ml Carrez II-Lösung (gemäss modifizierter Vorschrift Abschnitt 4)	17,5	17,0	17,0	17,0	17,0	—
	20,0	16,4	16,4	16,4	16,4	—

Laborinterne Wiederholstandardabweichung (s)

An einer Rohmilch wurden 10 Wiederholmessungen gemäss Methode Abschnitt 4 bei 17,5 °C durchgeführt.

Es resultierten folgende Werte:

Tabelle 4. Laborinterne Wiederholstandardabweichung

Anzahl Messungen	Messzeit	Mittelwert	Standardabweichung	Variationskoeffizient (in %)
10	10–15 min nach Filtration	41,32	0,042	0,1
10	20–25 min nach Filtration	41,22	0,042	0,1

Beziehung zwischen Refraktionszahl und Wässerung

Eine ungewässerte Rohmilch wurde mit verschiedenen Mengen Leitungswasser versetzt. An diesen Proben wurde die Refraktionszahl nach Fällung mit HgCl_2 - und mit Carrez-Lösungen bei 17,5 °C bestimmt. Die Resultate sind in Abbildung 1 zusammengestellt.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Refraktionszahl in Milch von der Wässerung

Wässerung in % (m/m) Gewässerte Milch = 100%	Refraktionszahl HgCl_2 -Serum (LMB (1), Methode 1/30) Messtemperatur 17,5 °C	Refraktionszahl Carrez-Serum (Abschnitt 4) Messtemperatur 17,5 °C
0	42,1	42,1
2	41,4	41,7
4	40,8	41,0
5,67	40,5	40,6
7,67	39,6	39,8
10	39,1	39,5
13,33	38,2	38,3
16,67	37,2	37,4

Beide Methoden korrelieren gut mit der prozentualen Wässerung. Eine Erniedrigung der Refraktionszahl um eine Einheit entspricht einem Wasserzusatz von etwa 3,5%.

Vergleich der Refraktionszahl in Milchserum, hergestellt mit HgCl_2 - und Carrez-Lösung von Produzentenmilchproben

An mehr als 20 Kannenmilchproben (Rohmilch) wurden die Refraktionszahlen mit beiden Methoden bei 17,5 °C bestimmt. In Abbildung 2 sind die Resultate gegeneinander aufgetragen.

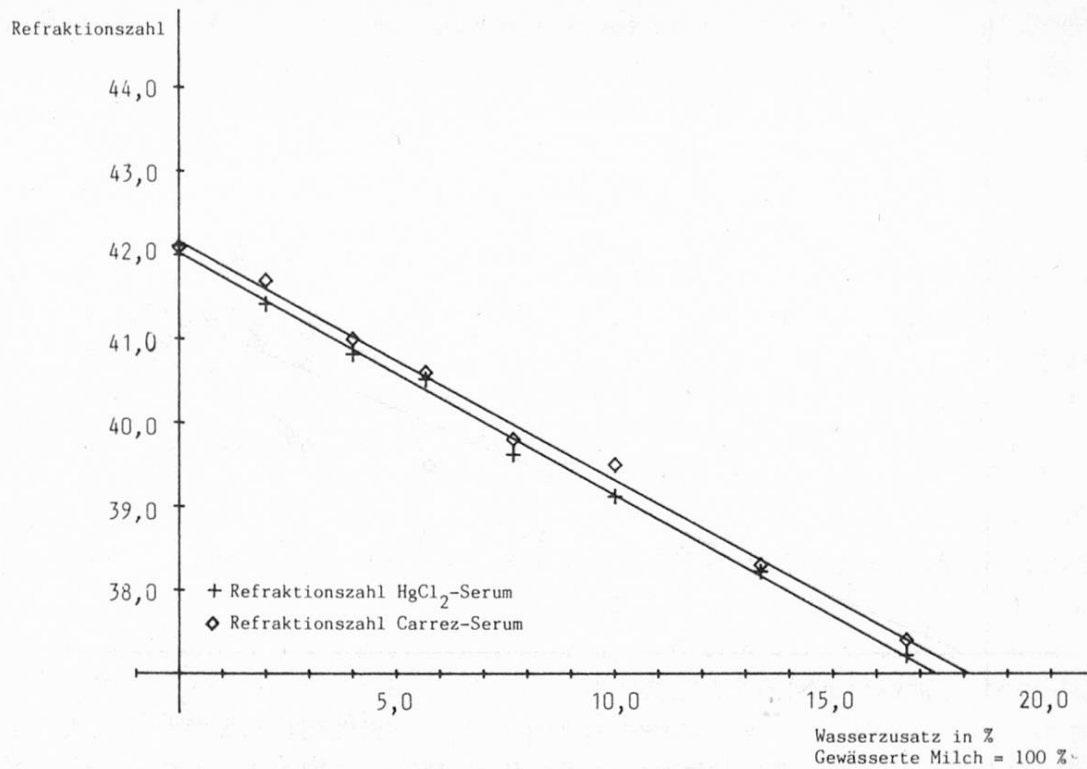


Abb. 1. Berechnete lineare Funktionen mit $y =$ Refraktionszahl und $x =$ Wasserzusatz in %
 HgCl₂Serum: $y = 42,04 - 0,290x$, Korrelationskoeffizient = 0,998
 Carrez-Serum: $y = 42,17 - 0,286x$, Korrelationskoeffizient = 0,998

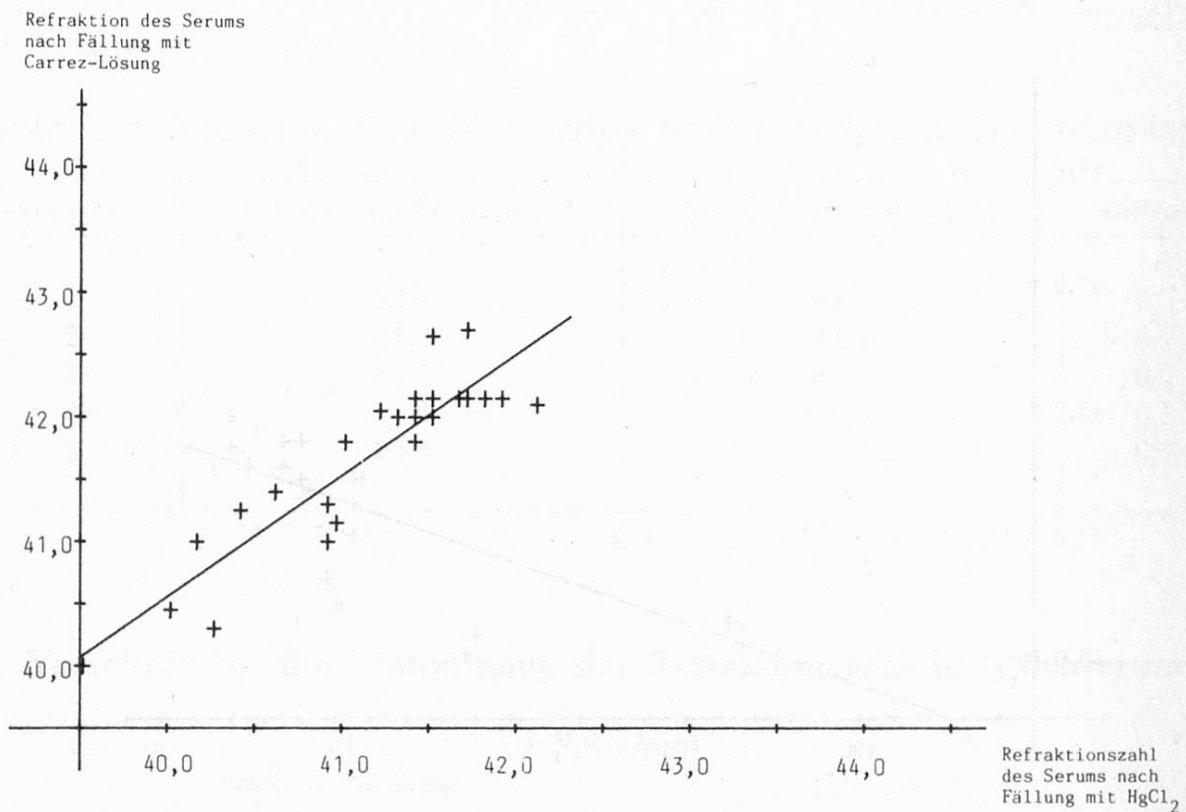


Abb. 2. Berechnete lineare Funktion mit $y =$ Refraktionszahl Carrez-Serum und
 $x =$ Refraktionszahl HgCl₂-Serum
 $y = 1,55 + 0,975x$, Korrelationskoeffizient = 0,906

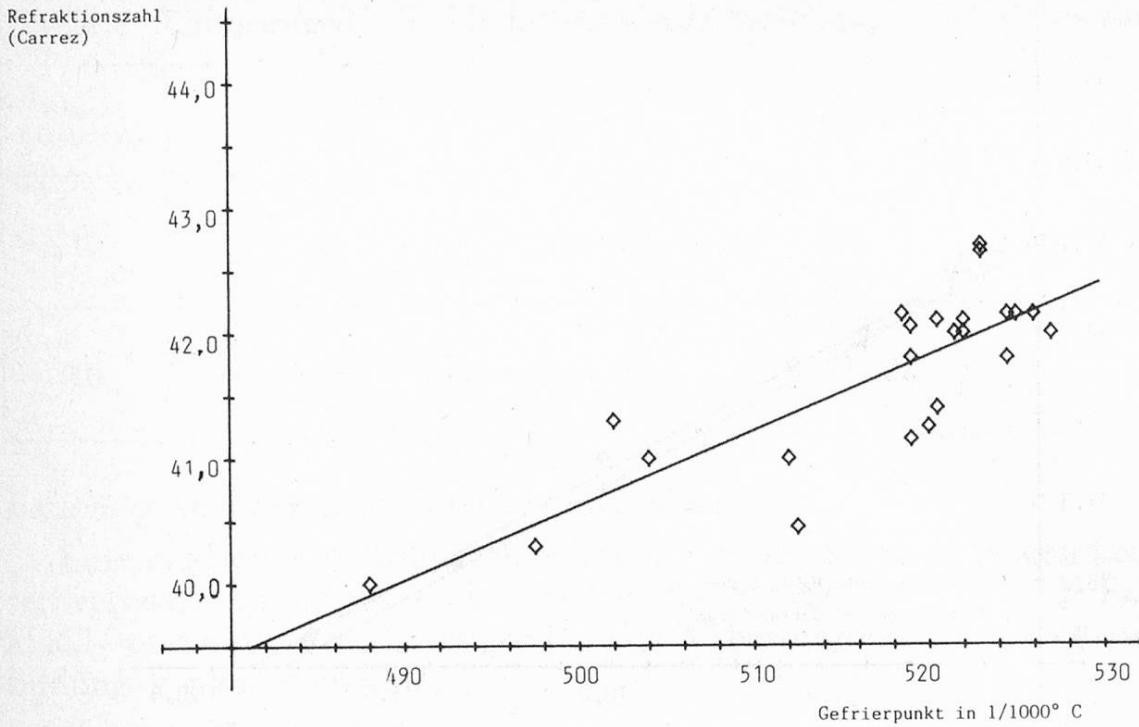


Abb. 3. Berechnete lineare Funktion mit $y =$ Refraktionszahl Carrez-Serum und $x =$ Gefrierpunkt in ($-1/1000^{\circ}\text{C}$)
 $y = 10,86 + 0,0595x$, Korrelationskoeffizient = 0,830

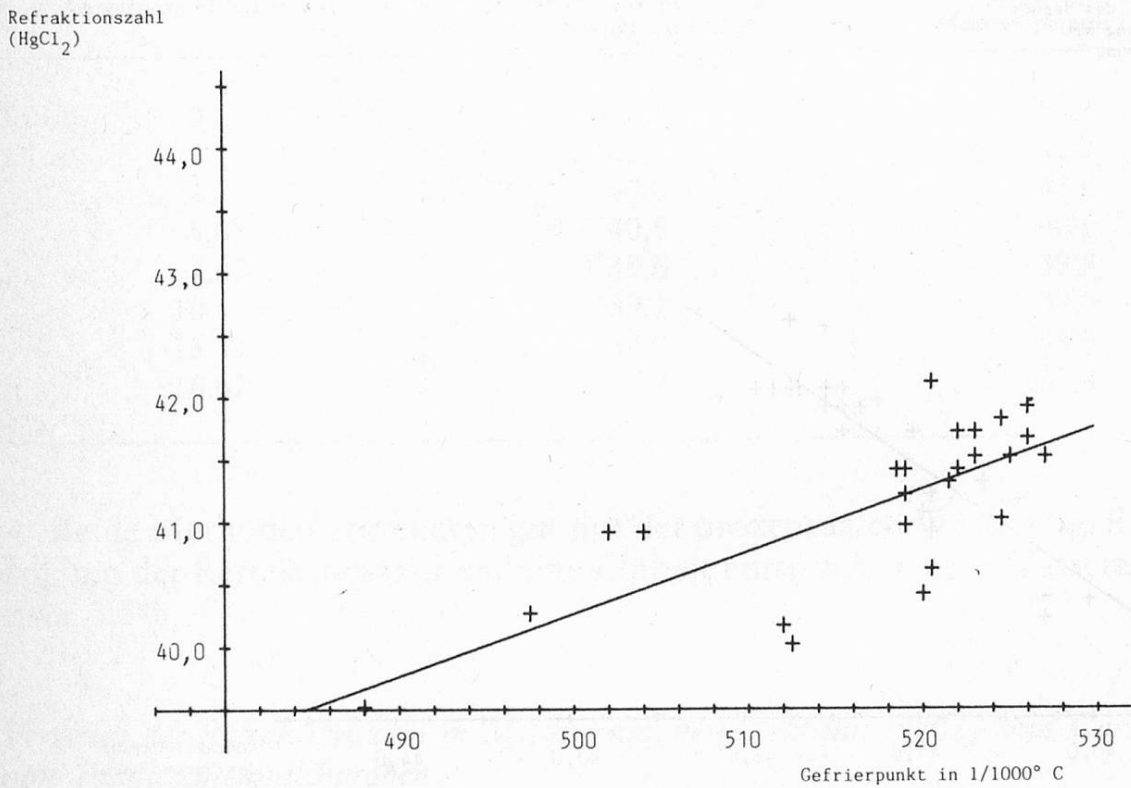


Abb. 4. Errechnete lineare Funktion mit $y =$ Refraktionszahl HgCl_2 -Serum und $x =$ Gefrierpunkt in ($-1/1000^{\circ}\text{C}$)
 $y = 15,32 + 0,0499x$, Korrelationskoeffizient = 0,747

Die Refraktionszahlen nach der Methode mit Carrez-Lösungen sind im Bereich zwischen 37 bis 42 durchschnittlich um 0,5 Einheiten grösser als die Refraktionszahlen nach der Methode mit HgCl₂-Lösung (Abb. 2).

Die Refraktionszahlen nach Fällung mit Carrez-Lösungen korrelieren besser mit dem Gefrierpunkt als die Refraktionszahlen nach Fällung mit HgCl₂-Lösungen (Abb. 3 und 4).

Für reine, unverfälschte Milch (Gefrierpunkt tiefer als -0,510 °C) lagen die Refraktionszahlen mit der Carrez-Methode zwischen 40,3 und 43,0.

Auch mit saurer oder krankhaft veränderter Milch konnte mit Carrez-Lösungen ein klares Serum gewonnen werden. Die Refraktionszahlen solcher Milchen können aber ausserhalb des oben erwähnten Bereiches liegen.

Vergleich der Messtemperatur 17,5 °C und 20,0 °C für die Refraktionszahlbestimmung in Milch

Die in der gegenwärtigen Lebensmittelbuchmethode gewählte Messtemperatur von 17,5 °C ist aus heutiger Sicht praxisfremd. Wir schlagen in der nachfolgend beschriebenen Methode vor, die Messtemperatur auf 20,0 °C heraufzusetzen.

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die Refraktionszahl bei 20,0 °C für die Eichlösungen um 0,6 Einheiten tiefer liegt als bei 17,5 °C.

Für Milch beträgt die entsprechende Korrektur 0,7 Einheiten, wie aus folgender Messreihe ersichtlich ist:

Tabelle 5. Refraktionszahl in Milchserum nach Fällung mit Carrez-Lösungen

Milch Nr.	17,5 °C (Doppelbestimmung)	20,0 °C (Doppelbestimmung)	Differenz
1	42,0	41,3	0,7
2	41,9	41,2	0,7
3	43,1	42,4	0,7
4	41,4	40,6	0,8
5	40,8	40,1	0,7

Vorschrift für die Bestimmung der Refraktionszahl in Milchserum

Prinzip

Die Milch wird durch Zugabe von Carrez-Lösungen und Filtration von Eiweiss und Fett befreit. Im klaren Milchserum wird die Refraktionszahl mit dem Zeiss-Eintauchrefraktometer bestimmt.

Reagenzien

- Carrez I-Lösung: 20 g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ p. a. in 100 ml Messkolben mit H_2O bidest. auflösen und zur Marke füllen (0,473 mol/l an $[Fe(CN)_6]^{4-}$)
- Carrez II-Lösung: 80 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ p. a. in 100 ml Messkolben mit HCl p. a. konz. (37%, Dichte 1,19) auflösen und zur Marke füllen (2,78 mol/l an Zn^{2+})

Die Mischung von 30 ml bidestilliertem Wasser mit 0,4 ml Carrez I- und 0,2 ml Carrez II-Lösung soll bei 20,0 °C eine Refraktionszahl von 16,4 zeigen.

Geräte

Zeiss-Eintauchrefraktometer
Wasserbad, thermostatisierbar

Ausführung

Prüfen des Refraktometers

Nach Gebrauchsanweisung für das Refraktometer misst man Wasser bei 20 °C, wobei das Instrument 14,6 Skalenteile anzeigen soll.

Herstellen und Messen des Milchserums

30 ml Milch werden im Messzylinder mit Glasstopfen mit 0,4 ml Carrez I-Lösung versetzt und gut durchgemischt. Nach Zugabe von 0,2 ml Carrez II-Lösung wird erneut durchgemischt und durch ein glattes, trockenes Faltenfilter von 11 cm Durchmesser filtriert. Die Bestimmung der Refraktionszahl ist 15 Minuten nach Filtration bei 20 °C vorzunehmen. Auf eine Doppelbestimmung kann bei Übersichtsmessungen verzichtet werden. Bei Verdachtsproben genügt eine Doppelbestimmung.

Angabe der Resultate

Als Refraktionszahl (20 °C), mit 1 Dezimale.

Beurteilung

Für reine unverfälschte Milch liegt die untere Grenzzahl der Refraktion (20 °C) bei 39,6 (s. Abb. 3). Wenn keine Vergleichsprobe vorliegt, wird auf diesen Wert abgestellt.

Zusammenhang zwischen Wässerung und Refraktionszahl: Jede Abnahme der Refraktion um einen ganzen Skalenteil entspricht einem Wasserzusatz von 3,5%.

Obschon die Bestimmung der Refraktionszahl den Nachweis kleiner Wasserzusätze erlaubt, darf sie nur in Verbindung mit anderen Methoden (Gefrierpunkt, fettfreie Trockensubstanz u. a.) benützt werden.

Dank

Wir danken Frau Gwerder, Frau Lingeri und Herrn Schmid für die Ausführung der Messungen und Versuche.

Zusammenfassung

Die Refraktionszahl in Milchserum wird gemäss Schweizerischem Lebensmittelbuch (1969) nach Eiweissfällung mit HgCl_2 bei 17,5 °C bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird vorgeschlagen, HgCl_2 durch Carrez-Lösung zu ersetzen und die Messtemperatur auf 20,0 °C heraufzusetzen.

Résumé

D'après le MSDA, 1969, l'indice de réfraction du sérum du lait est déterminé à 17,5 °C, après précipitation des protéines au moyen de HgCl_2 . Dans le présent travail, on propose de remplacer le HgCl_2 par la solution de Carrez et d'élever la température à 20,0 °C.

Summary

According to the official method in Switzerland (1969) the index of refraction in milk is determined after precipitation of proteins with HgCl_2 at 17,5 °C. In this work we propose to replace the HgCl_2 with Carrez solutions and change the temperature to 20,0 °C.

Literatur

1. Schweizerisches Lebensmittelbuch, 5. Auflage, Band 2, Kapitel «Milch». Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.

Dr. K. Rieder
Kantonales Laboratorium
Muesmattstrasse 19
Postfach
CH-3000 Bern 9