

# Die Verwendung neuer physikalisch-chemischer Methoden zur Milchuntersuchung vom sozial-medizinischen und physiologischen Standpunkt

Autor(en): **Zangger, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Archiv für Tierheilkunde SAT : die Fachzeitschrift für Tierärztinnen und Tierärzte = Archives Suisses de Médecine Vétérinaire ASMV : la revue professionnelle des vétérinaires**

Band (Jahr): **50 (1908)**

Heft 5

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-589046>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

---

SCHWEIZER-ARCHIV  
FÜR  
**TIERHEILKUNDE.**

Redaktion: E. ZSCHOKKE, E. HESS & A. BORGEAUD.

---

L. BAND.

5. HEFT.

1908.

---

**Die Verwendung neuer physikalisch-chemischer Methoden  
zur Milchuntersuchung  
vom sozial-medizinischen und physiologischen Standpunkt.**

Prof. Dr. H. Zangger, Zürich.

Wenn man sich vorstellt, was für eine enorme Rolle die Milch und die Milchprodukte in der Ernährung spielen, was für Schädigungen der Mensch in den verschiedenen Lebensaltern durch abnormale, kranke, verdorbene, infizierte, gefälschte Milch ausgesetzt ist, ist es eigentlich verwunderlich, wie wenig vielseitig die Milch untersucht wird und worden ist. Ferner hat die Milch als spezifisches Sekret, das sehr leicht zugänglich ist, und dessen Veränderungen sich leicht verfolgen lassen, viel leichter noch, als das Sekret der meisten anderen Drüsen, ein ganz spezielles physiologisches Interesse.

Von diesen Gesichtspunkten aus haben wir seit dem Jahre 1901 ununterbrochen mit neuen Methoden normale, pathologische und gefälschte Milchen untersucht und werden sie weiter verfolgen, da gerade in meiner neuen Stellung die an dieses allgemeine Nahrungsmittel sich knüpfenden sozialen Fragen neue Aufgaben in neuer Form stellen, und weil von dem doppelten Gesichtspunkte der Physiologie und der gerichtlichen Medizin diese Fragen fast gar nicht nach einheitlichen Gesichtspunkten beachtet, sondern als Grenzgebiet der verschiedenen Disziplinen betrachtet wurden.

In dieser kurzen Mitteilung glaube ich die allgemeinen Resultate und die Beziehungen derselben zu den bis jetzt bekannten Untersuchungen der Milch und speziell die Stellung der Methoden und ihre Empfindlichkeit gegenüber den allgemein angewandten Methoden darlegen zu dürfen, da sich die Resultate auf über 10,000 Einzeluntersuchungen, die seit dem Jahre 1901 von meinen Assistenten Dr. Schnorf und Dr. Kobler und mir selbst in ununterbrochener Reihe fortgeführt wurden.

Das experimentelle Zahlenmaterial ist in ziemlicher Ausdehnung zu Dissertationen verwertet.

Dr. C. Schnorf: Neue physikalisch-chemische Untersuchungen normaler oder pathologischer Milch. Dissertation, Zürich 1904/05, in Buchform erschienen, 1905 (214 Seiten), beim Art. Institut Orell Füssli in Zürich. (3 Fr.)

Dr. B. Kobler: Untersuchungen über die Viskosität und die Oberflächenspannung der Milch. Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie, 1908. Dissertation, Zürich 1908.

Ich betone, dass das Hauptziel, das wir diese Jahre hindurch verfolgten, war, ein möglichst vielseitiges und absolut zuverlässiges Zahlenmaterial zu erlangen und durch vergleichende Untersuchungen die spezifische Empfindlichkeit der einzelnen Methoden zu bestimmen, und damit die Fehlergrenzen, wie die Grenzen der Normalität mit möglichst spezialisierten und von uns speziell ausgearbeiteten Methoden festzulegen. Wir vermieden es deshalb, diese Methoden für die gewöhnliche Milchuntersuchungstechnik zu popularisieren, da wir der Überzeugung sind, dass ein Hauptfehler vieler Milchuntersuchungen gerade darin liegt, dass aus zu geringem Material und ohne Vergleich mit anderen Methoden zu frühzeitig und oft voreilig die Methoden allgemein empfohlen wurden.

Auf Grund unseres vorliegenden Zahlenmaterials und der wissenschaftlichen Grundlagen unserer Methoden und der in den obigen Arbeiten ausführlich und genau beschriebenen Handhabung und Aichung der Apparate, halte ich es für zeitgemäss, diese Methoden speziell auch den Nahrungsmittelchemikern und den Milchtechnikern vorzulegen, nachdem sie bereits in physiolo-

gischen Zeitschriften erschienen und zum Teil in grossen Laboratorien schon systematisch verwendet werden (Paris).

Es ist in der Milchuntersuchung wie überall, dass vereinfachte Methoden nur von Präzisionsmethoden abgeleitet werden sollten, die mit den Mitteln und nach dem Stand der gegenwärtigen Wissenschaft auf ihre prinzipielle Stellung und Richtigkeit geprüft worden sind, was im allgemeinen nur durch vergleichende Untersuchungen desselben Materials gleichzeitig mit verschiedenen Methoden, die auf ihre Bedeutung und Zuverlässigkeit untersucht worden sind, möglich ist.

### **Die Methoden und deren Bedeutung.**

Unsere Methoden stehen in einem prinzipiellen Gegensatz zu den heute gebräuchlichen marktpolizeilichen, wie milchtechnischen Proben, in dem sie den Gesamtcharakter der normalen Milch umgrenzen, dabei aber auf spezielle Veränderungen und spezielle Bestandteile maximal und verschieden empfindlich und vor allem auch auf Bestandteile empfindlich sind, die physiologisch konstant, charakteristisch und von grosser Bedeutung, die aber vom Nichtphysiologen und so speziell von der Marktpolizei und der Milchtechnik ganz übersehen und vernachlässigt werden, weil sie ihr Augenmerk in allererster Linie auf die in der heutigen Zeit wertvollen und daher betrügerischen Manipulationen ausgesetzten Bestandteilen, speziell Fett, richten.

Die meisten, von uns neu in die Milchuntersuchung eingeführten Methoden gehen also nicht auf den absichtlich gefälschten Bestandteil oder den Sinnen durch einfache Mittel zugängliche Veränderungen allein, sondern sie sind speziell empfindlich auf den Uneingeweihten nicht bekannten und nicht beachteten Parallelerscheinungen in der Milch, deren Veränderungsgrad ohne die betreffende Methodik nicht kontrolliert werden kann. Die gleichzeitige Anwendung mehrerer wesensverschiedener Methoden erfasst, reueliert, demonstriert die Mischungsverhältnisse und die dadurch bedingten physikalisch-

physiologischen Zustände, die eben durch die Gesamtkombination aller in dieser eigenartigen Flüssigkeit zusammenwirkender Stoffe bedingt sind.

Ich möchte die Bedeutung und die Notwendigkeit prinzipiell neuer auf nicht beachtete Bestandteile empfindlicher Methoden, die nur mit bestimmter Vorbildung zu handhaben sind — also beispielsweise nicht von einem Fälscher, sowie er nur das Prinzip der Methode kennt, angewendet werden kann — noch besonders charakterisieren durch den Umstand, dass einerseits die gegenwärtigen Methoden zu einfach, zu allgemein bekannt, so dass Fälschungen leicht für die Methodenkombination verdeckt werden können. Ferner sind wir heute in bezug auf alle Gebiete der Milchproduktion und Milchtechnik in einem so schnellen Wandel, dass wir sozial-hygienisch und wissenschaftlich in Staatsinstituten die Effekte kontrollieren müssen, deren Kontrolle nicht im Interesse des Produzenten und des Milchindustriellen, um so mehr aber im Interesse der Gesellschaft liegt. Gehen wir diese durch unsere Zeit und Entwicklung auch auf diesem Gebiet sich geltend machenden Umwandlungen durch, so können folgende Punkte erwähnt werden, um den Wechsel in der Zeit und seine Konsequenzen zu charakterisieren.

Wir können die Veränderungen in zwei Hauptgruppen einteilen:

I. In die Entwicklung der absichtlichen Veränderung, die wir geradezu als Fälschungstechnik bezeichnen können, weil sie mit den Methoden der Wissenschaft die Grenzen der nachweisbaren Veränderungen und der nicht nachweisbaren Fälschungen festlegt. Darüber liesse sich, wenn es für die Allgemeinheit von Nutzen wäre, eine grosse Abhandlung schreiben.

II. Zu einer zweiten Gruppe, den unabsichtlichen, aber schädlichen und zu vermeidenden Veränderungen der Milch gehören zwei Unterabteilungen, die gar nicht im Gesichtswinkel der heutigen Milchwirtschaft liegen, die ohne den Umstand,

dass im Käseprozess ein empfindlicher Kolloidprozess zu suchen ist, zum Teil gar nicht gemerkt worden wären, trotzdem schwere Ernährungsstörungen, speziell der Säuglinge, infolge der chronisch falschen Ernährung durch veränderte Milch die Folge sein müssten.

Aber bekanntlich werden chronische Schädigungen, die nicht momentanes Krankheitsgefühl erzeugen, sehr schwer auf die richtige Ursache bezogen, sind aber natürlich um so verheerender, je universeller sie zu Wirkung kommen können.

Diese beiden unabsichtlichen Veränderungen sind Folgen der veränderten Ernährung der Tiere und der wirtschaftlichen Notwendigkeit möglicher Steigerung der Produktion, und zweitens der Veränderungen und Neuerungen in der Vertriebs- und Konservierungstechnik.

Der Effekt des Nahrungswechsels auf die Quantität der Milch, die Butter, die Butterfarbe usw. ist jedem bekannt, ebenso die Verdauungsstörungen bei Kindern bei Futterwechsel der Milchtiere.

Die normalen Wechsel liegen aber chemisch und physikalisch-chemisch in viel engeren Grenzen, als die künstlichen Futtermittel und Milchproduktionsmittel, die speziell durch die Technik und Industrie in einer ganz enormen Menge und Variation zu sehr billigen Preisen (weil Abfallbestandteile) zur Verfügung stehen. Diese Mittel werden in der Reklame nur auf die noch vorhandenen, nicht zerstörten Nahrungsbestandteile hin angepriesen, und von den Konsumenten weiss niemand, wie viel und welche abnormalen oder sogar giftigen und schädlichen Zersetzungsprodukte vorhanden sind. Tatsache ist nur, dass sie vorhanden sind, dass sie die Milch nachweisbar (mit unseren Methoden) verändern, dass sie den Kolloidprozess der Käsebildung verändern. Das gilt alles in erster Linie von den Abfällen der Gärungstechniken (die selbst gären); aber auch alle aussergewöhnlichen Nahrungskompositionen haben einen Einfluss auf die Milch, den wir bis heute nur mit wenigen Methoden etwas verfolgen können. Es kommen

aber bekanntlich auch noch andere Milchveränderungen zustande, speziell durch die Düngmittel, die, falls sie in das Futter kommen, direkt in die Milch übergehen können oder andere Veränderungen erzeugen.

Künstliche Fütterung hat nicht selten Verdauungsstörungen zur Folge, die ihrerseits wieder die bekannten Milchveränderungen bei chronischer Dyspepsie der Milchtiere erzeugen.

Die zweite erwähnte Gruppe der Milchveränderungen sind die Folgen der verschiedenen Vertriebs- und Konservierungstechniken, speziell des heute so ausgedehnten Zwischenhandels.

Wir haben heute allgemein die sehr berechtigten gesetzlichen Bestimmungen, dass Konservierung der Milch nur durch Agentien erlaubt ist, die die physikalischen Eigenschaften nicht verändern und keine fremden Substanzen zuführen.

Wir können also sagen: Verboten sind alle Substanzzusätze, heissen sie wie sie wollen (zum Glück auch das von Behring empfohlene Formalin). Von physikalischen Konservierungsmethoden kann wegen der verschiedenen coagulablen Komponenten der Milch nur die Kälte in Betracht kommen, resp. Temperaturen, bei denen die Bakterien-Zersetzungen und die daraus resultierenden Veränderungen der Milch nicht mehr vor sich gehen.<sup>1)</sup>

Die Veränderungen der Milch, die bei gewöhnlicher Temperatur spontan vor sich gehen und die ein Verderben bedeuten, sind zu bekannt, um hier erwähnt zu werden, ursächlich können ganz verschiedene Bakteriengruppen in Betracht kommen. Die unschädlichsten sind die Säure bildenden, durch Zersetzung der Kohlehydrate, die die Eiweisszersetzer an ihrer Entwicklung und damit an der Erzeugung viel schädlicherer Produkte verhindern. Alle diese Veränderungen werden durch Kombinationen unserer Methoden angezeigt.

Der Transport und der Zwischenhandel und die nach bestimmten Zwecken veränderten Milchen sind ganz besonders

<sup>1)</sup> Das Pasteurisieren, also wiederholtes, kurzes Erhitzen auf 60 bis 70 Grad, verändert die Milch ebenfalls, aber viel weniger als Kochen.

Ursache der oben erwähnten bakteriellen Zersetzungen und Veränderungen. Dabei läuft die Milch auf dem grossen Weg von der Produktionsstelle bis zum Konsumenten häufig die Gefahr, indem die Gefässe mit den verschiedensten Objekten in Berührung kommen, noch anderweitig infiziert zu werden, Gerüche aufzunehmen etc.<sup>1)</sup>

Über einen Effekt von sehr starkem Schütteln der Milch vergl. Viscosität (p. 12).

### Die Wahl der Methoden

wurde natürlich bedingt durch die aus der Zusammensetzung der Milch zu erwartenden Eigentümlichkeiten, speziell physikalisch-chemischer Art. Die Milch ist ein flüssiges System, in dem gelöste Stoffe vorkommen, wie der Milchzucker und die Salze. (Elektrolyte.) Gleichzeitig sind in konstanten Verhältnissen vorhanden colloidale und suspendierte Stoffe, wie Casein, Albumin, Fett, mit halbgelösten oder Halb-Colloidensubstanzen, wie Calcium-Phosphate event. Calcium-Citrat.

Die komplizierte Mischung ist nun in ihren physikalischen Eigenschaften bedingt von dem relativen Verhältnis dieser Substanzen und deren gegenseitiger Beeinflussung; doch sind von den verschiedenen Anteilen die colloidally vorliegenden die weitaus empfindlichsten.

Für die Herleitung, wie speziell für den Ausbau unserer Methoden waren ferner Methoden heranzuziehen, die für einfachere physikalisch-chemische Verhältnisse schon ausgearbeitet waren, deren Empfindlichkeit bekannt war — nur für zwei Methoden wurden auch in bezug auf die Apparatur wesentliche Neuerungen getroffen. — Ausser dieser Haupt-

<sup>1)</sup> In den letzten Jahren wurde häufig darauf aufmerksam gemacht, dass die künstlich veränderten Milchen in der Säuglingsernährung bestimmte Gefahren mit sich bringen, speziell die homogenisierten Milchen, bei denen durch Aufspritzen der Milch die grösseren Milchkügelchen fein zersplittert werden, Krankheiten des Knochensystems erzeugen können.



anforderung an die Apparatur wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt: erstens die Messungen durften die Substanz nicht zerstören und nicht verändern, zweitens die Untersuchung musste auch mit relativ kleinem Quantum vorgenommen werden können und mit spezieller Berücksichtigung für die praktische Verwendbarkeit wurden für die Methoden die Verhältnisse gesucht, die ein schnelles Arbeiten erlaubten.

Auf die Kosten der Erstellung der Apparate wurde trotz unserer beschränkten Kredite, soweit die Genauigkeit und zuverlässige Handhabung in Betracht kamen, keine besondere Rücksicht genommen, um so mehr wurde auf die Behandlung und die Erhaltung der Konstanz der Apparate Rücksicht genommen und deshalb auch diese Massnahmen in den oben erwähnten Arbeiten eingehend erörtert.

Beschreiben wir nun die Methoden in ihren Beziehungen zu den chemischen und physikalischen Verhältnissen der Milch. (Vergl. dazu Tabelle.)

Auf einzelne speziell gelöste Substanzen eingestellt und zwar speziell auf die dissoziierenden Salze, wie Kochsalz, ist die Methode der elektrischen Leitfähigkeit. Die Grösse der Leitfähigkeit ist bei stark verdünnten Lösungen direkt proportional der Menge und diese Grösse wird durch Vorhandensein nichtleitender Substanzen (wie Fettkügelchen) nur wenig reduziert. Wenn also zum Beispiel an Stelle anderer Substanzen wie in pathologischen Verhältnissen (Ernährungsstörung, gelber Galt) an Stelle des Milchzuckers Salze treten oder Salze zur Konservierung zugesetzt werden (Konservesalz, Soda etc.), so steigt die Leitfähigkeit in die Höhe. Die sehr zahlreichen und über mehrere Jahre sich erstreckenden Untersuchungen von Dr. Schnorf haben nun gezeigt, dass die Leitfähigkeit der normalen Milch in engen Grenzen konstant ist, vor allem geht aus der Zusammenstellung hervor, dass alle typisch pathologischen Milchen eine hohe Leitfähigkeit haben, ja dass die Veränderung auch sich zeigt bei

allgemeinen Erkrankungen, Fieber, selbst bei Trächtigkeit, Brunst und abnormaler Fütterung.

Eine in der Physik und Chemie sehr gut ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Summe aller gelösten Moleküle ist die Gefrierpunktmethode.

In der Milch würden also in einer Veränderung der Gefrierpunktsdepression eine Vermehrung oder Verminderung der Gesamtzahl gelöster Moleküle evident werden, denn die Gefrierpunktsdepression schwankt für die normale Milch in sehr engen Grenzen. Auch sogar in pathologischen Verhältnissen, unter denen an Stelle des typischen Milchzuckers Salze treten, bleibt der Gefrierpunkt dem des Blutes ziemlich nahe! Die Genauigkeit der Gefrierpunktmethode erlaubt aber einerseits kleine Schwankungen zu eruieren und dann ist sie selbstverständlich auf alle löslichen Zusätze äusserst empfindlich.

Sodann wurden eine Reihe von summarischen Methoden durchgearbeitet, Methoden, die auf die verschiedenen Bestandteile reagieren (unter Umständen sogar entgegengesetzt reagieren), die aber bei der normalen Funktion der Drüse sehr konstante Werte geben. Unter diese Gruppe von Methoden zählen wir:

I. Das spezifische Gewicht, also das absolute Gewicht aller vorliegenden Bestandteile (in dem bestimmten Zustand), das der Volumeneinheit entspricht (speziell verwendet als Vergleichsmethode von Dr. Kobler).

II. Die spezifische Wärme.<sup>1)</sup> Die Bestimmung dieser erfordert entweder eine sehr komplizierte Apparatur oder die Werte werden ungenau, dann interferieren leicht Erstarrungs- und Schmelzungsprozesse.

III. Die Refractometrie, also das Verhältnis des Brechungs-exponenten zu Wasser oder Luft. Die Refraktion ist eine additive Funktion aller in der Schicht vorhandenen Atome,

<sup>1)</sup> Dr. Schnorf, revue générale du lait 1905/06, z. T. ausgeführt im laboratoire de physique de la Sorbonne, Paris.

wobei jedoch die Wirkung der Kohlenstoffatome eine wesentlich stärkere ist, als die der andern. Jedoch muss das Milieu klar durchsichtig sein, es kann also refraktometrisch nur ein auf eine konstante Art und Weise von allen trüben Bestandteilen befreites Derivat der Milch (eine Art Molke) untersucht werden.

Die Refraktometrie in dieser Weise angewandt gibt also dann wesentliche Differenzen im Kohlenstoff, resp. Zuckergehalt und wäre in dieser Hinsicht dann der Leitfähigkeit und Gefrierpunktmethode an die Seite zu stellen unter diesen erwähnten speziellen Verhältnissen. Jedoch an sich allein ergibt sie keine besonders wertvollen Resultate.

IV. Eine weitere, auf die Milch fast gar nicht angewandte Methode ist die Untersuchung der Viscosität, das heisst Feststellung der Arbeit, die notwendig ist, um ein bestimmtes Quantum Milch durch eine kapillare Röhre zu treiben, im Vergleich zur Arbeit, die notwendig ist, dasselbe Quantum Wasser durch die gleiche Röhre zu treiben. Rein empirisch ergab sich, dass die Viscosität und deren Schwankungen speziell bedingt sind durch die vorhandenen colloidal gelösten und suspendierten Substanzen und das sind speziell Fett und Eiweisskörper, und dass sich die Wirkungen dieser Substanzen addieren im Gegensatz zu ihrer Wirkung auf das spezifische Gewicht. Sie wird also geeignet sein, Verschiebungen in diesem Gebiet, die die wertvollen Bestandteile der Milch ausmachen, anzuzeigen. Die Untersuchungen von Kobler ergaben auch tatsächlich, dass die Viscosität der normalen Kuhmilch merkwürdig konstant ist.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Konstanz der Viscosität der Milch, als periodisches Sekret, ist um so auffälliger, als eine constante physiologische Funktion im Gegensatz zum Blut, dessen Viscosität doch eben die Herzarbeit mit bestimmt, nicht physiologisch wichtig erscheint, zumal wenn man aber bedenkt, dass wir es bei mechanischer Deformation beim Durchtreiben durch die Kapillare mit einem sehr komplizierten Flüssigkeitssystem zu tun haben, denn die mikroskopische Untersuchung ergibt ja eine sehr grosse Zahl von festen Milchkügelchen, die in ihrer Grösse bis um das Zehnfache variieren und

Die Viscosität, die Zähigkeit, ist sicher eine komplexe Funktion, sobald es sich nicht um einfache kristalloide Lö-

die in ihrer Festigkeit noch bestärkt werden durch die Oberflächenspannung als solche und weiter durch die auf die Oberfläche der Kügelchen niedergeschlagenen colloidnen Bestandteile. (Haptogen membran Ascherson, Ramsden, Metcalf, Völtz etc.) Allerdings ist das Gesamtvolumen der Milchkügelchen in Bezug auf die Flüssigkeit sehr gering, ebenso der Durchmesser der einzelnen Milchkügelchen zum Kapillardurchmesser, so dass auf die verwendeten Kapillarquerschnitte 100—10000 Milchkügelchen gleichzeitig passieren könnten. — Untersuchungen am Blut resp. mit Blutkörperchensuspensionen verschiedener Konzentration (Dissertation Blunsky 1908) haben ergeben, dass der Viscositätswiderstand zuerst linear zunimmt mit den suspendierten festen Körperchen, aber in geringem Grade speziell weniger als bei Colloiden, um dann plötzlich mit der Konzentration sehr schnell anzusteigen und unendlich gross zu werden.

Inwiefern der Widerstand von der Grösse suspendierter Partikel abhängt, ist noch nicht genauer untersucht, es liegen nur einige Arbeiten vor über colloidale Metalle (Dunstan-)Sandsuspensionen: Merczyny, Krakauer Anzeiger, Bd. 5. 431. 1908: Versuche mit den verschieden grossen Blutkörperchen der Tiere sind im Gang.

Als weitere Komplikation kommt dazu, dass ferner in ihrer Zustandsform variable Kolloide vorliegen:

1. Als Zeitfunktion und infolge Anwesenheit von Elektrolyten.
2. Infolge der Konzentrationsverschiebungen an den Grenzflächen als Folge der Wirkung der dort lokalisierten Kräfte.

Mit diesen sicher mitwirkenden Tatsachen muss eine Diskussion der Viscosität von vornherein rechnen. Es treten also zwei neue Faktoren gegenüber der Viscosität bei gewöhnlichen Lösungen in den Vordergrund.

I. Der Einfluss der Milchkügelchen, als der suspendierten Teile, auf die Bewegung der Milch in kapillaren Röhren, denn das Poiseuillesche Viscositätsgesetz gilt nur für gleitende Bewegung; wenn Wirbelbewegungen dazu treten, wird die Arbeit grösser, wird unter Umständen eine Funktion des Quadrates der Schnelligkeit. (Reynolds, Christen u. a.)

Je nach der Affinität der Milchkügelchen zur Wand, der Grösse derselben, können Rollbewegungen und damit Wirbelbewegungen ausgelöst werden.

II. Schon die Tatsache, dass hydrophile quellbare Kolloide bis zu 3—4% in der Milch vorliegen, macht es wahrscheinlich, dass eine spezielle Deformationskraft notwendig ist, weil diese Kolloide die Tendenz zur Strukturierung haben. Wir gingen auch von der Vorstellung aus,

sungen handelt. Bei Lösungen ist sie bestimmt durch die Konzentration der Stoffe, Temperatur und Druck, entspricht also einem Gleichgewichtszustand, wenn wir auch noch nicht wissen, wie die Molekularaffinitäten mit der Zähigkeit in Zusammenhang stehen. Wenn aber ungelöste, geformte Bestandteile dazu kommen, dann tritt bei der Deformation ein Einreißen von Strukturen dazu, also ein irreversibler Vorgang. Die Viscosität wäre also notgedrungen keine einfache Konstante, sondern je mehr Zerreißen stattfinden würden, desto mehr müsste bei wiederholten Messungen der Widerstand abnehmen.

Bei der Milch stellte sich nun tatsächlich durch die Messungen von Kobler heraus, dass durch wiederholtes Durchziehen der Milch durch die Kapillare der Messungswiderstand abnahm und einem Minimum zustrebte. Ebenso wurde durch intensives Schütteln die Viscosität herabgesetzt. Es zeigte sich aber die sehr interessante Colloideigentümlichkeit, dass durch Ruhenlassen sich die ursprüngliche Viscosität bis zu ein Prozent wiederherstellte, insofern nur nicht so lange geschüttelt wurde, bis Fetzen auftraten. Eine Reihe von Versuchen durch Milchtransport der verschiedensten Art per Bahn, Post, über 300 Kilometer, per Wagen, zeigte uns, dass die dadurch bedingten Erschütterungen keine merkbare Viscositätsabnahme erzeugen, vor allem keine merkbare

---

dass wir feststellen müssten, ob nicht eine bestimmte Quote der Viscositätsarbeit zu Deformation, Zerreißen von Zusammenhängen verbraucht würden, die sich nicht oder wenigstens nicht gleich wieder herstellen. Die Folge davon wäre, dass die Viscosität der gleichen Flüssigkeit bei gleicher Temperatur bei wiederholten Messungen sukzessive abnehmen und einem Minimum zustreben müsste, so dass die Viscosität nicht nur eine Funktion der Konzentration, sondern auch eine Funktion der Vergangenheit des Kolloides ist.

(Inwiefern noch die Kombination, Suspension plus hydrophiles Kolloid plus Salze eine Rolle spielen, ist bis jetzt noch nicht definierbar).

Diese Daten scheinen mir notwendig als Beleg, dass wir uns überlegten, was wir mit dieser Funktion messen.

Abnahme, die nicht reversibel wäre. Wir haben also in der Viscositätsmessung eine sehr einfache Methode, die in erster Linie und spezieller als das spezifische Gewicht, empfindlich ist auf den Fett- und Eiweissgehalt der Milch, deren Messung mit dem von uns verwandten Apparat sehr schnell ausgeführt werden kann.<sup>1)</sup>

V. Die weitaus komplizierteste, aber vielleicht die empfindlichste und vielseitigste Methode, ist die Bestimmung der Oberflächenspannung und deren Variationen. Die in die Oberflächen lokalisierten Kräfte, deren Äusserungen unter dem allgemeinen Namen „Wirkungen der Oberflächenspannung“ bezeichnet werden, sind allgemein noch wenig untersucht, und bei einer grossen Zahl von Methoden (vgl. Kobler) sind die Resultate ganz wesentlich durch andere Eigenschaften als die Oberflächenspannung mitbedingt, Viskosität, Elastizität und Festigkeit, spezifisches Gewicht, Inertie etc.

Bei wässerigen Lösungen, wie die Milch, ist in erster Linie die Erfahrungstatsache wertvoll, dass sehr viele, speziell organische Stoffe, die Oberflächenspannung ganz wesentlich heruntersetzen, und zwar dadurch, dass gelöste Substanzen in einer äusserst dünnen Oberflächenschicht sich konzentrieren. Die Schichtdicke variiert in der Grössenordnung von Millionstel Millimeter. Aus dieser enorm kleinen Schichtdicke geht hervor, dass sehr geringe Quantitäten die Oberflächenspannung heruntersetzen, und dass andererseits bei gewöhnlichen Lösungen, wo die Masse dieser Oberflächenschichten zur Gesamtmasse verschwindend klein ist, diese Oberflächenkonzentration keine merkbare Rolle spielt. Je grösser die Oberflächen, je

<sup>1)</sup> Der Apparat ist nach dem Prinzip von Dr. Hess gebaut, der gleichzeitig im Institut über Viscosität des Blutes gearbeitet hat: Es werden unter gleichem Druck bei gleicher Temperatur und gleichlang Wasser und die zu untersuchende Flüssigkeit durch Kapillarröhren getrieben, die empirisch so gewählt sind, dass die Volumina der durchgepressten Flüssigkeit sich umgekehrt verhalten wie die relativen Viscositäten.

kleiner die Mengen der gelösten Stoffe, umso mehr werden Schwankungen der Massen durch Verschiebung der Oberflächenspannung bemerkbar.

In der Milch haben wir nun zwei Gruppen von Substanzen, die die Oberflächenspannung heruntersetzen: Kolloidale, wie Albumin, Kasein etc. und lösliche, niedrige Fettsäuren, die speziell bei Reaktionsverschiebung in Erscheinung treten (Gärung).

Für die Messung der Oberflächenspannung standen nun eine grosse Reihe im Prinzip verschiedener Methoden zur Verfügung (vgl. Kobler), die wir in statische und dynamische Methoden einteilen können.

Die statischen Methoden (Steighöhen, Randwinkel etc.) geben nur dann die wirklichen Oberflächenspannungen, wenn im ersten Moment die Konzentrationsverschiebung in den Grenzflächen zustande kommt und abgelesen wird. <sup>1)</sup>

Wir haben es aber in der Milch mit einer grossen Zahl von Kolloiden zu tun, die die typischen Eigenschaften der Kolloide zur Geltung bringen, mit der Zeit sich zu verändern — und damit wird die Oberflächenspannung ihrerseits abhängig von der Dauer des Bestehens ihrer Wirkung.

Wir haben uns vergeblich Mühe gegeben (1904—1905) mit der Steighöhenmethode konstante Resultate zu erhalten. Wir machten zum Vergleich mit andern Methoden damals Versuche mit der Steighöhe in Filtrierpapierstreifen, wie sie von Goppelsröder empfohlen wurde. Man kann einen Filtrierpapierstreifen als multiple Kapillaren betrachten, bei der die Steighöhe einem Mittelwert entspricht.

Wir suchten nun nach dynamischen Methoden bei denen sich die Oberflächen sehr schnell erneuern und in konstanten Intervallen erneuern. Als diejenige Methode, die mit relativ geringen Quantitäten dieses Resultat erreichen liess, war diejenige von Jäger, Cantor angegebene, die in den letzten Jahren von

<sup>1)</sup> Nach Rayleigh beginnt die Veränderung der Oberflächenspannung durch gelöste Substanzen nach  $\frac{1}{100}$  Sekunde.

Whatmough, Zlobicki, Feustel zur Bestimmung der Oberflächenspannung in Lösungen verwendet wurde. Nach einer Reihe von Modifikationen stellte sich heraus, dass diese sogenannte Bläschenmethode, bei der man Lufttropfen in der Lösung entstehen lässt, dann konstante Resultate ergibt, wenn die Volumenverhältnisse des Apparates so gewählt werden, dass in der Sekunde 10 bis 20 Bläschen entstehen. Mit dieser Methode erreichten wir nun eine Konstanz, die bei Kristalloidlösungen auf ein 1 pro Mille genau geht, bei Kolloid-Lösungen, wie die Milch, auf 1—2%. Über Detailfragen der Handhabung, Reinigung etc. vgl. Kobler.

Auch die Oberflächenspannung der normalen Milch erwies sich als recht konstant. Da aber nur geringe Quantitäten notwendig sind, um die Oberflächenspannung herunterzusetzen, sind Konzentrationsveränderungen, wie Verdünnungen durch Wasser, von relativ geringem Einfluss, umsomehr aber Vorgänge, die sehr stark wirkende Substanzen erzeugen oder binden, weil geringste Quantitäten die Oberflächenspannung schon beeinflussen. Dahin gehört speziell die Gärung. Wenn wir die Resultate der Steighöhenmethode in Filtrierpapierstreifen und der Bläschenmethode vergleichen, so ist die Übereinstimmung im grossen Ganzen evident. Dass aber noch andere Momente, speziell bei der Steighöhenmethode interferieren, ist vorauszusehen, und zeigt sich auch deutlich, wenn man die gleichen Veränderungen der Milch durch Gärung, Ausfällungen etc. mit beiden Methoden verfolgt. Da zeigt sich denn, dass die Viskosität, das spezifische Gewicht, die Verdunstung und vor allem die Konzentration der wirksamen Substanzen bei der Steighöhenmethode eine grössere Rolle spielen, als bei der Bläschenmethode.

Bei Verwendung von Filtrierpapier absorbieren die vielen Oberflächen eine relativ grosse Quantität der sich in den Grenzflächen ansammelnden Substanzen, die die Oberflächenspannung heruntersetzen, so dass auf kleine Quantitäten solcher Substanzen die Steighöhenmethode viel weniger empfindlich ist,



als die Bläschenmethode, auch wenn die äussern Umstände möglichst konstant erhalten werden.

Wenn zum Beispiel die Masse vorher filtriert wird, nimmt die Oberflächenspannung häufig zu, weil die wirksamen Substanzen am Filtrierpapier zurückgehalten werden. Wenn also gerade diejenige Quantität vorliegt, die die Oberflächenspannung heruntersetzt, so wird die Bläschenmethode einen niedrigeren, aber dem Richtigen näherliegenden Wert zeigen, als die Filtrierpapiermethode.<sup>1)</sup>

Wenn wir die Tabelle überblicken, so fällt in erster Linie auf, dass wir bei den von uns verwendeten Methoden zwei haben, die auf einzelne bestimmte Gruppen der Bestandteile empfindlich sind, wie die Leitfähigkeit auf die Aschenbestandteile, die Salze und die Oberflächenspannung auf Fett-

<sup>1)</sup> Dass andere Eigenschaften der Lösung als die Oberflächenspannung, die Steighöhe mitbedingen, wie zum Beispiel die Viskosität, geht aus folgenden Versuchen hervor: Zusatz von Gummi arabicum zu einer Lösung verändert die Oberflächenspannung sehr wenig (auch Zlobicki), währenddem er die Steighöhe stark heruntersetzt, etwa entsprechend der Viskosität. Wenn also durch einen Stoff die Viskosität erhöht wird und die Oberflächenspannung erniedrigt, so messen wir mit der Steighöhenmethode die Summe dieser Veränderung, sonst die Differenz. Diese störenden Faktoren können sogar die Oberflächenwirkungen bei dieser Methode übertönen, wie wir beobachten konnten.

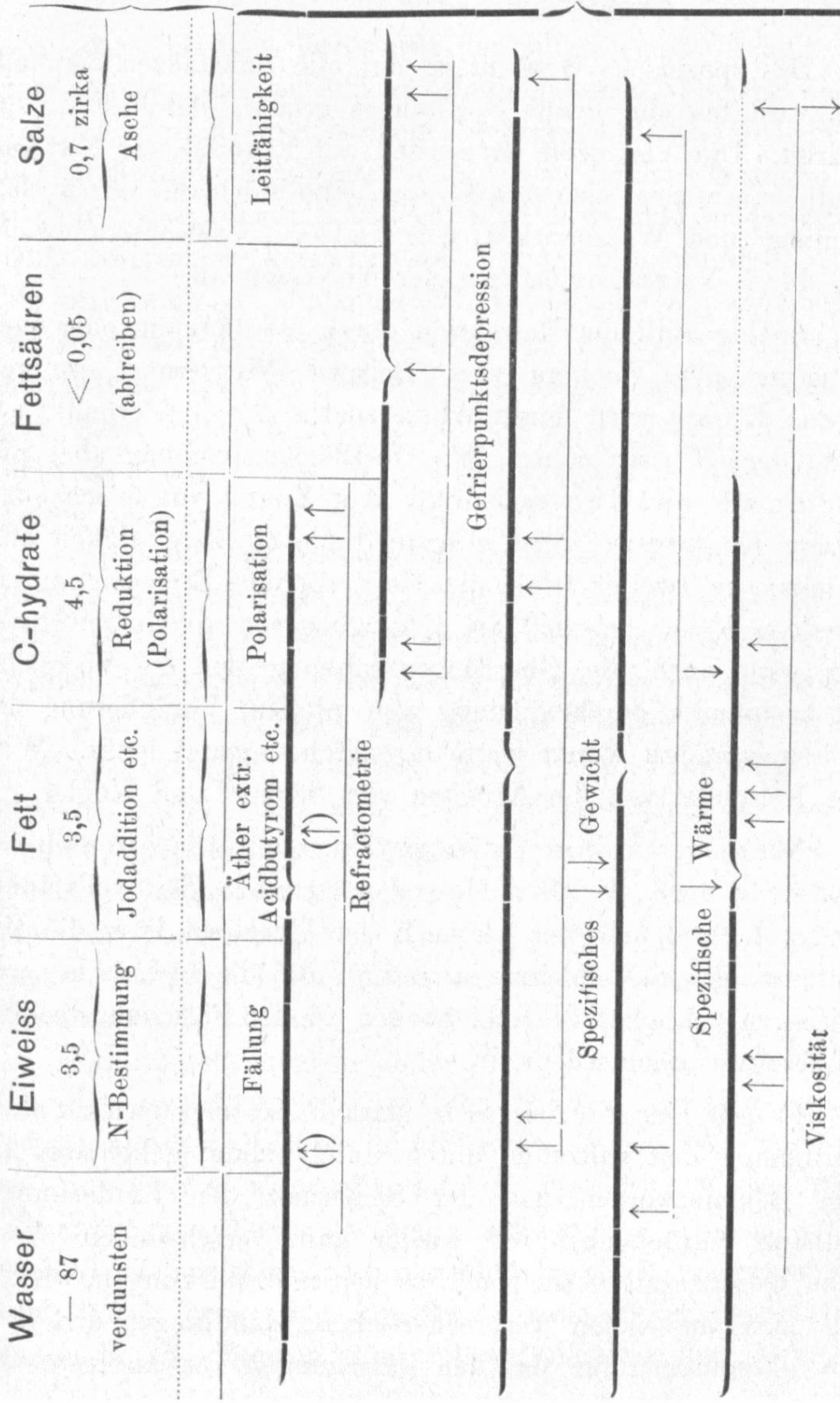
Die Oberflächenspannung ist, wie erwähnt, auf bestimmte kleine Dosen empfindlich (bis zu 1 : 100,000 bis 1 : 1,000,000 bei bestimmten Substanzen), so dass diese Methode als Indikatormethode verwendbar wäre, und zwar bis zu einer bis jetzt kaum erreichten Genauigkeit, mit Ausnahme einiger Kolloidmethoden; denn der Indikator ist ja das Ausschlaggebende für jede Methode.

Man sieht recht häufig bei dieser Methode bei beginnenden Gärungen ganz plötzlich wesentlich niedrigere Werte auftreten, die dann einige Zeit konstant bleiben; ebenso sieht man beim Absorbieren, Filtrieren plötzlich neue Werte auftreten, die sich ruckweise der Oberflächenspannung des Wassers nähern. Analoges sah ich bei sukzessiven Ausfällungen in organischen Flüssigkeiten. Diese Punkte möchte ich zur Charakteristik der allgemeinen Bedeutung dieser Methode noch ganz speziell betonen.

**auf die einzelnen Milchbestandteile.**

Wasser	Eiweiss	Fett	C-hydrate	Fettsäuren	Salze
— 87 verdunsten	3,5 N-Bestimmung	3,5 Jodaddition etc.	4,5 Reduktion (Polarisation)	< 0,05 (abtreiben)	0,7 zirka Asche

**Chemisch**



**Physikalisch**

säuren, Fettkörper und Eiweiss, währenddem alle andern Methoden auf verschiedene Substanzen empfindlich sind, jedoch ungleich.

Das spezifische Gewicht ist auf alle Substanzen empfindlich, wird fast durch alle Substanzen erhöht, durch Fette erniedrigt. Die Viskosität ist speziell auf Eiweisse und Fett empfindlich; sie zeigt also zum Beispiel eine Milch, die durch Entrahmung und Wasserzusatz normales spezifisches Gewicht hat, durch Verminderung der Viskosität an.

Analog wird die Refraktion durch Verdünnung oder Verdrängung des Zuckers zum Beispiel Wässerung eruieren lassen. Ebenso wird durch Wasserzusatz der Gefrierpunkt erhöht (dem Wasser näher), die Oberflächenspannung aber nur sehr unwesentlich erniedrigt. Auf Zusatz von fälschenden Salzen, Konservensalz, ist in erster Linie die Leitfähigkeit eingestellt; in zweiter Linie die Gefrierpunkt - Erniedrigung, in einzelnen Fällen, speziell bei Erzeugung von alkalischer Reaktion, wird auch die Oberflächenspannung und die Viskosität mit beeinflusst, durch Bindung von Stoffen, Veränderung des Quellungsgrades, woran heute eigentlich niemand denkt. Weitere Beispiele, vgl. die Arbeiten von Schnorf und Kobler.

Nachdem in der Einleitung kurz erwähnt worden ist, dass wenn auch die alten Methoden zu einer Zeit vollständig genügt hätten, möchte ich nach der Übersicht kurz die Bedeutung neuer Methoden in bezug auf die historisch nachweisbaren zeitlichen Verschiebungen in der Fälschungstechnik aufmerksam machen.

Es gilt hier ein Zeitgesetz, dass Fälschungsarten zu einer bestimmten Zeit auftreten, durch ein Maximum gehen und mit dem Bekanntwerden und der Sicherheit der Entdeckungsmethodik zurückgehen, oft wieder ganz verschwinden. Dasselbe Gesetz, mit denselben Ursachen und Wirkungen, wiederholt sich bei vielen verbrecherischen Handlungen und lässt sich aktenmässig für das den Fälschungen verwandteste Ge-

biet der Verbrechen, den Vergiftungen, in sehr evidenter Weise bei den verschiedensten Vergiftungsarten nachweisen.

Wir dürfen also erwarten und müssen darauf gefasst sein, dass mit dem Fortschritt der allgemeinen Technik auch hier immer neue, schädliche Manipulationen versucht werden. Da uns speziell die Geschichte der gerichtlichen Medizin und der Nahrungsmittelchemie zeigt, dass durch frühzeitige Aufdeckung von solchen Schädlichkeiten diese bald wieder schwinden, mindestens keine grosse Verbreitung erfahren, ist es äusserst wichtig, Methoden zu haben, die als summarische Methoden auf das Vorhandensein von irgendwelchen Abnormitäten hinweisen; eine Kombination mehrerer Methoden gibt aber, wie erwähnt, schon eine enge Gruppe von Möglichkeiten an, in der die Milchveränderung substantiell zu suchen ist.

Es dürfte also ein wesentlicher Vorteil dieser neuen Methoden darin zu sehen sein, dass sie jene neu auftauchenden, sonst unbekanntem und den gewöhnlichen Methoden und den Sinnen unauffälligen Fälschungen anzuzeigen imstande sind.

Auf diesen Punkt wird in den Büchern zu wenig aufmerksam gemacht, während recht viele Fälschungen, die äusserst selten sind, zum Teil gar nicht mehr vorkommen, weil sie zum Beispiel nur Folgen einer schlechten Milchzeit oder Teuerung waren, immer aufgezählt werden; diese sind manchmal nur Kuriosa, speziell Kuriosa der Findigkeit der Untersucher, können aber die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Fälschungsmöglichkeiten illustrieren.

Bei Untersuchungsmethoden, die auch verwendbar sein sollen, um die sanitärlich gefährlichen, pathologisch veränderten Milchen zu erkennen, muss also nicht nur auf die Körper abgestellt werden, die ihres Wertes wegen Fälschungen unterworfen sind; sondern es müssen speziell auch die andern Eigenarten der Milch beachtet, und wenn möglich, immer neue Eigenschaften herausgehoben werden, die durch die Fälschungen wohl mitverändert werden, deren Zu-

sammenhang (speziell deren quantitativen Zusammenhang) dem Fälscher nicht bekannt sind. Leicht zu verstehen ist die Empfindlichkeit bei Veränderungen der Konzentrationen der gelösten Stoffe, dagegen nicht zu verstehen, heute zum Teil unerklärt, ist die Empfindlichkeit der kolloidalen Körper auf Veränderungen irgendwelcher Art in ihrem Milieu, und hier muss noch weiter gesucht werden.

Veränderungen der Kolloid-Eigentümlichkeiten haben in erster Linie zu basieren auf Methoden, die auf Kolloid-Eigenschaften spezifisch eingestellt sind. Hier kommt in erster Linie, speziell ihrer Einfachheit wegen, die Viskosimetrie in Frage, die nach den oben erwähnten Erfahrungen bei der Milch ausser der Konzentration auf typische Kolloidal-Eigenschaften empfindlich ist. — Weitere Methoden sind die Kolloidfällungsmethoden- (z. B. Käseprobe etc. etc.) Untersuchungen, die erst nach Feststellung der kolloidalen Eigenschaften im allgemeinen für unsere speziellen Zwecke weiter verwendet werden können.<sup>1)</sup>

Eine dritte Eigenschaft der Milch, die mit den kolloidalen Stoffen in näherer Beziehung steht, ist die Oberflächenspannung der Milch, die aber bei Kolloiden nur mit dynamischen Methoden konstante Werte gibt, wenn die Zeitfunktionen der Kolloide ausgeschaltet werden können. Zudem ist diese Methode bei äusserst niedrigen Konzentrationen sehr empfindlich, wo viele andere Methoden versagen, währenddem sie bei höhern Konzentrationen weniger empfindlich ist.

Veränderung der Reaktion, besonders Freimachen von Säuren, verändert die Oberflächenspannung sehr stark. Überhaupt werden die Oberflächenfunktionen und deren Untersuchung, die in den mikro-heterogenen Systemen eine so grosse Rolle spielt, dass sie dem Verteilungssatz bei den Lösungen gleich kommt, auch in unserem Gebiet noch manche Neuerung bringen.

<sup>1)</sup> Fabrican Gavoun und Tokar. Dis. Zürich 1908.

Je mehr Methoden man anwendet, umsomehr kommt einem zum Bewusstsein, was für ein sehr komplexes System die Milch ist; aber um so verblüffender ist die Konstanz, mit der diese Flüssigkeit vom normalen, gesunden Tier produziert wird, je genauer die verwandten Methoden arbeiten.

Die Art meiner Stellung und die Entwicklung meiner Lehrtätigkeit in Pathologie und Physiologie und jetzt in gerichtlicher Medizin, legte mir die verschiedenen Gesichtspunkte nahe, nach denen eine systematische Milchuntersuchung heute durchgeführt werden sollte, speziell durch die Wandlungen der Ernährung, die vielen Gefahren der Fälschungen und pathologischer und infizierter Milchen überhaupt.<sup>1)</sup>

Es war aber unsere Aufgabe, zuerst alle Methoden, die in Betracht kommen konnten, heranzuziehen und auszuarbeiten für unsern Spezialfall, und an einem grossen Zahlenmaterial und vergleichenden Untersuchungen die Konstanten festzulegen. Erst wenn man eine Reihe von Methoden vergleichend durchgearbeitet, sieht man, dass man in diesen Gebieten nicht alles von einer Methode erwarten darf, und dass man nicht übereilt einzelne Methoden empfehlen soll; nur die Kombination der Erfahrungsmittel schafft auch hier präzisere Vorstellungen.

Nachdem der wissenschaftliche Teil getan, die Methoden fundiert, mag die Praxis sich die Mühe nehmen, sie zu prüfen.

---

<sup>1)</sup> Bedeutung der tierärztlichen Kontrolle. Vergl. Zschokke: Über die Einführung einer sanitären Milchkontrolle. Schweiz. Archiv für Tierheilkunde 1904, pag. 126. Ferner: Petruschky u. a.