

Über den Nitratnachweis in Milch

Autor(en): **Hänni, H. / Kästli, P.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **45 (1954)**

Heft 6

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984045>

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.

Über den Nitratsnachweis in Milch

Von *H. Hänni*

(Aus der Eidg. Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt Liebefeld-Bern,
Vorstand: Prof. Dr. *P. Kästli*)

Brunnenwasser enthält oft recht beträchtliche Mengen von Nitrat, in der Grössenordnung von einigen Milligrammen NO_3 pro Liter. Das Vorkommen dieses Salzes ist eine normale Erscheinung und kann im Gegensatz zum Vorkommen von Nitrit nicht beanstandet werden. Eine Verfälschung von Konsummilchen durch Wasserzusatz muss sich demnach durch eine positive Nitratreaktion zu erkennen geben. Hier gilt allerdings die Einschränkung, dass namentlich in Gebirgsgegenden auch völlig nitratfreies Quellwasser auftreten kann. Die Nitratprobe wurde deshalb bis jetzt meist so interpretiert, dass bei positivem Ausfall wohl auf Wässerung geschlossen wurde, umgekehrt aber ein negatives Resultat Wässerung nicht ausschloss.

Nun gibt es bekanntlich noch eine Reihe weiterer Methoden zum Nachweis von Milchverfälschungen durch Wasserzusatz. Es sind dies die Methoden zur Messung des Fettgehaltes, des spezifischen Gewichtes, der Refraktionszahl und auch etwa der Gefrierpunktserniedrigung. Wegen der erwähnten Unsicherheit des Nitratsnachweises wurde stets das Hauptgewicht auf diese Methoden gelegt und die Nitratreaktion bloss zur Sicherung der Ergebnisse beigezogen.

Es kann nun aber bei «vorsichtig» durchgeführter Wässerung der Fall eintreten, dass die Werte der physikalischen Messungen keinen eindeutigen Schluss zulassen, sei es, dass die Zahlen die geforderten Minima ganz knapp erreichen oder dass einzelne darüber, andere aber darunter liegen. In solchen Fällen verwendet man gerne den Nitratsnachweis, der bei positivem Ausfall schliesslich doch das zugesetzte Wasser verrät. Gerade diese positiven Nitratbefunde wurden jedoch bei Streitfällen oft angefochten. Es wurde geltend gemacht, dass auch normale Milch Nitrat enthalten könne. *Klimmer* und *Schönberg*¹⁾ geben an, dass bei Verabreichung von nitratreichem Futter nitrathaltige Milch ausgeschieden werde. Schliesslich soll Milch von euterkranken Tieren soviel Nitrat enthalten, dass Wässerungen vorgetäuscht werden.

Nachdem an der Eidg. Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt Liebefeld eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Nitrat²⁾ ausgearbeitet worden war, erschien es angebracht, die mit dem Nitratsnachweis in Milch zusammenhängenden Fragen durch einige Versuche abzuklären.

Methodisches

Die Nitratprobe in Milch wird zum grössten Teil nach der Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches vorgenommen. Man fällt die Eiweisstoffe mit Mercurichloridlösung nach *Ambühl* und *Weiss* aus. Das Koagulum scheidet

ein fast farbloses Serum aus, das sich klar filtrieren lässt. Ein Teil dieses Filtrates wird mit Diphenylaminschwefelsäure versetzt. Bei Gegenwart von Nitrat entsteht sofort, oder bei sehr geringen Mengen nach einigen Minuten, eine tiefblaue Färbung. Indem man die Reaktion mit bekannten Nitratmengen ausführt, kann man sich eine Farbvergleichsreihe herstellen, so dass aus der Farbintensität der fraglichen Probe deren ungefährender Nitratgehalt abgeschätzt werden kann.

Die Bedenken, die gegen einen auf diese Weise durchgeführten Nitratnachweis geltend gemacht werden, sind grundsätzlich durchaus berechtigt. Die Schwierigkeiten beginnen schon bei der Herstellung des Reagenses. Oftmals tritt schon beim Auflösen des Diphenylamins in der Schwefelsäure eine starke Blaufärbung auf, selbst bei der Verwendung der reinsten erhältlichen Säure. Die Empfindlichkeit des Reagenses schwankt innerhalb weiter Grenzen. Setzt man Proben mit Milchserum und parallel dazu mit reinstem, zweimal destilliertem Wasser an, so kann es vorkommen, dass die Milchproben farblos bleiben, während die nitratfreien Wasserproben nach einer Stunde deutlich blau werden.

Die Diphenylaminschwefelsäurereaktion wurde von *Riehm*³⁾ genau untersucht. Er fand, dass sie umso empfindlicher wird, je mehr Schwefelsäure und Nitrat und je weniger Diphenylamin anwesend ist. Bei diesen Verhältnissen wäre es wohl möglich, Diphenylamin mit Hilfe von Nitrat genau zu bestimmen, nicht aber umgekehrt.

Es hat sich allerdings bei den Versuchen herausgestellt, dass bei der praktischen Durchführung der Nitratprobe in Milch die Methode mit Diphenylaminschwefelsäure als Reagens bessere Ergebnisse liefert, als sich nach diesen grundsätzlichen Feststellungen erwarten lässt. Dies ist wohl auf den stabilisierenden Einfluss des Mercurichlorides zurückzuführen. Immerhin ist es sehr leicht erklärlich, dass über den Nitratgehalt von normaler und krankhaft veränderter Milch keine zuverlässigen Angaben zu finden sind, und dass deshalb bis jetzt in Streitfällen nicht allzu grosses Gewicht auf die Nitratprobe gelegt werden konnte.

Bei der erwähnten neuen Methode²⁾ konnten die analytischen Schwierigkeiten überwunden werden. Sie gestattet die Bestimmung von Nitrat in Milch bis zu einem kleinsten Gehalt von $2 \cdot 10^{-5}$ ‰.

Der Nitratgehalt normaler Milch

Der Nitratgehalt von frischer, unter saubersten Bedingungen gewonnener Milch ist äusserst niedrig. Meist wird die untere Grenze für die nachweisbare Menge nicht erreicht. Anders verhält es sich bei den Milchproben, wie sie üblicherweise in den Laboratorien zur Untersuchung gelangen. Hier stammt die Milch aus Gefässen (Melkeimer, Kannen, Probeflaschen), die mit gewöhnlichem Wasser ausgespült wurden. Die Milchproben enthalten deshalb Nitrat — zwar nur wenig, aber doch soviel, dass es nach der neuen Methode bestimmt werden kann. So findet man in Proben von normaler, von gesunden Tieren stammender Milch bis zu 10^{-4} ‰ NO_3 .

Während eines Jahres wurde die Bassinmilch einer grossen Molkerei jeden Monat einmal auf den Nitratgehalt untersucht. Es wurden jeweils eine Probe der Abendmilch und eine Probe der Morgenmilch vom folgenden Tage verarbeitet.

Die Resultate gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

| Datum | Nitratgehalt nach der neuen Methode ‰ NO ₃ | Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure |
|--------------------|---|---|
| 6. Mai 1951 | $5,5 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 7. Mai 1951 | $8,5 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 10. Juni 1951 | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 11. Juni 1951 | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 8. Juli 1951 | $4,3 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 9. Juli 1951 | $8,0 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 12. August 1951 | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 13. August 1951 | $3,2 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 9. September 1951 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | negativ |
| 10. September 1951 | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | negativ |
| 15. Oktober 1951 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 16. Oktober 1951 | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 11. November 1951 | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 12. November 1951 | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 9. Dezember 1951 | $4,7 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 10. Dezember 1951 | $4,2 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 14. Januar 1952 *) | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 11. Februar 1952 | $8,9 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 11. März 1952 | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | negativ |
| 7. April 1952 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | negativ |

*) Im Jahre 1952 kam jeweils nur eine Mischprobe der Abend- und Morgenmilch zur Verarbeitung.

Aus der Tabelle lässt sich ein mittlerer Nitratgehalt von $6,6 \cdot 10^{-5}$ ‰ NO₃ errechnen. Man wird also in Konsummilchproben, die ohne besondere Vorsichtsmassnahmen in bezug auf Nitrat gewonnen wurden, stets Spuren dieses Salzes finden. Bei der Ausführung der Nitratprobe zum Zwecke des Wässerungsnachweises wird man jedenfalls Nitratmengen unterhalb 10^{-4} ‰ nicht beanstanden können.

Günstig ist dabei, dass die alte Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure normalerweise bei diesem geringen Gehalt nicht anspricht.

Die Veränderung des Nitratgehaltes durch Wasserzusatz

In einer Probe Mischmilch aus der Versuchskäserei L. wurde die Nitratbestimmung durchgeführt. Sie ergab einen Gehalt von $8,7 \cdot 10^{-5}$ ‰ NO₃. Die Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure blieb negativ.

Nun wurden zu 10 ml der gleichen Milch 0,5 ml Leitungswasser zugesetzt, was einer geringen, ungefähr 5 %o betragenden Wässerung entspricht. Die Bestimmung ergab jetzt einen Gehalt von $2,7 \cdot 10^{-4}$ %o NO_3 , und die Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure fiel deutlich positiv aus.

Es ist allerdings dazu festzustellen, dass das Leitungswasser in der Umgebung von Bern ausserordentlich stark nitrathaltig ist. Die Analyse einer Probe zeigte $5,9 \cdot 10^{-3}$ %o NO_3 an. In diesem Falle hätte die sehr geringfügige Verfälschung, die sich sonst höchstens bei der Messung der Gefrierpunktserniedrigung geltend gemacht hätte, durch die Nitratprobe mit Leichtigkeit nachgewiesen werden können.

Leider liegen, wie schon erwähnt, die Verhältnisse in andern Gegenden oft nicht so günstig, da auch Wasser mit viel niedrigerem Nitratgehalt vorkommt.

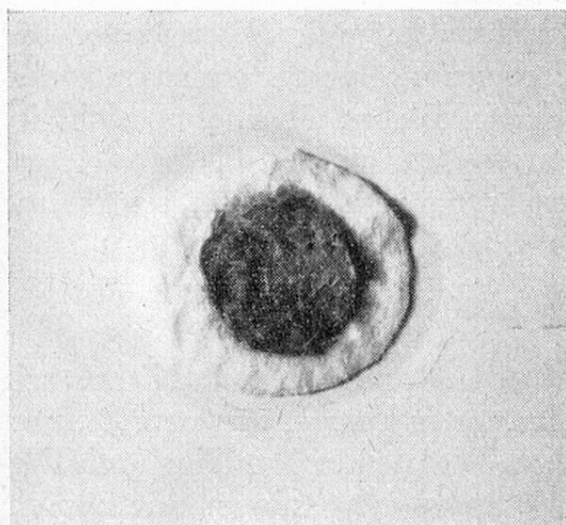
Der Einfluss der Verschmutzung

Es stellt sich noch die Frage, ob nicht stark verschmutzte Milch eine starke Nitratreaktion zeigen und damit eine Wässerung vortäuschen könnte. Besonders ist dabei an die Verschmutzung durch Kot bei unsauberem Melken zu denken.

Eine Milchprobe, deren Nitratgehalt vorher bestimmt worden war, wurde absichtlich mit Kuhkot in Berührung gebracht. Auf 1 Liter Milch wurde 1 Gramm frischer Kuhkot zugesetzt. Nachdem das Nitrat in diesem Gemisch bestimmt worden war, wurde die Milch filtriert und das Filtrat nochmals auf Nitrat geprüft.

| | | |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Ergebnis: | Kannenmilch L. | $1,0 \cdot 10^{-4}$ %o NO_3 |
| | Kannenmilch L. + Kuhkot (1 g/l) | $1,8 \cdot 10^{-4}$ %o NO_3 |
| | Kannenmilch L. + Kuhkot, filtriert | $1,1 \cdot 10^{-4}$ %o NO_3 |

Die Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure fiel überall negativ aus.



Wie das Bild der Schmutzprobe zeigt, wurde hier die Milch absichtlich sehr stark verschmutzt. So stark verunreinigte Milchen kommen praktisch nie vor. Trotzdem ist der Nitratgehalt in der betreffenden Probe nur unwesentlich angestiegen.

Eine weitere Nitratquelle bilden die Futtermittel. Heu, Trockengras, Silofutter und besonders Rüben enthalten stets Nitrat in der Grössenordnung von mehreren mg NO_3 , bezogen auf 100 g Frischsubstanz⁴⁾.

Es wurde bereits festgestellt, dass diese regelmässige, normale Aufnahme von Nitrat durch das Tier in der Milch nicht in Erscheinung tritt. Es bleibt nur noch abzuklären, ob bei grossen Umstellungen in der Fütterung, wie sie beispielsweise im Frühjahr bei Beginn der Grünfütterung erfolgen, oder bei Verabreichung ausserordentlich nitratreichen Futters eine erhöhte Nitratausscheidung eintreten kann.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden in den Monaten März, April und Mai von 4 Versuchstieren mehrmals Milchproben erhoben und auf ihren Nitratgehalt untersucht. Die Proben wurden aus dem Melkeimer in besonders gereinigte, nitratfreie Flaschen abgefüllt. Beim Melken selbst wurde kein Gewicht auf nitratfreie Gewinnung gelegt.

Zu Beginn des Versuches im Monat März erhielten die Tiere folgendes Futter: 9 kg Heu, 2 kg Krafftutter, 14 kg Rüben und 5 kg Trockengras.

Die Nitratbestimmung wurde jeweils nach mehreren Tagen bei gleicher Fütterung noch dreimal wiederholt. Sie zeigte stets das gleiche, negative Ergebnis.

Im April wurde versuchsweise die Rübengabe während einiger Tage auf 22 kg pro Tier und Tag erhöht. Die Untersuchung der Rüben ergab einen Gehalt von $4,9 \cdot 10^{-2} \%$ NO_3 . Die Tiere nahmen also aus den Rüben allein pro Tag 11 g NO_3 auf. In den Milchproben konnte kein Nitrat nachgewiesen werden.

Ende April erfolgte der Übergang zur Grünfütterung. Die Tiere erhielten vorerst neben Heu und Krafftutter 35 kg Rüpsen pro Tag. Die Rüpsenkultur war noch verhältnismässig spät mit Nitratstickstoff gedüngt worden. Die Pflanzen wiesen einen Gehalt von $4,5 \cdot 10^{-2} \%$ NO_3 auf. Somit betrug die täglich zugeführte Nitratmenge aus den Rüpsen 16 g. Die Milchproben waren alle nitratfrei.

Anschliessend ging man zur Grasfütterung über. Es wurden steigende Mengen bis zu 80 kg pro Tier und Tag verabreicht. Die Nitratbestimmung im Gras ergab einen Gehalt von $1,8 \cdot 10^{-2} \%$ NO_3 . Die Nitratbestimmung in den Milchproben blieb unverändert negativ.

Es war bei den gegebenen Verhältnissen nicht möglich, Futter mit noch höherem Nitratgehalt zu verabreichen. Ursprünglich bestand deshalb die Absicht, eine bekannte Menge Natriumnitrat in Wasser aufzulösen und dieses Getränk einer Kuh einzugeben, um auf diese Weise die Aufnahme einer noch grösseren Nitratmenge zu erzwingen. Nachdem sich aber gezeigt hatte, dass schon mit dem täglichen Futter eine beträchtliche Menge Nitrat aufgenommen wird, erschien dieses Vorgehen etwas bedenklich. Im Lehrbuch der Toxikologie von *Fröhner-Völker*⁵⁾ wird angegeben, dass bei Aufnahme von Salpeter durch Rinder die tödliche Dosis 100—200 g beträgt. Es wäre nun zwecklos gewesen, eine kleine Menge Nitrat einzugeben, die neben der ohnehin im Futter vorhandenen kaum eine Wirkung gezeigt hätte. Andererseits schien es bei dem niedrigen Wert der

tödlichen Dosis nicht ratsam, die täglich im Futter vorhandene Nitratmenge noch wesentlich zu vergrössern, da sonst Vergiftungserscheinungen nicht ausgeblieben wären.

Aus den negativen Befunden in den untersuchten Milchen darf wohl der Schluss gezogen werden, dass auch die Verabreichung von verhältnismässig nitratreichem Futter auf den Nitratgehalt der Milch keinen Einfluss hat.

Zusammenfassung

Normale Konsummilch enthält fast immer kleine Mengen von Nitrat, die von der Reinigung der Aufbewahrungsgefässe mit Leitungswasser herrühren. Die Methode des Nitratnachweises mit Diphenylaminschwefelsäure spricht erst bei grösseren Nitratkonzentrationen, wie sie durch Wässerung verursacht werden, an. Stark mit Kuhkot verschmutzte Milch, Milch von Tieren mit Euterkrankheiten sowie von Kühen, die mit dem Futter (Rüben, Rüpsen usw.) verhältnismässig viel Nitrat aufnehmen, zeigt keinen erhöhten Nitratgehalt.

Résumé

Le lait de consommation normal contient presque toujours de petites quantités de nitrate provenant du nettoyage des récipients à l'eau de robinet. La méthode de détermination du nitrate avec l'acide sulfurique-diphénylamine ne donne un résultat positif que lorsque les concentrations de nitrate sont assez élevées, telles qu'elles sont provoquées par le mouillage. La teneur en nitrate n'est pas plus élevée dans le lait fortement souillé de fiente de vache, le lait provenant des vaches atteintes de maladies mammaires, ainsi que dans celui de vaches ingérant une quantité relativement élevée de nitrate avec le fourrage (betteraves, navette, etc.).

Summary

Normal milk for liquid consumption nearly always contains small amounts of nitrates originating from the tap water that is used to clean the milk vessels. The nitrate-test with diphenylamin-sulfuric acid is only positive in the presence of higher nitrate concentrations, such as they result from the addition of water. Neither milk strongly contaminated with cow-dung, nor the milk of animals affected by udder diseases or of dairy cattle taking relatively high amounts of nitrates with the fodder (beets, rape etc.), shows an increased nitrate content.

Literatur

- 1) *Klimmer-Schönberg*, Milchkunde und Milchhygiene, Schaper/Hannover 1951, S. 35.
- 2) *Hänni*, Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **42**, 114 (1951).
- 3) *Riehm*, Z. für analyt. Chem. **81**, 353 (1930).
- 4) *Balks und Reekers*, Landwirtschaftl. Forschung **6**, 121 (1954).
- 5) *Fröhner-Uölker*, Lehrbuch der Toxikologie, Enke/Stuttgart 1950, S. 79.